

第四届北京二氧化碳捕集利用与 封存技术国际论坛论文集

Proceedings of 4th International CO₂ Capture Utilization &
Storage(CCUS) Forum

二氧化碳捕集利用与封存产业技术创新战略联盟 编

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

第四届北京二氧化碳捕集利用与 封存技术国际论坛论文集

二氧化碳捕集利用与封存产业技术创新战略联盟 编

中国石化出版社

图书在版编目(CIP)数据

第四届北京二氧化碳捕集利用与封存技术国际论坛论文集/二氧化碳捕集利用与封存产业技术创新战略联盟编. —北京: 中国石化出版社, 2017. 4
ISBN 978-7-5114-4445-5

I. ①第… II. ①二… III. ①二氧化碳-收集-国际学术会议-文集 ②二氧化碳-废物综合利用-国际学术会议-文集 IV. ①X701.7-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 076189 号

未经本社书面授权, 本书任何部分不得被复制、抄袭, 或者以任何形式或任何方式传播。版权所有, 侵权必究。

中国石化出版社出版发行
地址: 北京市朝阳区吉市口路 9 号
邮编: 100020 电话: (010) 59964500
发行部电话: (010) 59964526
<http://www.sinopec-press.com>
E-mail: press@sinopec.com
北京艾普海德印刷有限公司印刷
全国各地新华书店经销



*
880 × 1230 毫米 16 开本 19 印张 563 千字
2017 年 4 月第 1 版 2017 年 4 月第 1 次印刷
定价: 150.00 元

《第四届北京二氧化碳捕集利用与 封存技术国际论坛论文集》

编 委 会

编委会主任：李 阳

编委会委员：焦大庆 龚 宏 计秉玉 赵淑霞

王 锐 何应付 周元龙 狄 彦

前 言

进入 20 世纪以来，伴随全球经济的发展和人类活动向大气碳排放总量的不断攀升，暴雨、干旱等极端恶劣天气频发，温室效应不断显现，严重威胁人类赖以生存的环境，二氧化碳减排迫在眉睫。目前国际上二氧化碳减排方法主要有三种，即提高能源利用效率、发展清洁可再生能源、二氧化碳捕集与封存(CCS)。其中二氧化碳捕集与封存是将工业生产过程中产生的二氧化碳捕集处理后，封存到咸水层、废弃的油藏、气藏等地质体中，长期埋存起来，达到二氧化碳减排的目的，受到国际社会的广泛关注。但单纯 CCS 技术因不产生经济效益，工业推广难度大，因此发展二氧化碳捕集、利用与封存(CCUS)技术是顺应全球经济低碳化发展需求，也是国家经济转型过程中传统能源行业发展的根本出路所在。

作为负责任的发展中大国，中国政府一直致力于二氧化碳温室气体减排工作，自 1990 年以来，先后制定了系列 CCS 相关政策和技术发展路线图，大力推动国内 CCS 技术的发展。2014 年 11 月，在国家科技部指导下，二氧化碳捕集、利用与封存产业技术创新战略联盟(以下称 CCUS 联盟)应运而生，意在发挥产、学、研一体化优势，在政府相关政策指引下，通过长效、有序的联盟机制，结合应对气候变化和产业发展的需求，整合及协调各方科研力量和产业资源，大力推动我国二氧化碳捕集、利用与封存领域的技术创新和工程示范，迅速提升整体技术水平，充分发挥二氧化碳捕集、利用与封存技术对保障国家节能减排和应对气候变化目标实现的关键性作用。

三年来，CCUS 联盟不断发展壮大，目前已经有 17 家企业、14 所大学和 6 家科研机构积极参与，借助国家 973、863、国家重大专项等科研攻关项目，针对制约 CCUS 技术发展的瓶颈问题开展持续攻关，在基础理论、关键技术、工程示范等方面取得一系列重要进展，逐步形成了以企业为主体，产学研相结合的产业技术创新体系，有力推动了我国 CCUS 产业技术水平的提高，有效支撑了工程示范的顺利实施。

为了更好地展示 CCUS 联盟三年来的创新成果，第三届 CCUS 联盟轮值理事长单位中国石油化工集团公司联合 CCUS 联盟秘书处，从 CCUS 联盟国际论坛征集稿件中优选出 42 篇有代表性的文章编纂成册，以会议论文集的形式出版发行。这些论文从基础理论研究、关键技术研发与应用到矿场示范应用的综合分析，内容涵盖了二氧化碳捕集、输送、驱油、封存、监测等 CCUS 全流程的关键环节以及矿化、微藻等其他利用技术，是 CCUS 联盟近年创新成果的集中展示。希望本论文集的出版，不仅记录 CCUS 联盟三年的成长足迹，更能够对我国 CCUS 技术的发展和未来工业化应用起到积极的推动作用。

由于编写时间仓促、编者水平有限，加之涉及学科多，难免会出现不当甚至是错误之处，敬请读者批评指正。

中国工程院院士，CCUS 联盟轮值主席



目 录

新型低能耗燃煤烟气 CO ₂ 捕集技术开发与试验研究	陆诗建, 李清方, 张建(1)
华中科技大学化学链燃烧研发进展	赵海波, 马璘晨, 郑楚光(10)
Study on Mass Transfer Performance of CO ₂ Absorbents with a Novel Chemical Regeneration Method	ZHAO Xing-lei, CUI Qian, WANG Bao-deng, LI Yong-long(18)
Carbon Dioxide: Energy Recovery, Sequestration and Natural Deposits	Richard B. Coffin(29)
The Three Sisters—CCS, AGI, and CO ₂ EOR	John J. Carroll (37)
低能耗混合胺吸收剂及直接蒸汽再生工艺研究	方梦祥, 刘飞, 周旭萍, 王涛, 沈建冲(45)
利用双环脒溶液吸收催化裂化再生烟气中 CO ₂ 的研究	刘建强, 罗一斌, 李明昱, 舒兴田(52)
空气二氧化碳直接捕集的发展现状与未来	王涛, 葛坤, 徐懿瑶, 方梦祥(56)
Improving growth rate of microalgae in a raceway pond to fix CO ₂ from flue gas in a coal-fired power plant	CHENG Jun, YANG Zong-bo, HUANG Yun, ZHOU Jun-hu, CEN Ke-fa(68)
水泥工业 CO ₂ 过程捕集技术研究进展	王俊杰, 颜碧兰, 房晶瑞, 朱文尚, 汪澜(78)
环状碳酸酯合成的多相催化剂研究	张志智, 孙潇磊, 王陶, 张喜文, 方向晨(88)
关于加快推进二氧化碳驱工业化的思考	袁士义, 李海平, 王高峰, 秦积舜, 张连春(93)
中原油田二氧化碳封存利用技术研究及应用	邓瑞健, 李中超, 聂法健, 牛保伦, 黄新文(98)
陕北地区 CCUS 技术发展现状及面临挑战	江绍静, 王伟, 陶红胜, 余华贵, 赵永攀, 王维波, 白艳伟, 赵洋(102)
塔河缝洞油藏超稠油 CO ₂ 吞吐技术研究与应用	郭臣, 惠健, 谭涛, 杨占红(106)
苏北低渗透油藏 CO ₂ 驱油开发模式探讨	陈祖华(111)
The Application of the Automatic History-matching Method on CO ₂ Breakthrough in Fractured Reservoir	ZHAO Shu-xia, HE Ying-fu, JI Bing-yu, LIU Xuan, DAI Cheng(119)
Efficient Data-Worth Analysis for the Selection of Surveillance Operation in a Geologic CO ₂ Sequestration System	DAI Cheng, LI Heng, ZHANG Dongxiao, XUE Liang(133)
非均质性对低渗透油藏二氧化碳驱开发效果的影响研究	周元龙, 何应付, 赵淑霞(149)
CO ₂ 驱气溶性发泡封窜体系的研制及应用	王涛, 王昊, 刘巍, 靳彦欣, 衣哲(158)
油田用于 CO ₂ 起泡的表面活性剂的研究现状	马涛(161)
胜利油田高 89 井区二氧化碳驱油地震监测方法及应用	谭明友, 张云银, 曲志鹏, 雷蕾(166)
时移 VSP 方法在 CCS 监测中的应用	罗强, 王永胜, 王一博, 郑忆康, 武绍江, 常旭, 曾荣树(173)

腰英台油田 CO₂ 驱地质特征影响因素分析 周银邦, 赵淑霞, 何应付, 廖海婴, 张庆新(179)

高含水油藏“2C”驱油提高采收率技术 蒋永平, 吴公益(185)

低渗透稀油油藏 CO₂混相驱油井距计算方法 吕广忠, 杨勇, 鞠斌山, 张东(191)

一维多孔介质中二氧化碳驱油数学模型研究 史瑞娜, 聂俊(196)

注气二维扩散问题解析解及特征分析 何应付, 高慧梅(199)

对流对 NaCl 溶液中 CO₂扩散的影响 赵仁保, 许梦凡, 杨娇龙, 岳湘安(205)

低渗透油藏 CO₂ 驱三相相对渗透率实验及表征方法研究 王锐, 吕成远, 伦增珉, 赵淑霞(212)

CO₂ - EGR 中 CO₂天然气体积特性及弥散特性实验研究
..... 刘树阳, 赵常忠, 张倩, 张毅, 宋永臣(221)

高温高压下 CO₂在原油和高矿化度地层水中溶解度实验——以塔河油田九区三叠系油藏为例
..... 赵瑞明, 崔茂蕾, 马冬晨, 王丹, 张晓宇, 王娜, 贾星亮(229)

高温高压条件下 CO₂ - 盐水 - 岩石接触角的测定及矿化度的影响
..... 王海涛, 伦增珉, 吕成远, 赵淑霞, 赵春鹏, 骆铭, 潘伟义, 王锐(233)

影响二氧化碳矿化圈闭封存的主要因素 刘琦, 高阳, 杨磊磊, 彭勃(243)

CO₂地质封存盖层岩体完整性和封闭能力评价研究进展
..... 崔振东, 刘大安, 曾荣树, 韩伟歌, 张建勇(250)

松南气田 CO₂伴生气利用与埋存方式比对探讨 高云丛, 王建波, 张鑫, 高晓南(255)

页岩油注 CO₂吞吐增油可行性研究 赵清民, 郎东江(262)

CO₂输送管道材料的腐蚀行为及 CO₂的临界含水量研究 蒋秀, 宋晓良, 屈定荣, 陶彬, 刘全桢(266)

CO₂驱高气油比油井“防气泵 + 射流泵”组合举升新技术 张宏录(271)

撬装式 CO₂驱产出气回收装置工艺技术研究 蔡清峰, 顾锋(277)

CO₂矿化养护混凝土的影响机制研究 黄浩, 王涛, 方梦祥, 骆仲泱(282)

中国 CCUS 产业发展现状分析 陈霖, 刘建武, 范振宁, 梁海宁(288)

新型低能耗燃煤烟气 CO₂ 捕集技术开发与试验研究

陆诗建, 李清方, 张建

(中石化节能环保工程科技有限公司, 山东东营 257026)

摘 要: 针对当前燃煤电厂烟气化学吸收法有机胺能耗高、降解率高、腐蚀性强的现状, 结合烟气 CO₂ 低分压的特点, 开发了新型有机胺 CO₂ 捕集吸收剂, 饱和吸收量达到 47.4 L CO₂/L 溶液, 较 MEA(一乙醇胺)溶液提高了 29.1%, 再生率较 MEA 提高 80% 以上; 针对当前 CO₂ 捕集工艺能耗高的特点, 进行了 CO₂ 捕集工艺热流分析, 提出了工艺节能目标, 研发了“吸收式热泵 + MVR 热泵”双热泵耦合低能耗 CO₂ 捕集工艺, 系统能耗较常规 MEA 工艺降低 38.32%, 节水率达到 63%。开发的新型吸收剂和双热泵低能耗工艺在胜利电厂 100 t/d 烟气 CO₂ 捕集工程上进行了中试验证, 研究结果表明, 在 CO₂ 捕集率 ≥ 80%, 产品 CO₂ 纯度 ≥ 99.5% 的情况下, 新型吸收剂再生能耗 1.395 t 蒸汽/t CO₂ (2.9 GJ/t CO₂), 较 MEA 工业测定值 2 t 蒸汽/t CO₂ (4.2 GJ/t CO₂) 降低 30.2%; 集成双热泵装置后系统再生能耗降至 1.01 t 蒸汽/t CO₂ (考虑电耗后总再生能耗 2.3 GJ/t CO₂), 相比此套体系未应用前 (2.9 GJ/t CO₂) 降低了 21%, 相比 MEA 工业测定值降低 45%。

关键词: 燃煤电厂; CO₂ 捕集; 吸收剂; 双热泵; 再生能耗

Development and experimental study of new low energy consumption CO₂ capture technology for coal-fired flue gas

Abstract: Amine absorption method which is used for removing CO₂ from coal-fired power plant flue gas has the high energy consumption and degradation rate, strong corrosion. In view of these defects and flue gas having low CO₂ partial pressure, a new organic amine absorbent whose saturated absorption capacity can reach to 47.447.4 L CO₂/L amine has been developed. Compared with MEA solution, its saturated absorption capacity has been increased by 29.1%, and the regeneration rate increased by more than 80%. The CO₂ capture process flow has been analyzed, and ‘absorption heat pump + MVR heat pump’ double heat pump coupled low energy consumption CO₂ capture system has been developed. Compared with traditional MEA technology, this system can save 38.32% energy, and its water saving rate can reach to 63%. The new amine absorbent and new system has been used in Sheng-li 100 t/d power plant for the plot test. The results of the study show that under the conditions of CO₂ capture rate ≥ 80%, CO₂ purity ≥ 99.5%, its regeneration energy consumption is 1.395 t steam/t CO₂ (2.9 GJ/t CO₂), and compared with MEA industrial measured value 2 t steam/t CO₂ (4.2 GJ/t CO₂), it reduced by 30.2%; integrated double pump device system regeneration energy consumption fell to 1.01 t steam per ton of CO₂ (considering power consumption of total energy consumption of regeneration 2.3 GJ/t CO₂). Compared to the previous system without applying double pump, the energy consumption (2.9 GJ/t CO₂) reduced by 21%, and compared to the determination of MEA industrial value, it reduced by 45%.

Key words: coal-fired power plant; CO₂ capture; absorbent; double pump; regeneration energy

1 前言

近些年来, 温室效应日益显著, CO₂ 减排已成为当今世界的热点问题^[1-3]。CO₂ 主要减排途径有三种, 分别是提高能效、发展替代能源和应用碳捕集与封存即 CCS (Carbon Capture & Stor-

age) 技术。CCS 技术由于具有减少整体减排成本以及增加温室气体减排灵活性的潜力, 是目前主

作者简介: 陆诗建 (1984 -), 男, 山东省聊城人, 中石化节能环保公司工程师, 废气处理研究室主任, 主要从事 CCUS 工程技术研究。Email: lushijian88@163.com。

要的减排技术之一^[4-5]。在众多 CO₂ 排放源中, 燃煤电厂的 CO₂ 排放量最大, 同时还具有更加集中和固定的特点, 成为大规模 CCS 技术应用的主要领域^[6-7]。

当前, 燃煤电厂 CO₂ 捕集的主要方法是化学吸收工艺, 有机胺化学吸收工艺由于吸收速度快、吸收能力强等优点而被广泛采用, 被认为是最有商业应用价值的烟气 CO₂ 分离技术^[8]。但有机胺吸收法存在能耗较高、胺降解损耗大、设备腐蚀严重等技术难题。主要原因在于吸收剂为水溶液, 再生过程需克服大量水汽化潜热, 同时捕集过程由于高温和少量氧的存在导致胺氧化降解严重, 这些副反应造成了胺的大量损耗, 同时生成的副产物又加剧了设备的腐蚀, 腐蚀产物再进一步促进胺的降解, 由此形成恶性循环, 影响了生产的正常进行。

基于此, 本论文将重点从吸收剂和低能耗捕集工艺两个方面出发, 进行技术瓶颈分析, 提出解决方案, 并进行现场中试验证。

2 技术瓶颈分析和解决思路

2.1 吸收剂技术难点分析与解决思路

在捕集 CO₂ 过程中, 有机胺易与氧气、CO₂、硫化物等发生化学降解, 也易发生热降解, 而引起胺降解损耗增大的主要原因是氧气与胺的氧化降解反应。胺与氧气的降解中间产物主要为过氧化物, 最终产物为氨基乙酸、乙醛酸和草酸等, 与 CO₂ 的降解产物主要有恶唑烷酮类等。有机胺降解问题一直是化学吸收法捕集 CO₂ 存在的难以解决的技术难题。

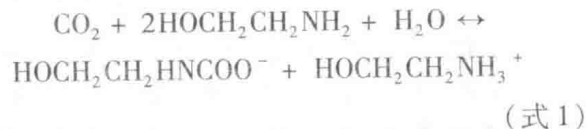
同时, 传统的 MEA 法回收烟道气 CO₂ 存在设备腐蚀严重的技术问题。MEA 法造成设备腐蚀严重的主要原因是由 MEA 与 CO₂ 反应生成的氨基甲酸盐及 MEA 的化学降解产物所引起。国内外对此做了大量研究, 虽在防腐剂开发方面有一定进展, 但未能从降低 MEA 等有机胺溶剂降解而减少设备腐蚀方面彻底解决。

解决思路: 针对当前吸收剂能耗高的缺点, 应用分子设计、基因重整开发了新型 CO₂ 捕集溶剂; 根据降解反应机理, 开发了一种抗氧化剂, 抑制过氧化物的形成, 中断降解反应链的发生, 有效地控制了降解产物有机酸的生成; 开发了新型缓蚀剂, 减缓降解产物腐蚀速率; 将吸收溶剂、抗氧化剂、缓蚀剂进行复配, 形成了新型高效吸收剂, 可有效解决有机胺溶剂的能耗高、氧化降解和腐蚀的问题。

2.2 CO₂ 捕集工艺热能消耗分析与节能原理提出

对于燃煤电厂烟道气 CO₂ 捕集技术来讲, 捕集能耗主要由电耗、水耗和蒸汽热耗三部分组成, 其中蒸汽热耗占到了总能耗的 70% 以上。由于装置在稳定运行期间电耗、水耗基本固定, 主要考虑蒸汽热耗。

以常规 MEA 吸收工艺为例探讨燃煤电厂 CO₂ 捕集反应原理, 如式 1 所示。



由反应原理看出, CO₂ 在低温下 (40℃) 发生吸收反应, 放出热量; 在高温下 (100 ~ 120℃) 发生解吸反应, 吸收热量。根据热力学原理, 应用盖斯定律计算, 理论上 $Q_{\text{吸}} = Q_{\text{放}} \approx 1.92\text{GJ/t CO}_2$, 只是能量品位不同而已, 只需消耗较小的一部分更高品位的能量, 就可以实现二者的相互转换。实际吸收溶剂性能、反应条件、工艺过程和装备技术水平决定最终捕集能耗。

对于胜利电厂 100t/d CO₂ 捕集纯化装置而言, 采用中石化自主开发以 MEA 为主的一代吸收剂, 能耗高达 4.6 ~ 5.4GJ/t CO₂ (国际先进水平为 3.0GJ/t CO₂), 能效较低。设定反应条件为: 溶液循环量 80m³/h, 吸收温度 40℃, 再生温度 110℃, 依据仿真计算数据, 蒸汽能耗为 3.96GJ/t CO₂。将 CO₂ 捕集流程分为吸收和解吸两个单元, 进行用能分析, 如图 1 所示。

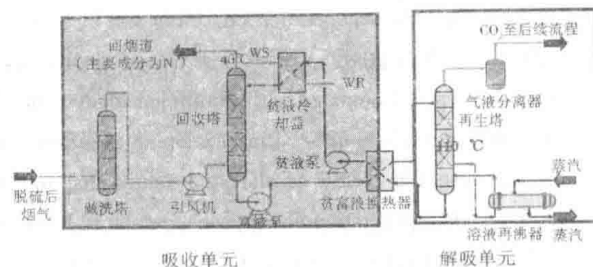


图1 CO₂ 捕集流程单元分解

从图 2、3 可以看出, CO₂ 解吸反应热仅占总再生热的 48.5%, 工艺过程用热占到了 51.5%, 其中 94% 的热量被循环水带走。因此工艺节能的目标是: 尽可能利用吸收单元的反应热和富液携带的热能替代解吸单元消耗的蒸汽热能, 降低循环水带走的能量。

工艺节能的目标: 尽可能利用吸收单元的反应热和富液携带的热能替代解析单元消耗的蒸汽热能, 大幅度降低循环水带走的能量。

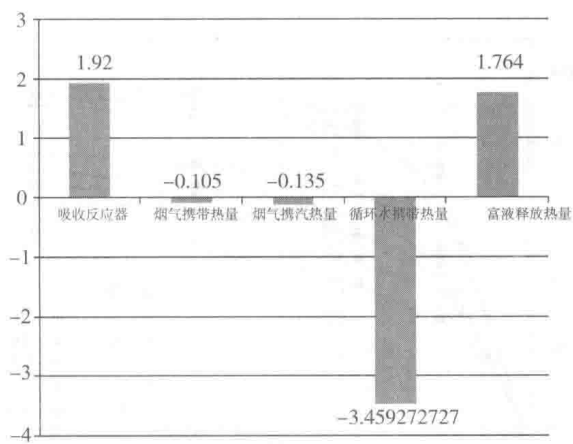


图2 吸收单元用能分析

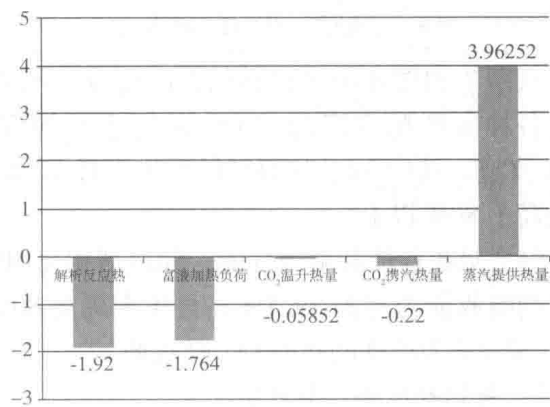


图3 解吸单元用能分析

3 高效低能耗烟气 CO₂捕集纯化技术开发

以解决思路和工艺节能目标为基础，通过室内试验和仿真计算进行配套技术开发。

3.1 实验流程与实验装置

本论文研究采用的燃煤烟气 CO₂捕集流程如图4所示，连续测试模试装置如图5所示，气体处理规模为 300Nm³/d，装置采用不锈钢框架结构，分为燃煤炉部分、水洗预处理部分和捕集部分，包括燃煤锅炉、引风机、水洗塔、吸收塔、解吸塔、闪蒸塔、加热器、贫富液换热器、贫富液冷却器等主体设备。装置的工作压力为 0.1 ~ 1.6MPa，开展捕集溶剂的筛选、工艺参数的优化、能耗分析、节能工艺开发以及腐蚀性能测试等相关领域的研究工作。

3.2 高效吸收剂优选

吸收剂的优劣主要从吸收性能和解吸性能两个方面来综合评价、考虑。吸收过程是气体溶质通过物理溶解、化学反应与吸收剂形成不稳定化合物的过程；解吸过程则是不稳定化合物加热分解为吸收剂和 CO₂的过程。通过大量室内试验筛选了新型吸收剂，并进行了性能评价。

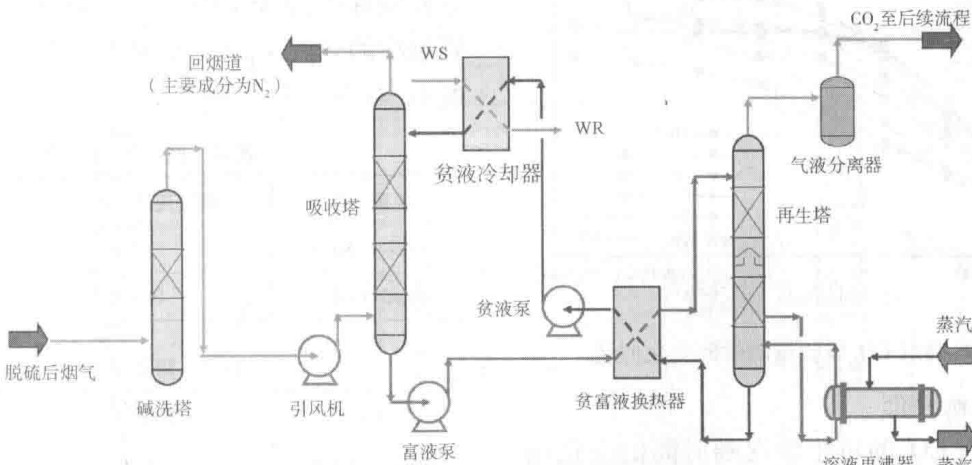


图4 燃煤烟气 CO₂捕集流程



图5 300Nm³/d 燃煤烟气 CO₂捕集连续测试模试装置

3.2.1 吸收性能评价

通过分子结构分析、设计及优化，筛选出 10 种配方溶剂。MEA 溶液及配方溶剂 1# ~ 10# 吸收 CO₂的饱和吸收量见表1。由表可见，配方溶剂 1#、5#、7#、9#对 CO₂的饱和吸收量明显高于一乙醇胺 MEA 溶液，2#溶剂、4#溶剂、8#溶剂、10#溶剂对 CO₂的饱和吸收量与 MEA 溶液接近。配方溶剂 3#和 6#的饱和吸收量较 MEA 溶液较低。

表 1 吸收能力比较

捕集溶剂	饱和吸收量(L CO ₂ /L 溶液)	提高比例/%
一乙醇胺 MEA	36.7	0
配方溶剂 1#	44.5	+20.7
配方溶剂 2#	37.0	+0.8
配方溶剂 3#	34.4	-6.3
配方溶剂 4#	36.2	-1.4
配方溶剂 5#	47.4	+29.1
配方溶剂 6#	33.4	-9.0
配方溶剂 7#	53.2	+44.9
配方溶剂 8#	39.2	+6.8
配方溶剂 9#	48.5	+32.1
配方溶剂 10#	38.8	+5.7

各种捕集溶剂对 CO₂ 吸收量随时间变化曲线如图 6 所示。从图可以看出，1#溶剂、2#溶剂、4#、5#溶剂的吸收速率高于 MEA，6#、7#、8#、9#溶剂的吸收速率比 MEA 溶液的吸收速率略低，3#、10#溶剂的吸收速率较低。

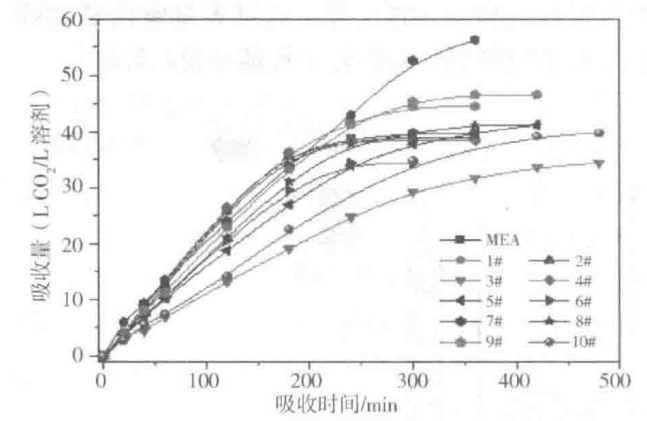


图 6 捕集溶剂对 CO₂ 吸收量随时间变化曲线

3.2.2 解吸性能评价

捕集溶剂对 CO₂ 的再生情况随时间的变化图和再生率如图 7、图 8 所示。

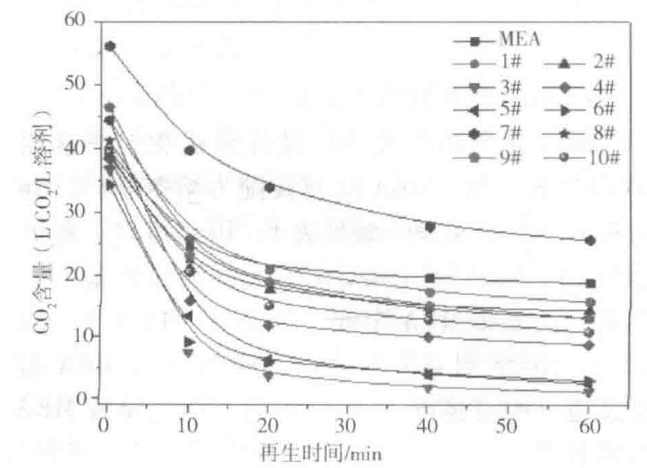


图 7 捕集溶剂对 CO₂ 的再生情况随时间变化曲线

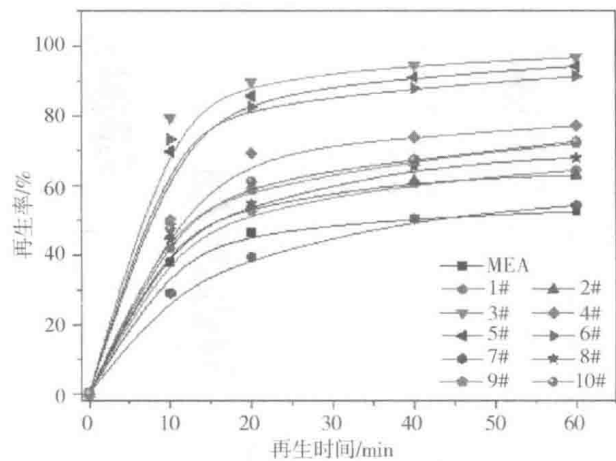


图 8 捕集溶剂对 CO₂ 的再生率

从图 7 和图 8 中可以看出，除配方溶剂 7#，其它各种新型配方溶剂对 CO₂ 的再生率均高于 MEA 溶液，其中 3#、5# 溶剂的再生率较 MEA 溶液提高了 80% 以上。

综合吸收性能和解吸性能，5# 溶剂相比 MEA 吸收剂吸收能力提高 29.1%，再生率提高 80%，选定 5# 溶剂为最佳的新型 CO₂ 吸收剂。

3.2.3 腐蚀和降解性能评价

在 5# 溶剂中添加缓蚀剂和抗氧化剂，形成的复合胺称之为 MA 吸收剂。分别进行腐蚀速率、降解率的研究，结果如表 2 ~ 表 3、图 9 ~ 图 10 所示。

表 2 腐蚀速率比较

溶液名称	腐蚀速率(mm/a)	下降比例/%
3mol/L MEA	1.54	0
3mol/L MA	0.030	98

表 3 降解率比较

溶液名称	降解率/%	下降比例/%
3mol/L MEA	3.08	0
3mol/L MA	0.22	92.8%

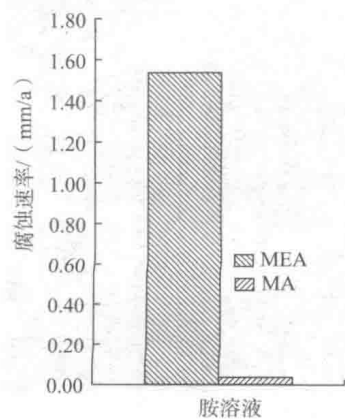


图 9 胺与 CO₂ 腐蚀速率试验结果

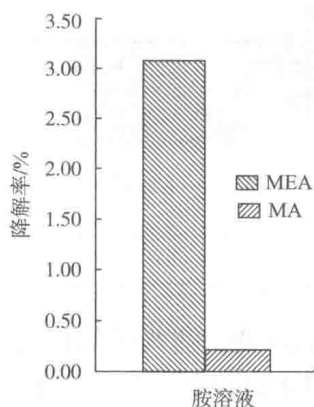


图 10 胺与 CO_2 氧化降解性能试验结果

综合对比可以得出由 5#吸收剂复配缓蚀剂、抗氧化剂形成的新型吸收剂 MA 相比传统 MEA 吸收剂腐蚀速率下降 98% 以上, 降解速率下降 92% 以上。

3.3 双热泵低能耗 CO₂捕集工艺开发

针对上述提出的工艺节能目标,开发了闪蒸

蒸汽余热回收工艺和热泵式余热回收工艺, 工艺流程如图 11 所示。闪蒸蒸汽余热回收工艺借鉴了 MVR 技术, 采用蒸汽压缩机回收解吸塔底贫胺液的闪蒸蒸汽余热用于富胺液 CO_2 解吸, 降低再生能耗。热泵式余热回收工艺采用蒸汽型第一类吸收式热泵, 将贫胺液的余热由热泵机组蒸发器回收, 富胺液经吸收器加热进入再生塔, 热泵机组发生器产生冷剂蒸汽进入溶液煮沸器(即热泵机组冷凝器)释放热量, 用于提供二氧化碳解吸所需热量。

由于两种工艺都是通过回收贫胺液的热量来降低热耗,因此两种工艺同时应用时需进行耦合优化,以实现节能最大化。

以胜利电厂 100t/d CO₂捕集工程为案例,采用 ASPEN-PLUS 软件对双热泵工艺联合建模,如图 12 所示,仿真模拟结果如表 4 所示。

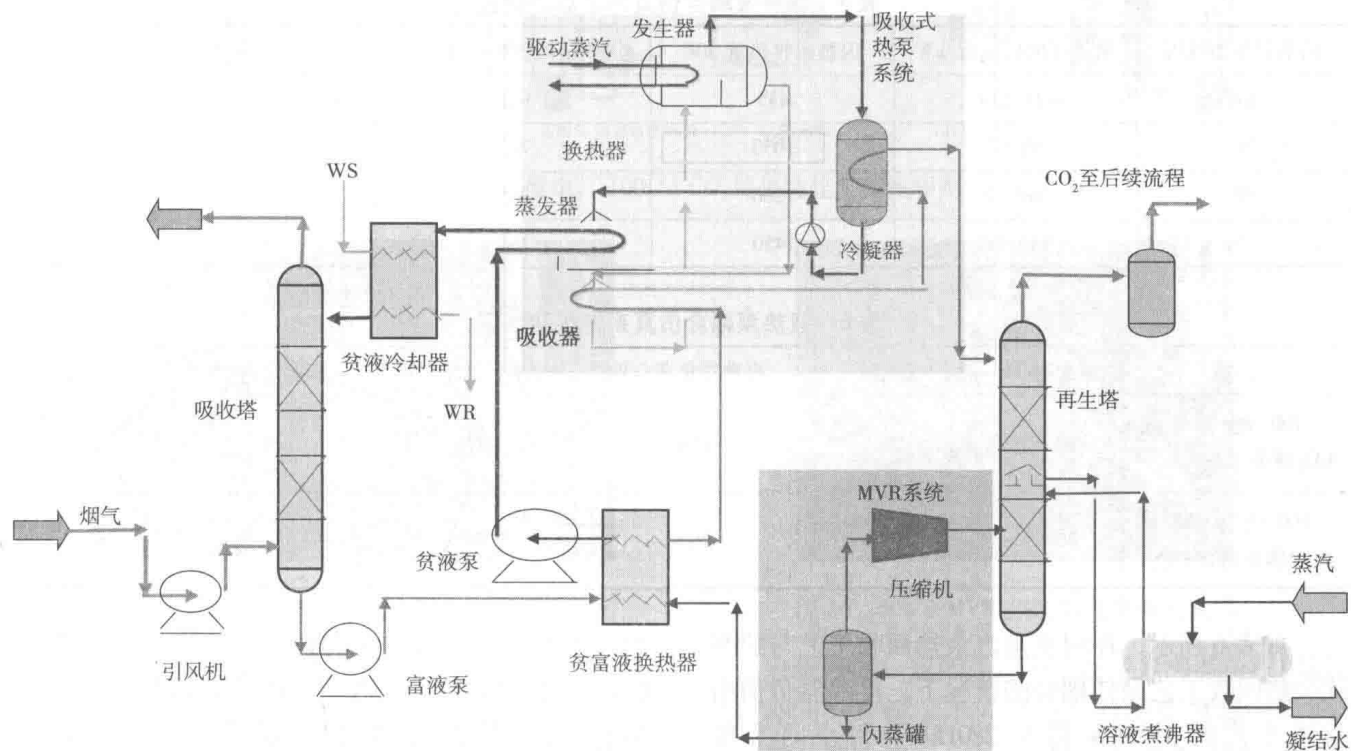
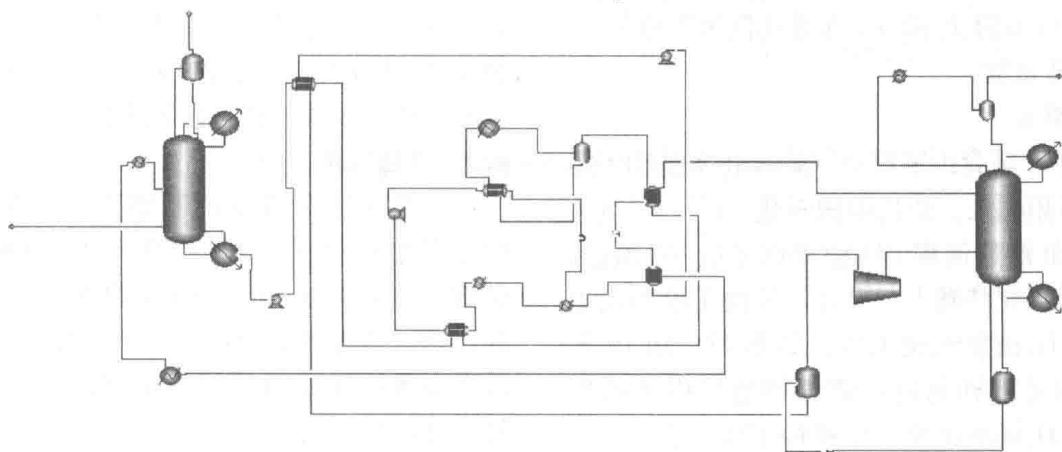
图 11 双热泵耦合低能耗 CO₂ 捕集工艺流程

图 12 双热泵耦合工艺 ASPEN-PLUS 工艺建模

表 4 双热泵耦合仿真系统过程数据

闪蒸后压力/kPa	闪蒸温度/℃	闪蒸蒸汽量/(t/h)	热泵富液出口温度/℃	热泵贫液出口温度/℃
100	100	0.91	96.12	52.16
70	90	2.63	88.6	49.04
50	80	4.18	79.11	45.93
35	70	5.13	69.37	42.69

由表 4 可知，随着闪蒸压力降低，闪蒸蒸汽量快速增大，但闪蒸温度不断降低，蒸汽品质不断下降；同时在闪蒸压力降低的同时，热泵系统富液出口温度不断降低，热泵的节能效果不断下降。同时闪蒸压力若过低，贫液在经过换热器后压力会进一步降低，可能导致工艺后端贫液泵汽蚀，需要避免。

进行深入的模拟计算分析，如表 5 所示，随

着闪蒸压力的降低，蒸汽压缩机负荷不断增大，热泵回收热量不断降低，这是不利因素；而冷却水需求量不断下降，闪蒸回收热量不断增大，这是有利因素。以闪蒸蒸汽回收热量与热泵回收热量之和作为变量，综合对比分析可知，在闪蒸压力 70kPa，闪蒸温度 90℃ 的情况下，闪蒸回收热量与热泵回收热量之和达到最大，为 1740kW，达到最优化。

表 5 双热泵耦合仿真系统热能数据

闪蒸后压力/kPa	蒸汽压缩机负荷/kW	闪蒸回收热量/kW	热泵回收热量/kW	冷却水需求量/(t/h)
100	10.21	435	960	98
70	90.57	1030	710	74
50	240.17	1260	385	48
35	417.58	1450	260	23

表 6 双热泵耦合仿真系统热能数据

类别	捕集率/%	回收热量/kW	再沸器负荷/kW	冷却水需求量/(t/h)	节能比例/%	节水比例/%
100 吨/天 常规 CO ₂ 捕集工艺	80.51	—	4541	200	0	0
100 吨/天 CO ₂ 捕集双热泵耦合工艺	80.99	1740	2801	74	38.32	63

如表 6 所示，在闪蒸蒸汽余热回收工艺与热泵式余热回收工艺最佳耦合的情况下，再沸器负荷由常规工艺的 4541kW 降至 2801kW，每小时节能 6.246GJ，节能比例达到 38.3%；冷却水需求量由常规工艺的 200t/h 降至 74t/h，节水比例达到 63%。

4 现场工程试验

4.1 工程概述

2009 年，结合国家温室气体减排及油田 CO₂ 驱油技术应用需求，依托中国石化“十一五”重大先导试验“低渗透油藏 CO₂ 驱提高采收率”项目，在充分技术研究基础上，设计、建设了胜利发电厂 100t/d CO₂ 捕集纯化工程，如图 13、图 14 所示。该工程是将胜利电厂燃煤烟道气中低浓度（14%）的 CO₂ 捕集出来，并进行压缩、液化及经过压缩、干燥、液化及存储后，通过罐车输送至

油区用于 CO₂ 驱油，在实现 CO₂ 减排的同时有效提高原油采收率，达到社会环境效益与经济效益共赢。工程设计指标：捕集烟气流量为 20000Nm³/h（CO₂ 含量 14%），液态 CO₂ 产量 100t/d，纯度为 99.5%，捕集率 >80%。工程总投资约 3500 万元，于 2010 年 9 月建成，在 2011 年 6 月取得试生产许可后正式投入运行。

4.2 工程改造

在热泵工艺开发的基础上，开发了热泵式 CO₂ 捕集撬装装置，包括 4MW 溴化锂吸收式热泵装置（图 15）与 60t/d MVR 热泵装置（图 16）。2013 年，在系统运行 3 年后，进行了工程维护和改造。系统集成对接了自主研制的 2 套热泵装置，并顺利开展了中试试验。

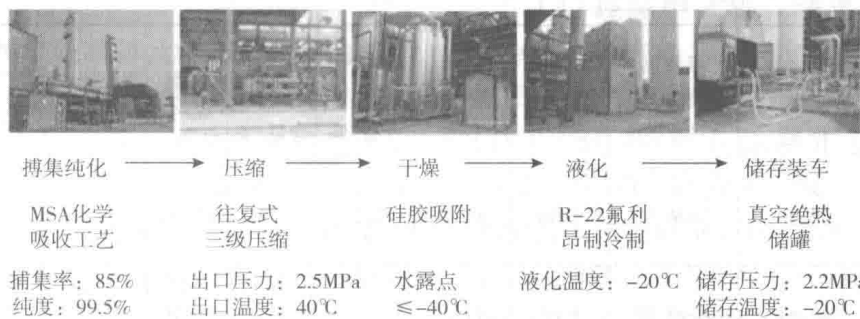


图 13 胜利发电厂 100t/d CO₂捕集纯化工程组成图

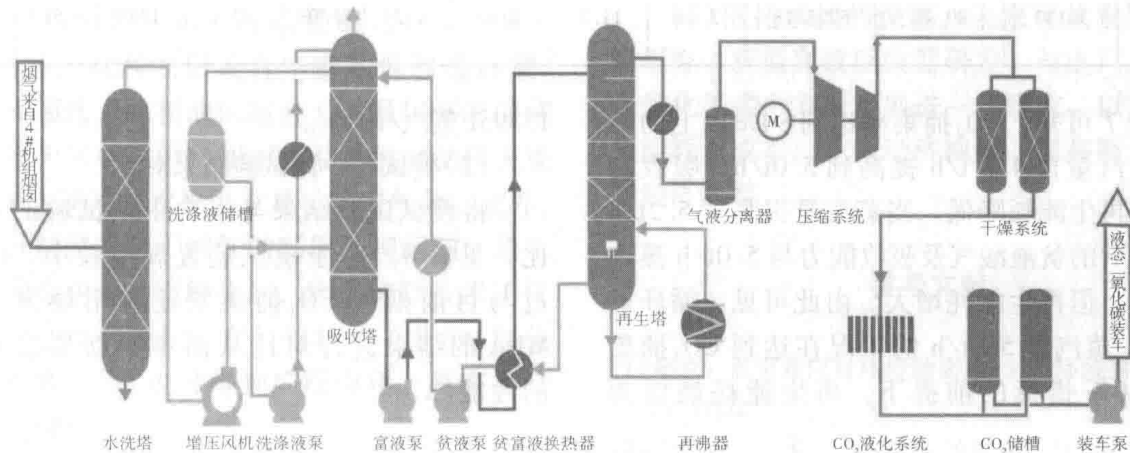


图 14 胜利发电厂 100t/d CO₂捕集纯化工程流程图

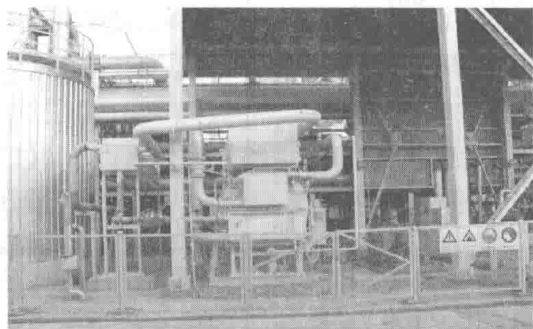


图 15 4MW 溴化锂吸收式热泵装置现场安装图

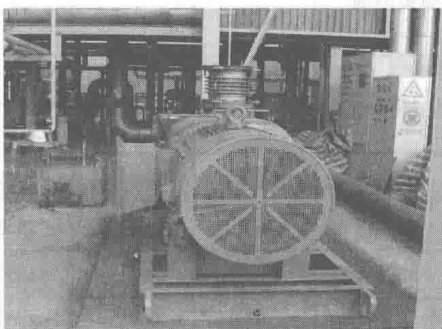


图 16 60t/d MVR 热泵装置现场安装图

4.3 现场试验研究

首先对新型吸收剂进行了现场测试和工艺优化，在此基础上进行了双热泵试验，探讨最佳节能参数。

4.3.1 高效吸收剂测试

(1) 吸收剂测试实验

在循环量一定的条件下，改变煮沸器蒸汽用量，研究相同循环量下不同蒸汽量对捕集过程的影响。试验循环量为 80 m³/h，贫液浓度维持在 3.0mol/L 左右，蒸汽量分别为 4.8t/h、4.9t/h、5.0t/h、5.2t/h。工况运行参数平均值见表 7。

表 7 循环量 80 m³/h 时不同蒸汽量工况运行参数

项目	烟气流量/ m ³ /h	贫液 循环量/ m ³ /h	煮沸器 蒸汽/ kg/h	贫液 浓度/ mol/L	贫液 酸气/ L/L	原料气 CO ₂ 含量/%	净化 气 CO ₂ 含量/%	捕集 率/%	吸收能力/ L/L	CO ₂ 产量		再生 能耗/ t 蒸汽/ t CO ₂
										Nm ³ /h	t/h	
蒸汽 4.8t/h 平均值	29793	79.92	4820.68	3.04	12.2	7.8	1.5	82.18	20.5	1655	3.250	1.485

续表

项目	烟气流量/ m ³ /h	贫液 循环量/ m ³ /h	蒸发器 蒸汽/ kg/h	贫液 浓度/ mol/L	贫液 酸气/ L/L	原料气 CO ₂ 含量/%	净化 气 CO ₂ 含量/%	捕集 率/%	吸收能力/ L/L	CO ₂ 产量		再生 能耗/ t 蒸汽/ t CO ₂
										Nm ³ /h	t/h	
蒸汽 4.9t/h 平均值	30094	80.29	4908.11	2.90	11.1	7.2	1.3	82.96	21.4	1741	3.419	1.436
蒸汽 5.0t/h 平均值	31270	80.61	4990.37	3.05	11.2	8.0	1.7	80.70	22.3	1821	3.577	1.395
蒸汽 5.2t/h 平均值	30137	80.46	5225.18	3.14	11.3	8.1	1.2	85.99	22.1	1792	3.519	1.485

由表 7 可知, CO₂捕集率达到 80% 以上的工况下, 蒸汽量自 4.8 t/h 提高到 5.0t/h, 吸收能力增大, 再生能耗降低。当蒸汽量提高到 5.2t/h 时, 再生后的贫液酸气及吸收能力与 5.0t/h 蒸汽工况相当, 但再生能耗增大。由此可见, 循环量 80 m³/h, 蒸汽量 5.0t/h 的工况在达到 CO₂捕集率大于 80% 指标的前提下, 再生能耗最低为

1.395t 蒸汽/t CO₂。
(2) 模试与中试试验结果对比
将模试试验结果与本次中试试验的结果对比, 见表 8。由于模试装置规模较小, 因此通过与目前烟气 CO₂捕集工业应用最为广泛的 MEA 的结果进行对比从而考察新型胺基溶剂的性能。

表 8 模试与中试试验结果

项目	捕集溶剂	烟气流量/ m ³ /h	贫液循环量/ m ³ /h	贫液浓度/ mol/L	贫液酸气/ L/L	原料气 CO ₂ 含量/%	净化气 CO ₂ 含量/%	捕集率/ %	吸收能力/ L/L	CO ₂ 产量/ Nm ³ /h	再生能耗 t 蒸汽/ t CO ₂
模试	MEA	3.5	0.012	3.30	13.7	12.2	2.7	80.03	22.9	0.3348	4.311
		3.5	0.012	3.30	11.3	12.3	1.5	89.14	24.2	0.3750	5.389
	新型胺基溶剂	3.5	0.012	3.30	12.7	12.3	2.7	80.22	28.5	0.3416	2.958
		3.5	0.012	3.30	8.9	12.6	1.3	90.86	32.7	0.3926	3.677
中试	MEA	28897	80.19	3.07	11.8	9.2	1.1	89.00	20.7	1713	2.004
	新型胺基溶剂	30929	80.51	3.02	11.3	8.2	1.6	81.59	27.1	1809	1.395

从表 8 可以看出, 在模试结果中, 当 CO₂捕集 >80% 时, 新型胺基溶剂的再生能耗较 MEA 降低 31.4%, 当 CO₂捕集为 >90% 时, 新型胺基溶剂的再生能耗较 MEA 降低 31.8%; 在中试结果中, 当捕集率 >80% 时, 新型胺基溶剂的再生能耗 1.395 t 蒸汽/t CO₂ (2.9GJ/tCO₂); 对 MEA 工艺, 当捕集率 80% 时, 再生能耗 ~2.0 t 蒸汽/t CO₂。新型胺基溶剂的再生能耗较 MEA 降低 30.3%, 说明室内试验结果与中试结果吻合。

4.3.2 双热泵耦合现场试验

进行了双热泵现场试验, 连续运行测试 45 天, 研究结果表明, 再生能耗低至 1.01 t 蒸汽/t CO₂ (考虑耗电后总再生能耗 2.3GJ/t CO₂)。

如表 9 所示, 配套吸收式和 MVR 双热泵之后, 再沸器的蒸汽消耗量由 5.82t 蒸汽/h 下降到

3.3t 蒸汽/h, 同时吸收式热泵需要消耗蒸汽 0.7t/h, 以及消耗 0.018MW 的压缩机电耗。综合计算之后, 配套吸收式热泵之后总再生能耗由 2.9GJ/ tCO₂下降到 2.3GJ/t CO₂, 降低再生能耗 21%; 相比 MEA 工艺工业测试再生能耗 2.0 t 蒸汽/t CO₂ (4.2 GJ/t CO₂), 降低再生能耗 45%。

表 9 双热泵现场试验结果

再生过程能耗	热泵系统应用前	热泵系统应用后
再沸器蒸汽用量	5.82t/h	3.3t/h
吸收式热泵驱动蒸汽	—	0.7t/h
MVR 压缩机电耗	—	0.018MW
蒸汽消耗量	1.395t 蒸汽/t CO ₂	1.01t 蒸汽/t CO ₂
总再生能耗	2.9GJ/t CO ₂	2.3GJ/t CO ₂
降低再生能耗	21%	

5 推广应用前景

本技术围绕国家碳减排及油田 CO₂ 驱油技术大规模应用的重大需求,突破了燃煤电厂烟气 CO₂ 捕集以及 CO₂ 驱油地面集输的技术难题,并在胜利油田进行工程应用,在实现年减排 CO₂ 4×10^4 t 的同时有效提高了 CO₂ 驱区块采收率 10% 以上,实现了社会环境效益及经济效益共赢。

胜利油田周边有大量的燃煤烟气气源,仅胜利发电厂目前的年 CO₂ 排放量就达到了 570×10^4 t。另外,胜利油田具有丰富的低渗透油藏,根据初步筛选,胜利油区适合 CO₂ 混相驱的油藏地质储量为 3.0×10^8 t,此技术将为胜利油田大规模应用 CO₂ 驱油技术提供充足、稳定气源。此外,本技术针对燃煤电厂烟气的环保处理问题,是工业中普遍存在和必须解决的,因此该项技术不仅可在电厂中得到应用,在其他相关工业中(如化工厂、钢铁厂等)也可得到广泛应用,具有良好的推广应用前景。

6 结论与展望

(1)开发了新型有机胺 CO₂ 捕集吸收剂,饱和吸收量达到 47.4 L CO₂/L 溶液,较 MEA(一乙醇胺)溶液提高了 29.1%,再生率较 MEA 提高 80% 以上。

(2)研发了“吸收式热泵 + MVR 热泵”双热泵耦合低能耗 CO₂ 捕集工艺,系统能耗较常规 MEA 工艺降低 38.32%,节水率达到 63%。

(3)研制了 4 MW 溴化锂吸收式热泵装置与 60 t/d MVR 热泵装置,并与胜利电厂 100 t/d 烟气 CO₂ 捕集工程进行了集成对接,开展了现场测试。

(4)现场中试研究结果表明,在 CO₂ 捕集率 $\geq 80\%$,产品 CO₂ 纯度 $\geq 99.5\%$ 的情况下,新型吸收剂再生能耗 1.395 t 蒸汽/t CO₂ (2.9 GJ/t CO₂),较 MEA 工业测定值 2 t 蒸汽/t CO₂ (4.2 GJ/t CO₂) 降低 30.2%;集成双热泵装置后系统再生能耗降至 1.01 t 蒸汽/t CO₂ (考虑电耗后总再生能耗 2.3 GJ/t CO₂),相比此套体系未应用前(2.9 GJ/t CO₂) 降低了 21%,相比 MEA 工业测定值降低 45%。

(5)依托承担的课题,未来可从系统换热网络研究、新型高效反应器研发、与电厂系统的耦合优化等多个方面开展进一步研究,以期降低捕集能耗及成本,达到经济减排,提高资源化利用的经济效益。

参考文献

- [1] 郑京. 温室效应对环境的影响[J]. 环境科普, 2003, 1: 51-52.
- [2] 周欢怀, 艾宇. 二氧化碳减排与可持续发展[J]. 杭州化工, 2005, 32(2): 15-18.
- [3] 曹磊. 全球十大环境问题[J]. 环境科学, 1998, 16(4): 86-88.
- [4] IEA, World Energy Outlook 2009, Paris: France, 2009.
- [5] IEA, Energy Technology Perspectives, 2008, Paris: France, 2008.
- [6] 区建升, 曾静静. 国际 CO₂ 捕集与封存法规体系建设的重点与发展方向, 科学研究动态监测快报, 16, 2007: 1-3.
- [7] 曾宪忠, 陈昌和, 高保成. 烟气脱碳技术进展[J]. 化工环保, 2000, 20(6): 12-17.
- [8] Brock W R, Bryan L A. Summary results of CO₂ EOR field tests[J]. SPE18977, 1989.