

The Capture of Carbon Dioxide from the Power Plant Flue Gas*

Fenfen Li¹, Yonghong Yang², Cheng Yang², Wenyu Zhang¹, Jinhu Wu²

¹Shandong Polytechnic University, Jinan

²Key Laboratory of Biofuels, Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao

Email: yangcheng@qibebt.ac.cn

Received: Apr. 25th, 2011; revised: Jun. 10th, 2011; accepted: Jun. 12th, 2011.

Abstract: The capture & separation of carbon dioxide is the premise of its storage and utilization. The research progress and application perspective of the methods for CO₂ capture according to current power plant flue gas are summarized in this paper. Moreover, the possible pathways for China's coal-fired Power plants to reduce carbon dioxide emissions are proposed, combining the processes of the coal-fired power plant and the developments of the advanced clean coal technology.

Keywords: Carbon Dioxide; Coal-Fired Power Plant; Capture; Carbon Emissions Reduction

电厂烟气中二氧化碳的捕获*

李芬芬¹, 杨永红², 杨成², 张文郁¹, 吴晋沪²

¹山东轻工业学院, 济南

²中国科学院青岛生物能源与过程研究所中科院生物燃料重点实验室, 青岛

Email: yangcheng@qibebt.ac.cn

收稿日期: 2011年4月25日; 修回日期: 2011年6月10日; 录用日期: 2011年6月12日

摘要: 二氧化碳的捕获分离是其固定和利用的前提, 本文首先概括比较了目前针对电厂烟气二氧化碳捕获方法的研究进展和应用前景, 进一步结合燃煤电厂自身工艺条件和世界先进的洁净煤技术发展, 探讨我国燃煤电厂实现二氧化碳减排的可能途径。

关键词: 二氧化碳; 燃煤电厂; 捕获; 碳减排

1. 引言

大量化石燃料的燃烧所释放的温室气体对全球环境的影响已经逐渐显现, 饮用水的减少、海水的盐浓度增加、海平面的上升、平均气温升高、洋流的变化与厄尔尼诺频发等等严重威胁着人类的生存。大气中增长的CO₂四分之三归因于化石燃料的燃烧, 以煤炭、天然气、石油为代表的化石能源占了世界能源结构的85%^[1]。人口的急剧增长造成能源的大量消耗, 未来更多国家的工业化使得21世纪人类对能源的需求更大^[2]。CO₂的捕获和固定是目前唯一可以实现继续使用化石燃料而又不会遭受气候变化威胁的可靠选择。

从全球范围来看, 人为产生的CO₂排放超过三分之一来自于燃煤发电厂^[3,4]。我国以煤为主的能源结构特点在很长的时间内不会发生改变, 由于煤炭消费比重大, 造成中国能源消费的CO₂排放强度也相对更高^[5]。中国工程院的研究报告显示, 我国SO₂、CO₂的排放量的85%, 烟尘的70%均来自于燃煤。据世界银行预测, 到2020年环境污染造成的经济损失将占GDP的13%。我国政府承诺2020年碳强度相对2005年减少40%~45%, 并且要把应对气候变化作为国家经济社会发展的重大战略^[6-9], 这表明了我国在碳减排方面所做的努力和决心。本文首先总结比较了目前CO₂的捕集分离技术研究进展, 进而结合燃煤电厂的工艺特点和世界先进的洁净煤利用技术, 指出实现碳减排任务的可能途径。

*资助项目: 中国科学院战略先导专项项目(No.XDA05010300)、山东省自然科学基金项目(No.2009ZRB01250)、青岛市科技计划项目(No.1263194353127)。

2. 二氧化碳的分离技术

CO₂ 的分离成本占总的碳捕获和存储成本的很大一部分(约 80%), 所以首先要找到高效的 CO₂ 捕获方法。目前工业上使用比较广泛的 CO₂ 捕集和分离技术有许多种, 主要包括吸收法, 吸附法, 膜分离法, 微生物固定法等。

2.1. 吸收法

2.1.1. 物理溶剂吸收法

物理吸收一般是在高压或低温条件下, 选择合适的溶剂的基础上利用二氧化碳在溶剂中溶解度大而除去的方法。使用的溶剂在解吸时采用降压操作能耗较小, 因此在工业上有一定的应用。此法的关键就是寻找性能优良的溶剂, 即对 CO₂ 溶解度大、选择性好、沸点高、无腐蚀、无毒性、性能稳定。典型的物理吸收法有加压水洗法、吡咯烷酮法、Selexol 法、Flour 法、Rectisol 法等^[10,11]。

2.1.2. 化学吸收法

化学吸收法是利用二氧化碳具有酸性可与碱性化合物进行反应而实现。化学吸收法中, 靠减压闪蒸解吸的二氧化碳很有限, 通常需要热法再生, 其工艺流程如图 1 所示。

化学吸收法^[10]主要有热钾碱法和醇胺法两大类, 前者具体分为菲尔德法、砷碱法(Vetro Cokes 法)、卡苏尔法(Carsol 法)、改良热碳酸钾法(Cata Carb 法); 后者主要包括一乙醇胺、二乙醇胺、MDEA 法、联合碳化公司的乙醇胺法、道化学公司的 2- 烷氧基乙胺法以及劳尔夫-2 巴斯斯法^[12]。醇胺法具有吸收速度快、吸收能力大及投资少等优点, 但存在能耗高、胺降解

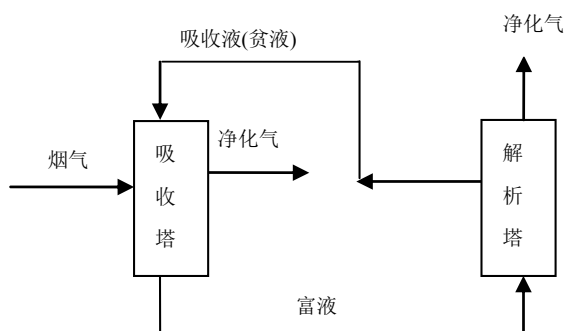


Figure 1. The process flow of chemical absorption
图 1. 化学吸收法工艺流程

损耗大、设备腐蚀严重等技术难题^[13]。在选择比较好的胺吸收液时要考虑其负荷特性、对 CO₂ 的溶解速度、降解性能与排出气体中杂质的反应速率、再生性能等因素。虽然化学吸收法在处理低浓度气体能耗高, 但鉴于该技术成熟度高, 还是被工业界所认可和采用。比如在合成氨工业中, 通常采用醇胺法将半水煤气中含量约为 18%~20% 的 CO₂ 吸收下来, 经过解吸纯化后用于尿素合成中; 美国 Bellingham 电厂(320 MW) 基于胺法建立了烟气中 CO₂ 的处理(示范)装置。另外许多改进的胺类吸收方法正在研究中, 美国的福陆公司(Fluor)、日本的三菱重工业公司(Mitsubishi Heavy Industries, MHI)和 Cansolv Technologies 等正在从事这方面的研究工作。MHI 已经研发了一种新的吸收体系, 称为 KS-1, 其中的关键就是采用了一种新胺溶剂从烟气中回收 CO₂。Cansolv Technologies 新创造的叔胺溶剂有较快的传质力、好的化学稳定性和高的吸收能力, 每个循环可达到 0.5 mol(CO₂)/mol(胺), 相比于 MEA 的 0.25 mol(CO₂)/mol(MEA) 优越很多^[6]。研究改进的其它工艺途径包括修饰塔填料, 减少压降和接触面积; 增强热联合, 减少能量需求; 添加添加剂, 减少腐蚀和提高胺的浓度; 改进再生工艺条件等。

2.2. 吸附法

吸附法是利用吸附剂对二氧化碳选择性可逆吸附的性质实现分离的, 科学家们致力于研究一种用微孔或中空材料(粉煤灰^[14]、硅胶^[15,16]、分子筛^[17,18]、活性炭^[19,20]等)支撑的固体吸附剂来解决吸收法中存在的腐蚀性、高再生能耗等问题。然而固态的吸附本身就比液态的吸收过程复杂得多, 所以尽管从大量的气流中用分子筛除去杂质已经工业化, 诸如生产高纯 H₂, 但是大规模的从烟气中脱除 CO₂ 的固体吸附剂还没有商业应用。活性炭、炭纳米管及分子筛等多孔材料在室温或低温条件下表现出对 CO₂ 的高吸附容量, 但 CO₂ 在这些吸附剂上的吸附都是物理吸附, 温度略微升高, 便会导致 CO₂ 吸附容量的明显降低。因此, 在温度波动随时可能发生的实际条件下, 这些材料都不能直接作为 CO₂ 捕获可靠的吸附剂。

2.2.1. 有机胺嫁接固体吸附剂

固体吸附剂所采用的嫁接胺类目前研究最多的主要有 MEA、DEA、PEI、TEPA、APTS、E-100AN 等。

美国国家能源技术实验室(NETL)已经研究了用富胺的固体吸附剂从烟气中回收 CO₂, 该吸附剂使用高比面积的载体和胺嫁接而成^[21]。这种技术与 MEA 吸收相比, 可节省大量的水^[6,22], 但同时存在的主要问题是吸附解吸频繁、自动化程度要求高、需要大量的吸附剂。

为了提高吸附剂的二氧化碳吸附容量, 将有机胺嫁接到多孔硅或无机分子筛的表面是研究的热点, 如中孔二氧化硅^[23,24]、SBA-15^[21]、SBA-16^[25]、MCM-41^[25-27]和 MCM-48, 它们的孔径大, 有足够的胺分子修饰空间, 因此倍受关注。Alex C. C. Chang^[28] 等采用 SBA-15-AP, 吸附量为 9 mg/g~18 mg/g(吸附剂); Khatri^[29] 报道的 SBA-15-DA 吸附能力为 44 mg/g(吸附剂)。嫁接法的缺点是氨基数目有限, 通常采用的浸渍法负载嫁接的分散度不好, 导致二氧化碳的吸附量不高。为了提高负载量, M.B.Xue^[30]等通过实验证明多孔载体表面羟基的存在可以改变氨基与 CO₂ 键合/反应的机理从而增强吸附能力, 采用不去除模板剂 SBA-15 做支撑载体, 在 CO₂ 含量较低的情况下, 多次循环操作吸附剂仍具有好的吸附能力。Xiaochun Xu^[22]等设计开发出一种具有“molecular basket”的吸附剂, 即 MCM-41-PEI-50, 75℃下吸附能力为 112mg/g-吸附剂, 多次循环操作之后性能仍稳定, 所采用的 PEI 有机胺在材料中具有高分散度使得脱附过程比较完全, 但是在脱附过程中会脱出 NO_x, 因此需要预先在烟道气中移除 NO_x, 研究中也发现水对材料吸附能力有促进作用。

Gray^[14]和他的同事为了得到比较经济型的固体吸附剂, 采用粉煤灰做支撑, 嫁接 CPAHCL (3-chloro-propylamine-hydrochloride)有机胺, 吸附能力为 174.5 μmol/g-吸附剂, 显然比商业化的吸收剂小很多。M. Mercedes Maroto-Valer^[31]等人利用蒸汽活化制备活性无烟煤, 嫁接 PEI 或进行 NH₃ 热处理, 其吸附能力为 65.7 mg/g(吸附剂)。为了解决固体吸附剂/吸附塔的压降和传热问题, 美国能源部资助 Akron 大学正在开发金属箔片支撑的胺嫁接纳米分子筛整体式吸附系统^[6,32-34]。

2.2.2. 金属有机骨架(MOFs)

2008 年 2 月 15 日出版的《科学》杂志上, 加州大学洛杉矶分校 Omar Yaghi 研究组描述了金属有机骨架材料相关的一些情况, 称这种结构具有极高的空

隙率和很大的表面积, 能吸收 80 倍于它们体积的 CO₂, 而且只要很小的压力变动就能将 CO₂ 释放出来。这是一个很大的进步, 因为不需要耗费太多的能量。在过去几年的研究中, 已经开发出 600 多种 MOFs, 其中 MOF-177 在高压下的 CO₂ 吸附容量最高^[35]。当然这种结构还有待评价稳定性, 比如经过数千次循环后的效率和典型的烟气中的杂质对其影响。美国环球石油产品公司(UOP)已经成功开发了一种模型 VHTS, 模拟合成 MOFs 的结果与实验结果吻合性很好。UOP、密歇根州大学和西北大学组成的团队正在研究用这种材料从煤基电厂的烟气中回收 CO₂。

2.2.3. 沸石咪唑酯骨架结构材料(ZIFs)

加州大学洛杉矶分校还设计出能够捕捉并储存二氧化碳的类似蓄水池结构的材料, 储存于该材料中的二氧化碳不会逃逸, 这些新型材料属于沸石咪唑酯骨架结构材料(ZIFs)——由一些可调整孔洞大小及化学性质的金属有机配位子结构构成。将 ZIF-68、ZIF-69 和 ZIF-70 置于一氧化碳和二氧化碳, 以及一氧化碳和氮气的两种混合气流中, 只有二氧化碳能够被捕获。这种材料捕获二氧化碳不需要破坏强共价键, 因而压缩气体时也不需要太多的能量。该研究团队声称, 这种多孔晶体材料的商业化应用有望在近几年内实现, 因为他们开发的其他类似材料已经由巴斯夫公司(BASF)进行吨级生产了。

2.2.4. 高温固体吸附剂

最近, 日本专利(JP9-99214、JP2001-96122、JP2001-232186、JP2001-170480、JP2004-004878)中介介绍了使用锂的锆酸盐和正硅酸盐作为捕获材料分离 CO₂ 的技术, 该类材料的吸附量可以直接在燃煤电厂烟道气中(>400℃)使用, 但此类吸附剂在吸附 CO₂ 后其解吸再生温度通常都很高, 一般在 1000℃ 以上, 因而增大了运行费用, 限制了它们的使用。文献报道另一种固体碱材料是将 CaO 与 ZrO₂ 复合, 通过高温焙烧使两者形成一种稳定的介孔氧化锆复合氧化钙的固定碱体系^[36,37], 这种固体碱不仅能在高温(<700℃)下保持氧化锆的亚稳态四方相, 而且不容易中毒和失活, 能够有效地降低固体碱活性组分在反应过程中的流失, 大大提高了催化剂的使用寿命。山西煤化所专利(CN101497019)中介绍一种高温烟道气中 CO₂ 吸附材料, 具有从晶体学

角度定义的氟化钙晶体结构的镁-锆二元复合金属材料,这种材料对二氧化碳的吸附温度范围在 140℃~160℃,脱附温度控制在 200℃~350℃,与以往的高温二氧化碳吸附材料相比,脱附温度大大降低,减少了材料再生能耗;材料高温下吸附量达到 22 mg/g 以上;材料反复吸附-脱附的稳定性好。

2.3. 膜分离法

膜技术的优点是增加单位体积的传质面积,避免气液接触表面产生的相关问题,膜分离烟道气 CO₂ 基本工艺流程如图 2 所示。从烟气中回收 CO₂ 有很多种膜可以采用^[38]:常用的是束状有机膜,当烟气流经膜管时,壳层流动的胺溶液就吸收了烟气中的 CO₂,其它的杂质不会被胺吸收,这就降低了胺的损失;无机膜是发展的另一个方向,溶胶-凝胶过程形成的胺基功能硅膜可以选择性从 CH₄ 和烟气中分离 CO₂。经过修饰的硅膜,由于胺和 CO₂ 之间的键合力更强,可以在运输的其它气体如 O₂、N₂ 和 SO₂ 阻塞通道后,仍然保持较强的吸附 CO₂ 的能力。如果膜的渗透性和选择性能够达到平衡,新型的胺基功能膜相比于纯硅膜有很高的吸收选择性。新墨西哥矿物和技术研究机构(New Mexico Tech)正在从事分子筛膜的研究,利用分子筛严密而整齐的孔径网状晶体结构,一方面具有较高的 CO₂ 吸附容量,另一方面可以进行分子选择性吸附。该机构目前的研究工作就是从 N₂ 中高温分离 CO₂,膜操作温度的目标是 400℃。

膜技术研究的方向是找到一种薄层复合聚合膜和捕捉结构,增加 CO₂ 在膜中的迁移速率,减少所需膜面积。这种研究包括膜组件的分布情况,找到一种可以应用在电厂的最优结构,以便于最大限度的增加膜的传质力。日本 Yamaguchi 大学制造出一种沸石矿物膜,在 200℃下,烟气中的 CO₂ 通过膜的速度是 N₂ 的 100 倍^[39]。美国 Envirogerics System 公司开发出一种名为

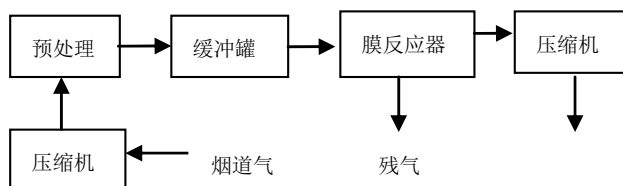


Figure 2. The process flow of membrane separation
图 2. 膜分离工艺流程图

“Gasep”的新型 CO₂ 分离装置,是采用醋酸纤维素不对称膜(活性层为 10 mm,多孔性支承层约 0.2 mm),以螺旋卷式膜组件构成,从天然气中分离回收 CO₂,该膜使用 3 年仍无明显损坏。由于中空碳纤维膜组件其产量较高可以弥补价格上的缺陷,其经济效益较好,在以色列已实现商业化规模生产^[40]。这种膜适于回收空气或生化气流中的 CO₂,其中在空气中选择性回收 CO₂ 的能力是普通聚合物薄膜的 2 倍。

膜分离技术是有着光明前景的高新技术,甚至有人将膜技术的应用称之为“第三次工业革命”,但是膜的长期运行的稳定性问题不容小觑,清洗过程十分复杂,投资维修费用高昂等限制了此法的广泛使用。

2.4. 微生物/藻类体系

生物体系是借助于 CO₂ 在微生物体内尤其酶中的自然反应达到从烟气中分离 CO₂ 的目的。微生物/藻类具有光合速率快、繁殖快、易与其他工程技术集成等特点,在 CO₂ 的吸收上表现出一定的优势。利用基因工程技术构建固定 CO₂ 的微生物并简化技术条件是此项技术研究的发展趋势。此外,开发高效光生物反应器可提高微型藻类固定 CO₂ 的效率:华东理工大学在微型藻类光生物反应器研究方面已取得一定进展并已实现工业示范^[41]。虽然微生物/藻类固定 CO₂ 技术具有极高的价值,从理论上讲是最有效的 CO₂ 固定方法,但仍存在着一系列问题,像捕获速度太慢,环境条件严格等。

2.5. 离子液体

离子液体(ILs, ionic liquids)是一类很广泛的盐系,典型的是有机阳离子和无机阴离子或者有机阴离子组成。离子液体可以溶解气态的 CO₂,在几百摄氏度的范围内都是稳定的。较高的温度稳定性,使其可以从未冷却的烟气中回收 CO₂。做为一种新型的 CO₂ 固定体系,离子液体可以通过吸附或转化这两种方式来处理 CO₂。

阴离子是决定 CO₂ 溶解度的关键因素,F. S. Pereira 等^[32]用胍类化合物(TMG,TBD)吸附 CO₂。含功能胺的特定离子液体(TSIL)用于提高 CO₂ 溶解度的实验正在进行中^[21]。一些离子液体虽然市场上有售,但是非常适合用于分离 CO₂ 的离子液体只是小规模在实验室合成。CO₂ 转化法是指利用离子液体的催化特性将 CO₂ 活化并与有机物反应形成一种新的物质,如铵盐型离子液体主要用于催化 CO₂ 转化成环状碳酸酯。

离子液体作为一类全新的绿色介质和软功能材料,具有低挥发性、可设计性、热稳定性好、液态温度范围宽等独特的性质^[42],为创建高效、清洁、节能的新工艺提供了新机遇。以离子液体为介质进行捕集分离及转化利用CO₂的新技术同时具备吸收和催化转化的功效^[43,44],恰好满足工业上对CO₂吸收介质的要求,是最有可能实现CO₂的较大规模捕集、分离和资源化利用的体系之一。

3. 烟气中CO₂捕获

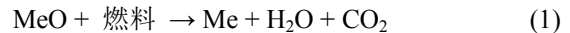
电厂烟气中CO₂的捕获存在着许多难题,如前所述,就处理工艺而言有如下几点:(1)许多捕获方法必须在低温下进行,烟气的出口温度较高,所以必须采用大量的额外冷量将烟道气降温至25℃左右,浪费了大量能量,几乎占整个捕集成本的20%;(2)烟气的流量非常大,目前所使用的的几种处理方法仅适合在小点源的电厂的小规模使用,几乎无法实现大规模的烟道气CO₂捕集,且设备投资巨大(\$40 - 60/t CO₂),如火力发电厂增加烟气碳捕获装置将使电厂投资提高50%,能耗增加约30%,电价成本提高20%~30%^[45];(3)目前使用的几种主要技术普遍存在成本高、选择性不高、稳定性不够好、吸附速度较慢、溶剂易氧化降解以及设备腐蚀严重等缺点。因此,适合电厂烟气使用的二氧化碳捕获材料要具备以下特点:(1)高吸附容量;(2)在燃煤电厂或煤气化尾气气氛中能够长时间使用,再生性能好;(3)再生能量要求低。这些都对目前的二氧化碳捕集分离技术提出了更高的要求。

3.1. 脱碳技术路线

为了提高燃煤电厂CO₂的捕获效率,从捕获分离技术使用在燃烧的不同阶段可以分为以下几种技术路线^[46]:燃烧后脱碳、燃烧前脱碳、纯氧燃烧技术以及化学链燃烧技术(见图3)^[47]。

燃烧后脱碳技术是在燃烧后产生的含NO_x和SO₂烟中捕获或者分离CO₂。燃烧前脱碳技术则是在碳基燃料燃烧之前将其化学能从碳转移到其他物质中,然后再将其进行分离:如图3所示,燃料首先进入气化炉气化,生产出煤气,然后重整煤气,使其变为CO₂和H₂,从而将燃料化学能转移到H₂中,然后再对CO₂和H₂进行分离。整体煤气化联合循环(IGCC, Integrated

gasification combined-cycle)就是最典型的可以进行燃烧前脱碳的系统。纯氧燃烧技术是一个通过改进燃烧过程提高烟气中CO₂浓度,从而达到从尾气中更易分离CO₂的方法。化学链燃烧技术(CLC, Chemical-looping combustion)通过金属氧化物(MeO, 如Fe₂O₃, NiO, CuO, Mn₂O₃等)携带活性氧,使燃料与空气不直接接触,CO₂产生在专门的反应器中,避免了空气对CO₂的稀释;金属氧化物在燃料反应器中与燃料进行与空气隔绝的反应(1),产生热能、金属单质以及CO₂和水:



金属单质通过输送到空气反应器中与氧气进行反应(2),再生为金属氧化物:



反应体系的能量和热量平衡主要取决于这两个反应,原则上,所有的燃料都可以采用化学链燃烧技术。

燃烧后脱碳技术可以使用2/3的传统工艺单元,但投资运行的成本很高;由于一般IGCC系统的气化炉都采用富氧或纯氧技术,所需分离气体体积大幅度

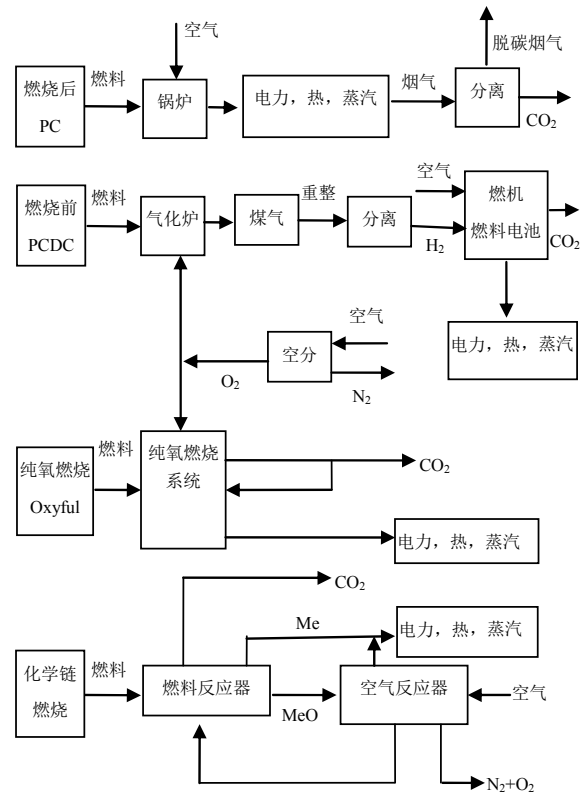


Figure 3. The separation technology pathways of CO₂ of power plants
图3. 电厂CO₂分离技术路线

变小、CO₂ 体积分数显著变大，从而分离单元规模大幅度减小，降低了投资和运行费用。美国的未来电力、中国的绿色煤电、日本的鹰计划以及澳大利亚的零排放发电等技术均计划采用 IGCC 作为基础，进行燃烧前的脱碳，但是该技术要将附加成本控制在 10%^[48]；纯氧燃烧技术可以避免其它污染物和稀释剂的排放，但是需要采用专门的纯氧燃烧技术和专门材料的纯氧燃烧设备以及空分系统，这将大幅度提高系统的投资成本，同时加上部分尾气的回流显著降低了其经济效益，该技术还不成熟，它的操作、维修和建设成本可以与燃烧前脱碳相比；化学链燃烧技术避免了空气对 CO₂ 的稀释，尾气主要由 CO₂ 和水构成，所以 CO₂ 通过压缩就很容易的捕获，相比于传统的胺捕获技术来说，不需要消耗额外的巨大能量，这是其最大的优势，但是此技术仍处于研究阶段。

3.2. 二氧化碳的捕获与埋藏

二氧化碳的捕获与埋藏(CCS)技术就是将利用燃料而产生的 CO₂ 与其他气体分离开，然后经过压缩、脱水和输送，最后将其安全长久地封存在地质层中。CCS 最主要的目的就是减少由于化石燃料的使用而大规模集中排放的 CO₂^[16]。各国都在通过发展能源技术，调整能源结构以提高能源使用效率，降低高碳基燃料的使用，取得了巨大的进步。而对于 CCS 技术，虽然在化工、食品等行业，CO₂ 的分离已经较为成熟，在石油开采行业，也已经有了较成熟的 CO₂ 驱油技术(EOR)，但是对于电力行业，CCS 技术的研究仍处于起步阶段，迄今还未有大容量和价格低廉的技术产生。IGCC 发电是当今国际上最引人注目的新型、高效的洁净煤发电技术之一，其基本工艺过程为：煤(或者其他含碳燃料，如石油焦、生物质等)经气化生成中低热值合成气，经过除尘、脱硫等净化工艺成为洁净的合成气供给燃气轮机燃烧做功，燃气轮机排气余热和气化岛显热回收热量经余热锅炉加热给水产生过热蒸汽，带动蒸汽轮机发电，从而实现了煤气化燃气蒸汽联合循环发电过程。IGCC 发电系统把环境友好的煤气化技术和高效的燃气蒸汽联合循环发电技术相结合，实现了煤炭资源的高效、洁净利用，具有高效、洁净、节水、燃料适应性广、易于实现多联产等优点，并且与未来二氧化碳近零排放、氢能经济长远可持续发展目

标相容。以美国为例，美国能源部 2000 年开始实施的 21 世纪前景发展计划(Vision 21)，2007 年 8 月发布了第三方关于化石燃料电厂投资和性能的研究成果：考虑二氧化碳脱除要求后，近零排放的 IGCC 系统与近零排放的常规燃煤电站相比具有较强的竞争优势。

2008 年美国 EPRI 提出了 IGCC + CCS 示范的思路，分别支持进行 10%~20% 二氧化碳脱除的 IGCC、50%~70% 二氧化碳脱除的 IGCC、80%~90% 二氧化碳脱除的 IGCC 示范。发达国家这些中、长期重点研究开发课题，展示了 21 世纪世界能源科技的趋向，将对世界能源前景和全球环境的改善产生重大的影响。

4. 结语

二氧化碳的捕获、分离、固定和利用(CCSU)已经成为各国政府、企业和学术界共同关注的问题。综合考虑目前 CO₂ 捕集分离技术的研究进展，结合我国燃煤电厂的工艺特点，对电厂烟气的碳排放进行控制的有效途径是：首先，结合源头 IGCC 工艺条件设计开发新型 CO₂ 吸收和吸附介质与功能化材料，发展 CO₂ 捕集分离的新技术；其次，要结合现场地质、地理与生态条件，提出和发展 CO₂ 封存模式；再次，积极考虑 CO₂ 的有效和综合利用，比如用于提高油田采收率或者在捕获分离的同时生产化学品(微藻技术/离子液体捕获和转化等)。

参考文献 (References)

- [1] A. Adegbulugbe, J. Fenhann, I. Konstantinaviciute, et al. Energy Supply, Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007. <http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/wg3/ar4-wg3-chapter4.pdf>
- [2] C. S. Song. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. *Catalysis Today*, 2006, 115(1-4): 2-32.
- [3] R. Carapellucci, A. Milazzo. Membrane systems for CO₂ capture and their integration with gas turbine plants. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part a-Journal of Power and Energy*, 2003, 217(A5): 505-517.
- [4] C. Stewart and M. A. Hessami. A study of methods of carbon dioxide capture and sequestration—The sustainability of a photosynthetic bioreactor approach. *Energy Conversion and Management*, 2005, 46(3): 403-420.
- [5] 新华网. 中国应对气候变化国家方案[URL], 2007. http://news.xinhuanet.com/politics/2007-06/04/content_6196300.htm
- [6] 秦大河, 陈宜瑜. 中国气候与环境演变[M]. 北京: 科学出版社, 2005.

- [7] 国家气候变化对策协调小组办公室, 中国 21 世纪议程管理中心. 全球气候变化——人类面临的挑战[M]. 北京: 商务出版社, 2004.
- [8] 郑京. 温室效应对环境的影响[J]. 山东环境, 2003(01).
- [9] 张川如, 虞绍永. 二氧化碳气井测试与评价方法[M]. 北京: 石油工业出版社, 1999.
- [10] 陈五平主编. 《无机化工工艺学》上册(第三版). 北京: 化学工业出版社, 2002:141-179
- [11] 彭淑婧, 任爱玲. 烟气中二氧化碳资源化技术及应用前景[J]. 河南化工, 2006, 29(8): 30-32.
- [12] A. G. Darvid. New solvent for CO₂ removal. Chemical Engineering, 1999, 106(2): 25-26.
- [13] S. Lee, T. P. Filburn, M. Gray, et al. Screening test of solid amine sorbents for CO₂ capture. Ind. Eng. Chem. Res, 2008, 47(19): 7419-7423.
- [14] M. L. Gray, Y. Soong, K. J. Champagne, et al. CO₂ capture by amine-enriched fly ash carbon sorbents. Separation and Purification Technology, 35 (2004): 31-36.
- [15] N. Hiyoshi, K. Yogo and T. Yashima. Adsorption characteristics of carbon dioxide on organically functionalized SBA-15. Microporous Mesoporous Mater, 2005, 84(1-3): 357-365.
- [16] M. L. Gray, J. S. Hoffman, D. C. Hreha, et al. Parametric study of solid amine sorbents for the capture of carbon dioxide. Energy Fuels, 2009, 23(10): 4840-4844.
- [17] W. Gao, D. Butler and D. L. Tomasko. High-Pressure adsorption of CO₂ on NaY zeolite and model prediction of adsorption isotherms. Langmuir, 2004, 20(19): 8083-8089.
- [18] R. V. Siriwardane, M. S. Shen and E. P. Fisher. Adsorption of CO₂ on zeolites at moderate temperatures. A. Energy Fuels, 2005, 19(3): 1153-1159.
- [19] R. V. Siriwardane, M. S. Shen, E. P. Fisher, et al. Adsorption of CO₂ on molecular sieves and activated carbon. Energy Fuels, 2001, 15(2): 279-284.
- [20] J. Przepiński, M. Skrodzewicz and A. W. Morawski. High temperature ammonia treatment of activated carbon for enhancement of CO₂ adsorption. Appl. Surf. Sci, 2004, 225(1-4): 235-242.
- [21] E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai, et al. CO₂ capture by a task-specific ionic liquid. J. Am. Chem. Soc, 2002, 124(6): 926-927.
- [22] X. C. Xu, C. S. Song, B. G. Miller, et al. Adsorption separation of carbon dioxide from flue gas of natural gas-fired boiler by a novel nanoporous “molecular basket” adsorbent. Fuel Processing Technology, 2005, 86(14-15): 1457-1472.
- [23] J. Peng, Y. Deng. Cycloaddition of carbon dioxide to propylene oxide catalyzed by ionic liquids. New Journal of Chemistry, 2001, 25(4): 639-641.
- [24] K. R. Seddon. Ionic liquids for clean technology. Chem. Biotechnol, 1997, 4(68): 351-356.
- [25] J. Sun, S. Fujita, F. Zhao, et al. Synthesis of styrene carbonate from styrene oxide and carbon dioxide in the presence of zinc bromide and ionic liquid under mild conditions. Green Chemistry, 2004, 6(12): 613-616.
- [26] R. S. Franchi, P. J. E. Harlick and A. Sayari. Applications of pore-expanded mesoporous silica. 2. development of a high-capacity, water-tolerant adsorbent for CO₂. Ind. Eng. Chem. Res, 2005, 44(21): 8007-8013.
- [27] P. J. E. Harlick, A. Sayari. Applications of pore-expanded mesoporous silicas. 3. triamine silane grafting for enhanced CO₂ adsorption. Ind. Eng. Chem. Res, 2006, 45(9): 3248-3255.
- [28] A. C. C. Chang, S. S. C. Chuang, M. Gray, et al. *In-Situ* infrared study of CO₂ adsorption on SBA-15 grafted with γ -(Aminopropyl)triethoxysilane. Energy Fuels, 2003, 17(2): 468-473.
- [29] R. A. Khatri, S. S. C. Chuang, Y. Soong, et al. Carbon dioxide capture by diamine-grafted SBA-15: A combined fourier transform infrared and mass spectrometry study. Ind. Eng. Chem. Res, 2005, 44(10): 3702-3708.
- [30] M. B. Yue, L. B. Sun, Y. Cao, et al. Promoting the CO₂ adsorption in the amine-containing SBA-15 by hydroxyl group. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 114(1-3): 74-81.
- [31] M. M. Maroto-Valer, Z. Tang and Y. Z. Zhang. CO₂ capture by activated and impregnated anthracites. Fuel Processing Technology, 2005, 86(14-15): 1487-1502.
- [32] L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman, et al. Green processing using ionic liquids and CO₂. Nature, 1999, 399(6731): 28-28.
- [33] H. J. Davis. Task-specific ionic liquids. Chemistry Letters, 2004, 33(9): 1072-1077
- [34] H. Kawanami, A. Sasaki, K. Matsui, et al. A rapid and effective synthesis of propylene carbonate using a supercritical CO₂-ionic liquid system. Chemical Communications, 2003, 2003(7): 896-897.
- [35] J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried and R. D. Srivastava. Advances in CO₂ capture technology—The US Department of Energy’s Carbon Sequestration Program. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2008, 2(1): 9-20.
- [36] 王慧. 无机复合固体碱的制备和稳定化及其在酯交换法合成碳酸二甲酯等绿色催化过程中的应用[D]. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 2006.
- [37] 刘水刚, 张学兰, 李军平等. 高稳定性介孔 CaO-ZrO₂ 固体碱的结构及碱性研究[J]. 石油化工, 2008, 37(3): 226-232.
- [38] D. Demontigny, P. Tontiwachwuthikul and A. Chakma. Using polypropylene and polytetrafluoroethylene membranes in a membrane contactor for CO₂ absorption. Journal of Membrane Science, 2006, 277(1-2): 99-107.
- [39] F. S. Pereira, E. R. DeAzevedo, E. F. da Silva, et al. Study of the carbon dioxide chemical fixation-activation by guanidines. Tetrahedron, 2008, 64(43): 10097- 10106.
- [40] R. Sheikholeslami. Fouling mitigation in membrane processes. Desalination, 1999, 123(1): 45-53.
- [41] 陈文, 胡松, 向军等. 功能型离子液体吸收电厂烟气 CO₂ 的研究进展[J]. 化工时刊, 2010, 24(2): 52-60.
- [42] 张锁江, 吕兴梅等. 离子液体从基础研究到工业应用[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 416-425.
- [43] S. J. Zhang, Y. H. Chen, F. W. Li, et al. Fixation and conversion of CO₂ using ionic liquids. Catalysis Today, 2006, 115(1-4): 61-69.
- [44] S. J. Zhang, X. L. Yuan, Y. H. Chen, et al. Solubilities of CO₂ in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and 1,1,3,3-tetramethylguanidium lactate at elevated pressures. Journal of Chemical and Engineering Data, 2005, 50(5): 1582-1585.
- [45] H. Herzog. CO₂ capture, reuse, and storage technologies for mitigating global climate change-A white paper, Final report, DOE Order No.DE-AF22-96PC01257. Massachusetts: Massachusetts Institute of Technology, Energy Laboratory, 1997.
- [46] H. Q. Yang, Z. H. Xu, M. H. Fan, et al. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. Journal of Environmental Sciences-China, 2008, 20(1): 14-27.
- [47] 黄斌, 刘练波, 许世森. 二氧化碳的捕获和封存技术进展[J]. 中国电力, 2007, 40(3): 14-15.
- [48] 魏晓丹. 国内外二氧化碳的利用现状及进展[J]. 低温与特气, 1997, 4: 1-7.