

煤电及石化企业 CO₂ 减排技术

张瑞波

(中国石化集团洛阳石油化工工程公司, 河南洛阳 471003)

摘要:大气中 CO₂ 含量的急剧上升, 导致气候变暖及极端天气的频发, 其中煤电及石化企业排放 CO₂ 的比例高达 30% 以上, 为温室气体排放的重点控制行业之一。所排放 CO₂ 的特点是温度高、排放量大, 但压力和含量相对低, 减排的主要措施是提高能源利用率和对排放的 CO₂ 进行回收利用。化学吸收法是对煤电及石化企业排放的 CO₂ 进行回收的一种可行的方法, 所用的高选择性、大容量、低腐蚀性的吸收剂种类、低能耗的 CO₂ 吸收与解吸工艺及工艺操作参数等为 CO₂ 减排项目开发的关键性技术。目前所回收的 CO₂ 主要用于生产化学品、油田三次采油、温室大棚蔬菜、以及饮料食品、机械等行业。大量的 CO₂ 深海埋存目前仅处于探索阶段。

关键词: 煤电及石化企业; 二氧化碳减排; 吸收工艺; 二氧化碳应用

中图分类号: X701

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2010)06-0009-04

0 前言

全球的气候变暖及极端天气的频发, 被普遍认为由温室气体所引起, 而经济的高速发展使得人们向大气中排放的温室气体量急剧增加, 在六种已认可的温室气体中 (N₂O, CH₄, CO₂, HFC_s, PFC_s 及 SF₆), 尽管 N₂O 的温室效应要比 CO₂ 高 300 倍, 但 CO₂ 的排放量最大, 影响最为明显, 效果达 60% 以上, 而 N₂O 的影响效果为 20%, CH₄ 和其余气体的影响效果为 20%^[1]。据国际能源署 (IEA)《2007 年世界能源展望统计》, 2005 年全世界通过消费石油、天然气和煤炭以及放空燃烧天然气排放的 CO₂ 总量达到 270 亿 t, 其中中国与能源有关的 CO₂ 排放量达 51 亿 t, 占全球排放总量的 19%, 已居世界第二位, 我国政府在 2007 年的《中国的能源状况与政策》中预测, 2015 年我国的 CO₂ 排放量将达到 65.3 亿 t, 届时将超过美国而成为世界第一大排放国。新近颁布的《中华人民共和国大气污染防治法》(修订草案送审稿) 首次将“控制温室气体排放”单独列为一章, 其中第九十七条规定: 国家加强应对气候变化基础研究, 加快

应对气候变化领域关键技术的研发和应用, 促进碳吸收技术和各种适应性技术的发展, 探索发展碳捕获及其封存利用技术。煤电行业、钢铁行业及石化工业等应加强 CO₂, CH₄ 等温室气体的排放控制与处置利用, 生物固碳及固碳工程等低碳技术开发和推广。

随着中国火力发电及炼油能力的持续增长, 随之而来的碳排放问题也引起了政府和外界的高度重视, 降低 CO₂ 排放量已经成为煤电行业及石化工业等必须面对的问题。2009 年 11 月 25 日, 国务院常务会议决定“到 2020 年, 我国单位国内生产总值 CO₂ 排放比 2005 年下降 40%~45%, 作为约束性指标纳入国民经济和社会发展中长期规划, 并制定相应的国内统计、监测和考核方法”。

2009 年底的丹麦哥本哈根气候峰会上, 中国在 CO₂ 减排方面面临着巨大的国际压力, 2010 年 2 月 24 日温家宝总理主持召开的国务院常务会议上, 明确指出要启动石化行业低碳技术示范工程建设, 建立钢铁行业碳排放考核指标体系。另据 2010 年 5 月 11 日的经济参考报报道, 我国可能在 2012 年前后开征 CO₂ 排放税, 鼓励企业积极采用新技术减排和回收 CO₂。经济的高速发展使我国的能源消耗量巨大, 其 CO₂ 的总排放量较高, 缺乏控制 CO₂ 排放的对策, 先进技术应用的也很少,

因此应在这一具有战略性的课题方面开发出具有自主知识产权的 CO₂ 减排技术,开展 CO₂ 的分离、应用等技术和工艺工程研究工作,为增强可持续发展能力,改善环境气候作出新贡献。

CO₂ 减排主要包含三方面的内容^[2]: (1) 提高能源利用率,使用清洁能源与生物质能源;(2) 对排放的 CO₂ 进行捕获、分离与提纯;(3) CO₂ 的应用与封存。

将 CO₂ 的封存与强化油气开采相结合,提高油气采收率,因而具备相当可观的经济效益。美国麻省理工学院能源与环境实验室在 2003 年的研究表明,根据油田地质情况的不同,每增产 1 t 原油约需 1~4.2 t CO₂, CO₂ 强化石油开采可增产油田总储量约 11% 的原油。

1 国内外现有的 CO₂ 减排技术状况

目前用于二氧化碳减排的主要技术有 CO₂ 捕获与封存以及 CO₂ 的资源化利用等,其中国内外工业上的捕获或分离提纯 CO₂ 的常用方法有吸收法、吸附法、低温蒸馏法和膜分离法等四种,较为成熟可行并在煤电企业、化肥企业以及石化企业工业化应用的方法主要是化学吸收法,吸收法的关键是降低能耗与投资,开发高效高选择性的吸收剂以及减少吸收液的氧化、吸收液对设备的腐蚀等。

1.1 吸收法

吸收法包括物理吸收法和化学吸收法,也称物理溶剂法和化学溶剂法^[2]。物理吸收是指利用对具有较大溶解度的有机溶剂,加压使 CO₂ 溶解到该溶剂里,再通过减压使 CO₂ 释放出来,这样完成的分离,其中溶剂的选择非常重要,要求其具有良好的化学稳定性、无腐蚀性、无毒性,常用的吸收剂有丙烯酸酯、甲酸、乙酸和聚乙二醇等。化学吸收法指 CO₂ 与吸收剂发生化学反应而形成一种弱连接的化合物,再通过脱析作用完成 CO₂ 的分离和吸收剂的再生,常用的吸收剂有碱性溶液如碳酸钾、氨水、氢氧化钠、各种有机胺等。

1.2 吸附法

吸附法指通过吸附剂在一定条件下对 CO₂ 进行选择性的吸附,然后再改变工艺条件将 CO₂ 解析分离,常用的吸附剂有活性炭、沸石、硅胶、分子筛等。按照改变的工艺条件,又分为变压吸附、变温吸附和变温变压吸附等,其中变压吸附应用较为广泛。

1.3 膜分离法

膜分离法^[3]指利用不同的聚合物材料对不同的气体具有不同的渗透率,将 CO₂ 从混合气体中分离出来的方法,常见的分离膜有醋酸纤维、乙基纤维素、聚苯醚和聚砜等。该技术的最大优点在于投资少,结构简单,操作方便,但目前工业上的应用还不成熟。

1.4 低温蒸馏法

低温蒸馏法^[4]是利用 CO₂ 与其他气体组分沸点的差异,通过低温液化,然后蒸馏以实现 CO₂ 与其它气体的分离。该方法的设备投资庞大,能耗高,分离效果差,因而成本较高。低温蒸馏法主要用于分离提纯油田伴生气中的 CO₂,将其重新注入油井循环使用。该方法目前处于研究开发阶段,尚未工业化应用。

1.5 CO₂ 捕获与封存

CO₂ 的捕获与封存 (CO₂ capture and storage, CCS) 技术^[5]是指利用吸收法、吸附法、膜分离法等技术将发电厂、化工厂、炼油厂、水泥厂等废气中的 CO₂ 捕集下来,并压缩成液体,将其通过管道输送到地下深处长期性或永久性地储存于地质体中。埋存方式有海洋埋存和地下埋存。海洋埋存有可能是实现大规模长期埋存的理想方式,但有技术经济、环境影响等一系列复杂的问题有待解决,因此目前尚处于探索阶段;地下埋存有不可采煤层埋存、采空的油气层埋存、强化采油回注埋存、深部盐水层埋存等多种方式。利用天然储层的埋存方式比较安全可靠,应用上也较灵活且有充裕的埋存能力。

为了实现《京都议定书》的承诺目标,一些发达国家已经考虑将地质埋存作为减少排放的主要手段,展开了一系列的调查、研究和试点试验工作,美国、加拿大、挪威等国家已经开始试点应用工作,但目前国际上 CCS 还处于应用基础研究和项目示范阶段。中国目前也已开展了 CO₂ 捕集与封存的研究工作,但还处于初级阶段。

1.6 CO₂ 资源化利用

(1) CO₂ 是一种可利用的宝贵资源,已经在化工、食品、医药、机械工业和采油等广泛应用,利用现代科技可以将其转化成为有机燃料、化工原料、中间体等,对于缓解能源紧张、节能减排不失为一举两得^[6]。全球回收的 CO₂ 约 40% 用于生产化学品,35% 用于油田三次采油,10% 用于制冷,5%

用于碳酸饮料,其它应有占10%。在工业上研究者利用回收的CO₂生产CO₂降解塑料、碳酸丙烯酯等,特别是在超临界CO₂应用领域取得了许多突破性进展,在中药、香料、生物化工、环境化工方面的应用日益增多。日本三井化学利用其绿色温室气体制化学品资源(GTR)技术,在日本大阪建设了一套规模为100万t/a的CO₂基甲醇装置,原料为CO₂和H₂,此技术的关键在于如果能够解决大规模低成本的H₂来源问题,CO₂制甲醇将为CO₂提供新的利用方向。

(2)美国新墨西哥州Sandia国家实验室开发出一种可以将二氧化碳分解成一氧化碳和氧气、或者水分解成氧气和氢气的太阳能反应器于2008年投入使用。这项变阳光为石油的计划要将二氧化碳回收并转换成一氧化碳和氢气的合成原料。该太阳能反应器有特殊的结构,在反应器上部通过石英窗聚焦太阳能可将铁酸钴加热到1400℃~1500℃,释放出氧气,这样的温度已足以使二氧化碳或水发生裂解,产生的氧气又使受热还原的铁酸钴重新氧化。通常情况下,要使二氧化碳或水分解需要大于2000℃的温度,但该反应器可以在低的多的温度下实现热裂解。东京工业大学宣布已经研制出一种复合光催化剂镍错合物,可利用太阳光将CO₂转换成CO,不但可以大量减少CO₂,还能够将其转化成重要的化工原料和燃料。

(3)CO₂在农业上有着广阔的应用市场^[7],是生物光合作用的必要条件之一。使用CO₂作气肥可有效提高叶绿素对光的吸收能力,促进绿体高效地把光能转化为生物化学能,加速有机物的合成与积累。该项技术已在山东寿光,浙江富阳等地区大面积推广使用,增产效果比较明显。

2 煤电及石油化工企业的CO₂排放及采取的减排方法

2.1 煤电及石化企业的CO₂排放特点

CO₂的排放大户是火力发电行业、水泥行业及化肥行业等,其中煤电及石化行业的CO₂的排放量达30%左右,且随着原油变重,质量变差以及超低硫清洁燃料标准的实施,预计到2020年所排放的CO₂比例将上升到35%。烟气的特点是CO₂含量低(10%~20%),压力低(0.3~0.6 MPa)及温度高(170℃~210℃)。

2.2 煤电及石化企业的CO₂减排措施

煤电及石化企业的CO₂减排措施主要有以下几个方面:

(1)提高生产过程能源利用效率,减少化石能源的消耗。包括:改进燃料系统、提高加热炉效率、改进工艺、优化工艺流程、提高设备性能、加强能量管理、改进操作、进行富氧燃烧及热电联产等;

(2)调整能源结构,投资开发可再生能源,从源头上减少CO₂排放;

(3)利用油气田对CO₂进行地质封存,提高油气田采收率;

(4)积极开展CO₂分离与应用技术研究。

2.3 煤电及石化企业CO₂吸收法特点及应用

煤电及石化企业的烟道气温度高,烟量大,而压力和CO₂含量相对较低,一般来说,用物理溶剂法、薄膜分离法和低温分离法等都不太经济的,化学吸收法被认为是目前最有效的、且成本较低的方法。吸收剂大多采用以叔胺为主,加入部分伯胺或仲胺,然后添加缓蚀剂与抗氧化剂等。吸收后在一定条件下进行解吸,从而使CO₂得以分离与提纯。这样既可加快吸收速度,增加吸收容量,又可降低反应热与再生热,减少吸收液的氧化变质及吸收液对设备的腐蚀。

在各种吸收液中,单乙醇胺(MEA)溶液富集CO₂是一种比较成熟的工艺。由于MEA是胺类中碱性最强的,它与CO₂反应快,净化度高,其分子量小,因此在重量浓度相同时,MEA比其它胺类有更大的吸收能力^[8]。但是其缺点是吸收反应热高,因而再生热耗高;溶液腐蚀性强,在与空气接触或原料气中含氧时,MEA发生降解,生成草酸、蚁酸和少量的醋酸,以及结合的有机酸类,更增大了其溶液的腐蚀性,当原料气中含有SO₂、COS、Cl⁻等时,MEA与之反应生成不能再生的化合物,同时其蒸气压高,因而其溶剂的损失较大。

MEA和二乙醇胺(DEA)溶液富集CO₂的特点是吸收速度快,容量大^[9],但是容易对设备造成腐蚀,易降解,且再生所需要的能量大。三乙醇胺(TEA)和N-甲基二乙醇胺(MDEA)溶液用以吸收CO₂逐渐引起人们重视,MDEA和TEA具有较好的稳定性,再生热小,对设备基本无腐蚀,其缺点是吸收速率与吸收容量都比较小。

美国联碳公司和道化学公司所开发的脱碳工艺也采用了化学吸收法,所用的吸收剂为醇胺类

加防腐剂,已在多个国家的电厂进行了应用,该方法的优点是具有较高的载气容量,只需较少的溶剂循环,就可得到满意的分离效果,工艺成熟,经济,但腐蚀性强,损失大。南京化工集团研究院开发的“多胺法脱除气体中 CO₂ 及硫化物”工艺已在多个大型化肥厂进行应用,效果较好。此类方法所处理的烟气一般为化肥厂或发电厂所排放的废气,CO₂ 的浓度高,可以直接进行物理化学作用,目前所进行的开发工作主要是研究降低胺的损失,减少能耗与腐蚀。其典型的工艺流程见图 1 所示。

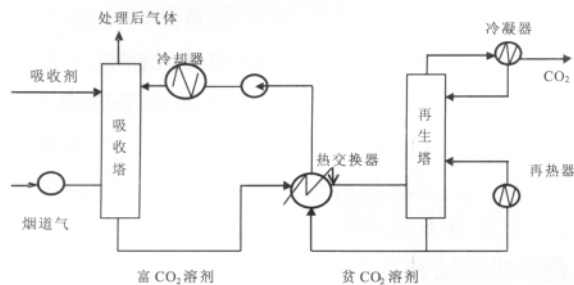


图 1 醇胺法从烟气中回收 CO₂ 工艺流程

于 1990 年代工业应用的 NHD 吸收法使用一种新型高效脱硫脱碳溶剂^[10],其主要成分是聚乙二醇二甲醚的同系物,该方法具有典型的物理吸收特征,在高压低温时 CO₂ 和 H₂S 溶解度增大,当压力降低、温度升高时,溶液中溶解的气体解吸出来,实现溶剂的再生。具有良好的脱硫脱碳性能,是一种优良的物理吸收溶剂,对 H₂S、COS、CO₂ 等气体有很强的吸收能力,并能选择性地吸收 H₂S,对脱水、脱油也有一定的功效。同时 NHD 溶剂解吸条件简单,NHD 吸收 CO₂ 后,仅需进行两级闪蒸及一次惰性气气提,即可达到彻底解吸条件,吸收 H₂S 的富液亦可根据需要由一至两级闪蒸和一级热再生或惰性气气提而达到满意的贫液贫度,供循环使用。NHD 作为工业运用的一种吸收剂,具有较多的优点,当选择 NHD 气体净化工艺时,无论在适应性、投资或生产成本等方面,均不失为理想的溶剂之一。但该方法同醇胺类吸收法相似,

主要应用于大型合成氨厂、甲醇厂及化肥厂等高强度 CO₂ 的吸收。

3 结论

在相当长的一段时间里工业上只对煤电及石化企业排放尾气中的硫氧化物和氮氧化物进行处理和回收,而对 CO₂ 并未进行回收,随着 CO₂ 排放引起的全球变暖问题日益引起政府和公众的重视,煤电及石化企业 CO₂ 的减排已被提到议事日程。烟气中 CO₂ 的化学吸收分离工艺是目前相对可行的方法,对煤电厂及炼油厂排放的 CO₂ 进行回收,不仅可以减少向大气排放的 CO₂ 量,还可以对回收的 CO₂ 进行工业利用,为企业创造经济效益。目前对于吸收法脱除烟气中 CO₂ 的工艺及吸收剂系列尚有许多技术关键需要进一步的研究开发。

参考文献

- [1]Sholeh Ma'man,Hallvard F.Svendsen. Selection of new absorbents for carbon dioxide capture[M]. Green house gas control technologies, volume ,2005.
- [2]栾健,陈德珍. 二氧化碳减排技术及趋势[J]. 能源研究与信息, 2009,25(2):88-92.
- [3]张卫风,王秋华等,膜吸收法分离烟气二氧化碳的研究进展[J]. 化工进展,2008,27(5):635-639.
- [4]徐凯. 回收烟气中二氧化碳技术研究[J]. 化工设计,2009,19(2):11~13.
- [5]张丽君. 二氧化碳捕集与地下埋存国际进展. 国土资源情报[G]. 2007(11):16~21.
- [6]钱伯章. 温室气体减排和利用(下)[J]. 节能与环保,2006(8):16~19.
- [7]聂通元,余先明. 开发二氧化碳资源在农业上的新用途[J]. 镇海石化:1999,10(1):51-55.
- [8]钟战铁. 有机胺溶液吸收二氧化碳基础研究[D]. 浙江大学硕士论文.2002.
- [9]C.H.Hsu,H.Chu,C.M.Cho. Absorption of amines/ammonia mixtures with carbon dioxide in the flue gas [C]. 94th annual conference and exhibition.
- [10]李正西等.NHD 用于炼厂气脱硫脱碳可行性探讨[J]. 炼油技术与工程,2005,35(4):17.