

火驱地面尾气处理工艺进展*

陈 锐 邢晓凯

(中国石油大学(北京)城市油气输配技术北京市重点实验室,油气管道输送安全国家工程实验室)

摘 要 调研常规尾气处理工艺的研究现状、现场应用情况及发展趋势,对比分析尾气焚烧、硫回收、CO₂捕集以及酸气回注等尾气处理工艺技术的优缺点,提出在火驱开采尾气处理时,应结合其尾气量大、酸气含量高的特性,综合考虑经济效益和社会效益,因地制宜地选择适用工艺。

关键词 火驱;尾气处理;尾气焚烧;硫回收;CO₂捕集;酸气回注

中图分类号:TE992.1 文献标识码:A 文章编号:1005-3158(2013)06-0071-05

0 引 言

火烧油层(In-situ Combustion)是油层本身产生热的一种热力采油方法,具有提高采收率和原油改质等优点,多应用于稠油开采^[1]。该技术的关键在于维持地层内部燃烧,为此必须注入大量空气以提供足够的氧源。燃烧过程产生大量尾气,其中酸气(CO₂和H₂S)含量较高,直接放空将严重污染环境,而且浪费了尾气中的部分资源,尾气处理一直是火驱地面工程的一个技术难点。

1 尾气处理工艺

火驱开采工艺起步较晚,迄今仍处于探索阶段,因此专门针对火驱尾气处理工艺的研究很少,其处理工艺主要来自对传统工艺的借鉴。常见的尾气处理工艺有尾气焚烧、硫回收、CO₂捕集以及酸气回注等。

1.1 尾气焚烧

尾气焚烧处理是油气开采及加工处理过程中常见的尾气处理方式。目前常用的有两种燃烧方式:火炬燃烧和焚烧炉焚烧。

1.1.1 火炬燃烧

火炬燃烧常用于尾气排放量大,尾气中含有部分燃料气,各组分难以分离回收或回收不经济的情况。燃烧时多采用高架火炬系统或地面火炬系统,二者主要性能对比见表1^[2]。

通过比较可以看出地面火炬与高架火炬相比更具优越性。随着工艺的进步,火炬燃烧器也不断革新。如美国Kaldair公司研发了封闭式地面火炬,实

现无光污染、低热辐射及低噪声燃烧。John Zink公司发明了一种部分预混合式火炬燃烧器,大大提高了燃烧效率,使火炬燃烧更先进、高效、安全。

表1 高架火炬与地面火炬系统性能对比

指标	高架火炬	地面火炬
噪声/dB(A)	>90	<70
燃烧效果	难以充分燃烧	充分燃烧
处理能力	处理量大	相对较小
仪表控制	简单	复杂
建设占地	大	小

1.1.2 焚烧炉焚烧

焚烧炉焚烧具有占地面积小、运行费用低、循环利用程度高的优点。焚烧炉的设计参数取决于焚烧温度、停留时间、空气需求量三方面。炉衬材料的选择取决于焚烧时炉膛的温度以及气体的腐蚀性强度。

目前焚烧炉的发展趋于经济、环保,燃烧过程追求无光、无烟、无味、高效。焚烧模式逐渐由热焚烧向催化焚烧过渡,即在催化剂的作用下,在更低燃烧温度下将H₂S气体转化为SO₂,提高焚烧效率,大幅度降低能耗和操作费用。

陈宇清等^[3]介绍了用氧化铁作催化剂的催化焚烧工艺,焚烧温度为290℃;于庆瑞等^[4]提出了用活性炭作催化剂的工艺,催化焚烧温度为250℃,并公开了设备图;李凌波等^[5]提出了FCI-xx催化剂并通过添加一种活性金属得到其延伸物FCI-01,催化焚烧温度为320℃,催化效率能达到99.9%,并设计实验

* 基金项目:“十二五”国家科技重大专项(2011ZX05016-004)和“辽河油田原油千万吨持续稳产关键技术研究项目”联合资助。

陈锐,中国石油大学(北京)在读硕士,研究方向:油气集输及地面工程。通信地址:北京市昌平区府学路18号中国石油大学(北京)机械与储运工程学院,102249

给予论证。国外尾气催化焚烧技术较为成熟,新型催化焚烧催化剂不断被研制出,并逐步实现了商品化,主要有壳牌公司的 CRITERION-099、S-099 及 S-599 催化剂、法国罗纳普朗克公司的 CT-739、CT-749 催化剂、恩格哈德公司的 CI-739 催化剂、法国石油研究院的 RS-103、RS-105 催化剂等。

焚烧处理尾气的方式具有工艺简单、操作方便等优点,但也有尾气利用率低、处理效果不好、对环境仍有污染等弊端。目前尾气处理一般不采用单一的焚烧方式,而是与其他工艺组合,如与硫回收技术组合,使尾气净化度更深。

1.2 硫回收

该工艺是将尾气中的 H_2S 等含硫气体转化为硫单质加以回收,回收硫磺后的尾气直接放空或者焚烧后放空。由于环境保护的要求日益严格,世界各国都非常重视硫磺回收技术的开发和应用^[6]。

自 20 世纪 30 年代 Claus 法实现工业化后硫磺回收工艺得到迅速发展。目前硫回收工艺主要朝着两方面发展:一是改进硫回收工艺本身以提高硫回收率和装置能效,其中以富氧硫回收法、低温 Claus 法为代表;二是发展硫回收后的尾气处理技术,进一步提高回收率,如还原吸收法和催化氧化法。

1.2.1 富氧硫回收法

该工艺在 Claus 硫回收技术上改进,分为低浓度、中等浓度、高浓度富氧三种。改进后工艺增设富氧单元,大大提高了装置的处理量,并降低装置能耗,提高硫回收率。较著名的有美国公司开发的 COPE 工艺^[7],英国 BOC 公司和美国 Parsons 公司共同开发的 SURE 工艺,德国 Messer 公司开发的 PS 工艺等。

1.2.2 低温 Claus 法

该工艺是在常规 Claus 后加一个低温 Claus 反应器,使反应在硫磺露点温度下反应^[8]。根据与

Claus 装置的关系,回收工艺可以分为“独立型”(如 Sulfreen 工艺、Clauspol 工艺等)与“组合型”(如 Clinsulf-SDP 工艺、CBA 工艺、MCRC 工艺等)两大类^[9]。低温 Claus 工艺已经能够满足对硫收率的要求,但简单的工艺和操作、降低投入、扩展应用范围仍是硫回收工业发展的趋势^[10]。

1.2.3 还原吸收法

还原吸收法是用 H_2 和 CO 等还原气体在加氢催化剂反应器中将各种形态的硫还原成 H_2S ,再返回到硫回收装置。这种方法可以使总硫回收率达到 99.5% 以上。70 年代 Shell 公司开发了 SCOT 硫磺回收尾气处理工艺后便得到快速推广。在追求更高硫回收率和降低投资及操作费用的驱动下,新工艺不断涌现。具有代表性的有荷兰 Comprimo 公司开发的 Super-SCOT 工艺,荷兰 STORK 公司开发的串级 SCOT 工艺和 LS-SCOT 工艺^[11]。

1.2.4 催化氧化法

该工艺是在传统 Claus 硫回收工艺基础上发展的,在装有高效催化剂的反应器中将 H_2S 直接氧化成硫单质。其相关工艺有 Seleclor、BSR/Hi-Activity Claus、Modop、Superclaus 和 Clinsulf-DO 等工艺。其中最具代表性的是 Superclaus 工艺,它在常规 Claus 工艺后添加一个选择性催化氧化反应器,使得总硫回收率达到 99.4% 以上。

1.2.5 硫回收工艺对比

5 种代表性硫回收工艺对比见表 2。在选择硫回收工艺时应考虑装置规模、投资、硫回收率的期望值等诸多因素,同时结合装置周围的环境。MCRC、Superclaus 工艺具有较好的技术经济性,且不需要尾气净化装置,广受企业的青睐。Claus+SCOT 和 Claus+RAR 工艺净化程度好,投资高,适合在人口密集区建设^[9]。

表 2 硫回收工艺对比

工艺类型	硫总回收率/ %	相对投资/ %	占地 面积	净化度(总硫化物)/ (1×10^{-6} mg/m ³)	流程	工艺特点
Claus(二级)	0~98	100	小	>1 500	简单	适用于小型装置,工艺连续
MCRC	98~99.5	100~125	较小	<1 500	较复杂	适用于大中型装置,工艺连续
Claus+SCOT	≥99.8	180~200	较大	<300	复杂	适用于中型装置,人口密集区建设
Superclaus	99~99.5	105~120	较小	<1 500	较复杂	适用于大中型,需装高效催化剂
Claus+RAR	≥99.8	180~200	大	<300	复杂	适用于中型装置

1.3 CO₂ 捕集

该尾气处理的方式适用于尾气中 CO₂ 气体含量较高的情况。常见的捕集方式有吸附法、胺吸收法、离子液吸收法、膜分离法和膜基吸收法等。

1.3.1 吸附法

吸附法的原理是利用固态吸附剂对原料混合气中 CO₂ 的选择性、可逆吸附作用来分离回收 CO₂。根据吸附和解吸温度,固体吸附法可以分为低温(< 200℃)、中温(200 ~ 400℃)和高温(> 400℃)三类^[12]。其中低温吸附法常用的吸附剂有活性炭、天然沸石、碱金属碳酸盐;中温吸附法常用的吸附剂包括分子筛、硅胶;高温吸附法常用的吸附剂包括氧化钙、活性氧化铝。吸附法的主要优点是工艺过程简单、能耗低、适应能力强,缺点是吸附容量有限,需要大量的吸附剂,吸附解吸频繁,自动化程度要求较高。目前吸附法的研究方向为开发能在有水蒸气环境下吸附 CO₂ 气体的吸附剂,以及开发能生产更高纯度 CO₂ 的吸附/脱附方法。

1.3.2 胺吸收法

胺化合物吸收法主要有热钾碱法(苯菲尔法、砷碱法及空间位阻法等)和烷基醇胺法(MEA法、DEA法、MDEA法等)。胺吸收法优点是操作简单、吸收量大,缺点是吸收剂再生成本高、二次污染和回收能耗大。目前吸收剂的研究朝着同时满足高吸收率和高吸收负荷、低能耗、低腐蚀性方向发展,如改良的 MEA法和活化 MDEA法。同时混合吸收剂的研究开发也成为热点。

1.3.3 离子液体循环吸收法

与传统的有机溶剂相比,离子液体循环吸收法具有蒸气压低、可循环利用、对 CO₂ 吸收负荷高、热稳定性好等优点。Blanchard等^[13]发现在较高压力下 CO₂ 可大量溶解在离子溶液中;Anthony等^[14]对多种离子液体的物理特性和 CO₂ 吸收机理进行研究,进一步论证了离子溶液吸收 CO₂ 的优越性;Bates等^[15]首次合成了阳离子含氨基的功能化离子液体;吴永良等^[16]合成了一种含氨基的离子液体,表征了其 CO₂ 的吸收特性。

1.3.4 膜分离法

该方法是根据薄膜对原料气各组分气体渗透率差异的原理进行气体的选择性分离。按照膜材料的不同,主要分为聚合体膜、无机膜等^[17]。聚合体膜具有易装配、单位面积过滤面积大、投资低的优点,但不能在高温和腐蚀环境中工作。无机膜按结构可分为

多孔膜和致密膜。多孔膜分离机理为表面扩散,毛细浓缩,分子筛作用;致密膜分离机理为气体分子首先被吸附到膜表面,在膜中进行分子扩散,到膜的另外一端发生气体解析。无机膜能耐高温和腐蚀,但体积大,装配困难。膜分离法被认为是最具潜力的脱碳方法,但目前很难解决低压下 CO₂ 气体的分离以及膜的降解问题,解决这些问题仍是今后膜分离发展的重点。

1.3.5 膜基吸收法

膜基吸收法是膜接触器与溶液吸收气体技术相结合的新型气体分离技术^[18]。具有相对稳定的传质界面,较高的比表面积和传质效率,并且操作稳定,装置体积小、耗能低。

De Montigny等^[19]通过实验对比了膜接触器与吸收塔在相同吸收剂溶液下对 CO₂ 气体的吸收性能,结果证明:前者的总传质系数约为后者的4倍;Wang R等^[20]通过研究3种有机胺溶液吸收 CO₂ 气体的过程,建立了传质数学模型;陆建刚等^[21]通过进行膜基气体吸收过程中不同活化剂的性能比较实验,证明了活化剂的活化作用是影响传质的关键因素。目前膜基吸收法的研究工作主要集中在膜材料的开发、高性能溶液吸收剂的开发和传质模型的建立等方面。

1.4 酸气回注

酸气回注是指将从石油天然气工业或其他大型排放源中捕集的酸气(主要为 CO₂ 和 H₂S)通过井孔增压注入到非作业或者非经济地层中(如枯竭油气藏)封存。该工艺适合处理酸气含量较高的尾气。

1.4.1 研究现状

1988年加拿大 Alberta 油田首次运用该工艺处理来自天然气净化尾气中的酸气。截至2003年加拿大西部已建成48个酸气回注点,累计注酸气量超过4.5 Mt,并且以每年超过1 Mt的注气速度增加^[22]。自尾气排放贸易在各国实行后,酸气回注受到了世界范围的关注,尤其被应用于酸性油气藏的开采,如里海北部盆地油气田和中东的一些油气田,同时在硫磺市场饱和或萧条时这种工艺还可以避免硫磺的积压。

Longworth等^[23]从工程设计、经济性、环境风险等角度对里海北部盆地油气田酸气回注工艺进行综合评价后认为,酸气回注工艺是同时提高采收率、降低环境污染的最佳选择。Sikora等^[24]通过对加拿大阿尔伯达省某油田酸气回注项目经济性分析后认为,将酸气注入地层比硫磺回收处理尾气更有效,更经济,并且还能减少公众对酸气排放和燃烧的关注。国

内刘学浩等^[25]将酸气回注工艺与硫回收工艺进行经济性对比,并在具体工况下给出酸气回注工艺的固定投资及操作费用的区间范围,从经济上论证了酸气回注在我国的可行性。

1.4.2 酸气的物性

酸气回注工艺设计首先要确定酸气物性,分析相图,确定其相平衡特性。图1为 H_2S 、 CO_2 不同组成下的酸气相包络线^[26],可知酸气温度不必降低到纯 CO_2 液化温度即可完全液化。

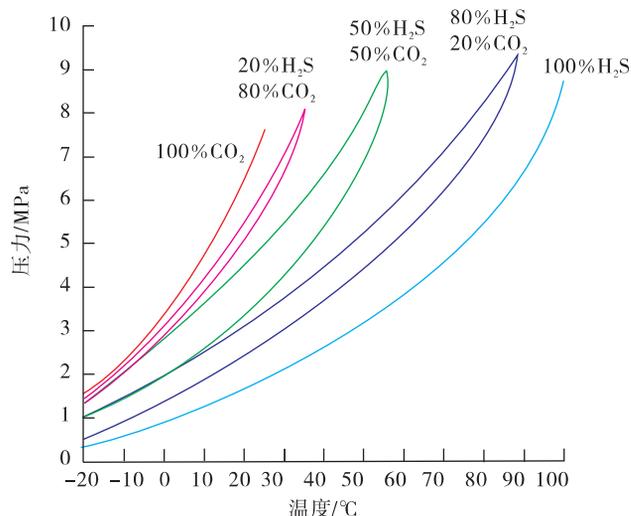


图1 不同组成下的酸气相包络线

1.4.3 回注选址

酸气回注工艺选址的原则是保证安全性与经济性,并且不能使注入的酸气窜入作业层。国外 Bachu 等^[27]经过研究认为,枯竭油气层、废弃矿场和含水层适合封存回注的酸气。其中枯竭油气层,由于各项参数已知,因此是最佳储存方式;含水层容易就近找到,可以节省一部分管输费用,但是注入深度大;而废弃矿藏的储量小,目前很少采用。

1.4.4 回注工艺流程

酸气回注工艺流程大致可以分为酸气脱水、增压、管输、注入四个部分。从重生塔贫胺溶液中解析出来的酸气一般携带5%~10%的游离水,因此在进入压缩机前要经过酸气脱水。在没有游离水存在时,纯 CO_2 气体形成水合物的温度约为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$,而纯 H_2S 的温度约为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。为防止注入过程中形成水合物,将整个注入过程温度维持在 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,增压过程采用多级压缩并设置级间冷却。国外管道输送酸气时多采用液相输送,即让管道中的酸气处于高密相区。酸气在管道输送过程中存在压力损失,由于井口节流,压力也有所下降,从井口注入经井筒进入储层中。

图2描述组成为20% H_2S 、80% CO_2 的酸气注入工艺的过程^[26-28]。为防止酸气泄漏和气窜,注入时井底压力不得超过注入区地层压力的90%。

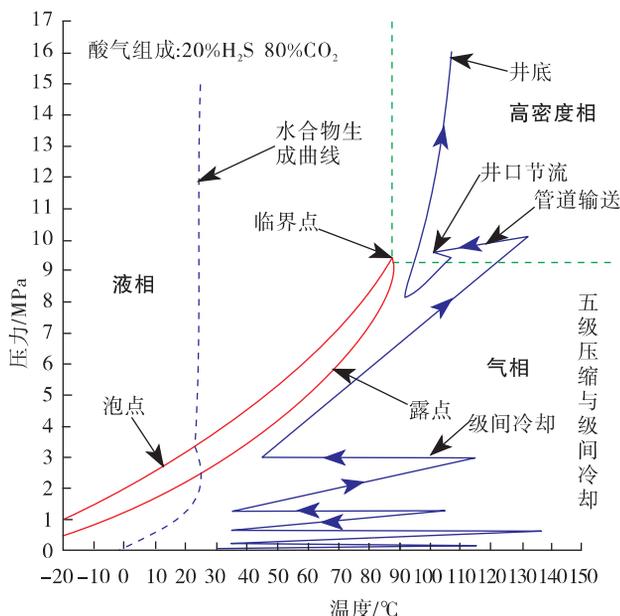


图2 酸气注入工艺过程

2 结论

◆ 火驱开采尾气量大,酸气含量相对较高,尾气组分与油藏性质有关,且在开采过程中有一定波动,因此尾气的处理应因地制宜,综合考虑经济效益和社会效益,确定处理工艺。

◆ 尾气焚烧工艺适用于尾气分离回收困难、有毒气体含量少、含有可燃气体的情况。该工艺常用于火驱开采早期,采出气较少时尾气的处理,与其他处理方式相比,具有操作简单、投资少的优点。目前环保要求日益严格,单一的尾气焚烧处理一般达不到排放标准,因此常与其他尾气处理方式组合使用。

◆ 硫回收工艺可以充分回收火驱尾气中的硫资源,适用于尾气中硫含量较高的情况,但是在开采初期酸气量很少时,该工艺不具有经济效益。

◆ CO_2 捕集工艺适合尾气中含有大量 CO_2 气体的情况。但是火驱开采产生的尾气中 CO_2 含量波动较大,并且含有一部分含硫气体,单独捕集尾气中的 CO_2 很难达到排放标准,并且经济性差,往往同其他尾气处理工艺配合使用,以达到尾气的深度处理。

◆ 酸气回注工艺将火驱开采尾气封存地层中,维持地层压力,最大限度降低酸气对环境的污染,具有很好的发展潜力,但目前国内尚有运输过程中的防腐等技术难点需要攻破。

参考文献

- [1] 张方礼. 火烧油层技术综述[J]. 特种油气藏, 2011, 18(6):1-4.
- [2] 陆林军. 大型石油化工装置火炬系统的设置[J]. 上海化工, 2006, 31(11):26-28.
- [3] 陈宇清. 含硫工业废气的催化灼烧研究[J]. 石油与天然气化工, 1987, 16(4):14-22.
- [4] 于庆瑞, 蒋晓原, 金松寿. 含硫有机废气焚烧催化剂及其制备方法[P]. 中国:CN1049299A, 1991.
- [5] 李凌波, 郭兵兵, 李勇, 等. 硫回收尾气催化焚烧催化剂的研制[J]. 石油炼制与化工, 2008, 39(5):6-11.
- [6] 温崇荣, 李洋. 天然气净化硫回收技术发展现状与展望[J]. 天然气工业, 2009, 29(3):95-97.
- [7] 乔卫领, 李捷, 叶茂昌, 等. 富氧克劳斯硫磺回收工艺应用探讨[J]. 石油与天然气化工, 2009, 38(2):132-136.
- [8] 曹士伟. 硫磺回收装置改富氧工艺技术浅谈[J]. 中小企业管理与科技(上旬刊), 2010(8):257.
- [9] 杨瑞华. 硫回收尾气处理工艺分析与选择[J]. 煤化工, 2012(4):14-16.
- [10] 蒲远洋, 诸林, 杜通林. 亚露点硫磺回收及尾气处理新进展[J]. 天然气与石油, 2006, 24(1):42-46.
- [11] 汪家铭, 林鸿伟. SCOT 硫回收尾气处理技术进展及应用[J]. 化肥设计, 2012, 50(4):7-11.
- [12] Wang Qiang, Luo Jizhong, Zhong Ziyi, et al. CO₂ Capture by Solid Adsorbents and Their Applications: Current Status and New Trends [J]. Energy Environ Sci, 2011, (4):42-55.
- [13] Blanchard L A, Hancu D. Green Processing Using Ionic Liquids and CO₂ [J]. Nature, 1999, 399:28-29.
- [14] Anthony J L, Aki S N V K, Maginn E J, et al. Feasibility of Using Ionic Liquids for Carbon Dioxide Capture[J]. International Journal of Environmental Technology and Management, 2004, 4(1):105-115.
- [15] Bates E D, Mayton R D. CO₂ Capture by A Task Specific Ionic Liquid [J]. J. Am. Chem. Soc, 2002, 124(6):926-927.
- [16] 吴永良, 焦真, 王冠楠, 等. 用于 CO₂ 吸收的离子液体的合成、表征及吸收性能[J]. 精细化工, 2007, 24(4):324-327.
- [17] 顾晓亮. 二氧化碳/甲烷混合气的膜分离性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2011.
- [18] Li Jingliang, Chen Binghuang. Review of CO₂ Absorption Using Chemical Solvents in Hollow Fiber Membrane Contactors [J]. Separation and Purification Technology, 2005, 41(2):109-122.
- [19] De Montigny D, Chakma A. Comparing the Absorption Performance of Packed Columns and Membrane Contactors[J]. Ind Eng Chem Res, 2005, 44(15):5726-5732.
- [20] Wang R, Li D F, Liang D T. Modeling of CO₂ Capture by Three Typical Amine Solutions in Hollow Fiber Membrane Contactors [J]. Chemical Engineering and Processing, 2004, 43(7):849-856.
- [21] 陆建刚, 郑有飞, 陈敏东, 等. 膜基气体吸收过程中活化剂的活化性能比较[J]. 过程工程学报, 2007, 7(1):39-43.
- [22] Carroll J J, Wang S, 汤林. 酸气回注-酸气处理的另一途径[J]. 天然气工业, 2009, 29(10):96-100.
- [23] Longworth H L, Dunn G C, Semchuck M. Underground Disposal of Acid Gas in Alberta, Canada: Regulatory Concerns and Case Histories [C]. SPE Gas Technology Symposium, 1996, 28:181-192.
- [24] Sikora R, Wong S, Wichert E, et al. Economic and Emission Accounting for Acid Gas Injection Projects An Example from KeySpan Brazeau River, Alberta, Canada [C]. Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Volume 1: Peer Reviewed Papers and Plenary Presentations, 2004:5-9.
- [25] 刘学浩, 李琦, 杜磊, 等. 高含硫气田酸气回注与硫回收经济性对比[J]. 天然气技术与经济, 2012, 6(4):55-59.
- [26] 陈锐, 张坤勋, 朱铭, 等. 酸气回注工艺及其技术优势分析[J]. 当代化工, 2013, 42(7):987-991.
- [27] Bachu S, Gunter W D. Overview of Acid-gas Injection Operations in Western Canada[R]. Alberta Energy and Utilities Board, Edmonton:2004.
- [28] 谌哲, 赵兴元, 李衡, 等. 酸气回注技术的发展与现状[J]. 石油与天然气化工, 2012, 40(6):610-613.

(收稿日期 2013-07-02)

(编辑 石津铭)

《国家适应气候变化战略》正式发布

《国家适应气候变化战略》(简称《战略》)11月18日在华沙气候大会上正式发布,这是中国第一部专门针对适应气候变化方面的战略规划。《战略》要求,将适应气候变化的要求纳入中国经济社会发展的全过程。到2020年,中国适应气候变化的主要目标是:适应能力显著增强,重点任务全面落实,适应区域格局基本形成。

(摘编自 中国环境报 2013-11-21)