

水合物法分离 CO₂ 研究

任德刚

(中国电力工程顾问集团公司, 北京 100120)

摘要:混合气体在形成水合物时,水合物内的气体组分与气相内不同。CO₂溶解度远高于 N₂、O₂、H₂ 等气体,因此水合物法可分离 IGCC 电厂转换合成气体和普通燃煤电厂烟气中的 CO₂。分析了气体组成、压力、温度、促进剂和多孔介质等因素对水合物法分离 CO₂ 的影响,给出了水合物法的工艺流程示意图,指出采用耦合技术降低操作压力和提高水合速度是今后改进和努力的方向。

关键词:CO₂;水合物;分离

中图分类号:0613.17 文献标识码:A 文章编号:1006-8759(2010)05-0024-03

STUDY ON HYDRATE PROCESS OF CO₂ SEPARATION

REN De-gang

(China Power Engineering Consulting Group Corporation, Beijing 100120, China)

Abstract: When hydrate is formed by mixed gas, the gas composition in hydrate is different from the original gas. CO₂ solubility is far bigger than N₂, O₂ and H₂, so CO₂ can be separated from the fuel gas in IGCC power plant and from the flue gas in PC power plant. In this paper the gas composition, pressure, temperature, promoter and pore materials are all analyzed from the influence to hydrate process of CO₂ separation. Block flow diagram for hybrid hydrate-membrane process for CO₂ recovery from IGCC fuel gas in presence of propane and for CO₂ recovery from PC power plant flue gas in presence of THF are given. The future research emphasis is lowering the operation pressure and enhancing the hydration rate.

Keywords: CO₂; hydrate; separation

0 引言

CO₂ 是主要的温室气体。2008 年,大气中 CO₂ 浓度达 385.2ppm,比工业革命前增加了 38%。过去十年中大气 CO₂ 浓度以每年 1.8 ppm 的速度增长。减排 CO₂ 已成为全人类面临的共同责任。《京都议定书》规定,到 2010 年,所有发达国家 CO₂ 等 6 种温室气体的排放量,要比 1990 年减少 5.2%。2007 年 3 月,欧盟各成员国领导人一致同意,单方面承诺到 2020 年将欧盟温室气体排放量在

1990 年基础上至少减少 20%。2009 年 7 月,八国集团领导人表示,愿与其他国家一起到 2050 年使全球温室气体排放量至少减半。2009 年 11 月,中国承诺到 2020 年单位国内生产总值 CO₂ 排放比 2005 年下降 40%~45%。从火力发电厂烟气中捕集和分离 CO₂,进行地质封存和海洋封存,是减排 CO₂ 的有效手段。常用的 CO₂ 捕集和分离工艺主要有吸收法、吸附法和膜分离法等。成本过高是捕集和分离 CO₂ 面临的主要困难。水合物法分离 CO₂ 技术有望将捕集和分离成本下降 45%^[1],受到人们日益重视和更多研究。

1 水合物法分离 CO₂ 原理

气体水合物(gas hydrate)是在一定温度和压力下由气体分子填充水分子产生的晶格而形成的一种白色笼形晶体。它是由主体分子即水分子间以氢键相互结合形成笼形空隙,将客体分子即气体分子包络在其中所形成的非化学计量的包络化合物。主、客体分子之间的作用力为范德华力。已知100多种气体如CH₄、C₂H₆、CO₂、N₂、O₂、H₂等均可形成气体水合物。气体水合物结构有3种,即结构I型、结构II型和结构H型。气体水合物可包含单一气体,也可包含多种气体。混合气体形成的水合物结构与气体组分及比例有关。

混合气体在形成水合物时,水合物内的气体组分与气相内不同,预期与不同组分的溶解度不同有关^[2]。溶解度大的气体进入水合物晶格的速度快,在水合物中所占比例较大,利用这一原理进行气体分离的技术称为水合物法。IGCC电厂转换成气体组分主要是CO₂(40%)和H₂(60%),普通燃煤电厂烟气(干态)成分主要为N₂(80%)、CO₂(12%~15%)和O₂(5%~7%)。由表1可知,CO₂的溶解度远高于O₂、N₂和H₂,因此水合物法可以应用于IGCC电厂的燃烧前分离捕集CO₂和普通燃煤电厂的燃烧后分离捕集CO₂。

表1 相关气体在0.101MPa时溶解度 mL/mL

温度/°C	H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂
0	0.0 215	0.0 235	0.0 489	1.713
20	0.0 182	0.0 155	0.0 310	0.878

2 主要影响因素分析

2.1 气体组成

不同气体形成水合物的平衡压力有很大不同。CO₂水合物的平衡压力远低于O₂、N₂和H₂。不同气体水合物的平衡压力见表2^[3]。由于O₂在电厂烟气中所占比例较低,且其形成水合物的平衡压力与N₂较接近,通常将电厂烟气按N₂/CO₂二元气体进行研究。混合气体水合物的平衡压力总是介于单独组分水合物平衡压力之间。CO₂含量越高,混合气体水合物的平衡压力越接近CO₂水合物的平衡压力。不同组成比例的N₂/CO₂混合气体的水合物平衡压力见图1^[4]所示。

表2 不同气体在0°C时形成水合物的平衡压力^[3]

气体	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	H ₂ S
平衡压力/(MPa)	16.3	11.10	2.65	1.22	0.55	0.53	0.165	0.093

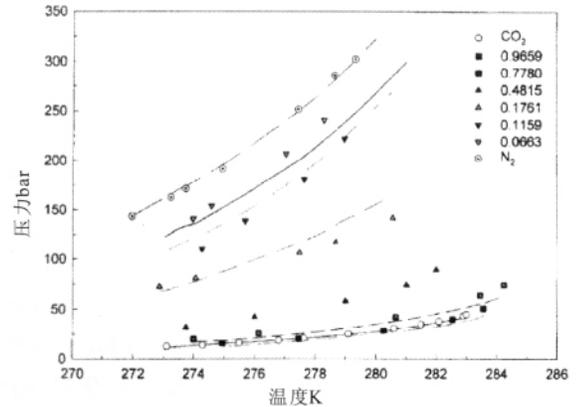


图1 N₂/CO₂混合气体的水合物平衡压力

2.2 压力

水合物法的操作压力必须高于混合气体形成水合物的平衡压力,压力越高,诱导时间越短,水合物的形成速度越快。但是,压力越高,压缩混合气体所需的功耗也越大,而且形成的水合物中CO₂的比例有所降低^[5-6]。

2.3 温度

水合过程是放热工程,导致温度升高,温度的升高又导致平衡压力升高,因此需要不断将水合产生的热量导出以维持适合的温度。另外,将混合气体降低至适合的温度本身就需要导出巨大的热量。

2.4 促进剂

将混合气体压缩至操作压力需要巨大的功耗。例如,将500 MW燃煤电厂烟气(17%CO₂/83%N₂)压缩至10 MPa操作压力需要耗电约385 MW,占机组出力的77%^[6]。通过添加合适的促进剂,可以降低水合物生成的平衡压力或加快水合物的生成速度。例如,在CO₂(40%)/H₂(60%)混合气体中添加2.5%丙烷,273.7 K时水合物生成平衡压力就可由5.1 MPa降低为2.1 MPa,但会降低水合速度^[7]。在16.9%CO₂/83.1%N₂混合气体中添加1 mol%四氢呋喃(THF),273.7 K水合物形成压力就可由7.7 MPa降至0.345 MPa^[8]。又如在纯水中添加浓度为4%的THF和1%的Silwet L-77,CO₂水合物的生成速率可以提高10倍^[9]。

2.5 多孔介质

为了提高反应速度,有人提出了将水合物法和吸附法相结合的办法。将活性炭、硅胶等多孔介质吸入一定的水分,利用其巨大的比表面积提高CO₂与水分的接触效率,可以提高水合速度,利用

多孔介质对 CO₂ 的选择性提高分离效率。在 274.15 K 和 6.85 MPa 条件下,CO₂ (40 %)/H₂ (60%) 混合气体在硅胶中形成的水合物分解后 CO₂ 含量超过 95 %,远高于在大容积水中形成的水合物 70 % 的 CO₂ 含量^[10]。但多孔介质的毛细现象会使水合物形成的平衡压力提高,提高的幅度随孔径减小和温度升高而增大^[10-11]。例如,276K 以下时,CO₂ 水合物在孔径 100 nm 硅胶和大容积中的平衡压力基本相同^[10];277 K 时,CO₂ 水合物在大容积中的平衡压力为 1.8 MPa^[8],在孔径 100 nm 硅胶中升高至约 1.9 MPa^[10],在活性炭中则升高至约 2.2 MPa^[12]。

3 工艺流程

由于一级水合物法 CO₂ 的分离效率只有 40%左右^[6-7],为了提高捕集效率和分离效果,通常需要设置 2~3 级水合物法分离装置并与膜法分离工艺相结合。图 2^[7]和图 3^[13]分别为以丙烷和 THF 作为促进剂的燃烧前和燃烧后 CO₂ 分离工艺流程示意图,CO₂ 分离效率均超过 90 %。

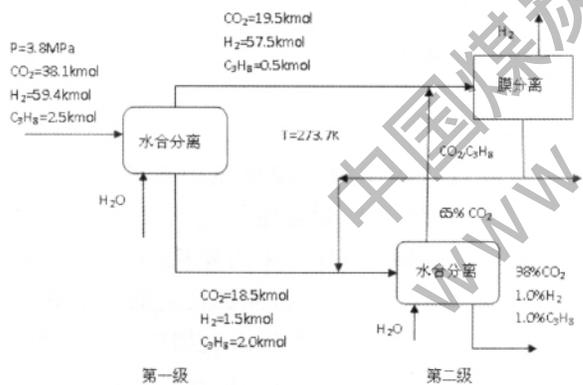


图 2 燃烧前 CO₂ 水合物-膜分离工艺流程示意图

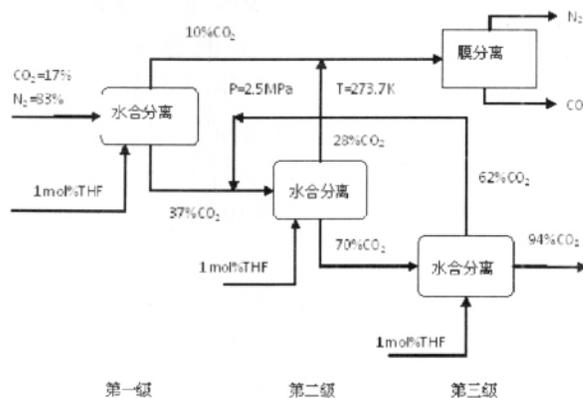


图 3 燃烧后 CO₂ 水合物-膜分离工艺流程示意图

4 结语

与 N₂、O₂、H₂ 等气体相比,CO₂ 更容易进入水合物相,因此水合物法能够分离燃烧前转换成气体和燃烧后烟气中的 CO₂。尽管已取得多项专利^[4, 14-15],水合物法分离 CO₂ 技术距工程应用仍有巨大的距离。目前的研究仍处于实验室研究阶段,且多为静态研究。当前存在的主要问题为该工艺的选择性不强,一级分离效率只有 40%左右。分离操作压力较高,需要耗费大量能量。水合速度慢,难以满足工程要求。因此,研发新型促进剂降低水合物形成压力,与膜分离技术和硅胶等多孔介质吸附相耦合以及采用喷淋等方法,提高选择性和水合速度,降低水合分离级数等成为今后努力的方向。

参考文献

[1]Sam Wong, Rob Bioletti. Carbon Dioxide Separation Technologies [R]. Edmonton: Alberta Research Council Inc, 2002.
 [2]Rajnish Kumar. SEPARATION OF CARBON DIOXIDE FROM FUEL GAS ("PRE-COMBUSTION CAPTURE") VIA HYDRATE CRYSTALLIZATION [D]. Vancouver, The University of British Columbia, 2009.
 [3]Sloan E D, Koh Carolyn A. Clathrate Hydrates of Natural Gases [M].3rd ed. London: Taylor & Francis-CRC Press, 2007.
 [4]Lee et al.. METHOD OF SEPARATION OF GAS CONSTITUENTS EMPLOYING HYDRATE PROMOTER [P]. US: 6602326, Aug. 5, 2003.
 [5]Linga, P., Kumar, R., Englezos, P. Gas hydrate formation from hydrogen/carbon dioxide and nitrogen/carbon dioxide gas mixtures[J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62:4268~4276.
 [6]Linga, P., Kumar, R., Englezos, P. The clathrate hydrate process for post and pre-combustion capture of carbon dioxide [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 149: 625~629
 [7]Kumar, R., Linga, P., Ripmeester, J. A., Englezos, P. A two-stage clathrate hydrate/membrane process for pre-combustion capture of carbon dioxide and hydrogen [J]. J. Envir. Engrg., 2009, 135: 411~417.
 [8]Praveen Linga, Rajnish Kumar, John A. Ripmeester, Peter Englezos. HYDRATE PROCESSES FOR CO₂ CAPTURE AND SCALE UP USING A NEW APPARATUS [A]. Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008) [C], Vancouver, British Columbia, CANADA, July 6~10, 2008.
 [9]刘妮, ZHANG Guo-chan, Rudy E. Rogers. 添加剂对 CO₂ 水合物生成的影响 [J]. 天然气工业, 加工利用与安全环保, 2008, 28(12): 104~106.
 [10]Seong-Pil Kang, Yutaek Seo, Wonho Jang, Yongwon Seo. Gas

GB8978-1996《污水综合排放标准》一级排放标准,处理成本相比于酸性条件却大大降低。

3)碱性条件下废水处理需要的反应时间比酸性时的长。

由此可见,本文提出的相对于酸性条件废水处理工艺流程简单得多的碱性条件下的废水处理工艺流程理论完全成立,该流程完全可行。

3 铁屑内电解法处理废水时的注意事项

无论是酸性条件还是碱性条件,使用铁屑内电解法处理废水时都存在铁屑容易结块、反洗时易“短路(洗不透)”和运行时铁屑表层易形成“沟流”等问题^[5-7],导致废水处理效率降低。而解决这些问题的方法可以有如下几种:

(1)在铁屑中添加如活性炭等不易被腐蚀和被氧化的颗粒,使填料颗粒形状得到改善,减小反洗时颗粒间的摩擦阻力。

(2)在处理机四周设置多个排放口,以方便铁屑填料成泥状后的更换;

(3)在处理机的填料层内多层、交错设置曝气管,增加反洗时的振动力量,使填料块容易碎化;

(4)处理过程中必须保证铁屑被完全浸没在溶液中,不得长时间暴露在空气中,避免因铁屑在空气中氧化而带来的结块;

(5)适时调整反洗间隔,铁屑一旦结块,应及时采用物理方法将其碎化或更换;

(6)填料量减少时须及时添加;

(7)停产时的反洗仍应定期进行,以免结块不利于恢复生产时的正常运行。

4 结论

综上所述,碱性条件下的铁屑电解法处理含

铬废水与酸性条件下的相比,除了继承了该方法原有的优点外,还具有如下更为明显的优越性:

(1)反应前后可无须调节溶液的 pH 值,因而适用范围更广;

(2)没有酸和碱的额外消耗,淤泥产生少;

(3)没有二次污染,维修少,处理设备的使用寿命长;

(4)铁屑的使用寿命更长,不容易被腐蚀、细粒化而成铁泥;

(5)反洗阻力小,容易洗透;

(6)工艺简便,操作简单,可容易实现无人化运行;

(7)操作简单,更适合欠发达地区和技术力量薄弱地区使用;

(8)投资更少,处理成本低廉。

参考文献

[1] 黄谓澄,袁华,袁诗璞.电镀三废处理[J].成都:四川科学技术出版社,1983.7~28.

[2] 梁奇峰.铬与人体健康[J].广东微量元素科学,2006,13(02):67~69.

[3] 杨冬梅.铬与人体健康[J].科技创新导报,2008,(30):179

[4] 刘存海,朱玉凤,张光华.含铬废水处理技术概况及发展[J].辽宁化工,2009,38(11):811~813.

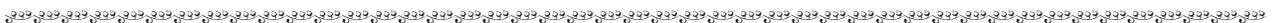
[5] 马丽霞,赵仁兴.铁屑内电解法在废水处理中的应用研究发展[J].河北工业科技,2003,20(1):50~53.

[6] 郭小华,葛红光,李江,李星彩,甄宝勤.铁屑内电解法处理含铬电镀废水研究[J].化学工程师,2006,124(1):39~40.

[7] 何明,梁振驹,李红进.铁屑内电解法处理 PCB 络合废水[J].水处理技术,2008,34(6):84~86.

[8] 兰紫荆,王中琪,邓莉娟.铁屑内电解法处理含油废水的研究[J].江苏环境科技,2007,20(1):29~30.

[9] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法(第四版).北京:中国环境科学出版社,2002.346~349.



(上接第 26 页)

Hydrate Process for Recovery of CO₂ from Fuel Gas[J].

[11]Seong-Pil Kang, Ho-Jung Ryu, Yongwon Seo. Phase Behavior of CO₂ and CH₄ Hydrate in Porous Media [J]. World Academy of Science, Engineering and Technology, 2007, 33: 183~188.

[12]Y. Wang, Y. Zhou, C. Liu, L. Zhou. Comparative studies of CO₂ and CH₄ sorption on activated carbon in presence of water; Phys[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng., 2008, 322: 14~18.

[13]Linga P, Kumar R, Englezos P, Capture of Carbon dioxide from

conventional power plants or from integrated gasification plants through gas hydrate formation/dissociation [J]. Journal of Energy & Climate Change, 2006, 1: 75~82.

[14]Spencer, Dwain F., Currier, Robert P.. Methods of selectively separating CO₂ from a multicomponent gaseous stream using CO₂ hydrate promoters[P]. US: 6352576, 03/05, 2002.

[15]许维秀,李其京,陈光进.水合物法分离炼厂气的技术进展[J].河南化工,2006,23:14~16.