



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109012110 A

(43)申请公布日 2018.12.18

(21)申请号 201810686953.6

(22)申请日 2018.06.28

(71)申请人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路30号

(72)发明人 李静 王婧惠 刘明 赵莉

张菡英 铃小平

(74)专利代理机构 济南泉城专利商标事务所

37218

代理人 张贵宾

(51)Int.Cl.

B01D 53/78(2006.01)

B01D 53/62(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

一种利用氢氧化钠及碳酸钠捕集二氧化碳的方法

(57)摘要

本发明涉及节能环保技术领域,特别涉及一种利用氢氧化钠及碳酸钠捕集二氧化碳的方法。(1)烟气净化;(2)烟气与碳酸钠溶液在一次吸收塔内进行第一次吸收;(3)二氧化碳与氢氧化钠溶液在二次吸收内进行第二次吸收;(4)将二次吸收塔内溶液输送至一次吸收塔内;(5)碳酸氢钠受热分解释放出二氧化碳;(6)收集二氧化碳。(7)碳酸钠溶液转化为氢氧化钠溶液;(8)氢氧化钠溶液循环至二次吸收塔;1、本发明工艺简单易行,使用成本低,能够利用电厂、钢厂利用既有条件进行二氧化碳的吸收。

1. 一种利用氢氧化钠及碳酸钠捕集二氧化碳的方法,其特征在于:包括以下步骤:(1)来自烟气道的烟气进入烟气净化系统进行净化处理;(2)净化后的烟气进入一次吸收塔,在吸收塔内碳酸钠溶液与烟气进行相接触,碳酸钠溶液吸收二氧化碳,碳酸钠转变为碳酸氢钠,形成二氧化碳富液;(3)完成一次吸收的烟道气从一次吸收塔再进入二次吸收塔,在二次吸收塔内,氢氧化钠溶液再与烟道气中的剩余二氧化碳反应,生成以碳酸钠溶液为主的二氧化碳贫液;(4)完成二次吸收的烟气出二次吸收塔后进行排空,二氧化碳贫液从二次吸收塔进入一次吸收塔内再吸收烟道气中的二氧化碳;(5)一次吸收塔内的二氧化碳富液进入二氧化碳解吸系统,在换热器内烟道气余热传递至二氧化碳富液,使二氧化碳富液温度升高,富液中的碳酸氢钠分解释放出二氧化碳,与此同时,二氧化碳富液转变为二氧化碳贫液;(6)通过二氧化碳收集系统,收集(5)步骤中的二氧化碳;(7)将(5)步骤中的二氧化碳贫液引入氢氧化钠再生系统,生成氢氧化钠溶液;(8)将再生的氢氧化钠溶液引入二次吸收塔,继续吸收烟气中的二氧化碳。

2. 根据权利要求1所述的利用氢氧化钠及碳酸钠捕集二氧化碳的方法,其特征在于:步骤(2)中烟气的温度不高于40℃。

3. 根据权利要求1所述的利用氢氧化钠及碳酸钠捕集二氧化碳的方法,其特征在于:步骤(2)中所述烟气的温度调整方式为换热器换热或者水洗涤方式。

4. 根据权利要求1所述的利用氢氧化钠及碳酸钠捕集二氧化碳的方法,其特征在于:所述一次吸收塔或二次吸收塔均为喷淋式吸收塔。

5. 根据权利要求1所述的利用氢氧化钠及碳酸钠捕集二氧化碳的方法,其特征在于:所述二氧化碳解吸系统为沿烟道气流向串联的多个换热器。

一种利用氢氧化钠及碳酸钠捕集二氧化碳的方法

[0001] (一) 技术领域

本发明涉及节能环保技术领域,特别涉及一种利用氢氧化钠及碳酸钠捕集二氧化碳的方法。

[0002] (二) 背景技术

二氧化碳是主要的温室气体。因为二氧化碳具有保温的作用,会逐渐使地球表面温度升高。近100年,全球气温升高0.6℃,照这样下去,预计到21世纪中叶,全球气温将升高1.5—4.5℃。由温室效应所引起的海平面升高,也会对人类的生存环境产生巨大的影响。当下各国在发展经济的同时,非常注重控制二氧化碳的排放;其中,对二氧化碳进行捕集和储存被认为是最有效的减少温室效应的手段。不幸的是,虽然对二氧化碳捕集和储存进行了大量的研究,但目前,仅有少数国家中的少数企业能够将燃煤、燃气所产生的二氧化碳进行收集和储存。同样,我国的绝大部分相关企业没有从事这方面的工作。

[0003] 当前比较成熟的工业化二氧化碳捕集方法为MEA法,即使用一乙醇胺作为介质,来吸收和解吸烟气中的二氧化碳。该法虽然技术和工艺成熟,但其也存在醇胺的高成本、醇胺的易挥发性、醇胺在运行中易降解、运行设备需特殊的耐腐蚀防护、以及二氧化碳从醇胺中解吸的高能耗性等弱点。

[0004] (三) 发明内容

本发明为了弥补现有技术的不足,提供了一种利用氢氧化钠及碳酸钠捕集二氧化碳的方法。

[0005] 本发明是通过如下技术方案实现的:

一种利用氢氧化钠及碳酸钠捕集二氧化碳的方法,其特征在于:

包括以下步骤:

- (1) 来自烟气道的烟气进入烟气净化系统进行净化处理;
- (2) 净化后的烟气进入一次吸收塔,在吸收塔内碳酸钠溶液与烟气进行相接触,碳酸钠溶液吸收二氧化碳,碳酸钠转变为碳酸氢钠,形成二氧化碳富液;
- (3) 完成一次吸收的烟道气从一次吸收塔再进入二次吸收塔,在二次吸收塔内,氢氧化钠溶液再与烟道气中的剩余二氧化碳反应,生成以碳酸钠溶液为主的二氧化碳贫液;
- (4) 完成二次吸收的烟气出二次吸收塔后进行排空,二氧化碳贫液从二次吸收塔进入一次吸收塔内再吸收烟道气中的二氧化碳;
- (5) 一次吸收塔内的二氧化碳富液进入二氧化碳解吸系统,在换热器内烟道气余热传递至二氧化碳富液,使二氧化碳富液温度升高,富液中的碳酸氢钠分解释放出二氧化碳,与此同时,二氧化碳富液转变为二氧化碳贫液;
- (6) 通过二氧化碳收集系统,收集(5)步骤中的二氧化碳;
- (7) 将(5)步骤中的二氧化碳贫液引入氢氧化钠再生系统,生成氢氧化钠溶液;
- (8) 将再生的氢氧化钠溶液引入二次吸收塔,继续吸收烟气中的二氧化碳。

[0006] 进一步,步骤(2)中烟气的温度不高于40℃。

[0007] 进一步,步骤(2)中所述烟气的温度调整方式为换热器换热或者水洗涤方式。

[0008] 进一步,所述一次吸收塔或二次吸收塔均为喷淋式吸收塔。

[0009] 进一步,所述二氧化碳解吸系统为沿烟道气流向串联的多个换热器。

[0010] 二氧化碳贫液是指未吸收二氧化碳的碳酸钠溶液,二氧化碳富液是指碳酸氢钠溶液和少量碳酸钠溶液的混合体。

[0011] 本发明没有使用一乙醇胺作为介质,来吸收和解吸烟气中的二氧化碳,本工艺中碳酸钠可重复吸收二氧化碳,成为碳酸氢钠,碳酸氢钠水溶液不稳定,随温度的升高,分解为碳酸钠、水并释放出二氧化碳,实现重复利用。现有技术中,尚未有工艺能够利用该技术进行二氧化碳的捕集,并且,该工艺对碳酸氢钠加热所需温度不高,完全能够利用烟道气本身的余热来加热。

[0012] 本工艺通过氢氧化钠溶液吸收剩余二氧化碳转变为碳酸钠溶液,作为一次吸收塔内碳酸钠溶液补充源,当一次吸收塔内碳酸钠溶液充分吸收二氧化碳转变为碳酸氢钠溶液时,通过加热使碳酸氢钠溶液变为碳酸钠溶液,将转化后的碳酸钠溶液中加入氢氧化钙或氧化钙,产生纯的碳酸钙沉淀,可以进一步产生碳酸钙产品,而溶液上层则生成氢氧化钠溶液,作为二次吸收塔的补充源,形成一套循环体系。

[0013] 该工艺既能够达到生产二氧化碳目的,又能够对烟气余热进行利用,极大节省了能源。

[0014] 针对碳酸钠溶液对二氧化碳的吸收率进行实验:

实验条件:氮气、二氧化碳气体、1mol的碳酸钠溶液、二氧化碳检测仪、吸收液槽等。

[0015] 将二氧化碳体积比为30%的混合气体通入装有碳酸钠溶液的吸收液槽中,用二氧化碳检测仪测量溢出的二氧化碳的含量,结果如表一所示为:

碳酸钠溶液的温度/℃	吸收率/%
20	85.23
30	87.72
40	89.86
50	90.29
60	93.52

从表一实验数据得出,碳酸钠溶液吸收二氧化碳的能力随温度升高而升高。

[0016] 针对碳酸氢钠溶液在不同温度下的分解率:

实验条件:水浴锅、温度计、酸度计、稀硫酸、甲基橙试剂、酚酞试剂等。

[0017] 配置1mo/L饱和溶液碳酸氢钠溶液,水浴加热,分别在30℃,40℃,50℃,60℃,70℃,80℃,通过测量并计算出碳酸根,碳酸氢根浓度,从而得出碳酸氢钠分解率。

[0018] 结果如表二所示为:

温度	30℃	40℃	50℃	60℃	70℃	80℃
分解率	0.36%	1.98%	4.15%	12.28%	17.01%	25.67%

从实验结果可知,碳酸氢钠溶液在50℃内时分解率较低,在50℃之后开始迅速分解。

[0019] 结合上述实验,分析结论为:碳酸钠对二氧化碳的吸收应该在50℃以下;当碳酸氢钠溶液超过60℃时,会大量释放出二氧化碳。

[0020] 针对不同浓度碳酸钠溶液的吸收率进行实验:

实验条件:氮气、二氧化碳气体、不同浓度的碳酸钠溶液、二氧化碳检测仪、吸收液槽等。

[0021] 将二氧化碳体积比为30%的混合气体通入装有碳酸钠溶液的吸收液槽中,用二氧化碳检测仪测量溢出的二氧化碳的含量,结果如表三所示为:

碳酸钠溶液的浓度/mol/l	吸收率/%
0.5	72.14
1.0	75.23
1.5	76.41

结论为,从吸收效果来看,碳酸钠的浓度影响不大,考虑生成物碳酸氢钠溶液的溶解度,为预防碳酸氢钠在工艺中的结晶问题,建议碳酸钠溶液的摩尔浓度应 $\leq 1.2\text{mol/L}$ 。

[0022] 针对不同温度下氢氧化钠溶液的吸收率进行实验:

实验条件:氮气、二氧化碳气体、5%的氢氧化钠溶液、二氧化碳检测仪、吸收液槽、温度计、水浴锅等。

[0023] 实验数据列表如下:

氢氧化钠溶液温度(单位:摄氏度℃)	对二氧化碳的吸收率
28℃	90.17%
32℃	92.29%
35℃	91.62%
45℃	92.78%
54℃	94.43%

从上可以看出,氢氧化钠溶液对二氧化碳的吸收率与温度关系不大。另外,结合上述碳酸钠溶液的吸收,可以看出,氢氧化钠的吸收率要明显高于碳酸钠。

[0024] 本发明的有益效果是:

1、本发明工艺简单易行,使用成本低,能够利用电厂、钢厂利用既有条件进行二氧化碳的吸收。

[0025] 2、本发明工艺新颖,能够实现碳酸钠溶液循环使用,节省成本;

3、整个收集二氧化碳的工艺,与现行生产工艺相比,实现废物利用,无需消费煤炭和碳酸钙,保护了环境。

[0026] (四)具体实施方式

实施例1:

包括以下步骤:

- (1) 来自烟气管道的烟气进入烟气净化系统进行净化处理;
- (2) 净化后的烟气进入一次吸收塔,二氧化碳贫液吸收烟气中的二氧化碳后,部分变为二氧化碳富液;
- (3) 完成一次吸收的烟道气从一次吸收塔再进入二次吸收塔,在二次吸收塔内,氢氧化钠溶液再与烟道气中的剩余二氧化碳反应,生成以碳酸钠溶液为主的二氧化碳贫液;
- (4) 完成二次吸收的烟气出二次吸收塔后进行排空,二氧化碳贫液从二次吸收塔进入一次吸收塔内再吸收烟道气中的二氧化碳;
- (5) 一次吸收塔内的二氧化碳富液进入二氧化碳解吸系统,在换热器内烟道气余热传递至二氧化碳富液,使二氧化碳富液温度升高,富液中的碳酸氢钠分解释放出二氧化碳,与此同时,二氧化碳富液转变为二氧化碳贫液;
- (6) 通过二氧化碳收集系统,收集(5)步骤中的二氧化碳;
- (7) 将(5)步骤中的二氧化碳贫液引入氢氧化钠再生系统,生成氢氧化钠溶液;
- (8) 将再生的氢氧化钠溶液引入二次吸收塔,继续吸收烟气中的二氧化碳。

[0027] 进一步,步骤(2)中烟气的温度不高于40℃。

[0028] 进一步,步骤(2)中所述烟气的温度调整方式为换热器换热或者水洗涤方式。

[0029] 进一步,所述一次吸收塔或二次吸收塔均为喷淋式吸收塔。

[0030] 进一步,所述二氧化碳解吸系统为沿烟道气流向串联的多个换热器。

[0031] 实施例2

对于实施例1更具体步骤为:

- (1) 将含有二氧化碳的烟气进行净化,去除可见杂质,并进行脱硫脱硝处理;
- (2) 将处理后的烟气的温度调整为50℃,然后与碳酸钠溶液的二氧化碳贫液在一次吸收塔内发生气液两相化学反应,碳酸钠溶液的二氧化碳贫液吸收烟气中的二氧化碳;
- (3) 碳酸钠溶液的二氧化碳贫液吸收烟气中的二氧化碳形成碳酸钠溶液的二氧化碳富液;
- (4) 未被碳酸钠溶液吸收的二氧化碳与氢氧化钠溶液在二次吸收塔内发生气液两相化学反应,生成碳酸钠;
- (5) 当步骤(4)中的氢氧根被消耗完之后,将二次吸收塔内溶液输送至一次吸收塔内;
- (6) 将一次吸收塔内碳酸钠溶液的二氧化碳富液引入加热装置并加热,碳酸钠溶液的二氧化碳富液中的碳酸氢钠分解释放出二氧化碳,与此同时,碳酸钠溶液的二氧化碳富液转变为碳酸钠溶液的二氧化碳贫液;
- (7) 步骤(6)得到的碳酸钠溶液的二氧化碳贫液中加入沉淀剂,使碳酸钠溶液转化为氢氧化钠溶液;
- (8) 取步骤(7)中上清液输送至二次吸收塔,形成循环体系;
- (9) 将步骤(6)分离出来的二氧化碳收集存储。

[0032] 其中,步骤(2)中所述碳酸钠溶液的浓度为1.2mol/L。

[0033] 其中,步骤(2)中所述烟气的温度调整方式为换热器换热或者水洗涤方式。

[0034] 其中,所述一次吸收塔或二次吸收塔均为喷淋式吸收塔。

[0035] 其中,步骤(4)中所述加热装置为板式换热器。

[0036] 其中,步骤(4)中所述加热装置的热源为烟气余热。

[0037] 其中,所述沉淀剂为氢氧化钙或氧化钙。

[0038] 实施例3:

(1)将含有二氧化碳的烟气进行净化,去除可见杂质,并进行脱硫脱硝处理;

(2)将处理后的烟气的温度调整为40℃,然后与碳酸钠溶液的二氧化碳贫液在一次吸收塔内发生气液两相化学反应,碳酸钠溶液的二氧化碳贫液吸收烟气中的二氧化碳;

(3)碳酸钠溶液的二氧化碳贫液吸收烟气中的二氧化碳形成碳酸钠溶液的二氧化碳富液;

(4)未被碳酸钠溶液吸收的二氧化碳与氢氧化钠溶液在二次吸收塔内发生气液两相化学反应,生成碳酸钠;

(5)当步骤(4)中的氢氧根被消耗完之后,将二次吸收塔内溶液输送至一次吸收塔内;

(6)将一次吸收塔内碳酸钠溶液的二氧化碳富液引入加热装置并加热,碳酸钠溶液的二氧化碳富液中的碳酸氢钠分解释放出二氧化碳,与此同时,碳酸钠溶液的二氧化碳富液转变为碳酸钠溶液的二氧化碳贫液;

(7)步骤(6)得到的碳酸钠溶液的二氧化碳贫液中加入沉淀剂,使碳酸钠溶液转化为氢氧化钠溶液;

(8)取步骤(7)中上清液输送至二次吸收塔,形成循环体系;

(9)将步骤(6)分离出来的二氧化碳收集存储。

[0039] 其中,步骤(2)中所述碳酸钠溶液的浓度为1.2mol/L。

[0040] 其中,步骤(2)中所述烟气的温度调整方式为换热器换热或者水洗涤方式。

[0041] 其中,所述一次吸收塔或二次吸收塔均为喷淋式吸收塔。

[0042] 其中,步骤(4)中所述加热装置为板式换热器。

[0043] 其中,步骤(4)中所述加热装置的热源为烟气余热。

[0044] 其中,所述沉淀剂为氢氧化钙或氧化钙。

[0045] 实施例4:

包括以下步骤:

(1)将含有二氧化碳的烟气进行净化,去除可见杂质,并进行脱硫脱硝处理;

(2)将处理后的烟气的温度调整为40℃,然后与碳酸钠溶液的二氧化碳贫液在一次吸收塔内发生气液两相化学反应,碳酸钠溶液的二氧化碳贫液吸收烟气中的二氧化碳;

(3)碳酸钠溶液的二氧化碳贫液吸收烟气中的二氧化碳形成碳酸钠溶液的二氧化碳富液;

(4)未被碳酸钠溶液吸收的二氧化碳与氢氧化钠溶液在二次吸收塔内发生气液两相化学反应,生成碳酸钠;

(5)当步骤(4)中的氢氧根被消耗完之后,将二次吸收塔内溶液输送至一次吸收塔内;

(6)将一次吸收塔内碳酸钠溶液的二氧化碳富液引入加热装置并加热,碳酸钠溶液的二氧化碳富液中的碳酸氢钠分解释放出二氧化碳,与此同时,碳酸钠溶液的二氧化碳富液转变为碳酸钠溶液的二氧化碳贫液;

(7)步骤(6)得到的碳酸钠溶液的二氧化碳贫液中加入沉淀剂,使碳酸钠溶液转化为氢

氧化钠溶液；

(8) 取步骤(7)中上清液输送至二次吸收塔,形成循环体系；

(9) 将步骤(6)分离出来的二氧化碳收集存储。

[0046] 其中,步骤(2)中所述碳酸钠溶液的浓度为1.0mol/L。

[0047] 其中,步骤(2)中所述烟气的温度调整方式为换热器换热或者水洗涤方式。

[0048] 其中,所述一次吸收塔或二次吸收塔均为喷淋式吸收塔。

[0049] 其中,步骤(4)中所述加热装置为板式换热器。

[0050] 其中,步骤(4)中所述加热装置的热源为烟气余热。

[0051] 其中,所述沉淀剂为氢氧化钙或氧化钙。

[0052] 实施例5:

包括以下步骤:

(1) 将含有二氧化碳的烟气进行净化,去除可见杂质,并进行脱硫脱硝处理；

(2) 将处理后的烟气的温度调整为30℃,然后与碳酸钠溶液的二氧化碳贫液在一次吸收塔内发生气液两相化学反应,碳酸钠溶液的二氧化碳贫液吸收烟气中的二氧化碳；

(3) 碳酸钠溶液的二氧化碳贫液吸收烟气中的二氧化碳形成碳酸钠溶液的二氧化碳富液；

(4) 未被碳酸钠溶液吸收的二氧化碳与氢氧化钠溶液在二次吸收塔内发生气液两相化学反应,生成碳酸钠；

(5) 当步骤(4)中的氢氧根被消耗完之后,将二次吸收塔内溶液输送至一次吸收塔内；

(6) 将一次吸收塔内碳酸钠溶液的二氧化碳富液引入加热装置并加热,碳酸钠溶液的二氧化碳富液中的碳酸氢钠分解释放出二氧化碳,与此同时,碳酸钠溶液的二氧化碳富液转变为碳酸钠溶液的二氧化碳贫液；

(7) 步骤(6)得到的碳酸钠溶液的二氧化碳贫液中加入沉淀剂,使碳酸钠溶液转化为氢氧化钠溶液；

(8) 取步骤(7)中上清液输送至二次吸收塔,形成循环体系；

(9) 将步骤(6)分离出来的二氧化碳收集存储。

[0053] 其中,步骤(2)中所述碳酸钠溶液的浓度为1.2mol/L。

[0054] 其中,步骤(2)中所述烟气的温度调整方式为换热器换热或者水洗涤方式。

[0055] 其中,所述一次吸收塔或二次吸收塔均为喷淋式吸收塔。

[0056] 其中,步骤(4)中所述加热装置为板式换热器。

[0057] 其中,步骤(4)中所述加热装置的热源为烟气余热。

[0058] 其中,所述沉淀剂为氢氧化钙或氧化钙。

[0059] 实施例6:

包括以下步骤:

(1) 将含有二氧化碳的烟气进行净化,去除可见杂质,并进行脱硫脱硝处理；

(2) 将处理后的烟气的温度调整为20℃,然后与碳酸钠溶液的二氧化碳贫液在一次吸收塔内发生气液两相化学反应,碳酸钠溶液的二氧化碳贫液吸收烟气中的二氧化碳；

(3) 碳酸钠溶液的二氧化碳贫液吸收烟气中的二氧化碳形成碳酸钠溶液的二氧化碳富液；

(4) 未被碳酸钠溶液吸收的二氧化碳与氢氧化钠溶液在二次吸收塔内发生气液两相化学反应,生成碳酸钠;

(5) 当步骤(4)中的氢氧根被消耗完之后,将二次吸收塔内溶液输送至一次吸收塔内;

(6) 将一次吸收塔内碳酸钠溶液的二氧化碳富液引入加热装置并加热,碳酸钠溶液的二氧化碳富液中的碳酸氢钠分解释放出二氧化碳,与此同时,碳酸钠溶液的二氧化碳富液转变为碳酸钠溶液的二氧化碳贫液;

(7) 步骤(6)得到的碳酸钠溶液的二氧化碳贫液中加入沉淀剂,使碳酸钠溶液转化为氢氧化钠溶液;

(8) 取步骤(7)中上清液输送至二次吸收塔,形成循环体系;

(9) 将步骤(6)分离出来的二氧化碳收集存储。

[0060] 其中,步骤(2)中所述碳酸钠溶液的浓度为 1.2mol/L 。

[0061] 其中,步骤(2)中所述烟气的温度调整方式为换热器换热或者水洗涤方式。

[0062] 其中,所述一次吸收塔或二次吸收塔均为喷淋式吸收塔。

[0063] 其中,步骤(4)中所述加热装置为板式换热器。

[0064] 其中,步骤(4)中所述加热装置的热源为烟气余热。

[0065] 其中,所述沉淀剂为氢氧化钙或氧化钙。