

溶剂吸收法 CO₂ 捕集技术简述

于笑丹 王万福 庄亮亮

(中国石油安全环保技术研究院)

摘 要 CO₂ 捕集是温室气体减排与利用的重要技术步骤之一。文章介绍了 CO₂ 捕集的气源及特点、捕集溶剂与填料的研究进展、能量集成和工艺优化以及化工流程模拟研究,提出该技术研究的重点与方向。

关键词 CO₂; 捕集; 溶剂吸收法; 填料

中图分类号: X511

文献标识码: A

文章编号: 1005-3158(2013)01-0053-02

0 引 言

鉴于全球气候变化引发的潜在危害,以及人类共同的利益,如何减缓 CO₂ 等温室气体的排放,是经济社会可持续发展所面临的重大挑战。CO₂ 捕集与封存技术(CCS)是减缓温室气体排放的主要途径,捕集则是 CCS 技术的第一步,并已受到世界各国的高度关注。CO₂ 捕集方法主要有溶剂吸收法、吸附法、膜分离法等。其中溶剂吸收法具有分离效果好、技术成熟可靠等优势,但用于大规模 CO₂ 捕集,目前成本较高。因此,降低成本已成为溶剂吸收法 CO₂ 捕集技术研究的热点。

1 CO₂ 捕集气源

目前,除电厂等燃料燃烧的烟道气是 CO₂ 的主要排放源外,同时还存在煤制油气、煤化工、石油炼制和含 CO₂ 天然气开采等工艺过程的 CO₂ 排放源。不同的排放源除所含 CO₂ 浓度不同外,其物性参数与组成成分也存在较大差异。气源的优劣也直接影响到处理工艺的选择、处理效果的好坏、装置投资与运行成本的高低。例如,燃气烟道气 CO₂ 浓度为 5%~8%,温度较高,排放压力低,固体杂质少,水分含量较高;燃煤电厂烟道气 CO₂ 浓度在 14%~15%^[1],温度较高,排放压力低,固体杂质较多,水分含量较高;煤制甲醇工艺净化气 CO₂ 浓度为 40%~45%,温度较高,排放压力高,固体杂质少,水分含量低;制氢弛放气 CO₂ 浓度一般在 40%~45%,温度较高,排放压力低,固体杂质少,水分含量低;气田天然气 CO₂ 浓度差异很大,高者在 20%~30% 之间,含有少量固体杂质和

水分,气源压力高。

2 CO₂ 捕集溶剂

一些学者已经研究用热钾碱溶液、有机醇胺类溶液、氨水吸收 CO₂,并对胺类活化热钾碱脱碳溶液、有机醇胺类溶液气-液平衡进行了深入研究。醇胺吸收法是目前比较成熟的化学吸收法之一。根据有机醇胺溶液胺基上的氮原子连接的“活泼”氢原子数,醇胺类分子可分为伯醇胺、仲醇胺和叔醇胺三大类^[2]。

由于有机醇胺类溶剂在解析过程中能耗较大等缺点阻碍其在工业中大规模的应用,开发新型 CO₂ 吸收溶剂已成为溶剂吸收法的主要研究方向^[3]:

◆ 高效混合吸收液 高效混合吸收液是融合多种醇胺优点的溶液,同时满足低再生能耗与高吸收效率。如南化集团研究院研究开发的适用于回收低分压 CO₂ 的优良复合胺吸收剂就是以一乙醇胺为主溶剂,添加活性胺、抗氧化剂和缓蚀剂组成的。该吸收剂保持了一乙醇胺法的优点,同时使溶液吸收 CO₂ 能力提高 15%~40%,再生能耗下降 15%~40%,胺与 CO₂ 降解率下降 80% 以上,基本消除一乙醇胺与氧气的降解副反应,同时解决了设备腐蚀问题^[4]。

◆ 氨水吸收液 氨水吸收法是一种用氨水溶液吸收混合气体中 CO₂ 生成碳酸氢铵的方法,该方法捕集 CO₂ 的优势在于溶剂成本低、再生能耗低、有较高脱除率,但也存在高挥发性、运行中氨气泄漏、高浓度氨水脱除 CO₂ 技术缺乏的缺点。2006 年阿尔斯通(Alstom)公司获得美国 EIG 公司氨法工艺专利的许可权,并开发出一种冷氨法(CAP)的 CO₂ 捕集工

艺^[5]。据有关研究显示^[6]冷氨法的捕集能耗为 1.5 MJ/kg CO₂, 与 MEA 法的 3~5 MJ/kg CO₂ 的能耗相比显著降低。

◆ 新型离子液 离子液体吸收液是一种新型的吸收液,它由带正电的离子和带负电的离子构成,在 100~200℃ 均呈液体状态。与典型的有机溶剂不一样,离子液体在吸收过程中不会产生有害气体,且低腐蚀、易于产物分离,同时具有可反复使用的优点。Song 等人^[6]采用咪唑盐溶解[bmim]PF₆的混合液去除天然气中的 CO₂ 具有较好的效果,美国劳伦斯利弗莫尔国家实验室采用离子液体法吸收电厂烟气中的 CO₂ 较传统化学吸收法更高效,具有良好的工业应用前景。

3 CO₂ 捕集填料

吸收塔是 CO₂ 捕集过程中主要的传质设备,填料是填料塔的核心构件,它提供了塔内气-液两相接触进行传质、传热的表面,其性能往往决定了塔器的应用。根据结构的不同,塔填料分为散堆填料和规整填料两大类。和散堆填料相比,规整填料具有结构紧凑,比表面积大,传质效率高的特点。自 1962 年瑞士苏尔寿公司开发了金属丝网波纹填料以来,规整填料取得了较大的发展,如 Mellapak 波纹型填料, Rombopak 填料, Intalox 填料,以及最优流动规整填料 Optiflow 等^[7]。国内在规整填料方面也有突破,如天津大学与英国 Aston 大学联合开发的 Unpak 脉冲规整填料、天津博隆科技开发公司的 Chinapak 填料以及清华大学开发的新型复合填料、分层填料等。

4 能量集成和工艺优化

目前,要进一步降低成本、减少能耗,除了研究新型吸收溶剂和高效传质填料外,还需通过能量集成和工艺优化以尽可能减少工艺系统的能源需求。能量集成主要可以从三方面着手:一是分析整体工艺各单元冷、热能的需求类型;二是考虑是否能对系统内的冷、热源进行综合利用;三是需要外加能量的单元,考虑是否能与其它装置系统冷、热源进行综合利用。对于工艺优化,也可以从三个方面考虑:一是对系统各节点的操作参数进行分析,并通过调节最佳操作参数来实现优化;二是考虑对系统关键节点处的工艺进行改进或新工艺过程的开发替代;三是应该对系统各种设备的选

择和安装进行最优化分析,并确定最佳方案。

5 化工流程模拟

化工流程模拟是将许多单元过程组成的化工流程用数学模型表示,并借助计算机对物料和能量进行衡算即在计算机上“再现”实际的生产过程。

流程模拟可以分为稳态模拟和动态模拟两种。稳态模拟是指以一种相对稳定的生产状态为基础而对流程进行模拟,它的设备参数不随时间变化。稳态模拟是在与生产装置和操作脱离的条件下计算最佳操作条件下的最佳目标。常用的稳态模拟软件有 Aspen Plus、PRO/II、Hysim、Chem CAD 等。动态过程模拟不同于传统的稳态模拟系统,它在生产装置偏离最佳运行状态下进行模拟,实现装置在各种不能克服的某些条件下达到相对最优^[8]。

6 结束语

溶剂吸收法是当前国际上常用的 CO₂ 分离的方法之一。该方法已在化工、食品等行业得到了广泛应用,技术相对成熟,有大量经验可以参考。但目前要规模捕集 CO₂ 用于地质封存减排,其成本相对过高。因此,在当前或今后一定时期内,高浓度、高压力和低杂质的 CO₂ 气源应是重点研究减排与应用的方向。

参考文献

- [1] 周泽兴. 火电厂排放 CO₂ 的分离回收和固定技术的研究开发现状[J]. 环境科学进展, 1996, 9(3): 19-24.
- [2] Rochelle, G. T. Amine Scrubbing for CO₂ Capture[J]. Science, 2009, 325(5948): 52-54.
- [3] 晏水平, 方梦祥, 张卫风. 烟气中 CO₂ 化学吸收技术脱除技术分析与进展[J]. 化工进展, 2006, 25(9): 18-24.
- [4] 毛松柏, 叶宁, 丁雅萍. 低分压 CO₂ 的回收新技术与应用[J]. 化学工业与工程技术, 2004, 25(3): 12-15.
- [5] EIG. Uijra Cleaninc of Combustion Gas Inci Ivding the Removal of CO₂ [P]. USA: 7641717, 2005-03-02.
- [6] 张东明, 杨晨, 周海滨. CO₂ 捕集技术的最新研究进展[J]. 环境保护科学, 2010, 5(36): 7-9.
- [7] 赵静妮. 填料塔技术的现状与发展趋势[J]. 兰州石化职业技术学院学报, 2002, 2(3): 25-28.
- [8] 陈晓峰. 低温甲醇洗模拟系统完善及新流程研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2005.

(收稿日期 2012-10-12)

(编辑 李娟)