



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106975341 A

(43)申请公布日 2017.07.25

(21)申请号 201710293779.4

(22)申请日 2017.04.28

(71)申请人 安徽建筑大学

地址 230601 安徽省合肥市紫云路292号安徽建筑大学南区

(72)发明人 荣鼎 方廷勇 朱曙光 王晏平 鲁祥友 苏小明 王庚 马进伟 田玺 潘玮 田杰 李文祥

(74)专利代理机构 安徽合肥华信知识产权代理有限公司 34112

代理人 余成俊

(51)Int. Cl.

B01D 53/83(2006.01)

B01D 53/96(2006.01)

B01D 53/62(2006.01)

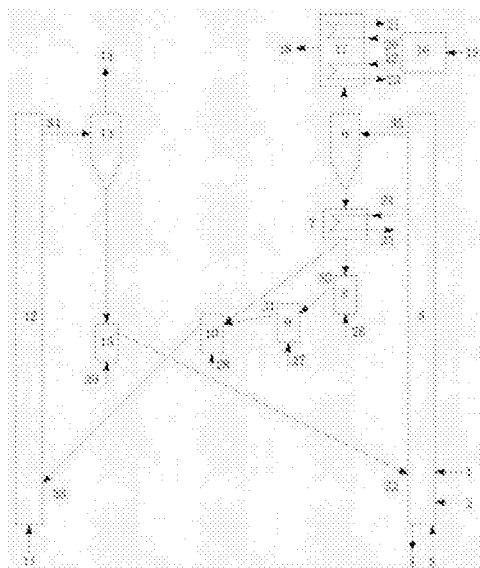
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种带蒸汽活化反应器的钙基吸收剂循环脱除二氧化碳的装置及其方法

(57)摘要

本发明公开了一种带蒸汽活化反应器的钙基吸收剂循环脱除二氧化碳的装置,包括流化床碳酸化反应器、流化床煅烧分解反应器、流化床蒸汽活化反应器、流化床失水再生反应器、第一旋风分离器、第二旋风分离器、第一返料器、第二返料器、循环物料换热器、CO₂换热器、空气分离单元及各部分之间连接管道;使用蒸汽活化反应器对煅烧后失活CaO进行活性再生,通过水合-失水反应大幅再生吸收剂孔隙结构和反应表面,可显著维持钙基吸收剂活性,抑制吸收剂活性衰退,减少失活吸收剂排放及新鲜吸收剂补充量;使用换热器充分利用高温烟气与循环物料的热量,产生高温氧气、氮气与蒸汽,提高碳捕获过程的热经济性和能量利用效率。



1. 一种带蒸汽活化反应器的钙基吸收剂循环脱除二氧化碳的装置,其特征在于:

包括流化床碳酸化反应器、流化床煅烧分解反应器、流化床蒸汽活化反应器、流化床失水再生反应器、第一旋风分离器、第二旋风分离器、第一返料器、第二返料器、循环物料换热器、CO₂换热器、空气分离单元及各部分之间连接管道;

所述流化床碳酸化反应器底部设烟气入口,中下部设循环固体物料入口,上部设烟气出口;所述流化床煅烧分解反应器底部设氧气入口及排渣管,中下部分别设新鲜吸收剂、碳基燃料及循环固体物料入口,上部设烟气出口;所述流化床蒸汽活化反应器中上部设固体物料溢流口;所述流化床失水再生反应器中上部设固体物料溢流口;

在与流化床煅烧分解反应器上部烟气出口相接的烟气管路上,设第一旋风分离器;第一旋风分离器底部与物料换热器相连;循环物料换热器出口分为两条支管,一条支管与流化床蒸汽活化反应器、流化床失水再生反应器、第一返料器依次连接,另一条支管与第一返料器直接相连;第一返料器与设于流化床碳酸化反应器中下部循环固体物料入口相连;第一旋风分离器顶部设CO₂排放管路;CO₂排放管路与CO₂换热器相连;CO₂换热器设两路冷却管道,管道内分别为来自空气分离单元的低温氧气与低温氮气;空气分离单元分别设空气入口、氮气出口与氧气出口;循环物料换热器设冷却水入口与蒸汽出口;

在与流化床碳酸化反应器上部烟气出口相接的烟气管路上,设第二旋风分离器;第二旋风分离器底部通过第二返料器接至流化床煅烧分解反应器循环固体物料入口;第二旋风分离器顶部设烟气排放管路。

2. 根据权利要求1所述装置的一种带蒸汽活化反应器的钙基吸收剂二氧化碳循环脱除方法,其特征在于,包括:

(1) 空气送入空气分离单元被分离为氧气与氮气,氧气经CO₂换热器预热至500-900℃后送入流化床煅烧分解反应器底部作为流化介质,同时为碳基燃料燃烧提供氧化剂;氮气经CO₂换热器加热后送入流化床失水再生反应器作为流化介质,同时为失水反应供热;

(2) 流化床煅烧分解反应器设置温度为800-1000℃,补充的钙基吸收剂与碳基燃料送入反应器中下部物料入口,碳基燃料与步骤(1)中的预热氧气发生燃烧反应为钙基吸收剂分解供热;煅烧反应器内形成的高温CaO固体物料经第一旋风分离器分离后在循环物料换热器中冷却至400-500℃,随后CaO物料分为两部分,一部分经第一返料器输送至流化床碳酸化反应器中下部循环固体物料入口,另一部分进入流化床蒸汽活化反应器进行活化;废弃固体通过煅烧反应器底部排渣管定期排出;

(3) 流化床蒸汽活化反应器设置温度为300-400℃,流化介质为蒸汽;步骤(2)产生的一部分CaO在蒸汽活化反应器中与蒸汽发生水合反应,生成的固态Ca(OH)₂经固体物料溢流口送入流化床失水再生反应器内;

(4) 流化床失水再生反应器设置温度为500-650℃,流化介质为步骤(1)产生的500-650℃氮气,步骤(3)产生的固态Ca(OH)₂在流化床失水再生反应器中受热失水,形成的CaO吸收剂经固体物料溢流口和第一返料器回送至流化床碳酸化反应器中下部循环固体物料入口;

(5) 流化床碳酸化反应器设置温度为650-750℃,步骤(2)和步骤(4)产生的CaO与烟气中CO₂发生碳酸化反应生成CaCO₃,随后气固混合物进入第二旋风分离器;经第二旋风分离器分离后固体颗粒经第二返料器送至流化床煅烧反应器,开始下一循环重复使用,脱除CO₂后烟气由第二分离器上部烟气管路排出;第一旋风分离器出口为碳基燃料纯氧燃烧及CaCO₃

分解生成的高浓度CO₂,从而实现烟气中CO₂的脱除与富集。

3. 根据权利要求2所述的一种带蒸汽活化反应器的钙基吸收剂二氧化碳循环脱除方法,其特征在于:步骤(1)所述CO₂换热器设两路冷却管道,管道内分别为来自空气分离单元的氮气与氧气。

4. 根据权利要求2所述的一种带蒸汽活化反应器的钙基吸收剂循环脱除二氧化碳的方法,其特征在于:步骤(2)所述循环物料冷却器使用水作为冷却介质。

5. 根据权利要求2所述的一种带蒸汽活化反应器的钙基吸收剂循环脱除二氧化碳的方法,其特征在于:步骤(2)所述第一返料器流化介质为蒸汽,蒸汽为循环物料冷却器中冷却介质水与高温物料换热后气化所形成。

6. 根据权利要求2所述的一种带蒸汽活化反应器的钙基吸收剂二氧化碳循环脱除方法,其特征在于:步骤(3)所述流化床蒸汽活化反应器的流化介质蒸汽为循环物料冷却器中冷却介质水与高温物料换热后气化所形成。

7. 根据权利要求2所述的一种带蒸汽活化反应器的钙基吸收剂二氧化碳循环脱除方法,其特征在于:步骤(4)所述第二返料器流化介质为蒸汽,蒸汽为循环物料冷却器中冷却介质水与高温物料换热后气化所形成。

8. 根据权利要求2所述的一种带蒸汽活化反应器的钙基吸收剂二氧化碳循环脱除方法,其特征在于:所述新鲜吸收剂为石灰石、白云石或其他CaO质量百分比高于20%的人工合成钙基吸收剂。

9. 根据权利要求2所述的一种带蒸汽活化反应器的钙基吸收剂二氧化碳循环脱除方法,其特征在于:所述碳基燃料为煤、生物质、天然气、煤气、合成气中的一种。

一种带蒸汽活化反应器的钙基吸收剂循环脱除二氧化碳的装置及其方法

技术领域

[0001] 本发明涉及脱除CO₂的装置领域,确切地说是一种带蒸汽活化反应器的钙基吸收剂循环脱除二氧化碳的装置及其方法。

背景技术

[0002] 为应对全球暖化与温室效应加剧,需对化石能源利用过程释放的大量CO₂进行减排与控制,基于钙基吸收剂的化学链循环捕获CO₂技术由于可与化石能源利用过程耦合而备受关注。钙基化学链技术循环捕获CO₂分为碳酸化与煅烧两步骤:首先成分主要为CaO的钙基吸收剂在碳酸化反应器中与化石燃料利用过程产生的烟气中的CO₂进行碳酸化反应而形成CaCO₃,碳酸化反应器出口可获得低CO₂浓度的烟气;随后在碳酸化反应器中形成的CaCO₃进入煅烧反应器受热后分解释放出CO₂,该反应器热量可由含碳燃料的纯氧燃烧或其他热源供给,反应器出口可获得高浓度的CO₂,同时吸收剂煅烧分解为CaO并回送至碳酸化反应器循环利用。钙基吸收剂通过碳酸化-煅烧反应循环捕获CO₂,可完成烟气中CO₂的分离和富集。该技术优势如下:(1)捕获过程可与流化床技术耦合;(2)CO₂捕获温度区间较高,因而可回收高品位余热并驱动蒸汽循环,降低由耦合钙循环带来的效率损失;(3)钙基吸收剂前驱体石灰石和白云石来源广泛且价格低廉;(4)捕获CO₂同时可协同脱除烟气中SO₂;(5)使用后的吸收剂可用于其他工业过程,比如作为水泥工业的生料。

[0003] 目前钙基化学链碳捕获技术主要问题在于:高温循环过程中钙基吸收剂发生不可逆的晶体结构烧结,导致吸收剂多孔结构致密化,从而阻碍CO₂进入吸收剂内核参与碳酸化反应,使得吸收剂失活,即CO₂捕获性能随着循环次数增加而迅速衰退。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种带蒸汽活化反应器的钙基吸收剂循环脱除二氧化碳的装置及其方法。

[0005] 上述目的通过以下方案实现:

一种带蒸汽活化反应器的钙基吸收剂循环脱除二氧化碳的装置,其特征在于:

包括流化床碳酸化反应器、流化床煅烧分解反应器、流化床蒸汽活化反应器、流化床失水再生反应器、第一旋风分离器、第二旋风分离器、第一返料器、第二返料器、循环物料换热器、CO₂换热器、空气分离单元及各部分之间连接管道;

所述流化床碳酸化反应器底部设烟气入口,中下部设循环固体物料入口,上部设烟气出口;所述流化床煅烧分解反应器底部设氧气入口及排渣管,中下部分别设新鲜吸收剂、碳基燃料及循环固体物料入口,上部设烟气出口;所述流化床蒸汽活化反应器中上部设固体物料溢流口;所述流化床失水再生反应器中上部设固体物料溢流口;

在与流化床煅烧分解反应器上部烟气出口相接的烟气管路上,设第一旋风分离器;第一旋风分离器底部与物料换热器相连;循环物料换热器出口分为两条支管,一支管与流

化床蒸汽活化反应器、流化床失水再生反应器、第一返料器依次连接,另一条支管与第一返料器直接相连;第一返料器与设于流化床碳酸化反应器中下部循环固体物料入口相连;第一旋风分离器顶部设CO₂排放管路;CO₂排放管路与CO₂换热器相连;CO₂换热器设两路冷却管道,管道内分别为来自空气分离单元的低温氧气与低温氮气;空气分离单元分别设空气入口、氮气出口与氧气出口;循环物料换热器设冷却水入口与蒸汽出口;

在与流化床碳酸化反应器上部烟气出口相接的烟气管路上,设第二旋风分离器;第二旋风分离器底部通过第二返料器接至流化床煅烧分解反应器循环固体物料入口;第二旋风分离器顶部设烟气排放管路。

[0006] 所述装置的一种带蒸汽活化反应器的钙基吸收剂二氧化碳循环脱除方法,其特征在于,包括:

(1) 空气送入空气分离单元被分离为氧气与氮气,氧气经CO₂换热器预热至500-900℃后送入流化床煅烧分解反应器底部作为流化介质,同时为碳基燃料燃烧提供氧化剂;氮气经CO₂换热器加热后送入流化床失水再生反应器作为流化介质,同时为失水反应供热;

(2) 流化床煅烧分解反应器设置温度为800-1000℃,补充的钙基吸收剂与碳基燃料送入反应器中下部物料入口,碳基燃料与步骤(1)中的预热氧气发生燃烧反应为钙基吸收剂分解供热;煅烧反应器内形成的高温CaO固体物料经第一旋风分离器分离后在循环物料换热器中冷却至400-500℃,随后CaO物料分为两部分,一部分经第一返料器输送至流化床碳酸化反应器中下部循环固体物料入口,另一部分进入流化床蒸汽活化反应器进行活化;废弃固体通过煅烧反应器底部排渣管定期排出;

(3) 流化床蒸汽活化反应器设置温度为300-400℃,流化介质为蒸汽;步骤(2)产生的一部分CaO在蒸汽活化反应器中与蒸汽发生水合反应,生成的固态Ca(OH)₂经溢流口送入流化床失水再生反应器内;

(4) 流化床失水再生反应器设置温度为500-650℃,流化介质为步骤(1)产生的500-650℃的高温氮气,步骤(3)产生的固态Ca(OH)₂在流化床失水再生反应器中受热失水,形成的CaO吸收剂经溢流口和第一返料器回送至流化床碳酸化反应器中下部循环固体物料入口;

(5) 流化床碳酸化反应器设置温度为650-750℃,步骤(2)和步骤(4)产生的CaO与烟气中CO₂发生碳酸化反应生成CaCO₃,随后气固混合物进入第二旋风分离器;经第二旋风分离器分离后固体颗粒经第二返料器送至流化床煅烧反应器,开始下一循环重复使用,脱除CO₂后烟气由第二分离器上部烟气管路排出;第一旋风分离器出口为碳基燃料纯氧燃烧及CaCO₃分解生成的高浓度CO₂,从而实现烟气中CO₂的脱除与富集。

[0007] 所述的一种带蒸汽活化反应器的钙基吸收剂二氧化碳循环脱除方法,其特征在于:步骤(1)所述CO₂换热器设两路冷却管道,管道内分别为来自空气分离单元的氮气与氧气。

[0008] 所述的一种带蒸汽活化反应器的钙基吸收剂循环脱除二氧化碳的方法,其特征在于:步骤(2)所述循环物料冷却器使用水作为冷却介质。

[0009] 所述的一种带蒸汽活化反应器的钙基吸收剂循环脱除二氧化碳的方法,其特征在于:步骤(2)所述第一返料器流化介质为蒸汽,蒸汽为循环物料冷却器中冷却介质水与高温物料换热后气化所形成。

[0010] 所述的一种带蒸汽活化反应器的钙基吸收剂二氧化碳循环脱除方法,其特征在于:步骤(3)所述流化床蒸汽活化反应器的流化介质蒸汽为循环物料冷却器中冷却介质水与高温物料换热后气化所形成。

[0011] 所述的一种带蒸汽活化反应器的钙基吸收剂二氧化碳循环脱除方法,其特征在于:步骤(4)所述第二返料器流化介质为蒸汽,蒸汽为循环物料冷却器中冷却介质水与高温物料换热后气化所形成

所述的一种带蒸汽活化反应器的钙基吸收剂二氧化碳循环脱除方法,其特征在于:所述新鲜吸收剂为石灰石、白云石或其他CaO质量百分比高于20%的人工合成钙基吸收剂。

[0012] 所述的一种带蒸汽活化反应器的钙基吸收剂二氧化碳循环脱除方法,其特征在于:所述碳基燃料为煤、生物质、天然气、煤气、合成气中的一种。

[0013] 本发明原理如下:

CaO在碳酸化反应器内与烟气中CO₂发生碳酸化反应:CaO+CO₂→CaCO₃,从而烟气中CO₂被脱除,形成CaCO₃;脱除CO₂后烟气由碳酸化反应器顶部排出;来自碳酸化反应器的CaCO₃进入煅烧反应器并发生如下反应:CaCO₃→CaO+CO₂,该反应为吸热反应,所需热量来自煤、生物质或天然气等碳基燃料纯氧燃烧;CaCO₃分解与碳基燃料纯氧燃烧产物均为CO₂,故煅烧分解反应器出口为高浓度CO₂,可直接用于封存或其他用途;煅烧分解反应器所形成的CaO反应活性在高温煅烧及多次循环使用后活性会出现严重衰退,即其能捕获的CO₂质量下降,为维持其活性,将部分CaO送入蒸汽活化反应器,另一部分CaO直接回送至碳酸化反应器;CaO在蒸汽活化反应器中与蒸汽发生水合反应CaO+H₂O→Ca(OH)₂,有文献表明CaO在形成Ca(OH)₂过程中颗粒体积发生膨胀,可再生烧结的CaO孔隙结构;蒸汽活化反应中形成的Ca(OH)₂送入失水再生反应器,发生失水反应Ca(OH)₂→CaO+H₂O重新分解,形成具有发达孔隙结构的CaO吸收剂;再生CaO吸收剂回送至碳酸化反应器开始下一个循环。

[0014] 与现有技术相比,本发明的有益效果如下:

(1) 基于钙基吸收剂循环碳酸化-煅烧分解过程,利用CaO吸收剂碳酸化反应对烟气中CO₂进行分离脱除,随后利用CaCO₃煅烧分解反应完成CO₂富集,所得高浓度CO₂可直接封存或作他用;

(2) 使用蒸汽活化反应器对煅烧后失活CaO进行活性再生,通过水合-失水反应大幅再生吸收剂孔隙结构和反应表面,可显著维持钙基吸收剂活性,抑制吸收剂活性衰退,减少失活吸收剂排放及新鲜吸收剂补充量;

(3) 仅对部分失活钙基吸收剂进行蒸汽活化,降低蒸汽活化反应器负荷,同时降低蒸汽使用量和能耗;

(4) 使用换热器充分利用高温烟气与循环物料的热量,产生高温氧气、氮气与蒸汽,提高碳捕获过程的热经济性和能量利用效率。

附图说明

[0015] 图1是本发明所述一种带蒸汽活化反应器的钙基吸收剂二氧化碳循环脱除装置及方法示意图。

[0016] 图中:1. 新鲜吸收剂入口;2. 碳基燃料入口;3. 氧气入口;4. 排渣管;5. 流化床煅烧分解反应器;6. 第一旋风分离器;7. 循环物料换热器;8. 流化床蒸汽活化反应器;9. 流化

床失水再生反应器;10.第一返料器;11.烟气入口;12.流化床碳酸化反应器;13.第二旋风分离器;14.脱除CO₂后烟气排放管路;15.第二返料器;16.空气分离单元;17.CO₂换热器;18.CO₂富集烟气;19.空气;20.氮气;21.高温氮气;22.氧气;23.高温氧气;24.冷却水;25.蒸汽;26.蒸汽;27.氮气;28.蒸汽;29.蒸汽;30.固体物料溢流口;31.固体物料溢流口;32.循环固体物料入口;33.循环固体物料入口;34.烟气出口;35.烟气出口。

具体实施方式

[0017] 下面结合附图,对本发明的实现方式进行说明。

[0018] 本发明所述钙基吸收剂CO₂循环脱除装置包括流化床碳酸化反应器12、流化床煅烧分解反应器5、流化床蒸汽活化反应器8、流化床失水再生反应器9、第一旋风分离器6、第二旋风分离器13、第一返料器10、第二返料器15、循环物料换热器7、CO₂换热器17、空气分离单元16及各部分之间连接管道;

所述流化床碳酸化反应器12底部设烟气入口11,中下部设循环固体物料入口33,上部设烟气出口34;所述流化床煅烧分解反应器5底部设氧气入口3及排渣管4,中下部分别设新鲜吸收剂入口1、碳基燃料入口2及循环固体物料入口32,上部设烟气出口35;所述流化床蒸汽活化反应器8中上部设固体物料溢流口30;所述流化床失水再生反应器9中上部设固体物料溢流口31;

在与流化床煅烧分解反应器5上部烟气出口相接的烟气管路上,设第一旋风分离器6;第一旋风分离器6底部与循环物料换热器7相连;循环物料换热器7出口分为两条支管,一条支管与流化床蒸汽活化反应器8、流化床失水再生反应器9、第一返料器10依次连接,另一条支管与第一返料器10直接相连;第一返料器10与设于流化床碳酸化反应器12中下部的循环固体物料入口33相连;第一旋风分离器6顶部设CO₂排放管路;CO₂排放管路与CO₂换热器17相连;空气分离单元16分别设空气19入口、氮气20出口与氧气22出口;CO₂换热器17设两路冷却管道,管道内分别为来自空气分离单元16的氮气20与氧气22;循环物料换热器7设冷却水入口24与蒸汽出口25;

在与流化床碳酸化反应器12上部烟气出口相接的烟气管路上,设第二旋风分离器13;第二旋风分离器13底部通过连接第二返料器15接至流化床煅烧分解反应器5循环固体物料入口32;第二旋风分离器13顶部设烟气排放管路14,出口为脱除CO₂后烟气。

[0019] 实施例1

空气19送入空气分离单元16被分离为氮气20与氧气22;氮气20经CO₂换热器加热为高温氮气21送入流化床失水再生反应器9作为流化介质,同时为失水反应 $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ 供热;氧气22经CO₂换热器预热为高温氧气23送入流化床煅烧分解反应器5底部氧气入口3作为流化介质,同时为碳基燃料纯氧燃烧提供氧化剂;

流化床煅烧分解反应器5温度为800-1000℃,新鲜钙基吸收剂与碳基燃料分别送入反应器中下部新鲜吸收剂入口1和碳基燃料入口2,碳基燃料与高温氧气23发生燃烧反应为钙基吸收剂分解反应 $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ 供热;煅烧反应器内形成的高温CaO固体物料经第一旋风分离器6分离后在循环物料换热器7中冷却至400-500℃,随后CaO物料分为两部分,一部分经第一返料器10输送至流化床碳酸化反应器12中下部循环固体物料入口33,另一部分进入流化床蒸汽活化反应器8进行活化;废弃固体通过流化床煅烧分解反应器5底部排渣管4定

期排出；

循环物料换热器7换热管道进口为液态冷却水24,经换热后形成过热蒸汽25,蒸汽25分为蒸汽26、蒸汽28和蒸汽29,分别送往作为流化床蒸汽活化反应器8、第一返料器10、第二返料器15作为流化介质；

流化床蒸汽活化反应器温度为300-400℃,流化介质为蒸汽26;来自循环物料换热器7的一部分CaO在蒸汽活化反应器中与蒸汽发生水合反应,生成的固态Ca(OH)₂经固体物料溢流口30送入流化床失水再生反应器9内；

流化床失水再生反应器9温度为500-650℃,流化介质为高温氮气21,来自溢流口30的固态Ca(OH)₂在流化床失水再生反应器9中受热失水Ca(OH)₂→CaO+H₂O,形成的CaO吸收剂经固体物料溢流口31和第一返料器10回送至流化床碳酸化反应器中下部循环固体物料入口33；

流化床碳酸化反应器12温度为650-750℃,来自第一返料器10的CaO与烟气入口11进入的烟气中的CO₂发生碳酸化反应生成CaCO₃,随后气固混合物进入第二旋风分离器13;经第二旋风分离器13分离后固体颗粒经第二返料器15送至流化床煅烧分解反应器5,开始下一循环重复使用,脱除CO₂后烟气由第二分离器上部烟气管路14排出;第一旋风分离器6出口为碳基燃料纯氧燃烧及CaCO₃分解生成的高浓度CO₂富集烟气,经CO₂换热器17冷却降温后得到CO₂富集烟气18并排出,从而实现烟气中CO₂的脱除与富集。

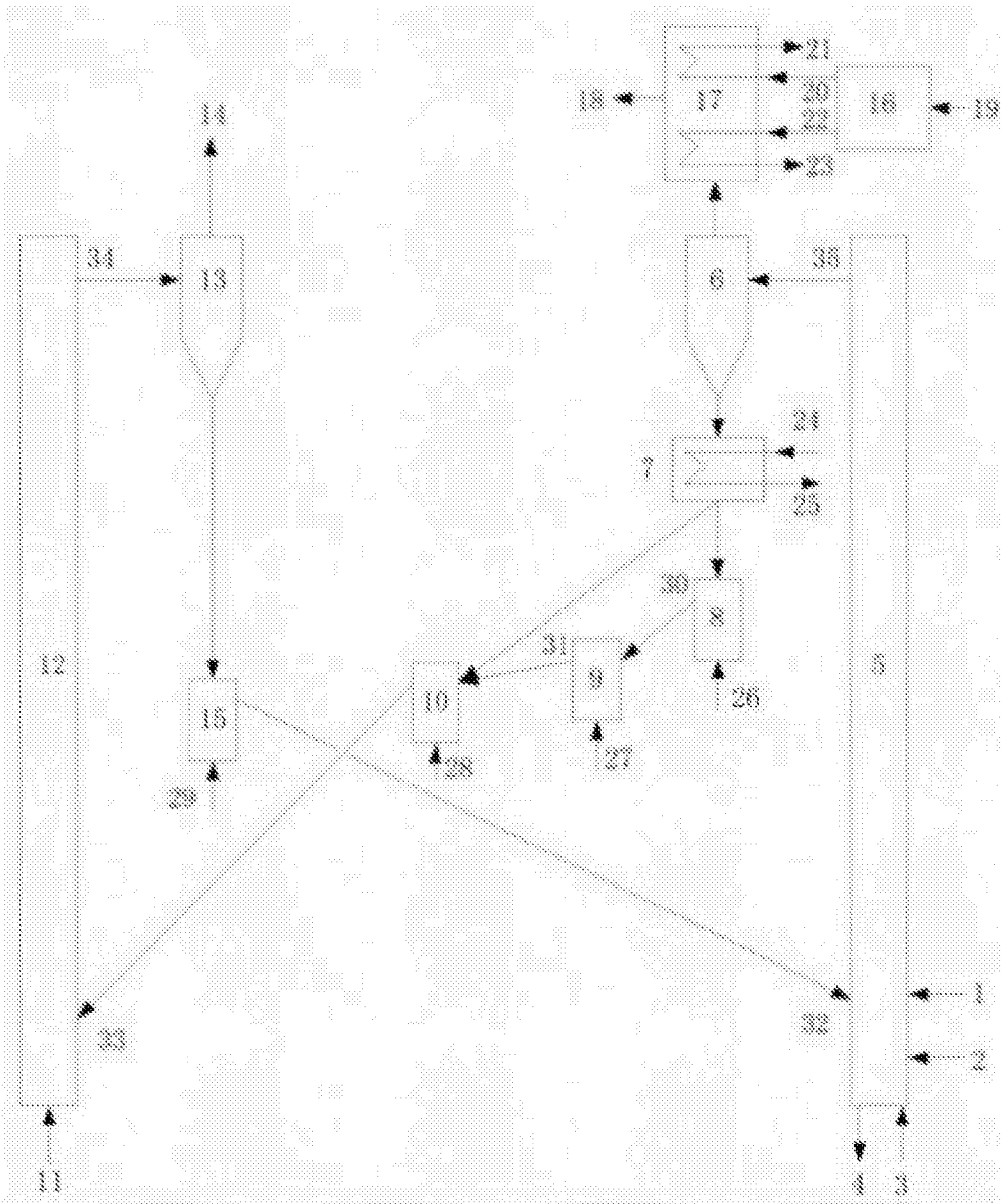


图1