



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114214638 A

(43) 申请公布日 2022.03.22

(21) 申请号 202111541084.6

B01D 53/14 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.16

(71) 申请人 东北大学

地址 110819 辽宁省沈阳市和平区文化路3号巷11号

(72) 发明人 傅大学 史佳壮 余时铠 王铨宇

(74) 专利代理机构 沈阳东大知识产权代理有限公司 21109

代理人 王思齐

(51) Int. Cl.

G25B 1/04 (2021.01)

G25B 1/26 (2006.01)

G25B 9/23 (2021.01)

G01B 32/50 (2017.01)

B01D 53/18 (2006.01)

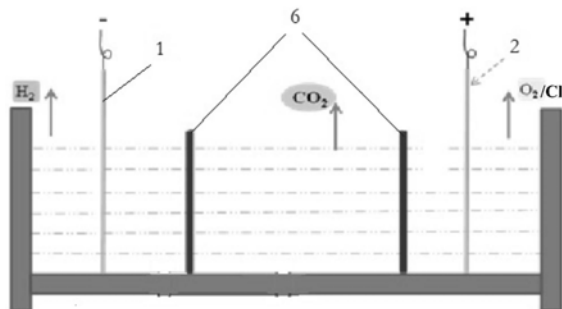
权利要求书4页 说明书10页 附图5页

(54) 发明名称

一种富集二氧化碳联产氢气和氧气或氯气的方法及设备

(57) 摘要

本发明属于能源和环境领域,具体涉及一种富集二氧化碳联产氢气和氧气或氯气的方法及设备。针对现有技术的不足,本发明提出了一种富集二氧化碳联产氢气和氧气或氯气的方法及相应的电解槽设备,通过特定的离子交换膜和隔板的方式,可以实现同时产生纯的二氧化碳气体、纯的氢气和纯的氧气或氯气。能够富集二氧化碳的同时,制备氢气,有利于碳减排及调整能源结构。本发明提供的方法和设备还能够实现将二氧化碳的吸收和富集同时进行,采用的吸收液还可以在吸收、纯化二氧化碳的同时,处理掉烟气中的硫化氢、二氧化硫等酸性气体。



1. 一种富集二氧化碳联产氢气和氧气或氯气的方法,其特征在于:

所述富集二氧化碳联产氢气和氧气或氯气的方法采用的电解槽包括以下特征:由一个或两个离子交换膜隔离成2个或3个反应室,位于两端的两个反应室分别设置阴极和阳极,称为阴极室和阳极室,阴极与电源负极相连,阳极与电源正极相连,如设置3个反应室则中间的反应室称为中间室,所述富集二氧化碳联产氢气和氧气或氯气的方法按照以下方法之一进行:方法a.电解槽设置2个离子交换膜,阳极侧设置阳离子交换膜,阴极侧设置阴离子交换膜;按以下方法之一加入溶液,并进行电解和收集气体:

a1:阳极室加入酸液,阴极室加入碱液,中间室加入吸收液或二氧化碳吸收液;接通电源进行电解,分别收集三个反应室产生的气体;

a2:阳极室和中间室加入酸液,阴极室加入吸收液或二氧化碳吸收液;接通电源进行电解,分别收集三个反应室产生的气体;

方法b.电解槽设置2个离子交换膜,阳极侧设置阳离子交换膜,阴极侧设置阳离子交换膜;按以下方法之一加入溶液,并进行电解和收集气体:

b1:阳极室加入酸液,阴极室加入碱液,中间室加入吸收液或二氧化碳吸收液;接通电源进行电解,分别收集三个反应室产生的气体;

b2:阳极室和中间室加入酸液,阴极室加入吸收液或二氧化碳吸收液;阴极室的阴极两侧设置隔板,两隔板之间的区域称为阴极区;接通电源进行电解,分别收集阳极室、阴极室内阴极区、阴极室内阴极区外靠近离子交换膜的区域产生的气体;

方法c:电解槽设置2个离子交换膜,阳极侧设置阴离子交换膜,阴极侧设置阴离子交换膜;按以下方法之一加入溶液,并进行电解和收集气体:

c1:阳极室和中间室加入酸液,阴极室加入吸收液或二氧化碳吸收液;接通电源进行电解,分别收集三个反应室产生的气体;

c2:阳极室加入酸液,阴极室加入碱液,中间室加入吸收液或二氧化碳吸收液;阳极室的阳极两侧设置隔板,两隔板之间的区域称为阳极区;接通电源进行电解,分别收集阳极室内阳极区、阳极室内阳极区外靠近离子交换膜的区域、阴极室产生的气体;

方法d:电解槽设置2个离子交换膜,阳极侧设置阴离子交换膜,阴极侧设置阳离子交换膜;按以下方法之一加入溶液,并进行电解和收集气体:

d1:阳极室加入酸液,阴极室加入碱液,中间室加入吸收液或二氧化碳吸收液;阳极室的阳极两侧设置隔板,两隔板之间的区域称为阳极区;接通电源进行电解,分别收集阳极室内阳极区、阳极室内阳极区外靠近离子交换膜的区域、阴极室产生的气体;

d2:阳极侧设置阴离子交换膜,阴极侧设置阳离子交换膜;阳极室和中间室加入酸液,阴极室加入吸收液或二氧化碳吸收液;阴极室的阴极两侧设置隔板,两隔板之间的区域称为阴极区;接通电源进行电解,分别收集阳极室、阴极室内阴极区、阴极室内阴极区外靠近离子交换膜的区域产生的气体;

方法e:电解槽设置1个阴离子交换膜;

按以下方法加入溶液,并进行电解和收集气体:

阳极室加入酸液,阴极室加入吸收液或二氧化碳吸收液;阳极室的阳极两侧设置隔板,两隔板之间的区域称为阳极区;接通电源进行电解,分别收集阳极室内阳极区、阳极室内阳极区外靠近离子交换膜的区域、阴极室产生的气体;

方法f:电解槽设置1个阳离子交换膜;

按以下方法加入溶液,并进行电解和收集气体:

阳极室加入酸液,阴极室加入吸收液或二氧化碳吸收液;阴极室的阴极两侧设置隔板,两隔板之间的区域称为阴极区;接通电源进行电解,分别收集阳极室、阴极室内阴极区、阴极室内阴极区外靠近离子交换膜的区域产生的气体;

所述吸收液为碱金属氢氧化物的水溶液、碱金属碳酸盐的水溶液、氨水、碳酸铵水溶液、碱土金属的氢氧化物的悬浊液中的一种或几种的任意比例混合物;所述二氧化碳吸收液为吸收液吸收冶金或化工生产中产生的烟气中的二氧化碳后生成的溶液;

所述阴极室或中间室中加入的液体为吸收液时,电解过程中向吸收液中通入冶金或化工生产中产生的烟气,且烟气通入位置距离任一离子交换膜的距离不小于所在反应室总宽度的10%,如在阴极室中阴极两侧设置阴极区,则烟气通入阴极区外;

所述隔板的插入深度大于电极插入深度,且与槽底之间存在液体通过的缝隙。

2.根据权利要求1所述的富集二氧化碳联产氢气和氧气或氯气的方法,其特征在于:所述阳极室的阳极两侧设置的隔板距离阳极侧离子交换膜的距离不小于阳极室总宽度的10%,隔板到阳极的距离不小于阳极室总宽度的10%;

所述阴极室的阴极两侧设置的隔板距离阴极侧离子交换膜的距离不小于阴极室总宽度的10%,隔板到阴极的距离不小于阴极室总宽度的10%。

3.根据权利要求1所述的富集二氧化碳联产氢气和氧气或氯气的方法,其特征在于:所述酸液为硫酸、盐酸、硝酸、磷酸中的一种或几种的任意比例混合物;所述碱液为金属氢氧化物的水溶液、碱金属碳酸盐的水溶液、碱金属碳酸氢盐水溶液、氨水、铵盐水溶液中的一种或几种的任意比例混合物。

4.根据权利要求1所述的富集二氧化碳联产氢气和氧气或氯气的方法,其特征在于:所述酸液的质量浓度为0.1%-50%,所述碱液的质量浓度为0.1%-50%,所述吸收液的质量浓度为5%至饱和浓度;所述二氧化碳吸收液内,碳酸盐或碳酸氢盐的总质量大于所有分散质总质量的5%。

5.根据权利要求1所述的富集二氧化碳联产氢气和氧气或氯气的方法,其特征在于,反应室加入的溶液中还包含水可溶性盐。

6.根据权利要求1所述的富集二氧化碳联产氢气和氧气或氯气的方法,其特征在于,将加入碱液或吸收液/二氧化碳吸收液的反应室中的电解溶液回收作为碱液或吸收液重复使用,将加入酸液的反应室中的电解溶液回收作为酸液重复使用。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的富集二氧化碳联产氢气和氧气或氯气的方法,其特征在于,当中间室或阴极室加入的溶液为吸收液时,在加入吸收液的反应室设置两个以上的隔墙、填料和烟气通入口;所述填料填充在隔墙之间;所述隔墙的插入深度大于电极插入深度,且与槽底之间存在液体通过的缝隙;所述隔墙距任一离子交换膜的距离均不小于所在反应室总宽度的10%;所述烟气通入口设置在电解槽底部,与填料所在位置对应;

隔墙和隔墙之间填充填料的区域称为吸收区;

若阴极室中加入的溶液为吸收液,则吸收区设置在阴极室,且阴极设在吸收区之外;若阴极室中还设置阴极区,则所述阴极区设置在吸收区之外;

电解过程中从电解槽底部向填料对应的位置通入冶金或化工生产中产生的烟气,烟气

中的二氧化碳被吸收液吸收后,烟气从吸收区上方排出,阴极室或中间室中产生的二氧化碳气体在靠近离子交换膜的区域收集。

8.一种富集二氧化碳联产氢气和氧气或氯气的电解槽设备,其特征在于,所述电解槽由一个或两个离子交换膜隔离成2个或3个反应室,位于两端的两个反应室分别设置阴极和阳极,称为阴极室和阳极室,阴极与电源负极相连,阳极与电源正极相连,如设置3个反应室则中间的反应室称为中间室;

所述电解槽还包括隔板,所述隔板设置在电极两侧,隔板的插入深度大于电极插入深度,所述隔板距离相应电极侧的离子交换膜的距离不小于所在反应室总宽度的10%,隔板到相应电极的距离不小于所在反应室总宽度的10%;

所述离子交换膜和隔板按照以下任一方法之一设置:

(1) 电解槽设置2个离子交换膜,阳极侧设置阳离子交换膜,阴极侧设置阳离子交换膜;阴极室的阴极两侧设置隔板;

(2) 电解槽设置2个离子交换膜,阳极侧设置阴离子交换膜,阴极侧设置阴离子交换膜;阳极室的阳极两侧设置隔板;

(3) 电解槽设置2个离子交换膜,阳极侧设置阴离子交换膜,阴极侧设置阳离子交换膜;在阴极室的阴极两侧或阳极室的阳极两侧设置隔板;

(4) 电解槽设置1个阴离子交换膜;阳极室的阳极两侧设置隔板;

(5) 电解槽设置1个阳离子交换膜;阴极室的阴极两侧设置隔板。

9.一种富集二氧化碳联产氢气和氧气或氯气的电解槽设备,其特征在于,所述电解槽由一个或两个离子交换膜隔离成2个或3个反应室,位于两端的两个反应室分别设置阴极和阳极,称为阴极室和阳极室,阴极与电源负极相连,阳极与电源正极相连,如设置3个反应室则中间的反应室称为中间室;

所述电解槽还包括两个以上的隔墙、填料和烟气通入口,所述隔墙、填料和烟气通入口设置在阴极室或中间室;隔墙和隔墙之间填充填料的区域称为吸收区;

若阴极室中加入的溶液为吸收液,则吸收区设置在阴极室,且阴极设在吸收区之外;

所述填料填充在隔墙之间,所述隔墙的插入深度大于电极插入深度,且与槽底之间存在液体通过的缝隙;所述隔墙距任一离子交换膜的距离均不小于所在反应室总宽度的10%;所述烟气通入口设置在电解槽底部,与填料所在位置对应;

按照以下任一方式设置离子交换膜、隔板、隔墙、填料和烟气通入口:

方法a1:电解槽设置2个离子交换膜,阳极侧设置阳离子交换膜,阴极侧设置阴离子交换膜,吸收区设置在中间室;

方法a2:电解槽设置2个离子交换膜,阳极侧设置阳离子交换膜,阴极侧设置阴离子交换膜,吸收区设置在阴极室;

方法b1:电解槽设置2个离子交换膜,阳极侧设置阳离子交换膜,阴极侧设置阳离子交换膜;吸收区设置在中间室;

方法b2:电解槽设置2个离子交换膜,阳极侧设置阳离子交换膜,阴极侧设置阳离子交换膜;阴极室的阴极两侧设置隔板,两隔板之间的区域称为阴极区;吸收区设置在阴极室的阴极区之外;

方法c1:电解槽设置2个离子交换膜,阳极侧设置阴离子交换膜,阴极侧设置阴离子交

换膜;吸收区设置在阴极室;

方法c2:电解槽设置2个离子交换膜,阳极侧设置阴离子交换膜,阴极侧设置阴离子交换膜;阳极室的阳极两侧设置隔板,两隔板之间的区域称为阳极区;吸收区设置在中间室;

方法d1:电解槽设置2个离子交换膜,阳极侧设置阴离子交换膜,阴极侧设置阳离子交换膜;阳极室的阳极两侧设置隔板,两隔板之间的区域称为阳极区;吸收区设置在中间室;

方法d2:电解槽设置2个离子交换膜,阳极侧设置阴离子交换膜,阴极侧设置阳离子交换膜;阴极室的阴极两侧设置隔板,两隔板之间的区域称为阴极区;吸收区设置在阴极室的阴极区之外;

方法e:电解槽设置1个阴离子交换膜;阳极室的阳极两侧设置隔板,两隔板之间的区域称为阳极区;吸收区设置在阴极室;

方法f:电解槽设置1个阳离子交换膜;阴极室的阴极两侧设置隔板,两隔板之间的区域称为阴极区;吸收区设置在阴极室的阴极区之外;

所述阳极室的阳极两侧设置的隔板距离阳极侧离子交换膜的距离不小于阳极室总宽度的10%,隔板到阳极的距离不小于阳极室总宽度的10%;所述阴极室的阴极两侧设置的隔板距离阴极侧离子交换膜的距离不小于阴极室总宽度的10%,隔板到阴极的距离不小于阴极室总宽度的10%。

一种富集二氧化碳联产氢气和氧气或氯气的方法及设备

技术领域

[0001] 本发明属于能源和环境领域,具体涉及一种富集二氧化碳联产氢气和氧气或氯气的方法及设备。

背景技术

[0002] 化石燃料一直以来都是能源的主要来源,在燃烧过程中产生了大量的二氧化碳气体,加重了温室效应,造成了全球变暖。

[0003] 改变能源结构,利用清洁能源代替化石能源能够从根本上解决碳排放问题。另一种方法是二氧化碳捕集利用。目前碳捕捉过程主要应用以下技术:吸收法、吸附法、膜分离法、基于水合物的分离和低温蒸馏等。

[0004] 化学吸收法具有技术成熟、吸收量大等优势,被普遍认为是最经济实用的CO₂捕捉技术。该方法首先利用液体吸收剂从烟气中吸收CO₂。然后吸收剂通过剥离、加热或减压进行再生,同时释放纯的CO₂,典型的吸附剂包括单乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)和碳酸钾。解吸过程需对溶剂加热,能耗相对较高。

[0005] 利用电化学的方法进行CO₂的捕集能够在常温下进行,该方法与氯碱工业相似,在电解过程中将水变为O₂和H₂,并分别在阳极区和阴极区富集H⁺和OH⁻。然后使用阳极区的H⁺溶解CaCO₃产出纯的CO₂,在溶液中留下Ca²⁺与阴极区的OH⁻结合生成Ca(OH)₂。Ca(OH)₂吸收烟气中的CO₂再生成CaCO₃。然而,该方法只能获得CO₂和O₂的混合气体,无法获得纯的CO₂气体。

[0006] 专利CN108636069B通过利用氢气扩散电极作为阳极,解决了产生CO₂和O₂的混合气体的问题。将阴极产生的氢气通入阳极,氢气在阳极氧化成H⁺,并与碳酸盐反应生成二氧化碳,此法可避免在阳极区产生O₂,能够获得纯的CO₂气体。但氢气扩散电极的生成成本较高,且氢气的氧化速率将限制CO₂的产生速率。

[0007] 其它的专利CN103966622A、CN102978653A均是在传统的两室膜电解槽中矿化CO₂,利用氢气扩散电极联产强酸,阴极产生的氢气也在阳极循环利用。但该生产过程中过程不产生气态CO₂和O₂,且氢气扩散电极的生成成本较高。

发明内容

[0008] 针对现有技术的不足,本发明提出了一种富集二氧化碳联产氢气和氧气或氯气的方法及相应的电解槽设备,通过特定的设置方式,可以实现同时产生纯的二氧化碳气体、纯的氢气和纯的氧气或氯气。能够富集二氧化碳的同时,制备氢气,有利于碳减排及调整能源结构。

[0009] 本发明的富集二氧化碳联产氢气和氧气或氯气的方法采用的电解槽包括以下特征:

[0010] 由一个或两个离子交换膜隔离成2个或3个反应室,位于两端的两个反应室分别设置阴极和阳极,称为阴极室和阳极室,阴极与电源负极相连,阳极与电源正极相连。如果设置一个离子交换膜,则只有阴极室和阳极室两个反应室;如设置两个离子交换膜,则存在3

个反应室,中间的反应室称为中间室,所述富集二氧化碳联产氢气和氧气或氯气的方法按照以下方法之一进行:

[0011] 方法a.电解槽设置2个离子交换膜,阳极侧设置阳离子交换膜,阴极侧设置阴离子交换膜;按以下a1、a2两个方法之一加入溶液,并进行电解和收集气体:

[0012] a1:阳极室加入酸液,阴极室加入碱液,中间室加入吸收液或二氧化碳吸收液;接通电源进行电解,分别收集三个反应室产生的气体。

[0013] 如果中间室加入的是吸收液,则电解过程中向吸收液中通入冶金或化工生产中产生的烟气,不断将吸收液转化为二氧化碳吸收液,并与 H^+ 发生反应;也可以在其他 CO_2 吸收装置中先采用吸收液来吸收烟气中的 CO_2 ,将生成的二氧化碳吸收液直接加入中间室进行反应。在其他的方法中,提到在阴极室或中间室中加入吸收液或二氧化碳吸收液,也是同样的情况。

[0014] 所述酸液是硫酸、盐酸、硝酸、磷酸中的一种或几种的任意比例混合物,酸液中溶质的质量浓度可以为0.1%-50%;所述碱液是金属氢氧化物的水溶液、碱金属碳酸盐的水溶液、碱金属碳酸氢盐水溶液、氨水、铵盐水溶液中的一种或几种的任意比例混合物,铵盐为碳酸铵、碳酸氢铵、硫酸铵等,碱液中溶质的质量浓度可以为0.1%-50%。

[0015] 所述吸收液为碱金属氢氧化物的水溶液、碱金属碳酸盐的水溶液、氨水、碳酸铵水溶液、碱土金属的氢氧化物的悬浊液中的一种或几种的任意比例混合物,吸收液的浓度可以为5%至饱和浓度;所述二氧化碳吸收液为吸收液吸收冶金或化工生产中产生的烟气中的二氧化碳后生成的溶液,成分中包括碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、碳酸铵、碳酸氢铵的水溶液或含碱土金属碳酸盐的悬浊液,优选地,二氧化碳吸收液内,碳酸盐或碳酸氢盐的总质量大于所有分散质总质量的5%,这里的分散质总质量,是指溶解在溶液中的溶质的质量,以及碱土金属碳酸盐的悬浊液存在时碱土金属碳酸盐悬浮物的质量之和。

[0016] 三个反应室中,阴极室的电极反应为:

[0017] $2H_2O+4e^- \rightarrow 2OH^-+H_2$ (反应1)

[0018] 阳极室的电极反应为:

[0019] $2H_2O-4e^- \rightarrow 4H^++O_2$ 或 $2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2$ (酸液中含有盐酸时) (反应2)

[0020] 阳极室的 H^+ 通过阳离子交换膜进入中间室,与中间室的二氧化碳吸收液反应生成 CO_2 。

[0021] 这样在阴极室可以收集到纯度为100%的氢气,在阳极室可收集到纯度为100%的氧气或氯气,在中间室可以收集到 CO_2 ,即通过本方法可以分别收集到三种纯净的气体。

[0022] a2:阳极室和中间室加入酸液,阴极室加入吸收液或二氧化碳吸收液;接通电源进行电解,分别收集三个反应室产生的气体。

[0023] 此种情况下,阴极室和阳极室的反应与a1中相同,阳极室的 H^+ 通过阳离子交换膜进入中间室,阴极室中二氧化碳吸收液中的碳酸根、碳酸氢根等阴离子通过阴极侧的阴离子交换膜进入中间室,在中间室发生反应生成 CO_2 。此时在阴极室可以收集到氢气,在阳极室可收集到氧气或氯气,在中间室可以收集到 CO_2 。

[0024] 方法b.电解槽设置2个离子交换膜,阳极侧设置阳离子交换膜,阴极侧设置阳离子交换膜;按以下b1、b2方法之一加入溶液,并进行电解和收集气体:

[0025] b1:阳极室加入酸液,阴极室加入碱液,中间室加入吸收液或二氧化碳吸收液;接

通电源进行电解,分别收集三个反应室产生的气体。此时阴极室发生反应1,阳极室发生反应2,阳极室的 H^+ 通过阳极侧的阳离子交换膜进入中间室,与中间室内的二氧化碳吸收液进行反应生成 CO_2 。

[0026] 此种情况下,在阴极室可以收集到氢气,在阳极室可收集到氧气或氯气,在中间室可以收集到 CO_2 。

[0027] b2:阳极室和中间室加入酸液,阴极室加入吸收液或二氧化碳吸收液;阴极室的阴极两侧设置隔板,两隔板之间的区域称为阴极区;接通电源进行电解,分别收集阳极室、阴极室内阴极区、阴极室内阴极区外靠近离子交换膜的区域产生的气体。

[0028] 这种情况下,阳极室发生反应2,阳极室和中间室的 H^+ 进入阴极室,与阴极室的二氧化碳吸收液发生反应产生 CO_2 ,同时阴极室的阴极附近发生反应1产生氢气。因为阴极侧阳离子交换膜的存在,阴极室内的碳酸根、碳酸氢根主要集中在阴极侧的阳离子交换膜附近, H^+ 与碳酸根、碳酸氢根发生反应产生的 CO_2 也主要在阴极室内靠近阴极侧阳离子交换膜的区域,这一区域约占反应室(在本情况中为阴极室)总宽度的10%,可称为反应区。

[0029] 而同时,阴极室的阴极附近发生反应1产生氢气,为了能够在阴极室内将氢气和 CO_2 分别单独收集,在阴极两侧设置隔板,两隔板到阴极的距离均不小于阴极室总宽度的10%,隔板的插入深度大于电极插入深度,且与槽底之间存在液体通过的缝隙,这样两隔板之间的区域命名为阴极区。阴极反应(反应1)产生的氢气在阴极区的阴极附近进行单独收集。

[0030] 通过设置隔板分出阴极区,可以在反应区(阴极室内阴极区外靠近离子交换膜的区域)收集 CO_2 ,阴极区内收集氢气,同时在阳极区内收集氧气,实现三种气体的分别收集。为了充分避免阴极室内 CO_2 与氢气的混合,需要将阴极区与反应区错开,具体地,阴极室的阴极两侧设置的隔板距离阴极侧离子交换膜的距离不小于阴极室总宽度的10%,这样即可实现了阴极区避开反应区。

[0031] 方法c:电解槽设置2个离子交换膜,阳极侧设置阴离子交换膜,阴极侧设置阴离子交换膜;

[0032] 按以下c1、c2方法之一加入溶液,并进行电解和收集气体:

[0033] c1:阳极室和中间室加入酸液,阴极室加入吸收液或二氧化碳吸收液;接通电源进行电解,分别收集三个反应室产生的气体。

[0034] 此种情况下,阳极室阳极附近发生反应2产生氧气或氯气,阴极室中二氧化碳吸收液中的碳酸根、碳酸氢根等阴离子通过阴极侧的阴离子交换膜进入中间室,与中间室中的酸液发生反应产生 CO_2 ,阴极室中阴极附近发生反应1产生氢气,三个反应室中产生的气体各不相同,可分别收集。

[0035] c2:阳极室加入酸液,阴极室加入碱液,中间室加入吸收液或二氧化碳吸收液;阳极室的阳极两侧设置隔板,两隔板之间的区域称为阳极区;接通电源进行电解,分别收集阳极室内阳极区、阳极室内阳极区外靠近离子交换膜的区域、阴极室产生的气体。

[0036] 此种情况下,阴极室中阴极附近发生反应1产生氢气,阳极室阳极附近发生反应2产生氧气或氯气。中间室的二氧化碳吸收液中碳酸根、碳酸氢根等阴离子通过阳极侧的阴离子交换膜进入阳极室,产生 CO_2 的反应区即是阳极室靠近离子交换膜的区域。为了实现阳极室内 CO_2 与阳极附近产生的氧气或氯气分开收集,在阳极附近设置与上述b2中类似的隔

板(两隔板到阳极的距离均不小于阳极室总宽度的10%，隔板的插入深度大于电极插入深度，且与槽底之间存在液体通过的缝隙)，划分出一个阳极区，并且通过设置阳极室的阳极两侧的隔板距离阳极侧离子交换膜的距离不小于阳极室总宽度的10%，实现阳极区与反应区的分离。在阳极区和反应区(阳极室内阳极区外靠近离子交换膜的区域)分别收集氧气或氯气、CO₂。

[0037] 方法d:电解槽设置2个离子交换膜,阳极侧设置阴离子交换膜,阴极侧设置阳离子交换膜;按以下d1、d2方法之一加入溶液,并进行电解和收集气体:

[0038] d1:阳极室加入酸液,阴极室加入碱液,中间室加入吸收液或二氧化碳吸收液;阳极室的阳极两侧设置隔板,两隔板之间的区域称为阳极区;接通电源进行电解,分别收集阳极室内阳极区、阳极室内阳极区外靠近离子交换膜的区域、阴极室产生的气体。

[0039] 此种情况下,中间室的二氧化碳吸收液中碳酸根、碳酸氢根等阴离子通过阳极侧的阴离子交换膜进入阳极室,在阳极室的离子交换膜附近产生CO₂。在阳极室设置与方法c2相同的隔板,划分出阳极区,即可实现分别在阳极室内阳极区收集氧气或氯气、反应区(阳极室内阳极区外靠近离子交换膜的区域)收集CO₂、阴极室收集氢气。

[0040] d2:阳极侧设置阴离子交换膜,阴极侧设置阳离子交换膜;阳极室和中间室加入酸液,阴极室加入吸收液或二氧化碳吸收液;阴极室的阴极两侧设置隔板,两隔板之间的区域称为阴极区;接通电源进行电解,分别收集阳极室、阴极室内阴极区、阴极室内阴极区外靠近离子交换膜的区域产生的气体。

[0041] 此种情况下,阳极室发生反应2产生氧气或氯气,中间室的H⁺通过阴极侧的阳离子交换膜进入阴极室,在阴极室设置与方法b2相同的隔板,划分出阴极区,即可实现分别在阳极室收集氧气或氯气、阴极室内阴极区收集氢气、阴极室反应区(阴极室内阴极区外靠近离子交换膜的区域)收集CO₂。

[0042] 方法e:电解槽设置1个阴离子交换膜;按以下方法加入溶液,并进行电解和收集气体:

[0043] 阳极室加入酸液,阴极室加入吸收液或二氧化碳吸收液;阳极室的阳极两侧设置隔板,两隔板之间的区域称为阳极区;接通电源进行电解,分别收集阳极室内阳极区、阳极室内阳极区外靠近离子交换膜的区域、阴极室产生的气体。

[0044] 此种情况下,阴极室的二氧化碳吸收液中碳酸根、碳酸氢根等阴离子通过阴离子交换膜进入阳极室,在阳极室的离子交换膜附近产生CO₂。在阳极室设置与方法c2相同的隔板,划分出阳极区,即可实现分别在阳极室内阳极区收集氧气或氯气、反应区(阳极室内阳极区外靠近离子交换膜的区域)收集CO₂、阴极室收集氢气。

[0045] 方法f:电解槽设置1个阳离子交换膜;按以下方法加入溶液,并进行电解和收集气体:

[0046] 阳极室加入酸液,阴极室加入吸收液或二氧化碳吸收液;阴极室的阴极两侧设置隔板,两隔板之间的区域称为阴极区;接通电源进行电解,分别收集阳极室、阴极室内阴极区、阴极室内阴极区外靠近离子交换膜的区域产生的气体。

[0047] 此种情况下,阳极室发生反应2产生氧气或氯气,阳极室的H⁺通过阳离子交换膜进入阴极室,在阴极室设置与方法b2相同的隔板,划分出阴极区,即可实现分别在阳极室收集氧气或氯气、阴极室内阴极区收集氢气、阴极室反应区(阴极室内阴极区外靠近离子交换膜

的区域)收集CO₂。

[0048] 上述方法中,阴极室和阳极室的电极应为不参与电解反应的惰性电极。

[0049] 上述方法中,阳极室的阳极两侧设置的隔板距离阳极侧离子交换膜的距离不小于阳极室总宽度的10%,隔板到阳极的距离不小于阳极室总宽度的10%;所述阴极室的阴极两侧设置的隔板距离阴极侧离子交换膜的距离不小于阴极室总宽度的10%,隔板到阴极的距离不小于阴极室总宽度的10%。这样既能保证阴极区和阳极区的合适宽度,又能给反应区留出足够宽度。

[0050] 上述方法中,阴极室或中间室加入的液体可以为还未吸收烟气中二氧化碳的吸收液或已经在其他二氧化碳吸收装置中吸收完烟气中CO₂的二氧化碳吸收液。所述阴极室或中间室中加入的液体为吸收液时,电解过程中需向吸收液中通入冶金或化工生产中产生的烟气,这种情况下,为了避免烟气通入和排出对相应反应室收集除净气体产生干扰,烟气通入位置要避开反应区,设置烟气通入位置距离任一离子交换膜的距离均不小于所在反应室总宽度的10%。对于在阴极室中加入吸收液,电离过程中要在阴极室通入烟气,且阴极两侧设置阴极区的情况,如方法b2和方法f中的情况,烟气通入的位置需要在阴极区之外。

[0051] 所述的阴极室、阳极室、中间室加入的溶液中,除了酸液、碱液、吸收液或二氧化碳吸收液的成分外,还可以加入不参与反应的水可溶性盐,如硫酸钠等,以提高溶液的导电性。

[0052] 加进碱液或吸收液/二氧化碳吸收液的反应室中,电解过程生成的电解溶液可以回收作为碱液或吸收液重复使用,比如方法b1中,阴极室不断产生并积累OH⁻,中间室的阴离子却在不断被从阳极室进入中间室的氢离子消耗,在电解过程中即可将阴极室的溶液不断补入中间室,也可以将阴极室中的溶液回收,作为吸收液去吸收二氧化碳。

[0053] 加入酸液的反应室中的溶液电解后生成的电解溶液可以回收作为酸液重复使用,比如方法c1中,阳极室中阳极不断产生H⁺,而中间室的酸液中的H⁺不断被从阴极室进入中间室的阴离子消耗,在电解过程中即可将阳极室的溶液不断补入中间室。

[0054] 对于阴极室或中间室加入的溶液为吸收液,需要在电解过程中通入烟气,实现边吸收边电解的情况,为了更好地对于烟气进行吸收,并阻隔烟气排出时对于纯净气体收集的干扰,在加入吸收液的反应室设置两个以上的隔墙、填料和烟气通入口;所述填料填充在隔墙之间;所述隔墙的插入深度大于电极插入深度,且与槽底之间存在液体通过的缝隙;为了避免排出的烟气对离子交换膜附近的反应区产生的CO₂气体的收集产生干扰,所述隔墙距任一离子交换膜的距离均不小于所在反应室总宽度的10%;所述烟气通入口设置在电解槽底部,与填料所在位置对应;隔墙和隔墙之间填充填料的区域称为吸收区。电解过程中从电解槽底部的烟气通入口向填料对应的位置通入冶金或化工生产中产生的烟气,烟气中的二氧化碳被吸收液吸收后,烟气从吸收区上方排出,阴极室或中间室中产生的二氧化碳气体在靠近离子交换膜的区域,即上文所述的反应区进行收集。

[0055] 若阴极室中加入的溶液为吸收液,比如方法a2、b2、c1、d2、e、f中的情况,则显然阴极室中需要在电解过程中通入烟气,上述吸收区也需要设置在阴极室,这种情况下需注意将阴极设置在吸收区之外;若阴极室中还设置阴极区,比如方法b2、d2、f中的情况,则所述阴极区也应整体设置在吸收区之外,以免吸收区排出的烟气对阴极区氢气的收集产生干扰。

[0056] 所述填料可采用吸收过程常用的填料,如鲍尔环、阶梯环等。

[0057] 上述方法中,电解过程中电解槽控制温度范围0-100℃,电解的电压不低于水的电解电压,电解的电流密度可为0.1-20A/cm²。

[0058] 本发明还包括上述过程中采用的富集二氧化碳联产氢气和氧气或氯气的电解槽设备,所述电解槽由一个或两个离子交换膜隔离成2个或3个反应室,位于两端的两个反应室分别设置阴极和阳极,称为阴极室和阳极室,阴极与电源负极相连,阳极与电源正极相连,如设置3个反应室则中间的反应室称为中间室;所述电解槽还包括隔板,所述隔板设置在电极两侧,隔板的插入深度大于电极插入深度,所述隔板距离相应电极侧的离子交换膜的距离不小于所在反应室总宽度的10%,隔板到相应电极的距离不小于所在反应室总宽度的10%。

[0059] 所述离子交换膜和隔板按照以下任一方法之一设置:

[0060] (1) 电解槽设置2个离子交换膜,阳极侧设置阳离子交换膜,阴极侧设置阳离子交换膜;阴极室的阴极两侧设置隔板;对应上述方法b2。

[0061] (2) 电解槽设置2个离子交换膜,阳极侧设置阴离子交换膜,阴极侧设置阴离子交换膜;阳极室的阳极两侧设置隔板;对应上述方法c2。

[0062] (3) 电解槽设置2个离子交换膜,阳极侧设置阴离子交换膜,阴极侧设置阳离子交换膜;在阴极室的阴极两侧或阳极室的阳极两侧设置隔板;对应上述方法d1或d2。

[0063] (4) 电解槽设置1个阴离子交换膜;阳极室的阳极两侧设置隔板;对应上述方法e。

[0064] (5) 电解槽设置1个阳离子交换膜;阴极室的阴极两侧设置隔板;对应上述方法f。

[0065] 本发明还包括上述过程中采用的包含隔墙、填料和烟气通入口的富集二氧化碳联产氢气和氧气或氯气的电解槽设备,用于同时进行电解和二氧化碳的吸收。所述电解槽由一个或两个离子交换膜隔离成2个或3个反应室,位于两端的两个反应室分别设置阴极和阳极,称为阴极室和阳极室,阴极与电源负极相连,阳极与电源正极相连,如设置3个反应室则中间的反应室称为中间室;所述电解槽还包括两个以上的隔墙、填料和烟气通入口,所述隔墙、填料和烟气通入口设置在阴极室或中间室;隔墙和隔墙之间填充填料的区域称为吸收区;若阴极室中加入的溶液为吸收液,则吸收区设置在阴极室,且阴极设在吸收区之外,优选地,阴极与吸收区的隔墙距离大于阴极室总宽度的10%。

[0066] 所述填料填充在隔墙之间,所述隔墙的插入深度大于电极插入深度,且与槽底之间存在液体通过的缝隙;所述隔墙距任一离子交换膜的距离均不小于所在反应室总宽度的10%;所述烟气通入口设置在电解槽底部,与填料所在位置对应。

[0067] 按照以下任一方式设置离子交换膜、隔板、隔墙、填料和烟气通入口分别对应上述方法 a1-方法f:

[0068] 方法a1:电解槽设置2个离子交换膜,阳极侧设置阳离子交换膜,阴极侧设置阴离子交换膜,吸收区设置在中间室;

[0069] 方法a2:电解槽设置2个离子交换膜,阳极侧设置阳离子交换膜,阴极侧设置阴离子交换膜,吸收区设置在阴极室;

[0070] 方法b1:电解槽设置2个离子交换膜,阳极侧设置阳离子交换膜,阴极侧设置阳离子交换膜;吸收区设置在中间室;

[0071] 方法b2:电解槽设置2个离子交换膜,阳极侧设置阳离子交换膜,阴极侧设置阳离子

子交换膜;阴极室的阴极两侧设置隔板,两隔板之间的区域称为阴极区;吸收区设置在阴极室的阴极区之外;

[0072] 方法c1:电解槽设置2个离子交换膜,阳极侧设置阴离子交换膜,阴极侧设置阴离子交换膜;吸收区设置在阴极室;

[0073] 方法c2:电解槽设置2个离子交换膜,阳极侧设置阴离子交换膜,阴极侧设置阴离子交换膜;阳极室的阳极两侧设置隔板,两隔板之间的区域称为阳极区;吸收区设置在中间室;

[0074] 方法d1:电解槽设置2个离子交换膜,阳极侧设置阴离子交换膜,阴极侧设置阳离子交换膜;阳极室的阳极两侧设置隔板,两隔板之间的区域称为阳极区;吸收区设置在中间室;

[0075] 方法d2:电解槽设置2个离子交换膜,阳极侧设置阴离子交换膜,阴极侧设置阳离子交换膜;阴极室的阴极两侧设置隔板,两隔板之间的区域称为阴极区;吸收区设置在阴极室的阴极区之外;

[0076] 方法e:电解槽设置1个阴离子交换膜;阳极室的阳极两侧设置隔板,两隔板之间的区域称为阳极区;吸收区设置在阴极室;

[0077] 方法f:电解槽设置1个阳离子交换膜;阴极室的阴极两侧设置隔板,两隔板之间的区域称为阴极区;吸收区设置在阴极室的阴极区之外。

[0078] 如上文所述,所述阳极室的阳极两侧设置的隔板距离阳极侧离子交换膜的距离不小于阳极室总宽度的10%,隔板到阳极的距离不小于阳极室总宽度的10%;所述阴极室的阴极两侧设置的隔板距离阴极侧离子交换膜的距离不小于阴极室总宽度的10%,隔板到阴极的距离不小于阴极室总宽度的10%。

[0079] 本发明的有益效果在于:

[0080] 本发明提供的方法和设备,能够处理含二氧化碳任意浓度的冶金或化工生产中产生的烟气等废气,并产生纯度为100%的二氧化碳气体,富集二氧化碳的同时可以副产氢气、氧气或氯气,且三种气体可以分开收集,获得纯净气体。

[0081] 本发明提供的方法和设备还能够实现将二氧化碳的吸收和富集同时进行,采用的吸收液还可以在吸收、纯化二氧化碳的同时,处理掉烟气中的硫化氢、二氧化硫等酸性气体。

附图说明

[0082] 图1为实施例1所采用的电解槽示意图。

[0083] 图2为实施例2所采用的电解槽示意图。

[0084] 图3为实施例3所采用的电解槽示意图。

[0085] 图4为实施例4所采用的电解槽示意图。

[0086] 图5为实施例6所采用的电解槽示意图。

[0087] 图6为实施例7所采用的电解槽示意图。

[0088] 其中:1-阴极,2-阳极,3-阴极区,4-阳极区,5-隔板,6-离子交换膜,7-CO₂吸收装置,8-隔墙,9-填料,10-多孔底板,11-烟气通入口,12-吸收区。

具体实施方式

[0089] 实施例1

[0090] 采用氢氧化钠水溶液吸收含二氧化碳3%的烟气,形成二氧化碳吸收液。吸收时间30min,气体流量1.6L/min,吸收后碳酸钠和碳酸氢钠的总质量为溶质总质量的15%。

[0091] 采用的电解槽如图1所示,电解槽中间设置1个阳离子交换膜,将电解槽分为阴极室和阳极室。阴极室的阴极1两侧设置隔板5,两隔板之间的区域称为阴极区3。隔板的插入深度大于电极插入深度,且与槽底之间存在液体通过的缝隙。

[0092] 将吸收二氧化碳后产生的二氧化碳吸收液以30ml/min的速度通入电解槽的阴极室,阳极室采用1mol/L硫酸,电解温度20℃。接通电源进行电解,阳极室产生的氢离子通过阴离子交换膜进入阴极室,与阴极室的二氧化碳吸收液发生反应,在阴极室内靠近离子交换膜的区域(称为反应区,约占所在反应室宽度的10%)产生CO₂。为了防止反应区和阴极区产生的气体相混,阴极两侧隔板与离子交换膜的距离d1应大于阴极室宽度d的10%,以避免产生CO₂的区域。两隔板距阴极的距离d2和d3也应大于阴极室宽度d的10%,以留出足够的阴极气体收集空间。

[0093] 分别在阳极室收集氧气、阴极室内阴极区3收集氢气、阴极室反应区(阴极室内阴极区外靠近离子交换膜的区域)收集CO₂。

[0094] 阴极室的电解溶液可以回收进入CO₂吸收装置7,用于CO₂的吸收后再重新作为阴极室的电解液使用,实现阴极室产物的循环利用。

[0095] 实施例2

[0096] 采用碳酸钾水溶液吸收含二氧化碳15%的烟气,形成二氧化碳吸收液。吸收时间30min,气体流量2L/min,吸收后碳酸钾和碳酸氢钾的总质量为溶质总质量的20%。

[0097] 采用的电解槽如图2所示,电解槽中间设置1个阴离子交换膜,将电解槽分为阴极室和阳极室。阳极室的阳极2两侧设置隔板5,两隔板之间的区域称为阳极区4。隔板的插入深度大于电极插入深度,且与槽底之间存在液体通过的缝隙。

[0098] 将二氧化碳吸收液以20ml/min的速度通入电解槽的阴极室,阳极室采用0.5mol/L硝酸,此外两个电解室内均加入0.5mol/L硫酸钾作为支持电解质。接通电源电解,电解温度40℃。

[0099] 阳极两侧隔板的设置与实施例1中的阴极两侧的隔板类似,与离子交换膜的距离大于阳极室的10%,距阳极的距离也应大于阳极室宽度的10%。

[0100] 分别在阳极室内阳极区4收集氧气、反应区(阳极室内阳极区外靠近离子交换膜的区域)收集CO₂、阴极室收集氢气。

[0101] 与实施例1类似,将阴极室的电解溶液回收并进行循环使用。

[0102] 实施例3

[0103] 采用碳酸氨水溶液做为吸收液。电解槽如图3所示,离子交换膜和阴极两侧隔板的设置与实施例1类似,但还包括隔墙8、填料9、烟气通入口11。所述填料9填充在隔墙8之间;所述隔墙8的插入深度大于电极插入深度,且与槽底之间存在液体通过的缝隙。所述烟气通入口11设置在电解槽底部,与填料9所在位置对应,隔墙8和隔墙8之间填充填料9的区域称为吸收区12;为了避免吸收区12产生的烟气影响阴极区和反应区气体的收集,所述隔墙8距离子交换膜的距离d4不小于阴极室总宽度d的10%,且整个阴极区都设置在吸收区12之

外。隔墙8底部设置多孔底板10用于盛装填料9。

[0104] 将碳酸氨水溶液放入阴极室,1.5mol/L磷酸放入阳极室,将含二氧化碳10%的烟气以 1.3L/min的速度从烟气通入口11通入阴极室,烟气从吸收区12顶部排出。接通电源电解,电解温度60℃。

[0105] 分别在阳极室收集氧气、阴极室内阴极区收集氢气、阴极室反应区(阴极室内阴极区外靠近离子交换膜的区域)收集CO₂。

[0106] 实施例4

[0107] 采用氢氧化镁悬浊液吸收含二氧化碳15%的气体,形成二氧化碳吸收液,吸收时间60min,气体流量1.25L/min,吸收后碳酸镁和碳酸氢镁的总质量为镁盐总质量的25%。

[0108] 采用的电解槽如图4所示,电解槽设置2个离子交换膜6,将电解槽分为阴极室、阳极室和中间室,采用以下方法之一设置离子交换膜和添加溶液,其中碱液采用0.7mol/L碳酸钠,酸液采用2mol/L盐酸:

[0109] 方法a1:阳极侧设置阳离子交换膜,阴极侧设置阴离子交换膜;阳极室加入酸液,阴极室加入碱液,中间室加入二氧化碳吸收液;

[0110] 方法a2:阳极侧设置阳离子交换膜,阴极侧设置阴离子交换膜;阳极室和中间室加入酸液,阴极室加入吸收液或二氧化碳吸收液;

[0111] 方法b1:阳极侧设置阳离子交换膜,阴极侧设置阳离子交换膜;阳极室加入酸液,阴极室加入碱液,中间室加入吸收液或二氧化碳吸收液;

[0112] 方法c1:阳极侧设置阴离子交换膜,阴极侧设置阴离子交换膜;阳极室和中间室加入酸液,阴极室加入吸收液或二氧化碳吸收液。

[0113] 接通电源电解,电解温度为80℃。分别在阳极室收集氯气、阴极室收集氢气、中间室收集CO₂。

[0114] 实施例5

[0115] 采用的二氧化碳吸收液、酸液、碱液和电解槽与实施例4相同,区别在于,还在阴极室或阳极室设置与实施例1或2相同的隔板,形成阴极区和阳极区。

[0116] 采用以下方法之一设置离子交换膜、添加溶液及收集气体:

[0117] 方法b2:阳极室和中间室加入酸液,阴极室加入二氧化碳吸收液;阴极室的阴极两侧设置隔板,两隔板之间的区域称为阴极区;接通电源进行电解,分别在阳极室收集氯气、阴极室内阴极区收集氢气、阴极室内阴极区外靠近离子交换膜的区域收集CO₂;

[0118] 方法c2:阳极室加入酸液,阴极室加入碱液,中间室加入二氧化碳吸收液;阳极室的阳极两侧设置隔板,两隔板之间的区域称为阳极区;接通电源进行电解,分别在阳极室内阳极区收集氯气、在阳极室内阳极区外靠近离子交换膜的区域收集CO₂、在阴极室收集氢气;

[0119] 方法d1:阳极室加入酸液,阴极室加入碱液,中间室加入吸收液或二氧化碳吸收液;阳极室的阳极两侧设置隔板,两隔板之间的区域称为阳极区;接通电源进行电解,分别在阳极室内阳极区收集氯气、阳极室内阳极区外靠近离子交换膜的区域收集CO₂、阴极室收集氢气;

[0120] 方法d2:阳极侧设置阴离子交换膜,阴极侧设置阳离子交换膜;阳极室和中间室加入酸液,阴极室加入二氧化碳吸收液;阴极室的阴极两侧设置隔板,两隔板之间的区域称为

阴极区；接通电源进行电解，分别在阳极室收集氯气、阴极室内阴极区收集氢气、阴极室内阴极区外靠近离子交换膜的区域收集CO₂。

[0121] 实施例6

[0122] 采用的酸液、碱液、电解槽、电解槽离子交换膜设置方法与实施例4中的方法a1或方法 b1相同，区别在于：

[0123] 将中间室中加入的溶液替换为1mol/L的氢氧化钠，作为吸收液。并在中间室设置如实施例3所述的隔墙8、填料9、多孔底板10和烟气通入口11，如图5所示。

[0124] 电解的同时在中间室通入烟气。烟气从吸收区12顶部排出，分别在阳极室收集氯气、阴极室收集氢气、中间室内靠近离子交换膜的区域收集CO₂。

[0125] 实施例7

[0126] 采用的酸液、碱液、电解槽、电解槽离子交换膜设置方法与实施例4中的方法a2或方法 c1相同，区别在于：

[0127] 将阴极室中加入的溶液替换为1mol/L的氢氧化钠，作为吸收液。并在阴极室设置如实施例3所述的隔墙8、填料9、多孔底板10和烟气通入口11，如图6所示。

[0128] 电解的同时在阴极室通入烟气。烟气从吸收区12顶部排出，分别在阳极室收集氯气、阴极室阴极附近收集氢气、中间室内收集CO₂。

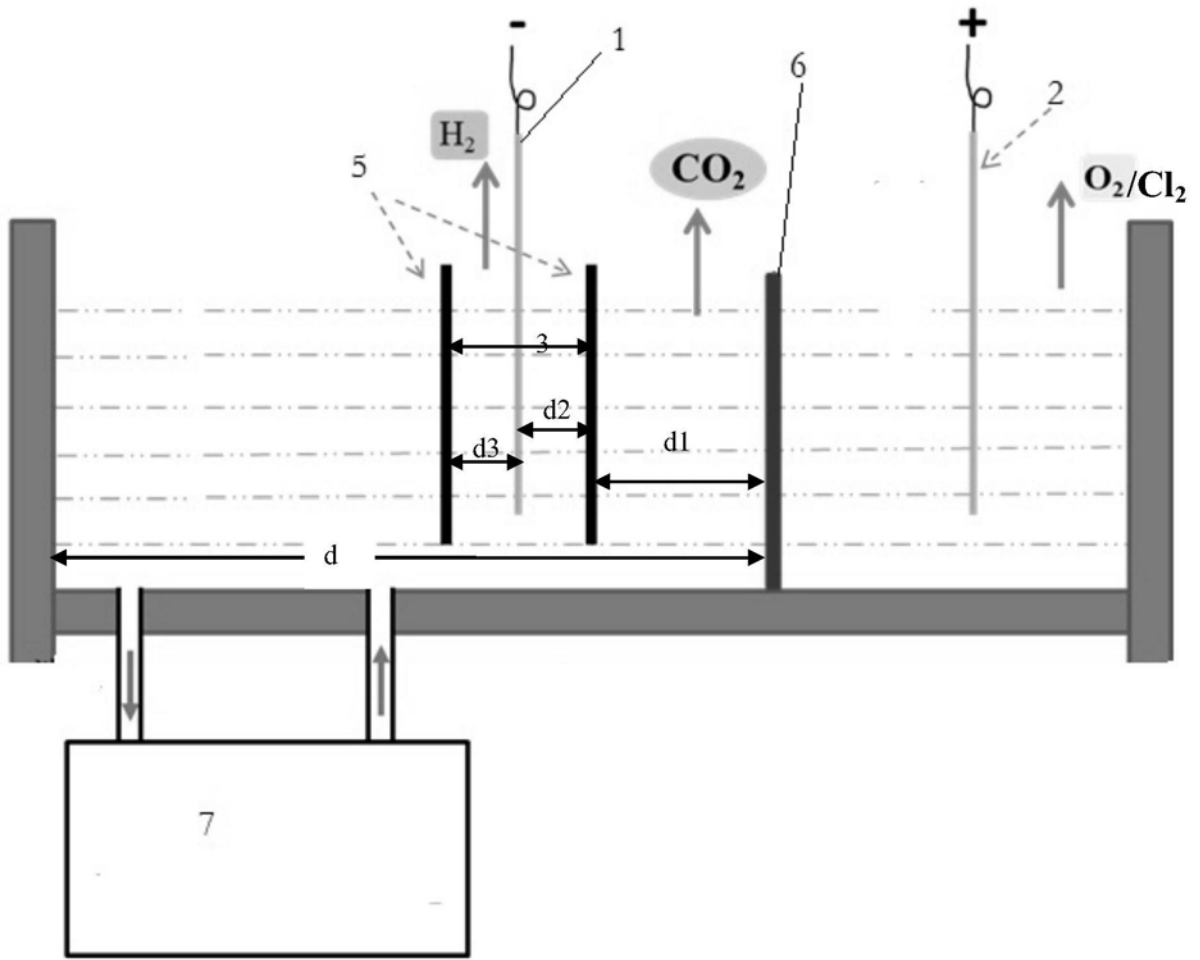


图1

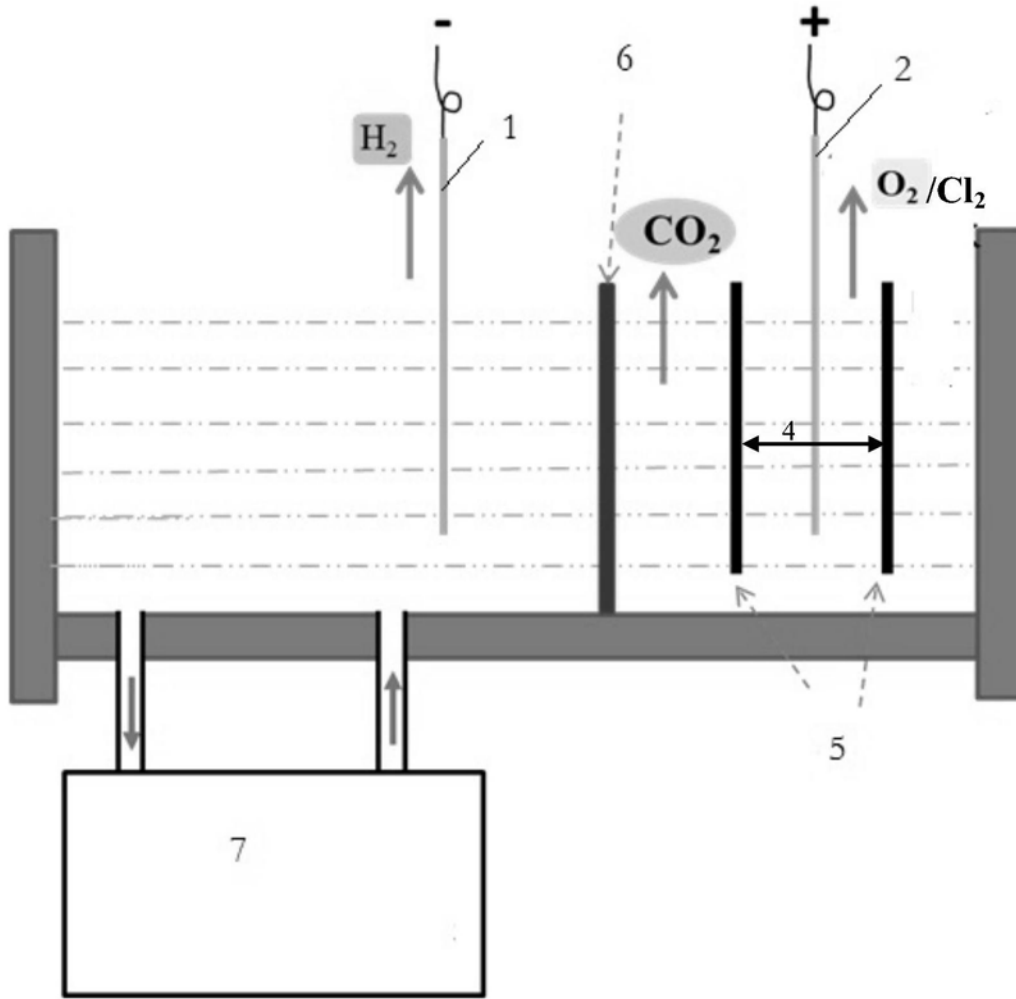


图2

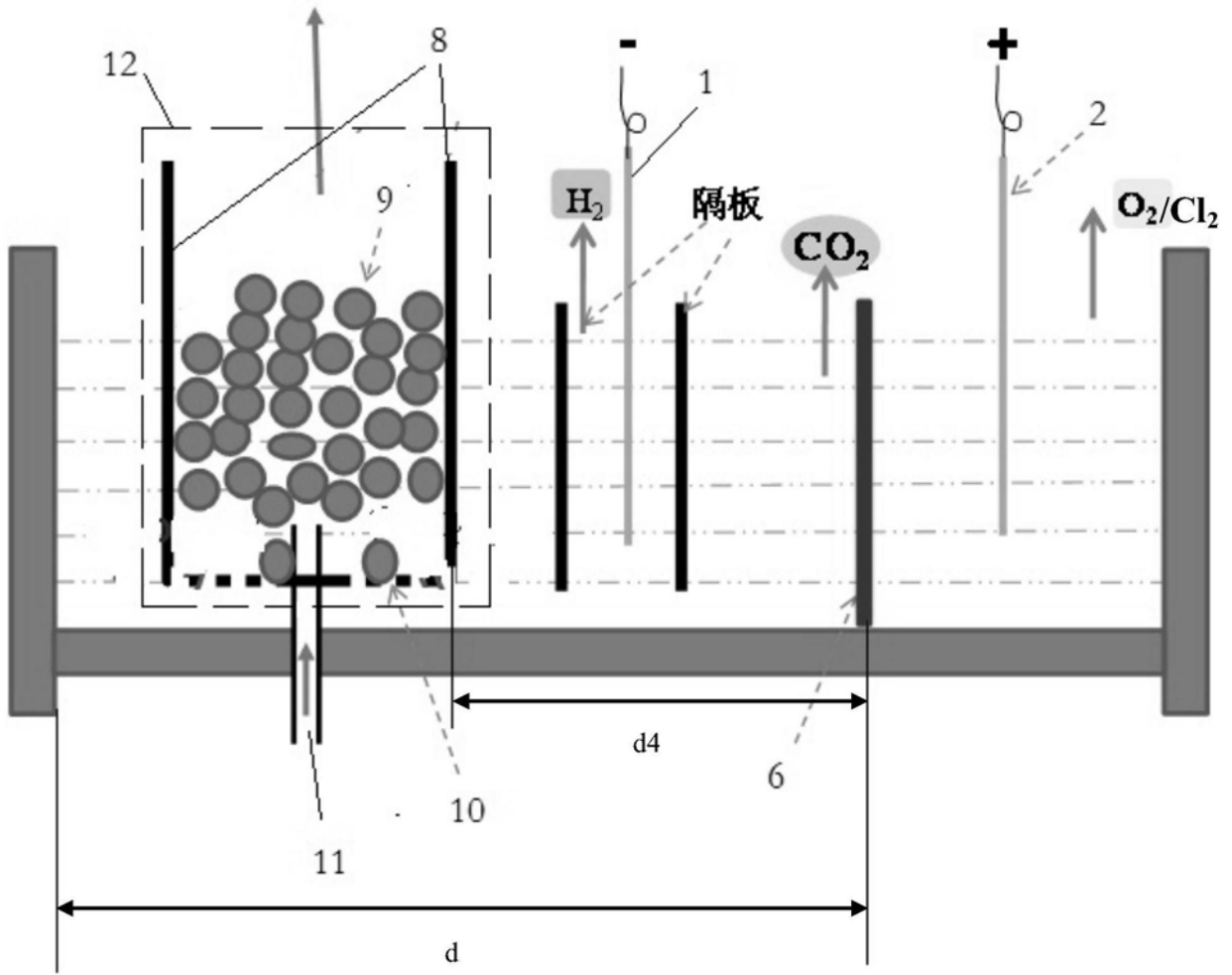


图3

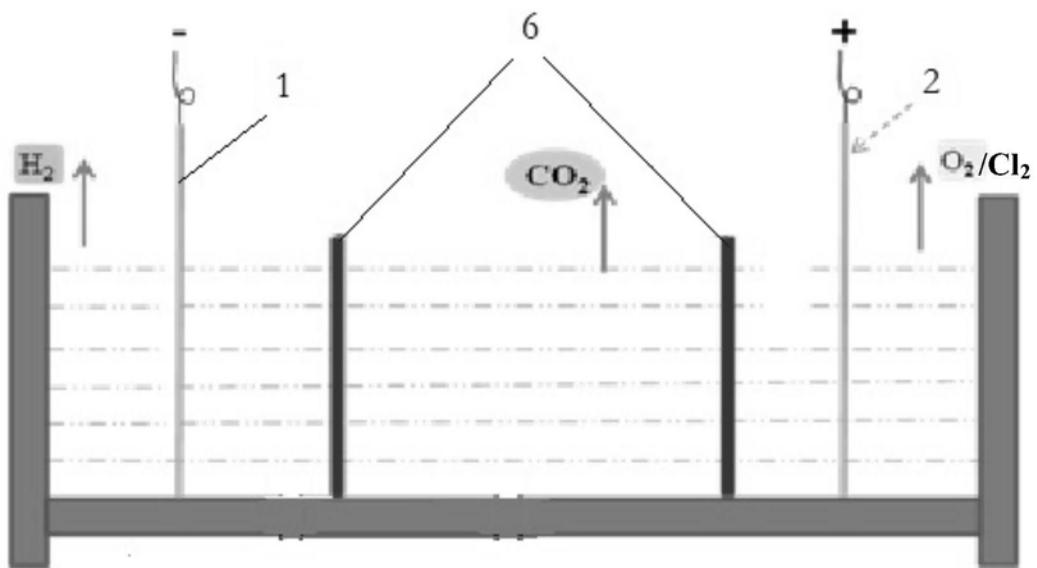


图4

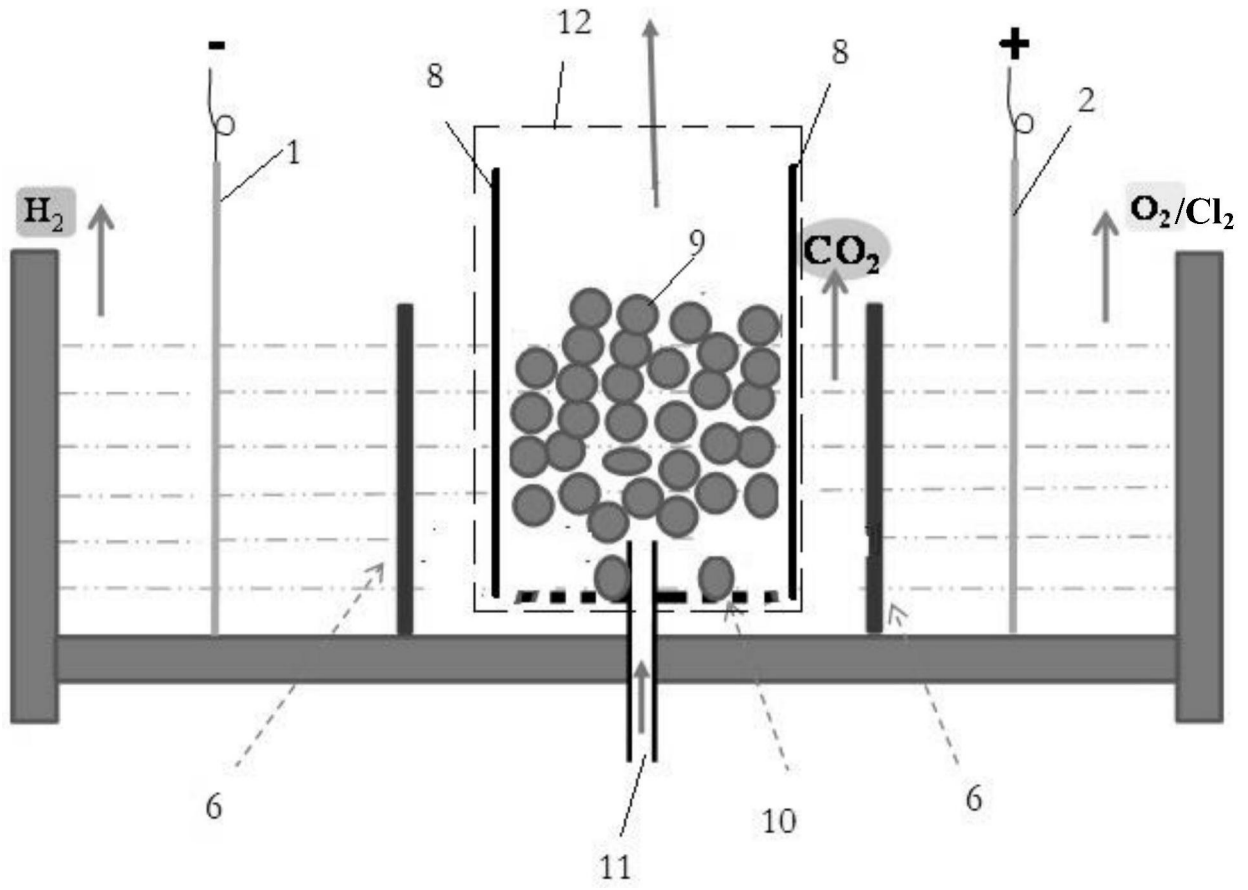


图5

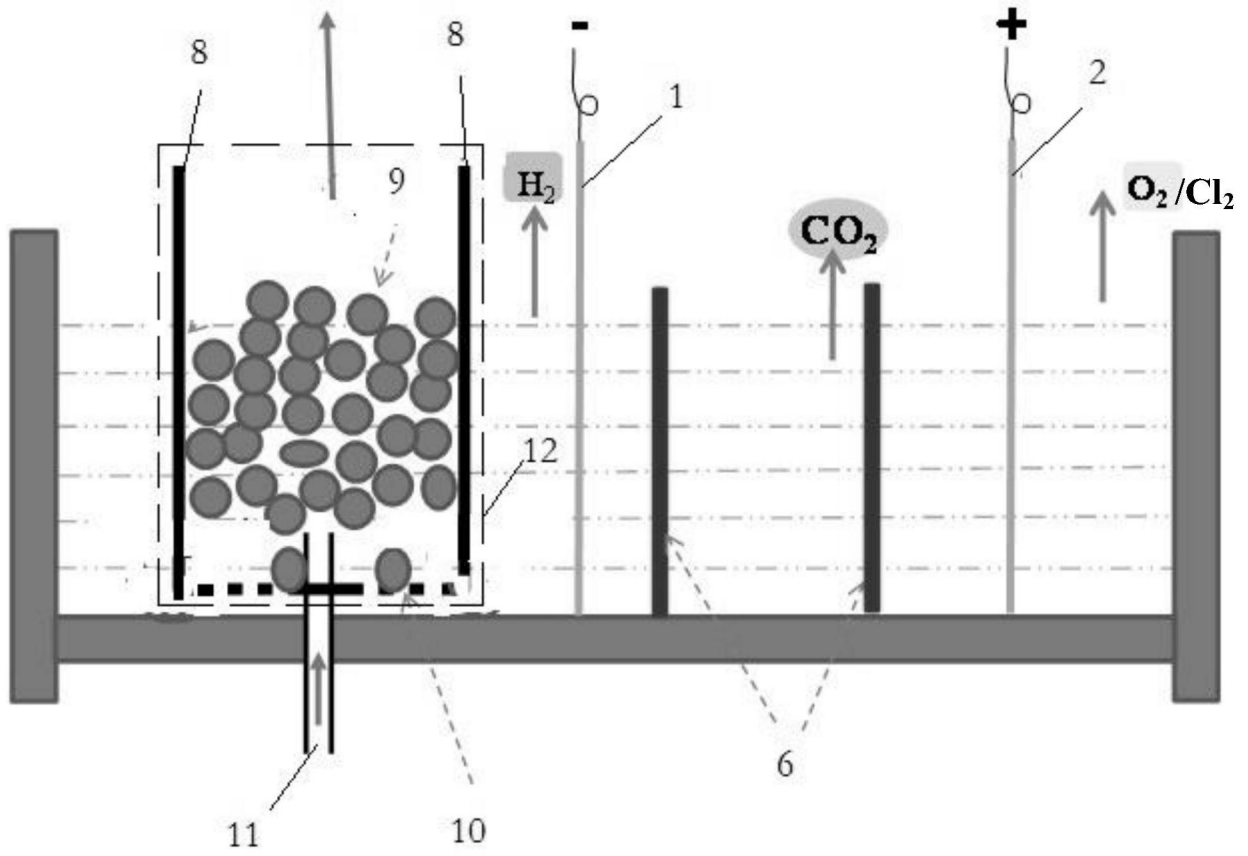


图6