

燃烧前和燃烧后 CO₂ 捕集技术最新进展

许世森

中国华能集团清洁能源技术研究院有限公司，北京市，102209

摘要：电力行业是开展 CO₂ 捕集工作的重点领域之一，建设带 CO₂ 捕集、利用和封存(CCUS)的低碳排放发电厂，是今后电力行业发展所必须面对的课题。本文结合华能集团在 CO₂ 捕集方面的研发工作，介绍了国内外燃烧前和燃烧后 CO₂ 捕集技术的最近进展，并重点介绍了华能 IGCC 电厂燃烧前 CO₂ 捕集、燃气机组 CO₂ 捕集、燃煤电厂燃烧后 CO₂ 捕集技术开发与示范项目的进展情况。

1 引言

二氧化碳 (CO₂) 等温室气体排放带来的气候变化问题越来越受到国际社会的广泛关注。中国已成为 CO₂ 排放量最多的国家之一，减排形势日益严峻。中国重视应对气候变化工作，在 2015 年巴黎气候变化大会上，中国重申了减排目标：将于 2030 年左右使 CO₂ 排放达到峰值并争取尽早实现，2030 年单位国内生产总值 CO₂ 排放比 2005 年下降 60%—65%，非化石能源占一次能源消费比重达到 20% 左右。在保证经济稳步发展的前提下，中国要完成承诺的减排目标需要付出艰苦的努力。

在各类 CO₂ 排放源中，电力行业排放强度大，相对集中，依据 IPCC 测算，世界范围内与供电取暖相关的 CO₂ 排放量占人为排放总量的 25% 左右，由于中国一次能源中煤炭处于主导地位，电力工业排放的 CO₂ 量接近中国 CO₂ 排放总量的一半，煤电的可持续发展将面临瓶颈。

针对电力生产过程中的 CO₂ 减排可采取以下三条路径，一、提高电站发电效率，包括研发和推广高参数燃煤机组，对现役机组进行提效改造，关停小机组等方面；二、优化电源结构，采用可再生能源（水电、风能、太阳能等）和核替代化石能源发电；三、采用 CO₂ 捕集和封存技术 (CCS) 实现直接减排。目前，前两种路径已得到广泛的认可和应用，国际能源署 (IEA) 的研究表明，要实现温室气体排放控制的总体目标，应用 CCS 技术也是必要的减排措施，减排的贡献将逐年增加，预计到 2050 年通过 CCS 技术手段实现的减排量将占总减排量的 17%。发展该项技术，是在中国能源结构以煤为主的现实情况下，中长期控制温室气体排放的一项重要举措。

基于发电系统的 CO₂ 捕集主要分为燃烧后捕集、燃烧前捕集以及富氧燃烧捕集三大类，各技术路线的典型工艺如图 1 所示。燃烧后捕集是指从燃烧设备后的烟气中捕集或者分离 CO₂，对原有系统继承程度高，适用于各类改造和新建电厂的 CO₂ 减排，可处理不同浓度的气源，技术相对成熟，以利用一乙醇胺 (MEA) 等作为吸收剂的化学吸收法应用范围最广。燃烧前捕集技术是指在碳基燃料燃烧前，首先将其化学能从碳中转移出来，然后再将碳和携带能量的其他物质进行分离，从而实现碳在燃烧利用前进行捕集。主要应用于整体煤气化联合循环发电系统 (IGCC)，由于 IGCC 工艺流程中 CO₂ 分压高（一般大于 5bar），吸收/吸附及其可逆过程较低 CO₂ 分压气源中的捕集更容易实现，因此可以有效减少能耗和降低设备尺寸。富氧燃烧技术在改造后的锅炉中用纯氧或富氧气体混合物代替助燃空气，再经过简易的压缩纯化过程即可获得较高纯度的 CO₂，适用于部分燃煤电厂的改造和新建燃煤电厂。

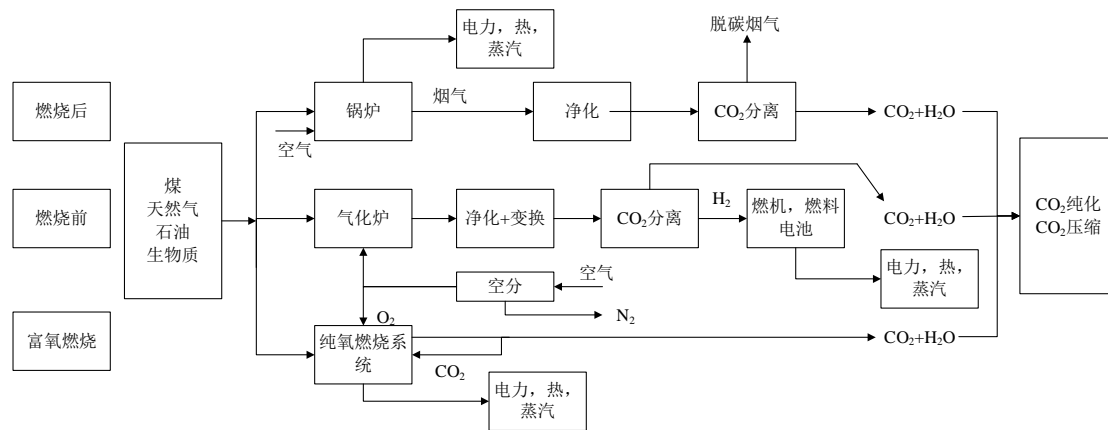


图 1 CO₂ 捕集技术路线

Fig.1 Technical approaches for CO₂ capture

围绕降低捕集能耗和成本、提高系统集成度、可靠性和环保特性等核心问题，华能在燃烧前和燃烧后捕集技术方面开展了一系列的技术研发和试验示范，先后建成投产多套电厂 CO₂ 捕集试验、示范装置，开展了长期的运行试验研究和新技术验证评价，与此同时，结合实验室的基础应用研究和工程设计研究，在革新原有技术探索新一代前沿技术的同时，将成熟工艺进一步扩大化。

2 IGCC 电厂燃烧前 CO₂ 捕集

2004 年，中国华能在国内率先提出“绿色煤电”计划，旨在建成“绿色煤电”近零排放示范电站，研究开发和示范推广以 IGCC 为基础，以煤气化制氢、氢气轮机联合循环发电和燃料电池发电为主、并进行 CO₂ 分离和处理的煤基能源系统；大幅度提高煤炭发电效率，使煤炭发电达到污染物和 CO₂ 的近零排放。

绿色煤电计划主要涉及以下几个关键技术：大型高效煤气化技术、煤气净化技术、氢气轮机发电技术、燃料电池发电技术、膜分离技术、CO₂ 封存技术、系统集成技术。绿色煤电计划分为三个阶段，目前第一阶段 250MW IGCC 电站建设投产任务已经完成。

2012 年 11 月建成投运的天津 IGCC 示范电站装机容量 265WM，该电站采用具有华能自主知识产权的世界首台两段式干煤粉加压纯氧燃烧气化炉以及多项新技术新工艺，2015 年已实现满负荷连续运行，电站的典型 SO₂、NO_x、粉尘排放分别为 0.9mg/Nm³、50 mg/Nm³、0.6mg/Nm³，明显优于常规燃煤发电机组，达到了燃气机组的排放水平，具有良好的环保性能。该电站建设历时三年多时间，与世界同类型项目相比，建设速度快，质量好，造价低。

作为绿色煤电计划第二阶段的重要内容，热功率为 30MW 绿色煤电实验室正在建设，利用 IGCC 系统原料气旁路，将建成 6-10 万吨/年燃烧前 CO₂ 捕集装置，以开展燃烧前 CO₂ 捕集技术研究。该捕集系统研发工作在绿色煤电计划第一阶段就已先期启动，已完成的工作包括：

(1) 工艺基础设计，通过技术比选，确定了耐硫变换、MDEA 脱碳以及 CO₂ 提纯压缩液化的工艺路线，建立了基于 IGCC 的 CO₂ 捕集系统工艺设计模型，通过计算模型对系统进行了能量与物料平衡计算，编制了系统工艺基础设计包，包括系统装置规模及组成，系统性能指标等。基于此，对 CO₂ 捕集系统进行了布置规划，并进一步对基础设计方案进行了优化设计，将 CO₂ 捕集率提高到 85% 以上，系统能耗降低到 2.5GJ/tCO₂。

(2) 工程详细设计，完成了捕集系统的工程详细设计，确定了物流数据表、工艺总物料平衡、公用物料及能量消耗，工艺流程图的设计，工艺控制流程图的设计，主要工艺管道，设备布置图，工艺设备表以及控制方案的设计。

(3) 施工安装，确定了捕集系统的施工图和施工方案，完成整套装置桩基施工。完成所有设备的加工及关键设备现场安装。完成变换工段、MDEA 脱硫脱碳、硫回收工段等工段的土建、管廊施工、设备及管道安装，公用工程引入工作。待系统电气仪表的安装完成后，即可进入调试阶段。已完成的系统装置如图 2 所示。

捕集到的 CO_2 经过压缩纯化可用于周边油田的驱油和咸水层封存，相关地质评价和 CO_2 注入技术研究工作在进行中。



图 2 华能天津 IGCC 电站燃烧前捕集装置
Fig.2 Pre-combustion CO_2 capture unit in Tianjin IGCC Plant

3 燃气电厂烟气 CO_2 捕集

近年来，随着环境指标的提高，国内外越来越多的发电机组采用天然气联合循环发电（NGCC），燃气烟气中的 CO_2 捕集技术的研发与工业化推广成为了新的课题。国际上针对燃气烟气 CO_2 捕集的示范项目还鲜有报道，而燃气烟气 CO_2 分压低、 O_2 浓度高的特点（如表 1）又使其成为捕集难度最大的排放源之一。

基于燃气机组烟气的特点，借鉴煤电碳捕集的经验，华能自主开发了我国首套燃气机组烟气 CO_2 捕集中试装置，用以关键技术的研发、试验和论证。该装置针对 NGCC 烟气中 CO_2 的捕集而设计，处理能力为 1000 吨 CO_2 /年。系统主要组成部分与燃煤电厂捕集系统类似，增加了中间冷却单元、机械压缩单元等新型节能单元，为研究排放的二次污染问题，加装了功能比较全面的在线分析系统和测试装置，并对烟气排放进行了连续跟踪采样测试。

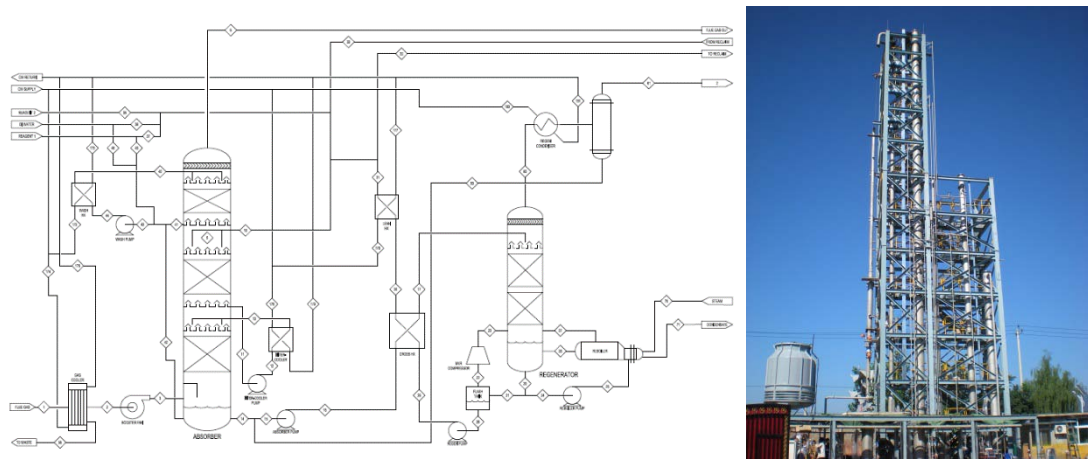


图3 华能燃气机组 CO₂ 捕集工艺流程图及捕集示范装置

Fig.3 CO₂ capture from flue gas of natural gas burner, process and pilot plant

该工程是欧洲挪威蒙斯塔德（Monstad）大规模 CO₂ 捕集项目第一阶段的技术验证项目的一部分。项目严格按欧盟标准和管理模式执行。通过吸收剂研发和工艺优化，在保证捕集率 84%~91% 的情况下，该装置连续运行超过 3000 小时，系统性能稳定，各项工艺指标均达到设计要求，吸收剂再生热耗 < 3.2 GJ/tCO₂，只略高于燃煤烟气捕集工艺中的对应指标。吸收塔尾气污染物排放和溶剂损耗低，其中尾气中溶剂排放 < 0.17 ppmv，亚硝酸胺排放 < 3 μg/Nm³，未发现硝酸胺存在，排放指标满足北欧环保要求。

4 燃煤电厂燃烧后 CO₂ 捕集

电厂烟气作为 CO₂ 捕集的气源具有以下特点，烟气流量大、CO₂ 分压低、O₂ 分压高、含饱和水蒸气、含 SO₂、NO_x 杂质等。因此，与传统油气、化工行业中的 CO₂ 捕集工艺相比，针对电厂烟气的燃烧后 CO₂ 捕集技术对捕集率、能耗、吸收剂的稳定性、系统的综合环保特性都提出了更高的要求。

4.1 新型吸收剂的研发

(1) 新型复合胺吸收剂的开发与验证，对于燃煤电厂大规模 CO₂ 减排而言，传统吸收剂能耗高、易降解、损耗大等方面的问题，是 CO₂ 捕集技术革新中的核心问题。华能开展了新型吸收剂的自主研发和验证研究，针对传统有机醇胺类吸收剂，从基础理论研究入手，基于分子结构和官能团匹配对 CO₂ 吸收反应的影响，对吸收剂分子进行选择 and 配比优化。结合模拟计算、复配配方高通量筛选评价、中试优选等手段，结合吸收剂性能评价与筛选，研发具备“高循环效率、高吸收负荷、低再生能耗”和“低蒸汽压、抗氧化、低腐蚀性”等特性的吸收剂。经过实验室到中试连续试验，开发出 HNC1~HNC5 系列吸收剂，以适应燃煤、燃气等不同烟气条件的电厂应用，吸收剂性能较传统吸收剂有较大提升。具体情况见下文电厂示范应用案例。

(2) 稠浆型 CO₂ 吸收剂开发，对于传统化学吸收法而言，捕集能耗高主要原因之一是吸收剂中水的比例较高，在高温解吸过程中水的升温与挥发将消耗大量的能量。基于减少再生过程中水的参与这一考虑，开发了基于碳酸钾溶液体系的稠浆型 CO₂ 吸收剂，利用 K₂CO₃ 和 KHCO₃ 溶解度的差异，通过结晶手段沉淀 KHCO₃，之后将高浓度的 KHCO₃ 浆液再生，从而降低再生时水的参与度，最大程度的利用蒸汽热量，实现捕集能耗的下降。实验室规模技术测试表明，基于碳酸钾溶液的稠浆型 CO₂ 捕集工艺再生能耗达 2.6 GJ/吨 CO₂，稠浆型吸收剂的成本相比 MEA 吸收剂下降 20%，损耗成本下降 22%~50%。

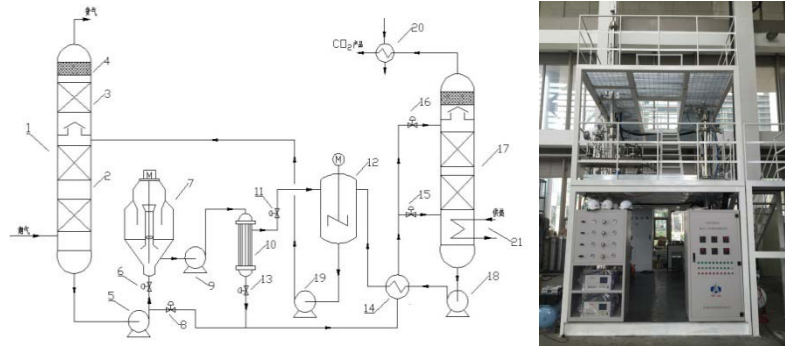


图4 稠浆型 CO₂ 捕集流程示意图及实验室规模测试试验台

Fig.4 CO₂ capture process and pilot plant using slurry absorbent

(3) 萃取相变型 CO₂ 吸收剂开发，为减少再生过程中水的参与度，将萃取浓缩技术与 CO₂ 捕集研究相结合，开发出可实现自浓缩萃取分相的 CO₂ 吸收剂。在无需额外能耗的情况下，该类型吸收剂负载 CO₂ 后可自动分层为液-液两相，实现 CO₂ 在两相中的再分配，其中 CO₂ 集中于富相层，再分配度达 95% 以上，贫相层几乎不负载 CO₂，有效实现了 CO₂ 在富相中的浓缩，浓缩率高达 60%。而且，萃取剂对有机胺吸收 CO₂ 的吸收速率和吸收容量影响较小。真实热流量量热测试表明，相对于直接解吸，分层后的富相解吸可明显降低再生能耗，降幅达 20%~30%。

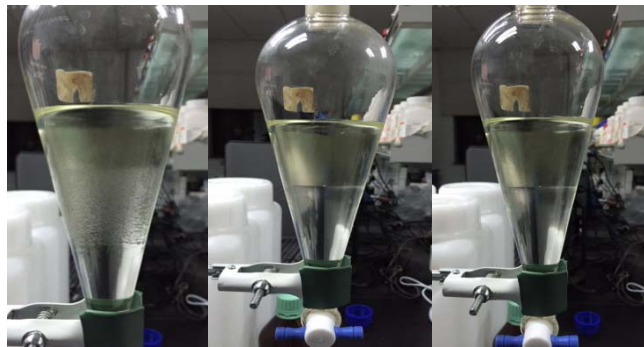


图5 吸收剂负载 CO₂ 后的动态分层情况 (2min、4min 和 10min)

Fig.5 Solvent phase separation upon CO₂ absorption after 2 min, 4 min, 10 min

4.2 北京热电厂 3000 吨/年 CO₂ 捕集装置

华能集团率先在国内开展燃煤电厂捕集与处理技术的研发和应用。2008 年 7 月，华能北京热电厂建成中国第一个 CO₂ 捕集试验示范装置，规模为 3000 吨/年。这是中国在燃煤发电领域 CO₂ 减排技术首次得到应用。

北京热电厂采用飞灰复燃液态排渣锅炉，烟气净化采用 SCR 脱硝、静电除尘、湿法石膏脱硫 (FGD)，烟气从电厂 1#机组和 2#机组脱硫系统之后的烟道引出。该捕集系统位于脱硫系统旁，由捕集区和精制区组成，捕集得到 CO₂ 气体经过精制，纯度达到食品级(99.997%)。系统设计正常处理 2372m³/h 的烟道气量(湿基)，回收 0.5t/h 的 CO₂。捕集装置占地面积约 170m²。系统在额定生产能力的 60%~120% 范围内平稳运行。设计年操作时间 6000h。

北京热电厂 CO₂ 捕集装置自建成后，实现了系统的连续平稳运行，针对投运以来出现的运行过程中存在的溶液消耗、蒸汽消耗、系统腐蚀等问题，开展了系列研究加以应对，包括系统防腐处理、循环冷却水系统增容改造、回收利用再沸器蒸汽疏水等方式优化系统设备，分析溶液各消耗点的具体情况 & 主要损失原因，通过取样、长期挂片检测等手段分析腐蚀类

型，HNC-2 吸收剂自 2011 年 9 月开始在北京热电厂捕集装置上进行试运行，连续运行超过 3 个月。在捕集系统操作条件只做细微调整的情况下，较原有吸收剂 CO₂ 的产出速率提升 30%，吸收使用寿命提升 50%，从而使单位 CO₂ 的捕集成本大大降低。

4.3 华能上海石洞口第二电厂 12 万吨/年 CO₂ 捕集装置

华能上海石洞口第二电厂 12 万吨/年 CO₂ 捕集装置是目前国内最大的燃煤电厂 CO₂ 捕集示范工程，该项目由华能集团出资建设，采用华能自主研发的捕集技术。该项目已于 2009 年 12 月 30 日投入运营。

华能上海石洞口第二电厂采用国产超超临界机组，烟气净化采用 SCR 脱硝、静电除尘、FGD 脱硫，捕集装置烟气旁路的抽气点在脱硫与烟气排空之间的管道上。CO₂ 回收单元设计正常处理烟气流 66000Nm³/h，约占单台机组额定工况总烟气量的 4%，回收 CO₂ 12.5t/h。捕集装置占地面积约 1000m²。装置在额定生产能力的 60~120% 范围内平稳运行。设计年操作时间 8000 小时。

自投产后，基于该捕集系统开展了一系列的试验研究工作，开展了不同季节的性能试验研究，以完善全年的运行优化，开展了装置腐蚀研究、吸收剂废液无害化处置研究和系统改造等研究，确保了装置平稳运行，针对进入脱碳吸收塔的烟气温度高于设计值而导致的产出单位 CO₂ 吸收剂消耗量较大这一问题，论证开发出了与主体机组脱硫系统整合的脱碳烟气预处理工艺，并建成烟气预处理装置。试验结果表明，改造后进吸收塔的烟气中 SO₂ 含量较改造前减少量达 80% 以上，同时有效地降低了温度，改善了系统的运行状况。

2015 年间，HNC-5 型吸收剂在石洞口二厂 12 万吨/年捕集装置完成了超过 3000 小时的连续运行验证，并与相同条件下 MEA 吸收剂进行了性能比较，测试结果表明，在相同的操作条件下，溶液的有效浓度在较长时间内维持在 18%~20% 的浓度区间，溶液有效成分浓度下降速度为 MEA 的 40%，再生能耗为 3.0GJ/tCO₂ 以下，比 MEA 减少约 20%，降解产物产生的速率为 MEA 的 50%。该吸收剂可减少捕集成本约 20%，并能保证装置长期稳定运行。

4.4 长春热电厂 1000 吨/年 CO₂ 捕集装置

为了验证电厂烟气燃烧后捕集技术在中国东北长春高寒气候条件下的适应性，华能长春热电厂开展 100kg/h 级 CO₂ 捕集装置建设与试验测试工作。该中试装置该装置于 2014 年初完工，并在过去的两年间对多种新型吸收剂分别进行了 1000 小时的连续试验，验证了碳捕集系统在高寒气候条件下的运行情况，分析了各吸收剂的 CO₂ 吸收-解吸特性和稳定性。

中试试验系统位于长春热电厂脱硫岛东北侧，占地约 100m²，由设备室和控制室组成。其中吸收塔、再生塔和烟气预处理塔立于室外，其它设备均布置于室内。中试装置以电厂 1#、2#脱硫塔脱硫后净烟气为气源，经风机引入预处理塔和吸收塔，烟气流量约 500Nm³/h。



65 长春热电厂燃烧后 CO₂ 捕集中试装置

Fig.6 CO₂ capture unit in Huaneng Changchun thermal power plant

该捕集装置吸收塔采用了中间冷却工艺，有效提升了溶液对 CO₂ 的吸收率，降低了溶液循环量；再生塔采用了机械式闪蒸再压缩 (MVR) 工艺，有效回收再生塔底部贫液余热，

提高系统再生热效率，降低系统能耗。系统性研究了重要运行参数（液气比、烟气 CO₂ 体积分数和再生压力）对 CO₂ 捕集系统再生能耗的影响。此外，为了研究各溶液对系统的腐蚀特性，该中试系统在吸收塔底（富液）、中间冷却器盘内（半富液）和再生塔底部（热贫液）放置了腐蚀挂片，为确认全尺寸设计的施工材料提供可靠依据。

5 结语

应对气候变化问题在世界范围内受到日益关注，电力行业是开展 CO₂ 捕集工作的重点领域之一，建设带 CO₂ 捕集、利用和封存(CCUS)的低碳排放发电厂，是今后电力行业发展所必须面对的课题。华能集团秉承绿色发展理念，积极践行低碳科技战略，降低电力生产过程中的温室气体排放强度。在燃烧前和燃烧后 CO₂ 捕集技术方面，开展了卓有成效的研究，并实现了电厂燃烧前和燃烧后捕集的工业级示范；围绕降低捕集能耗和成本这一关键问题，开展了新溶剂、新技术的开发测试和连续运行示范，为相关技术的应用做好了技术储备。