

二氧化碳收集利用与处置技术分析

周锡堂^{1,2,3}, 樊栓狮¹

(1. 中国科学院广州能源研究所水合物研究中心, 广东 广州 510640;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 茂名学院化工学院, 广东 茂名 525000)

摘要 化石燃料的燃烧是百余年来大气中二氧化碳(CO₂)浓度增加的主要原因。CO₂的收集和处置则是抑制这一趋势的有效途径。本文通过对现有收集利用和处置技术的分析, 认为火电厂是收集CO₂的重点考虑对象; CO₂用于三次采油和天然气回收在技术上和经济上比较可行; 蓄水层储气前景广阔值得研究; 深海处置有待进一步探索; CO₂用于置换开采天然气水合物也是很有前景的方案。

关键词 二氧化碳 收集 利用 处置 分析

1 前言

二氧化碳(CO₂)被称为温室气体。它像温室的玻璃, 允许阳光射入, 却不将热能反射回空中^[1], 造成全球变暖, 直接威胁人类的生存和发展。作为《联合国气候变化框架公约》的实施细则, 《京都议定书》旨在控制CO₂等温室气体排放量, 以图抑制全球气候变暖。于2005年2月16日正式生效的《京都议定书》对发达国家规定了CO₂排放的限额, 到2010年, 所有发达国家排放的CO₂等6种温室气体的数量, 要比1990年减少5.2%^[2]。既要积极发展经济, 又要完成议定书规定的减排任务, 这迫使人们不得不考虑如何收集和处置CO₂。

我国是发展中国家, 目前没有减排义务。但据预测^[3], 到2020年前后, 我国CO₂排放总量很可能

超过美国, 居世界第一位。虽然仍低于发达国家的人均CO₂排放量, 但已失去人均CO₂排放水平低的优势。在我国适当开展CO₂减、限排研究, 进行CO₂收集利用与处置的技术储备, 是非常必要的。

2 CO₂主要的人为排放源及其收集方法

CO₂来自生物活动及非生物过程。前者指生物的呼吸、发酵等生命过程, 后者包括火山喷发和燃料的燃烧等。在工业革命前, 人类也烧柴薪和化石燃料, 但用量较小, 所排出的CO₂被植物和海洋吸收了, 不会造成大气中CO₂浓度的明显上升。最近100多年来大气中CO₂浓度不断上升的首要原因, 是化石燃料的燃烧使排入大气的CO₂远远超过植物和海洋的吸收能力。表1为1973年和2003年全球化石燃料消耗与二氧化碳排放情况^[4]。

表1 1973年和2003年全球化石燃料消耗与二氧化碳排放情况

项目	燃料消耗油当量/Mt				CO ₂ 排放量/Mt			
	煤	石油	天然气	合计	煤	石油	天然气	合计
1973年	1496.4	2715.3	977.5	5189.2	5468.1	7943.7	2256.2	15668.0
2003年	2404.0	3570.3	2168.8	8143.1	9038.3	10074.6	4916.8	24029.7
增幅, %	60.7	31.5	121.9	56.9	65.3	26.8	118	36.2

从表1可以看出, 1973~2003年全球燃料消耗的增幅很大, 达56.9%, 其中尤以天然气用量增幅最大, 达121.9%; 同时由此引起的CO₂排放量的增幅也达到了36.2%。据预测, 这一增长趋势仍将持续相当长的一段时间。表2为2002年化石燃料在不同部门的使用情况^[4]。

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KGCX2-SW-309)。

作者简介: 周锡堂, 副教授, 硕士, 2003年毕业于华南理工大学, 博士研究生在读, 主要研究天然气水合物及化工分离, 曾发表研究论文10余篇。

表 2 2002 年化石燃料分部门使用情况

项目	工业	运输	其他 ^①	非能源	总油当量/Mt
煤	75.5	1.1	21.1	2.3	505
石油	20.1	57.2	16.5	6.2	3054
天然气	44.7	5.0	50.3	0	1153

注:①包括农业、商业、公共服务部门及居民生活和非专门用途。

从表 2 可以看出,化石燃料中以煤在工业上的用量比例最大,达到 75.5%;天然气次之,为 44.7%。这说明,CO₂ 的收集应集中考虑大型燃煤和燃气工厂。事实上,目前人们重点考虑的正是大型的燃煤和燃气发电厂 CO₂ 的收集。由于燃煤锅炉烟道气 CO₂ 体积含量仅为 18%~19%,燃气烟道气中 CO₂ 体积含量更低至 8.5%~10%^[5], 冷冻回收是根本不可行的, 因此目前较多考虑采用胺溶液吸收-解吸法进行回收。

表 3 几种二氧化碳利用和处置方法或方案

方案名称	CO ₂ 使用方式及目的	技术进展	关心的主要问题
三次采油 ^{[6][7]}	液态 CO ₂ , 稀释并压出原油	已进入实用阶段	CO ₂ 来源和输送成本
高效天然气回收 ^[8]	气态 CO ₂ , 压出气田余气	技术经济评价阶段	建井、CO ₂ 来源和输送
深藏煤层气回收	CO ₂ 压出深藏的煤层气	技术经济评价阶段	建井、CO ₂ 来源和输送
含盐蓄水层处置 ^[9]	液态 CO ₂ , 发生地球化学变化	工艺和环境研究中	水系环境影响不明
深海海底处置 ^[10]	液态 CO ₂ , 为 CO ₂ 水合物包裹	生态环境效应评价	深海生态影响不明
水合物置换开采 ^[11]	CO ₂ 置换天然气水合物中甲烷	研究起始阶段	如何使置换速率加大

3.1 CO₂ 处置的技术和经济性分析

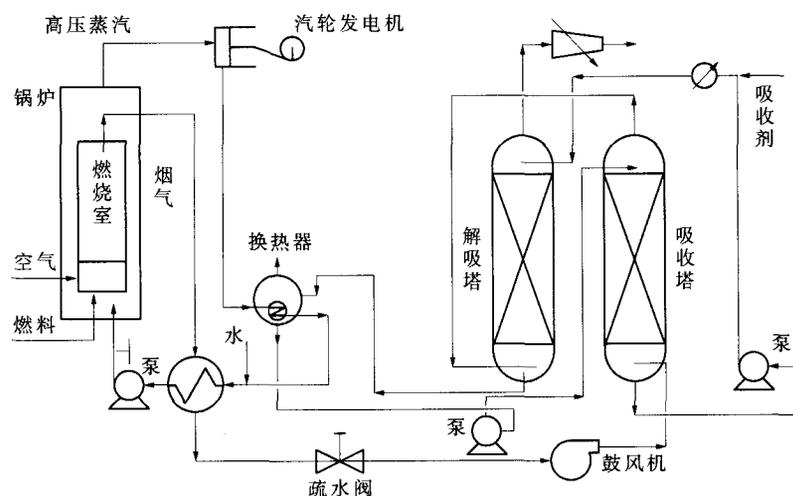
将 CO₂ 用于三次采油的商业化实践始于 20 世纪 70 年代。当时的出发点是,在一定的压力下渗入含油多孔岩石中的 CO₂ 将其中的原油置换出来,同时 CO₂ 与原油混合,可以降低后者的粘度,这些都有利于石油开采。回收原油的成本与购买所需 CO₂ 的成本有非常密切的关系,因此在当时的设计中,人们用尽可能少的 CO₂ 来生产每一桶原油。当然,现在的目标是产出原油的同时处置温室气体 CO₂, 人们希望每产出一桶原油能尽可能多地消耗 CO₂。这是两个不同的概念。大批量的 CO₂ 首先来自化石燃料的燃烧,特别是燃煤电厂。在加拿大的西部^[6]、美国的得克萨斯州和科罗拉多州^[7],人们正在进行实验,即将燃煤电厂发电、CO₂ 分离和处置、原油三次开采结合起来。具体过程如图 1 所示,燃煤锅炉发生的高压蒸汽用来发电,烟道气中的 CO₂ 用吸收剂吸收下来,发电后的低压蒸汽导入吸收剂再生塔的再沸器,冷凝水经补充后回锅炉,再生后的吸收剂去吸收塔,CO₂ 被压缩并打往油井以采出原油。

3 现有 CO₂ 的主要利用和处置方法

CO₂ 在化工、饮料、消防和洗涤业有着较为广泛的用途,但用于这些方面的 CO₂ 过不了多久即进入大气,无助于大气中 CO₂ 的减少。这里所说的处置是指将 CO₂ 以特定的地质环境为储存空间,使之在 100 年以致更长的时间里不至于返回大气中。之所以要求能储存 100 年以上,是考虑到在未来的 100 年里,人类仍将以化石燃料作为主要的能源;只有当化石燃料消耗殆尽或人类开发出了在成本上足以与化石燃料媲美的新能源,人为的 CO₂ 排放才有可能大幅减少,到那时也就不再担心某些被储存的 CO₂ 返回大气中。数十年来,人们提出和开发出了多种 CO₂ 的利用和处置方法,表 3 列出了其中较为重要的几种方法及其基本情况。

这样可以省去低压蒸汽冷凝器和再沸器的加热蒸汽,充分利用了燃煤产生的热量,并且使企业的经济效益与社会所关心的环境问题相协调。这里需要考虑两点:一是大型燃煤电厂与油井处于同一地区,CO₂ 输送距离较近对工程的经济效益有好处;二是为了实现京都议定书的目标,多数发达国家将采取 CO₂ 排放许可制,就会出现 CO₂ 排放许可市场,即回收和处置 CO₂ 的企业将得到经济上的补偿,而超量排放 CO₂ 的企业将被征收排放税。

与分离燃煤电厂的 CO₂ 相比较,由于烟气中的 CO₂ 含量更低,从燃气电厂分离 CO₂ 的成本要高一些。然而随着 CO₂ 技术的进步,CO₂ 的回收成本有可能从最初的 50 美元/t 左右降至 20 美元/t 左右^[7],如果考虑到近年来油气价格上涨,以及因减排 CO₂ 获得的补偿,燃气电厂同样值得做这种考虑。挪威北海近岸的燃气电厂不仅将燃烧排放的 CO₂ 加以处理,对于与天然气共生并一同采出的 CO₂ 也加以处理,最后进行深海处置。这与该国自 1991 年开始执行的所谓 CO₂ 排放税环保法规^[12]不无关系。

图1 火力发电 CO₂ 吸收法回收联合工艺示意图

与三次采油相比,利用 CO₂ 回收天然气,经济效益稍微差一些^[8]。主要原因是同样的 CO₂,前者能回收更多的能量。但是当我们的眼光放在 CO₂ 的处置,则情况便不同了。以得克萨斯州为例,这里气田的 CO₂ 处置容量是油田的 10 倍以上。从长远来讲,这是非常重要的优势。因为估计在未来的 100 年,化石燃料仍将大量使用,要保持大气中 CO₂ 的浓度稳中有降,地下处置是惟一比较现实的方案。植物固碳和海洋吸收都赶不上 CO₂ 排放量的增加。随着《京都议定书》所确定目标的临近,以及燃料价格的上扬,CO₂ 用于回收天然气的方案必将越来越有吸引力,相关的技术开发必将加快步伐。

天然气水合物在地球上的储量很大,保守估计也在传统化石燃料含碳量的 2 倍以上,被誉为 21 世纪的新能源。利用 CO₂ 置换开采天然气水合物中的甲烷^[11],是一个极具吸引力的设想。由于天然气水合物蕴藏于永久冻土带或数百米以下的深海中,远离能源消费区,如果能就地燃烧发电,只需将电力外送;CO₂ 取代原甲烷的位置固定在地下,既不增加大气中的 CO₂,又保证了采“空”区地层的安全,显然是一种值得开发的技术。

CO₂ 的含水层处置和深海处置,可以说是一种纯粹的环保行为。从技术的角度来说,这一处置方法的可行性已经在挪威北海的 Sleipner 气田得到了证实,目前这里每年有 109kg CO₂ 注入 800m 以下的含盐蓄水层中^[13]。在发达国家,随着 CO₂ 排放许可市场的出现,具备处置条件的地区将从这一环保事业中获益。尤其是,如果能与能源回收合理地结

合起来,其经济效益将更加明显。

3.2 CO₂ 处置的环境和安全性分析

任何一项新技术的出现都会伴随着一定的风险。核技术和生物技术使能源和医学等领域发生了革命性的变化,但掌握不好有可能给人类造成灾难,甚至可能成为歹徒们的恐怖工具,然而人类并没有因此而放弃这些技术。CO₂ 处置技术的潜在危害主要有两个方面:一是可能增大接纳水体的酸度,打破原有的地球化学和生态平衡;二是一旦发生大规模地层运动,大量 CO₂ 的逸出将给附近地区造成毁灭性的灾难。正因为如此,科学家们就 CO₂ 处置技术的潜在危害正在进行多方面的研究。

一般认为,CO₂ 用于油气的回收是相当安全的。毕竟所处的地质构造经历了成千上万年,而蕴藏于其中的石油和天然气并没有泄漏出来。人们对于地下含水层和深海处置法仍然有较多的疑虑。环保人士认为,CO₂ 是一种弱酸性气体,可使水体的 pH 值下降,这势必会在一定程度上打破原有的生态平衡。为了得到第一手资料,一个国际合作小组在美国的蒙特里湾(Monterey Bay)进行了实验^[14],发现在 1km 以内的浅水区,外层包着薄薄水合物膜的液态 CO₂ 密度小于海水,因而将上浮并在此过程中溶解在海水中,这确实将使海水的 pH 值有所下降。然而当处置于 3km 以下的海水中,环境压力大且温度更低,一方面液态 CO₂ 能更快地形成其水合物,该水合物密度大于海水的密度;另一方面在这样的条件下,液态 CO₂ 的密度也明显大于海水的密度^[15],因而 CO₂ 能稳定地存在于海底,由于其溶解而造成

的 pH 变化不大。但这一方案能否付诸实施, 还有待进一步研究。

地下蓄水层在地球上分布广, 其储藏容量远大于油气层。注入蓄水层的 CO₂ 首先溶于水, 将与该体系中的若干成分发生地球化学作用并最终沉降下来, 但这是一个漫长的过程, 而在冻土层下的蓄水层中会形成 CO₂ 水合物^[6]。前者对溶解了 CO₂ 的酸性水是一种中和, 后者也起着固化 CO₂ 并防止其外泄的作用, 而如果以超临界 CO₂ 形式储藏, 则同样的蓄水层将能容纳十几倍的 CO₂。由此可以看出, 蓄水层处置有望成为未来的 CO₂ 处置方法。

用 CO₂ 置换开采天然气水合物, 有助于未来天然气采空区的安全。目前, 日本、美国和加拿大等的相关研究机构及本中心都在进行这一技术的开发。如果在提高交换速率上有重大突破, 其前景是十分诱人的。

4 结论

自工业革命以来, 由于化石燃料的大量使用, 大气中的 CO₂ 大幅增加, 温室效应已越来越明显, 因此在还没有能大规模替代化石燃料的情况下, CO₂ 的收集和处置成了当前减缓温室效应的首选办法。CO₂ 的处置主要由吸收-脱吸分离、压缩和输送、注入等几个步骤组成。

大型电厂, 尤其是燃煤电厂是收集 CO₂ 的首选。如果所考虑的电厂临近即将枯竭的油田或气田, CO₂ 可以用来回收石油和天然气, 既能回收资源又完成了 CO₂ 处置, 况且油气田具备安全储存 CO₂ 的水文地质条件。这一方案的关键是如何将发电、CO₂ 收集和油气回收协同优化, 以期产生最大的经济和社会效益。

地下蓄水层则具有比油、气田大得多的容量, 将足以埋藏今后上百年产生的 CO₂, 因此, 加强对蓄水层处置 CO₂ 的可行性研究, 从长远来看是非常有价值的。深海处置是沿海(岸)CO₂ 储存的可能方案。从现有实验结果来看, 在深达数千米的海底储藏 CO₂ 是基本可行的, 但还需对海底水流、地温差及可能的生态效应做进一步的研究。

参考文献:

1 费维扬, 艾宁, 陈健. 温室气体 CO₂ 的捕集和分离-分离技术面临的挑战与机遇. 化工进展, 2005, 24(1): 1~3

- 2 Sujata Gupta, P M Bhandari. An effective allocation criterion for CO₂ emissions. *Energy Policy*, 1999, 27: 727~736
- 3 Zhang Zhongxiang. Can China afford to commit itself an emissions cap? An economic and political analysis. *Energy Economics*, 2000, 22: 587~614
- 4 Key World Statistics. International Energy Agency, Paris, 2004
- 5 谭东. 二氧化碳的分离纯化方法. 广西化工, 1995, 24(2): 22~23
- 6 F Mourits, M Wilson, L Ward. New Feasibility Study of Carbon Dioxide Production From Coal-fired Power Plant for Enhanced Oil Recovery: A Canadian Perspective. *Energy Conversion and Management*. 1996, 37: 1129~1134
- 7 P D Bergman, E M Winter, Chert Zhongying. Disposal of Power Plant CO₂ in Depleted Oil and Gas Reservoirs in Texas. *Energy Conversion and Management*. 1997, 38: 211~216
- 8 C M Oldenburg, S H Stevens, S M Benson. Economic feasibility of carbon sequestration with enhanced gas recovery (CSEGR). *Energy*, 2004, 29: 1413~1422
- 9 S Bachu, J J Adams. Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO₂ in solution. *Energy Conversion and Management*. 2003, 44: 3151~3175
- 10 C N Murray, L Visintini, G Bidoglio, B Henry. Permanent Storage of Carbon Dioxide in the Marine Environment: the Solid CO₂ Penetrator. *Energy Conversion and Management*, 1996, 37: 1067~1072
- 11 S Nakano, K Yamamoto, K Ohgaki. Natural Gas Exploitation by Carbon Dioxide from Gas Hydrate Fields-High-Pressure Phase Equilibrium for an Ethane Hydrate System. *Proc Instn Mech Engrs*, 1998, 212: 159~163.
- 12 M C Grimston, V Karakoussis, R Fouquet, et al. The European and global potential of carbon dioxide sequestration in tackling climate change. *Climate Policy*, 2001, 1: 155~171
- 13 Satoshi Someya, Shigeru Bando, Chen Baixin. Measurement of CO₂ solubility in pure water and the pressure effect on it in the presence of clathrate hydrate. *International Journal Heat and Mass Transfer*, 2005: 1~5
- 14 P G Brewer, G E Friederich, E T Peltzer, et al. Direct Experiments on the Ocean Disposal of Fossil Fuel CO₂. *Science*, 1999, 284: 943~945.
- 15 H Teng, A Yamasaki, Y Shindo. Influence of disposal depth on the size of CO₂. *Energy Conversion and Management*, 1997, 38: 325~329
- 16 Hitoshi Koide, Manabu Takahashi, Hitoshi Tsukamoto. Self-trapping Mechanisms of Carbon Dioxide in the Aquifer Disposal. *Energy Conversion and Management*, 1995, 36: 505~508

(编辑 任应录)

Analysis of Capture and Disposal Technologies of Carbon Dioxide

Zhou Xitang^{1,2,3}, Fan Shuanshi¹

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, CAS, Guangdong Guangzhou 510640;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049;

3. School of Chemical Engineering, Maoming University, Guangdong Maoming 525000)

[Abstract] The burning of fossil fuel is the primary cause to have the concentration of carbon dioxide(CO₂) in atmosphere increased during the past more than a hundred of years, and the capture and disposal of CO₂ is an effective method to control its rising tendency. By analysis of the current capture and disposal technologies of CO₂, it is concluded that firepower plants are the key targets to capture CO₂. The paper also puts forth that tertiary oil recovery and natural gas recovery with CO₂ are feasible both technologically and economically; storage of CO₂ in saline aquifer is a method of nice foreground and deserves to be researched; disposal of CO₂ in deep seafloor will be further investigated; and displacement of gas hydrate with CO₂ is a tempting programme also.

[Keywords] carbon dioxide; capture; utilization; disposal; analysis

· 行业动态 ·

国土资源部考虑逐步放开石油天然气上游市场

国土资源部油气资源战略研究中心副主任车长波在10月6日由中国石油大学(北京)举办的首届中国能源战略国际论坛上表示,国土资源部正在考虑在坚持以三大国有石油公司为主体的原则下,对不论何种所有制的中小石油公司开放中小盆地勘探市场,有条件地发展上游中小石油公司。车长波表示,中国石油天然气上游市场化的近期目标是在3~5年内开展探矿权招投标试点,减少对探矿权的直接授予,远期目标将在5~10年内完全采用招投标制度,从而建立石油天然气上游领域有序的竞争市场。改革初期将坚持许可证授予与招投标相结合。目前,中国油气探矿权和采矿权实行许可证授予制度,授予对象为三大石油公司及延长油矿。车长波建议,上游市场化改革仍将以三大国有石油公司为主体,国有石油公司的油气储量、产量分别占全国总量的85%以上。同时允许具备资质的各种所有制性质的企业依法取得油气资源的探矿权、采矿权,成为三大国有石油公司以外的中小石油公司。

上游市场化改革还将解决与中石油、中石化协议等方式建立的各种小石油公司的矿业权资质问题。符合资质要求的小石油公司,将依法办理矿业权流转。

车长波认为,上游市场化先要解决现有法规关于勘探开发油气资源必须是国务院批准的石油公司或必须得到国务院批准同意的限定。车长波建议,由国务院批准特大型石油公司,而中小石油公司由国务院有关部门审批,并报国务院备案。车长波表示,对于想进入上游领域的中小石油公司,在获得许可证之前还必须通过对其资本金和技术专业队伍的审查。车长波表示,上游市场化准入的范围是空白、拟招投标区块和流转的矿权。据国土资源部的数据显示,目前全国陆、海总的沉积盆地面积约550×10⁴~600×10⁴km²,三大国有石油公司及延长油矿已经登记了438×10⁴km²。

车长波表示,上游市场化准入的对象是取得油气勘查资质条件的公司或法人,包括各种所有制性质的资本;国有石油公司各油田衍生的中小石油公司,以及以资本投资方式与国有石油公司开展合作经营的企业。车长波说,上游市场化改革鼓励并允许具有资质的石油公司和法人之间开展油气两权流转交易。