



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105032113 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 11

(21) 申请号 201510358538. 4

(22) 申请日 2015. 06. 24

(71) 申请人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市西湖区浙大路
38 号

(72) 发明人 王涛 葛坤 方梦祥 骆仲泐
岑可法

(74) 专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限
公司 33224

代理人 胡红娟

(51) Int. Cl.

B01D 53/02(2006. 01)

C01B 31/20(2006. 01)

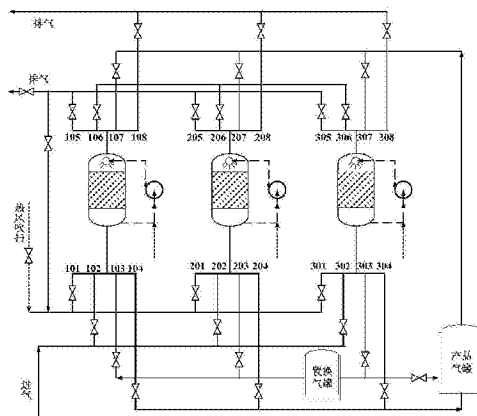
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

基于湿法再生技术捕集烟气中二氧化碳的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种基于湿法再生技术捕集烟气中二氧化碳的工艺,包括预处理、吸附处理、冲洗置换处理、喷水解吸处理、产品气吹扫处理、置换气吹扫处理以及干燥再生处理。本发明提供了一种基于湿法再生技术,采用功能化的离子交换树脂膜材料,通过与电厂热力系统有机整合,高效、低成本吸附分离出高纯度二氧化碳的方法。



1. 一种基于湿法再生技术捕集烟气中二氧化碳的工艺,其特征在於,步骤如下:

(1) 预处理:烟气经冷却除湿后加热至 40 ~ 45℃,以调整烟气的相对湿度为 8.7 ~ 11.8%;

(2) 吸附:将预处理后的烟气通入吸附塔,与置于吸附床上的吸附材料接触,脱除烟气中的二氧化碳;

所述的吸附材料为阴离子交换树脂膜;

(3) 冲洗置换:将浓度为 50 ~ 85% 的二氧化碳通入吸附塔,顺向流过吸附床,置换吸附床内的氮气,得到的置换气送入置换气罐;

(4) 喷水解吸:从吸附塔顶部喷淋水,解吸得到的二氧化碳和水蒸汽的混合气进入产品气罐;

(5) 产品气吹扫:将部分产品气罐内的混合气通入吸附塔,逆向吹扫吸附床,回收残存的二氧化碳,再通回产品气罐;

(6) 置换气吹扫:将置换气罐内的置换气通入吸附塔,逆向吹扫吸附床,进一步回收残存的二氧化碳后通回置换气罐;

(7) 干燥再生:将步骤(2)脱除二氧化碳后的烟气通入置换气吹扫后的吸附床,对吸附材料进行初级干燥再生,再回收电厂中余热和废热得到的热空气,对吸附材料进行二级干燥再生,吸附材料干燥再生后,开始下一个循环过程。

2. 根据权利要求 1 所述的基于湿法再生技术捕集烟气中二氧化碳的工艺,其特征在於,步骤(6)中,置换气罐中的置换气回用到步骤(3)中,进行冲洗置换,当置换气罐中的二氧化碳浓度高于 85% 后,送入产品气罐中等待回收二氧化碳。

3. 根据权利要求 1 所述的基于湿法再生技术捕集烟气中二氧化碳的工艺,其特征在於,所述的工艺过程中包含至少三个吸附塔,吸附塔串联循环进行步骤(2)~(7)。

4. 根据权利要求 1 或 3 所述的基于湿法再生技术捕集烟气中二氧化碳的工艺,其特征在於,所述的工艺过程分为三个时间段,吸附过程所需时间为第一时间段,冲洗置换、喷水解吸、产品气吹扫共需时间为第二时间段,置换气吹扫和干燥再生共需时间为第三时间段,第一时间段、第二时间段与第三时间段所需时间相等。

5. 根据权利要求 1 所述的基于湿法再生技术捕集烟气中二氧化碳的工艺,其特征在於,步骤(1)中,所述的烟气来自电厂脱硫塔出口,二氧化碳浓度为 10 ~ 15%,温度为 45 ~ 50℃,压力为常压,湿度小于相应温度和压力下的饱和湿烟气。

6. 根据权利要求 1 所述的基于湿法再生技术捕集烟气中二氧化碳的方法,其特征在於,步骤(1)中,所述烟气首先经回热器冷却至 35 ~ 40℃,再经水冷至 25 ~ 30℃,再次经电冷至 4 ~ 8℃,最后利用电厂废热和回热器对除湿后的烟气加热至 40 ~ 45℃。

7. 根据权利要求 1 所述的基于湿法再生技术捕集烟气中二氧化碳的方法,其特征在於,步骤(2)中,所述的阴离子交换树脂膜,阴离子选自氟离子、醋酸根离子、草酸根离子、磷酸根离子、硫氢根离子中的一种。

8. 根据权利要求 1 所述的基于湿法再生技术捕集烟气中二氧化碳的方法,其特征在於,步骤(2)中,吸附过程在 35 ~ 45℃、相对湿度为 8.7 ~ 11.8% 的常压下进行。

9. 根据权利要求 1 所述的基于湿法再生技术捕集烟气中二氧化碳的方法,其特征在於,步骤(4)中,解吸过程在 35 ~ 45℃、常压条件下进行,吸附塔顶部喷淋的水温为 40 ~

45℃。

基于湿法再生技术捕集烟气中二氧化碳的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及二氧化碳减排的技术领域,特别涉及一种基于湿法再生技术捕集烟气中二氧化碳的方法。

背景技术

[0002] 随着温室效应的加剧,如何控制以二氧化碳为主的温室气体的排放引起全世界的广泛关注。世界能源组织(IEA)公布的数据显示,2013年全球二氧化碳累计排放达360亿吨,其中由化石燃料燃烧为基础的电力系统的二氧化碳排放约占60%。而二氧化碳捕集与封存技术(CCS)被认为是控制电力系统二氧化碳排放的最有效方式之一,其中,二氧化碳的捕集是CCS技术的重要环节。

[0003] 针对电厂烟气的环境条件,目前常用的捕集方法有:吸收分离法、吸附分离法、膜分离法、低温分馏法等。目前技术比较成熟、有望得到大规模工业应用的捕集技术有化学吸收法和吸附分离法。但是,化学吸收法普遍存在捕集成本高,再生能耗大,吸收剂降解、腐蚀、挥发等问题。例如利用MEA溶液法捕集电厂二氧化碳,其再生能耗为3~4MJ/kg CO₂,由此造成电厂效率下降约12%。采用冷氨法可使电厂效率下降10%左右,但存在氨挥发严重等问题。吸附分离有望显著降低二氧化碳的捕集成本,但是吸附分离得到的二氧化碳纯度较低,再生工艺复杂,且其能耗和捕集成本依然偏高。

[0004] 近年来,文献中报道了一种通过调节环境湿度,来实现吸附-解吸循环吸附分离的方法,称为湿法再生技术。在此方法中,通过改变具有特定官能团的吸附材料的表面水合水的含量,来调节其与二氧化碳的吸附结合能力,从而改变二氧化碳的吸附平衡分压。由于此方法为化学吸附分离,因此得到的二氧化碳纯度较高;与变温再生或变压再生相比,湿法再生工艺简单,响应较快。

[0005] 如孙轶敏(基于大气CO₂捕集的湿法再生吸附剂实验研究,浙江大学硕士学位论文)采用湿法再生技术,研究了表面改性的商业阴离子交换树脂膜(I-200)材料对空气中CO₂的吸附性能。但是,孙的方法只适用于干燥空气中的超低浓度二氧化碳富集,若直接应用于电厂高湿度、高二氧化碳分压的烟气捕集,将产生循环容量降低、再生困难、能耗激增等一系列问题。

[0006] 鉴于此,本领域迫切需要一种新型高效的捕集电厂烟气中二氧化碳的方法。

发明内容

[0007] 本发明提供了一种基于湿法再生技术,采用功能化的离子交换树脂膜材料,通过与电厂热力系统有机整合,高效、低成本吸附分离出高纯度二氧化碳的方法。

[0008] 一种基于湿法再生技术捕集烟气中二氧化碳的工艺,步骤如下:

[0009] (1) 预处理:烟气经冷却除湿后加热至40~45℃,以调整烟气的相对湿度为8.7~11.8%;

[0010] (2) 吸附:将预处理后的烟气通入吸附塔,与置于吸附床上的吸附材料接触,脱除

烟气中的二氧化碳；

[0011] 所述的吸附材料为阴离子交换树脂膜；

[0012] (3) 冲洗置换：将浓度为 50 ~ 85% 的二氧化碳通入吸附塔，顺向流过吸附床，置换吸附床内的氮气，得到的置换气送入置换气罐；

[0013] (4) 喷水解吸：从吸附塔顶部喷淋水，解吸得到的二氧化碳和水蒸汽的混合气进入产品气罐；

[0014] (5) 产品气吹扫：将部分产品气罐内的混合气通入吸附塔，逆向吹扫吸附床，回收残存的二氧化碳，再通回产品气罐；

[0015] (6) 置换气吹扫：将置换气罐内的置换气通入吸附塔，逆向吹扫吸附床，进一步回收残存的二氧化碳后通回置换气罐；

[0016] (7) 干燥再生：将步骤 (2) 脱除二氧化碳后的烟气通入置换气吹扫后的吸附床，对吸附材料进行初级干燥再生，再回收电厂中余热和废热得到的热空气，对吸附材料进行二级干燥再生，吸附材料干燥再生后，开始下一个循环过程。

[0017] 本发明采用湿法再生技术，通过调节湿度来改变吸附材料吸附二氧化碳的平衡分压，充分利用电厂中的余热和废热，并采用多塔式循环吸附 - 解吸 - 再生技术，来实现连续分离烟气中二氧化碳的目的。

[0018] 为了保证烟气中二氧化碳的连续分离，本发明采用多塔式、六步骤的循环吸附过程。作为优选，所述的工艺过程中包含至少三个吸附塔，吸附塔串联循环进行步骤 (2) ~ (7)。当前一吸附塔完成吸附步骤后，预处理后的烟气进入下一吸附塔，以此类推，实现烟气中二氧化碳的连续分离。

[0019] 作为优选，所述的工艺过程分为三个时间段，吸附过程所需时间为第一时间段，冲洗置换、喷水解吸、产品气吹扫共需时间为第二时间段，置换气吹扫和干燥再生共需时间为第三时间段。

[0020] 为了使其动力学性能相匹配，并保证烟气中二氧化碳的连续分离，作为优选，第一时间段、第二时间段与第三时间段所需时间相等。

[0021] 作为优选，步骤 (1) 中，所述的烟气来自电厂脱硫塔出口，二氧化碳浓度为 10 ~ 15%，温度为 45 ~ 50℃，压力为常压，湿度小于（即接近于）相应温度和压力下的饱和湿烟气。

[0022] 作为优选，步骤 (1) 中，所述烟气首先经回热器冷却至 35 ~ 40℃，再经水冷至 25 ~ 30℃，再次经电冷至 4 ~ 8℃，最后利用电厂废热和回热器对除湿后的烟气加热至 40 ~ 45℃。

[0023] 脱硫塔出口的烟气为含有大量饱和水蒸汽的湿烟气，通过回热器和水冷器的冷却，烟气温度可由 45 ~ 50℃ 冷却至 25 ~ 30℃，此时烟气中任含有较多的水蒸汽；通过电冷器，烟气温度进一步降至 4 ~ 8℃，大量的水蒸汽冷凝析出，此时水汽分压仅为 0.81 ~ 1.07KPa。较低的烟气温度可大大降低吸附过程的动力学性能，因此冷却除湿后的烟气需要重新加热至 40 ~ 45℃。利用电厂废热和回热器加热冷却除湿后的烟气，可显著提高整个系统的热经济性。

[0024] 作为优选，步骤 (2) 中，所述的阴离子交换树脂膜，阴离子选自氟离子、醋酸根离子、草酸根离子、磷酸根离子、硫氢根离子中的一种。上述优选的阴离子交换树脂膜材料可

在二氧化碳浓度为 10 ~ 15% 的干燥环境中达到较高的吸附容量,并且在湿润条件下其平衡分压增大 1 ~ 2 个数量级。

[0025] 作为优选,步骤(2)中,吸附过程在 35 ~ 45℃、相对湿度为 8.7 ~ 11.8% 的常压下进行。

[0026] 烟气中含有氮气,经步骤(2)的吸附过程后,部分氮气也会被交换树脂膜吸附下来,或者是滞留在吸附床的孔隙中,经步骤(3)的冲洗置换后,可以将氮气置换为二氧化碳,保证经喷水解吸后得到较高浓度的二氧化碳。

[0027] 作为优选,步骤(4)中,解吸过程在 35 ~ 45℃、常压条件下进行,吸附塔顶部喷淋的水温为 40 ~ 45℃。

[0028] 步骤(6)中,利用置换气中的氮气置换吸附床内残存的二氧化碳,再进一步回收二氧化碳。作为优选,置换气罐中的置换气回用到步骤(3)中,进行冲洗置换,当置换气罐中的二氧化碳浓度高于 85% 后,送入产品气罐中等待回收二氧化碳。

[0029] 与现有技术相比,本发明具有如下优点:

[0030] 与传统物理吸附分离相比,湿法再生技术分离所生产的二氧化碳具有较高的纯度;与变温再生相比,湿法再生响应时间短,设备简单;综合利用了电厂中的余热和废热,热经济性较好;无腐蚀、无毒性,不会产生二次污染。

附图说明:

[0031] 图 1 为对烟气进行冷却除湿并回热加热的工艺流程图,其中 1-送风机、2-回热器、3-水冷器、4-电冷器、5-废热加热器;

[0032] 图 2 为基于湿法再生的循环吸附-解吸-再生捕集二氧化碳的步骤图;

[0033] 图 3 为三塔循环吸附-解吸-再生捕集二氧化碳的工艺流程图,图中各个数字代表不同的阀门。

具体实施方式

[0034] 以下结合附图对本发明做进一步详细的描述。

[0035] 为了适应湿法再生所用吸附剂的工作环境,首先对脱硫塔出口的烟气进行冷却除湿处理,如附图 1 所示。脱硫塔出口的烟气为含有大量饱和水蒸汽的湿烟气,通过回热器和水冷器的冷却,烟气温度可由 45 ~ 50℃ 冷却至 25 ~ 30℃,此时烟气中仍含有较多的水蒸汽。通过电冷器,烟气温度可降至 4 ~ 8℃,大量的水蒸汽冷凝析出,此时水汽分压仅为 0.81 ~ 1.07kPa。较低的烟气温度可大大降低吸附过程的动力学性能,因此冷却除湿后的烟气需要重新加热至 40 ~ 45℃。利用电厂废热和回热器加热冷却除湿后的烟气,可显著提高整个系统的热经济性。

[0036] 为了保证烟气中二氧化碳的连续分离,本发明采用三塔式循环吸附-解吸-再生技术,三个吸附塔串联循环进行步骤如下六个步骤,如附图 2 所示:

[0037] 吸附处理:将预处理后的烟气通入吸附塔,在温度为 35 ~ 45℃,压力为常压的干燥环境中,与置于吸附床上的官能团为氟离子的阴离子交换树脂膜接触,脱除烟气中的二氧化碳,脱除二氧化碳后的烟气待用。

[0038] 该阴离子交换树脂膜的制备过程为:

[0039] 将从市面上购置的 I 型强碱性阴离子交换树脂膜进行烘干预处理,然后放入 1mol/L 的 NaOH 溶液中重复洗涤,直到 Cl 被 OH 完全置换出来。用水洗掉残留的 NaOH 之后,将此树脂膜材料放入 1mol/L 的 HF 溶液中,使 OH 完全被 F 替代,用水洗掉残留的 HF,干燥后可得到官能团为氟离子的阴离子交换树脂膜。

[0040] 本发明中所用的阴离子交换树脂膜的吸附机理为化学吸附,在 10 ~ 15% 的二氧化碳浓度条件下可达到较高的吸附饱和度。

[0041] 冲洗置换处理:将高浓度的二氧化碳通入吸附塔,顺向流过吸附床,置换吸附床内的氮气,得到的置换气送入置换气罐,用于置换气吹扫步骤中。

[0042] 喷水解吸处理:从吸附塔顶部喷淋 40 ~ 45℃ 的温水,在 35 ~ 45℃、常压条件下进行阴离子交换树脂膜的解吸,解吸得到的二氧化碳和水蒸汽的混合气进入产品气罐;

[0043] 产品气吹扫处理:将产品气罐内的混合气通入吸附塔,逆向吹扫吸附床,回收残存的二氧化碳,再通回产品气罐;

[0044] 置换气吹扫处理:将置换气罐内的置换气通入吸附塔,逆向吹扫吸附床,进一步回收残存的二氧化碳后通回置换气罐;置换气可回用到冲洗置换步骤中,当置换气罐中的二氧化碳浓度高于 85% 后,送入产品气罐中等待回收二氧化碳。

[0045] 干燥再生处理:将吸附处理后脱除二氧化碳后的烟气通入置换气吹扫后的吸附床,对吸附材料进行初级干燥再生,再回收电厂中余热和废热得到的热空气,对吸附材料进行二级干燥再生,吸附材料干燥再生后,开始下一个循环过程。

[0046] 三塔六步骤连续捕集烟气中二氧化碳的工艺流程,如图 3 所示。各个阀的功能及操作状态如表 1 所示。为了使其动力学性能相匹配,每个循环的六个操作步骤分成时间相等的三个时间段,(1) 吸附时间段,(2) 冲洗置换、喷水解吸、产品气吹扫时间段,(3) 置换气吹扫和干燥再生时间段。

[0047] 三塔循环吸附-解吸-再生工艺流程中各吸附床操作状态说明如表 2 所示,第一吸附塔进行吸附,第二吸附塔进行冲洗置换、喷水解吸、产品气吹扫,第三吸附塔进行置换气吹扫和干燥再生。程控阀自动控制,下一时间段,第一吸附塔进行冲洗置换、喷水解吸、产品气吹扫,第二吸附塔进行置换气吹扫和干燥再生,第三吸附塔进行吸附。再下一时间段,程控阀自动调节,使第一吸附塔进行置换气吹扫和干燥再生,第二吸附塔进行吸附,第三吸附塔进行冲洗置换、喷水解吸、产品气吹扫。通过程控阀的自动调控,各吸附床将重复上述操作,以实现烟气中二氧化碳的连续吸附分离。

[0048] 表 1

[0049]

自动调节阀	功能
102,202,302,105,205,305 阀开	吸附
103,203,303,106,206,306 阀开	冲洗置换, 置换气吹扫
104,204,304,107,207,307 阀开	产品气吹扫
101,201,301,108,208,308 阀开	干燥再生

[0050] 表 2

[0051]

吸附塔		操作状态	
第一吸附塔	吸附	冲洗置换、喷水解吸、 产品气吹扫	置换气吹扫、干燥 再生
第二吸附塔	冲洗置换、喷水解吸、 产品气吹扫	置换气吹扫、干燥再 生	吸附
第三吸附塔	置换气吹扫、干燥再 生	吸附	冲洗置换、喷水解 吸、产品气吹扫

[0052] 由上述分析可知,本发明所提出的基于湿法再生技术捕集电厂烟气中二氧化碳的方法可显著降低捕集过程的能耗。在整个工艺流程中,除了电冷器除湿、泵、风机以及各种电磁阀的电耗外,其余所需能量均可通过与电厂热力系统的整合而由其余热或废热提供,综合外部能耗小于 2.3MJ/kg CO₂,与传统 MEA 脱除技术相比,能耗下降 20%左右。而由本发明所提出的方法捕集得到的二氧化碳纯度较高(99%以上),也可以显著减低后续进行二氧化碳压缩液化、运输、封存的能耗及成本。

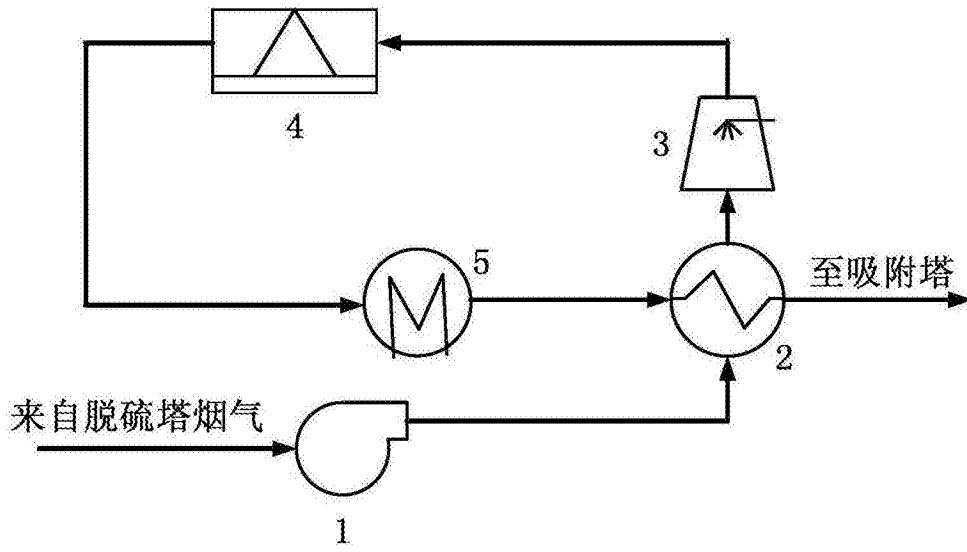


图 1

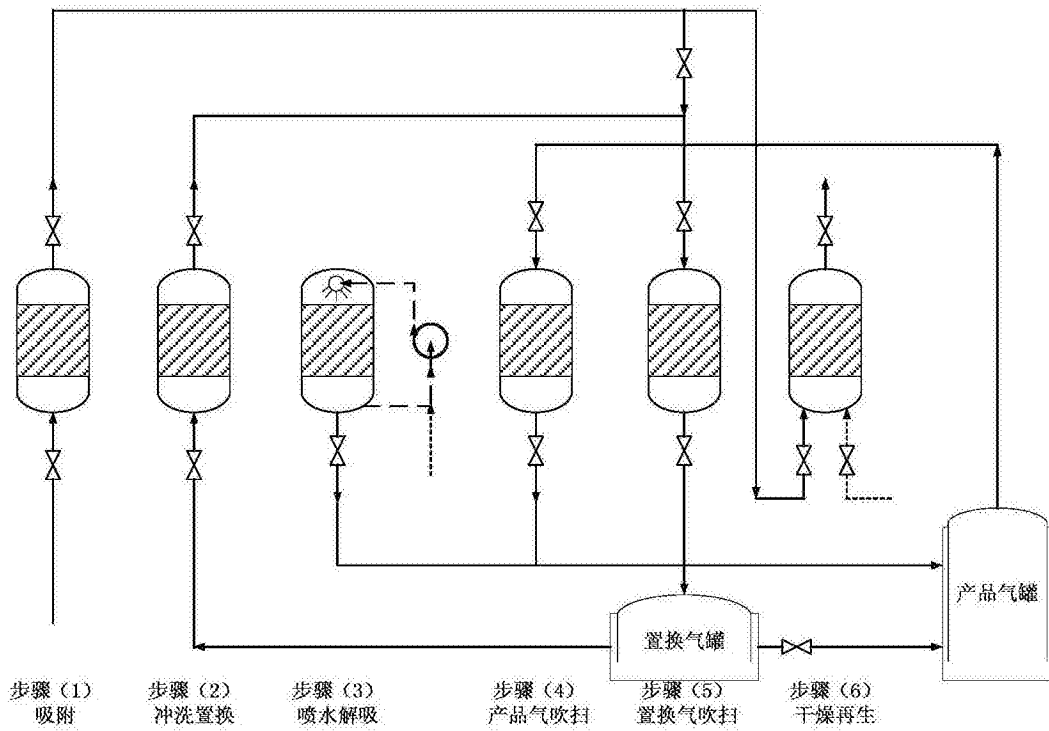


图 2

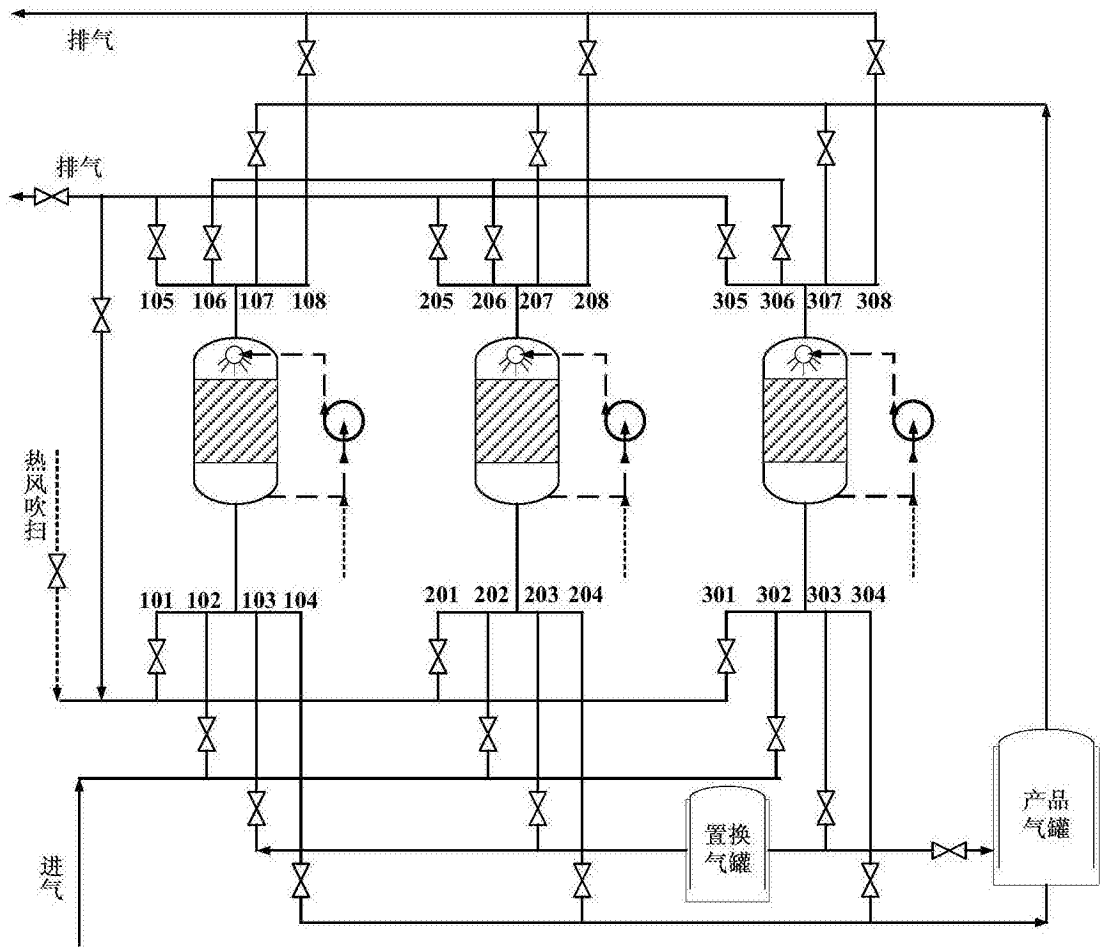


图 3