

The Development and Application for CO₂ Capture from Coal-Fired Flue Gas

Haiwen Wang, Kaikai Zhu, Junjie Zhang, Jianxing Ren

College of Energy Mechanical Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai
Email: HW9224@163.com

Received: Apr. 2nd, 2016; accepted: Apr. 16th, 2016; published: Apr. 21st, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

The technology of carbon dioxide capture mainly includes the methods of absorption separation, cryogenic distillation, chemical circulation combustion, membrane absorption and hydrate. Comparative analysis is made in this paper with focus on the characteristics and applicable ranges of these technologies. According to the characteristics of flue gas from coal-fired power plant, chemical absorption technology has the advantage of reliability and economy and achieves the goal of reducing carbon dioxide emissions.

Keywords

Coal-Fired Power Plants, Carbon Dioxide Capture, Greenhouse Gases, Research Progress

燃煤烟气CO₂捕集技术的发展与应用

王海文, 朱锴锴, 张俊杰, 任建兴

上海电力学院能源与机械工程学院, 上海
Email: HW9224@163.com

收稿日期: 2016年4月2日; 录用日期: 2016年4月16日; 发布日期: 2016年4月21日

摘要

CO₂捕集技术主要有吸收分离法、吸附分离法、低温蒸馏法、化学循环燃烧、膜分离法、水合物等。本

文对这些技术进行了分析比较,探讨了各技术的优缺点与适应场合。根据电厂燃煤烟气的特点,化学吸收法技术可靠性强、经济性高,能够满足发电厂对燃煤烟气捕集回收CO₂以减少污染物排放的要求。

关键词

燃煤电厂, CO₂捕集, 温室气体, 研究进展

1. 引言

从能源结构来看,我国煤炭消费量占能源总消费量 65%以上,而且在以后相当长一段时间内,以煤炭为主的能源结构不会改变[1]。火力发电技术在我国整个电力行业中占有主要地位,其中 2013 年我国火力发电量占总发电量的百分比为 78.35%。由于我国火电综合利用效率仍然只有 40%左右,煤炭的消耗量短时间内不会减少,那么也就是说 SO₂、氮氧化物、HgO 等气体的排放量仍然会很大。CO₂ 的排放越来越受到能源和环境领域的关注,限制其在大气中的排放量可通过两种方法减少其排放:一、提高能源的利用率,减少煤粉的使用量,从而减少 CO₂ 向大气的排放;二、利用技术手段,将尾气中的 CO₂ 分离出来,固定之后加以封存或者利用,可减少 CO₂ 的排放[2]-[4]。表 1 是我国近 10 年 CO₂ 排放量,从表中数据可知,10 年间 CO₂ 排放量增加了 2004 年的 4/5,相比之下,近几年 CO₂ 排放量增加速度逐渐较小,但仍在增加。

2. CO₂ 分离技术

CO₂ 有燃烧后脱碳、燃烧前脱碳、富氧燃烧三种捕集方式,其中对于常规燃煤电厂,为不影响其运行及减少改造工程,采用燃烧后捕集工艺是最佳的技术路线[5]。图 1 为燃烧后 CO₂ 捕集工艺图,原燃煤机组设备保持不变,在除尘器后加装吸收塔,分离烟气中 CO₂ 后排入大气。

2.1. 吸收分离法

吸收分离法是比较成熟的一种 CO₂ 捕集方法,根据吸收剂的性质以及工作机理的不同,吸收法可归纳为物理吸收法和化学吸收法两类。两者的相似之处在于通过洗涤烟气脱除 CO₂。如图 2 为典型吸收分离法流程图。

物理吸收法利用 CO₂ 在吸收剂中溶解度大,将混合气的 CO₂ 吸收,改变条件后,大量 CO₂ 从溶剂中释放出来,吸收剂得到再生。该方法有选择性较低、回收率低的缺点,但其能耗低,溶剂可用闪气再生,应用 IGCC 等技术烟气中 CO₂ 浓度较高的烟气回收时,经济性高、脱碳效果好。目前研究及应用领域内 N-甲基吡咯烷酮法、碳酸丙烯酯法、聚乙二醇二甲醚法、加压水洗法、环丁砜法等是较为典型的物理吸收法,国内的相关研究比较多。

与物理法不同的是,当混合燃气通过化学吸收液的装置时,烟气中 CO₂ 与吸收剂发生化学反应生成中间体化合物,中间体化合物进入再生塔将吸收液与 CO₂ 分开,溶剂得到再生,实现 CO₂ 分离。热甲碱法和活性 MEDA 法两种典型的化学吸收法,氨水、热碱溶液、一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺和二异丙醇胺等是目前常见的几种吸收剂。该方法分离效果好,技术成熟,在燃煤电厂烟气捕捉 CO₂ 有成熟的应用。

Table 1. The total CO₂ emissions of coal-fired power plant for the past 10 years in China

表 1. 我国火电厂近 10 年每年 CO₂ 总排放量

年份	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
排放量(百万吨)	5003.9	5741.9	6255.8	6771.0	6907.2	7330.0	7626.9	8322.3	8487.4	8686.9

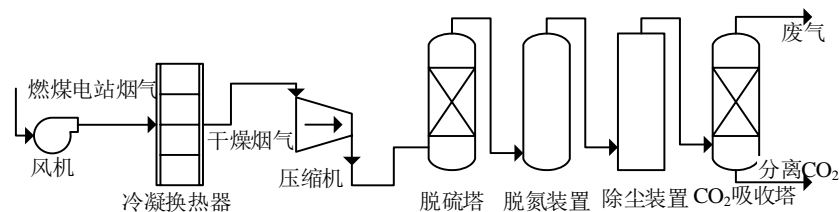


Figure 1. Diagram of post-combustion CO₂ capture process

图 1. 燃烧后 CO₂ 捕集工艺流程图

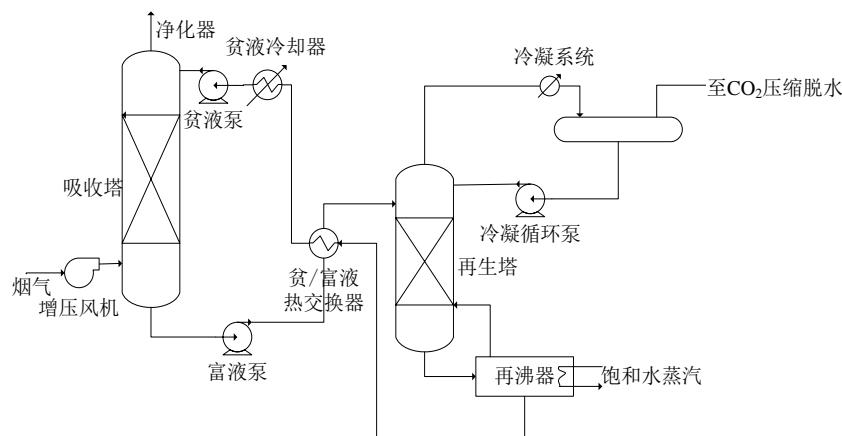


Figure 2. Diagram of typical absorption separation process

图 2. 典型吸收分离法工艺流程图

MEA 吸收法是研究最多的 CO₂ 吸收方法。一乙醇胺溶液吸收 CO₂ 气体后反应生成氨基甲酸盐，然后将其送入汽提塔，经过加热后氨基甲酸盐释放 CO₂，返回吸收塔再次利用。该方法再生加热大，能耗较高，初始投资昂贵。回收效率较低，烟气中的 SO₂、NO 等气体回使吸收剂中毒，影响捕捉效果，需要及时补充吸收剂。氨水吸收烟气中 CO₂ 后反应生成以 NH₄HCO₃ 为主的混合产物，通常可以有效地将此产物转化为肥料或其他产品。Yeh 等采用氨水分离烟气中 CO₂ 的实验，实验结果显示，此溶液可净化多种成分，如烟气中含量较高的硫化物，采用氨水仅需一乙醇胺溶液 60% 的能耗[6]。化学吸收法技术相对成熟，分离效果好，技术可靠，比较适合燃煤电厂烟气分离实践应用。

2.2. 吸附分离法

吸附法是利用吸附剂中活性点对混合气体的各组分有选择性吸收，将 CO₂ 从混合其中分离出来。真空吸附、变压吸附、变温吸附是三种不同的吸附方式，变压吸附在实际应用更多一些。利用吸附量随着压力而回收分离气体物质的称为变压吸附。利用吸附量随着温度而回收分离气体的称为变温吸附。相比于变温吸附，变压吸附的再生时间短，能耗低的特点，因而工业上普遍采用的是变压吸附。在日本的东北电力公司仙台火电厂 3 号机组，使用变压吸附法后，175 MW 燃煤机组处理 1700 Nm³/h，CO₂ 回收率达 90%，CO₂ 纯度可达 99%。

目前，常用的吸附剂有活性炭、沸石、分子筛、金属氧化物和水滑石类混合物。我国张辉等以廉价的工业硅胶为吸附剂捕集燃煤电厂烟气 CO₂，可将 CO₂ 浓度提高至 74%，便于 CO₂ 的化学利用以及减低回收成本。Jun Zhang 等改进了以沸石为吸收剂的变压吸附，可在硫化床锅炉内进行吸附过程，由于烟道高温以及压力较低，应用受到限制[7]。目前，由于吸附剂的选择性较低，吸附频率比较高，燃煤电厂应用此方法经济性并不高，逐渐开发研究出良好性能的吸附剂后在燃煤电厂烟气处理应用前景广阔。

2.3. 低温蒸馏法

CO₂临界温度为 30.98℃，临界压力 7.375 MPa，由其物理性质可以看出易于液化。低温蒸馏法的过程为先将烟气进行多次压缩，冷凝液化 CO₂，从而达到将 CO₂从烟气中分离出来。图 3 为低温蒸馏示意图，该方法可以得到浓度较高的 CO₂，便于将 CO₂储存和运输，且装置简单、技术可靠。但由于需要多次压缩，为防止冷却过程中水蒸气结冰而堵塞，需先干燥烟气，因而耗能比较大。基于低温蒸馏法需要低温条件、烟气 CO₂体积分数 60%以上时回收经济，由于火电厂烟气量大、CO₂含量低的原因，该方法在火电厂的应用受到了限制。

2.4. 膜分离法

膜分离法是一种就有发展潜力的脱碳方法，利用膜两侧混合气体压差及对混合气体的选择性渗透作用，将 CO₂气体从混合气体中分离出来。图 4 为膜分离流程图，微孔分离膜是目前膜分离法采用的主要技术手段，它起到隔离气体与吸收液的作用，当微孔膜的微孔足够大时，依靠化学吸收液的选择性吸收，被分离气体通过微孔进入膜的另一侧，从而实现 CO₂的分离[8]。典型的膜吸收法工艺流程图如图 4。根据膜材料的不同，可以分为聚合体膜、无机膜和新发展的混合莫、促进传递膜等。聚合体膜具有良好的选择性和机械性，易于装配，单位体积具有较大的表面积，降低投资成本。但其耐高温性能差，必须将烟气冷却到 150℃以下，以防对膜造成破坏，因而其在火电厂的应用受到了限制[9]。根据材料结构的不同，无机膜分为致密膜和多孔膜两种。其中致密膜原理是 CO₂首先被吸附到膜表面，膜内进行分子扩

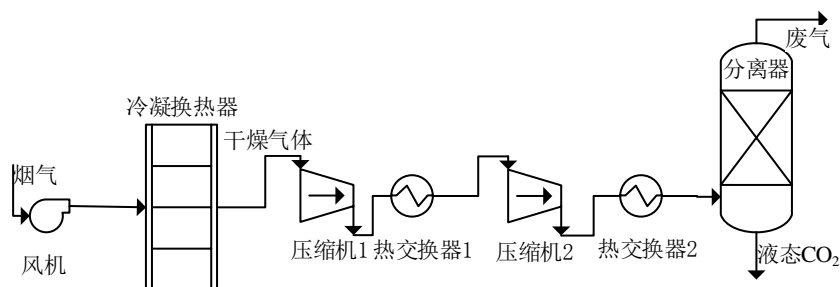


Figure 3. Diagram of cryogenic distillation CO₂

图 3. 低温蒸馏 CO₂ 技术路线

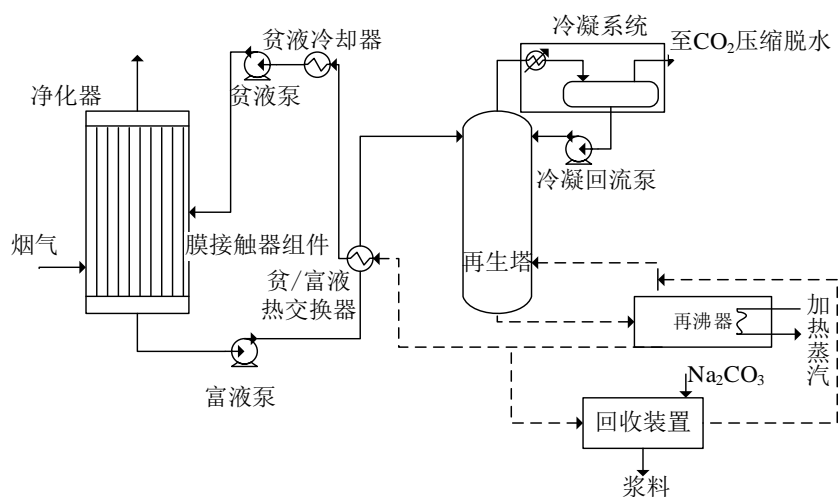


Figure 4. The separation process diagram of typical separation membrane

图 4. 典型膜分离法分离工艺流程图

散到另一端，最终解吸出来，达到分离效果，可用吸附扩散的原理解释。致密膜是由钯、钯合金或氧化锆形成的金属薄层。氧化铝、碳、玻璃、碳化硅、沸石和氧化锆通常是多孔膜的材料，其利用一些多空的金属作为支撑物，将膜贴在支撑物的表面，通过表面扩散、毛细浓缩、分子筛作用达到分离 CO₂ 的效果。相比于聚合体膜，无机膜具有耐高温、可在腐蚀性气体中工作的特点，更适合应用在火力发电中减少 CO₂，但其同等体积时，表面积比较小，投资成本较高。

现代技术的研究过程中，研究人员结合聚合体膜高选择性和多孔无机膜的高渗透的特点，发展了多种混合膜，同时具备两种膜的优点。目前的多种膜主要有聚合物——沸石膜、聚合物——碳分子筛膜[10]、聚酰亚胺——二氧化硅[11]，为成功应用这种混合膜，需选择合适的材质，以消除两者结合的缺陷。膜分离法同时具备了设备紧凑、高选择性的特点，但混合气中杂质容易堵塞膜微孔，会直接导致吸收性能下降。对于燃煤电厂烟道气来说，杂质较多且 CO₂ 含量低，应用膜分离法经济性比较低。

2.5. 水合物

水合物法是一种全新的捕集技术，该技术方法利用混合气体中 CO₂ 易生成水合物发生相态转移，从而达到分离 CO₂ 的目的。水合物是在一定温度和压力下，小分子气体和水生成一种冰状晶体物质而形成的，由于不同气体性质不同，其平衡压力差距较大，可实现 CO₂ 从混合其中分离出来，CO₂ 混合气形成的水合物几乎为纯 CO₂ 水合物，可直接以水合物的形式封存，实现了低能耗富集 CO₂。1966 年，Glew 首次利用结构 II 型水合物成功分离丙烷和丙烯，并申请了专利。由于燃煤电厂烟气成分主要为 CO₂、N₂、O₂ 以及其他少量气体、杂质，因而水合物试验均采用 N₂/CO₂ 混合气。李栋梁等在混合气体 N₂/CO₂ 中添加四丁基溴化胺作为促进剂，利用水合物分离法可回收 45%CO₂ [12]。另外，中国科学院广州能源研究所利用合成的水合物促进剂模拟烟道气分离试验，最终发现不仅可降低试验压力，同时改善 CO₂ 选择性，经过二级分离可回收浓度高达 95%的 CO₂ [13]。水合物法分离 CO₂ 的优势在于操作条件温和、分离前后压差小、工艺简单、可靠[14]。同样也适用于分离 IGCC 合成气中的 CO₂ 分离。水合物法作为一种全新的分离技术，水合物的形成条件高以及速度慢，仍处于研究开发阶段，在燃煤电厂烟气处理以及 IGCC 合成气的 CO₂ 分离和提浓方面潜力巨大。

2.6. 化学燃烧法

常规燃煤电厂排放烟气中 CO₂ 的含量只有 14%~16%，氮气占据大部分，使得分离难度增加。采用化学循环燃烧法可有效地提高烟气中 CO₂ 的浓度，减小烟气处理量。化学循环燃烧法于 20 世纪 80 年代提出，当时提出的目的在于提高燃煤电厂热效率。化学循环燃烧法不直接采用空气中的氧分子，而是使用金属氧化物同煤炭进行反应，避免空气对 CO₂ 的稀释。金属氧化物在氧化反应器和还原反应器中进行循环再生[15]。反应过程如下式所示：(1) 金属氧化物 MeO 在还原氧化器中与 C 发生反应，释放出热量、金属单质 Me 以及水。(2) 在氧化反应器中，金属单质与空气中的氧分子反应生成金属氧化物。



合适的载氧剂是该方法实现至关重要的因素，载氧剂应具备以下性能：具有良好的稳定性、流动性、机械性能、价格便宜、对环境危害小。金属氧化物在反应器间的循环速率及在停留时间决定了反应器的热量和温度平衡。此技术处于研究阶段，现主采用流化床和热重分析仪研究，适合选择的有过渡金属镍、钴、铁、铜、锰等。化学循环燃烧的优势在于实现化学能梯级利用，提高能源利用效率，避免烟气中 CO₂ 被空气稀释，排放的产物主要有 CO₂ 和水蒸气，只需简单地冷却排放物，就可以有效地收集 CO₂，节约大量的能耗。Ishida 曾估算采用该技术之后，电厂热效率可提高到 50%~60%，CO₂ 排放率低于 0.33 Kg/(KW·h)。

Table 2. The comparison of characteristics of several separation methods

表 2. 几种分离方法特点比较

捕集方式	捕集原理	优点	缺点
吸收分离法	吸收分离法主要利用吸收剂对混合气中的 CO ₂ 进行洗涤, 改变条件之后分离 CO ₂ , 吸收剂得到再生。	该方法可处理大量烟气, 技术成熟, 对 CO ₂ 捕捉效果好, 烟气中 CO ₂ 回收率高。	溶剂再生时能耗大, 增加电力行业运行成本, 污染空气、腐蚀设备等问题。
吸附分离法	吸附分离法主要利用吸附剂对 CO ₂ 具有选择性可逆吸附作用, 改变条件时, 吸附剂释放 CO ₂ 。	能耗低, 无腐蚀设备问题, 操作简单, 易实现自动化过程, 适应力强。	投资高, 占地面积大, 吸附剂需求量大, 吸、释频繁。
化学循环燃烧法	利用金属氧化物与碳燃料进行反应, 金属氧化物在氧化、还原反应器循环再生。	化学能梯级利用, 提高能量利用效率, 冷凝可得高纯度 CO ₂ , 提高热效率	寻找稳定的、环保、价格低廉载氧剂难。镍系氧化物载氧剂有前途。
低温蒸馏法	利用 CO ₂ 临界温度、压力低的特点, 通过冷凝液化混合气, 分离 CO ₂ 的物理过程。	可制备纯度较高的 CO ₂ , 回收高浓度(体积分数为 60%)CO ₂ 经济性好。	由于多次压缩的原因, 能耗比较高。
膜分离法	利用分离膜两侧气体压差, 使得 CO ₂ 快速溶解扩散到另一端吸收液中, 达到富集。	装置简单, 设备紧凑, 高选择性, 投资费用较低。	需要较高 CO ₂ 分压, 耗能大, 成本较高, 难以取得高纯度 CO ₂ 。
水合物	利用气体不同性质, 通过控制压力可以使平衡压力较低的气体形成水合物, 进而分离所需气体。	分离前、后压差小、能量消耗小, 工艺简单。	目前, 水合物形成条件高, 水合物形成速度慢。

化学循环燃烧法作为一种新型的技术同时具有提高能源利用效率和低能耗实现 CO₂ 富集的特点[16]。化学循环燃烧技术还处于机理研究阶段, 寻找廉价、环保, 稳定性好的载氧剂。燃煤电厂具有良好的应用前景。

2.7. 几种分离技术特点比较

一般来说, CO₂ 分离的方法有吸收法、吸附法、化学循环燃烧法、低温蒸馏法、膜分离法、水合物等。各种 CO₂ 分离方法都具有自身的优势和缺点, 具体如表 2 所示。化学吸收法是最为成熟的方法, 分离效果好, 国内外研究与应用很多, 但其容易腐蚀设备, 仍需进一步研究。吸附法就目前吸附剂吸附能力而言, 能耗大、投资高, 比较适合于 CO₂ 体积分数 20%~80% 的混合气。燃煤电厂尾气具有烟气量大、温度高、CO₂ 分压力和含量低的特点, 由于膜分离法、低温蒸馏法能耗大, 处理燃煤电厂烟气时经济性较低, 不宜采用。化学循环燃烧法可实现能量梯级利用, 简单冷却就可以得到高纯度 CO₂, 目前载氧剂研究的比较多。水合物作为一种全新技术, 应用前景良好。

3. 结语

由于 CO₂ 的减排压力日益突出, 燃煤电厂作为 CO₂ 排放的主要来源, 对于其烟气的处理是必不可少的。近年来, 燃煤电厂烟气 CO₂ 捕集与利用技术取得了一定进步, 但很多技术仍处于研究试验阶段, 可以大规模商业化应用的成熟技术较少。相比较其他方法而言, 化学吸收法中吸收液与烟气直接接触, 适合低分压 CO₂, 技术可靠, 分离效果好, 可处理大量烟气, 因而化学吸收法适合应用在燃煤电厂烟气处理。化学循环燃烧法和水合物是先进的技术, 不仅以低能耗可实现 CO₂ 的高浓度富集, 而且可以提高能源利用效率, 但这两种方法仍处于研究阶段, 实际应用比较少。燃煤电厂烟气 CO₂ 捕捉技术对我们提出了严峻的挑战, 应加大力度自主开发成熟、可靠的 CO₂ 捕集技术, 形成该领域的特色。

参考文献 (References)

- [1] 李辉, 刘建民, 等. 我国电力行业 CO₂ 减排技术及应用前景[J]. 电力科技与环保, 2011, 27(1): 13-15.

- [2] 李东雄, 杨博智, 等. 燃煤电站 CO₂ 排放状况及减排对策[J]. 电力环境环保, 2000, 16(2): 9-13.
- [3] 毛建雄, 毛建全, 等. 当前我国燃煤火电机组降低 CO₂ 排放的途径[J]. 电力建设, 2011, 32(11): 5-9.
- [4] 牛宏伟, 郜时旺, 等. 燃煤电厂烟气 CO₂ 捕集系统的控制策略[J]. 动力工程, 2009, 29(10): 966-969.
- [5] 王献红, 王佛松. 二氧化碳的固定和利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [6] Yeh, J.T., Resnik, K.P., Rygle, K., *et al.* (2005) Semi-Batch Absorption and Regeneration Studies for CO₂ Capture by Aqueous Ammonia. *Fuel Processing Technology*, **86**, 1533-1546. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.01.015>
- [7] 张辉, 刘应书, 等. 烟气中低浓度二氧化碳吸附捕集中试试验研究[J]. 低温与特气, 2009, 27(1): 9-13.
- [8] 孙佰仲. 膜吸收和化学吸收分离 CO₂ 特性的研究[D]: [博士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2009.
- [9] 黄斌, 刘练波, 等. 二氧化碳的捕获和封存技术进展[J]. 中国电力, 2007, 40(3): 14-17.
- [10] Tantekin-Ersolmaz, S.B., Atalay-Orala, C., Tather, M., Erdem-Şenatalar, A., Schoeman, B. and Sterte, J. (2000) Effect of Zeolite Particle Size on the Performance of Polymer-Zeolite Mixed Matrix Membranes. *Journal of Membrane Science*, **175**, 285-288. [http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00423-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00423-3)
- [11] Vu, D.Q., Koros, W.J., Miller, S.J.J. (2003) Mixed Matrix Membranes Using Carbon Molecular Sieves: II. Modeling Permeation Behavior. *Journal of Membrane Science*, **211**, 335-348. [http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00425-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00425-8)
- [12] 王晓静. 水合物 CO₂/H₂ 分离技术机理研究[D]: [博士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- [13] 李小森, 鲁涛. 二氧化碳分离技术在烟气分离中的发展现状[J]. 现代化工, 2009, 29(4): 27-30.
- [14] 徐纯钢, 李小森, 等. 水合物法分离二氧化碳的现状研究[J]. 化工进展, 2011, 30(4): 701-708.
- [15] 郑瑛, 池保华, 等. 燃煤 CO₂ 减排技术[J]. 中国电力, 2006, 39(10): 91-94.
- [16] 狄海生, 王翠萍, 等. Fe₂O₃ 为载氧体的煤/秸秆化学链燃烧循环特性研究[J]. 动力工程学报, 2013, 33(11): 902-906.