

回收烟气中二氧化碳用于强化采油 技术进展及可行性分析

杨向平, 陆诗建

(中国石油大学(华东)化学化工学院, 山东 东营 257026)

摘要: 目前烟气回收二氧化碳技术的研究热点是化学吸收法和富氧燃烧法, 2类方法各有其优缺点。CO₂ 强化采油技术(EOR)是较为成熟的技术, 但目前应用并非很广, 其主要原因在于用于采油的 CO₂ 的获得上。本文介绍了工业化的烟气二氧化碳分离回收技术及 CO₂ 用于 EOR 的原理, 并举例进行了可行性分析。

关键词: 烟道气; 二氧化碳; 强化采油; 可行性; 分析

中图分类号: X78

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)11-0024-04

Advance in recovery of carbon dioxide from flue gas used in EOR technique and its feasibility

YANG Xiang-ping, LU Shi-jian

(Chemistry & Chemical Engineering College, China University of Petroleum, Dongying 257026, China)

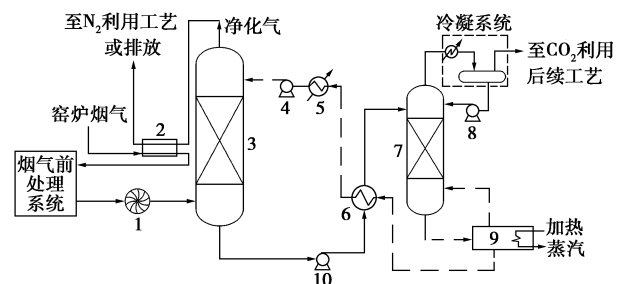
Abstract: Currently, the chemical absorption and rich-oxygen burning methods are the research hotspots in the recovery of carbon dioxide from flue gases, and of course there are advantages and disadvantages in these two methods. Carbon dioxide used in flooding enhanced oil recovery is a mature technique, but used not widely because of the difficulty of obtaining carbon dioxide. In this paper, the industrialized recovery technique of carbon dioxide from flue gas, the theory of enhanced oil recovery are summarized, and an example is given to analyse its feasibility.

Key words: flue gas; carbon dioxide; enhanced oil recovery; feasibility; analysis

由于现代化工业社会过多燃烧煤炭、石油和天然气, 这些燃料燃烧后放出大量的二氧化碳气体进入大气引发温室效应, 使气候发生变化, 导致全球气候变暖, 降水量发生改变, 影响了世界环境、人类健康和全球经济的可持续性。

目前, 随着《京都议定书》的生效, 各国都在积极发展温室气体减排技术^[1]。在此大环境下, 很多科技人员将目光转向电厂燃煤锅炉烟道气。利用化学吸收法或富氧燃烧技术回收烟道气中 CO₂ 得到了充分发展, 回收得到的高纯度二氧化碳可以直接用于强化采油(EOR)技术。烟道气中二氧化碳加以回收注入油层以提高原油采收率是一项双赢的工程, 既可以减少大气中二氧化碳的浓度, 又可以在一定程度上提高原油采收率, 满足了油田开发的需求。

液与烟气中的 CO₂ 接触并发生化学反应, 形成不稳定的盐类, 而盐类在一定的条件下会逆向分解释放出 CO₂ 而再生, 从而达到将 CO₂ 从烟气中分离脱除的目的^[2]。化学吸收法分离脱除烟气中的 CO₂ 时, 常用的吸收剂有醇胺溶液、强碱溶液、热苛性钾溶液等。典型的化学吸收法捕获烟气 CO₂ 技术工艺流程如图 1 所示。



1—增压风机; 2—空/空换热器; 3—吸收塔; 4—贫液泵;
5—贫液冷却器; 6—贫/富液热交换器; 7—再生塔;
8—冷凝回流泵; 9—再沸器; 10—富液泵

图 1 典型的化学吸收法脱除烟气 CO₂ 工艺流程

1 烟道气 CO₂ 分离回收技术

1.1 化学吸收法

化学吸收法脱除 CO₂ 实质是利用碱性吸收剂溶

收稿日期: 2009-07-23

基金项目: 国家科技支撑计划基金项目(2008BAE65B00)

作者简介: 杨向平(1960-), 男, 博士, 教授, 研究方向为化学工程; 陆诗建(1984-), 男, 硕士生, 通讯联系人, 15154667360, lushiujian88@163.com。

该工艺系统的主要流程如下:经过烟气前处理系统(除尘,使颗粒物质量浓度降到 100 mg/m^3 以下;脱硫,使 SO_2 质量浓度降低到 $100 \sim 200 \text{ mg/m}^3$ 以下;降温(使烟气温度降低到 60°C 等)处理后的烟气经增压后(一般增压到 $3\,000 \text{ Pa}$ 左右),从吸收塔下部进入,在塔内与由塔顶喷射的吸收剂溶液逆相接触。烟气中的 CO_2 与吸收剂发生化学反应而形成弱联结化合物,脱除了 CO_2 的烟气从吸收塔上部被排出吸收塔,经换热后送至 N_2 回收系统或直接排空。而吸收了 CO_2 的吸收剂富 CO_2 吸收液(简称富液)经富液泵抽离吸收塔,在贫富液热交换器中与贫 CO_2 吸收液(简称贫液)进行热交换后,被送入再生塔中解吸再生。富液中结合的 CO_2 在热的作用下被释放,释放的 CO_2 气流经过冷凝和干燥后,送至 CO_2 回收利用系统。再生塔底的贫液在贫液泵作用下,经过贫富液换热器换热、贫液冷却器冷却到所需的温度,从吸收塔顶喷入,进行下一次的吸收。

化学吸收法分离回收 CO_2 的特点在于:①技术工艺成熟,应用广泛;②回收后 CO_2 纯度高,可达 99% 左右;③设备占地庞大,投资较大;④ CO_2 回收成本相对较高。

1.2 富氧燃烧法

由于锅炉烟气中 CO_2 体积分数一般为 $3\% \sim 15\%$,在较低的压力下,从以 N_2 为主体的混合气中分离较低浓度的 CO_2 气体难度很大,从而导致分离设备复杂,成本较高^[3]。由前所述,在进行 CO_2 强化采油之前,必须先获得高浓度的 CO_2 。如果燃烧后的锅炉烟气中 CO_2 的含量较高,则烟气中 CO_2 的分离就可以直接采用较为便宜的物理法进行,从而使 CO_2 回收成本降低。在这一背景下, O_2/CO_2 燃烧就应运而生。 O_2/CO_2 燃烧技术又称空气分离/烟气再循环技术,或富氧燃烧技术^[4]。其工艺原理如图 2

所示。

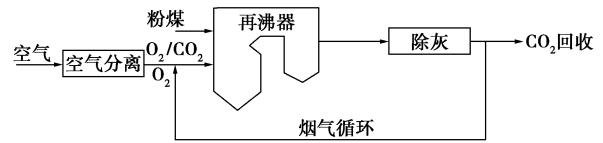


图 2 典型的富氧燃烧脱除二氧化碳工艺原理

富氧燃烧技术工艺流程为:富氧燃烧时采用空气分离获得的氧(纯度为 95% 或更高)和一部分锅炉排气构成的混合气体代替空气作矿物燃料燃烧时的氧化剂。采用纯氧时,经过多次循环后,烟气中经干燥脱水后 CO_2 体积分数可高达 95% ,大部分的烟气可不必分离而进行直接液化回收处理,排气经冷凝脱水后,其中 $70\% \sim 80\%$ 循环使用,余下排气中的 CO_2 经压缩脱水后加以利用与处理。富氧燃烧后排放的烟气中 CO_2 体积分数可达 95% 以上,因而烟气可以加压到采油所需的压力后直接注入油田进行三次采油^[5]。

富氧燃烧技术相对于传统的锅炉燃烧而言,对密封性要求比较严格,因此,只需对现有锅炉进行相应的改造即可。富氧燃烧技术中,需要增加空气分离制氧系统,获得所需的高纯度氧气。而目前的空分制氧系统需要消耗较多的能源,因而成为富氧燃烧技术中能耗最大的地方^[6]。另外,富氧燃烧技术也需要增添耐高温、耐磨损的循环风机,用于将含高浓度 CO_2 的烟气部分循环到锅炉炉膛。

因此,在分离回收 CO_2 上富氧燃烧技术的特点是:① CO_2 回收成本较低,由于排放的烟气中 CO_2 体积分数可高达 95% 以上,可直接予以利用,或采用能耗较小的物理方法进一步提高浓度后再利用;②空分系统产生的高纯度 N_2 也可以进一步利用,获得一定的经济收益;③可降低锅炉的热损失,优化

(上接第 23 页)

- [15] Guo Q, Liu Y. MnO_x modified $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ catalysts for the preferential oxidation of CO in H_2 -rich gases[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 82: 19 - 26.
- [16] Liu Q H, Dong X F, Mo X M, et al. Selective catalytic methanation of CO in hydrogen-rich gases over Ni/ZrO₂ catalyst[J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2008, 17: 268 - 272.
- [17] Panagiotopoulou P, Kondarides D I, Xenophon E. Selective methanation of CO over supported Ru catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 88(3): 1 - 9.
- [18] Mohamad A B, Iyuke S E, Daud W R W. Adsorption of carbon monoxide

on activated carbon-tin ligand[J]. Journal of Molecular Structure, 2000, 550(5): 511 - 519.

- [19] 席怡宏.膜分离-变压吸附联合工艺生产燃料电池氢气[J].上海化工, 2008, 30(1): 26 - 28.
- [20] Barbieria G, Brunetti A, Tricoli G, et al. An innovative configuration of a Pd-based membrane reactor for the production of pure hydrogen. Experimental analysis of water gas shift[J]. Journal of Power Sources, 2008, 182: 160 - 167.
- [21] 徐恒泳,王玉忠,刘淑红,等.天然气或液体燃料现场制氢新工艺[J].石油与天然气化工, 2004, 33: 23 - 28.
- [22] 张建.氮分解制氢与钯膜分离氢的研究[D].大连:中国科学院大连化学物理研究所, 2006. ■

锅炉结构设计;④可降低 SO_x 和 NO_x 等酸性气体排放量;⑤烟气中 O_2 含量可能较高,对 CO_2 运输、采油过程产生腐蚀等。

2 CO_2 强化采油的技术机理

在众多三次采油技术中, CO_2 被证明是一种最为有效的强化采油技术。《中国应对气候变化国家方案》中明确提出石油化工行业重点发展二氧化碳回注等新技术^[7-8]。

典型的 CO_2 强化采油工艺^[9]为:来自 CO_2 源的高纯度 CO_2 被压缩到大约 14.5 MPa 后,通过注射井注入到二次采油结束后的油田。注入的 CO_2 通过逐级提取原油中的轻组分等机理与原油达到互溶,岩石缝隙间滞留油的毛细作用力将会降低或消失,原油就能被驱向生产井,从而达到了增产石油的目的。

将 CO_2 作为油藏提高采收率的驱油剂已研究多年,在油田开发后期注入 CO_2 ,能使原油膨胀,降低原油黏度,减少残余油饱和度,从而提高原油采收率,增加原油产量。 CO_2 提高原油采收率的具体机理主要有^[10]:① CO_2 溶于原油中能使原油体积膨胀,从而促使充满油的空隙体积增大,这为油在空隙介质中的流动提供了有利条件。若随后再进行注水开采,还可使残余油饱和度进一步降低。② CO_2 溶于原油可使原油黏度降低,促使原油流动性提高,其结果是用少量的驱油剂就可达到一定的驱油效率。③ CO_2 溶于原油能使毛细管的吸渗作用得到改善,从而使油层扫油范围扩大,使水、油的流动性保持平衡。④ CO_2 溶于水使水的黏度有所增加,当注入黏度较高的水时,由于水的流动性降低,从而使水油黏度比例随着油的流动性增大而减少。⑤ CO_2 水溶液能与岩石的碳酸岩成分发生反应,并使其溶解,从而提高储集层的渗透率性能,使注入井的吸收能力增强。⑥ CO_2 溶于水可降低油水界面的表面张力,从而提高驱油效率。⑦ CO_2 可促使原油中的轻质烃类($\text{C}_2\text{--}_3$ 烃)被抽提出来,从而使残余油饱和度明显降低。在不同原油的成分、温度和压力条件下,二氧化碳具有无限制地与原油混相的能力,实际上可以达到很好的驱油目的。⑧ CO_2 在油水中的扩散系数较高,其扩散作用可使二氧化碳本身重新分配并使相系统平衡状态稳定。⑨ 注入碳酸水,可大大降低残余油饱和度,因为在含水带内的碳酸水前缘,能形成和保持二氧化碳气游离带。

CO_2 驱是一种最为有效的 EOR 技术,采收率增值达到 25%,如 DEZPC 的油田日注入量为 155.76

万 m^3/d ,提高采收率最大为 10%。美国的 Wason San Anros 油田利用 CO_2 混相和非混相驱,使原油采收率在水驱基础上提高了 12.2%^[11]。美国麻省理工学院能源和环境实验室在 2003 年的研究表明,根据油田地质情况的不同,每增产 1 t 原油需 1.0 ~ 4.2 t 二氧化碳,二氧化碳强化石油开采可增产油田总储量约 11% 的原油。由于具有显著的环境效益和经济效益,利用油气田封存二氧化碳成为最有吸引力的减排手段,美国、加拿大、日本、挪威等国相继开展了这方面的研究,并有了成功实例^[12]。对于中国而言,据“中国陆上已开发油田提高采收率第二次潜力评价及发展战略研究”结果,仅在参与本次评价的 101.36 亿 t 常规稀油油田的储量中,适合 CO_2 驱的原油储量约为 12.3 亿 t,预计利用 CO_2 驱可增加可采储量约 1.6 亿 t。另外,对于我国现已探明的 63.2 亿 t 的低渗透油藏原油储量,尤其是其中 50% 左右尚未动用的储量, CO_2 驱比水驱具有更明显的技术优势。胜利油田采用蒸汽和烟道气(含体积分数 12% 的 CO_2)联合注入油井以提高采收率,但考虑到烟道气的压缩性和与油的混溶性,纯 CO_2 更具优势。

CO_2 强化采油技术是较为成熟的技术,但目前应用并非很广,其主要原因在于用于采油的 CO_2 的获得上。由于每增产 1 t 油需要 1.0 ~ 4.1 t CO_2 ,因此,如何有效获得高纯度的、大量的 CO_2 成为 CO_2 强化采油技术的一个瓶颈。而燃煤锅炉烟气量大,是 CO_2 排放的主要源。因而,如果能从烟道气中获得强化采油所需的高纯度 CO_2 ,不仅可以获得强化采油所需的 CO_2 ,提高了经济收益,还可以将 CO_2 储存在废气的油井中,防止 CO_2 排放到大气中,做到 CO_2 的减排,也将会取得巨大的环境效益。

综上所述,从烟道气中获得高纯度的 CO_2 后,再将 CO_2 用于油田的强化采油工艺是可行的。而富氧燃烧技术和化学吸收法分离回收烟气 CO_2 技术均可用于烟气中 CO_2 的分离回收。

3 实例分析

对 75 t/h 电厂锅炉烟道气 CO_2 回收技术进行经济性分析。75 t/h 电厂燃煤锅炉烟气量大约为 10 万 m^3/h ,烟气中 CO_2 体积分数大约为 14%。对于化学吸收法分离烟气 CO_2 工艺而言,需要新建吸收用填料塔、吸收剂再生用填料塔,购买填料、吸收剂乙醇胺(MEA)、增压风机、换热器、管道、保温材料、阀门、控制系统、泵等设备,这属于初投资。而对于富

氧燃烧技术而言,需要对锅炉进行密封性改造,增加空分制氧系统、高温烟气循环风机等设备。假设整个工艺系统寿命为20年,年运行时间为5 500 h,化学吸收法回收CO₂效率为90%。当暂不考虑CO₂压缩和输送、注射等费用时,2种技术的简单投资和CO₂回收成本估计如表1所示。

表1 化学吸收法和富氧燃烧技术投资和CO₂回收成本估计

项目	化学吸收法技术		富氧燃烧技术
	已有除尘、 脱硫系统	新建除尘、 脱硫系统	
项目初投资/万元	2800	6600	6000
CO ₂ 产量/t·h ⁻¹	24	24	25(平均75%烟 气被循环使用)
CO ₂ 纯度/%	>99	>99	95
年运行费用/万元	2700	3000	1300
CO ₂ 回收成本/元·t ⁻¹	200	220	100

4 经济性分析

如将电厂烟道气作为油田强化采油所需的CO₂来源,则分离燃煤烟气中CO₂用于油田强化采油的简单经济性分析如表2所示。

表2 分离烟气中CO₂用于油田强化采油经济性分析

项目	化学吸收法技术		富氧 燃烧 技术
	已有除尘、 脱硫系统	新建除尘、 脱硫系统	
CO ₂ 回收成本/元·t ⁻¹	200	220	100
CO ₂ 压缩成本 ^① /元·t ⁻¹	60	60	60
CO ₂ 运输成本 ^② /元·t ⁻¹	40	40	40
CO ₂ 注射成本 ^③ /元·t ⁻¹	36	36	36
强化采油率 ^④ /t·t ⁻¹	0.4	0.4	0.4
强化采油成本/元·t ⁻¹	840	890	590
人工、管理等其他成本/元·t ⁻¹	100	100	100
原油价格 ^⑤ /元·t ⁻¹	2500	2500	2500
总收益/元·t ⁻¹	>1560	1510	1810

注:①压缩CO₂能耗取为0.12 kWh/kg,当电价为0.5元/kWh

时,可据此折算出压缩成本大约为60元/t;②CO₂运输成本为1~8美元/t,折合人民币为8~64元/t。取中间值40元/t;③CO₂注射成本为0.6~8.3美元/t,其中包含CO₂注入前后的监测成本,取为36元/t;④强化采油率一般范围为每t(CO₂)0.25~1.00 t油,现取一个较小值0.4 t/t;⑤由于国际原油价格屡创新高,故原油价格选择为70美元/桶,按现行汇率,折合成人民币为3 988.6元/t。考虑到中国的现实,原油价格至少2 500元/t,故选择2 500元/t。

从表2可以看出,使用烟气CO₂分离回收工艺进行强化采油在技术上可行,在经济上也是可行的,1 t CO₂所带来的收益至少超过1 500元;同时,富氧燃烧虽然投资较高,但其收益较高,同时也可从出售高纯氮气来获得另外的收入。

参考文献

- [1] 夏明珠,严荷莲.二氧化碳的分离与综合利用[J].现代化工,1999,19(5):46-48.
- [2] Parkinson G. Solid adsorbent scrubs CO₂ from flue-gas[J]. Chemical Engineering,2000,107(2):21.
- [3] 国立清华大学(台湾).以吸收法回收二氧化碳之技术手册[R].台湾:经济部工业局,2002.
- [4] Gerald O. Carbon dioxide gets grounded[J]. Chemical Engineering,2000,107(3):41-45.
- [5] 费维扬,艾宁,陈健.温室气体CO₂的捕集和分离[J].气体净化,2005,5(2):1-4.
- [6] 肖九高.烟道气中二氧化碳回收技术的研究[J].现代化工,2004,24(5):47-49.
- [7] 李建荣,李元萍.全世界提高采收率的采油现状[J].国外油田工程,2000(6):6-9.
- [8] 王福勇,王宏宇.注二氧化碳提高原油采收率技术[J].国外石油地质,1997(2):56-61.
- [9] 李士伦,张正卿.再新权注气提高石油采收率技术[M].成都:四川科学技术出版社,2001.
- [10] hakma A. An energy efficient mixed solvent for the separation of carbon dioxide[J]. Energy Converts Mgmt,1995,36(6/7/8/9):427-430.
- [11] Schubert S, Gr M Unewald, Agar D. Enhancement of carbon dioxide absorption into aqueous methyl-diethanolamine using immobilised activators[J]. Chemical Engineering Science,2001(56):621-636.
- [12] Pint B R, Pearson L, Roughton F J. The kinetics of combination of carbon dioxide with hydroxide ions[J]. Chemical Engineering Science,1956(52):1512-1520. ■

您想了解粉体加工技术及相关行业信息吗?

请浏览 中国粉体工业信息网 www.chinapowder.cn

粉碎 分级 纳米颗粒制备 混合 分散 改性 造粒 干燥 烧结 散料输送 储存 粉体检测 粉尘爆炸控制等

010-62772725 62772135(Fax)

清华大学材料系逸夫技术科学楼2713室