



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106955569 B

(45)授权公告日 2019.10.01

(21)申请号 201710253257.1

B01D 53/79(2006.01)

(22)申请日 2017.04.18

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 103372365 A, 2013.10.30, 说明书第4-5、13段和附图.

申请公布号 CN 106955569 A

CN 101856579 A, 2010.10.13, 权利要求1, 说明书第5段和附图1.

(43)申请公布日 2017.07.18

CN 106196100 A, 2016.12.07, 说明书第19段.

(73)专利权人 长沙紫宸科技开发有限公司

地址 410205 湖南省长沙市高新开发区文轩路27号麓谷钰园D区3栋101号二楼

CN 205145954 U, 2016.04.13, 全文.

(72)发明人 尹小林

CN 102946974 A, 2013.02.27, 全文.

(74)专利代理机构 长沙楚为知识产权代理事务所(普通合伙) 43217

CN 105588094 A, 2016.05.18, 全文.

代理人 李大为

审查员 李凤喜

(51)Int.Cl.

B01D 53/62(2006.01)

B01D 53/96(2006.01)

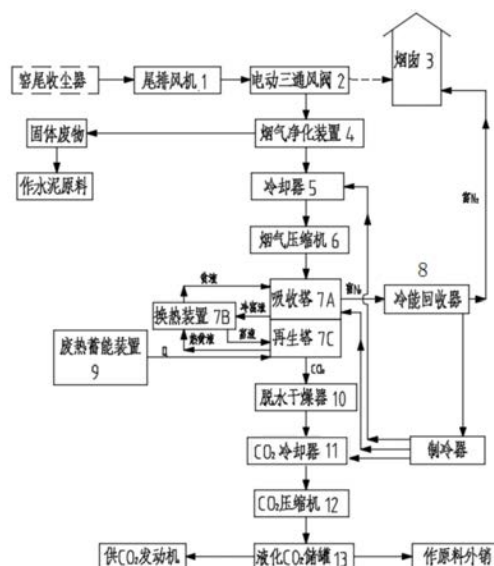
权利要求书2页 说明书10页 附图3页

(54)发明名称

一种水合物法连续捕集水泥窑烟气中CO₂的方法

(57)摘要

本发明提供一种水合物法连续捕集水泥窑烟气中CO₂的方法,该方法以水合物促进剂溶液为捕集剂、以水泥生产过程中大量产生的废弃余热为能源,采用含有丝网捕集床装置的CO₂吸收塔-再生塔单元,连续捕捉固化分离连续流动的烟气流中的CO₂,通过富集CO₂水合物,并连续分离排出富N₂气流,实现连续捕集;将捕集的CO₂水合物富液连续富集后转移至再生塔进行连续离释获得连续的CO₂气流,连续离释后的水合物贫液循环利用;离释的CO₂经过干燥、冷却、压缩后存储。该方法利用水泥生产线部分工艺设备和水泥生产过程中产生的废弃余热实现低成本、高效的连续捕集水泥窑炉烟气中CO₂,解决了水合物捕集CO₂工艺只能间隙性高压密闭捕集而不能连续捕集的技术难题。



1. 一种水合物法连续捕集水泥窑烟气中CO₂的方法,其特征在于,具体过程如下:

1) 连续捕集:将水泥窑烟气经尾排风机送入烟气管道后,经过电动三通风阀调整风向后,送入烟气净化装置进行净化,去除粉尘污染物后得到净化烟气流,净化烟气流经冷却器冷却、压缩装置压缩后泵入CO₂吸收塔-再生塔单元,在吸收塔中烟气经过冷能交换装置冷却后进入丝网捕获床装置被丝网捕获强制性改变烟气的运行轨迹和运行状态,与被雾化喷淋装置雾化成小液滴的水合物促进剂在丝网捕获床装置中产生大量的液膜和膜泡,在丝网成核诱导作用下快速捕集烟气中的CO₂形成CO₂水合物晶核,大量CO₂水合物晶核汇集形成第一水合物富液,实现CO₂与富N₂气体分离;释放的富N₂气体经冷能回收装置回收冷能后从烟囱排入大气,在形成CO₂水合物晶核过程中释放大量的热经冷能交换装置连续冷却以维持塔内的压力和温度;第一水合物富液经布气与排液装置汇集排出吸收塔;

2) 连续离释:第一水合物富液进入贫/富液换热装置进行预热后泵入再生塔第一室内,第一水合物富液被雾化成小颗粒后被热交换装置加热解集释放CO₂后汇集成第二水合物富液,第二水合物富液从再生塔第一室被泵入再生塔第二室后再次被雾化成小颗粒后被热交换装置加热解集释放CO₂后形成水合物贫液;水合物贫液进入贫/富液换热装置与第一水合物富液通过热交换进行冷却后再次泵入吸收塔进行循环使用;释放的CO₂经气液分离、丝网除雾后排出再生塔;

3) 连续收集:将释放的CO₂进行冷却、压缩后罐装储存;

所述热交换装置的热源来自废热蓄能装置,所述废热蓄能装置是将水泥生产线设备产生的不同温度的废弃余热或高温热能进行蓄能的装置,所述废弃余热或高温热能是指水泥生产过程中产生的300℃以上的废弃余热或高温热能、100℃~300℃废弃余热、现有水介质余热发电后的100℃~170℃废弃余热、高温设备150℃~500℃辐射或传导废热中的至少一种余热能源。

2. 根据权利要求1所述的一种水合物法连续捕集水泥窑烟气中CO₂的方法,其特征在于,所述步骤1)中,当出水泥厂窑尾收尘器的烟气粉尘含量高于20mg/nm³且存在重金属污染物时,水泥窑烟气在冷却前需经过预处理,所述预处理过程如下:将水泥窑烟气进行烟气净化,通过氧化净化剂雾化喷淋和净化液喷淋进行两次净化液气分离后,脱除烟气中的粉尘和重金属污染物,烟气净化所得固体废弃物作为水泥生产原料利用;净化液与固体废弃物分离后循环使用;净化后的烟气进入冷却程序。

3. 根据权利要求1所述的一种水合物法连续捕集水泥窑烟气中CO₂的方法,其特征在于,所述丝网捕获床装置内设置有水平、垂直、斜置中的两种以上组合的丝网结构。

4. 根据权利要求1所述的一种水合物法连续捕集水泥窑烟气中CO₂的方法,其特征在于,所述步骤1)中冷能回收装置回收的冷能用于净化后的烟气的冷却器冷却、冷能交换装置冷却和CO₂冷却器冷却循环使用。

5. 根据权利要求1所述的一种水合物法连续捕集水泥窑烟气中CO₂的方法,其特征在于,所述步骤2)中第一水合物富液在贫/富液换热装置中与水合物贫液进行热交换;

所述步骤2)中释放的CO₂经气液分离、丝网除雾后排出再生塔。

6. 根据权利要求1所述的一种水合物法连续捕集水泥窑烟气中CO₂的方法,其特征在于,所述步骤3)中释放的CO₂干燥后经回热器回收余热、冷却器冷却、压缩装置压缩罐装储存,回流器回收余热送入废热蓄能装置中循环蓄能。

7. 根据权利要求1所述的一种水合物法连续捕集水泥窑烟气中CO₂的方法,其特征在于,所述废热蓄能装置包括装置本体、流体蓄能机构、支吊架、逆止阀、调节阀、安全阀,所述流体蓄能机构通过支吊架固定在装置本体内的侧壁或顶板上,所述逆止阀设置在装置本体外与流体蓄能机构的进口相连接;所述调节阀和安全阀设置在流体蓄能机构的出口;所述流体蓄能机构为热交换器,热交换器内的工作介质为水或CO₂流体。

8. 根据权利要求1所述的一种水合物法连续捕集水泥窑烟气中CO₂的方法,其特征在于,所述的CO₂吸收塔-再生塔单元包括相互串联加并联设置的三套以上CO₂吸收塔-再生塔单元、相互并联设置的两套以上CO₂吸收塔-再生塔单元、相互串联设置的两套以上CO₂吸收塔-再生塔单元。

9. 根据权利要求1所述的一种水合物法连续捕集水泥窑烟气中CO₂的方法,其特征在于,所述的CO₂吸收塔-再生塔单元包括依次连接的CO₂吸收塔、贫/富液换热装置、CO₂再生塔;

所述CO₂吸收塔包括吸收塔壳体,所述吸收塔壳体内依次设置有气液分离装置、雾化喷液装置、丝网捕获床装置、冷能交换装置、布气与排液装置;所述吸收塔壳体顶部还设有N₂气体排出调压阀;所述N₂气体排出调压阀与N₂气体排出管道连接;所述吸收塔壳体底部出液口通过富液储液罐、富液泵与贫/富液换热装置的富液进口连通,所述贫/富液换热装置的富液出口与再生塔第一室的第一级雾化喷液装置连通;所述吸收塔壳体底部进气口与烟气进气管道增压泵连通;所述烟气进气管道增压泵与烟气进气管道连接;

所述CO₂再生塔包括再生塔壳体、再生塔第二室和再生塔第一室,所述再生塔第二室和再生塔第一室设置在再生塔壳体内;所述再生塔壳体内依次设置有丝网除雾装置、气液分离装置、第二级雾化喷液装置、第一级雾化喷液装置、热交换装置,再生塔壳体顶部还设有CO₂排气阀,所述热交换装置与热源连接;再生塔第一室底部通过循环液储液罐和循环泵与再生塔第二室的第二级雾化喷液装置连通,再生塔第二室底部通过贫液储罐及贫液泵与贫/富液换热装置的贫液进口连通,所述贫/富液换热装置的贫液出口与雾化喷液装置连通;所述CO₂排气阀与收集管道连接。

一种水合物法连续捕集水泥窑烟气中CO₂的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及环保低碳技术领域,具体涉及一种水合物法连续捕集水泥窑烟气中CO₂的方法。

背景技术

[0002] 气候变化已成为影响人类生存和发展的重大问题之一,而工业排放的二氧化碳被认为是导致气候变暖的主要原因。我国作为世界上最大的发展中国家,以煤炭为主的一次能源和以火力发电为主的二次能源作为能源结构。随着经济总量的迅速增长,一次能源和二次能源的CO₂排放具有增长快、总量大的特点,而当前碳减排和应对气候变化的CCS或CCUS技术的高投资、高捕集成本的运气经济性成为了推广应用的严重障碍。现有的CCS或CCUS技术的研究及示范应用主要集中在必须分离去除高浓度CO₂的煤化工、合成气与煤电领域,而煤电领域集中在以IGCC煤气化、燃气-蒸汽联合循环发电(IGCC)技术的应用中。

[0003] 由于目前最大的CO₂排放点源主要是以煤为原料的电厂,在CO₂捕集技术领域或CCS技术方面将CO₂的捕获技术方法及系统称之为燃烧前捕集、燃烧中捕集和燃烧后捕集。

[0004] (1) 燃烧前捕集:主要是以IGCC煤气化、燃气-蒸汽联合循环发电(IGCC)技术为基础,先将煤气化,得到CO和H₂,再经过水蒸气变换,CO转为CO₂,然后通过分离或CO₂捕获技术,分别得到高浓度的H₂和CO₂,H₂可以燃烧发电或作为无碳能源输出。IGCC技术中实施CO₂的捕集将使能源消耗增加10~40%,吨CO₂捕集成本达20~50美元,其中CO₂捕集液再生能源约占60%。

[0005] (2) 燃烧中捕集:又称富氧燃烧捕集技术,先经利用空分系统,将空气中所含大量的氮气除去,得到高纯度的O₂,然后将高浓度O₂引入燃烧系统,利于CO₂的进一步捕获和处理,或以纯氧作为助燃剂,同时在燃烧过程中对锅炉内加压,使得燃烧后烟气中的主要成分为CO₂和水,分离水后,这样烟气中高浓度的CO₂气体可以直接进行压缩捕捉。富氧燃烧捕集技术除投资高、运行成本高外,增加能源消耗20~50%,吨CO₂捕集成本达50~90美元。

[0006] (3) 燃烧后捕集:指直接对电厂燃烧后的烟气实施CO₂的分离和捕集,捕集装置位于电厂烟气排放下游,可分为化学吸收法、物理吸附法、膜分离法、化学链分离法等。由于电厂排放的CO₂浓度低、压力小,导致能耗及成本过大,尚不适宜大规模推广。

[0007] 目前,CO₂捕集即CO₂的分离和提纯过程,已实现工业化的方法,具体包括溶剂吸收法、变压吸附法、膜分离技术和低温分馏分离法等,这些方法大多能采用的是间隙式捕集。其中膜分离技术是借助混合气体中各组分在膜中渗透速率的不同而获得分离的方法,目前用于分离CO₂的膜材料主要有醋酸纤维素、聚砜、聚碳酸酯等聚合物。对于大规模的CO₂捕集系统,膜法在成本上及可靠性要求上还有较大的差距。变压吸附法(PSA)的基本原理是利用吸附剂对不同气体的吸附量随压力的变化而不同,该技术具有工艺过程相对简单,能耗较低,能够从合成氨变换气中脱除和回收CO₂。其中的低温分馏分离法是在低温下将气体中各种组分按照工艺和要求冷凝下来,然后用蒸馏法将其中各类物质按照蒸发温度的不同逐一加以分离。该方法适用于天然气中CO₂、H₂S含量较高,以及在使用CO₂进行3次采油时,采出气中

CO₂含量和流量出现较大波动等情形,工艺设备投资费用较大,能耗较高。溶剂吸收法包括化学吸收法、物理吸收法和物理化学吸收法,已经被证实是目前所有CO₂吸收方法当中技术最成熟、应用最广泛,而且具有适合进行大规模CO₂捕捉潜力的技术方案。但捕获工艺复杂,投资大,易产生二次污染且有些溶剂具有毒性,溶剂需要再生需消耗大量能源,捕集成本高。开发有别于传统方法的全新、高效且经济实用的分离技术尤显重要,水合物法即是一种新兴的分离CO₂技术。

[0008] 在CO₂捕集的新兴技术研究中,间隙式工艺流程水合物法捕集CO₂方法在煤电、煤化工行业CO₂的捕集研究成果引起了关注。其中代表最先进水平的为中国专利申请号201610462203.1提供了一种快速制备CO₂水合物的技术,通过以下技术方案实现:将氨基酸作为CO₂水合物促进剂,将水和氨基酸均匀混合后得到氨基酸水溶液;将氨基酸水溶液注入高压反应釜内;向高压反应釜内通入高压CO₂气体进行反应,得到高储气密度的固态CO₂水合物。该水合物法无传统的化学吸附法或物理化学吸附法造成的严重二次污染,但仍存在下列问题:需在密闭的高压反应釜中高压搅拌下反应数小时,且水合物形成的反应时间仍过长;需在密闭的高压容器中电磁搅拌下进行水合反应,不能实现连续吸收烟气流中的CO₂;生产的CO₂压缩成液态的能耗偏大,分离容量不足。现有的水合物法对于低浓度的烟气(一般工业窑炉烟气)或者IGCC合成气分离捕集CO₂的效率不高,因此,科技工作者提出的水合物法实施工艺都是水合物法结合其它方法,如水合物法结合膜分离法、水合物法结合化学吸附法的联合工艺。鉴于当前的实际技术状况,为推动CCS技术,迫切需要一种可应用于一般工业窑炉大流量烟气连续分离CO₂的水合促进剂及相适应的应用方法。

[0009] 至今,在世界范围内的水泥生产领域虽有强调水泥企业的低碳减排问题,但尚未见任何具体的二氧化碳捕集、封闭和应用的研究或实践报道。而我国的水泥实际产能已逾35亿吨,干法回转窑生产线达1700多条。水泥生产企业为公认的高耗能高污染企业,是二氧化碳的主要排放源之一,不仅一次能源(煤)和二次能源(电)消耗大,且有大量的废弃余热和废气污染物排放,烟气环保达标排放时其排放的废气中污染物成份大多波动在CO₂12~29%、SO₂80~200mg/nm³、NO_x100~400mg/nm³、粉尘10~30mg/nm³,且含有少量碳氢化合物、氟氯化合物和重金属,水泥生产因其工艺过程特性其窑炉烟气成分及性质与煤化工合成气、天然气、煤电烟气乃至IGCC气有显著的差异。水泥生产的CO₂排放可分为原料碳酸盐的分解和燃料的燃烧产生的CO₂的直接排放、及生产工艺过程消耗的外部电力等产生的间接排放。据中国建筑材料科学研究总院对我国水泥工业CO₂排放分析,我国水泥生产过程原料分解、燃料燃烧和电力消耗的CO₂排放量分别占水泥生产总排放量的59%、26%、12%,综合CO₂排放系数为0.8045t/t,水泥行业CO₂排放因子干法水泥为0.867t/t。我国水泥产能逾35亿吨,由此推断我国水泥工业的CO₂年排放量达30亿吨。可见,我国水泥企业实施CO₂减排更凸显紧迫性和必要性,但因尚缺失针对水泥窑烟气具体的CO₂捕集技术的研究开发,加之现有CO₂捕集技术应用的高成本问题已经远远超出水泥企业可承受的能力极限,且水泥生产因其工艺过程特性其窑炉烟气成分及流体性质与煤化工合成气、天然气、煤电烟气乃至IGCC气有显著的差异,对于本身价低(水泥价格低)利薄的水泥行业,至今尚未见任何水泥窑烟气中CO₂捕集和应用技术的具体研究和实践报道。

[0010] CN201110387163.6公开一种烟道气CO₂的回收工艺,包括下述步骤:烟道气首先从底部进入洗涤塔进行洗涤,洗涤后的污水进入封闭冷却循环系统,洗涤后的烟道气经压缩

机加压后进入吸收塔,烟道气中的 CO_2 溶解在MEA溶液中;得到的 CO_2 富液送去第一换热器与从再生塔来的再生气换热,然后再进入第二换热器与来自再生塔的贫液换热后,进入再生塔喷淋进行 CO_2 解吸;得到的再生气经第一换热器送入第一冷却器进行气液分离器,得到纯净的 CO_2 ,送出界区;所述的本工艺增加的封闭冷却循环系统包括冷水池、热水池、凉水塔、热水泵和冷水泵。该工艺该MEA化学吸附工艺方法客观上二次污染大、能耗高,不适用水泥生产过程中烟气 CO_2 捕集,具有一定的局限性。

[0011] 为促进水泥企业节能减排,水泥企业虽政策性地要求建设了废气余热锅炉发电系统,但由于现应用的窑头及窑尾的水介质余热锅炉的特点一般只能利用其中 300°C 以上的废气余热,大量的 $80^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ 的废气余热不能利用而直接排空造成热污染,同时,还有大量的其他高温设备辐射余热如水泥生产的主要设备—回转窑胴体的高温热辐射污染,回转窑的高温段胴体温度高达 $300^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$,低温段胴体温度也达 $150^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$,这些水泥生产中的高温设备现有的余热锅炉不能直接用来产生高温高压水蒸汽。

[0012] CN201310278125.6公开了一种水泥窑余热发电辅助二氧化碳捕集的系统装置,通过窑头锅炉设有的废热送气管和低压蒸汽管将水泥窑余热发电和乙醇胺 CO_2 吸收两个系统连接起来,构成余热发电辅助 CO_2 捕集装置。窑尾与窑头两个锅炉的高温蒸汽管并联接至汽轮机,汽轮机的乏汽管接至凝汽器,凝结水通过水泵返回窑尾和窑头锅炉再循环。吸收塔底部设有第一溶液泵接于换热器低温侧的进口,出口与解析塔连接。解析塔顶部设有冷凝器将含有 CO_2 的吸收溶液解析。解析塔底部设有再沸器,利用从窑头锅炉的低压蒸汽对塔中的溶液进行再热。该装置采用锅炉回收余热作为能源对水泥窑废气中 CO_2 的捕集,大量的高温高压余热没有很好的利用,节能程度不高,具有一定的局限性。

[0013] 综上所述,迫切需要一种全新的无二次污染、且可利用水泥生产过程中大量产生的废弃余热、并可连续捕集水泥窑大流量烟气中的 CO_2 的装备系统。

发明内容

[0014] 针对现有技术的不足,本发明有必要提供一种水合物法连续捕集水泥窑烟气中 CO_2 的方法,以水泥生产线工艺过程及工艺装备为基础,利用水泥生产过程中的大量废弃余热作为热交换能源,采用水合物促进剂连续捕集水泥窑的烟气中 CO_2 ,同时净化烟气,实现高效且自耗能低、投资低、运行成本低的效果。

[0015] 一方面,本发明的目的在于提供一种水合物法连续捕集水泥窑烟气中 CO_2 的方法,具体过程如下:

[0016] 1) 连续捕集:将水泥窑烟气经尾排风机送入烟气管道后,经过电动三通风阀调整风向、冷却器冷却、压缩装置压缩后泵入 CO_2 吸收塔-再生塔单元,在吸收塔中烟气经过冷能交换装置冷却后进入丝网捕获床装置被丝网捕获强制性改变烟气的运行轨迹和运行状态,与被雾化喷淋装置雾化成小液滴的水合物促进剂在丝网捕获床装置中产生大量的液膜和膜泡,在丝网成核诱导作用下快速捕集烟气中的 CO_2 形成 CO_2 水合物晶核,大量 CO_2 水合物晶核汇集形成第一水合物富液,实现 CO_2 与富 N_2 气体分离;释放的富 N_2 气体经冷能回收装置回收冷能后从烟囱排入大气,在形成 CO_2 水合物晶核过程中释放大量的热经冷能交换装置连续冷却以维持塔内的压力和温度;第一水合物富液经布气与排液装置汇集排出吸收塔;

[0017] 2) 连续离释:第一水合物富液通过热交换进行预热后泵入再生塔第一室内,第一

水合物富液被雾化成小颗粒后被热交换装置加热解集释放CO₂后汇集成第二水合物富液，第二水合物富液从再生塔第一室被泵入再生塔第二室后再次被雾化成小颗粒后被热交换装置加热解集释放CO₂后形成水合物贫液；水合物贫液通过热交换进行冷却后再次泵入吸收塔进行循环使用；释放的CO₂经气液分离、丝网除雾后排出再生塔；

[0018] 3) 连续收集：将释放的CO₂进行冷却、压缩后罐装储存；

[0019] 所述热交换装置的热源来自废热蓄能装置，所述废热蓄能装置是将水泥生产线设备产生的不同温度的废弃余热或高温热能进行蓄能的装置。

[0020] 进一步地，本发明的目的在于提供一种水合物法连续捕集水泥窑烟气中CO₂的方法，其中，所述步骤1) 中，当出水泥厂窑尾收尘器的烟气粉尘含量高于20mg/nm³且存在重金属污染物时，水泥窑烟气在冷却前需经过预处理，所述预处理过程如下：将水泥窑烟气进行烟气净化，通过氧化净化剂雾化喷淋和净化液喷淋进行两次净化液气分离后，脱除烟气中的粉尘和重金属污染物，烟气净化所得固体废弃物作为水泥生产原料利用；净化液与固体废弃物分离后循环使用；净化后的烟气进入冷却程序。更进一步地，所述氧化净化剂雾化喷淋和净化液喷淋采用泡沫法或膜泡聚尘法进行净化。泡沫法或膜泡聚尘法处理可以参照现有的气体处理方法，例如CN201610192456.1公开的泡沫法处理硫废气的方法、CN201410427745.6公开的膜聚尘脱硫法等等。

[0021] 进一步地，本发明的目的在于提供一种水合物法连续捕集水泥窑烟气中CO₂的方法，其中，烟气净化采取的装置为烟气净化装置，烟气净化装置包括氧化净化和水气分离主体装置、氧化净化剂雾化喷淋装置、净化液循环喷淋装置、污水净化分离装置，所述氧化净化剂雾化喷淋装置与氧化净化和水气分离主体装置顶部相连通，所述净化液循环喷淋装置与氧化净化和水气分离主体装置中部相连通；所述污水净化分离装置与氧化净化和水气分离主体装置的底部相连通，所述污水净化分离装置的净化污水出口与净化液循环喷淋装置的净化污水进口连通，所述污水净化分离装置的固体出口与外接的固体收集装置连接。

[0022] 烟气净化是采用氧化法等将烟气中的SO₂、NO₂、氯化物、氟化物、碳氢化合物、重金属及粉尘污染物氧化转化为硫酸盐、硝酸盐、氟盐、氯盐等固体物脱除，脱污产生的固体废弃物从氧化净化器的底部排出作为水泥生产或化工原料资源化利用，烟气净化后经冷却器冷却和压缩机压缩连续送入CO₂吸收塔-再生塔单元，经以系统余热为能源的由CO₂吸收塔、贫/富液换热装置、CO₂再生塔组成的CO₂吸收塔-再生塔单元连续捕集CO₂。

[0023] 进一步地，本发明的目的在于提供一种水合物法连续捕集水泥窑烟气中CO₂的方法，其中，所述丝网捕获床装置内设置有水平、垂直、斜置中的两种以上组合的丝网结构。

[0024] 进一步地，本发明的目的在于提供一种水合物法连续捕集水泥窑烟气中CO₂的方法，其中，所述步骤1) 中水合物促进剂为含氨基酸盐、烷基溴化铵及表面活性剂等复合物的CO₂水合剂。

[0025] 更进一步地，本发明的目的在于提供一种水合物法连续捕集水泥窑烟气中CO₂的方法，其中，所述步骤1) 中冷能回收装置回收的冷能用于净化后的烟气的冷却器冷却、冷能交换装置冷却和CO₂冷却器冷却循环使用。

[0026] 进一步地，本发明的目的在于提供一种水合物法连续捕集水泥窑烟气中CO₂的方法，其中，所述步骤2) 中第一水合物富液在贫/富液换热装置中与水合物贫液进行热交换。

[0027] 所述步骤2) 中释放的CO₂经气液分离、丝网除雾后排出再生塔。

[0028] 进一步地,本发明的目的在于提供一种水合物法连续捕集水泥窑烟气中CO₂的方法,其中,所述步骤3)中释放的CO₂干燥后经CO₂冷却器冷却、压缩机压缩罐装储存。

[0029] 进一步地,本发明的目的在于提供一种水合物法连续捕集水泥窑烟气中CO₂的方法,其中,所述步骤3)中释放的CO₂干燥后经回热器回收余热、CO₂冷却器冷却、压缩装置压缩罐装储存,回流器回收余热送入废热蓄能装置中循环蓄能。

[0030] 上述的废热蓄能装置是将水泥生产线设备产生的不同温度的废弃余热或高温热能进行蓄能的装置。所述废热蓄能装置可以是以捕集的CO₂为工质,将捕集的CO₂存储在液态CO₂储罐中,通过高压泵出罐中的低压液态CO₂流体,低压液态CO₂流体直接吸收水泥生产线设备产生的不同温度的废弃余热或高温热能蓄能转化为不同温度、不同压力、不同能量密度的超临界CO₂流体的装置。

[0031] 进一步地,本发明的目的在于提供一种水合物法连续捕集水泥窑烟气中CO₂的方法,所述废弃余热或高温热能是指水泥生产过程中产生的300℃以上的废弃余热或高温热能、100℃~300℃废弃余热、现有水介质余热发电后的100℃~170℃废弃余热、高温设备150℃~500℃辐射或传导废热中的至少一种余热能源,具体可以表现为水泥生产过程中产生的窑头罩产生的100~500℃的熟料冷却废弃余热、篦冷机产生的100~500℃的熟料冷却废弃余热、窑头罩内800℃~1500℃的辐射热、篦冷机内300℃~1500℃的辐射热、回转窑胴体高温段300℃~500℃、回转窑胴体低温段150℃~300℃的传导与辐射热、下料管内850~950的辐射热、头排收尘器内150~180的废弃余热、窑尾烟室内800~1200℃的传导与辐射热、预热器排放烟道中80℃~380℃的废弃余热及现有水介质余热锅炉发电后排放的80℃~170℃废弃余热等中的至少一种余热能源。

[0032] 进一步地,本发明的目的在于提供一种水合物法连续捕集水泥窑烟气中CO₂的方法,所述废热蓄能装置包括装置本体、流体蓄能机构、支吊架、逆止阀、调节阀、安全阀,所述流体蓄能机构通过支吊架固定在装置本体侧壁或顶板上,所述逆止阀设置在装置本体外与流体蓄能机构的进口相连接;所述调节阀和安全阀设置在流体蓄能机构的出口;所述流体蓄能机构为热交换器,热交换器内的工作介质为水或CO₂等适合热交换的流体。所述热交换器可以是耐热的箱式、板式或盘式空心管热交换器。所述装置本体可以是窑头罩、篦冷机、回转窑胴体、窑尾烟室、下料管、头排收尘器、预热器等等所有水泥厂内的发热装置。

[0033] 进一步地,本发明的目的在于提供一种水合物法连续捕集水泥窑烟气中CO₂的方法,其中,所述的CO₂吸收塔-再生塔单元包括相互串联加并联设置的三套以上CO₂吸收塔-再生塔单元。

[0034] 进一步地,本发明的目的在于提供一种水合物法连续捕集水泥窑烟气中CO₂的方法,所述的CO₂吸收塔-再生塔单元包括相互并联设置的两套以上CO₂吸收塔-再生塔单元。

[0035] 进一步地,本发明的目的在于提供一种水合物法连续捕集水泥窑烟气中CO₂的方法,所述的CO₂吸收塔-再生塔单元包括相互串联设置的两套以上CO₂吸收塔-再生塔单元。

[0036] 进一步地,本发明的目的在于提供一种水合物法连续捕集水泥窑烟气中CO₂的方法,其中,所述水泥窑烟气同时进入多个CO₂吸收塔-再生塔单元进行捕集,以达到快速捕集的效果。为实现这一过程,可以是CO₂吸收塔-再生塔单元并联使用。

[0037] 为了更纯更快地实现,可以是CO₂吸收塔-再生塔单元并联+串联使用。

[0038] 进一步地,本发明的目的在于提供一种水合物法连续捕集水泥窑烟气中CO₂的方

法,其中,所述的CO₂吸收塔-再生塔单元包括依次连接的CO₂吸收塔、贫/富液换热装置、CO₂再生塔;

[0039] 所述CO₂吸收塔包括吸收塔壳体,所述吸收塔壳体内依次设置有气液分离装置、雾化喷液装置、丝网捕获床装置、冷能交换装置、布气与排液装置;所述吸收塔壳体顶部还设有N₂气体排出调压阀;所述N₂气体排出调压阀与N₂气体排出管道连接;所述吸收塔壳体底部出液口通过富液储液罐、富液泵与贫/富液换热装置的富液进口连通,所述贫/富液换热装置的富液出口与再生塔第一室的第一级雾化喷液装置连通;所述吸收塔壳体底部进气口与烟气进气管道增压泵连通;所述烟气进气管道增压泵与烟气进气管道连接;

[0040] 所述CO₂再生塔包括再生塔壳体、再生塔第二室和再生塔第一室,所述再生塔第二室和再生塔第一室设置在再生塔壳体内;所述再生塔壳体内依次设置有丝网除雾装置、气液分离装置、第二级雾化喷液装置、第一级雾化喷液装置、热交换装置,再生塔壳体顶部还设有CO₂排气阀,所述热交换装置与热源连接;再生塔第一室底部通过循环液储液罐和循环泵与再生塔第二室的第二级雾化喷液装置连通,再生塔第二室底部通过贫液储罐及贫液泵与贫/富液换热装置的贫液进口连通,所述贫/富液换热装置的贫液出口与雾化喷液装置连通;所述CO₂排气阀与收集管道连接。

[0041] 相比现有技术,本发明技术方案的有益效果如下:

[0042] 1) 本发明提供的水合物法连续捕集水泥窑烟气中CO₂的方法,采用水泥生产过程中的现有工艺和装备系统,结合部分水泥生产线工艺装备一尾排风机及70余米高烟囱,且利用水泥生产过程中大量产生的废弃余热为能源,选用能适应水泥窑烟气含SO₂、NO_x等有害成份的CO₂水合物促进剂,以低压水合物法连续捕集烟气中的CO₂,能够高效回收CO₂和热能量,具有较高的热效率,有效存储并利用富余的能量,实现能量的灵活调节利用,解决目前二氧化碳捕集过程中能源消耗大的难题。

[0043] 2) 结合了水泥生产线工艺装备特点,创造性的开发了一种无二次污染的水合物法水泥窑烟气CO₂连续捕集方法,通过设计连续捕集、连续离释、水合物促进剂循环使用、能源循环利用,解决了水合物捕集CO₂工艺只能间隙性高压密闭捕集(且需搅拌)而不能连续捕集的技术难题,解决目前捕获过程中能耗和二次污染的问题,且工艺方法简单,投资较小,具有工业实用性。

[0044] 3) 利用水泥生产线废弃的大量余热作为CO₂离释时加热的能源,并充分利用了工艺过程的冷能与热能循环,且利用了水泥生产过程中现有的正常运行的设备设施如窑尾风机、70余高的烟囱等,以其正常的动力消耗作为主要动力,使得水泥窑烟气CO₂捕集整个系统新增能耗极低,运营成本低,具有经济性,突破了现有CCS技术系统包括IGCC系统中CO₂捕集的高投资、高能耗、高成本的瓶颈。

[0045] 4) 采用丝网将二氧化碳气体和雾化的小液滴的运行轨迹和运行状态变化,形成大量复杂的液膜和膜泡,使得水合物促进剂的比表面积增大与烟气流中的二氧化碳充分接触,实现高效捕集,采用冷能交换装置连续移除适合反应释放的大量化合热使得吸收塔内的压力和温度维持平衡,实现整个连续捕获过程高效持续进行,解决目前在捕集过程中能耗和持续问题。

[0046] 5) 本发明的方法,净化过程也采用雾化喷淋,且净化液循环喷淋,经过两次喷淋净化,使得烟气净化度明显提升,同时净化的副产物可循环利用;采用的系统实现水泥生产线

烟气洁净化排放,可实施水泥生产线烟气洁净化排放,仍掉水泥企业高污染的帽子,可大幅减少水泥生产过程中对环境造成的废气、废水、废热和粉尘污染,实现水泥企业的有效减排和低碳生产。

[0047] 6) 本发明的设备系统的废热蓄能装置采用生产设备中原有的装置进行改进,可大幅降低生产改进成本,且能有效利用生产过程中的各类高温余热,实现有效利用水泥生产过程中的各类废热和辐射热,减少工作环境的强烈热辐射带来的污染,实现热能循环利用,捕集的CO₂生产自用或外销。

附图说明

[0048] 图1为实现实施例1所述的水合物法连续捕集水泥窑烟气中CO₂的方法的装备系统的结构示意图。

[0049] 图2为实现实施例1所述的水合物法连续捕集水泥窑烟气中CO₂的方法的CO₂吸收塔-再生塔单元的结构示意图。

[0050] 图3为实现实施例1所述的水合物法连续捕集水泥窑烟气中CO₂的方法的废热蓄能装置的结构示意图。

具体实施方式

[0051] 下面以具体实施例对本发明作进一步的说明,但本发明不受下述实施例的限定。本领域技术人员可以借鉴本文内容,适当改进工艺参数实现。特别需要指出的是,所有类似的替换和改动对本领域技术人员来说是显而易见的,它们都被视为包括在本发明。本发明的方法及应用已经通过较佳实施例进行了描述,相关人员明显能在不脱离本发明内容、精神和范围内对本文所述的方法和应用进行改动或适当变更与组合,来实现和应用本发明技术。

[0052] 本发明提供一种水合物法连续捕集水泥窑烟气中CO₂的方法,利用水泥生产线部分工艺设备、及利用水泥生产过程中产生的废弃余热为能源的低成本、高效的连续捕集水泥窑炉烟气中CO₂的方法。该方法以水合物促进剂溶液为捕集剂、采用含有丝网捕集床装置的CO₂吸收塔-再生塔单元,连续捕捉固化分离连续流动的烟气流中的CO₂,通过富集CO₂水合物,并连续分离排出富N₂气流,实现连续捕集;将捕集的CO₂水合物富液连续富集后转移至再生塔进行连续离释获得连续的CO₂气流,连续离释后的水合物贫液(即水合物促进剂溶液)循环利用;离释的CO₂经过冷却、压缩后存储。

[0053] 实施例1

[0054] 如图1~3所示,窑尾除尘器相连的尾排风机1将烟气连续送入烟气管道,电动三通风阀2设置于窑尾除尘器相连的尾排风机1和烟囱3之间的烟气管道上,烟气经电动三通风阀2的第一排气口进入烟气净化装置4,从烟气净化装置4中分离出的净化烟气进入冷却器5进行冷却,再进入烟气压缩机6进行压缩,压缩的净化烟气进入CO₂吸收塔-再生塔单元,净化的烟气在CO₂吸收再生单元的CO₂吸收塔7A中,自吸收塔7A底部的布气与排液装置7A6入口向上流经冷能交换装置7A5交换冷却、丝网捕获床装置7A4进行捕获、雾化喷液装置7A3雾化喷淋、气液分离装置7A2分离气体,净化烟气流与雾化喷淋的水合物促进剂逆向交流在丝网捕获床装置7A4中进行水合反应生成二氧化碳水合物,未被捕集的余量烟气成份继续

向上经吸收塔内上部的气液分离装置7A2分离后,液体沿吸收塔内壁向下,气体经吸收塔顶部的N₂气体排出调压阀7A9连续排出,连续排出的富N₂气流经冷能回收装置8回收冷能后流向烟囱3,利用烟囱3的负压抽吸排空,回收的冷能供应冷却器5、冷能交换装置7A5 和CO₂冷却器11;经调节吸收塔顶部的富N₂气流排气装置的N₂气体排出调压阀7A9和下部热交换装置的管道增压泵7A601、及底部水合物流体排出装置的排液节流阀7A602,冷能交换装置7A5吸附热能,控制吸收塔7A内的压力为0.1~1.5Mpa、温度1℃~20℃;吸收塔壳体上部还设有温度感应器7A8检测温度。第一水合物富液经吸收塔壳体7A1下部出液口通过富液储液罐7A701、富液泵7A7与贫/富液换热装置7B的富液进口进入再生塔壳体7C1内的再生塔第一室的第一级雾化喷液装置7C5;经雾化喷液,在热交换装置7C6的加热解集作用下释放大部分CO₂,第二水合物富液经再生塔第一室下部、循环液储液罐7C701、循环泵7C7 进入再生塔第二室的第二级雾化喷液装置7C4第二次雾化喷淋,再次在热交换装置7C6的加热解集作用下释放残余的CO₂,留下水合物贫液;水合物贫液经再生塔第二室下部、贫液储罐7C801和贫液泵7C8与贫/富液换热装置7B中的第二水合物富液进行热交换,水合物贫液热交换后与雾化喷液装置7A3再次循环反应;释放的CO₂经气液分离装置7C3、丝网除雾装置7C2、CO₂排气阀7C10进入收集管道。CO₂排出管道中的CO₂进入脱水干燥器10干燥后,与CO₂冷却器11热交换冷凝,最后经CO₂压缩机12压缩进入液化CO₂储罐13存储,供民用如制干冰、药剂浸取、化工合成等,或供CO₂发动机或CO₂发电机组做工作介质。具体捕集过程如下:

[0055] 烟气净化:当出水泥厂窑尾收尘器的烟气粉尘含量高于20mg/nm³且存在重金属污染物时,水泥窑烟气在冷却前需经过预处理,窑尾除尘器相连的尾排风机将烟气连续送入烟气管道,烟气经电动三通风阀的第一排气口进入烟气净化装置,在烟气净化装置采用泡沫法或膜泡聚尘法脱除烟气中的粉尘和重金属污染物,烟气净化装置气体出口排出净化烟气流,烟气净化装置底部排出的固体废弃物作为水泥生产原料利用;

[0056] 具体净化过程为:烟气从烟气净化装置底部进入,烟气通过氧化净化剂雾化喷淋和净化液喷淋进行两次净化液气分离后,脱除烟气中的所含SO₂、NO_x、氯化物、氟化物、碳氢化合物、重金属及粉尘污染物,以氧化法将水泥窑炉烟气中所含的SO₂、NO_x、氯化物、氟化物、碳氢化合物、重金属氧化固化为硫酸盐、硝酸盐、氟盐、氯盐等固体废弃物,由污水净化分离装置将分离出烟气净化产生的固体废弃物排出,将净化的污水转至净化液循环喷淋装置循环使用,有效实现将处理烟气的废弃物包括固体废弃物和净化的污水进行处理、分离和循环利用,保护环境同时,节省能源;含N₂、CO₂和O₂的混合净化烟气从净化气出口送至冷却器进行冷却,再进入烟气压缩机进行压缩,压缩的净化烟气进入CO₂吸收塔-再生塔单元,进行CO₂的分离吸附、富集。

[0057] 连续捕集:净化的烟气在CO₂吸收塔-再生塔单元的CO₂吸收塔中,在吸收塔内烟气经过冷能交换装置冷却后进入丝网捕获床装置被水平和/或垂直和/或斜置的丝网结构进行丝网捕获强制性改变烟气的运行轨迹和运行状态;一方面,与被雾化喷淋装置雾化成小液滴的水合物促进剂在丝网捕获床装置中产生大量的液膜和膜泡,二者充分接触反应后形成第一水合物富液后与富N₂气体分离;另一方面,在大面积的丝网的丝网成核诱导作用下快速形成无数的 CO₂水合物晶核,CO₂水合物晶核捕捉烟气中的CO₂,分离出富N₂气体;在充分接触反应过程中释放大量的化合热通过冷能交换装置连续冷却,达到维持塔内的压力和温度,压力为 0.1~1.5Mpa、温度1℃~20℃的效果;连续形成的CO₂水合物汇集成液流沿塔

壁再次汇集形成第一水合物富液；第一水合物富液经布气与排液装置与进入的烟气再次反应后汇集排出吸收塔；释放的富 N_2 气体经冷能回收装置回收冷能后，利用烟囱的负压排入大气，冷能回收装置回收的冷能用于净化后的烟气的冷却器冷却或冷能交换装置冷却或 CO_2 冷却器冷却循环使用。

[0058] 连续离释：将第一水合物富液通过在贫/富液换热装置热交换进行预热后泵入再生塔第一室内，第一水合物富液被雾化成小颗粒后被热交换装置加热解集释放 CO_2 后汇集形成第二水合物富液，第二水合物富液从再生塔第一室被泵入再生塔第二室后再次被雾化成小颗粒后被热交换装置加热解集释放 CO_2 后形成水合物贫液；水合物贫液通过在贫/富液换热装置热交换进行冷却后再次泵入吸收塔进行循环使用。热交换装置的热源来自废热蓄能装置，所述废热蓄能装置是将水泥生产线设备产生的不同温度的废弃余热或高温热能进行蓄能的装置。废弃余热或高温热能是指水泥生产过程中产生的 $300^\circ C$ 以上的废弃余热或高温热能、 $100^\circ C \sim 300^\circ C$ 废弃余热、现有水介质余热发电后的 $100^\circ C \sim 170^\circ C$ 废弃余热、高温设备 $150^\circ C \sim 500^\circ C$ 辐射或传导废热中的至少一种余热能源。所述废热蓄能装置9包括装置本体91、流体蓄能机构92、支吊架93、逆止阀94、调节阀95、安全阀96，所述流体蓄能机构92通过支吊架93固定在装置本体91内的侧壁或顶板上，所述逆止阀94设置在装置本体91外与流体蓄能机构92的进口相连接；所述调节阀95和安全阀96设置在流体蓄能机构92的出口；所述流体蓄能机构92为热交换器，热交换器内的工作介质为 CO_2 流体、水等可用于热交换的流体。通过高压泵送装置将流体经逆止阀94连续压入流体蓄能机构92，通过热交换直接以流体吸收蓄集高温热能，由于装置本体91工作环境不同，其能用于转化的余热和辐射热也有区别，因此形成的高压热态超临界流体是波动的、不同温度和不同热能密度的高压热态超临界流体，后续可考虑接入稳流器将其转换为等温等压的流体。所述废热蓄能装置9能够充分利用水泥生产过程中的废弃余热，解决了现有的废气余热锅炉发电系统只能利用其中 $300^\circ C$ 以上的废弃余热、大量的其他温度的废气余热不能利用而直接排空造成污染的问题。

[0059] 连续收集：将释放的 CO_2 经气液分离、丝网除雾后排出再生塔，经干燥、冷却、压缩后罐装储存，供民用如制干冰、药剂浸取、化工合成等，或供 CO_2 发动机或 CO_2 发电机组做工作介质。

[0060] 实施例2

[0061] 当出水泥厂窑尾收尘器的烟气粉尘含量低于 $20mg/nm^3$ 且无重金属污染物时，与实施例1不同的是：取消烟气净化处理步骤，出窑尾收尘器烟气经尾排风机抽吸鼓入、电动风阀切换送入冷却器冷却，再经压缩机连续压缩压送至 CO_2 吸收塔进行水合物法连续捕集 CO_2 。

[0062] 实施例3

[0063] 在处理过程中，为了能够提供更纯的 CO_2 ，与实施例1不同的是：采用串联另一 CO_2 吸收塔-再生塔单元，甚至更多的 CO_2 吸收塔-再生塔单元。

[0064] 实施例4

[0065] 在处理过程中，为了能够提供更快速处理方式和满足排烟量的需求，与实施例1不同的是：采用并联另一 CO_2 吸收塔-再生塔单元，甚至更多的 CO_2 吸收塔-再生塔单元。

[0066] 实施例5

[0067] 为了实现提供更纯的 CO_2 ，也为了能够提供更快速处理方式和满足排烟量的需求，与实施例1不同的是：采用并联+串联的方式设置 CO_2 吸收塔-再生塔单元，具体的量根据实际

情况进行处理。

[0068] 实施例6

[0069] 与实施例1不同之处是：释放的CO₂干燥后还需经回热器回收余热、CO₂冷却器冷却、压缩装置压缩罐装储存，回流器回收余热送入废热蓄能装置中循环蓄能，减少CO₂冷却器的功耗。

[0070] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已，并不用于限制本发明，对于本领域的技术人员来说，本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

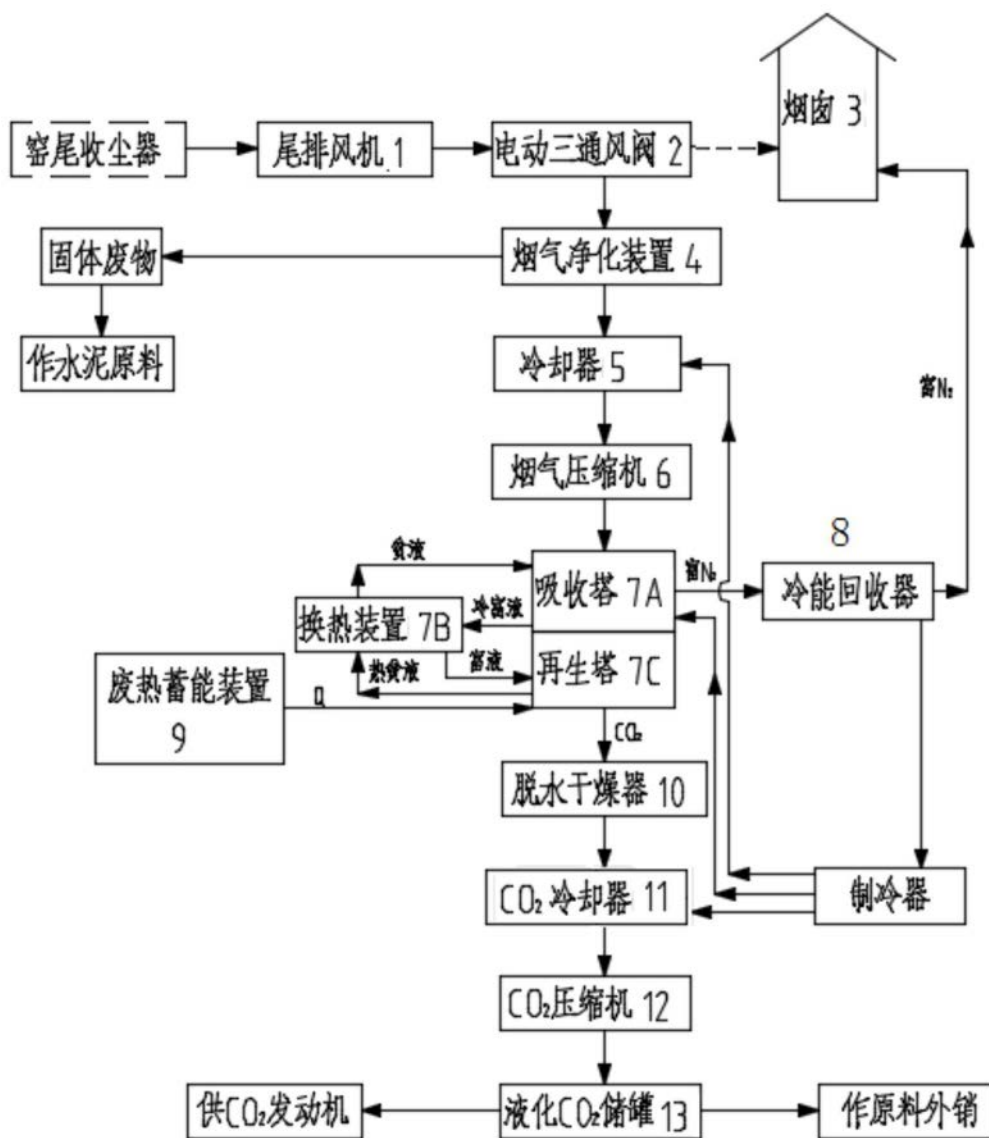


图1

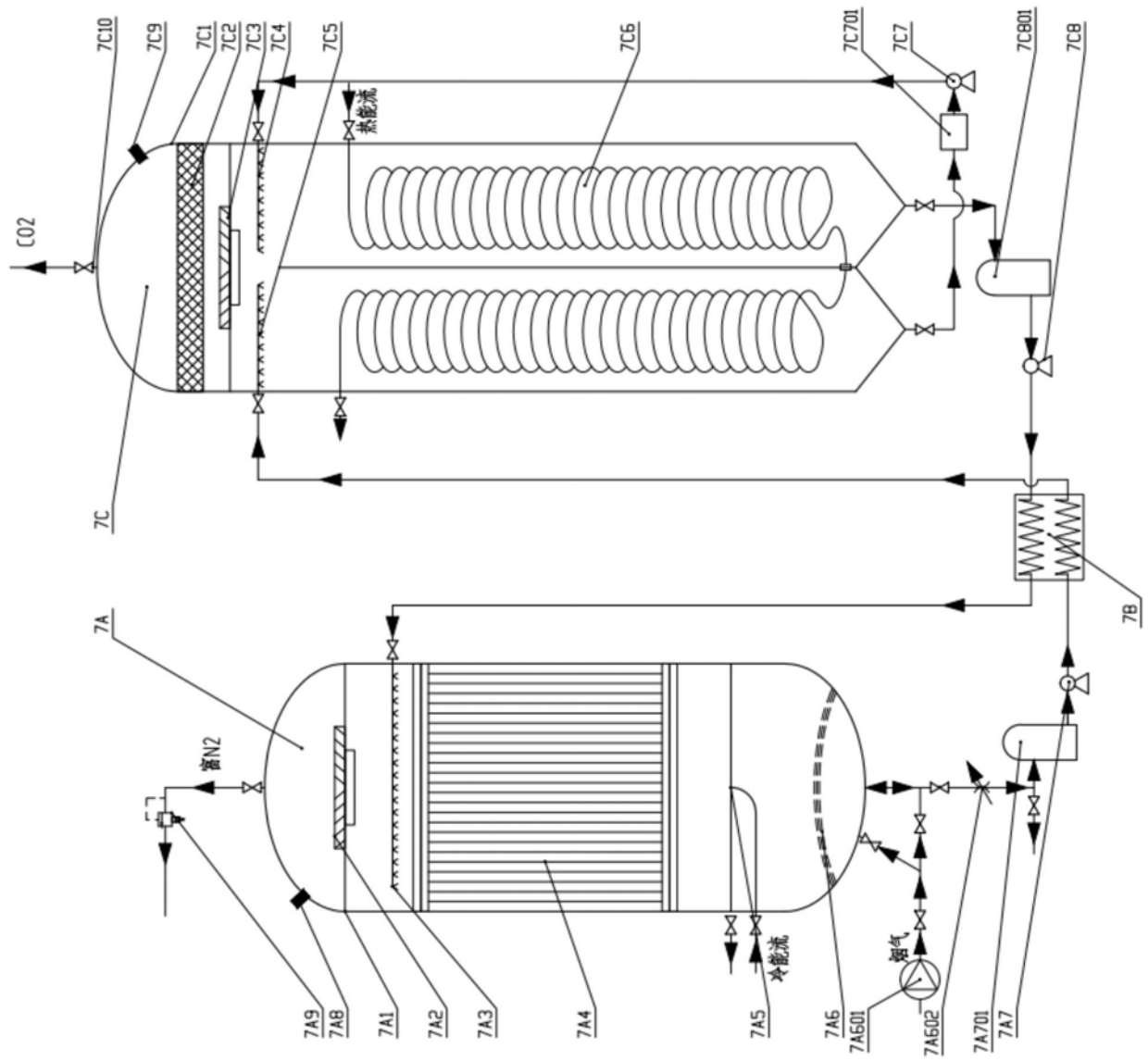


图2

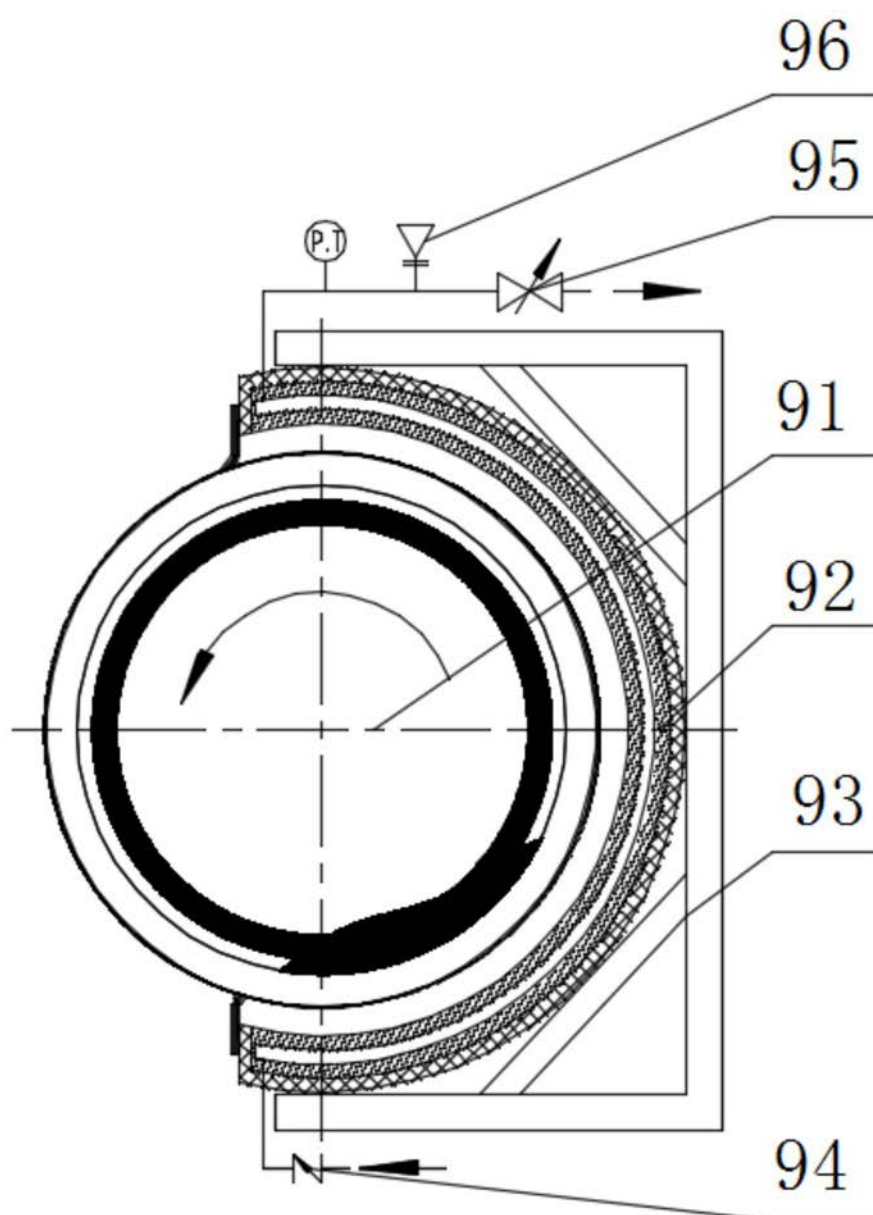


图3