

CO₂ 规模化回收利用及研究进展

尉晓妮¹, 王宁波², 张君涛¹

(1. 西安石油大学 化学化工学院 陕西 西安 710065;

2. 西北化工研究院 陕西 西安 710054)

摘要: 通过介绍全球及中国近年来 CO₂ 的排放状况以及小规模回收技术的缺陷, 首先指出了 CO₂ 规模化回收的迫切性及资源化利用的优势, 并以 CCS(碳捕集与封存) 和 CCU(碳捕集与利用) 为例, 分别介绍了诸如地质封存、海洋封存、化学转化和生物转化等规模化回收利用技术, 阐述了这些技术的回收原理、工艺路线、安全环保性、技术优势和工业化案例; 通过分析 CCS 各技术的封存能力、封存效果、技术瓶颈及工业化推广的进度和潜力, 指出 CCS 技术的全球化应用目前还存在一定的风险和制约; 通过对比 CCU 各技术研究重点、转化瓶颈以及工业化进度等, 指出化学转化法是目前最有效的 CO₂ 规模化回收利用技术。最后还介绍了其他几种具有规模化潜力的 CO₂ 利用新技术。

关键词: CO₂; 减排; 封存; 转化

中图分类号: TD849

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2012)04-0086-05

Large-scale CO₂ recycling and utilization technologies

YU Xiao-ni¹, WANG Ning-bo², ZHANG Jun-tao¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China;

2. The Northwest Research Institute of Chemical Industry, Xi'an 710065, China)

Abstract: Rapid CO₂ emission increase in the global scope and inefficient small-scale CO₂ recycling and utilization technologies requires large-scale CO₂ recycling and utilization technologies. Taking CCS (carbon capture and storage) and CCU (carbon capture and utilize) as examples introduce geological storage, ocean storage, chemical transformation, biological transformation and the like. Illustrate the recycling principles, process routes, environmental protection, technological superiority and industrialized progresses of these technologies. The analysis of sealing ability, effects, technological bottleneck and industrialization promotion show that there are risks when the CCS technologies are applied in large scale. Comparative analysis indicates that chemical conservation is the most effective method for CO₂ recycling and utilization. At last introduce a series of advanced technologies with large-scale application potential.

Key words: CO₂; CO₂ emission reduction; storage; transformation

近年来, 石化燃料燃烧使大气环境持续恶化, 由此引发的“温室效应”正越来越严重地威胁着人类生存。不同气体对“温室效应”的贡献见表 1。分析表 1 可知, CO₂ 不仅是温室气体的主要贡献者, 其危害持续时间也较长。若要缓解“温室效应”的影响, 应首先解决 CO₂ 的减排和回收利用问题。

表 1 几种主要温室气体对大气的影晌

气体	所占比例/%	年增长率/%	在大气中存在时间/a
CO ₂	49	0.50	50~200
CH ₄	18	0.90	约 10
CFC ₁₁₋₁₂	14	4.00	65~130
NO _x	6	0.25	约 150
其他	13		

收稿日期: 2012-05-23 责任编辑: 孙淑君

作者简介: 尉晓妮(1984—), 女, 陕西宝鸡人, 西安石油大学在读硕士研究生, 主要从事煤化工方面的研究。

引用格式: 尉晓妮, 王宁波, 张君涛. CO₂ 规模化回收利用及研究进展[J]. 洁净煤技术, 2012, 18(4): 86-90.

1 CO₂ 排放和利用现状

统计数据显示 2010 年全球 CO₂ 排放总量高达 331.584 亿 t, 中国则以 88.325 亿 t 居首。2011 年, 全球及中国的 CO₂ 排放总量仍在增加, 其中中国化石燃料燃烧产生的 CO₂ 已经超过 46%, 减排形势严峻。

节能减排措施主要分两步: 先借助燃料预处理、装置改进和工艺优化等技术, 提高化石燃料燃烧率, 从源头减少 CO₂ 产生; 再通过将已产生的 CO₂ 捕集和回收利用, 减小其对大气的破坏。由于 CO₂ 具有无毒、低沸点、不导电且不可燃等特殊理化特性, 既可作食品添加剂、工业制冷剂, 又可用于仪器清洗、消防灭火、焊接保护、机械降温、冶金稳定以及农田气肥等, 具体利用现状如图 1 所示。不过这些利用途径对 CO₂ 纯度要求非常高且利用总量小, 使得 CO₂ 的最大排放源——能源和石化行业面临着既无法大幅减排, 又要增加 CO₂ 纯化成本的尴尬局面。因此, 采用这些技术规模化减排并不现实。

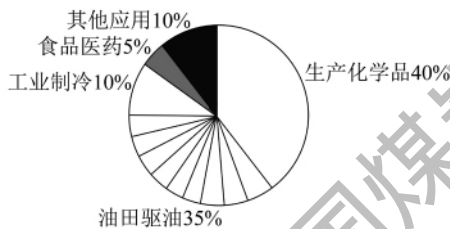


图 1 中国 CO₂ 利用现状

面对巨大的减排压力, 对 CO₂ 规模化回收利用技术的开发和应用已经在全球范围内展开。IEA(国际能源署)、IPCC(全球气候变化专门委员会)以及 OPEC(石油输出国组织)等国际权威机构近些年推广了多项减排技术, CCS 技术(CO₂ 的捕集和封存)和 CCU 技术(CO₂ 的捕集和利用)便是其中的代表。CCS 技术是指将收集到的 CO₂ 分离、压缩, 通过动力以液态形式输送到地下或海底封存, 从而减少排入大气的机率。CCU 技术则是指以 CO₂ 为原料生产其他化工原料或产品。

2 CO₂ 回收利用的主要技术

2.1 CCS 技术

CCS 技术包括地质封存和海洋封存。地质封存是将超临界状态的 CO₂ 注入诸如咸水层、油气田以及无法开采的煤矿等地质层中永久封存; 海洋封存是将 CO₂ 通过轮船或管道运输到深海海底封存。

2.1.1 地质封存

(1) 咸水层封存

咸水层广泛分布在地下 1000 多米深处, 水中含有大量金属盐类并呈微碱性, 不适合人畜饮用和工农业生产, 却极易溶解 CO₂。如果封存地地质和咸水浓度达到一定标准, 注入咸水层的 CO₂ 29% 可初次溶解, 剩余部分则在封存地不断溶解或与岩层反应, 最终可全部固化。

咸水层封存技术的安全性已被初步论证, 目前世界上已有小型的推广项目。挪威北海的斯莱普尼内尔(Sleipner)是世界上第 1 个研究此技术的油田, 该油田将自产 CO₂ 以 100 万 t/a 的速率注入海床 1000 m 下的 Utsira 砂岩层, CO₂ 注入总量迄今已超过 1000 万 t, 且并未发现渗漏迹象。阿尔及利亚的因萨拉(In Salah)项目, 咸水层 CO₂ 注入速率为 120 万 t/a, 虽已有 10 多年的持续注入, 储层最大突起位移也只有 3 cm, 封存带来的短期风险基本上可以忽略。

(2) EOR 技术

提高油田采出率 EOR(Enhanced Oil Recovery)技术是以 CO₂ 替代传统驱替剂, 在提高油田采出率的同时将 CO₂ 原地封存。

驱替 1 t 原油, CO₂ 用量一般为 1~4.2 t, 一眼油井一次封存量至少也有 300 t。近年来, EOR 技术已被全世界越来越多的油气田所采用。加拿大的 Weyburn 油田从 2000 年开始封存 CO₂, 到 2004 年第 1 阶段项目结束时已增产原油 6000 桶, 占总储量的 30%。迄今, Weyburn 油田的封存速率已超过 150 万 t/a 且在逐年增长, IEA 的持续检测未曾发现 CO₂ 的泄露^[1]。2006 年 4 月, 中国中原油田以自产 CO₂ 注压采油, 提高油田产率 15% 且安全封存了上千吨 CO₂。其他诸如吉林、胜利、延长等大型油田也都已采用 EOR 技术不同程度地封存了大量 CO₂。

(3) ECBM 技术

ECBM 即强化煤层气开采(也称提高甲烷回收率)是利用注入 CO₂ 对煤层气进行深度开采并将其封存的新型技术。相比于 CH₄, 煤层更易吸附 CO₂, 且吸附能力为 CH₄ 的 2 倍, 一些低阶煤甚至可达 5~10 倍。向煤层注入 CO₂, CH₄ 即被驱替出来并采收, CO₂ 就可以被原地封存了。

美国、加拿大、波兰、日本等国很早就开展了 ECBM 的先导性试验。国内 ECBM 技术开发也得到了政府的支持。2002 年, 山西沁水开始的先导性试

验取得阶段性成功后,国内研究 ECBM 技术的机构开始逐渐增多。

2.1.2 海洋封存

深海封存技术的可行性已经在实验室和模拟试验场得到了论证。日本、美国等许多国家都在加快这方面的研究。日本海洋研发机构从 2010 年开始研究一项将 CO₂ 埋存在海底煤层,以细菌为媒介将其转化为天然气的技术,研究主要从提高海底煤层中“产甲烷菌”转化能力着手,以期将 CO₂ 转化为甲烷的周期从自然条件下的 1 亿~100 亿 a 缩短到 100 a 以内。若这项技术成功,在海底大规模封存 CO₂ 的同时还能获得高热值的清洁燃料,将为保护环境和缓解“能源危机”做出巨大贡献。

2.2 CCU 技术

2.2.1 合成新型材料

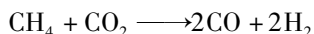
CO₂ 可与环氧化物反应生成脂肪族聚碳酸酯,这种共聚物具有柔性分子链,容易通过改变化学结构调整其性能。进一步加入其他反应物,即可得到如聚氨酯材料、可降解塑料、高效黏合剂等质优环保、用途各异的 CO₂ 树脂。

德国拜耳公司 2011 年建成了以 CO₂ 为原料利用自主研发催化剂合成聚氨酯的生产线,在使用过程中发现其产品耐水性优于普通聚氨酯且能量节省是生产消耗的 80 多倍。国内的蒙西集团、中海化学等公司都建成了年产千吨以上 CO₂ 可降解塑料的装置并已投用生产,每吨产品可消耗 CO₂ 0.45 ~ 0.5 t。与石油基塑料相比,CO₂ 可降解塑料不仅具有很好的隔氧性能和负重能力,而且在强制堆肥条件下,一般废弃后 5 ~ 60 d 即可完全分解;与生物可降解塑料相比,CO₂ 可降解塑料还拥有平均使用寿命长、生产成本低廉和工业化容易等特殊优势。

2.2.2 CO₂ 加氢还原

CO₂ 加氢还原是指 CO₂ 与 H₂ 或富氢化合物反应,生成合成气、甲醇、DMC(碳酸二甲酯)等其他基础化学品的工艺。不同加氢还原技术的工艺路线、控制条件和催化剂类型差别较大,以 CO₂ - CH₄ 共转化生产合成气和 CO₂ 直接加氢合成甲醇为例。

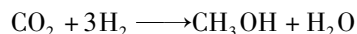
CO₂ - CH₄ 共转化生产合成气的原理为



相比于传统的 CH₄ 和水蒸气生产合成气工艺,此技术不仅消耗了“温室效应”的主要贡献者——CO₂ 和 CH₄,而且提高了产品气中 CO 比例,有利于下游

装置的对接。

CO₂ 直接加氢合成甲醇的反应为

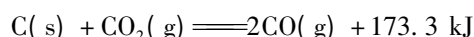


CO₂ 比 CO 更容易与 H₂ 反应。所以,在以合成气制备甲醇的传统体系中,加入适量 CO₂ 不仅可以平衡 H₂/CO 物质的量比,改善反应条件,而且能最终大幅提高甲醇收率。

日本三井化学 2009 年在大阪建设了一座 CO₂ 年耗量为 150 ~ 160 t 的 100 t/a 甲醇合成装置,投产后,装置运行稳定,随着催化剂开发的不断深入,甲醇回收率正逐步提高。

2.2.3 转化为 CO

将 CO₂ 转化为 CO 的反应



已有工业应用表明,在煤炭气化过程中添加部分 CO₂ 作气化介质,不仅可起到提高煤气产率、节约煤炭资源、调节产品组成、增加粗合成气中 CO 比例、简化后续处理工艺等诸多功效,还可控制燃烧层最高温度在原料灰熔融性变形温度 DT 以下,优化反应环境、减少灰渣结块,利于规模化回收装置的长周期运行^[2]。

将 CO₂ 转化为 CO 主要有焦炭固定床间歇还原、水煤浆气流床连续气化和粉煤气流床连续气化 3 种工艺。后两者由于工艺先进、操作弹性大,不仅比固定床具有更广的煤种适应性、更高的煤炭转化率和更灵活的控制系統,而且能够真正实现“三废”零排放。

2.2.4 经微消耗转化为燃料

微藻具有光合作用效率高、生物量大、生长周期短、环境适应性强、脂类含量高、易培养等特点,可大量固定 CO₂ 并最终转化为液体燃料。它至少可消耗自身质量 2 倍的 CO₂,固碳效率是高等植物的 10 ~ 50 倍,部分微藻(例如小球藻)甚至可达到 6.240 g/L^[3]。

开发新型高效藻类和建设生物燃料场的措施近年来已在世界各地快速展开。例如,美国加州大学洛杉矶分校培养的转基因蓝藻,固定 CO₂ 后产生的异丁醇气体经简单处理即可用作各种能源设施和大多数汽车的动力燃料;而陶氏化学与 Algenol 生物燃料公司合作运营的借助海藻将附近陶氏化学公司排放废气中 CO₂ 转化为乙醇的一体化生物炼油厂,4046.86 m² 土地至少可制取 27276 L 乙醇,同时消

耗 900 t CO₂, 经济和环保的双赢局面已初步显现。

3 技术进展

3.1 CCS 技术进展及前景

CCS 是目前世界上公认回收能力最大、方法最简单的减排技术。如果成功应用, 预计可消除全球目前 CO₂ 排放量的 20%~40%。各技术的封存能力和年限见表 2。

表 2 几种典型技术的封存能力

技术名称	封存能力/亿 t	封存时间
咸水层封存	4000~10 ⁵	千年以上
EOR(耗竭油气田)封存	约 8000	约 40 a
ECBM(深部煤层)封存	约 1480	千年以上
海洋封存	513333~10 ⁸	不定

由表 2 可知, 各技术封存潜力都非常巨大。尤其是咸水层封存和 ECBM 技术, 封存期限都可达千年以上。但是考虑到封存地质的复杂性及周围环境的长期安全, 目前这 2 项技术还都处于工业试验阶段。不过, ECBM 提高煤气产率的潜在经济效益已吸引众多国家将其作为节能减排的研究重点。煤炭是中国的主要能源且部分矿区的开采还比较粗放, 加快 ECBM 技术的研究和推广, 对中国的资源节约和环境保护都将产生深远影响。

海洋封存的研究目前仅处于工程模拟阶段。由于注入海底 CO₂ 的 90% 以上可以保留在水中逾百年, 若未被海底石灰岩或其他缓存物质及时中和, 很容易引起海水酸化, 危及整个海洋生态系统; 且这些游离的 CO₂ 极有可能随着海水流动二次逃逸到大气中(约 1600 a), 后果更加严重。因此, 海洋封存的潜在风险迄今还不能全面估计, 其实用性和长期安全性已经被众多环保组织和普通民众所质疑, 研究工作进展缓慢。

IEF(国际能源论坛秘书处)的研究发现, 由于 EOR 技术提高油气产率的丰厚附加利益, 全球已经商业化的 70 多个 CCS 项目基本上都集中在油气生产领域。预计到 2030 年 EOR 技术可使全球每天增产石油 600 多万桶。不过, 采用 EOR 技术封存的 CO₂ 最终约有 2/3 经过 40 多年仍会回到地上, 易造成大气环境恶化。因此, 如何防止油田 CO₂ 二次泄漏以及泄漏后如何回收已成为这一技术全球化推广中亟待解决的问题。从长期安全考虑, EOR 技术目前更适合中小油田采用。

从全球来看, EOR 技术的完善, 必将使其商业

规模超过目前的油气勘探开发业务, 成为能源开发的新途径。中国是油气资源相对紧张的国家, 油田地质复杂且开采困难, 初次产油率往往大幅低于西方国家, 成熟的 EOR 技术所带来的高效环保产业链和巨大经济效益, 将会在缓解中国能源压力的同时, 快速推动社会经济的发展。

总体来说, CCS 技术的成本目前还比较高, 一般企业在多消耗 20%~25% 的能源来捕集 CO₂ 的同时, 还要另外多支出超过 70 美元/t CO₂ 的平均成本用于封存。高昂的成本使得大多数企业都难以接受 CCS 技术, 进而造成了其研究推广的缓慢。但若从全球范围来看, 如果没有 CCS 技术, 到 2050 年全球实现 CO₂ 减排 1/2 的成本将增长 70%, 即国际社会需要多支付至少 2.5 万亿~3 万亿美元额外资金。因此, 紧迫的减排压力已经使全球形成了深入开发 CCS 技术的共识。具体到中国, 重视 CCS 技术的独立研发和国际合作, 以期其巨大的封存潜力能够在不久的将来得到利用, 是目前应该积极应对的。

3.2 转化技术的重点及前景

化学转化技术的瓶颈主要在于催化剂的高成本和低转化率。以合成可降解塑料为例: 在贵金属、稀土络合物、高效纳米颗粒等低成本催化剂作用下, 聚碳酸酯的实验室收率均可达 85%~99%; 而单纯的铜基、镍基催化剂收率一般都低于 30%。昂贵的催化剂和高能耗使得可降解塑料的最终成本达到了 1.8 万元/t 以上, 由此导致的市场价格约为石油基塑料的 1.5~2.0 倍, 严重制约了整个产业的发展。因此, 要通过推广合成新型材料技术大规模利用 CO₂ 就必须将廉价高效催化剂的开发放在首位。

目前, 各研究机构正朝着高效光催化剂、生物催化剂的开发和低廉金属催化剂改性等方面发展, 研究成果也各具优势。例如: 英国纽卡斯尔大学科学家开发的活泼铝基改性催化剂, 可以使 CO₂ 合成可降解塑料的转化率提高且省时节能; 南开大学研制的新型固体催化剂, 可降解塑料粗产品纯度可达 99% 以上且成本低廉。

加氢工艺方面: 除了目前使用的 Rh、Ru 等贵金属外, 其他类型催化剂的研究也有很大突破。例如: 魏伟等开发的廉价、高效、稳定 Ni 基催化剂, 可以提高 CO₂-CH₄ 共转化生产合成气的反应活性^[4]; CO₂ 制甲醇方面, 美国卡本代尔南伊利诺斯大学科学家开发出的新型酶催化剂和巴斯夫公司等几家研究单位研制出的高效光催化剂, 成本低廉、工艺简

单,且都可将转化率提高到90%以上。

将CO₂转化为CO技术,工艺成熟、运行装置遍布世界且研究机构众多。除了世界几大煤化工巨头外,国内的山西煤化所、西北化工研究院、华东理工大学等科研院所也都有众多研究成果。实验同时发现,如果在转化时加入粒度1~3 mm、浸渍质量比6%的K₂CO₃做催化剂,至少可以降低反应温度200℃且提高反应速率3240倍以上^[5]。

随着技术开发的不断深入,世界各地建成投产的转化装置已经越来越多,合理、高效、环保的规模化CO₂回收利用产业链已初步形成。高效低廉催化剂的开发和工艺条件及装置的不断优化,必将使各种含碳氧成分的有机化合物都能以CO₂为原料生产,巨大的回收潜力对实现节能减排和循环经济意义重大。

藻类作为化石燃料的理想替代品和生物质固碳的主要载体,提高培养速度以及液体燃料转化率是促成此技术大规模应用的关键。近年来,各国为缓解能源危机,已开始大力提倡使用生物质燃料。统计数据显示,到2010年,全球生物质燃料的用量已达5926.1亿t,比2000年增长54.4倍,由此带来的环保优势和经济性正在日益凸显。具体到中国,2010年中国生物质燃料用量仅为139.9亿t,只占到全球总量的2.4%,要从源头上缓解减排压力,加快藻类固碳技术的研究和推广工作刻不容缓。

3.3 CO₂利用的其他新型技术

3.3.1 CO₂利用新途径

除了转化为基础化学品,CO₂在精细化工方面的应用优势也正得到逐步的发挥,一些利用CO₂合成的日用品在使用过程中体现出了常规产品无法匹敌的优点。这方面的研究成果中比较适合规模化的技术有很多,例如:新加坡科研人员以CO₂为原料合成抗癌药物的工艺,过程简单易控制,不仅可消耗大量高纯CO₂,还能降低制药成本;美国北伊利诺斯大学的科学家正在研究的在干冰中燃烧纯镁制石墨烯的工艺,毒性小、过程环保且生产成本低廉;德国推广的将液态CO₂和可降解洗涤剂简单配合制成干洗剂洗衣的方法,洗涤剂环保高效且CO₂可循环使用;德国弗劳恩霍夫学会环境安全与能源技术研究院利用CO₂作为溶剂导入高分子材料的新技术,比传统工艺更加温和、环保和健康,这种高分子溶剂可塑造从有色隐形眼镜到抗菌门把手等各种高科技产品。

3.3.2 CO₂利用新装置

随着新工艺开发、高效催化剂研制以及环保燃料的普及,许多科学家也在进行高新减排装置的研究,一些新的设想和成果为今后CO₂回收利用新技术的研究提供了参考和方向。例如美国俄亥俄州辛辛那提大学科学家设计的一种能安装在发电厂烟囱中的“人造泡沫”捕获并转化CO₂为糖物质的能力是普通发电厂减排装置的5倍。美国桑迪亚国家实验室(Sandia National Laboratories)研究出的利用太阳能转化CO₂为CO的新型仪器,能将收集到的阳光汇聚为超强光束,从仪器表面的一个窗口射入,照射到里面匀速旋转的装有氧化铁或氧化铈的同轴小室里,在1500℃高温时驱出铁锈里的氧;当失去氧原子的小室转到反应室冷暗处时,便能从注入反应室的CO₂中把氧吸回去,剩下富含能量的H₂和CO,从而完成CO₂向CO的高效转化。

4 结 语

CCS技术由于存在多方面的不确定性,除了EOR技术已经成熟应用外,其他封存方法的推广尚不具备条件,暂时还无法作为CO₂大规模减排的主要途径。

CCU技术将来会逐渐朝着生物转化法发展,在各国的努力下,生物转化的环保优势和良好前景已初现端倪,目前的主要着力点还是如何提高新型藻类的固碳能力。

化学转化法是目前能推广的最有效的、实际减排能力最大的环保技术。政府应给予科研机构和企业更多的支持和优惠,鼓励各方携手加快科研和工业化的进度,以期尽快实现节能减排的承诺。

参考文献:

- [1] 吕欣. 世界CO₂埋存技术的最新动向[J]. 洁净煤技术, 2006, 12(1): 77.
- [2] 戢绪国, 张翠清, 徐春霞, 等. CO₂(或替代部分水蒸气)做气化剂的应用与技术研究[J]. 洁净煤技术, 2007, 13(2): 52-54.
- [3] 宋金明, 李学刚, 袁华茂, 等. 中国近海生物固碳强度与潜力[J]. 生态学报, 2008, 28(2): 551-558.
- [4] 魏伟, 孙予罕, 闻霞, 等. 二氧化碳资源化利用的机遇与挑战[J]. 化工进展, 2011, 30(1): 21-22.
- [5] 夏兰茂, 王承宪. 焦炭催化还原二氧化碳制取一氧化碳[J]. 煤炭加工与综合利用, 1987(4): 44-48.