

油田燃煤电厂 CO₂ 捕集纯化工程实践

马玉峰 郝杰 万志鹏 张翠红
(中国石化胜利发电厂 山东 东营 257087)

摘要: CO₂ 是一种温室气体,通过 CO₂ 收集、驱油技术,能将造成温室效应的气体用于提高原油采收率,同时减少工业生产中温室气体的排放。为了实现 CO₂ 的捕集纯化,胜利油田采用一乙醇胺溶液(MEA)化学吸收工艺捕集 CO₂。介绍了“低渗透油藏 CO₂ 驱油”重大先导试验,在胜利发电厂建设 CO₂ 捕集纯化装置,通过此装置收集稳定、廉价的 CO₂ 气体用于驱油生产实践。通过分析系统运行状况,对装置进行了一系列的试验、研究,总结了大量 CO₂ 捕集系统的工程应用经验。胜利油田 CO₂ 捕集项目,通过将大型燃煤电厂烟道气中 CO₂ 捕集纯化、安全输送等系列技术攻关,形成低能耗捕集纯化、运输的集成配套技术。

关键词: CO₂ 捕集; 纯化; 驱油; 采收率; 减排

中图分类号: X773 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2014)05-0020-04

CO₂ capture and purification in coal-fired power plant

MA Yufeng, HAO Jie, WAN Zhipeng, ZHANG Cuihong

(Shenli Power Plant SINOPEC Dongying 257087 China)

Abstract: CO₂ known as a greenhouse gas is recycled to improve the production of crude oil through collection and oil-driving technologies. Shengli Oilfield adopts MEA chemical adsorption process to capture and purify CO₂. To develop low permeability reservoir, conduct CO₂ flooding experiment. First build capture and purification devices which capture and purify the CO₂ from the large-scale coal-fired power plant. Analyze the matched CO₂ conveying techniques. The actual operation experiment guides the subsequent object design.

Key words: CO₂ capture; purification; oil-driving; recovery ratio; emission reduction

0 引言

CO₂ 一直被视为现代化工业社会中燃烧煤炭、石油、天然气产生的副产品,因其引发温室效应被广泛关注。通过强化采油(EOR)技术,将 CO₂ 作为驱油介质注入地下,不仅能在一定程度上提高原油的采收率,同时还能降低大气中的 CO₂ 浓度。此项技术目前也受到多方面的关注,并开展了大量的技术及工程实践方面的研究。胜利油田低渗透油藏资源丰富,其储量在新增探明储量中所占的比例逐渐增大,常规采油开发难度也越来越大。CO₂ 驱油作为提高低渗透油藏采收率的有效方法,

既能降低 CO₂ 排放,又可以提高原油采收率,代表了三次采油的前沿发展方向^[1-2]。在国家日益重视 CO₂ 减排的大背景及生产需求等多方面的因素下,胜利油田于 2012 年开展了“低渗透油藏 CO₂ 驱油”重大先导试验。

1 CO₂ 驱油技术

近年来,将 CO₂ 气体注入油田提高原油采收率的技术在国内外相继兴起,此项技术通过在油井中注入 CO₂ 改善原油特性以提高采收率,经测定 CO₂ 驱油与常规的注水驱油相比,采收率可提高 10%~15%^[3]。典型的 CO₂ 驱油技术是将高纯度 CO₂ 压缩

收稿日期: 2014-05-29; 责任编辑: 孙淑君 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.05.005

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划资助项目(2012BAC24B00)

作者简介: 马玉峰(1965—),男,山东东营人,教授级高级工程师,博士,从事热能工程及科研工作。E-mail: yfma556@sina.com

引用格式: 马玉峰,郝杰,万志鹏,等. 油田燃煤电厂 CO₂ 捕集纯化工程实践[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(5): 20-23, 52.

MA Yufeng, HAO Jie, WAN Zhipeng et al. CO₂ capture and purification in coal-fired power plant[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(5): 20-23, 52.

到超临界状态往油层中注入,在地层高压作用下,与原油充分混合并形成“混相”,在挤压、降低原油黏度、提高石油储集层渗透率、增加原油流动性、减少残余油饱和度等多方面的作用下^[4],提高油藏采收率,增加原油产量。1998 年以来,胜利油田先后在滨南、纯梁、东辛、桩西等油田进行了 CO₂ 驱油试验。

CO₂ 驱油技术中稳定、经济的高浓度 CO₂ 来源是此项技术经济性、可靠性的基础^[5]。胜利油田开展的“低渗透油藏 CO₂ 驱油”先导试验中,在胜利发电厂建设 CO₂ 捕集纯化装置,通过此装置收集稳定、廉价的 CO₂ 气体用于驱油生产实践。

2 胜利发电厂 CO₂ 捕集纯化工程

为保障驱油所需要的 CO₂ 来源稳定,胜利油田从 1998 年底就开展了 CO₂ 捕集研究。目前,胜利油田已经形成了具有完全自主知识产权的燃煤发电厂烟气中的 CO₂ 捕集、提纯、液化技术。同时,胜利发电厂建成了年生产能力 3 万~4 万 t 的烟气 CO₂ 捕集装置。

2012 年,“十二五”国家科技支撑计划——大型燃煤电厂烟气 CO₂ 捕集、驱油及封存 (CCUS) 技术开发及应用示范项目在胜利油田启动,这是国内首个燃煤电厂 CCUS 项目,通过此项目研究 CO₂ 捕集、封存和提高采收率的相关驱油技术。

胜利发电厂 CO₂ 捕集纯化装置设计能力为 100 t/d,采用中石化自主研发的一乙醇胺 (MEA) 化学吸收工艺,通过 CO₂ 与化学吸收液的可逆反应实现 CO₂ 捕集,捕集处理后的 CO₂ 纯度达 99.5% 以上,捕集后的 CO₂ 全部应用于目前胜利油田正在开展的“低渗透油藏 CO₂ 驱油”重大先导试验。此套装置的建设运行为国内在建的 CO₂ 捕集工程提供了宝贵的工程实践经验。

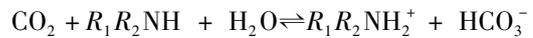
3 CO₂ 捕集纯化系统及运行状况

3.1 CO₂ 捕集提纯系统

胜利发电厂 CO₂ 捕集纯化工程设计正常处理烟道气量 18863 m³/h (标准状态下,下同),捕集后 CO₂ 气体量为 2200 m³/h (干基),CO₂ 体积分数大于 99.5%,作为捕集纯化 CO₂ 的原料,电厂脱硫后烟气中的各物质组分如下: $w(\text{CO}_2)$ 为 14.5%, $w(\text{N}_2)$ 为 79.3%, $w(\text{O}_2)$ 为 4.6%, $\rho(\text{NO}_x)$ 为 721 mg/m³, $\rho(\text{SO}_2) < 400 \text{ mg/m}^3$,其脱硝后 $\rho(\text{NO}_x) < 100$

mg/m³; 脱硫后 $\rho(\text{SO}_2) < 200 \text{ mg/m}^3$ 。

胜利发电厂 CO₂ 捕集纯化工程设计中采用 MEA 为吸收液的化学吸收工艺,但因烟气中氧含量较高,采用了增加抗氧化剂及缓蚀剂的复合胺。胺液与 CO₂ 反应不形成稳定的氨基甲酸盐:



该反应为可逆反应,复合胺吸收溶剂加热再生释放出 CO₂,复合胺吸收溶剂降温后再去吸收 CO₂,重复使用。

复合胺吸收溶剂再生,释放的 CO₂ 经冷却、分离水分、增压后,采用硅胶分子筛脱水干燥,干燥后经冷却、液化,再装车、外运。

CO₂ 捕集纯化工艺特点: ①使用 MEA 为主体的复合胺吸收溶剂,在同物质的量浓度下与 MEA 法相比,吸收能力提高、再生能耗低。②使用抗氧化剂,抑制过氧化物的形成,控制降解产物生成,基本解决了 MEA 溶剂的氧化降解问题。③使用缓蚀剂配入复合胺溶液中,使溶液对设备的腐蚀速率小于 0.1 mm/a,解决了 MEA 法对设备腐蚀性严重的问题。④采用硅胶、分子筛进行脱水干燥,在保证脱水效果的同时,降低再生温度,减少干燥能耗。⑤制冷机组使用 R-22 氟利昂做制冷剂,避免了使用氨制冷机组产生的防爆问题,同时该制冷剂能效高,被分类成 A1 (低毒不燃),是目前应用最为广泛的制冷剂。

胜利发电厂 CO₂ 捕集纯化工程 (MEA) 流程如图 1 所示。

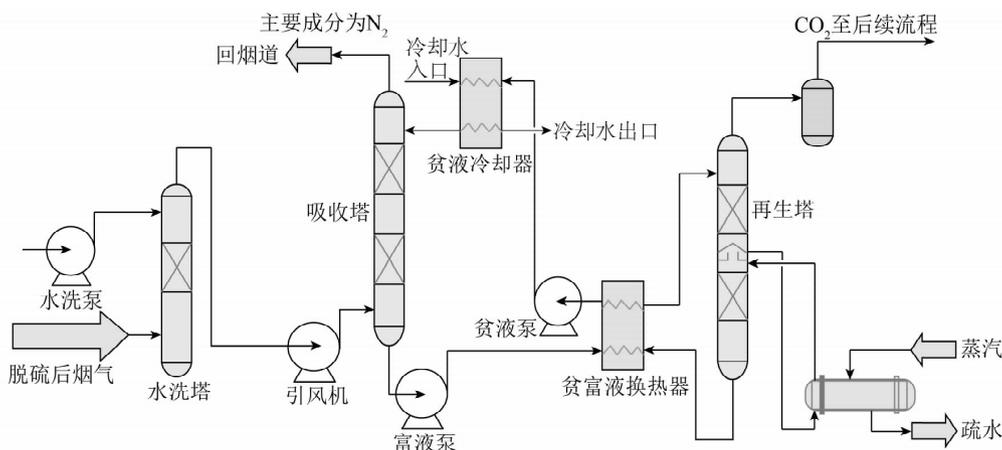
脱硫后的烟道气从电厂烟囱抽出,经水洗塔水洗后由引风机送入吸收塔,其中一部分 CO₂ 被溶剂吸收捕集,尾气回到电厂烟囱排入大气。水洗塔补水为新鲜水,循环使用,定期外排至电厂渣池。

吸收 CO₂ 后的富液由塔底经泵送入贫富液换热器,回收热量后送入再生塔,富液从再生塔上部进入,通过蒸汽提取、解吸部分 CO₂,然后进入煮沸器,使其中的 CO₂ 进一步解吸。解吸 CO₂ 后的贫液由再生塔底流出,经贫富液换热器换热后,用泵送至水冷器,冷却后进入吸收塔。溶剂往返循环构成连续吸收和解吸 CO₂ 的工艺过程。

解吸出的 CO₂ 连同水蒸气经冷却后,分离除去水分后得到纯度 99.5% (干基) 以上的产品 CO₂,送入后续液化部分,再生气中被冷凝分离出来的冷凝水,用泵送至再生塔。

3.2 CO₂ 捕集纯化运行状况

胜利发电厂 CO₂ 捕集工程自投运以来,做了大

图1 胜利发电厂 CO₂捕集纯化工艺(MEA)流程

量的开拓性试验,同时也发现了一些影响系统、设备稳定、长周期、经济运行的不利因素:①烟气温度偏高,烟气中含一定量的 SO₂,存在一定的酸性腐蚀问题,含灰量影响较大;②水平衡不易控制,补、排液频繁;③CO₂产量偏低,能耗及药剂消耗有待降低;④贫富液换热器效率偏低。同时,因各设备为试验性装置,设备的故障问题也影响了长周期连续运行,增加了生产成本。

3.3 开拓性试验

1) 不同吸收剂的应用、对比试验。新型吸收剂需具备如下特点:解吸温度低于 100 ℃;低降解;高吸收速率和吸收容量。经对比研究后,选用了大连新宇理工科技开发有限公司的复合胺类吸收剂(以下简称 A 药剂)及南化集团研究院的 II 型胺基吸收剂(以下简称 B 药剂)进行了对比试验。

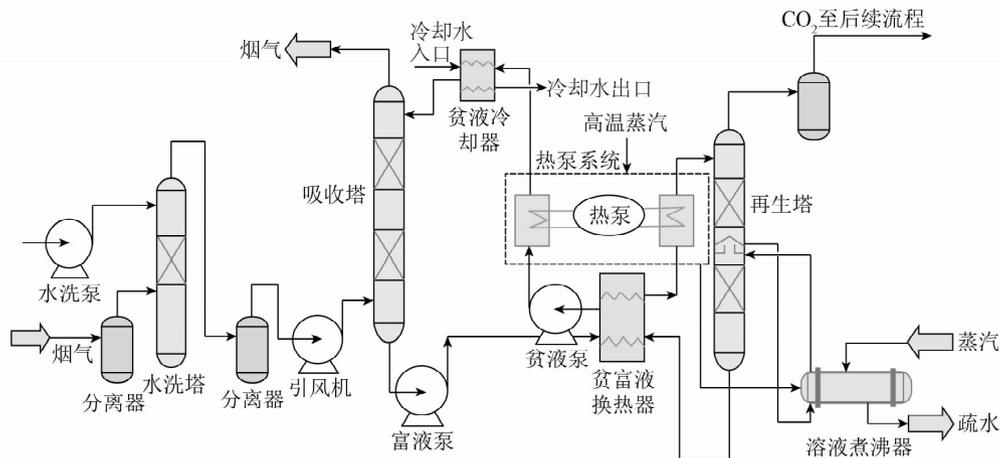
A 药剂现场试验后,结果表明,性能指标优于一乙醇胺,电耗、蒸汽耗量低于一乙醇胺,但 CO₂ 产量未见显著提升,且实际运行中药剂损耗高,与一乙醇

胺类似,抗氧化性能和对酸性液体的抵抗能力较差。A 药剂生产 1 t CO₂ 的消耗为:耗电量 80 kWh;蒸汽耗量 1 t;捕集直接运行成本 138 元。

B 药剂现场试验后,结果表明,性能指标优于一乙醇胺,电耗、蒸汽耗量低于一乙醇胺,CO₂ 产量显著提升,且实际运行中生产 1 t CO₂ 的药剂损耗低于一乙醇胺,约 3.3 kg,抗氧化性能和对酸性液体的抵抗能力优于一乙醇胺。采用 B 药剂生产 1 t CO₂ 的消耗为:耗电量 102 kWh;蒸汽 1.72 t;捕集直接运行成本 198 元。

2 种药剂各有优缺点,但均优于现有药剂。B 药剂需要较高的再生温度但产量高。再生温度较低时,A 药剂优势明显,节能效果好,但产能低,且药剂损耗量和药剂成本均高于 B 药剂。

2) 热泵式贫富液换热系统的开发及应用。热泵式贫富液换热系统能极大降低再生能耗,可将再生能耗由 4.5 GJ 降低至 2.4 GJ。加装热泵后的 CO₂ 捕集工艺流程如图 2 所示。

图2 加装热泵后的 CO₂捕集工艺流程

胜利发电厂 CO₂捕集工程采用上述 2 种技术后,以 A 药剂为例,预计生产成本可大幅下降,预期优化后的捕集能耗及直接运行成本见表 1。

表 1 预期优化后的捕集能耗及直接运行成本

项目	目前采用技术	单采用高效吸收剂	单采用热泵系统	高效吸收剂+热泵
蒸汽耗量/t	1.97	1.0	1.33	0.70
循环水耗量/t	143	45	60	25
捕集能耗/GJ	5.95	3.35	4.44	2.61
直接运行成本/元	232	138	187	117

从表 1 数据分析,胜利发电厂 CO₂捕集工程每捕集 1 t CO₂需耗能 5.95 GJ,1 t 标准煤的热值为 29.3076 GJ,5.95 GJ 折合成标准煤为 203 kg。1 t 标准煤约产生 2.66~2.72 t 的 CO₂,203 kg 标准煤能产生约 0.54 t 的 CO₂,也就是目前每捕获 1 t CO₂需要排放 0.54 t CO₂,即实际捕获量仅为 0.46 t。

如果完成吸收剂和热泵优化后,胜利发电厂 CO₂捕集工程每捕集 1 t CO₂需耗能 2.61 GJ,折合成标准煤为 89 kg。89 kg 标准煤能产生约 0.24 t 的 CO₂,也就是优化后每捕获 1 t CO₂的实际捕获量为 0.76 t,优化后的 CO₂捕集技术在碳减排方面效果更为显著。胜利发电厂 CO₂捕集现场的热泵正在安装,实际效果有待热泵运行后进行检验。

3) 超重力法试验。本装置同时进行超重力法吸收、解吸试验,即 1 台超重力机与吸收塔并联,利用超重力机强化 CO₂吸收过程,替代吸收塔操作,此时利用吸收塔底部作为超重力分液罐使用,另 1 台超重力机与再生塔并联,利用超重力强化解吸过程,替代再生塔操作,此时利用再生塔底部作为超重力分液罐使用,其他流程不变。此法不但可有效降低吸收与解吸的工艺设备占地面积,理论上 CO₂捕集效果也优于现有装置。

4 工程优化措施

4.1 改善容器材质

药剂为碱性,应根据药剂特性对容器的材质^[6]进行选型,腐蚀问题得到了较好的解决。同时为防止烟道气中酸性物质及氧气对于药剂的损耗,药剂中增加了抗氧化剂和多种缓蚀剂配方,延缓了吸收剂的降解与损耗,但根据生产实际情况看,仍需对配方进行改进。

4.2 调整加碱量

烟道气中腐蚀性气体 SO₂及 NO_x能与 MEA 发生反应,增加 MEA 损耗率,并腐蚀设备、管道,在水洗塔需加碱进行中和,增加生产成本。电厂烟道气在未经脱硝处理前,NO_x质量浓度很高,约 721 mg/m³。这意味着电厂烟道气在水洗过程中有酸性强、腐蚀性强的特点,需加强防腐,并密切监督水洗水 pH,随时调整加碱量。脱硝改造完成后,NO_x质量浓度下降到 100 mg/m³以下,水洗塔加碱量明显下降,同时,吸收剂损耗量降低。

4.3 增加烟气冷却装置

水洗塔设计不合理,不能有效降低烟气温度,且在引风机运行后,大量含酸性水烟气进入吸收塔,额外消耗了药剂,使得药剂损耗高于设计值,酸性水进入吸收塔,造成水平衡困难,补排液频繁,因此设计时,应在水洗塔前增加烟气冷却装置降低烟气温度并分离脱硫灰浆,在引风机前增加气水分离装置,来解决烟道气带水和温度过高等影响设备出力和设备寿命的关键技术性问题。

4.4 增加备用装置

设备属于试验装置,无备用设备,无法满足一运一备的长周期运行条件,经常因为某一设备故障造成整体设备停运检修。

4.5 增设热泵和闪蒸系统

设备经常性停运检修,造成能耗远高于设计值。同时药剂和工艺的问题造成高能耗,需在工艺上进行改进,如加设热泵和闪蒸系统等,在提高蒸汽利用率的同时,也降低循环水的耗量。

4.6 选择合适药剂

应选择适合的药剂以降低再生温度,提高吸收率和解吸率,降低能耗。生产过程中,药剂的实验室模拟结果与实际生产运用中的结果存在较大差异。工艺方面,如低温下(<100℃),再生塔填料层溶解吸热不足,可增设闪蒸罐加以解决;药剂性能方面,也应在药剂的抗降解和抗氧化能力方面进行有针对性的研究。

5 结 论

1) 胜利油田 CO₂捕集项目,通过将大型燃煤电厂烟道气中 CO₂捕集纯化、安全输送等系列技术攻关,形成低能耗捕集纯化、运输的集成配套技术,成为大规模 CO₂驱油项目中的示范工程之一,对于国

(下转第 52 页)

- 净煤技术 2001, 7(1): 32-34.
- [4] 张现林, 刘建秋, 付翠彦, 等. 造纸黑液制备水煤浆添加剂的性能研究[J]. 洁净煤技术, 2009, 15(4): 87-90.
- [5] 邱学青, 周明松, 王卫星, 等. 不同分子质量木质素磺酸钠对煤粉分散作用研究[J]. 燃料化学学报, 2005, 33(2): 179-183.
- [6] 时留新, 杨益琴. 木质素磺酸盐类水煤浆添加剂的制备[J]. 林产化工通讯, 2004, 38(6): 30-33.
- [7] 郭培培, 苏华, 卫卫, 等. SAF及其与木质素磺酸钠复配分散剂的性能研究[J]. 应用化工, 2011, 40(10): 1689-1691.
- [8] 吴辉燃, 湛凡更, 钱磊磊. 碱抽提木质素制备磺化木质素的研究[J]. 造纸科学与技术, 2011, 30(5): 27-30.
- [9] 李凤起, 朱书全. 水煤浆添加剂改性木质素磺酸钠结构与性能的研究[J]. 煤炭学报, 2000, 25(4): 439-442.
- [10] 张小丽, 周益同, 高源, 等. 碱木质素羟基化改性的研究[J]. 现代化工, 2011, 31(S1): 194-196.
- [11] 刘晓萍, 王海燕. 臭氧氧化后麦草碱木质素磺化反应性能的研究[J]. 中国造纸学报, 2004, 19(2): 68-72.
- [12] 戴财胜, 杨红波. 复合型水煤浆添加剂的合成与性能研究[J]. 煤化工, 2008(1): 41-43.
- [13] 穆怀珍, 黄衍初, 杨问波, 等. 碱法蔗渣制浆黑液木质素磺化反应研究[J]. 环境化学, 2003, 22(4): 377-379.
- [14] 敖先权, 周素华, 曾祥钦. 木质素表面活性剂在水煤浆制备中的应用[J]. 煤炭转化, 2004, 27(3): 45-48.
- [15] 杨红波. 木质素制复合型水煤浆添加剂的研究[D]. 湘潭: 湖南科技大学, 2008.
- [16] 张延霖, 邱学青, 杨东杰. 木质素磺酸钠、改性木质素磺酸钠用作水煤浆添加剂在煤表面吸附膜厚度的测定[J]. 林产化学与工业, 2007, 27(4): 47-50.
- [17] 王国房. 碱木质素改性制备气化水煤浆添加剂[J]. 煤炭学报, 2013, 38(4): 688-693.
- [18] 李淑琴, 朱书全, 李凤起. 木钠接枝丙烯酸添加剂在水煤浆制备中的应用[J]. 煤炭加工与综合利用, 2001(2): 24-25.
- [19] 李凤起, 袁瑾, 辛宝玲. 接枝型木质素磺酸钠的制备和应用[J]. 化学工业与工程技术, 2002, 23(3): 1-2.
- [20] 宋军旺, 郭睿, 鹿凯, 等. DMDAAC/木质素磺酸钠接枝共聚物的制备及应用[J]. 纸和造纸, 2012, 31(7): 60-63.

(上接第23页)

内外此类技术的研究、工程实践具有较强的参考价值。同时, 经过试验、运行, 积累了相关的工程数据, 为后续同类设计提供了可借鉴的经验。

2) 随着烟气脱硝、脱硫、脱雾技术的发展, 进入CO₂捕集装置前的烟气参数可达到 $\rho(\text{NO}_x) < 100 \text{ mg/m}^3$ 、 $\rho(\text{SO}_2) < 100 \text{ mg/m}^3$ 、 $\rho(\text{粉尘}) < 20 \text{ mg/m}^3$, 较为纯净的烟气也能缓解目前对CO₂烟气捕集纯化装置造成困扰的腐蚀、能耗、稳定性的问题。

3) 目前, 正在筹划依托胜利发电厂三期600 MW机组的100万t/a CO₂捕集及利用工程的设计论证, 已完成了3种初步设计方案。本项目建成后, 将成为国内最大规模的捕集纯化燃煤烟气CO₂工程。项目拟建成50万~100万t/a CO₂捕集纯化与输送装置, 形成大型燃煤电厂烟气CO₂捕集纯化—

体化工程综合技术, 将为中国碳减排提供宝贵的工程技术经验。

参考文献:

- [1] 黄斌, 刘练波, 许世森, 等. 燃煤电站CO₂捕集与处理技术的现状与发展[J]. 电力设备, 2008, 9(5): 3-6.
- [2] 杨向平, 陆诗建. 回收烟气中CO₂用于强化采油技术进展及可行性分析[J]. 现代化工, 2009, 29(11): 24-27.
- [3] 王福勇, 王宏宇. 注CO₂提高原油采收率技术[J]. 国外石油地质, 1997(2): 56-61.
- [4] 彭松水. 胜利正理庄油田特低渗透油藏CO₂驱气窜规律研究[J]. 石油天然气学报, 2013, 35(3): 147-149.
- [5] 刘炳成, 李聪, 张建, 等. 燃煤锅炉烟气CO₂捕集系统经济性分析[J]. 热力发电, 2012, 41(8): 9-11.
- [6] 张小刚, 张向涛, 华锦贵, 等. 燃煤电厂烟气CO₂捕集系统腐蚀原因及防护措施[J]. 热力发电, 2011, 40(12): 98-100.

(上接第27页)

- [4] 申宝宏, 刘见中, 赵路正. 煤矿区煤层气产业化发展现状与前景[J]. 煤炭科学技术, 2011, 39(1): 6-10.
- [5] 黄盛初, 刘文革, 赵国泉. 中国煤层气开发利用现状及发展趋势[J]. 中国煤炭, 2009, 35(1): 5-10.
- [6] 王魁军. 矿井瓦斯防治技术优选—瓦斯涌出量预测与抽放[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2008: 102-106.
- [7] 陈贵锋. 洁净煤技术产业发展机遇与挑战[J]. 中国能源, 2010, 32(4): 5-8.
- [8] 周娴, 姜凡, 吕元, 等. 煤矿通风瓦斯处理技术的比较和应用前景[J]. 洁净煤技术, 2009, 15(4): 91-94.
- [9] 高增丽, 高振强, 刘永启, 等. 矿井乏风瓦斯治理利用现状与发展[J]. 冶金能源, 2010, 29(5): 43-45.

- [10] UNEP DTU CDM/JI Pipeline Analysis and Database. CDM Pipeline Overview [EB/OL]. (2014-05-01) [2014-05-21]. <http://www.cdmpipeline.org>.
- [11] 刘文革. 中国煤矿区煤层气CDM项目的开发现状与潜力[J]. 中国能源, 2006, 28(8): 40-42.
- [12] 张子敏. 瓦斯地质学[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2009: 9-42.
- [13] 秦勇, 袁亮, 胡千庭, 等. 我国煤层气勘探与开发技术现状及发展方向[J]. 煤炭科学技术, 2012, 40(10): 1-6.
- [14] 中国工程院. 我国煤层气开发利用战略研究[R]. 北京: 中国工程院, 2012: 15-18.
- [15] 张群. 关于中国煤矿区煤层气开发的战略思考[J]. 中国煤炭, 2007, 33(11): 9-11.