

温室气体 CO₂ 的控制和回收利用

主编 张阿玲 方 栋

中国环境科学出版社

前 言

按照世界经济发展的一般进程计算,由燃烧化石燃料排放的 CO_2 ,到下一世纪将从 1990 年的 60 亿吨碳增加到 200 亿吨碳。其结果将使大气中 CO_2 浓度水平比工业化前的 280ppm 提高 3 倍。地球表面变暖,其后果是使下一世纪内气候发生强烈变化。为了限制气候变化引起的风险,必须减少 CO_2 排放量。减少 CO_2 向大气中的排放量有各种方案。一种近来受到广泛重视的方案是清除 CO_2 ,即从能源转换工艺中回收 CO_2 (或 C)和贮存 CO_2 使之远离大气层。

在 50 年或许甚至 100 年内,我们不可能设想只有几种方案就能解决问题。因此,为了有能力来限制气候变化的风险,我们应对所有可能采用的方案进行评价和研究它们的发展趋势、成本效益以及在保护环境方面的实用性。这就是编写本书的基本宗旨。

本书内容反映了当前国际社会对全球气候变化所给予的极大关注。就减缓温室气体排放,各个国家,尤其是发达国家所开展的研究与开发(R&D)工作,特别就清除 CO_2 的技术措施方面作了比较全面的阐述。着重介绍了从烟道气中回收 CO_2 的各种工艺,如化学吸收、提取 CO_2 、膜技术分离 CO_2 以及利用双气体汽轮机和蒸汽与 CO_2 气体气轮机循环等方法回收 CO_2 及其部分工业应用实践。将对环境有害的 CO_2 气体作为资源加以利用是本书介绍的另一个重点内容,包括将 CO_2 转换为汽油、甲醇、合成液态碳氢化合物、培养驯化小藻

作为减少烟道气 CO_2 排放的措施、用 CO_2 代替水处理用的酸和碱、以碳酸钙矿物形式清除大气中 CO_2 以及 CO_2 分解成 C 再转换为 CH_4 等方面。

利用 CO_2 提高油收率是地下贮存 CO_2 的一项积极措施。它既回收了可资利用的有价值资源——石油，又为 CO_2 的最终归宿提供了一条有效的处置途径。海洋处置 CO_2 的技术方案目前尚处于实验室规模研究阶段，其中也包括将 CO_2 注入地下含水层贮存的方案研究及其生态效应。

减少 CO_2 排放量有各种方案。从能源转换工艺中回收 CO_2 并贮存起来使之不再排入大气层和其它方案，如提高电站效率，减少 CO_2 排放量，生物固定 CO_2 ，改进能源系统并处置 CO_2 以及对各种减排 CO_2 的方案进行综合评价等也专列于本书中。

编者

1995 年 8 月

英文符号表

Mt/a	百万吨/年
Gt C/a	十亿吨碳/年
Gt/a	十亿吨/年
nm	纳米
mN/m	毫牛顿/米
MPa	兆帕
kJ/kg	千焦耳/公斤
kJ/mol	千焦耳/摩尔
C _p	在恒压下的比热以卡/克表示
C _v	在定容下的比热以卡/克表示
mPa·s	粘度单位:毫帕斯卡秒
W/(m ² ·K)	热导率:瓦/平方米·℃
kg(CO ₂)/GJ	每千兆焦耳排放 CO ₂ 公斤量
Mt	百万吨
kW·h	千瓦小时
kW	千瓦
TW·h	十亿千瓦小时
tce	吨标煤
Mtce	百万吨标煤
hm ²	公顷
μ:	微藻的相对增长速率,每天的升数 (1/d)

I	水中的光强, 每平方米流明数($1\text{ux} = 1\text{u}/\text{m}^2$)
I_0	水表面的光强, 每平方米的流明数($1\text{ux} = 1\text{u}/\text{m}^2$)
C	微藻收获浓度, 每立方米的微藻细胞的公斤数($\text{kg} \cdot \text{cells}/\text{m}^3$)
C_i	微藻初始浓度, 每立方米的微藻细胞的公斤数($\text{kg} \cdot \text{cells}/\text{m}^3$)
l	水深, 米(m)
PR	光纤的集束比(%)
P_{TC}	计算的微藻产生速率, 每天生产室单位面积上生产藻类的克数($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$)
α	相关于微藻呼吸的常数
γ	系数, 每毫升氧气相当的微藻细胞的公斤数($\text{kg} \cdot \text{cells}/\text{ml O}_2$)
$\epsilon:$	光吸收系数(升数/(米·微藻细胞的公斤数/米 ³)) ($1/(\text{m} \cdot \text{kgcells}/\text{m}^3)$)
ϕ	相关于微藻的光依赖性的常数 每平方米的流明数($1\text{ux} = 1\text{u}/\text{m}^2$)
lx	照度单位($1x = 1\text{ux}$), 每平方米的流明数
ΔG	生成物的自由能
kJ	千焦耳
$\mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{cat} \cdot \text{h})$	每克催化剂在 1 小时内产生的 CH_3OH 和 CO_2 的微摩尔数

W/F	反应气体与催化剂的接触时间 W 是指催化剂的重(g), F 是指单位时间内生成物的摩尔数(mol/h)。
K_{p2}	微藻的光合速率, 每小时的升数(1/h)
K_p	微藻生产的相关系数, 每公斤藻类细胞每小时放出的氧气的毫升数($\text{ml O}_2/(\text{kg cells} \cdot \text{h})$)
P_T	微藻的生产速率, 每天在生产室单位面积上生产藻类的克数($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$)
$\mu\text{g}/\text{m}^3$	每立方米污染物微克数
$10^{-4}\text{tC}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$	每年每平方米森林固碳量
$\text{tC}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$	每年每公顷森林固碳量

目 录

第1章 经济的可持续发展和能源与环境	(1)
1.1 环境与发展	(1)
1.2 可持续发展的概念	(2)
1.3 能源开发利用与环境污染	(3)
1.3.1 能源分类	(3)
1.3.2 煤炭开采、加工、运输和使用	(4)
1.3.3 石油与天然气的生产和利用	(7)
1.3.4 核能开发和利用	(9)
1.3.5 水力资源的开发和利用	(12)
1.3.6 其它能源的开发和利用	(13)
1.4 能源与环境的关系	(13)
1.5 中国的能源新战略	(14)
1.5.1 能源环境现状	(14)
1.5.2 能源发展面临的挑战	(16)
1.5.3 能源的新战略	(19)
第2章 温室效应与气候变化	(23)
2.1 温室效应与气候变化	(23)
2.1.1 温室效应与温室气体	(23)
2.1.2 温室气体的排放与浓度	(26)
2.1.3 温室气体的源与汇	(28)
2.1.4 气候模型和观测数据	(30)
2.2 二氧化碳的性质	(35)
2.2.1 CO ₂ 的物理性质	(35)

2.2.2	CO ₂ 的化学性质	(40)
2.2.3	CO ₂ 的工业卫生	(42)
第 3 章	气候变化的国际政策及其对策前景	(43)
3.1	气候变化问题的国际概况	(43)
3.2	对气候变化的国际政策及对策前景	(45)
3.2.1	国际政策的制定	(45)
3.2.2	对策前景	(47)
第 4 章	减排温室气体 CO₂ 的措施	(63)
4.1	改变能源消费构成、提高能源利用率和节约能源	(63)
4.1.1	改变能源消费构成	(63)
4.1.2	提高能源利用率和节约能源	(64)
4.2	清洁煤技术和 CO ₂ 的回收、利用与处置	(66)
4.2.1	选煤加工	(67)
4.2.2	型煤	(67)
4.2.3	水煤浆	(68)
4.2.4	流化床	(68)
4.2.5	煤炭气化	(69)
4.2.6	煤气化联合循环发电(IGCC)	(69)
4.2.7	燃料电池	(70)
4.2.8	二氧化碳的回收、利用和处置	(71)
第 5 章	CO₂ 的回收	(73)
5.1	CO ₂ 的回收技术	(74)
5.1.1	物理吸收法	(74)
5.1.2	化学吸收法	(77)
5.2	采用 MEA 法从化石燃料电厂烟道气中回收 CO ₂	(83)
5.2.1	化石燃料电厂烟道气的特点	(83)
5.2.2	MEA 法从电厂烟道气中回收 CO ₂ 的典型工艺流程	

.....	(84)
5.2.3 从电厂烟道气中回收 CO_2 的 MEA 工艺研究概况及进展	(85)
5.3 采用 O_2/CO_2 燃烧工艺实现 CO_2 的减排	(92)
5.4 一体化煤气化联合循环电厂(ICGCC)	(96)
5.4.1 德国的研究与方案	(97)
5.4.2 荷兰 ECN 的方案	(98)
5.4.3 荷兰 Utrecht 大学的方案	(99)
5.5 一体化煤气化熔融碳酸盐电池电厂(IGMCFC)	(101)
5.6 用于 CO_2 回收的其它技术	(105)
5.7 对从电厂烟道气中回收 CO_2 措施的评价	(108)
5.8 交通部门减少 CO_2 排放的技术	(110)
第 6 章 CO_2 的利用	(118)
6.1 CO_2 的物理应用	(120)
6.1.1 作致冷剂	(120)
6.1.2 用于食品保鲜和贮存	(120)
6.1.3 用作灭火剂	(121)
6.1.4 用于气体保护焊	(121)
6.1.5 在低温热源发电中作工作介质	(121)
6.1.6 液态 CO_2 用于洗涤水井	(122)
6.1.7 提高石油采收率	(122)
6.1.8 作香料和药物的提取剂	(122)
6.2 CO_2 的化学应用	(122)
6.2.1 CO_2 应用于水处理过程简介	(122)
6.2.2 用 CO_2 作原料合成新的化合物	(123)
6.2.3 利用 CO_2 中的 C	(126)
6.3 CO_2 用于提高石油采收率	(130)

6.3.1	CO ₂ 驱油的原理和特点	(130)
6.3.2	CO ₂ 驱油的技术要求	(132)
6.3.3	CO ₂ 处理方法的选择	(133)
6.3.4	CO ₂ 驱油的工艺及系统	(134)
6.3.5	应用 CO ₂ 驱采油的结论	(136)
6.4	CO ₂ 用于水处理过程	(137)
6.4.1	CARIX 工艺基本原理	(137)
6.4.2	工艺流程	(139)
6.4.3	CARIX 工艺的应用效果与问题	(140)
6.5	用 CO ₂ 合成甲醇	(141)
6.5.1	催化剂的选择与制备	(141)
6.5.2	反应过程	(142)
6.5.3	影响催化效果的因素	(144)
6.5.4	稳定的 H ₂ 源	(148)
6.5.5	化学合成与电化学合成 CH ₃ OH 力能学的比较	(149)
6.6	用 CO ₂ 合成液态碳氢化合物和汽油	(151)
6.6.1	用 CO ₂ 和 CH ₄ 合成液态碳氢化合物	(151)
6.6.2	CO ₂ 用 H ₂ 直接转化成汽油	(159)
6.7	用微藻的光合作用利用 CO ₂	(160)
6.7.1	利用微藻实现 CO ₂ 的转化	(160)
6.7.2	藻类生产的影响因素	(162)
6.7.3	实验方法	(163)
6.7.4	实验结果	(164)
第7章	CO₂ 的地下与海洋贮存	(166)
7.1	CO ₂ 注入到地下水体中贮存	(167)
7.1.1	CO ₂ 在地下含水层中的贮存原理	(167)
7.1.2	CO ₂ 的贮存能力、系统和费用	(168)
7.2	CO ₂ 与含水层的作用机理及限制因素	(171)
7.3	海洋处置	(173)

7.3.1	CO ₂ 海洋处置的可行性	(173)
7.3.2	CO ₂ 海洋处置技术研究	(174)
7.3.3	CO ₂ 海洋处置对环境的可能影响	(193)
第8章	各种减排 CO₂ 方案	(195)
8.1	高效燃煤电站	(195)
8.1.1	煤气联合循环技术	(196)
8.1.2	增压流化床燃烧	(198)
8.1.3	先进加压流化床燃烧	(199)
8.1.4	联合气化碳酸盐熔盐燃料电池	(199)
8.2	摄取 CO ₂ 的生物系统	(202)
8.2.1	陆地生态系统	(203)
8.2.2	海洋生物技术	(205)
8.3	几种方案的比较评价	(206)
8.3.1	减少 CO ₂ 排放的各种选择方案的比较评价	(207)
8.3.2	适应减排 CO ₂ 的能源系统和 CO ₂ 的处置	(210)
8.3.3	燃烧前、后去除 CO ₂ 的比较	(214)
8.3.4	去除 CO ₂ 技术和其它方法的竞争	(219)
第9章	各国减排 CO₂ 方案实施概况	(226)
9.1	日本着手减少 CO ₂ 排放	(226)
9.1.1	日本抑制全球气候变暖行动计划简述	(226)
9.1.2	必要的措施	(227)
9.1.3	财政支持	(229)
9.1.4	有关研究单位承担的研究项目与经费分配	(231)
9.1.5	各研究机构之间的关系	(236)
9.2	加拿大脱 CO ₂ 与处置 CO ₂ 技术现状	(238)
9.2.1	政府的立场	(238)
9.2.2	国家级组织机构	(239)
9.2.3	减排 CO ₂ 技术启动情况	(239)
9.2.4	适合于回收 CO ₂ 的源项	(243)

9.2.5 处置 CO ₂ 的途径	(245)
9.3 美国开展清除 CO ₂ 的研究工作概况	(249)
9.4 英国减排 CO ₂ 的目标、能源效率和发展趋势	(253)
9.4.1 政府的作用	(253)
9.4.2 可能实施的减排 CO ₂ 方案	(254)
9.5 丹麦降低能源消费和举措	(258)
9.6 挪威致力于回收与处置 CO ₂ 的研究工作	(258)
9.7 荷兰大力开展减排 CO ₂ 的研究工作	(261)
9.7.1 以煤的气化为基础脱除 CO ₂	(261)
9.7.2 从烟道气中脱除 CO ₂	(265)
9.7.3 回收工业生产部门排放的 CO ₂	(267)
9.7.4 CO ₂ 利用	(268)
9.7.5 贮存 CO ₂	(274)
9.8 国际能源机构(IEA)温室气体 R&D 计划	(274)
9.8.1 研究与发展目标	(275)
9.8.2 开展的活动	(275)

第1章 经济的可持续发展和能源与环境

1.1 环境与发展

人类社会的进步依靠于技术革新和人们的协同行动能力,由此创造了社会和经济发展的突飞猛进。与此同时,也给人类社会带来了难以忍受的长期环境问题,威胁到地球上许多物种和人类生存的环境。严酷的现实使人们越来越清楚地认识到,社会经济发展和环境保护是不可分割的,它们是互相依存、密切相关的。许多发展方式破坏了人们赖以生存的环境资源,而环境的恶化又会破坏社会经济的发展。这是因为:第一,各种环境问题是相互关联的。大气污染和酸性沉降会破坏森林和湖泊就是一个明显的例证。这种相互联系意味着几个不同问题必须同时处理,而且一方面成功能增加另一方面成功的机会。例如,保护好森林就能增强水土保持能力。第二,环境问题和经济发展方式是相互关联的。例如,一项农业政策可能是土地、水土和森林破坏的主要原因,而一项能源政策可能是全球温室效应和酸性沉降以及为取得燃料而砍伐森林的原因。所有这些问题都威胁着经济发展。所以,发展经济和保护自然两者同样都是为了促进人类社会的繁荣和进步。第三,环境和经济问题同许多社会和政治因素相互关联。以人口为例,人口的迅速增长对许多地区的环境和发展具有非常深远的影响,而环境问题和不稳定的发展也会增加社会

的紧张局势。可以说,社会上权力和势力的分配是大多数环境和发展问题的关键。

1.2 可持续发展的概念

人类赖以生存的自然环境处于不断变化之中,变化既可由自然原因也可由社会原因引起。自工业革命以来,自然环境受到的社会影响迅速增加。从本质上说,这种影响扰乱了自然环境的组成、结构、功能及其发展过程,因而招致了一系列的环境问题。

环境保护的根本目的是为了确保人类的持续存在和发展。这种持续存在和发展,即所说的持续性,表现在三个方面:①生态持续性;②经济持续性;③社会持续性。此三者是紧密联系不可分割的整体。未来的环境保护战略只采用下述三个概念:

(1)可持续性(Sustainability) 是指一种可以长久维持的过程或状态。人类社会的可持续性组成了三个互相联系不可分割的部分,即生态可持续性、经济可持续性和社会可持续性。

(2)可持续发展(Sustainable Development) 是不断改进一定自然资源的使用效率以满足人们日益更新的需要过程。

(3)可持续利用(Sustainable Use) 专指对可更新资源的使用效率保持在其再生速率限度之内。

可持续发展是世界环境与发展协会于1987年出版的报告“我们共同的未来”中提出来的基本概念。可持续发展的定义是:能够保持当代人的需要,且不损害未来人需要的发展。以能源领域为例,现存的能源体系因排放温室气体特别是

CO₂ 引起的气候变化,构成不能持续发展的环境问题之一,这是和使用化石燃料直接有关的最难控制的问题。

综上所述可见,可持续发展的概念为环境政策和发展战略的统一奠定了共同的基础。

环境保护的新战略认为,质的发展能长久维持,而量的增长则很有限。尽管人类所能获得的自然资源数量有限,但其利用潜力通过科学技术的积极作用可以长久增加。

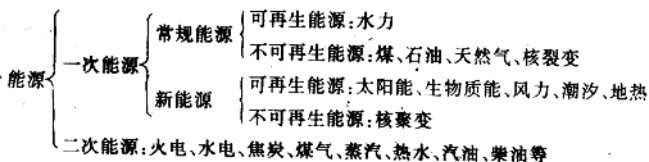
可持续性的经济能在使生态系统正常运行和再生的范围内不断增进社会的知识、组织程度、技术效率和智慧,因而此种经济可以长久维持。遗憾的是,现行的绝大多数经济模式却是非持续性的,给环境资源造成极大的损伤和破坏。

1.3 能源开发利用与环境污染

现代社会如果没有足够的能源供应就不会有经济的发展。能源是经济和社会发展的支柱。人类目前广泛利用的能源在开发利用过程中将对环境产生各种影响,处理不当就会约束能源的发展、阻碍经济的可持续发展。

1.3.1 能源分类

人们从不同角度对能源进行各种形式的分类。如一次能源和二次能源,常规能源和新能源,可再生能源和不可再生能源等。简单地可以用下图说明:



1.3.2 煤炭开采、加工、运输和使用

煤炭大体可分为两大类,即黑色的硬煤和褐煤。褐煤质地较软、燃烧热值低。

开采 煤炭的开采方式分露天开采和地下开采。虽然煤炭地下开采有相当大的地面设施,包括煤炭加工和废物处置场地,但露天开采对土地的影响大得多,最多可达数千公顷,有时甚至需要搬迁若干城镇和村庄。为了保护环境与生态,露天煤矿还要采用土地复原措施,其投资往往很大。在国外每公顷土地复原费用需1万美元左右。地下开采包括地面设施在内占地大约为 $100-200\text{hm}^2$,不同煤层的质量所产生的废物量有很大差异,因此开采的废物占地有很大的不同。地下开采埋深较浅的煤层可能引起大面积的地面塌陷,对地表水系有广泛的破坏作用。地下开采因为工作条件恶劣,通排风不力,工作面上空气中粉尘浓度、放射性氡气浓度和CO含量均较高,对矿工的身体健康危害远大于露天开采,并随之产生一系列社会经济问题。露天开采操作高度机械化,整个矿仅需要少量生产工人,在前苏联露天煤矿的全员效率为 $425\text{t}/(\text{人}\cdot\text{工作日})$,远大于地下开采的全员效率 $42\text{t}/(\text{人}\cdot\text{工作日})$ 。露天开采和地下开采均对水源有影响。据我国的统计每采1t煤平均排放矿井水 4.36t 。矿井水多半是悬浮物严重超标。此外,矿井水往往呈酸性,可能造成周围的土地污染。

加工 煤炭加工的目的在于提高产品的质量,特别是除去其中含硫物和灰分。加工过程采用物理方法分离煤矸石和含硫黄铁矿。洗煤可除去原煤中含硫量的 $40\%-50\%$ 和灰分的 $65\%-75\%$ 。洗过的煤经过蒸汽烘干。洗煤工艺过程

产生大量的洗煤水和少量的空气污染(灰尘、 SO_2 、 NO_x 和 CO_2)。现代洗煤厂的洗煤水经贮存等处理后循环复用,大大减少了水污染和水资源的浪费,同时还可提高煤粉的回收率。

运输 煤炭运输一般采用公路、内河、铁路和海运方式。运输过程中主要的环境影响除运输工具本身耗能产生的各种污染之外,运输过程还将因煤粉的洒漏和飞扬污染环境、以及降水迳流带走大量煤粉引起运输沿途水源的污染。

利用 煤炭利用分直接燃烧、制焦或煤气化液化等方式。煤炭直接燃烧造成的污染是多方面的,其中最主要的大气排放物为 CO_2 、 CO 、 SO_2 、烟尘、有机物、微量元素和放射性核素。排放物的数量和燃烧方式与煤种有关。表 1-1 给出一个 100 万 kW 燃煤电站每年排出废物的数量。表 1-2 给出 100 万 kW 煤气和燃煤液化气电站资源需要量和排放量。比较两表可见,煤炭的直接燃烧排出的污染物远大于煤气或煤液化气。

煤炭还常常应用于炼钢工业,它使用的是煤炭通过干馏后的产品——焦炭和焦炉煤气。在炼焦过程中产生的废气和废水中含有酚等有害物,可引起大气和水的严重污染。在中国近年来有许多土法炼焦炉,由于工艺过程落后、生产效率低下,产生的污染物很多。我国政府已明令限制土焦的生产。尽管如此,1989 年的统计资料表明,全国的土焦产量达 18.5Mt,占当年焦炭总产量的 1/4。每炼制 1t 土焦估计要多消耗优质炼焦煤 0.45t。据此,可推算出 1989 年全中国土焦生产总共多消耗炼焦煤约 8.3Mt。显然如果任土焦生产发展下去,必将导致宝贵的炼焦煤资源的加速枯竭,并使生态环境恶化到不可收拾的地步。

近年来,煤的气化和液化技术也日益受到重视,煤炭经气