

ICS XX.XXX

CCS X XX

团体标准

T/CIECCPA □□□—202□

二氧化碳吸收法关键性能 指标及测试方法

CO₂ absorption method Indicators and testing methods

(征求意见稿)

(在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。)

202□ - □□ - □□发布

202□ - □□ - □□实施

中国工业节能与清洁生产协会 发布

СЛЕДСТВИЕ

目次

前 言.....	III
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	2
4 性能指标测试概述.....	2
5 仪表和测试方法.....	3
5.1 一般要求.....	3
5.2 介绍.....	3
5.3 仪表分类.....	3
5.4 测量不确定度.....	3
5.5 仪表校准.....	3
6 取样.....	3
6.1 取样位置.....	3
6.2 取样方法.....	4
7 测试方法.....	4
7.1 CO ₂ 负载量.....	4
7.2 溶质浓度.....	5
7.3 吸收能力.....	6
7.4 吸收热.....	8
7.5 吸收速率.....	9
7.6 密度测试法.....	12
7.7 黏度测试法.....	12
8 性能指标的确定.....	12
8.1 主要性能指标的确定.....	12
附录 A.....	13
A.1 低温样品取样方法.....	13
A.2 高温样品取样方法.....	13
A.3 样品量.....	14
附录 B.....	15
B.1 总无机碳（TIC）法.....	15

B.2	CO ₂ 手动滴定法.....	15
B.3	CO ₂ 自动滴定法.....	16
附录 C	17
C.1	总碱度法.....	17
C.2	总有机碳（TOC）法.....	17
C.3	离子色谱法.....	18
附录 D	20
D.1	气液平衡法.....	20
附录 E	21
E.1	真热流反应量热计法.....	21
附录 F	22
F.1	停流分光光度计.....	22
F.2	湿壁塔法.....	22
图 4	停流分光光度法示意图.....	10
图 5	湿壁塔装置示意图.....	11
图 A.1	离心泵液体取样设置示意图.....	13
表 A.1	吸收溶液取样详情.....	14
表 A.2	吸收溶液取样详情.....	14

前 言

本文件按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国工业节能与清洁生产协会归口。

本文件起草单位：中国矿业大学等。

本文件主要起草人：。

本文件为首次发布。

СЛЕДСТВИЕ

二氧化碳吸收法关键性能指标及测试方法

1 范围

本文件规定了 CO₂ 捕集的吸收溶液的关键性能指标和测试方法，提供了指南和支持性信息，涵盖了计算和评估吸收溶液特定关键性能指标的常用方法。

本文件适用于电力、钢铁、水泥、冶金等燃烧后低浓度烟气 CO₂ 捕集工程，其他行业 CO₂ 捕集工程可参照执行。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的文件。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T1146.1 中国电子行业超纯水国家标准

GB/T 4472 化工产品密度相对密度的测定

GB/T 10247 粘度测量方法

GB/T 34672 化学试剂 离子色谱法测定通则

ISO/IEC 指南 98-3 不确定度测量表达式指南(Guide to the expression of uncertainty in measurement)

ISO 3104:2020 石油产品-透明和不透明液体-运动粘度的测定和动态粘度的计算 (Petroleum products - Transparent and opaque liquids - Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity)

ISO 8245:1999 水质总有机碳(TOC)和溶解有机碳(DOC)的测定指南(Water quality - Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC))

ISO 9963-1 总碱度和复合碱度的测定 (Determination of Total and Composite Alkalinity First Edition)

ISO 9963-2 碳酸盐碱度测定 (Determination of carbonate alkalinity)

ISO 20236:2018 水质 - 高温氮催化氧化燃烧后总有机碳(TOC)、溶解性有机碳(DOC)、总结合氮(TN)和溶解性结合(DN)的测定 (Water quality - Determination of total organic carbon (TOC), dissolved organic carbon (DOC), total bound nitrogen (TN) and dissolved bound (DN) after high temperature nitrogen catalytic oxidative combustion)

ISO 27919-1 与发电厂集成的燃烧后 CO₂ 捕集的性能评估方法 (Performance evaluation methods for post-combustion CO₂ capture integrated with a power plant)

ISO 27919-2 保证和保持与发电厂集成的燃烧后 CO₂ 捕集装置稳定性能的评估 (Evaluation procedure to assure and maintain stable performance of post-combustion CO₂ capture plant integrated with a power plant)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

吸收溶液 absorption liquid

吸收操作中能够选择性地溶解混合气体中某些特定组分的液体。

3.2

吸收速率 absorption rate

单位时间内吸收的溶质的量。

3.3

CO₂ 负载量 carbon dioxide loading

溶液吸收的 CO₂ 量。

3.4

CO₂ 吸收 CO₂ absorption

溶液吸收 CO₂ 的过程。

3.5

贫液 lean liquid

CO₂ 吸收或解吸循环中, CO₂ 负载量较低的液体。

3.6

富液 rich liquid

CO₂ 吸收或解吸循环中, CO₂ 负载量较高的液体。

3.7

溶质浓度 solute concentration

溶液中某溶质的物质的量除以溶剂的质量。

3.8

吸收能力 absorption capacity

一定条件下吸收 CO₂ 的最大量。

4 性能指标测试概述

4.1 考虑或采取的行动

- 4.1.1 具体目标、测试程序和测量方法，包括校准和装置操作方法应提前完成；
- 4.1.2 试验方案应在试验开始之前制订，并得到有关方面的批准。在试验规程中，必须预先决定设备基准状态的校正方法或曲线；
- 4.1.3 试验工作方案及具体试验步骤，须经相关各方尽快就切实可行达成一致意见；
- 4.1.4 识别本文件中给出的测试程序如有偏离，应确认并作纪录，有关各方须就每个纪录之差异达成协议，以免试验中断；
- 4.1.5 应对预试验的不确定度进行验证。选用合适的测量仪器，验证各个仪器的准确度水平，保证测量结果的不确定度一致；
- 4.1.6 测试应在满足“第 7 条：试验方法”中所有要求的测量条件；
- 4.1.7 可以用测试结果来评估第 6 条中定义的关键性能指标。

5 仪表

5.1 一般要求

- 5.1.1 应列出进厂原料气的进厂压力（kPag）、温度（℃）和组成。

5.2 介绍

- 5.2.1 本文件列出了所需的仪器的要求和推荐的测试方法，有关详细说明和进一步信息见 ISO27919-1。

5.3 仪表分类

- 5.3.1 仪表分类应根据采用的测量变量以及测量变量对最终结果的影响来。

5.3.1 主要变量

- 5.3.1.1 第 1 种主要变量：当相对敏感系数大于 0.2% 时，对测量精度要求较高，冗余程度也较高。
- 5.3.1.2 第 2 种主要变量：相对敏感度系数小于 0.2% 的变量。

- 5.3.2 次要变量：被测量但在测试结果计算中并不采用的变量。在整个测试期间对这些变量进行测量，以确保不超出所要求的测试条件。

5.4 测量不确定度

- 5.4.1 根据 ISO/IEC 导则 98-3:2008,5.1.3 中所列的公式，对检验结果进行分析。
- 5.4.2 按照 ISO/IEC 导则 98-3 及本文件所载的仪器与测量基准，对个别测定的不确定度进行计算。

5.5 仪表校准

- 5.5.1 校准指南参见“第 7 条：测试方法”。

6 取样

6.1 取样位置

- 6.1.1 本文件旨在明确 CO₂ 捕集吸收溶液的取样位置。如图 1 所示。

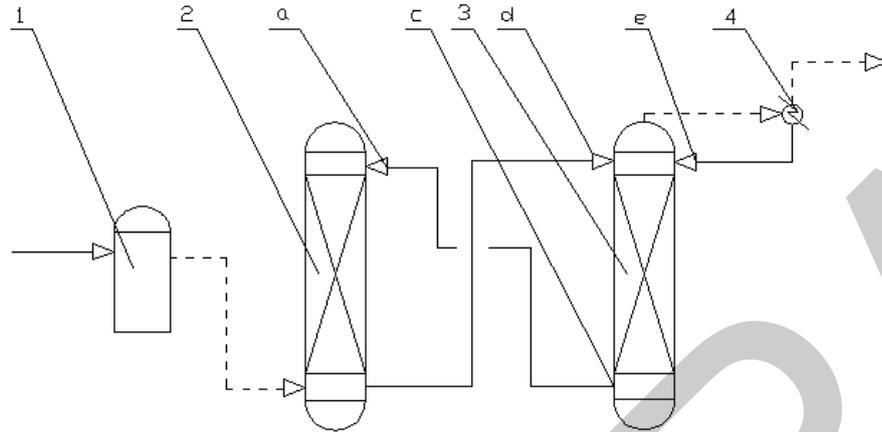


图 1 采用吸收溶液的 PCC 工艺示意图

标引序号说明：

- 1——预处理塔；
- 2——CO₂ 吸收塔；
- 3——CO₂ 解吸塔；
- 4——凝液循环系统；
- a——吸收塔塔顶贫液入口；
- b——吸收塔塔底富液出口；
- c——解吸塔塔底贫液出口；
- d——解吸塔塔底富液出口；
- e——解吸塔塔顶回流液入口。

6.2 取样方法

6.2.1 相关测试方法的样本量见附件 A 中表 A.1 和表 A.2。

7 测试方法

7.1 CO₂ 负载量

7.1.1 总无机碳 (TIC) 法

7.1.1.1 应按照附件 B 给出了一个具体示例测量吸收溶液中 CO₂ 负载量。

7.1.1.2 CO₂ 负载量可采用以下公式进行计算：

$$\alpha = \frac{C_{TIC} \times MW_{CO_2} \times F}{MW_{carbon}} = \frac{C_{TIC} \times MW_{CO_2} \times m_{H_2O}}{MW_{carbon} \times m_{sampla}} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

C_{TIC}——TIC 分析仪总无机碳读数，单位为 (ppmv)；

MWCO₂——CO₂ 的分子量，单位为 (g/mol)；

MW_{carbon} ——碳的分子量，单位为（g/mol）；

F —— TIC 法的稀释因子，为去离子水的重量除以对样品进行稀释时加入的样品的重量之比。

7.1.2 CO₂手动滴定

7.1.2.1 CO₂手动滴定法标准操作程序见附件 B。

7.1.2.2 CO₂负载量可采用以下公式进行计算：

$$\alpha = \frac{0.5 \times MW_{\text{CO}_2} \times V_{\text{KOH}}}{m_{\text{sample}}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

V_{KOH} ——注入的 KOH 的体积，单位为升（L）；

m_{sample} ——样品的质量，单位为千克，（kg）。

在捕获 CO₂ 之前，需用手动 CO₂ 滴定方法对吸附液进行测定，从而确定基线，并对碳酸钾等吸附液中无机碳含量进行测定。在吸附过程中，要减去吸附液中的无机碳。

7.1.3 CO₂自动滴定法

7.1.3.1 CO₂自动滴定法标准操作步骤见附件 B。

7.1.3.2 可通过自动滴定系统中 CO₂法预设来计算 CO₂负载量：

$$\alpha = \frac{C_{\text{NaOH}} \times MW_{\text{CO}_2} \times V_{\text{NaOH}}}{m_{\text{sample}}} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

C_{NaOH} ——通过 KPH 滴定分析进行修正后的 NaOH 浓度，单位为升（L）；

V_{NaOH} ——注入的 NaOH 量，单位为升（L）。

7.2 溶质浓度

7.2.1 总碱度法

7.2.1.1 总碱度法应执行 ISO 9963-1 和 ISO 9963-2 中的规定。

7.2.1.2 总碱度采用以下公式进行计算：

$$A_{\text{Total}} = \frac{C_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}}}{V_{\text{sample}}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中：

A_{T} ——总碱度氢离子可滴定至 pH=4.5 的能力，单位为摩尔每升（mol/l）；

C_{HCl} ——盐酸溶液（HCl）的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/l）；

V_{sample} ——在总碱度测试中使用的测试样品的量，单位为升（L）；

V_{HCl} ——达到 pH=4.5 所消耗的 HCl 溶液量，单位为升（L）。

吸收溶液中的溶质浓度通过以下公式计算：

$$C_{\text{solute}} = \frac{A_{\text{T}} \times (M_{\text{solute1}} \times MW_{\text{solute1}} + M_{\text{solute2}} \times MW_{\text{solute2}})}{\rho_1 \times (M_{\text{solute1}} \times AK_{\text{solute1}} + M_{\text{solute2}} \times AK_{\text{solute2}})} \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中：

$MW_{solute1}$ ——溶质 1 的分子量，单位为克每摩尔（g/mol）；

$MW_{solute2}$ ——溶质 2 的分子量，单位为克每摩尔（g/mol）；

$M_{solute1}$ ——溶质 1 的摩尔浓度，以“溶质摩尔数/kg 吸收溶液”为单位来表示；

$M_{solute2}$ ——溶质 2 的摩尔浓度，以“溶质摩尔数/kg 吸收溶液”为单位来表示；

$AK_{solute1}$ ——溶质 1 一个分子的碱度；

$AK_{solute2}$ ——溶质 2 一个分子的碱度。

7.2.2 TOC 法

7.2.2.1 通过 TOC 法测量溶质浓度应按照 ISO 8245: 1999 和 ISO 20236: 2018 进行，TOC 法测量标准操作程序见附件 C。

7.2.2.2 样品的 TOC 结果应根据仪表制造商指南来确定，吸收溶液包含两种溶质，则溶液浓度可以通过以下公式计算：

$$C_{solute} = \frac{C_{TOC} \times (M_{solute1} \times MW_{solute1} + M_{solute2} \times MW_{solute2}) \times F}{MW_{carbon} \times (M_{solute1} \times N_{solute1} + M_{solute2} \times N_{solute2})} = \dots\dots\dots (6)$$

$$\frac{C_{TOC} \times (M_{solute1} \times MW_{solute1} + M_{solute2} \times MW_{solute2}) \times m_{H2O}}{MW_{carbon} \times (M_{solute1} \times N_{solute1} + M_{solute2} \times N_{solute2}) \times m_{sample}}$$

式中：

C_{TOC} —— TOC 分析仪每 kg 样品中总有机物碳读数，单位为千克每千克（kg/kg）；

$N_{solute1}$ —— 溶质 1 分子式中的碳原子数；

$N_{solute2}$ —— 溶质 2 分子式中的碳原子数；

F —— TOC 法的稀释因子，为去离子水除以对样品进行稀释时加入的样品的重量。

7.2.3 离子色谱法

7.2.3.1 离子色谱法应执行 GB/T 34672 化学试剂 离子色谱法测定通则标准，离子色谱法的标准操作程序见附件 C。

7.2.3.2 吸收液中溶解物的浓度应符合仪器。并用色谱中的样本峰和标样的样本峰作对比，对其进行定量分析。

7.3 吸收能力

7.3.1 气液平衡法

7.3.1.1 原则

7.3.1.1.1 在吸收溶液中，CO₂吸收能力用气液平衡法进行测试，如图 3 所示。气液平衡装置的标准操作程序见附件 D。

7.3.1.2 试验仪器

7.3.1.2.1 使用的试验设备，特别是气液平衡装置包括：气瓶；真空泵；混合气体缓冲罐；流量计；压力控制与测量系统；带温度控制系统的水浴；搅拌系统；平衡反应器。

7.3.1.3 取样点

7.3.1.3.1 应指定取样点来测定吸附液的吸附容量。取样点应安装在装置内一个固定的地方。采样点设在混气钢瓶与气-液平衡反应器中，如图 2 所示。

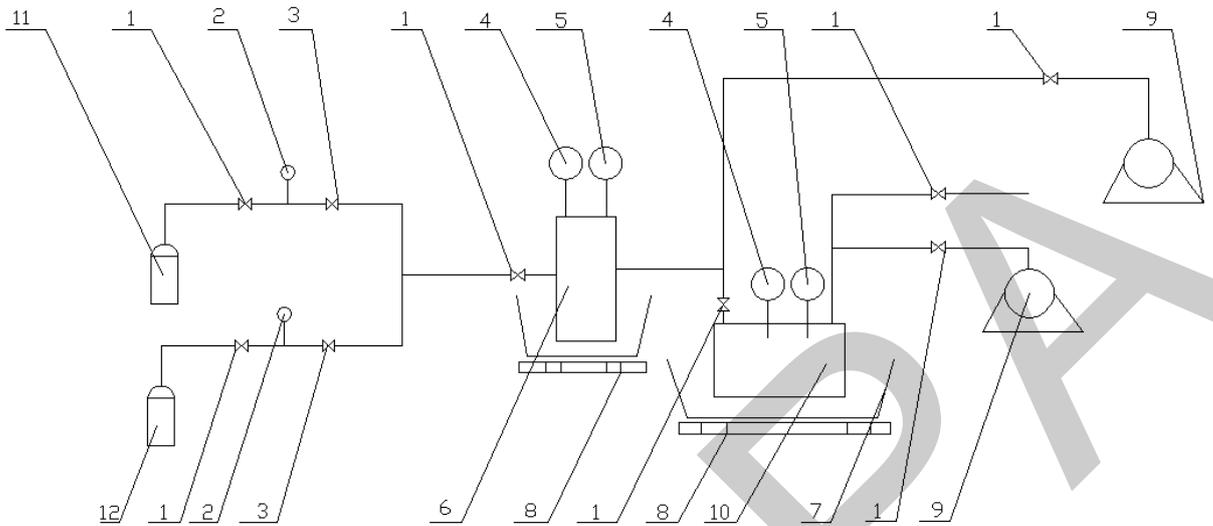


图 2 气液平衡装置示意图

标引序号说明：

- 1——截止阀；
- 2——转子流量计；
- 3——止回阀；
- 4——数字压力表；
- 5——数字温度计；
- 6——混合气瓶；
- 7——气液平衡反应器；
- 8——水浴；
- 9——真空泵；
- 10——转子；
- 11——N₂ 气瓶；
- 12——CO₂ 气瓶。

7.3.1.4 吸收能力的确定

7.3.1.4.1 CO₂ 在吸收溶液中的吸收能力 (X) 通过以下公式进行估算：

$$X = \frac{(n_{CO_2}^T - n_{CO_2}^g) \times MW_{CO_2} / 1000}{msamples} \dots\dots\dots (7)$$

式中：

$n_{CO_2}^T$ ——加入到平衡反应器中的总 CO₂ 摩尔数，单位为摩尔 (mol)；

$n_{CO_2}^g$ ——在平衡反应器中，在气相中剩余 CO₂ 的摩尔数，单位为摩尔 (mol)。

$n_{CO_2}^T$ 确定如下：

$$n_{CO_2}^T = \frac{V_{buffer}}{RT} \left(\frac{P_{CO_2,buffer1}}{z_1} - \frac{P_{CO_2,buffer2}}{z_2} \right) \dots\dots\dots (8)$$

式中：

V_{buffer} ——混合气体缓冲罐容积；

R ——普适气体常量；

$PCO_{2,buffer1}$ ——在气体注入平衡反应器前，混合气体缓冲罐的 CO_2 分压；

$PCO_{2,buffer2}$ ——在气体注入平衡反应器后，混合气体缓冲罐的 CO_2 分压。

Z_1 和 Z_2 在温度 T 和 CO_2 分压 P_bCO_2 和 P_aCO_2 条件下，根据 NIST 摩尔体积/热膨胀数据分别估算出的 CO_2 压缩系数。

$n_{CO_2}^g$ 确定如下：

$$n_{CO_2}^g = \frac{V_{reactor}^g PCO_{2,reactor}}{RT z_{CO_2}} \dots\dots\dots (9)$$

式中：

$V_{reactor}^g$ ——在平衡反应器中的气相体积；

$PCO_{2,reactor}$ ——在平衡状态平衡反应器的 CO_2 分压；

Z_{CO_2} ——在温度 T 和 CO_2 分压条件下根据 NIST 摩尔体积/热膨胀数据估算出的对应 CO_2 压缩系数。

7.4 吸收热

7.4.1 真热流反应量热计

7.4.1.1 原则

7.4.1.1.1 可直接采用量热测量法，如真热流反应量热计，来测量 CO_2 在吸收溶液中的吸收热。真热流反应量热仪的标准操作程序见附件 E。

7.4.1.2 取样点

7.4.1.2.1 采样点应安装在一个固定的地方，见图 3。同样地，也监测了压力和温度状况，如用来测定吸收的 CO_2 的量。

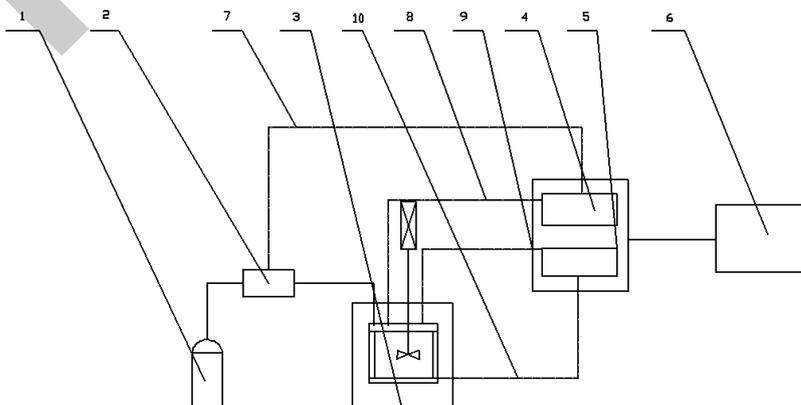


图 3 吸收热测量系统示意图

标引序号说明:

- 1——CO₂ 储气瓶;
- 2——CO₂ 质量流量控制器;
- 3——反应量热计;
- 4——加药控制器;
- 5——量热计控制单元;
- 6——计算机;
- 7——质量信号;
- 8——压力信号;
- 9——温度信号;
- 10——热流信号。

7.4.1.3 吸收热的确定

7.4.1.3.1 CO₂ 在吸收溶液中的吸收热应根据仪表制造商指南来确定。ΔH_{abs} (kJ/kg) 用产生的热量 Q 除以吸收的 CO₂ 量 $m_{CO_2}^l$ 来表示:

$$\Delta H_{abs} = \frac{Q}{m_{CO_2}^l} \dots\dots\dots (10)$$

式中:

- ΔH_{abs}——CO₂ 吸收热, 单位为摩尔 (kJ/kg);
- R ——普适气体常量;
- Q——CO₂ 吸收时产生的热量, 单位为摩尔 (kJ);
- $m_{CO_2}^l$ ——吸收 CO₂ 的量, 单位为摩尔 (kg)。

7.4.2 气液平衡法

7.4.2.1 吸附液中的 CO₂ 分压可以由在不同的温度、不同分压下的吸附容量数据求出。利用方程 (11) 所示的 Gibbs-Helmholtz 关系式, 可以确定 CO₂ 的吸收热。

$$-\Delta H_{abs} = \frac{\partial \ln P_{CO_2}}{\partial (1/T)} R \dots\dots\dots (11)$$

式中:

- ΔH_{abs}——CO₂ 吸收热, 单位为摩尔 (kJ/kg);
- R ——普适气体常量;
- P_{CO_2} ——CO₂ 的分压。

7.5 吸收速率

7.5.1 停流分光光度法

7.5.1.1 原则

7.5.1.1.1 停流分光光度设备是一种用于测定单相反应的均相反应器, 见图 4。

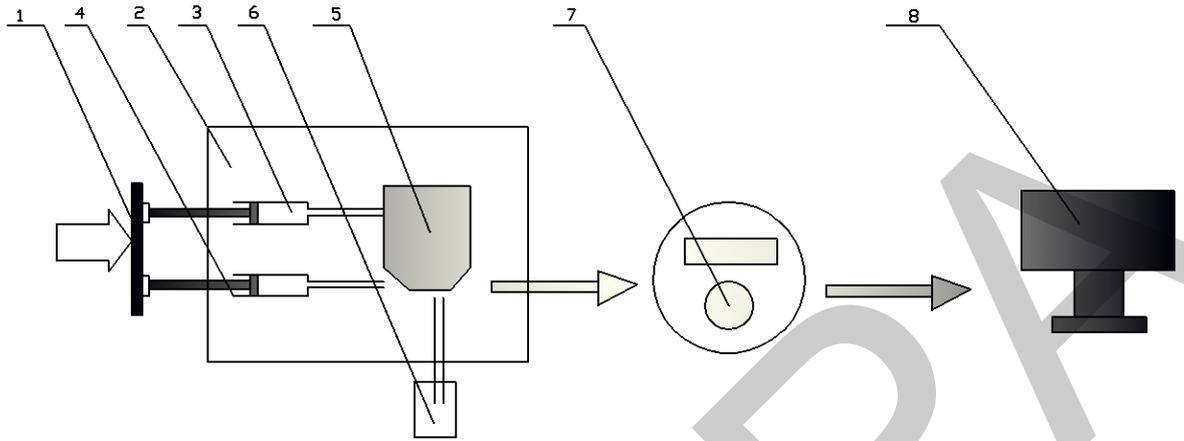


图 4 停流分光光度法示意图

标引序号说明

- 1——气动板；
- 2——恒温器；
- 3——CO₂ 溶液停止注射器；
- 4——吸收溶液停止注射器；
- 5——均相反应器；
- 6——废液容器；
- 7——电导率检测单元；
- 8——数据记录系统。

7.5.1.2 步骤

7.5.1.2.1 停流分光光度法的标准操作程序见附件 F。

7.5.1.3 吸收速率的确定

7.5.1.3.1 利用停流分光光度法测定某一特定温度区间的结果，可求出对应于 CO₂ 吸附过程中 k_g 对应的活化能。

$$k'_g = A_{sx} e^{-\frac{E_a}{RT}} \dots\dots\dots (12)$$

式中：

A_{ex}——一个指数因子，对于给定的化学反应是一个常数；

E_a——反应的活化能，单位为焦耳每摩尔（J/mol）。

7.5.2 湿壁塔法

7.5.2.1 原则

7.5.2.1.1 湿壁塔法用于测量在平衡状态下不同相中组分之间的吸收速率，如图 5 所示。

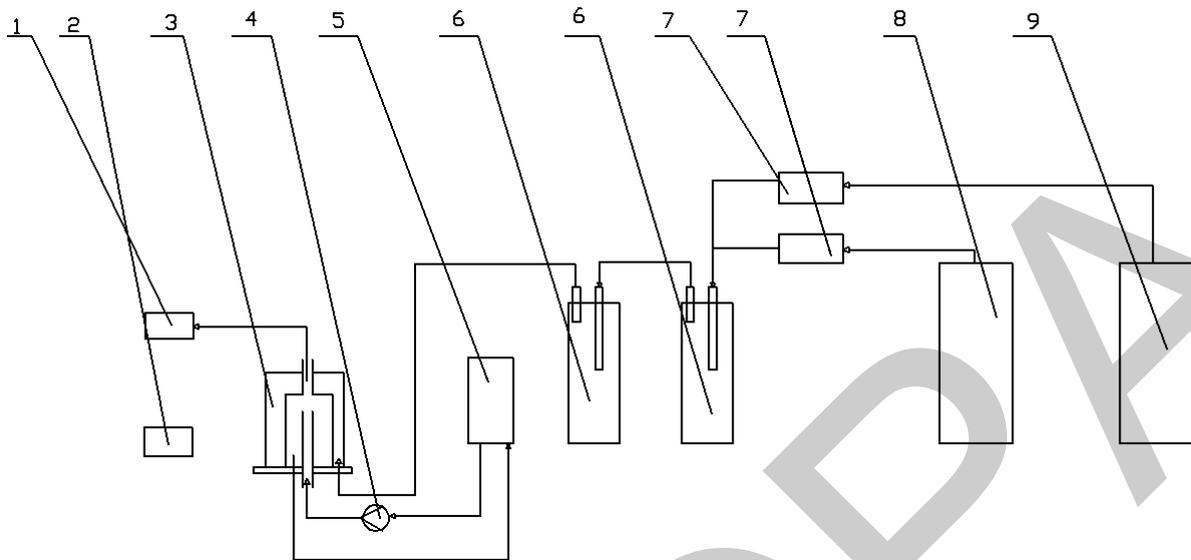


图 5 湿壁塔装置示意图

标引序号说明：

- 1——CO₂ 分析仪；
- 2——数据记录系统；
- 3——湿壁塔；
- 4——溶剂泵；
- 5——溶剂储罐；
- 6——预饱和器；
- 7——质量流量控制器；
- 8——CO₂ 气瓶；
- 9——N₂ 气瓶。

7.5.2.2 步骤

7.5.2.2.1 湿壁塔的标准操作程序见附件 F。

7.5.2.3 吸收速率的确定

7.5.2.3.1 在吸附液中，用湿墙精馏法测定 CO₂ 时，应先确定吸附液中 CO₂ 的吸收速度，K_G 可采用以下公式确定：

$$K_G = \frac{Flux_{CO_2}}{(P_{CO_2,g} - P_{CO_2}^*)_{\log mean}} \quad \dots\dots\dots (13)$$

式中：

PCO_{2,top}——湿壁塔塔顶气相中 CO₂ 分压（气体出口）；

PCO_{2,bottom}——湿壁塔塔底气相中 CO₂ 分压（气体入口）。

FluxCO₂ 可按以下进行计算：

$$Flux_{CO_2} = \frac{1}{A_{intefacial}} \frac{P_{total} q_{total}}{RT} (C_{CO_2,bottom} - C_{CO_2,top}) \quad \dots\dots\dots (14)$$

式中：

$A_{\text{interfacial}}$ ——气液接触界面面积；

P_{total} ——总压力；

q_{total} ——总气体流量；

$CCO_{2,\text{bottom}}$ —— CO_2 在湿壁塔塔底气相中的摩尔分数（气体出口）；

$CCO_{2,\text{top}}$ —— CO_2 在湿壁塔塔顶气相中的摩尔分数（气体出口）。

7.6 密度测试法

7.6.1 吸收溶液密度测试按照 GB/T 4472 的要求执行。

7.7 黏度测试法

7.7.1 吸收溶液黏度测试按照 GB/T 10247 的要求执行。

8 性能指标的确定

8.1 主要性能指标的确定

8.1.1 CO_2 负载量的确定：见第 7.1.1.1 条、第 7.1.2.1 条和第 7.1.3.1 条。

8.1.2 溶质浓度的确定：见第 7.2.1.1 条、第 7.2.2.1 条和第 7.2.3.1 条。

8.1.3 吸收能力的确定：见第 7.3.1.4 条。

8.1.4 吸收热的确定：见第 7.4.1.3 条和第 7.4.2 条。

8.1.5 吸收速率的确定：见第 7.5.1.3 条和第 7.5.2.3 条。

8.1.6 密度和黏度的确定：见第 7.6 条和第 7.7 条。

附录 A

(资料性)

在 PCC 装置中采用的吸收溶液取样方法

A.1 低温样品取样方法

低温区的试样，也就是吸收塔内的贫液区和富区，可以用离心泵旁路。下面的图 A.1。采样管道的一端与泵的进口相连，另一方面与泵的出口相连。一般的抽样数量是 50-150 毫升。首先，在成对的快连接器的末端上安装采样管；其次，将低压端阀（泵进端）逐级开启，再将高压端端阀（泵出口）完全开启；当采样管道发热时，可以先关闭低压端的阀门，再关闭高压端的阀门；将采样管与快接口从循环管上拆下。

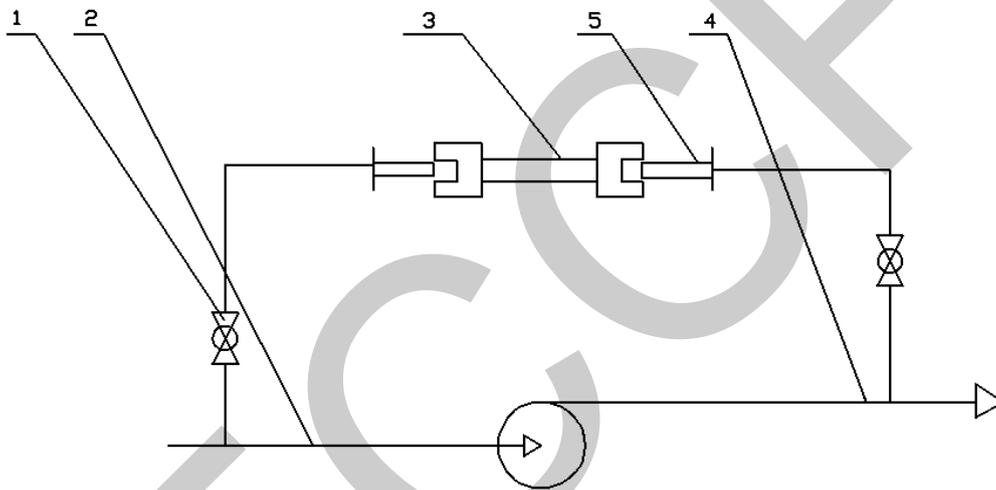


图 A.1 离心泵液体取样设置示意图

标引序号说明：

- 1——球阀；
- 2——泵入口；
- 3——取样管；
- 4——泵出口；
- 5——快速连接接头。

A.2 高温样品取样方法

首先，在成对的快连接器的末端上安装采样管；其次，先在采样管的低压端上节流，再将高压端的进气阀开启；接着，慢慢地把节气门调节到半闭合的位置。阀门的关速要合适地控制；采样管加热时，低压端及高压端的阀均闭合，节流器恢复至完全开启状态；将采样管与快接口从循环管上拆下。采集完毕后，应将采样管置于实验室的雪柜中，使之降温 30 分钟。这是由于样本的温度会比较高，而在实验室的冷冻箱里进行降温，可以避免 CO_2 的闪变。采样管内的样本可输送至装有膜片的 25-40 毫升样本瓶。如无测定，则应存放于雪柜内。应用注射器把样本从样本瓶传送到计量仪器，这样就可以把样本瓶封闭起来。

A.3 样品量

表 A.1 吸收溶液取样详情

	将单个样品分成所要求的分析量	采用滴定法测定CO ₂ 负载量	采用TIC法测定CO ₂ 负载量	采用滴定法测定溶质浓缩	采用TOC法测定溶质浓缩	采用离子色谱法测定溶质浓度
样品量	100 – 150 ml	30 ml	<1 ml	30 ml	<1 ml	30 ml

表 A.2 吸收溶液取样详情

	采用气液平衡法测定吸收能力和吸收热	采用真热流反应量热计测定吸收能力和吸收热	采用停流分光光度法测定吸收速率	采用湿壁塔测定吸收速率
样品量	100 ml	100 ml	<1 ml	1 000 ml

附录 B

(资料性)

PCC 吸收溶液 CO₂ 负载量测定仪器的标准操作程序

B.1 总无机碳 (TIC) 法

B.1.1 过程说明

TIC 分析设备及物资包括氮气气源, 气体流量计, 净化捕集容器, 干燥管道, 以及红外线探测器。将所述吸收溶液试样注射到含 30% 的磷酸的纯化捕获容器中。在被注射的吸收液中, CO₂ 包括 CO₂, 重碳酸盐, 碳酸盐和氨基甲酸, 这些 CO₂ 被转换成气体 CO₂。在进入红外线探测器之前, 气体 CO₂ 被从纯化捕获容器中清除, 经过干燥剂。

除了吸收溶液样品外, 应制备 1000 ppm (1000 mg/l) 的 TIC 标准溶液 (碳酸钠 (Na₂CO₃) 和碳酸氢钠 (NaHCO₃)), 并以五种不同量分三次注入以建立标准曲线。

B.1.2 TIC 程序

首先, 按照生产厂家的说明, 对仪器进行标定, 并建立 TIC 标定曲线; 然后, 在烘干管内装入新的干燥剂, 保证不会有湿气从红外线探测器中排出, 然后打开氮气阀门, 让氮气进入到清洗收集容器中, 通过烘干管, 然后进入红外线探测器, 一般需要用去离子水稀释, 稀释倍数是 10-50 倍, 然后将样本按预先的数量抽取到注射器中, 先用数码天平对注射针及样本进行去皮, 再用膜片将样本注射到纯化罐中酸化, 再将空针头重新放入秤中称量, 测定注射量 (精确度为 0.0001 克), 记录样本首次进入红外探测器的时间, 最终重复上述步骤, 每次注射 3 次。三次注射全无机碳标样 1000 ppm, 并用同样的方法记录注射品质及时间。

B.2 CO₂ 手动滴定法

CO₂ 手动滴定法使用甲醇 (>99.5%) 和 0.5 mol/l (0.5 N) 氢氧化钾 (KOH)。将样品反滴定至 pH 的起始终点, 即 pH=11.2。可基于所使用的 KOH 量和样品重量来计算 CO₂ 负载量, 单位为“kg CO₂/kg 样品”。

B.2.1 试验仪器和试剂

常用的仪器和试剂为: 500 mL 塑料杯; 磁力搅拌棒; 磁力搅拌板; 瓶口滴定管; 数字 pH 计; 进样器; 甲醇 (>99.5%); 0.5 N KOH 溶液。

B.2.2 校准

数字 pH 计应每天校准。由于可能会从空气中吸收 CO₂, KOH 滴定剂每周更换一次。为了测定 CO₂ 负载量, 对每个样品进行三次或更多次滴定, 将三个最接近值的平均值作为最终结果。

B.2.3 步骤

首先将 50ml 甲醇加入到塑料杯中, 连同搅拌棒一起放入杯中, 将塑料杯放在搅拌板上, 插入数字 pH 计, 加入 0.5N KOH, 直到杯中溶液的 pH 为 11.2 左右。记录 pH 读数, 其次用注射器从样品瓶中吸取约 0.5ml 样品, 并将其加入塑料杯中。记录加入到杯中的样品的质量, 然后用平口滴定管

向样品中加入 0.5N KOH，直至杯中溶液与溶液的 pH 值相匹配，然后将样品加入杯中。记录 0.5N KOH 的量，最后清洗仪器，并重复该过程，直至获得三个结果。

B.3 CO₂自动滴定法

CO₂自动滴定法使用 0.5 N 氢氧化钠 (NaOH) 溶液和甲醇。自动滴定仪配有自动样品更换器。将样品反滴定至初始无负载量吸收溶液的 pH 起始终点。可基于所使用的 NaOH 量和样品重量来计算 CO₂负载量，单位为“kg CO₂/kg 样品”。

B.3.1 试验仪器和试剂

常用的实验仪器和试剂：带自动取样器的 CO₂自动滴定仪；甲醇(>99.5%)；0.5 N NaOH 溶液；邻苯二甲酸氢钾(KHP)。

B.3.2 校准

通过 CO₂自动滴定仪，对每个样品进行三次或更多次滴定，三个最接近值的平均值作为最终结果。KHP 用于通过滴定分析来修正 NaOH 浓度。烧碱石棉用作 NaOH 瓶滴定管顶部的过滤介质，以最大程度地减少 NaOH 溶液从环境空气中吸收 CO₂。

B.3.3 步骤

首先将 70ml ACS 级甲醇加入每一自动滴定器样品瓶中，并放到样品更换器转盘上，该转盘通常可放置多个样品，通过自动滴定器加入 0.5N 氢氧化钠 (NaOH)，直至 pH 值为 11.2，其次向每一自动滴定器样品瓶中加入 0.5g 样品，并将相应的样品质量输入自动滴定器软件，然后通过自动滴定仪用 0.5N NaOH 将样品反滴定至 pH=11.2，CO₂负载量由在自动滴定系统确定的方法自动计算，最后计算出的 CO₂负载量然后通过 KHP 滴定分析确定的精确 NaOH 浓度进行手动修正。

附录 C

(资料性)

PCC 吸收溶液溶质浓度测定仪器的标准操作程序

C.1 总碱度法

C.1.1 仪器

使用的试验仪器如下:

- a) 磁力搅拌器和涂塑搅拌棒;
- b) 数字 pH 计: 配有兼容的电极系统, 适用于 pH 值在 4 至 10 范围内 pH 测量, 精度为 ± 0.05 , 同时配备合适的滴定容器, 以最大限度减少与空气接触;
- c) 精密滴定管: 容量为 10ml, 刻度为 0.02ml。

C.1.2 条件

用至少 100 毫升容量的清洁聚乙烯或硼硅玻璃容器收集样本。把试样充满瓶中, 用瓶塞堵住, 瓶中不留有空气。最好是在采样后马上对样本进行分析。如果不能, 应把样本放在凉爽的地方。防止发生硝化反应或结垢反应。许多种类的样本在保存期间都是很少受到影响的。

总碱性测定有电位测定和目视测定两种方法。

C.1.3 电位法步骤

将 $100\text{ml} \pm 1\text{ml}$ 样品移入滴定容器中, 记录为 V 样品, 将容器放在磁力搅拌器上, 并将涂塑搅拌棒和 pH 电极放入溶液中, 启动搅拌器电机, 以感觉不到涡流速度进行搅拌, 测量样品的 pH 值, 如果发现 pH 值为 8.3 或更低, 将可滴定至 8.3 的复合碱度记录为零, 如果碱度在 $4\text{ mmol/l} - 20\text{ mmol/l}$ 范围内, 使用 0.1mol/l 的盐酸。如果碱度在 $0.4\text{ mmol/l} - 4\text{ mmol/l}$ 范围内, 使用 0.02mol/l 的盐酸, 用合适的酸来滴定样品并记录所消耗的酸量 V 酸, 单位为 ml, 保留溶液, 用于测定总碱度, 继续用合适的盐酸溶液对可滴定至 8.3 的复合碱度测定用溶液进行滴定, 直到 pH 计读数为 4.5 ± 0.05 (pH 接近 4.5, 一滴一滴地加入滴定剂, 两次滴定之间应至少有 30 秒的间隔, 以保证电极与溶液达到平衡), 记录所需的盐酸总量 V 盐酸, 单位为 ml。

C.1.4 目视法程序

用移液器将 $100\text{ml} \pm 1\text{ml}$ 的样品 (记录为 V 样品) 移入在 250ml 锥形瓶中, 并加入 $0.1\text{ml} \pm 0.02\text{ml}$ 酚酞指示剂溶液, 如果没有出现粉红色, 将可滴定至 8.3 的复合碱度记录为零, 用酸滴定已变为粉红色的样品, 直至粉红色消失, 如果碱度在 $4\text{ mmol/l} - 20\text{ mmol/l}$ 范围内, 使用 0.1mol/l 的盐酸。如果碱度在 $0.4\text{ mmol/l} - 4\text{ mmol/l}$ 范围内, 使用 0.02mol/l 的盐酸, 用合适的酸来滴定样品并记录所消耗的酸量 V 酸, 单位为 ml, 保留溶液, 用于测定总碱度;

C.2 总有机碳 (TOC) 法

C.2.1 步骤

需要进行校准，以便对分析系统进行验证。应按照生产商指南进行校准。通过分析质量浓度范围为 10-100 mg/l 的 KHP 标准溶液，以建立校准曲线。由 KHP 原液制备至少五种校准溶液：

- a) 应确定 TOC 分析的测量范围、载气流量、平均分析时间和过程温度；
- b) 可以通过注射器、自动进样器或回路取样系统将校准溶液引入 TOC 分析仪；
- c) 按照制造商指南分析每一溶液和空白溶液；
- d) 绘制 TOC 质量浓度（以“毫克碳/升”为单位）与仪表特定响应单位之间的关系图，以形成校准曲线；
- e) 所得到的校准线的斜率的倒数值为校准因子 f ，将其记录下来，用于验证测量值；
- f) 按照制造商指南，定期检查整个测量系统是否有泄漏。

C.3 离子色谱法

C.3.1 试验仪器和试剂

采用的通常试验仪器和试剂包括：洗脱液；高压泵；样品注射器；保护柱和分析柱；化学抑制剂电导率检测器；数据采集系统。甲烷磺酸；去离子水，GB T1146.1-1997 规定的分析级。

C.3.2 条件

在分析样品之前，使用标准溶液来校准离子色谱系统。通过比较从样品获得的数据和从已知标准溶液获得的数据，就可以对样品离子进行定量分析。

C.3.3 校准和条件

利用去离子水进行稀释，以“溶质重量/溶液重量”表达的吸收溶液原液（2000 ppm）。在配制各吸收溶液时，向 1 升容量瓶中添加大约 100g 去离子水。采用数字式衡器，其精度能达到小数点后三个位数，并做好质量记录。接着，在容量瓶中加入 2g 吸附溶液。记下精确的数量，再添加去离子水直到溶液的总量达到 1kg。在此溶液中，2000ppm 溶质包含在吸附液的原液中，再进一步稀释，制得校正用的标准液。

原液制备不确定度受数字秤精度的影响。离子色谱法误差主要来自重复性，在定量范围内的平均相对标准偏差小于 0.5%。结果总误差预计在 $\pm 1.5\%$ 的范围内。对于绝大多数吸收溶液溶质，校准范围在 10 ppm 至 100 ppm 之间。

对于校准曲线，曲线拟合类型应为二次拟合，而非线性拟合。

基于峰面积来对吸收溶液中溶质总量进行评估。

C.3.4 离子色谱法步骤

样本应能浸泡在适合于离子层析法的溶液中，成分应能从样本中萃取出来。组分一定会导致被测溶液的导电性改变，洗提剂是一种能帮助将样本离子从离子层析装置中分离出来的液体。该体系为均匀分散体系。这就意味着淋洗液的成分和浓度可以在操作期间维持不变。当触发时，离子色谱系统将样品注入洗脱液流中。泵推动洗脱液和样品通过保护柱和分离柱。防护柱脱除可能对分离柱造成中毒的污染物，当泵送洗脱液和样品通过分离柱时，样品离子被分离。在此基础上，本项目提出了一种新的方法——离子交换法，即在淋洗液与待测离子出膜后，通过抑制剂对待测物进行选择富集，并抑

制淋洗液的导电性；通过电导传感器对待测物的电导率进行检测，并根据待测物质的理化性质，生成相应的信号，将其送至数据获取系统。该方法利用色谱柱的滞留时间对样品中的离子进行鉴别，对各被分析物的峰高进行积分。

CIECCPA

附录 D

(资料性)

PCC 吸收溶液吸收能力评估测定仪器的标准操作程序

D.1 气液平衡法

D.1.1 试剂

- a) CO₂ 纯度 ≥ 99.0%
- b) N₂ 纯度 ≥ 99.0%

D.1.2 条件

应小心操作气液平衡反应器。从低压到高压分步将纯 CO₂ 或 CO₂ 和 N₂ 的混合气注入气液平衡反应器。对于 CO₂ 和 N₂ 的混合气，通过减去形成总压力信号的水初始压力和分压确定在平衡状态在气相中剩余的 CO₂ 分压。当达到平衡后，加入 CO₂ 以建立 CO₂ 等温线。

- a) 测试温度范围：293.15 至 393.15K；
- b) CO₂ 低分压范围为 0.2 至 20 kPa，高分压范围为 0.1 至 1.0 MPa；
- c) 气密性 要求：24 小时内平衡压力变化小于 0.5%；
- d) 耐压要求：3.5 Mpa 以上；
- e) 压力传感器精度：±0.04%；
- f) 温度传感器精度：±0.1 K；
- g) 在给定条件下，每一实验应至少重复两次。吸收能力测量再现性优于 3%。

D.1.3 步骤

将所述溶液试样 (m 试样) 置于带套管的玻璃或不锈钢容器 (也可浸入不带套筒的容器) 内，然后将所述容器置于均衡式反应器内；将混合气缓冲槽与平衡的反应器用 N₂ 清洗，并且先将该设备中的其他气体抽空；为进行气密性测试，应关闭混合气缓冲槽及平衡器的入口及出口阀门；设定温度控制器，以使系统达到所需温度 (T)；氮气和 CO₂ 的流速是通过质量流控制器按照规定的比例来控制的，然后在混合气缓冲槽中进行混合；若体系温度达到均一，则记录反应器的均衡压力 (P 型反应器) 与混合气缓冲槽的压力 (P 型缓冲器 1)；将混合气缓冲罐中的 CO₂ 混合物注射到平衡釜中，起动电磁搅拌器；在向平衡反应器中喷射气体之后，记录 (P 缓冲器 2) 的混合气体缓冲容器的压力；为了得到 CO₂ 的吸附容量，该体系在设定的运行条件下保持一段时间。通过在稳态条件下的平衡式反应器压力来表达 CO₂ 的吸收容量，并记录下平衡式反应器的压力 (P 型反应器)；在此基础上，提出了一种适用于吸附剂中总气体摩尔数、吸收剂中总气体摩尔数和吸收剂中 CO₂ 含量的数学表达式。

附录 E

(资料性)

PCC 吸收溶液吸收热评估测定仪器的标准操作程序

E.1 真热流反应量热计法

E.1.1 试验仪器和试剂

常用的试验仪器和真热流反应量热计系统主要包括：反应量热计；加药控制器；气体质量流量控制器；过程自动控制软件等。试剂包括： CO_2 纯度 $\geq 99.0\%$ ；浓度为 4mmol/L 的稀硫酸。

E.1.2 条件

应按照制造商的指南，在整个工作温度范围内对吸收热测量系统进行校准。利用校准加热器及其配套的硬件和软件对校准有效性和系统总体性能进行测试。

- a) 测试温度范围：293.15 至 393.15K；
- b) CO_2 低压范围为 0.2 至 20 kPa，高压范围为 0.1 至 1.0 MPa；
- c) 气密性要求：在 24 小时内平衡压力变化仍小于 0.5%；
- d) 耐压要求：3.5Mpa 以上；
- e) 压力传感器精度： $\pm 0.04\%$ ；
- f) 温度传感器精度： $\pm 0.1\text{ K}$ ；
- g) 在给定条件下，每一吸收实验至少重复两次。吸收能力测量再现性优于 3%。

E.1.3 步骤

将配制好的吸附溶液样本按照设定的数量加入到反应器中，等到整个体系都到达设置的温度之后，再开始加入 CO_2 ，用真空泵仔细地脱气，除去惰性气体，然后等到达到热平衡，也就是说，在整个注入过程中，反应器温度 ($\pm 0.01\text{ K}$)、热流 ($\pm 3\%$) 都不发生改变，也就是说，在整个注入过程中，溶剂蒸汽压力是不变的。在本试验中， CO_2 是由不变温瓶直接注入的。因此，假定它的温度与周围的温度相等，当气体被排出并且达到热量平衡时， CO_2 会被导入到反应器中，在 $0\text{-}200\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ ，精确度为 $0.1\text{-}0.1\text{ mol}$ 。首先，将 CO_2 注入到反应器中，使其处于稳定态 (10 分钟以内)，然后将 CO_2 重新注入到反应器中，并被上一步吸收的吸收液吸收。这个节目重复几次。每一次注入 CO_2 之前，都必须等待在线热流信号到达一个稳定的基准。每个步骤的导入时间为 0.5-1 个小时，相比于全部试验的 6 到 12 个小时的时间。

附录 F

(资料性)

PCC 吸收溶液 CO₂ 吸收速率测定仪器的标准操作程序

F.1 停流分光光度计

F.1.1 试验仪器和试剂

常用试验仪器和停流分光光度计, 包括: 快速混合装置: 用于将每一气密注射器中的两种反应溶液形成单一的、充分混合的溶液; 反应物注射器; 高效湍流混合室; 测量单元; 试验试剂为: CO₂ 纯度 ≥ 99.0%; N₂ 纯度 ≥ 99.0%; 如果采用分光光度检测单元, 还包括酸碱指示剂, 如百里酚蓝、茜素红 S。

F.1.2 条件

必须通过循环液对吸收溶液和 CO₂ 样品进行恒温控制, 温度变化应控制在 ±0.1℃ 以内, 例如, 通过外部水浴提供的冷却水或热水进行恒温控制。溶液的准确温度应由位于单元内的热电偶进行监控。所有反应在不同温度条件下重复进行, 重复九次, 从而扩展了对可靠数据进行的分析, 包括活化能。

F.1.3 步骤

将试样回路浸没于恒温水浴中, 保证其温度不超过 0.1 K; 气压驱动两个包含 CO₂ 饱和溶液的内部注入器, 并在停止设备中进行混合; 用生产商的软件激活气压控制盘, 准确地将相同数量的溶液送入试验装置导电率探测装置; 随着时间推移, 由导电元件监测由形成离子所导致的电压的改变。测试了一段时间后的导电率, 得到了一个与溶液导电率成比例的输出电压; 在各温度下, 在各种浓度下, 至少进行 9 次试验。

F.2 湿壁塔法

F.2.1 试验仪器和试剂

常用试验仪器包括: 气瓶; 溶剂储罐; 预饱和器; 溶剂泵; 真空泵; 带温控系统的循环液浴; 压力控制器; CO₂ 在线红外气体分析仪。试验试剂: CO₂ 纯度 ≥ 99.0%; N₂ 纯度 ≥ 99.0%。

F.2.2 条件

流过塔的吸收溶液不断用来自溶剂储罐的新鲜溶液补充, 以避免形成浓度梯度或大量 CO₂ 积聚在气液膜中。必须控制液体流量, 以保持在表面形成无波纹、均匀薄膜, 并确保完全覆盖。

塔内总液体流量由经过校准的液体流量计进行监控。吸收后的溶液温度通常在其返回溶剂储罐时在塔底进行监控。通过改变单个气体组分的比率和流量来调节气体的组成。

- a) 测试温度范围: 293.15 至 393.15K;
- b) 压力最高为 1.0 MPa;
- c) 气密性要求: 在 24 小时内平衡压力变化仍小于 0.5%;
- d) 压力传感器精度: ±0.04%;
- e) 温度传感器精度: ±0.1 K;
- f) 应在每一温度条件下对六种 CO₂ 分压条件进行试验。

F.2.3 步骤

在湿壁塔过程中，将 CO_2 加载到一定体积的吸附剂，在 1000 ml 的试样中，通过调节 CO_2 分压，构建 CO_2 平衡分压。这一点可以用一个高精度的质量流量控制器调节两个进气的比率来完成。气体的总流速为固定值，例如每分 5 个标准升，若需要的 CO_2 分较低，可以用 N_2 代替净化 CO_2 ，先用预饱和器使混合物饱和，再用加热装置对其进行加热，再经底部进气口送入湿壁塔中，利用出气阀调节湿壁塔中的压力，用压力计测定压力，使吸收液按一定流速从贮存容器到加热装置，再被泵入湿壁内塔。采用转子式流量计监测液相容积流率，在塔底部采集吸收液并送入贮槽，每次取样后取样，确定液相成分；从湿壁塔顶部排出的气体经过冷凝器和干燥装置，除去水分等蒸汽，然后排出干燥出口气；在各温度下，测量 6 种 CO_2 进口浓度/分压下的稳态 CO_2 流量，确定气液间的作用力；3 种 CO_2 进口浓度分别引导 CO_2 进入液相，另 3 种浓度分别为脱附、脱附，最终达到 CO_2 富载化。
