

二氧化碳捕集技术研究

田贺永^[1], 王万福^[2], 王任芳^[1], 于笑丹^[2]

(1.长江大学 化学与环境工程学院,荆州 2.中国石油安全环保技术研究院,北京 102206)

摘要:介绍了目前碳捕集技术研究现状,并对燃烧前碳捕集、燃烧后碳捕集以及富氧燃烧等三种碳捕集技术的原理和特点进行了详细的分析。对于燃烧前碳捕集主要方法:化学吸收法、物理吸附法和薄膜法等做了相应介绍;列举了燃烧前碳捕集常用捕集方法的应用实例,同时指出了碳捕集技术的未来发展方向。

关键词:碳捕集技术;研究现状;燃烧前碳捕集;燃烧后碳捕集;富氧燃烧;捕集方法

中图分类号:X701

文献标识码:A

文章编号:1006-8759 (2012)06-0039-03

CARBON DIOXIDE CAPTURE TECHNOLOGY RESEARCH

TIAN-Heyong¹, WANG-Wanfu², CHEN-Hongkun², YU-Xiaodan²

Safety and Environmental Technology, China National Petroleum Corporation(CNPC),

Beijing,102206)

Abstract: This paper describes the current research status of carbon dioxide capture technology and the characteristics and principle of three kinds of carbon capture technology including Pre-combustion Capture, Post-combustion Capture and Oxy-Combustion Capture are analyzed in detail. The main used methods of Post-combustion Capture: chemical absorption method; physical adsorption method and membrane separation method are introduced. Application examples of commonly used methods in Pre-combustion Capture technology are listed. Then it was pointed out that the development direction of CO₂ capture technology.

Keywords: Carbon Dioxide Capture Technology; Research Status; Pre-combustion Capture; Post-combustion Capture; Oxy-Combustion Capture; Capture methods

引言

目前,温室效应所导致的平均气温上升、冰川融化、海平面升高等问题已经威胁到人类的生存,成为全球亟待解决的问题。温室气体这主要包括CO₂、CH₄、N₂O等,其中CO₂是最主要的温室气体,对环境的影响最大,在导致气候变化的各种温室气体中,二氧化碳对温室效应的贡献率达到63%^[1]。

因此,降低二氧化碳的排放量将是抵制温室效应的一项重要措施。

2009年12月,联合国气候变化大会在丹麦哥本哈根召开,192个国家的领导人共同研讨《京都议定书》到期后的后续方案,即2012-2020年的全球减排协议。国际能源机构(IEA)24日公布统计称,2011年全球二氧化碳排放量比2010年增长3.2%,达到316亿吨,创历史新高。其中,中国、印度等新兴国家的排放量增长迅速。全球最大的二氧化碳排放国中国2011年排放量增加7亿吨以上,增加幅度大9.3%^[2]。因此中国实现在

收稿日期:2012-10-06

作者简介:田贺永,男,在读硕士,长江大学化学与环境工程学院,现在北京中石油安全环保技术研究院实习。主要研究方向:碳捕集技术研究。

哥本哈根会议上公布的二氧化碳减排目标的更需要付出很大的努力。

目前,中国政府已将 CCS 纳入国家能源科技“十二五”规划,在规划中明确指出将在发电与输电技术领域内掌握火电机组大容量 CO₂ 捕集技术。2007 年,中石油集团公司启动“吉林油田含 CO₂ 天然藏开发和资源综合利用与封存研究”项目,主要研发 CO₂ 驱油与封存技术。2009 年上海石洞口第二电厂建成 12 万吨级二氧化碳捕集项目。华能北京热电有限公司 3 000 t/a 二氧化碳捕集装置完成了 168 运行测试,并投入商业运行,它是我国第一台工业级的燃煤电厂烟气 CO₂ 捕集装置。近年来国家不断加强对碳减排方面项目的支持,如国家十一五“863”项目“二氧化碳的吸收法捕集技术”、中澳国际合作项目“先进能源系统中 CO₂ 捕获技术研究”、中欧碳捕集与封存合作项目(COACH)、中英煤炭利用近零排放项目(NZEC)和华能集团公司科技项目“燃煤电厂 CO₂ 捕集试验和运行规律研究”等。

1 二氧化碳捕集技术

碳捕获与封存(CCS)、提高能源效率、利用可再生能源、燃料转化和核能等是主要的温室气体减排技术,其中 IEA 预测未来 CCS 对减排的贡献占了 19 %^[3]。二氧化碳捕集是 CCS 中至关重要的环节,该过程的能耗和成本远大于封存。因此对二氧化碳捕集技术进行研究具有重要的意义。结合工艺过程,二氧化碳捕集技术主要有燃烧后碳捕集、燃烧前碳捕集和富氧燃烧三种。

1.1 燃烧后碳捕集技术

燃烧后碳捕集是指利用适合的捕集方法从化石燃料燃烧后的烟气中分离捕集 CO₂。燃烧后碳捕集原理图如下所示:

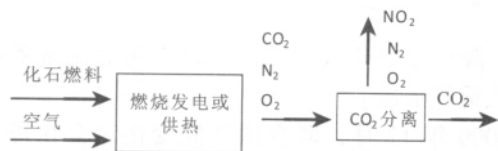


图1 燃烧后分离 CO₂ 原理图

对常规燃煤电厂烟气中的 CO₂ 进行捕集主要采用该技术路线。燃烧后碳捕集的方法^[4]主要有

1) 化学吸收法:采用化学吸收剂和烟气中的 CO₂ 在吸收塔内发生化学反应,将 CO₂ 从烟气中分离下来,反应后的溶液经再生后进入吸收塔进行循环吸收。主要的化学吸收法有热钾碱法、氨水

吸收法、以及醇胺法等;

2) 物理吸附法:在固体表面上有选择的吸附二氧化碳分子。吸附剂从烟道气中有选择地吸收二氧化碳,然后通过降低压力或增加温度来释放吸附的二氧化碳使吸附剂再生。吸附的优势是再生能耗能够低于相对的吸收溶剂。物理吸附工艺有变压吸附(PSA)和变温吸附(TSA),最常用的是 PSA 工艺;

3) 薄膜法:通过薄膜材料有选择地渗透从烟道气中分离二氧化碳。如同吸收剂一样,膜吸收法是声称有潜力提供低能耗的一种工艺流程。

为发展燃煤电厂 CO₂ 燃烧后捕集技术,美国能源部宣布开展 16 个项目,开发溶剂吸收法、吸附法和膜分离法,以实现捕集 90 % 以上的 CO₂,同时附加成本不超过 35 % 的目标^[5]。实际上所有开发中的近期和中期燃烧后捕集流程都是以吸收法为基础的,燃气电站的烟气中 CO₂ 的体积分数为 4%~8%,燃煤电站的烟气中 CO₂ 的体积分数 12%~15%,它们的烟气具有气体流量大、CO₂ 分压低、出口温度高等特点,需用与 CO₂ 结合力较强的化学吸收剂对 CO₂ 进行捕集。我国第一个燃煤电厂 CO₂ 捕集项目华能北京热电厂采用 MEA 捕集流程,捕集量为 3 000 吨/年,所捕获的 CO₂ 精制后用于饮料生产。

1.2 燃烧前碳捕集技术

燃烧前碳捕集是先将化石燃料通过气化反应生成合成气(主要成分为 H₂ 和 CO),然后再进一步通过变换反应,将 CO 和 H₂O 转换成 H₂ 和 CO₂,变换后的混合气体中压力可达 70 bars,CO₂ 含量可达 30 %~40 %,再通过物理吸收工艺将 CO₂ 分离出来。燃烧前碳捕集技术原理图:

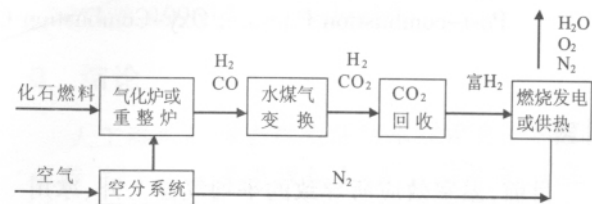


图2 燃烧前分离 CO₂ 原理图

因为变换气中 CO₂ 分压较高,浓度高(一般大于 15 %),因此可以减小捕集装置的规模,而且可以采用能耗较低的物理吸收工艺。物理吸收决定于吸收条件下的温度和压力,高温低压有利于其吸收,吸收气体过程遵循亨利定律,该法关键是确定优良的吸收剂。所选用的吸收剂必须对 CO₂ 的

溶解度大、选择性好、沸点高、无腐蚀、无毒性、性能稳定。目前,已商业化的物理吸收工艺主要有 Lurgi 和 Linde 公司共同开发的低温甲醇法(Rectisol)、美国 Allied 化学公司开发的聚乙二醇二甲醚法(Selexol)、N-甲基吡咯烷酮法(Purisol)以及美国 Flour 公司的碳酸丙烯酯法等。

基于物理吸收的燃烧前碳捕集技术是 IGCC 电厂的最佳选择。IGCC 电站采用的脱碳方法主要有低温甲醇法、Selexol 法和 MDEA 法。在 Buggenum IGCC 电站建设的 CO₂ 捕集实验场采用燃烧前碳捕集技术路线,通过物理吸收工艺 Selexol 法对 CO₂ 进行捕集^[6];福建炼油乙烯项目 IGCC 以重油或石油焦、脱油沥青、减压渣油为原料,用化学吸收法脱除粗合成气中的 H₂S、CO₂ 和 COS,净化合成气;氢气净化单元:1) 用鲁奇公司的低温甲醇洗工艺将变换气中的 CO₂ 降至 20 μg/g²)PSA 工艺得到 99.9 %H₂,供加氢等工艺装置使用^[7]。部分采用燃烧前碳捕集的项目如:

表 1 采用燃烧前碳捕集的主要项目^[8]:

所在地	项目名称	CO ₂ 捕集量 百万吨/年(Mt/a)	运行 时间
美国	Shute Creek 天然气处理设备	7	1986
挪威	Sleipner 二氧化碳注入	1	1996
美国	Val Verde 天然气厂	1.3	1972
美国/加拿大	Great Plains 合成燃料厂以及 Weyburn-Midale 项目	3	2000
阿尔及利亚	In Salah 二氧化碳封存项目	1	2004
挪威	Snohvit 二氧化碳注入项目	0.7	2008
美国	Century Plant	5(另有 3.5 百万 吨在建设中)	2010

1.3 富氧燃烧

富氧燃烧是用富氧甚至纯氧气源代替空气参与燃料燃烧,从而烟气中 CO₂ 浓度大大提高,可达 80%~98%,便于进一步提纯和储存。富氧燃烧原理图:

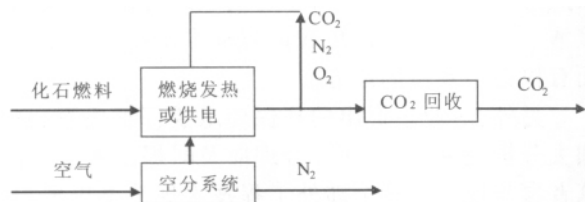


图 3 富氧燃烧原理图

富氧燃烧电站的系统主要由空气分离装置(ASU)、燃烧/热转化/气体质量控制系统和二氧化碳提纯装置(CPU)组成。空气分离装置从空气中分离氧气并为燃烧提供氧气;燃烧/热转化/气体质量控制系统组成与对应燃烧空气电厂几乎相同;

CO₂ 提纯装置主要包括一个烟道气干燥子系统和压缩机。其优点是只要经过干燥、压缩、脱硫等过程就可以得到高纯度的 CO₂,同时因燃烧介质中氮气含量少,减少了 NO_x 的排放。目前富氧燃烧还处于实验研究阶段,应用于工业生产的条件还不成熟。

2 碳捕集技术发展方向

无论是 IGCC 电厂还是 PC 电站和 NGCC 电站,增加碳捕集装置后,会导致投资成本大幅增加,发电效率降低,如表 3 所示:

表 2 IGCC、PC 和 NGCC 电站增加 CO₂ 捕集成本后成本变化表^[9]

	PC 电站	IGCC 电站	NGCC 电站
投资成本(不带 CO ₂ 捕集装置)/\$/kW	1100-1490	1170-1590	447-690
投资成本(带有 CO ₂ 捕集装置)/\$/kW	1940-2580	1410-2380	820-2020
投资成本增长百分比(%)	67-87	19-66	37-190
CO ₂ 捕集成本(\$/tCO ₂)	29-44	11-32	28-57
发电成本增加百分比	61-84	20-55	32-69

注:PC 电站-pulverized coal;NGCC-natural gas combined cycle;IGCC-integrated gasification combined cycle.

从表中可以看出,相比而言 IGCC 电厂增加碳捕集装置后,投资成本、捕集成本与 PC 和 NGCC 电站相比增加的相对较少,因此 IGCC 电站是未来碳捕集技术实现大规模工业化应用的主要依托。

在 IGCC、PC 和 NGCC 电站发展碳捕集技术,必须降低投资成本、运行成本,并提高发电效率。降低捕集成本和投资成本的研究主要集中在开发新型高效吸收溶剂和优化工艺流程等方向。清华大学^[10]开发了碳酸二甲酯吸收和膜解吸结合的 CO₂ 捕集方法,该方法比工业上成熟的碳酸丙烯酯法的能耗低 30%~40%,比低温甲醇洗的设备投资降低 30%~40%。根据中美两国政府关于化石能协议附件 IV 的规定,由中国国家电站燃烧工程技术研究中心(NPCC)和美国能源部国家能源技术实验室(NETL)联合研究开发了针对 PC 炉的烟气氨水吸收 CO₂ 工艺^[11]。

3 结论

燃烧前碳捕集、燃烧后碳捕集和富氧燃烧是二氧化碳捕集的三种技术路线,PC 和 NGCC 主要采用燃烧后碳捕集技术路线,主要通过化学吸收法、物理吸附法和薄膜法进行 CO₂ 捕集;燃烧前碳捕集技术是 IGCC 电站最佳的选择,主要通过物理吸收法对 CO₂ 进行捕集。PC、NGCC 和 IGCC 电站

(下转第 35 页)

2.3 预软化对膜蒸馏的影响

根据分析,该电厂用循环冷却补充水已经采用了投加石灰的预软化处理,目前循环水中的硬度主要是非碳酸盐硬度,为此,采用投加碳酸氢钠软化法,原水总硬度降低到 3.5 mmol/L,试验条件同上 2.2,考察浓缩过程中复合膜性能的变化情况如图 5 所示。由图 5 可知,预软化后的循环水,随着浓缩倍数的增加,膜通量降低速率较前缓慢,浓缩至初始浓度的 10 倍时,膜通量从 15.18 L/(m²·h)降低至约 12.36 L/(m²·h),在此过程中,产水电导率上升也较小。表明预软化有利于提高膜通量和高浓水倍数下的稳定运行。

3 结论

(1)膜通量随原水温度和冷侧真空度提高而明显上升,在原水温度 70 ℃、冷侧真空度 0.09 MPa、料液流速 4 cm/s 条件下,复合膜通量达到 19.65 L/(m²·h),各参数对产水电导率影响较小,产水电导率保持在 5 μS/cm 左右。

(2)随着浓缩倍数的增加,膜通量逐渐降低,产水电导率有所上升,采用药剂软化的预处理,有利于提高膜通量和高浓缩倍数下的稳定运行。

(3)自制 PVDF 复合膜表面疏水性强,膜通量较高,机械强度大,产水水质优良,用于循环冷却

水回用处理实用性较强。

参考文献

- [1]李培元.火力发电厂水处理及水质控制[M].北京:中国电力出版社,2000:651-672.
- [2]王绍文,钱雷,邹元龙,等.钢铁工业废水资源回用技术与应用[M].北京:冶金工业出版社,2008:42-52.
- [3]龙荷云.循环冷却水处理[M].北京:江苏科学技术出版社,2001(第三版):14.
- [4]李福勤,唐跃刚,何绪文,等.火力发电厂循环冷却排水回用处理工艺研究[J].工业水处理,2005,25(11):37-39.
- [5]王军,栾兆坤,曲丹,等.疏水膜蒸馏浓缩技术用于 RO 浓水回用处理的研究[J].中国给水排水,2007,23(19):1-5.
- [6]Kevin W Lawson, Douglas R Lloyd. Membrane distillation [J].J Membr Sci, 1997, 124:1-25.
- [7]吴庸烈.膜蒸馏技术及其应用进展[J].膜科学与技术.2003,23(4):67-79.
- [8]吕晓龙.膜蒸馏过程探讨[J].膜科学与技术,2010,30(3):1-10.
- [9]王许云,张林,陈欢林.膜蒸馏技术最新研究现状及进展[J].化工进展.2007,26(2):168-172.
- [10]武春瑞,陈华艳,贾悦,等.PVDF 疏水中空纤维膜的膜蒸馏含盐废水处理性能研究[J].功能材料,2008,39(12):2018-2021.
- [11]高振,朱春英,徐世昌,等.真空膜蒸馏过程影响因素研究[J].盐湖盐与化工.2005,34(1):10-13.
- [12]匡琼芝,李玲,闵梨园,等.用减压膜蒸馏淡化罗布泊地下苦咸水[J].膜科学与技术.2007,27(4):45-49.
- [13]刘东,武春瑞,吕晓龙.反渗透浓水除硬方法及其对减压膜蒸馏过程的影响[J].工业水处理,2010,30(5):23-26.

(上接第 41 页)

增加碳捕集装置后会降低发电效率,增加投资成本,IGCC 电站进行碳捕集相对于 PC 和 NGCC 电站具有明显的优势。开发新型高效吸收剂及优化工艺流程是碳捕集技术研究发展的方向。

参考文献:

- [1]白冰,李小春,刘延锋等.中国 CO₂ 集中排放源调查及其分布特征[J].岩石力学与工程学报,2006,25:2919-2923
- [2]2011 年全球二氧化碳排放量创历史新高[N],中华人民共和国商务部.2012-05-29
- [3]IEA 能源技术展望 2010[R]
- [4]2011 年全球 CCS 发展现状报告[R].
- [5]美国二氧化碳捕集与封存研究进展.中国科学院武汉文献情报中心[N]

- [6]Kay Damen,Radoslaw Gnutek, Joost Kaptein, Developments in the pre-combustion CO₂ capture pilot plant at the Buggenum IGCC. Energy Procedia,4(2011):1214-1221
- [7]王玉翠,康彪.福建炼化化工公司溶剂脱沥青/汽电一体化技术方案与分析[J].炼油设计,2001,31(5):10-14
- [8]2011 年全球 CCS 发展现状报告[R].
- [9]Edward S.Rubin, AnandB.Rao and Chao Chen.COMPARATIVE ASSESSMENTS OF FOSSIL FUEL POWER PLANTS WITH CO₂ CAPTURE AND STORAGE.Department of Engineering and Public Policy Carnegie Mellon University Pittsburgh,PA15213USA:1-9
- [10]清华大学.采用碳酸二甲酯吸收和膜解吸结合的 CO₂ 捕集方法.CN101830462A[P].2010.09.15
- [11]李振中,化学吸收法捕集 CO₂ 在中国的发展[R],国家电站燃烧工程技术研究中心