

二氧化碳捕集存储以及再利用的技术发展

孟 虎*

青岛中石大教育发展有限公司 山东 青岛 266555

摘 要：二氧化碳捕集回收再利用已逐渐成为了全球共识。研究机构开展了各种技术的创新和应用，并应用在一定范围的实际生产中，取得了良好的效果。本文对二氧化碳捕集存储以及利用方面的及技术发展做了梳理，对未来技术前景进行了展望。

关键词：碳捕集；碳存储；混相驱；非混相驱；技术创新

DOI：<https://doi.org/10.37155/2717-5189-0402-46>

引言：目前中国的电源结构仍然以煤电为主，截至2019年底，燃煤发电装机容量占发电装机总容量的51.8%，2019年燃煤发电量则占发电总量的62.2%。根据IEA（国际能源署）的最新数据，中国电力和热力生产部门贡献了超过50%的化石能源碳排放。考虑到如此巨大的碳排放总量，中国在2030年左右实现碳达峰之后，需要在接下来的三十年内完成碳中和目标，这将推动中国能源系统发生颠覆性改变。可再生能源、储能行业、节能行业、碳捕集、利用与封存（CCUS）、生物质能碳捕集与封存（BECCS）等相关低碳、零碳以及负碳行业需要加速推广^[1]。

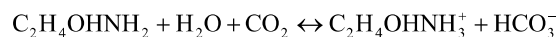
1 引言

CCUS技术是CCS技术新的发展趋势，是指将对二氧化碳大型排放源所排放的二氧化碳进行捕集、压缩后输送并封存，或进行工业应用（如食品加工、离岸驱油及生产化学产品等）的一种技术。数据显示，目前全球正在运行的大型CCUS示范项目有26个，每年可捕集封存二氧化碳约4000万吨。美国密西西比州纳奇兹市克兰菲尔德油田，二氧化碳补货和储存项目。于2009年4月开始，2010年4月，SECARB III 期早期测试团队验证注入了200万吨二氧化碳。2015年1月项目完成时，已成功储存5371643吨。截止2021年，我国榆林神木市国能锦界公司的CCS示范项目通过168小时试运行，连续生产出纯度99.5%的工业级合格液态二氧化碳产品，成功实现了燃煤电厂烟气中二氧化碳大规模捕集。而中国首个百万吨级CCUS（二氧化碳捕集、利用与封存）项目：齐鲁石化-胜利油田CCUS项目近日建成。项目投用后，每年可减排二氧化碳100万吨，相当于植树近900万棵、近60万辆经济型轿车停开一年。

2 详细技术介绍

2.1 碳捕集技术

碳捕集技术集中在排放源上，利用吸收、吸附、循环或膜气体分离等技术，设计在生产设施中过滤掉碳的方法。其他类型的碳捕集技术专注于过滤空气中的碳^[2]。人们力求用多重方式从电厂或者工厂捕集二氧化碳，最普遍的方式是“胺基二氧化碳捕集”。其典型工艺流程如下：从工厂排出的废弃或者烟道气通过管道输送，经过冷却塔使烟气温度降低。冷却后的气体进入“吸收器”，向上流动的过程中通过胺溶液，二氧化碳发生与胺结合留在容器中。然后通过高温将二氧化碳从胺中分离出来，形成纯净的二氧化碳。最后胺溶液送回吸收器循环使用，二氧化碳经过压缩将其从气体变为液体，储存起来。醇胺吸收法主要分为以下三种方法：（1）MEA法是用MEA水溶液吸收烟道气中二氧化碳的一种方法。其溶液是一种具有弱碱性的有机化合物，能吸收酸性气体二氧化碳。吸收后溶液经加热再生释放二氧化碳重新使用。其化学反应过程如下：



在吸收过程中，反应从左向右进行；在再生过程中，反应从右向左进行。溶剂的冷却和加热、泵送和压缩需要来自发电厂热循环的功率输入，从而降低发电厂的热效率。

*通讯作者：孟虎，1986，男，汉族，山西省朔州人，工程师，工学硕士，毕业于中国石油大学（北京）油气田开发工程专业，青岛中石大教育发展有限公司，职员。

(2) 砵胺法, 处理有机硫化物时是最有效的净化工艺, 这是壳牌公司发明的一种新的溶剂, 他们将DIPA和环丁砵混合溶于水形成溶液, 通常三者的质量分数为40%, 45%, 15%。酸气负荷高是砵胺混合溶剂的突出特点。但砵胺溶剂对碳二以上的烃类的强溶解力, 以及不易通过闪蒸而释出, 决定了对于重质烃类含量较高的原料气不宜采用砵胺法。

(3) MDEA法, 目前我国天然气和炼厂气净化装置绝大多数采用MDEA溶剂, 其全称为甲级二乙醇胺。其化学性质稳定, 不易降解变质。但是MDEA与二氧化碳之间反应很慢, 使得其不能很好应用于迅速吸收大量二氧化碳的情况。于是人民尝试在MDEA中加入一定量的MEA。其实质是利用二氧化碳和伯醇胺反应生成氨基甲酸酯的快速反应来激活MDEA。

为了降低资金和能源成本, 近年来国内外又发明了一种新工艺——膜吸附过程, 由聚四氟乙烯制成的微孔膜分离来自溶剂的烟道气。该膜允许在给定范围内有更大的接触面积。使用气体膜有以下优点: (a) 包装密度高; (b) 在流速和溶剂方面具有很高的灵活性选择 (c) 无起泡、窜槽、夹带和泛水; (d) 重量大大减少。其中麻省理工学院能源与环境实验室发明了一种名叫GO-PEEK的膜, 在使用传统的气体分离膜装置从烟道中捕获大部分二氧化碳然后, 再使用PEEK HFMC装置, 进一步捕获二氧化碳, 以实现能源部的技术目标利用两个过程的“优点”, 同时克服它们的“缺点”。

2.2 储存技术

在捕获过程之后, 接下来需要存储二氧化碳, 防止它被排放到大气中。一般有以下几个关键标准需要满足: (a) 储存期越长越好, 最好是几百年以上; (b) 存储成本以及运输成本越低越好; (c) 事故风险越低越好; (d) 对环境的影响越小越好; (e) 不能违反任何国家或国际法律法规。

二氧化碳的埋存类型主要包括地质埋存、海洋埋存和植被埋存, 地质埋存主要选用深层盐层、枯竭的油气藏以及无法开采的煤层。其中, 油气藏储集层中埋存二氧化碳的多少主要受构造圈闭大小、岩石压缩系数、盖层封闭性、油藏温度和压力等因素的影响。深海储存包括以管道把液态二氧化碳输送到海面以下1000m的深处。在某些深度上, 二氧化碳将保持液态并溶于海水。如果灌得很深, 二氧化碳会像沉在海底。超过3000米的深度, 液态二氧化碳变得比海水重, 因此会落到海洋中底部形成所谓的“二氧化碳湖”。除此之外, 人们想出了其他储存方法, 例如矿物质化。《科学》杂志发表了一个振奋人心的结果, 储藏在地下的二氧化碳在一定条件下, 在不到2年的时间里即观察到发生了矿物质化^[3], 若人类能明确这种机理, 就可以将大量的二氧化碳矿物质化。

2.3 再利用技术

温度大于31.04℃, 压力大于7.38 MPa时, CO₂处于超临界态, 其密度与液体接近。事实上二氧化碳在实际原油开发中有更多用途^[4]。具体机理如下:

(1) CO₂在地层原油中具有极强的溶解能力, 高压CO₂注入地层后, 通过与地层原油的不断接触, CO₂会溶解至地层油中, 使地层油体积膨胀。有试验结果表明, 原油的体积系数随着原油中溶解CO₂量的增加而增加, 当其注入量达到60%时, 原油体积膨胀将近两倍。而油藏中孔隙体积一般认为固定的, 当原油膨胀后增加的体积提供了将原油驱替出储层的动力, 因此, CO₂膨胀作用是非混相驱油的重要机理。

(2) CO₂溶解于地层油后, 会使原油粘度降低。原油的粘度随着原油中溶解CO₂量的增加而降低, 而且降低速度先快后慢。而在原油开采中依据的最基本原理是达西公式, 其明确指出当其他条件不发生改变, 产油量与原油的粘度成反比。因此, CO₂溶解于地层油后能有效提高原油流动效率, 提升采收率。

(3) 经过高压压缩的CO₂在原油储层中, 随着储层压力下降, 体积不断膨胀, 这也为从孔隙中驱替提供了能量。

(4) 随着注入二氧化碳压力的不断提高, 原油与CO₂之间发生传质, 注入气与原油之间可以达到混相。CO₂溶剂注入后部分溶于原油中, 部分保留在上部呈现原有相态, 保留的这部分一些溶解于油藏流体中, 大部分向前运移将原油中的中间烃组分抽提出来。

3 存在的问题

(1) 目前我国碳排放主要集中于发电和工业端, 而我国电源结构以煤电为主, 煤炭消耗导致的二氧化碳排放量已超75亿吨。因此, 碳捕集和碳储存再利用的规模需要扩大, 需要更多百万吨级甚至千万吨级的CCUS项目尽快运转起

来。(2) 存储阶段最大的风险是在储存在地层中的二氧化碳可能发生泄漏。如果足够多的二氧化碳短时间内进入到大气中,可能会引发显著的气候变化。当局部突发二氧化碳泄漏,导致空气中二氧化碳超过7%~10%,会直接对人类生命和健康产生威胁。此外,高浓度的二氧化碳会对部分浅土层动物产生影响。

4 对未来的展望

除去本文详细介绍的CCUS技术,还有许多其他的技术,例如BECCS技术,负碳技术等,在实验室内已经取得了一定的成果。未来二氧化碳捕集存储以及再利用的技术需要加快规模商业化;同时需要完善相关的法律法规^[5],需要深化国际之间的合作;需要规划好长久目标和短期发展任务。

5 结束语

面对当下全球气候变化的大趋势,我国也提出碳中和的要求。对我国来说,时间紧迫,需要积极开展各种CCUS技术的突破和实际应用。相对于国外,我国起步较晚,但是国内政策和资金已经开始大力支持相关产业的发展。相信在未来,我国可以通过各项技术的进步实现疏堵结合,完成这一目标。

参考文献:

- [1]郭妍杉.油气行业碳捕集、利用与封存技术分析[J].测试技术学报, 2022, 36(01):86-92.
- [2]江文敏.化学吸收法捕集二氧化碳工艺的模拟及实验研究[D].浙江大学, 2015.
- [3]Rapid carbon mineralization for permanent disposal of anthropogenic carbon dioxide emissions;
- [4]胡永乐, 郝明强, 陈国利, 孙锐艳, 李实.中国CO₂驱油与埋存技术及实践[J].石油勘探与开发, 2019, 46(04):716-727.
- [5]匡冬琴, 李琦, 陈征澳, 刘兰翠.全球CCUS废弃井法规现状及其对中国的启示[J].天然气与石油, 2015, 33(04):37-41+9.