



# 中国水泥行业CCS的 技术发展现状

天津水泥工业设计研究院

刘瑞芝

2012. 10



# 主要内容



时代背景



不同CO<sub>2</sub>分离提纯方法、经济性比较



水泥厂分离提纯CO<sub>2</sub>的主要技术路线



CO<sub>2</sub>资源化利用技术

## 一、时代背景

我国能源消耗和CO<sub>2</sub>排放量在逐年增长，预计**2020**年这个比例将增至**23.9%**，严重的气候和生态负面效应。

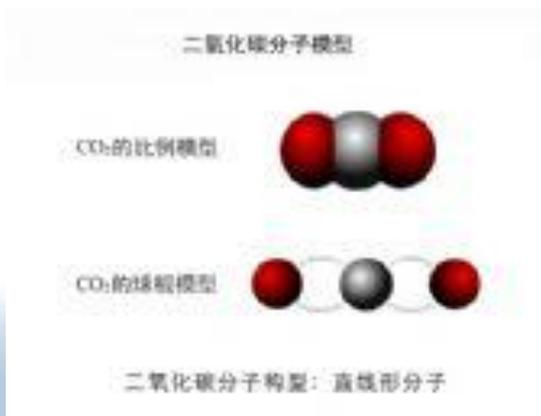
全球每年因燃烧化石燃料而排放的CO<sub>2</sub>达到**200**亿吨左右，由化石能源燃烧产生的CO<sub>2</sub>总量约占温室气体总量的**82%**。

对一个**5000t/d**的水泥厂，其CO<sub>2</sub>绝对排放量为每年**150**万吨，其中煅烧质排放CO<sub>2</sub>为每年**95**万吨，燃料燃烧排放CO<sub>2</sub>为每年**54**万吨，折合每吨熟料排放CO<sub>2</sub> **832**公斤，每吨水泥排放CO<sub>2</sub> **785**公斤。

大致预测出**2008- 2012**年中国水泥的总产量将达**71**亿多吨，其排放的**55**亿吨左右的CO<sub>2</sub>等温室气体也会对环境造成很大影响。



根据国际能源署（IEA）估计，如不果断采取行动，2050年与能源有关的二氧化碳（CO<sub>2</sub>）排放量将比2005年增加130%，而二氧化碳捕集和封存（CCS）是能够减少化石能源消耗大户二氧化碳排放的关键技术。按照IEA勾画的技术路线图，2050年全球CCS设施预计将捕集超过100亿吨CO<sub>2</sub>，而2010到2050年间累计封存量将在1450亿吨。为实现这一宏伟目标，到2050年需建成超过3000个CCS项目。





根据2009年11月25日国务院召开的常务会议决定，到2020年中国单位GDP二氧化碳排放比2005年下降40%-45%。为了达到这个目标，我们应当控制水泥窑中CO<sub>2</sub>的排放量。中国的水泥工业作为一个CO<sub>2</sub>排放大户，CO<sub>2</sub>减排潜力理应受到重视，水泥工业通过煅烧石灰石、燃烧煤等直接排放CO<sub>2</sub>等温室气体，它也通过消耗电力和其它物质间接排放温室气体。





假设我国GDP按照年均7.5%的速度增长，并基于我国目前的水泥生产情况，可大致预测出2008-2012年中国水泥的总产量将达71亿多吨。这不仅是对资源、能源的一个沉重的负担，如按照水泥工业现在的CO<sub>2</sub>排放水平，其排放的55亿吨左右的CO<sub>2</sub>等温室气体也会对环境造成很大影响。因此，如何对水泥厂废气中排放的CO<sub>2</sub>进行有效地分离捕捉并回收利用成为亟待解决的重中止重。

CO<sub>2</sub>



# 中国其他行业CCS发展情况

## 华能集团北京热电厂

该厂建成了国内首个燃煤电厂二氧化碳捕集处理系统，项目于**2007年12月26日**开工，**2008年7月15日**投入使用，占地面积近**500m<sup>2</sup>**，总投资**2800万**，设备利用率为**6000小时/年**，设计生产能力为**3000吨/年**。





# 单位：华能集团北京热电厂





单位：辽宁锦州六陆石化公司

气 源：制氢尾气

生产规模：3万吨

产品用途：食品级





单 位：嘉兴三江化工厂

气 源：环氧乙烷副产气

生产规模：3万吨

产品用途：食品级



# 华能集团上海石洞口电厂



该项目由西安热工研究院设计，于**09年7月份**开工，**年底建成**。预计年捕获二氧化碳量为**10万吨**，为**全球最大的燃煤电厂碳捕获项目**。

# 水泥行业CCS典范——蒙西集团

该公司与中科院**长春应用化学研究所**合作建成我国第一条规模化的二氧化碳聚合物生产线。

从水泥窑废气中提取**CO<sub>2</sub>**制成**食品级纯度**，作为原料用于全降解塑料的生产，年产量**3000吨**，为世界上投入运行最大的二氧化碳聚合物生产线。



## 第二部分 不同CO2分离提纯方法、原理、经济性比较

类别	原理	优点（特点）	缺点	成本
吸附精馏法	研制特殊配方的 <b>固体复合吸附剂</b> ，有针对性地 把二氧化碳中的 <b>硫化物、氮氧化物、含氧有机物、各类轻烃、碳化物和水</b> 等 <b>重组分杂质分步吸附除尽</b> ，解吸出来放入火炬烧掉杂质，不会污染空气；再利用 <b>热泵精馏技术</b> ，把氢气、甲烷、 <b>氮气、氧气</b> 等 <b>轻组分杂质分离除尽</b> ，使二氧化碳纯度达到 <b>99.996%</b> 上，作为产品使用。	<b>工艺流程简单</b> ，操作方便，条件缓和； <b>能耗</b> 比其他方法低60%，生产成本降低62%左右，二氧化碳回收率大于90%， <b>产品纯度超过国家食品级标准。产品利润高</b>	1、常温下吸附，中压低温下精馏 2、适用于石油、化工、酿酒等产业等CO2浓度为80-90%的行业。	生产成本： 80-230元/吨
化学吸收法	又叫化学溶剂吸收法，溶剂为醇胺及氨气（或氨水），一级醇胺（如MEA）、二级醇胺（如DEA、DIPA）及三级醇胺（如MDEA），吸收CO2后生成稳定的胺基甲酸盐，然后再通过加热方法解析出CO2。	MDEA <b>热稳定性好，不易降解，溶剂挥发性小，溶液对碳钢设备腐蚀性弱</b> 。该工艺成熟，操作简便，对工人的素质要求相对较低。 <b>优选</b>	如溶剂选取不当，吸收CO2后生成稳定的胺基甲酸盐， <b>反应热大</b> ，加热再生较困难， <b>蒸汽消耗较高</b>	生产成本： 300-400元/吨
膜分离法	膜分离法是利用某些聚合材料制成的薄膜对不同气体的 <b>渗透率</b> 的不同来分离气体的。膜分离的驱动力是压差，当膜两边存在压差时，渗透率高的气体组分以很高的速率透过薄膜形成渗透气流，渗透率低的气体则绝大部分在薄膜进气侧形成残留气流，两股气流分别引出从而达到分离的目的	膜分离 <b>装置简单，投资费用比溶剂吸收法低</b>	适用于从天然气和石油开采中去除CO2； <b>耐热性低，150℃是上限</b> ；难以得到高纯度的CO2	

## 水泥行业与其它行业CO<sub>2</sub>浓度比较

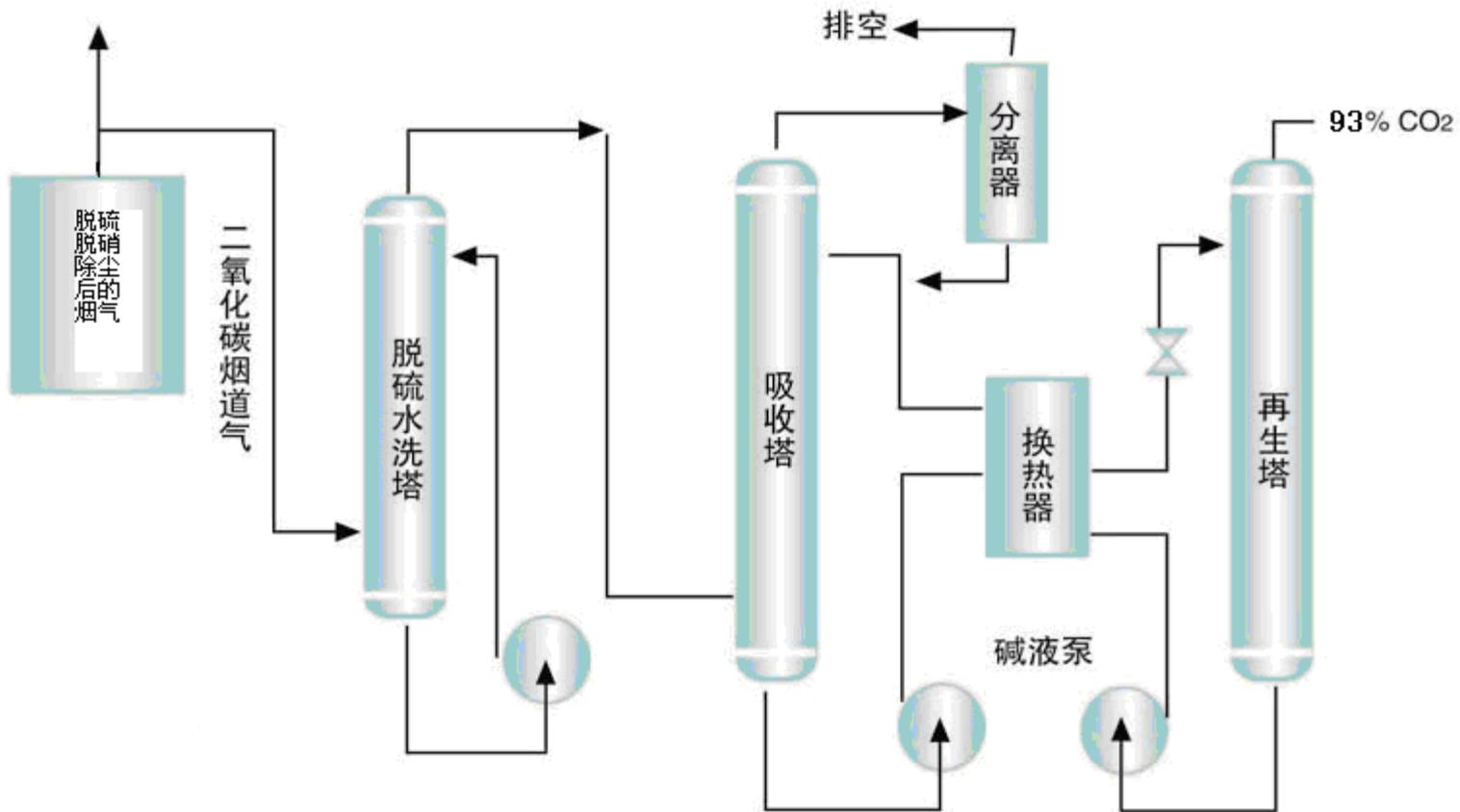
二氧化碳工业气源	CO <sub>2</sub> 含量 (%)	回收方法
电厂锅炉、水泥厂、炼钢厂烟道气	10~18	化学吸收法
石灰窑、镁砂窑、变换气、硼砂碳解尾气	20~40	溶剂吸收法
油田气、粮食发酵气	70~95	吸附精馏法
制氢、合成氨脱碳、环氧乙烷副产气	85~95	吸附精馏法

# 第三部分 水泥厂分离提纯CO<sub>2</sub>的技术路线

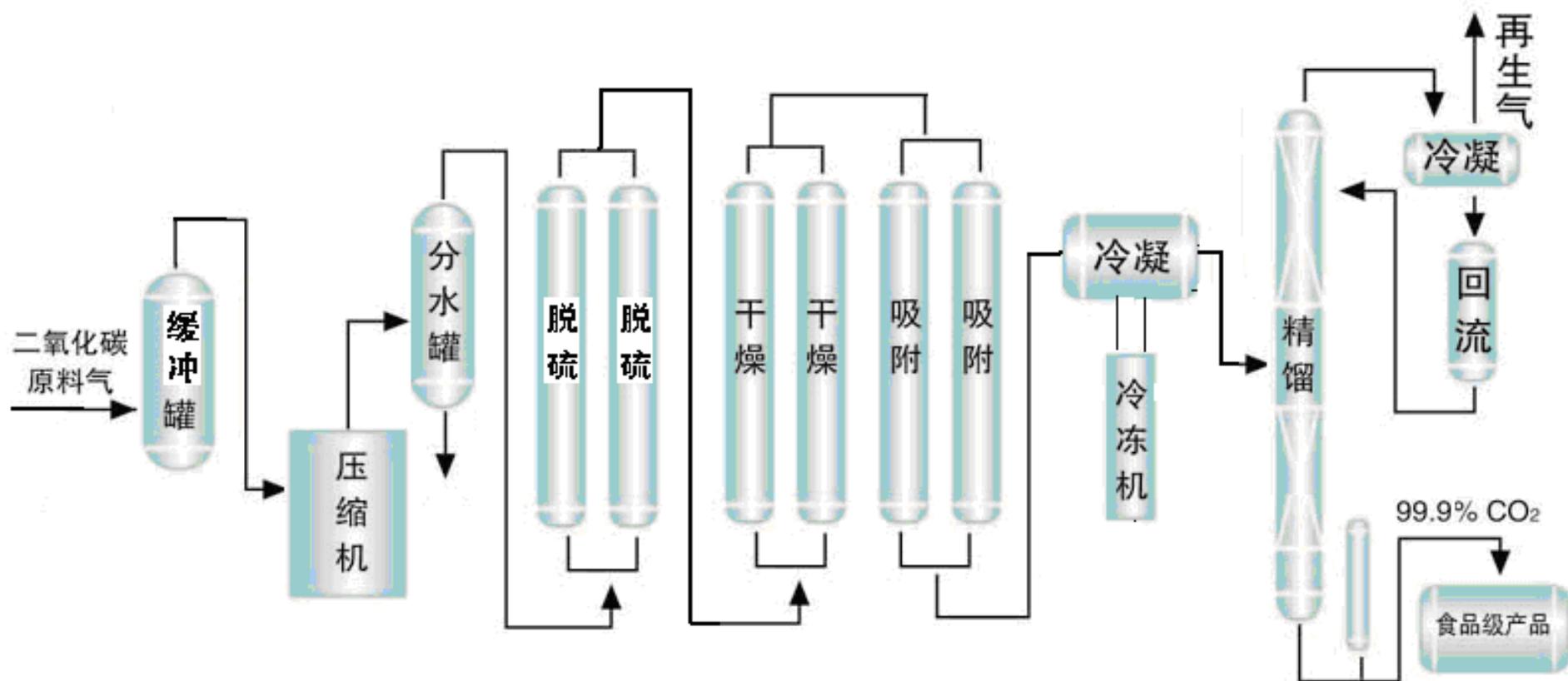


## 3.1、化学吸收法+吸附精馏法

### ❖ 1) 化学吸收法粗分离工艺流程图

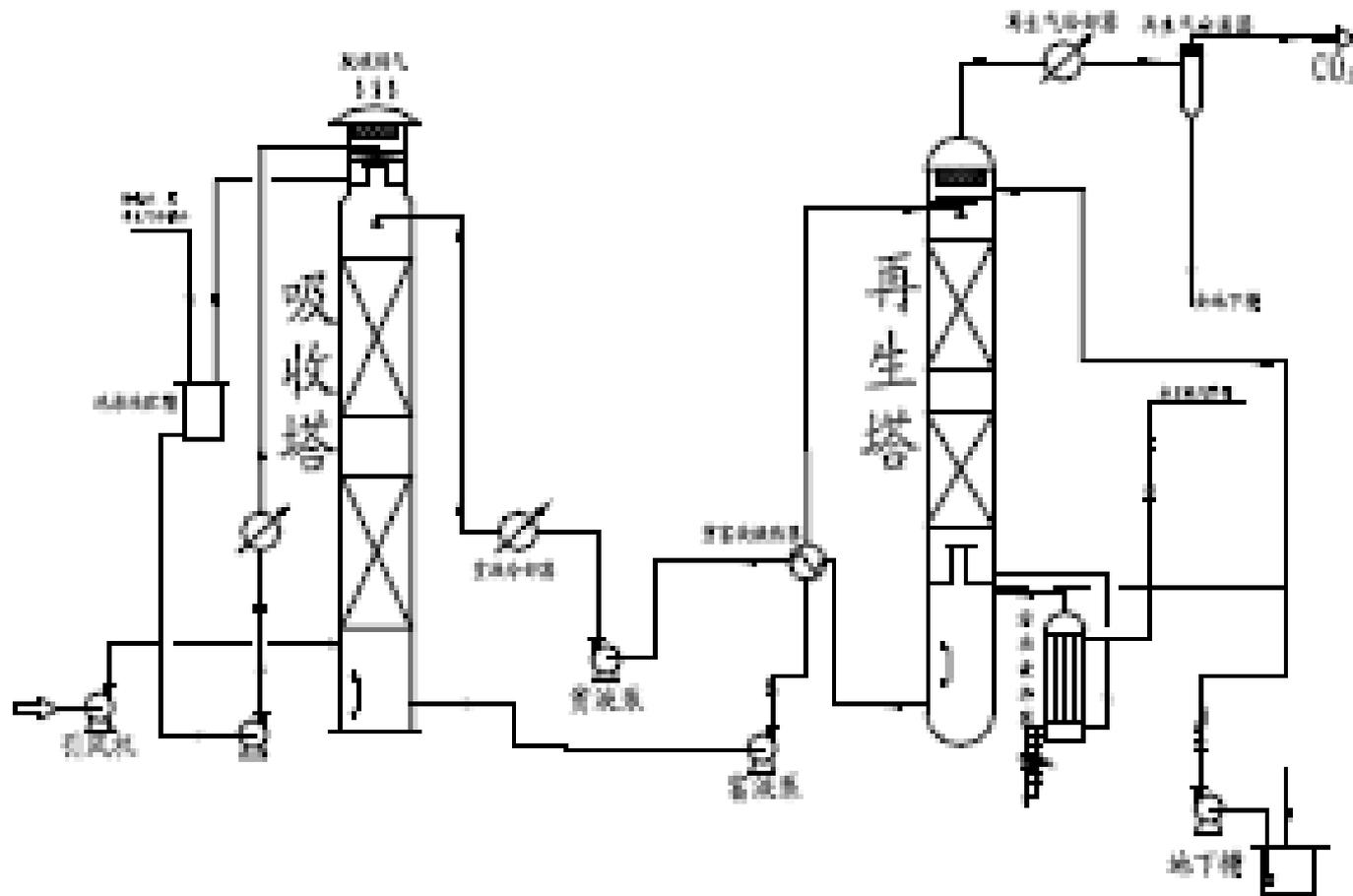


## 2) 吸附精馏法精提纯工艺流程图



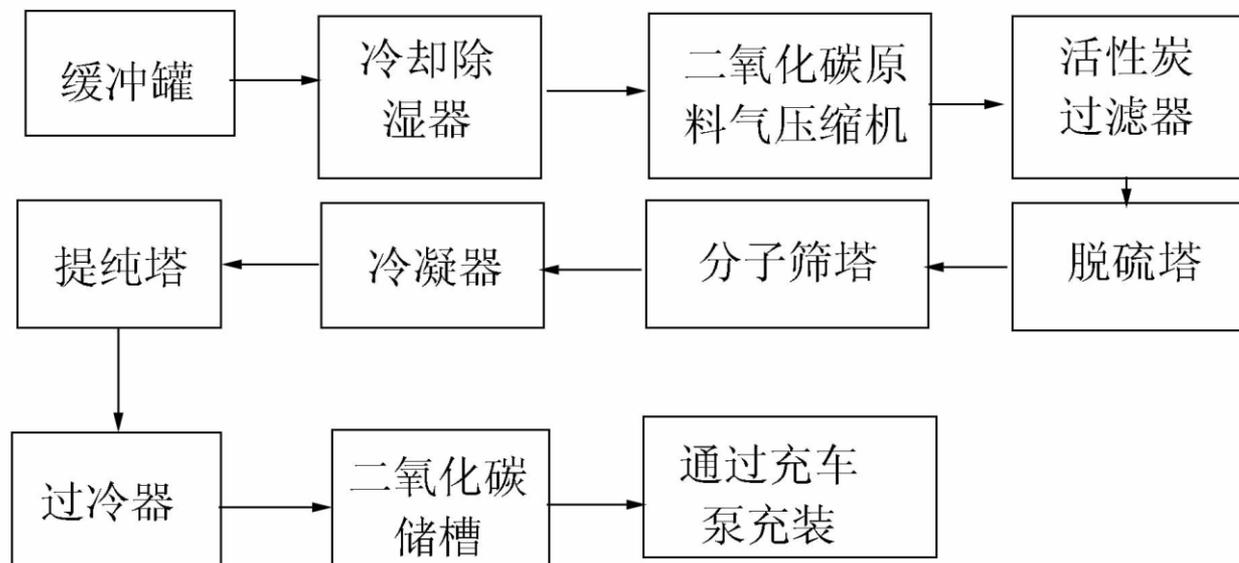
## 3.2、化学吸收法+精制提纯法

### ❖1) 化学吸收法粗分离工艺流程图





## 2) 精制提纯法精提纯工艺流程图

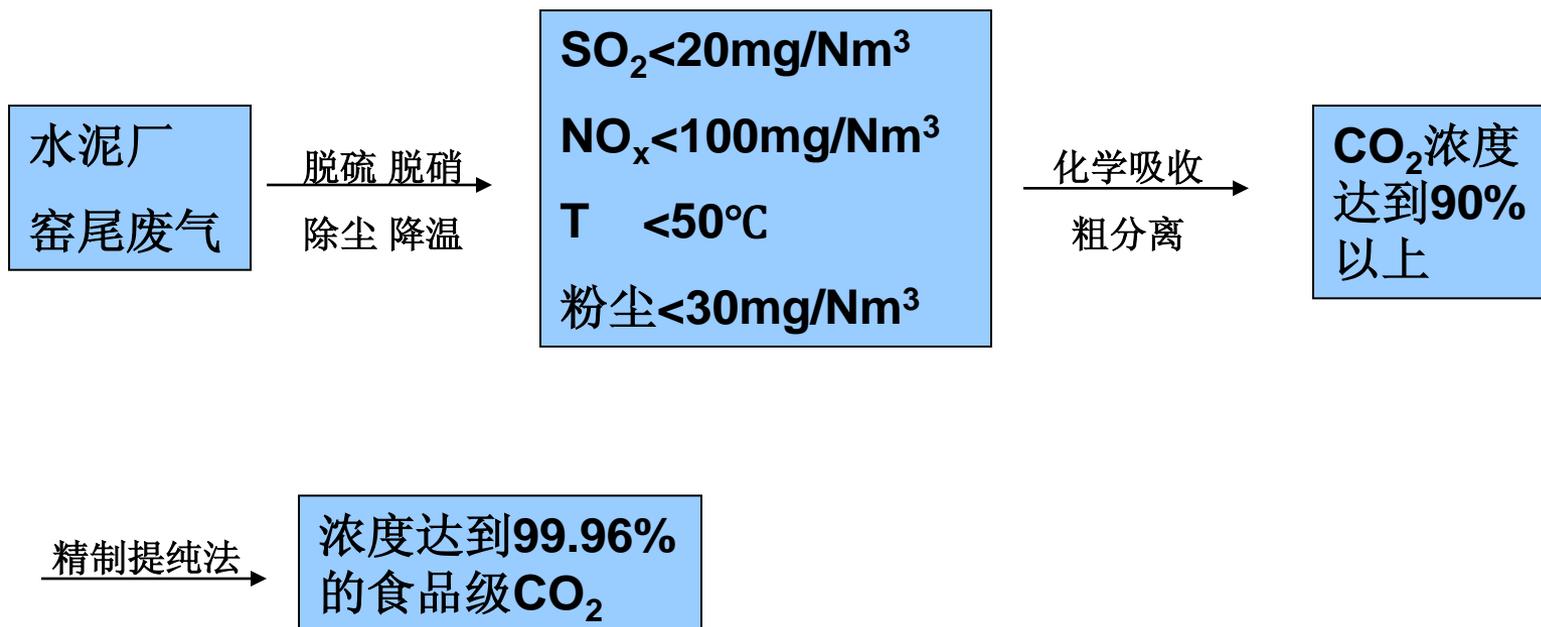




## 举例：5000t/d水泥厂

- 1、位置：窑尾出袋收尘器尾排风机与烟囱之间
- 2、温度：150度；压力：--1400Pa；
- 3、气体组分及含量：O<sub>2</sub>：11~12%；CO<sub>2</sub>：17%；  
CO：150ppm；NO：576mg/Nm<sup>3</sup>；NO<sub>2</sub>:924mg/Nm<sup>3</sup>；  
H<sub>2</sub>O：0.063kg/kg干烟气；SO<sub>2</sub>:117mg/Nm<sup>3</sup>；粉尘含量：  
117mg/Nm<sup>3</sup>
- 4、气源的标态流量：65万Nm<sup>3</sup>/h
- 5、产成品级别与产量：食品级，液态；10万吨/年

水泥厂窑尾烟  
气热工参数



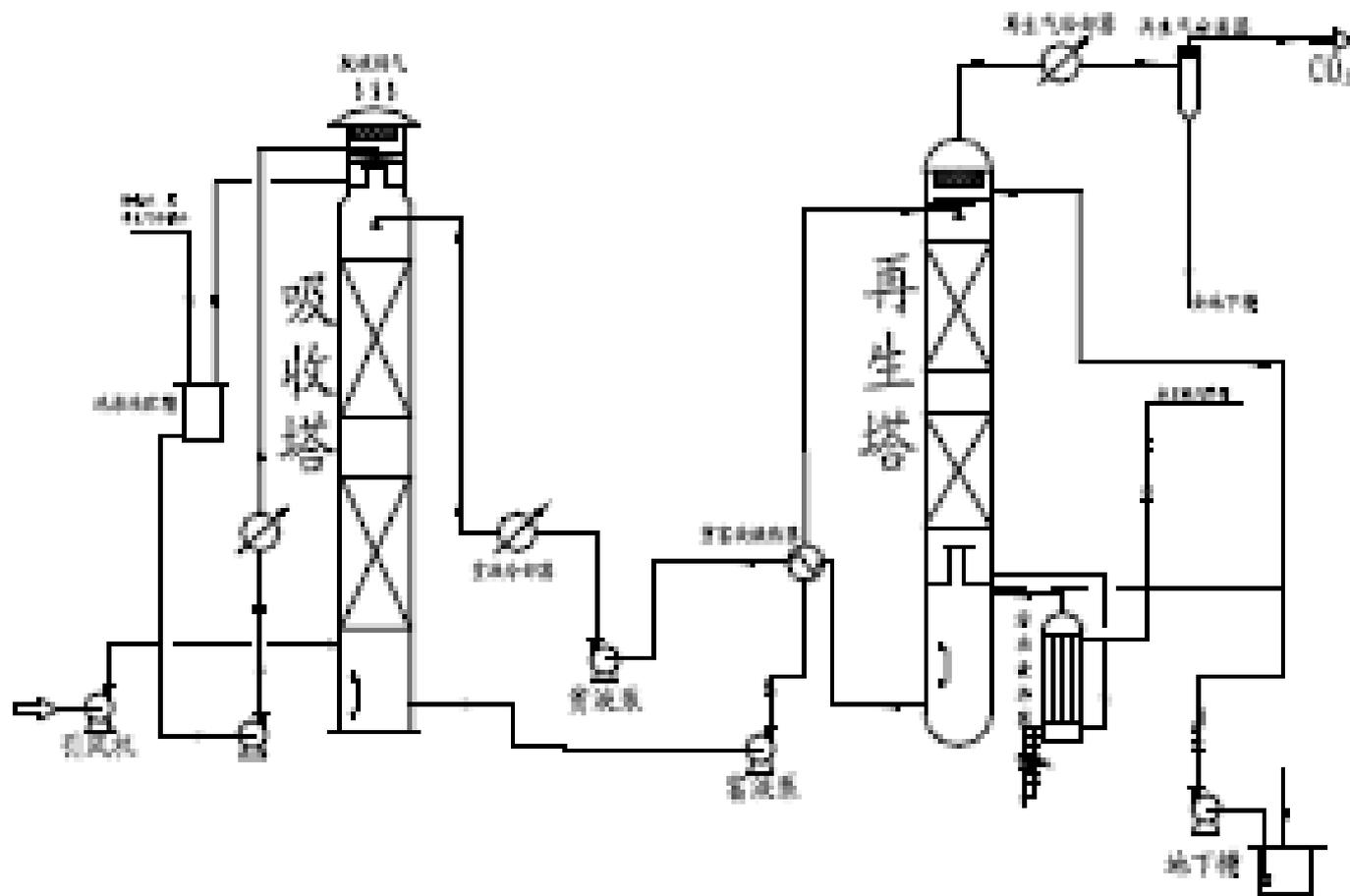


## 1、烟气脱硫、脱硝、除尘降温处理

- 1.1、烟气脱硫拟采用石灰石-石膏湿法烟气脱硫工艺，预计前期投资约为5000万元，运行成本为1.20元/吨熟料；
- 1.2、脱硝采用空气分级燃烧技术或SNCR(选择性非催化还原)运行成本：2元/吨熟料；
- 1.3、除尘：（原）窑尾电收尘器改造袋收尘器，入口粉尘浓度： $<1000\text{mg}/\text{Nm}^3$ ，出口排放浓度： $<30\text{ mg}/\text{Nm}^3$ ，投资费用：950万

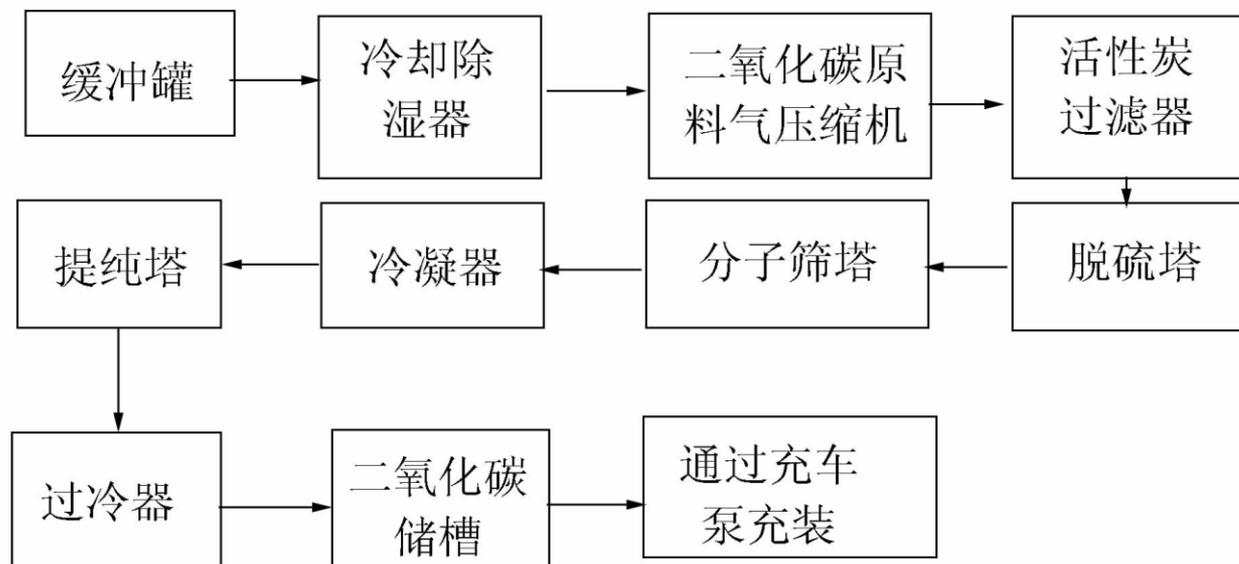
## 2、化学吸收法+精制提纯法（CO<sub>2</sub>年产量10万吨）

### ❖1) 化学吸收法粗分离工艺流程图





## 2) 精制提纯法精提纯工艺流程图





### 3) 设计参数

**处理原料气量：43290Nm<sup>3</sup>/h**

**气源CO<sub>2</sub>含量：17%；**

**二氧化碳产量：12500kg/h；**

**二氧化碳年产量：100000吨/年；（按8000h/年计算）**

**捕集系统CO<sub>2</sub>浓度：大于93%。**

**精制系统CO<sub>2</sub>浓度：大于99.99%。**

**复合胺溶液补充量：1.5Kg/吨CO<sub>2</sub>**

**电耗：150KWh/吨CO<sub>2</sub>**



## 4) 运行成本

名称及规格		单位	数量	备注
设计规模: CO2		t/h	12.5	
原料气		Nm3/h	43900	
公用工程	循环水	t/h	15000	0.2元/吨
	电	kwh	44500	0.781元/度
	蒸汽	t/h	167	180元/吨
	新鲜水	t/h	330	5.6元/吨
单耗定额	循环水	t/ t熟料	72	14.4
	电	kw/ t熟料	214	167.1
	新鲜水	t/t熟料	1.6	9
	蒸汽	t/ t熟料	0.8	144
	吸收/脱硫液			40
	干燥吸附剂			4.8
	精脱硫剂			4.8
<b>车间直接成本</b>		<b>元/吨CO<sub>2</sub></b>		<b>480</b>

单位吨熟料运行成本: **28元/吨熟料**; 利润: **30.3元/吨熟料**

## 5) 投资估算

序号		费用（万元）
一	脱硫、脱硝、除尘、降温	6000
二	定型设备	1900
三	非标设备	4700
四	工程配套	5800
五	土建机房框架、采暖通风、工具购置、备品备件、运费、管理费、流动资金、预备费、等其他费用。	4000
合计		2.24亿

## 第四部分、CO<sub>2</sub>资源化利用技术

碳酸型饮料	调节口感，杀菌抑菌，降低饮用者体温	食品级，占国内消费量70%，1000元/吨
食品加工	食品的冷冻、冷藏、灭菌、防霉、保鲜等。	食品级，占国内消费量5%
烟丝膨化	替代氟利昂，改善烟丝透气性、耐燃性和口感	食品级，占国内消费量5%
机械加工	与手工电弧焊相比，二氧化碳保护焊可提高工作效率1-2倍，节电50%	工业级，占国内消费量6%，800元/吨
注气采油	利用超临界CO <sub>2</sub> 的强渗透性驱油，使原油增产25-38%	普通级，占国内消费量4%，发展潜力巨大
其他	制备干冰、超临界萃取、化工生产（全降解塑料）	占国内消费量10%，20000元/吨

## 工业排放

工业排放CO<sub>2</sub>

油田伴生气排放  
CO<sub>2</sub>

天然气排放CO<sub>2</sub>

减排1.34亿  
吨/年

超重力法捕集CO<sub>2</sub>  
与资源化利用成套  
装备技术产业化  
(分布式、低成本)

关键技术问题：  
分布式CO<sub>2</sub>物源



## 资源化利用需求

油田增产

强化采油  
需CO<sub>2</sub>



农业增产

农业气肥  
需CO<sub>2</sub>



增产原油1000万吨/年  
增产农作物1500亿公斤/年

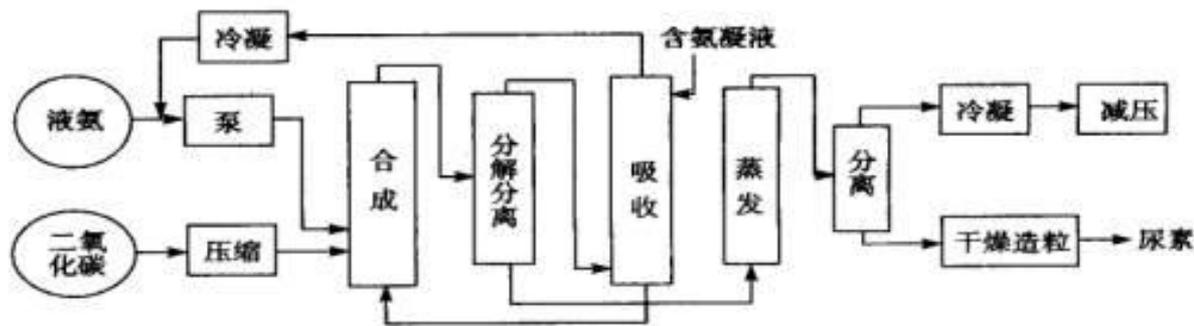
## 资源化利用CO<sub>2</sub>

目前国内针对二氧化碳含量不同的各种废气，已经形成了相应的回收方法，包括适用于油田开采现场的低温蒸馏法、已用于丙烯回收工业化装置的膜分离法、用于精提纯的催化燃烧法和二氧化碳含量较低情况下的变压吸附法等。



# 资源化利用CO<sub>2</sub>

用二氧化碳和氨合成尿素是二氧化碳规模固定和利用的最成功典范。以尿素为基础，还可利用二氧化碳产出碳酸二甲酯等重要化学品，尿素因而成为利用二氧化碳的有效载体。以二氧化碳替代光气合成高附加值的系列重要化工原料（碳酸二甲酯、异氰酸酯、甲基丙烯酸甲酯等），不仅可实现清洁生产，还可以在温和条件下实现反应，提高过程的经济性和安全性。



# 资源化利用CO<sub>2</sub>

上海石化投发公司岩谷气体二期二氧化碳回收项目于日前投产，该项目利用乙二醇装置排放的二氧化碳废气，加上原有的一期装置，年产食品级二氧化碳达7.5万吨，相当于每年回收利用常温常压下的二氧化碳 4125万立方米。



## 资源化利用CO<sub>2</sub>

以二氧化碳和环氧化物共聚物为代表的二氧化碳基塑料也是一个热点，该塑料具有可生物降解的特点，有助于解决塑料“白色污染”。以中国海洋石油总公司和内蒙古蒙西高新技术集团公司为代表的二氧化碳基塑料的工业化技术走在了世界前列，已经建立了两条千吨级的生产线。



# 资源化利用CO<sub>2</sub>

河南天冠集团利用自创的催化体系，已经建成中试规模的二氧化碳共聚物生产线；中科院广州化学研究所生产低分子量的二氧化碳共聚物的技术已在江苏泰兴投入生产，品种是低相对分子质量二氧化碳/环氧化合物共聚物，用作聚氨酯发泡材料的原材料。





***Thank you!***

