

海上油田燃油锅炉烟道气治理及利用技术研究

林珊珊, 张卫行, 孙玉豹, 梅 伟, 仝春玥, 张建亮, 王庆涛

(中海油田服务股份有限公司 油田生产事业部, 天津 300450)

摘要:目前海上稠油热采主要利用燃油锅炉产生高干度蒸汽, 锅炉燃烧后产生的烟道气含有 CO_2 以及其他组分, 将烟道气处理并回注利用, 不仅能提高油田采收率, 还可减少碳排放。通过原油燃烧实验, 测定燃烧产物中二氧化碳、二氧化硫、氮氧化物及粉尘的含量, 在此基础上创新研发适用于海上油田燃油锅炉烟道气处理及回注的工艺和装备, 将烟道气处理后随蒸汽注入稠油井中, 实验表明蒸汽与气体同时注入可使周期产油量较只注蒸汽增大 2~3 倍, 两者协同增效作用显著。相关装备已安装于渤海油田某稠油热采开发平台, 后期将为海上稠油规模化热采提质增效及注热装备节能环保探索有效途径提供技术借鉴。

关键词: 烟道气; 除尘; 脱硫; 回注; 增产

中图分类号: TE355 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-1807(2023)09-0222-05

渤海稠油油田主要采用蒸汽吞吐方式开发, 蒸汽来源为锅炉, 蒸汽锅炉燃烧产生大量烟道气, 直接排放不仅会造成热量损失, 同时未有效利用其中的 CO_2 、 N_2 用于稠油热采开发。本文对不同原油性质和燃烧排放物进行检测, 获得原油元素组成、燃烧排放参数等数据, 为烟道气回收装备研制提供一定的理论依据。陆地油田通常采用喷淋塔式烟气净化工艺, 烟气与碱液混合会产生含有大量烟尘、油、重金属等组分的废水, 需增加废水处理系统, 水处理成本及能耗增加, 且整体系统体积庞大, 不宜安装在海洋平台上。

为了克服现有工艺技术的不足, 基于室内实验分析, 开展适用于海洋平台的、利用锅炉产生蒸汽与烟气混合形成热流体的工艺研究, 提高稠油油田采收率的同时, 探索海洋平台烟气环保处理新方法。

1 锅炉烟道气组成分析

油田注汽锅炉通常采用重油作为燃料。重油成分主要包含碳氢化合物及其混合物, 导致锅炉燃烧产生的烟道气污染物主要包括气态污染物 (CO_2 、 NO_x 和 SO_2 等) 和烟尘^[1], 燃料成分对燃烧污染物组

成有主要影响。因此, 利用元素分析仪对 3 种原油成分进行分析, 分析结果见表 1。3 种样品硫含量均低于 0.5%, 都属于低硫油。

为了定性判断燃烧产物中各污染物含量, 利用燃油燃烧器对以上 3 种燃料样品进行燃烧实验, 对烟道气取样, 利用烟气分析仪对烟气浓度、黑度、成分等进行测定, 结果见表 2。

表 1 原油元素组成分析结果

油样	含量/%				
	C	H	S	N	O
A	83.1	11.6	0.3	0.5	4.5
B	85.8	11.5	0.4	0.6	1.7
C	86.8	11.9	0.4	0.5	0.4

表 2 不同原油燃烧排放参数

油样	O_2 含量/%	CO_2 含量/%	NO 含量/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	NO_x 含量/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	SO_2 含量/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	烟气黑度	烟尘含量/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)
A	2.3	9.8	270	398	230	1	17
B	2.2	12.2	315	442	254	1	15
C	2.1	10.3	345	385	377	2	26

收稿日期: 2022-12-02

基金项目: 科技领军企业认定及重大项目 (20YDLZCG00190)。

作者简介: 林珊珊 (1987—), 女, 山东潍坊人, 中海油田服务股份有限公司, 采油工程师, 硕士, 研究方向为海上油田稠油开采工艺; 张卫行 (1985—), 男, 山东菏泽人, 中海油田服务股份有限公司油田生产事业部, 高级工程师, 硕士, 研究方向为油气田开发; 孙玉豹 (1981—), 男, 山东菏泽人, 中海油田服务股份有限公司油田生产事业部, 高级工程师, 硕士, 研究方向为油田开发; 梅伟 (1985—), 男, 天津人, 中海油田服务股份有限公司油田生产事业部, 工程师, 硕士, 研究方向为油气田开发; 仝春玥 (1995—), 女, 黑龙江七台河人, 中海油田服务股份有限公司油田生产事业部, 工程师, 硕士, 研究方向为稠油油田开发; 张建亮 (1994—), 男, 山东威海人, 中海油田服务股份有限公司油田生产事业部, 工程师, 硕士, 研究方向为油气田开发; 王庆涛 (1997—), 男, 山东临沂人, 中海油田服务股份有限公司油田生产事业部, 初级工程师, 硕士, 研究方向为油气田开发。

3 种原油燃烧产生的 NO 含量为 270~345 mg/m³,NO_x 含量为 385~442 mg/m³,SO₂ 含量为 230~377 mg/m³,烟量为 15~26 mg/m³。为满足地面增压回注要求,需要对烟道气中 SO₂、粉尘等组分进行处理。

2 除尘脱硫工艺优选

2.1 烟气除尘工艺

针对布袋式除尘、静电除尘、“脱硫塔+管束式”除尘、高温陶瓷膜除尘以及双硫膜除尘工艺原理、特点及应用情况进行分析,结果见表 3。

其中滤筒式双硫膜除尘工艺,膜材料为疏水性

材料,滤饼与膜层结合力低,粉尘不容易在膜面粘接,所用的反吹时间相比亲水性滤料大大降低。另外除尘器采用滤筒式,能够改善滤料与烟气接触方式,有效利用空间。该工艺由于占地面积小,运行阻力低,节约能耗,满足平台需求,为海上烟气除尘的首选技术。

2.2 烟气脱硫工艺

烟气脱硫泛指从烟道气或其他工业废气中除去硫化物的技术,脱硫工艺的关键在于脱硫方式的选择。烟气脱硫技术按脱硫剂的形态可分为干法、半干法和湿法脱硫。不同工艺对比见表 4。

表 3 烟气除尘工艺对比

除尘工艺	除尘原理	工艺特点	应用情况
布袋式除尘	利用纤维织物的过滤作用对含尘气体进行过滤,当含尘气体进入布袋除尘器,颗粒大、比重大的粉尘,由于重力的作用沉降下来,落入灰斗,含有较细小粉尘的气体在通过滤料时,粉尘被阻留,使气体得到净化 ^[2]	优点:除尘功率很高,粉尘处置简单,布局比较简单,投资少,维护便利;缺点:占地面积大,处理高温、高湿度、腐蚀性烟气易粘袋,使用寿命短	国内外有成熟案例(如冶金、供热、发电等领域)
静电除尘	在强电场中空气分子被电离为正离子和电子,电子奔向正极过程中遇到尘粒,使尘粒带负电吸附到正极被收集 ^[3]	优点:除尘效率高,使用寿命长; 缺点:投资、维护运行费用大,工作电压较大,一般为 70 kV,不安全	国内外有成熟案例(如电厂)
喷淋除尘+管束式除尘器	在除尘塔内水通过喷嘴喷成雾状,当含尘烟气通过雾状空间时,因尘粒与液滴之间的碰撞、拦截和凝聚作用,尘粒随液滴降落下来;进入管束式除尘器后,在离心力的作用下,粉尘从烟气中分离出来	优点:投资成本低,与脱硫塔配合使用,高度/占地面积增幅有限; 缺点:两种除尘方式需要配合使用,管束式除尘器存在技术缺陷且对气流稳定性有要求	喷淋除尘应用广泛(如煤炭、发电) 管束式除尘器由于其价格低廉,国内应用较多(如煤炭、发电)
高温陶瓷膜除尘	除尘原理与布袋相同,滤料采用高温陶瓷膜	优点:耐高温、耐腐蚀、除尘效率高、使用寿命长; 缺点:占地面积大、投资成本高	国内外应用广泛(如化工、煤炭、电力)
滤筒式双硫膜除尘	除尘原理与布袋相同,滤料采用双硫膜材质,且结构采用滤筒式,能够有效降低除尘设备占地面积	优点:除尘效率高、占地面积小、使用寿命长、对于含油烟气不易粘袋; 缺点:对烟温有一定要求(120~140 ℃)	国内外应用广泛(如电力、水泥、钢铁、钛白粉、液晶面板制造等领域)

表 4 烟气脱硫工艺对比

分类	脱硫工艺名称	脱硫工艺原理	工艺特点	应用情况
湿法	石灰石-石膏法	利用石灰石粉料浆洗涤烟气,使石灰石与烟气中的 SO ₂ 反应生成亚硫酸钙,然后亚硫酸钙氧化反应生成石膏	优点:脱硫率≥90%、工艺成熟、操作稳定、脱硫剂易得、运行成本低、副产物石膏可以综合利用,不会形成二次污染; 缺点:工艺流程较长,投资较高	国外应用广泛,使用比例占 80%~90%。国内有应用实例
	海水脱硫法	利用海水洗涤烟气吸收烟气中的 SO ₂ 气体 ^[4]	优点:脱硫率≥90%、工艺流程简单,投资省、占地面积小、运行成本低; 缺点:只能用于沿海地区。只适用于中、低硫煤种、有二次污染	国内外均有部分成功应用实例(深圳西部电厂)
	钠碱法	利用氢氧化钠溶液洗涤烟气吸收烟气中的 SO ₂ 气体 ^[5-6]	优点:脱硫率>95%、工艺流程简单,投资少、占地面积小、运行成本较高; 缺点:运行费用相对较高	国内外均有应用案例,其中船用案例较普遍
	氧化镁法	利用氢氧化镁溶液洗涤烟气吸收烟气中的 SO ₂ 气体 ^[7]	优点:脱硫率≥95%、工艺流程简单,投资少、占地面积小、运行成本较高; 缺点:费用相对较高、氧化镁来源受限	国内外均有应用案例,其中船用案例较普遍

续表 4

分类	脱硫工艺名称	脱硫工艺原理	工艺特点	应用情况
半干法	炉内喷钙-尾部增湿法	向锅炉炉膛内喷入石灰石粉,石灰石粉在高温下分解为氧化钙,与烟气中 SO ₂ 反应生成亚硫酸钙。为提高脱硫率,在尾部喷入水雾,增加氧化钙与 SO ₂ 反应活性 ^[8]	优点:工艺流程比石灰石-石膏法简单,投资也较小; 缺点:脱硫率约 70%、操作弹性较小、钙硫比高、运行成本高、副产物无法利用且易发生二次污染(亚硫酸钙分解)	国内外均有少数成功应用实例(抚顺电厂)
	烟气循环流化床	在流化床中将石灰粉按一定的比例加入烟气中,使石灰粉在烟气中处于流化状态反复反应生成亚硫酸钙	优点:钙利用率高、无运动部件投资小; 缺点:脱硫率≥80%、对石灰纯度要求较高,国内石灰不易保证质量、烟气压头损失大、由于加料不均会影响锅炉运行	国内外均有少数成功应用实例
干法	活性炭法	烟气通过加有催化剂的活性炭,烟气中的 SO ₂ 经催化反应成 SO ₃ 并吸附在活性炭中,用水将活性炭中的 SO ₃ 洗涤成为稀硫酸同时使活性炭再生	优点:脱硫率≥90%、工艺流程简单、无运动设备、投资较省、运行费用低; 缺点:副产物为稀硫酸,不适宜运输,只能就地利用消化,活性炭每 5 年需要更换	国内外均有少数成功应用实例(四川豆坝电厂)
	电子束法	将烟气冷却到 60℃ 左右,利用电子束辐照产生自由基,生成硫酸和硝酸,再与加入的氨气反应生成硫酸铵和硝酸铵	优点:脱硫率≥90%、脱硫同时脱硝,副产物是一种优良的复合肥,无废物产生; 缺点:投资高,因防辐射装置受限,大型机组较困难	国内外均有少数应用实例(四川成都热电厂)

对以上脱硫方法进行论证分析,基于海上应用环境特殊、平台空间受限等因素,钠碱法-陶瓷膜法为海上平台上最优的脱硫方案。因此,创新研发陶瓷膜脱硫设备,该设备中的纳米多孔陶瓷膜分离器可去除尾气中的二氧化硫。吸收剂溶液在陶瓷膜管中循环,废气从陶瓷膜表面流过,水汽凝结在陶瓷膜内,硫氧化物溶解在吸收剂溶液中。该工艺采用模块化设计,且没有废水产生,设备占地面积小,对于中小排量脱硫需求来说适用性较强。

3 烟气回注工艺流程

基于以上优选结果,研发适用于海上油田燃油锅炉烟道气处理的工艺。由于烟气中 CO₂ 组分注入油层后具有溶解降黏作用,能与蒸汽协同增效,在保留 CO₂ 组分前提下,最大化去除 SO₂ 组分。而 NO_x 中 90% 以上为 NO,NO 不溶于水,不具腐蚀

性。另外,烟气中含有一定的油污,在除尘系统设计时需要考虑其过滤性能。具体流程如下:

1) 引风机工作,锅炉高温烟气经冷却器降温至 130~150℃ 后进入除尘系统,除尘系统选用双硫膜滤料,防止烟气中的油污、粉尘与水混合后粘袋,当粉尘含量达到 15 mg/Nm³ 后进入脱硫系统。

2) 脱硫系统采用陶瓷膜净化装置,利用氢氧化钠碱液与烟气中的二氧化硫发生中和反应,中和后 SO₂ 含量降至 15 mg/Nm³ 以下,烟气温度降至 50℃ 以内。

3) 通过排放持续监测系统监测除尘脱硫系统烟气组分,确保后续增压系统安全。

具体流程如图 1 所示。

创新性研发一套适用于海上油田燃油锅炉烟道气处理及回注的装备,该套装备于 2020 年已安装

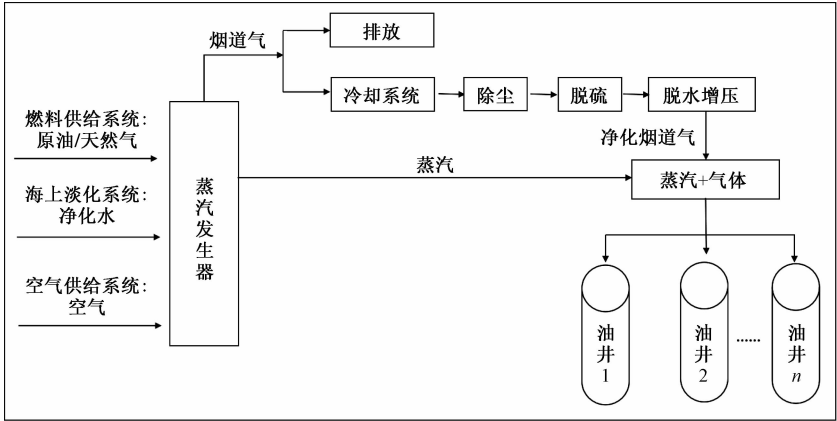


图 1 蒸汽与烟气热采工艺流程

于渤海油田某稠油热采开发平台,其中防爆型除尘脱硫装置主要参数见表 5,调试结果显示设备运行正常。后期投入使用后每口注热井每轮次吞吐可减少碳排放 120 t 左右(计算条件:回收烟道气 800 Nm³/h,其中 CO₂ 含量约为 15%,注入时间 20 d),为海上稠油规模化热采提质增效及注热装备节能环保探索有效途径提供技术借鉴。

表 5 防爆型除尘脱硫装置参数

除尘模块		脱硫模块	
过滤型式	双硫膜滤筒	脱硫方式	陶瓷膜管
介质	烟道气	介质	烟道气
处理量/(Nm ³ ·h ⁻¹)	800~1 300	处理量/(Nm ³ ·h ⁻¹)	800~1 300
进气温度/℃	130~150	进气温度/℃	120~140
出口温度/℃	120~140	出口温度/℃	<60
出口除尘效果/(mg·m ⁻³)	<15	出口脱硫效果/(mg·m ⁻³)	<15

4 烟道气与蒸汽同注增产机理

在注蒸汽过程中同时加入处理后的烟道气(主要成分为 N₂ 和 CO₂),利用协同效应,通过加热和气体溶解降黏、增压、扩大加热范围、减小热损失、气体辅助原油重力驱等机理来开采原油^[9-10],在地下形成泡沫油,增加原油膨胀系数,提高原油流动性,提高稠油采收率^[11]。

在模拟油藏温度和压力下将原油与模拟天然气达到饱和后,测定不同温度(56、80、120、180、240℃)下渤海油田某稠油油样溶解不同量的气体(天然气、N₂、CO₂)并使其达到饱和时的黏度,测定结果如图 2 所示。

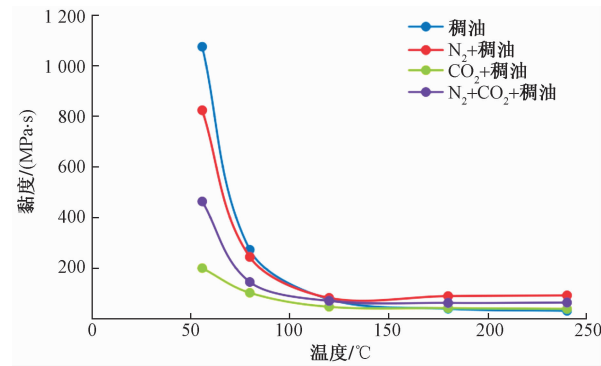


图 2 不同气体对渤海某稠油油样黏度的影响

由图 2 可知,在低于 120℃ 的温度下,CO₂ 对稠油黏度的影响显著,饱和 CO₂ 可使稠油黏度平均降低 60%~80%,CO₂ + N₂ 溶解可使稠油黏度降低 45%~57%。此外,大量气体的溶解会使稠油体积进一步膨胀,增加了弹性能量,可以较长时间维持

和补充地层能量,为原油流向井筒提供动力,从而有利于原油采出。

开展吞吐模拟实验,测定不同注入介质条件下采油指数及周期采油量,结果见表 6。由表 6 可知,蒸汽与气体的吞吐增产能力大小比例为 1:2,其中,气体中 N₂ 和 CO₂ 的增产能力 1:1。注蒸汽时加入气体可使周期产油量较蒸汽增大 2 倍,蒸汽与气体协同增效作用显著。

表 6 针对稠油油田不同注入介质条件下增产效果统计

注入介质	平均采油指数/[mL·(min·MPa) ⁻¹]	采油速度 增大倍数	有效期 PV	周期产 油量/mL
蒸汽	127	1.3	0.10	1 000
蒸汽+N ₂	180	1.8	0.18	2 500
蒸汽+CO ₂	165	1.65	0.20	2 500
蒸汽+N ₂ +CO ₂	170	1.7	0.21	3 000

5 结论

1) 基于渤海油田燃料油分析及模拟工况燃烧实验,测定了烟气组分数据,在此基础上开展脱硫除尘系统工艺流程设计。

2) 对除尘工艺、脱硫工艺开展分析,优选适合海上平台的除尘脱硫工艺,分别为双硫膜除尘工艺、陶瓷膜脱硫工艺。

3) 将高干度蒸汽以及处理后的部分烟道气同时注入稠油井可实现增产目的,工艺实施后每口注热井每轮次吞吐可减少碳排放 120 t 左右,为海上稠油规模化热采提质增效及注热装备节能环保探索有效途径提供技术借鉴。

参考文献

[1] 燕晓艳. 浅谈锅炉燃烧造成的污染及防治[J]. 科技与企业, 2015(9):106-107.

[2] 张卫东, 苏海佳, 高坚. 袋式除尘器及其滤料的发展[J]. 化工进展, 2003(22):380-382.

[3] 韦新军. 浅谈静电除尘技术的研究进展[J]. 广西大学学报, 2000(22):193-195.

[4] 刘燕儒. 海水吸收烟道气脱硫新工艺[J]. 化工设计, 1998(2):39-44.

[5] 谭长军. 钠碱法湿法脱硫工艺研究及工程应用[D]. 南京: 东南大学, 2015.

[6] 卜奔, 乔昭毓, 刘付永, 等. 双面对切进口结构的湿法烟气脱硫喷淋塔内流场的数值模拟和实验研究[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(16):323-328.

[7] 肖漓, 周国荣. 湿式钙/镁法烟气脱硫的自动控制系统[J]. 科学技术与工程, 2008, 8(16):4680-4682.

[8] 冯和伟, 宋存义, 张晓刚. 半干法烟气脱硫的自动控制系统[J]. 科学技术与工程, 2007, 7(9):2164-2165.

[9] 黎雪莲, 欧阳传湘. CO₂ 驱不同阶段采出气分离工艺模拟

及回注效果评价[J]. 科学技术与工程, 2020, 20(12): 4687-4694.

[10] 张伟, 孙永涛, 林涛, 等. 海上稠油多元热流体吞吐增产机理室内实验研究[J]. 石油化工应用, 2013(2): 34-36.

[11] 林涛, 孙永涛, 刘海涛, 等. CO₂, N₂与蒸汽混合增效作用研究[J]. 断块油气田, 2013(2): 246-247.

Study on Flue Gas Treatment and Reinjection Technology of Oil Fired
Boiler in Offshore Oil Field

LIN Shanshan, ZHANG Weihang, SUN Yubao, MEI Wei, TONG Chunyue,
ZHANG Jianliang, WANG Qingtao

(Oilfield Production Division, China Oilfield Services Limited, Tianjin 300450, China)

Abstract: At present, offshore heavy oil thermal recovery mainly uses oil-fired boilers to generate high-dryness steam. The flue gas generated after boiler combustion contains CO₂ and other components. The flue gas is treated and reinjected for use, which can not only improve oil recovery, but also reduce carbon emissions. Carried out the crude oil combustion experiment, explored the content of carbon dioxide, sulfur dioxide, nitrogen oxide and dust in the combustion products, and innovated and developed the process and equipment applicable to the flue gas treatment and reinjection of oil-fired boilers in offshore oil fields. After the flue gas treatment, it was injected into the heavy oil wells with steam. The experiment showed that the injection of steam and gas at the same time could increase the periodic oil production by 2 to 3 times compared with the injection of steam only, and the synergy between the two was significant. Relevant equipment has been installed on a heavy oil thermal recovery development platform in Bohai Oilfield, which will provide technical reference for the exploration of effective ways to improve quality and efficiency of large-scale thermal recovery of offshore heavy oil and energy conservation and environmental protection of thermal injection equipment.

Keywords: flue gas; dedusting; desulfurization; reinjection; production increase