

发电工程设计项目经理（设总）培训课题

第四部分：综合设计技术

## 第四章：CO<sub>2</sub>捕集技术

华北电力设计院工程有限公司

2012 年 8 月 北京

编写：李新春

审核：孙永斌

# 目 录

1	CO <sub>2</sub> 减排技术路线 .....	1
1.1	燃烧后脱碳 .....	1
1.2	燃烧前脱碳 .....	2
1.3	富氧燃烧 .....	3
1.4	化学链燃烧 .....	4
2	CO <sub>2</sub> 分离技术的分类 .....	5
3	各种脱碳方法的原理介绍 .....	5
3.1	化学吸收法 .....	5
3.2	物理吸收法 .....	8
3.3	物理化学法 .....	10
3.4	吸附法 .....	12
3.5	深冷分离法 .....	12
3.6	膜分离法 .....	13
4	各种脱碳技术的应用 .....	14
4.1	脱除 CO <sub>2</sub> 方法的应用和比较 .....	14
4.2	脱除 CO <sub>2</sub> 方法的选择 .....	16
5	CO <sub>2</sub> 的应用 .....	17
5.1	CO <sub>2</sub> 用来合成甲醇 .....	17
5.2	CO <sub>2</sub> 用来生产纯碱 .....	18
5.3	CO <sub>2</sub> 用来生产碳酸氢铵（碳铵化肥） .....	18
5.4	CO <sub>2</sub> 用来生产尿素： .....	18
5.5	CO <sub>2</sub> 的催化转化利用 .....	18
5.6	CO <sub>2</sub> 用于石油和煤层气驱采、用于培育海藻生产生物柴油等 .....	18
5.7	CO <sub>2</sub> 其它用途 .....	22
5.8	CO <sub>2</sub> 捕集工程实例 .....	22



## 1 CO<sub>2</sub>减排技术路线

根据脱碳系统的技术基础和适用性，通常将电站的 CO<sub>2</sub> 减排技术路线分为以下四种：燃烧后脱碳（post-combustion）、燃烧前脱碳（pre-combustion）、富氧燃烧技术（oxyfuel）以及化学链燃烧技术（CLC）。

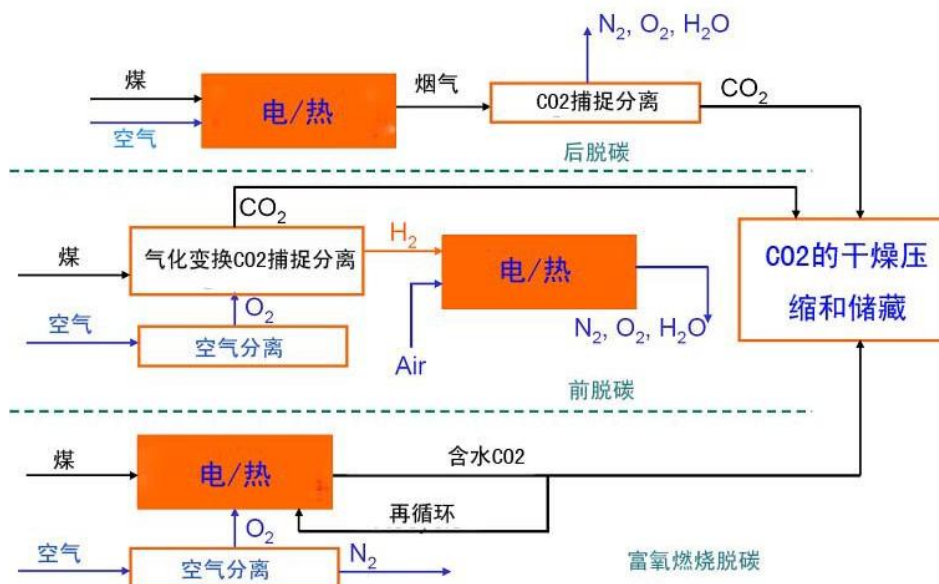


图 1-1 脱碳系统示意图

### 1.1 燃烧后脱碳

所谓燃烧后脱碳，是指采用适当的方法在燃烧设备后（如电厂的锅炉或者燃气轮机）排放的烟气中脱除 CO<sub>2</sub> 的过程。这种技术的主要优点是适用范围广，系统原理简单，对现有电站继承性好。现有的绝大多数火力发电技术，包括新建和改造电站，都只能采用燃烧后脱碳的方法进行了 CO<sub>2</sub> 的捕集。

此脱除过程有如下特点：

- (1) 燃烧后烟气体积流量大，脱除 CO<sub>2</sub> 后的烟气排放；
- (2) 烟气总压和 CO<sub>2</sub> 分压均较低，烟气总压约为 0.1Mpa(A)，CO<sub>2</sub> 分压约为 0.008-0.013Mpa(A)；
- (3) 脱除下来的 CO<sub>2</sub> 需回收；
- (4) 烟气中含有少量 H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub>、灰尘等杂质；

根据以上特点，燃烧后脱碳的基本工艺过程是，从锅炉或燃气轮机中出来的烟气首先经过脱硝、除尘、脱硫等净化措施，除去烟气中的杂质，调整烟气的温度、压力

等参数，以满足  $\text{CO}_2$  分离设备的要求，然后进入  $\text{CO}_2$  分离装置，烟气中的  $\text{CO}_2$  被分离出来，不含或含少量  $\text{CO}_2$  的烟气（主要成分为  $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ ）排放。分离出来的高纯度的  $\text{CO}_2$  被加压液化、运输，最终被封存或者利用。以下是系统配置简图：

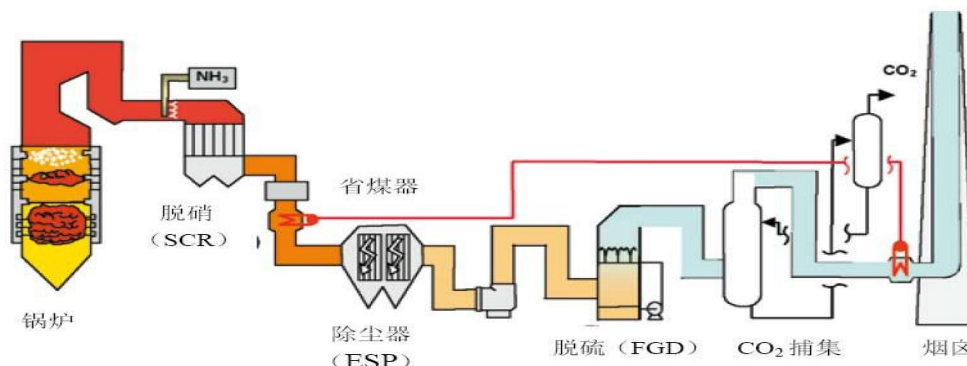


图 1-2 后脱碳系统简图

## 1.2 燃烧前脱碳

燃烧前脱碳就是在碳基原料燃烧前，采用合适的方法首先将化学能从碳中转移出来，然后再将碳和携带能量的其它物质分离，从而达到脱碳的目的。IGCC 是最典型的可以进行燃烧前脱碳的系统。一般来说，IGCC 系统中的气化炉都采用富氧或纯氧加压气化技术，这使得所需分离的气体体积大幅度减小、 $\text{CO}_2$  浓度显著增大，从而大大降低了分离过程的能耗和设备投资，成为未来电力行业捕集  $\text{CO}_2$  的优选。

此脱除过程有如下特点：

- （1）原料气气量小，约为燃烧后脱碳的 1%，总压和  $\text{CO}_2$  分压均较高；
- （2）原料气不含  $\text{O}_2$ 、灰尘等杂质；
- （3）原料气中的  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{CO}_2$  可采用同一种溶剂脱除，也可对其进行选择性脱除；
- （4）脱除  $\text{CO}_2$  后的净化气和  $\text{CO}_2$  均需回收。

典型工艺配置：碳基原料先进气化炉气化成煤气，再经变换过程将能量转移到  $\text{H}_2$  上生成含  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  的混合气体，再采用合适的方法将  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  分离。其中  $\text{H}_2$  作为氢燃料送入燃机发电， $\text{CO}_2$  加压液化、运输，最终被封存或者利用。以下是系统配置简图：



## 1.4 化学链燃烧

化学链燃烧最初由 Richter 和 Knoche 在 1983 年提出, 并随后被 Ishida 和 Jin 发展。其基本思路是: 采用金属氧化物作为载氧体, 同含碳燃料进行反应; 金属氧化物在氧化反应器和还原反应器中进行了循环再生。还原反应器中的反应相当于空气分离过程, 空气中的氧气同金属反应生成氧化物, 从而实现了氧气从空气中的分离, 这样就不需要独立的空气分离系统了。燃料和氧气之间的反应被燃料同金属氧化物之间的反应替代, 相当于从金属氧化物中释放氧气与燃料燃烧。金属氧化物在两个反应器之间的循环速率及其在反应器中的平均停留时间, 决定了反应器中的热量和温度平衡, 从而控制着反应的进行。

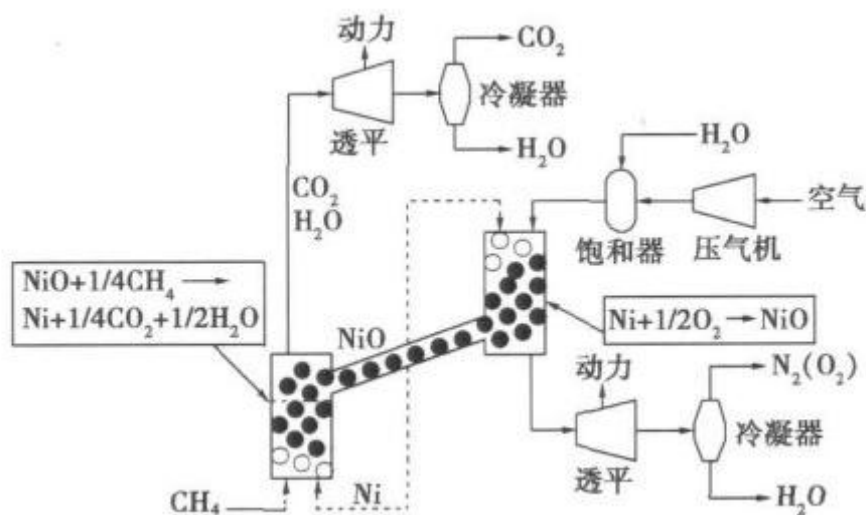
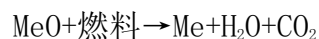


图 1-5 化学链燃烧动力系统概念性示意图

在隔绝空气的条件下, 金属氧化物在燃料反应器中(氧化反应器)与燃料进行反应, 产生热能、金属单质、 $\text{CO}_2$  和水。 $\text{CO}_2$  和水通过冷凝或者其他方法分离, 金属单质输送到空气反应器中(还原反应器)与氧气进行再生反应, 生成金属氧化物。反应式如下:



这种技术将原本剧烈的燃烧反应用隔离的氧化反应和还原反应替代, 避免了燃烧产生的  $\text{CO}_2$  被空气中的氮气稀释, 且无需空分系统等额外的设备和能耗。燃烧产生的烟气在脱水之后, 几乎是纯净的  $\text{CO}_2$ 。

化学链燃烧技术仍处于研究阶段, 目前主要采用流化床和固定床进行探索性研



究，作为载氧体的金属物质主要有 Fe、Ni、Co、Cu、Mn 和 Cd。

## 2 CO<sub>2</sub> 分离技术的分类

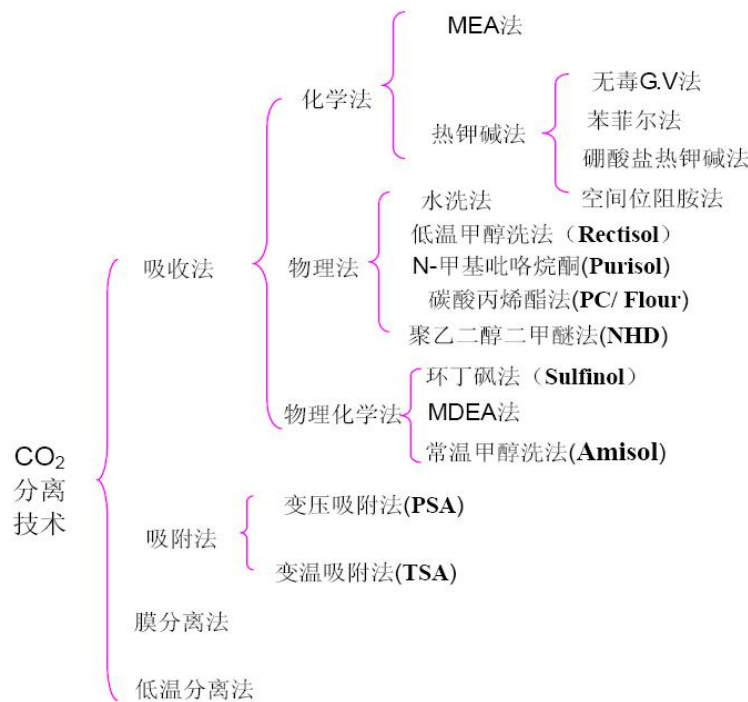


图 2-1 CO<sub>2</sub> 分离技术分类图

## 3 各种脱碳方法的原理介绍

### 3.1 化学吸收法

采用醇胺或碳酸钾等碱性物质与 CO<sub>2</sub> 反应生成弱键产物，再通过减压或加热等方式将 CO<sub>2</sub> 再生出来的一种脱碳方法。典型的化学方法有如下几种：

#### 3.1.1 一乙醇胺法 (MEA)

MEA 吸收法是一种典型的化学吸收法，由联碳公司开发，用一乙醇胺作吸收剂，是最早工业化的方法之一。MEA 与 CO<sub>2</sub> 反应生成比较稳定的氨基甲酸盐，该生成物可通过适量的热量分解，使 MEA 溶液得以再生。其吸收反应式如下：



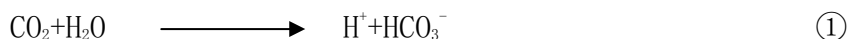
由以上反应式可知：MEA 吸收 CO<sub>2</sub> 的最大容量为 0.5molCO<sub>2</sub>/molMEA。

在 MEA 溶液添加活性胺，与在同摩尔浓度下与 MEA 法相比，吸收能力提高、再生能耗下降。活性胺与 CO<sub>2</sub> 的反应机理与 MEA 不同，胺与 CO<sub>2</sub> 反应不形成稳定的氨基甲酸盐，其最大吸收容量为 1 molCO<sub>2</sub>/mol 胺。总反应方程式为：



### 3.1.2 MDEA 法

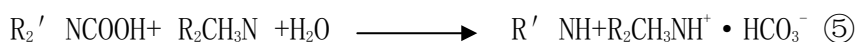
MDEA 与  $\text{CO}_2$  反应效果不好, 但由于二者间的键能弱使  $\text{CO}_2$  的再生能耗较少, 甚至有相当量的  $\text{CO}_2$  可借助闪蒸而析出; 通过加入活化剂可以克服其反应速度低的缺点。活化 MDEA 脱碳工艺是由德国巴斯夫公司 (BASF) 开发, 70 年代初相继在美国、德国工业化。吸收剂是加入少量的活化剂的 MDEA 溶液。N-甲基二乙醇胺与  $\text{CO}_2$  反应如下。



①+②式:



反应受①控制, 反应①是  $\text{CO}_2$  水化反应, 在  $25^\circ\text{C}$  时反应速度常数  $\text{K}_{\text{OH}} = 10^4 \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ,  $[\text{OH}] = 10^{-3} \sim 10^{-5} \text{mol}$ , 所以反应③是速度很慢的反应。当在 MDEA 溶液中加入少量的活化剂  $\text{R}_2'\text{NH}$  时, 吸收  $\text{CO}_2$  反应按下面的历程进行。



④+⑤式:



反应式⑥受反应式④控制, 反应式④是二级反应(反应速度与两个反应物浓度的乘积成正比, 也就是与反应物浓度的二次方成正比的化学反应称为二级反应。二级反应的反应速度方程式为:  $\text{dx}/\text{dt} = k(a-x)(b-x)$ ,  $a$  与  $b$  分别为反应物开始时的浓度,  $x$  为生成物的浓度。若  $a=b$  则  $\text{dx}/\text{dt} = k(a-x)(a-x)$ , 以  $1/a-x$  对  $t$  作图, 得一直线。这是二级反应的特征。二级反应的半衰期为  $1/K_a$ , 即开始时反应物浓度愈大, 则完成浓度减半所需的时间愈短。二级反应最为常见, 如乙烯、丙烯、异丁烯的二聚反应, 乙酸乙酯的水解, 甲醛的热分解等, 都是二级反应。), 在  $25^\circ\text{C}$  时反应速度常数  $\text{K}_{\text{AM}} = 10^4 \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ , 加入 1%~4% 活化剂, 其游离胺  $[\text{R}_2'\text{NH}] > 10^{-2} \text{mol}$ 。由此看出, 反应④的反应速度大大快于反应①。

$$\frac{\text{K}_{\text{AM}}[\text{R}_2'\text{NH}]}{\text{K}_{\text{OH}}[\text{OH}]} = 10 \sim 100$$

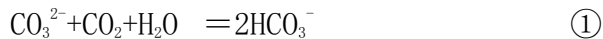
从上述可知, 加入活化剂后改变了 MDEA 溶液吸收  $\text{CO}_2$  的历程。活化剂起了传递  $\text{CO}_2$  的作用, 加速了反应速度。活化剂在表面吸收了  $\text{CO}_2$ , 然后向液相 (MDEA) 传递了  $\text{CO}_2$ , 而活化剂被再生。

从化学观点看, MDEA 含有 1 个叔氮原子作为活性基团, 这就意味这个溶液吸收

CO<sub>2</sub> 仅生成碳酸氢盐，因此可以进行加热再生，它的蒸汽消耗远比伯、仲胺与 CO<sub>2</sub> 生成颇为稳定的氨基甲酸盐进行加热再生时低。

### 3.1.3 苯菲尔法

由美国矿务局 50 年代开发，采用 DEA 作活化剂，钒作防腐剂。主要反应为碳酸钾水溶液吸收 CO<sub>2</sub> 生成碳酸氢钾，碳酸氢钾加热后分解释放出 CO<sub>2</sub>，整个过程的化学反应式为：



实际上，反应过程通常是按下列步骤进行：



其中反应②和④的速率很快，而反应③速率很慢，是整个反应过程的控制步骤。加入醇胺或氨基乙酸等活化剂后，CO<sub>2</sub> 的反应历程发生了变化（以 DEA 为例）：



可见，R<sub>2</sub>NH 在整个反应过程中只是循环使用，没有消耗。在上述 4 个反应过程中，控制步骤是反应⑤，而此反应的速率却远快于反应③，所以加入少量的烷基醇胺或氨基乙酸作活化剂，可加快反应速率，使总的 CO<sub>2</sub> 吸收速率大大加快。

### 3.1.4 无毒 G.V 法

Davy Powergas 公司开发，50 年代工业化，活化剂为氨基乙酸。主要反应同 3.1.3。

### 3.1.5 催化热钾碱法

由 Eickmeyer & Associates 公司开发，60 年代工业化，活化剂为烷基醇胺 DEA 和 DETA 双活化剂。主要反应同 3.1.3。

### 3.1.6 空间位阻胺法

由美国 Exxon 公司开发，其吸收液是以空间位阻胺作活化剂的热钾碱溶液，1984 年工业化。主要反应同 3.1.3。

### 3.2 物理吸收法

物理吸收法是采用对  $\text{CO}_2$  溶解度大、选择性好、性能稳定的有机溶剂，在特定条件下（如加压、降温等）溶解和吸收  $\text{CO}_2$ ，然后改变操作条件（如降压、升温等）进行  $\text{CO}_2$  的释放和溶剂的再生。典型的物理吸收法有如下几种：

#### 3.2.1 水洗法

用水洗脱除气体中的  $\text{CO}_2$  是利用各组分气体在水中的溶解度不同而将  $\text{CO}_2$  从其它气体中脱除出来的方法。如下表所示：

表 3-1 不同温度下各种气体在水中的溶解度 ( $\text{Nm}^3/\text{m}^3 \cdot \text{atm}$ )

T C	$\text{H}_2$	$\text{N}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{CO}$	$\text{CH}_4$	$\text{O}_2$
10	0.01955	0.01857	1.194	3.362	0.02816	0.04177	0.03802
15	0.01833	0.01682	1.019	2.913	0.02543	0.03690	0.03415
20	0.01819	0.01543	0.878	2.554	0.02319	0.03308	0.03102
25	0.01754	0.01431	0.759	2.257	0.02142	0.03006	0.02831
30	0.01699	0.01330	0.665	2.037	0.02046	0.02762	0.02608
35	0.01666	0.01164	0.592	1.183	0.01997	0.02546	0.02440

从上表可见，除  $\text{H}_2\text{S}$  外， $\text{CO}_2$  的溶解度要比其它组分大得多，因此可以达到选择性脱除的目的。

#### 3.2.2 低温甲醇洗法

低温甲醇洗方法是由德国两家公司：林德和鲁奇 (Linde & Lurgi) 50 年代联合开发的，1954 年于南非工业化。本方法所用的溶剂为低温甲醇，温度一般在  $-20 \sim -70^\circ\text{C}$ ，主要利用甲醇在低温下优良的溶解性能，可脱除原料气中的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、硫的有机化合物、氰化物等，净化气中  $\text{H}_2\text{S} \leq 0.1 \text{ ppm}$ ， $\text{CO}_2 \leq 20 \text{ ppm}$ 。

低温甲醇洗法采用冷甲醇作为吸收剂，利用甲醇在低温下对二氧化碳气体溶解度较大的物理特性，脱除原料气中的二氧化碳。

表 3-2 不同温度和  $\text{CO}_2$  分压下  $\text{CO}_2$  在甲醇中的溶解度 [ $\text{m}^3$  (标) / t (甲醇)]

$\text{CO}_2$ 分压 /MPa	$-26^\circ\text{C}$		$-36^\circ\text{C}$		$-45^\circ\text{C}$		$-60^\circ\text{C}$	
	$X_{\text{CO}_2} \cdot 10^2$	S	$X_{\text{CO}_2} \cdot 10^2$	S	$X_{\text{CO}_2} \cdot 10^2$	S	$X_{\text{CO}_2} \cdot 10^2$	S
0.101	2.46	17.6	3.50	23.7	4.80	35.9	8.91	68.0
0.203	4.98	36.2	7.00	49.8	9.45	72.6	18.60	159.0

0.304	7.30	55.0	10.00	77.4	14.40	117.0	31.20	321.4
0.405	9.95	77.0	14.00	113.0	20.00	174.0	50.00	960.7
0.507	12.60	106.0	17.80	150.0	26.40	250.0	—	—
0.608	15.4	127.0	22.40	201.0	34.20	362.0	—	—
0.709	18.20	155.0	27.40	262.0	45.00	570.0	—	—
0.831	21.60	192.0	33.80	355.0	106.00	—	—	—
0.912	24.30	223.0	39.00	444.0	—	—	—	—
1.013	27.80	268.0	46.70	610.0	—	—	—	—
1.165	33.00	343.0	100.00	—	—	—	—	—
1.216	35.60	385.0	—	—	—	—	—	—
1.317	40.20	468.0	—	—	—	—	—	—
1.413	47.00	617.0	—	—	—	—	—	—
1.520	62.20	1142.0	—	—	—	—	—	—
1.621	100.00	—	—	—	—	—	—	—

注：X<sub>CO2</sub>：CO<sub>2</sub>在溶剂中的摩尔分率。

S：CO<sub>2</sub>的溶解度，m<sup>3</sup>（标）/t。

从上表可以看出，甲醇对CO<sub>2</sub>气体有较大的溶解能力，温度越低，CO<sub>2</sub>分压越高，CO<sub>2</sub>溶解度越大。因而通过温度和压力的改变，甲醇能从原料气中选择性吸收和解吸CO<sub>2</sub>。

### 3.2.3 N-甲基吡咯烷酮法

Purisol 法是由德国鲁奇公司开发成功的一种气体净化技术，它采用 N-甲基吡咯烷酮作为物理吸收溶剂，在常温、加压的条件下脱除原料气中的酸性气体，如 H<sub>2</sub>S、CO<sub>2</sub>等，在减压、气提或加热的条件下进行再生。

N-甲基吡咯烷酮吸收 CO<sub>2</sub> 是物理吸收过程，吸收剂采用纯溶剂，在高压和常温条件下吸收 CO<sub>2</sub>，在低压和加温条件下释放 CO<sub>2</sub>，从而达到分离 CO<sub>2</sub>的目的。该法可选择脱除硫化氢。CO<sub>2</sub>在不同温度和压力条件下在 N-甲基吡咯烷酮中的溶解度如下：

**表 3-3 N-甲基吡咯烷酮在不同温度和压力下 CO<sub>2</sub>的溶解度**

温度（℃）	20	23.5	35	35
压力（MPa）	0.1	0.067	0.1	1.0
CO <sub>2</sub> 溶解度 m <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> 溶剂	3.95	2.0	3.0	32

经 N-甲基吡咯烷酮吸收后净化气中二氧化碳含量一般为 2%~3%，硫化氢 4ml/m<sup>3</sup>。

### 3.2.4 碳酸丙烯酯法

碳酸丙烯酯（以下简称碳丙）法是美国 Flour 公司的专利。碳丙是一种有机溶剂，它在较高分压下能有效吸收 CO<sub>2</sub> 气体，同时在较低压力下可以不需要热量而容易解析 CO<sub>2</sub>，此法主要应用于天然气净化、合成氨、制氢工业。

碳丙吸收 CO<sub>2</sub> 是典型的物理吸收过程，CO<sub>2</sub>在碳丙中的溶解度能较好地服从亨利定律，随压力升高、温度的降低而增大。因此，在高压低温下进行 CO<sub>2</sub> 的吸收过程，当

系统压力降低、温度升高时，溶液中溶解的气体释放，实现溶剂的再生过程。以下是不同 CO<sub>2</sub> 分压下 CO<sub>2</sub> 在溶剂中的溶解度（T=25℃）：

**表 3-4 不同 CO<sub>2</sub> 分压下 CO<sub>2</sub> 在碳丙中的溶解度（T=25℃）**

气相 CO <sub>2</sub> 的平衡压力（绝），MPa	0.60	0.45	0.30	0.20	0.10	0.080	0.047	0.020	0.013	0.009
CO <sub>2</sub> 的溶解度，m <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> 溶剂	19.00	14.14	9.50	6.50	3.10	2.60	1.70	0.90	0.35	0.20

**表 3-5 某些气体在碳酸丙烯酯中的溶解度系数表**

气体名称	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	COS
溶解度系数 m <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> 溶剂 · bar	8.6	0.5	0.03	0.3	0.001	5.0

H<sub>2</sub>S 在碳丙中的溶解度是 CO<sub>2</sub> 的 3 倍，因此可利用溶解度差从碳丙中分离 H<sub>2</sub>S 和 CO<sub>2</sub> 等酸性气体，经碳丙脱碳后净化气中 CO<sub>2</sub> < 0.6%。

### 3.2.5 聚乙二醇二甲醚法（Selexol&NHD）

1958 年美国联合化学公司福朗克波特发明了在高压下能溶解酸性气体的良好溶剂——聚乙二醇二甲醚，商品名为 Selexol。1964 年建立了第一座工业性试验工厂，用来净化合成氨装置的合成气。国内南化院开发的称 NHD。

Selexol 溶剂吸收 H<sub>2</sub>S、CO<sub>2</sub> 是属于物理吸收过程，对酸性气体的吸收能力与酸性气体分压成正比，即酸性气体溶解度随着压力升高而加大，随着温度升高而降低。当系统压力降低、温度升高时，溶液中溶解的气体释放，实现溶剂的再生过程。

Selexol 在 2.8Mpa，2℃左右时吸收 CO<sub>2</sub> 量为 23NM<sup>3</sup>/M<sup>3</sup> 溶液，对其它气体的相对吸收能力如下表：

**表 3-6 Selexol 的相对吸收能力表**

组分	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	COS	H <sub>2</sub> S	CH <sub>3</sub> SH	CS <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
相对溶解度	1.3	2.8	6.7	100	233	893	2270	2400	73300

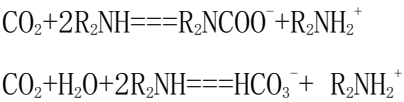
从以上数据可以看出，Selexol 吸收 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 及有机硫的能力较大，而 H<sub>2</sub>、CO 及 CH<sub>4</sub> 在 Selexol 中的溶解度较弱，因而可以用 Selexol 来分离 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 及有机硫等酸性气体。经 Selexol 脱硫脱碳可使净化气中 H<sub>2</sub>S ≤ 0.1 × 10<sup>-6</sup>，CO<sub>2</sub> ≤ 0.2%。

## 3.3 物理化学法

### 3.3.1 环丁砜法

环丁砜法是使用混合溶剂的吸收酸性气体的方法，它们使用环丁砜与烷醇胺的水溶液做为吸收剂，烷醇胺可用一乙醇胺或二异丙醇胺。此法可将 H<sub>2</sub>S 脱至 1PPM，CO<sub>2</sub> 降至 0.1%以下，COS 降至 5PPM，硫醇降至 1PPM 以下。

环丁砜溶液有多种组成形式，工业上常用的有：环丁砜 30-50%，一乙醇胺 20-25%，水 20-25%；或者环丁砜 35%，一异丙醇胺 40%，水 25%；也有环丁砜 60%，DIPA30%，水 10%。环丁砜溶液中使用的醇胺有多种，其中 MEA 的反应性能最好，但降解反应也最严重，因此在处理气体中含有 COS、O<sub>2</sub> 等杂质时，宜采用 DIPA，如果不含能引起降解反应的杂质，则可考虑采用 MEA，但 MEA 的腐蚀性较强，尤其在有环丁砜存在时腐蚀性更严重，所以工业上多采用 DIPA。酸性气体（H<sub>2</sub>S、CO<sub>2</sub>）能通过物理作用溶于环丁砜中，适用于酸性气体含量较高的合成气的净化，又通过化学反应与烷醇胺作用生成盐，因而环丁砜法兼有物理和化学吸收两种功效。该溶剂在低温高压下吸收酸性气体，在低压高温下可通过解吸而得以再生。CO<sub>2</sub> 吸收温度在 35-45℃。CO<sub>2</sub> 的吸收化学反应式如下：



CO<sub>2</sub> 在环丁砜—乙醇胺水溶液中的溶解度如下图 3-1 所示：

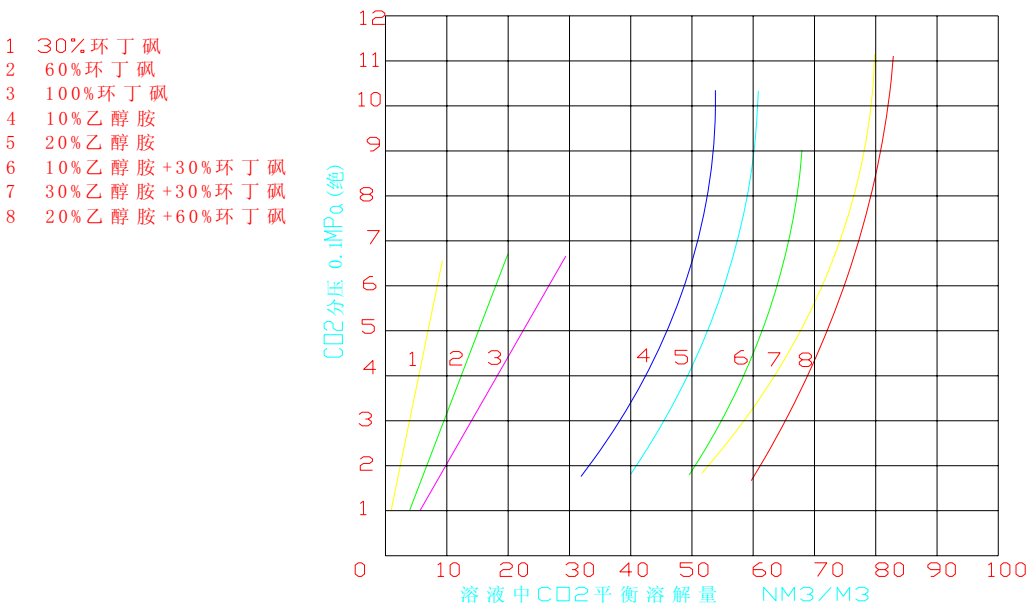


图 3-1 CO<sub>2</sub> 在环丁砜溶液和 MEA 溶液中的溶解度

### 3.3.2 常温甲醇洗法

常温甲醇洗法，以甲醇为主体加入少量的化学吸收剂，并添加少量的缓蚀剂，在常温加压下，将硫化物和二氧化碳吸收脱除。在减压或加热的情况下进行再生。通常情况下，溶液组成为 40%烷基醇胺，50%–58%甲醇，2%–10%水。目前国内在采用山西煤化所煤制汽油的山西晋城第二化肥厂试验装置上采用了这一技术，国外这种方法应用很少，仅四家工厂使用。

### 3.4 吸附法

吸附法是通过吸附体在一定的条件下对  $\text{CO}_2$  进行选择吸附，然后改变操作条件将  $\text{CO}_2$  解析出来，从而达到分离  $\text{CO}_2$  的目的。按照吸附和解吸过程中的变换条件，吸附法主要有变温吸附法（TSA）和变压吸附法（PSA）。由于温度的变化速度慢、调节控制周期长，在工业中较少采用变温吸附法。而变压吸附法由于其操作条件比较简单，不需要吸收剂，因而得到了较多的应用。

吸附法分离主要利用吸附剂对不同气体的吸附容量随压力的不同而有差异的特性，在吸附剂选择吸附条件下，加压吸附混合气中的强吸附组分，减压解吸强吸附组分而使吸附剂获得再生。由于吸附剂和被吸附气体之间范德华力很弱，吸附效率较低，需要大量的吸附体和吸附面积，因而占地面积大，投资较高。工业上常采用的吸附剂有活性炭、氧化铝、硅胶、焦炭或分子筛。下表为  $15^\circ\text{C}$ ，常压下各种气体在活性炭上的吸附量：

表 3-7 常压下各种气体在活性炭上的吸附量

吸附质	吸附量/ ( $\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ )	气体的临界温度/K
$\text{H}_2$	4.7	33
$\text{N}_2$	8.0	126
$\text{CO}$	9.3	134
$\text{CH}_4$	16.2	190
$\text{CO}_2$	48.0	304
$\text{H}_2\text{S}$	99.0	373

从上表可以看出，活性炭吸附  $\text{CO}_2$  的量是  $\text{H}_2$  的 10 倍，是  $\text{CO}$  的 5 倍，因此采用变压吸附时有效气中  $\text{CO}$  的损失比  $\text{H}_2$  的损失大一些。

### 3.5 深冷分离法

深冷分离法是基于混合气体中不同组分具有不同气化的液化特性将气体分离的方法。任何气体在温度降低、压力升高的时候都能够液化，并且随着压力的提高，液化温度也会提高。但是，气体都存在液化的最高温度，即气体只有降温到低于这一温



度时,才有可能被液化,这一温度称为临界温度,与之对应的液化压力称为临界压力。

CO<sub>2</sub>同其它几种气体的临界温度和临界压力参数见下表:

表 3-8 CO<sub>2</sub>同其它几种气体的临界温度和临界压力参数表

气体	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
临界温度 (°C)	-118.4	-146.9	132.4	374.15	-239.6	31.0
临界压力 (MPa)	5.250	3.511	11.733	22.864	1.337	7.630

通常需要分离的混合气体为 CO<sub>2</sub>和氧气、氮气的混全物(例如燃烧后脱除),或者为 CO<sub>2</sub>与氢气、水蒸汽的混合物(例如燃烧前脱除)。由于 CO<sub>2</sub>的临界温度和压力相对其它气体差异比较大,因而比较适合采用深冷法分离。尤其对于燃烧前脱碳,需要处理的气体通常为 CO<sub>2</sub>(约 40%)和 H<sub>2</sub>的混合物,此外还有少量的氮气、水蒸汽。从理论上讲,可以在加压条件下,将混合气体进行冷却,首先将大部分水蒸汽去除,然后继续加压和降温,在零度左右即可将大部分 CO<sub>2</sub>液化脱除。

### 3.6 膜分离法

膜分离法是利用膜对不同气体的选择透过性,将 CO<sub>2</sub>从混合气体中分离出来。按照材料和工艺的不同,膜主要有聚合体膜、无机膜以及正在发展的混合膜和其他过滤膜等。以下是几种无机分离膜及其操作条件:

表 3-9 几种无机分离膜及其操作条件

类 型	多 孔 陶 瓷 膜				致密膜
膜材料	氧化铝	硅	碳	硅(碳)	钯/银
操作温度 (°C)	<500	<400	<400	<500-700	<600
操作压力 (bar)	>100	>100	10	>100	>100
孔径 (nm)	0.7~2	0.7~2	0.7~2	0.3~0.7	无
选择性 (H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> )	15	15	15~25	50	100
渗透性 (mol/m <sup>2</sup> ·S·Pa)	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-7</sup> ~10 <sup>-8</sup>
测试温度 (°C)	200	200	300~400	300~400	300~400
需要预处理	—	—	—	S	S, HCl, HF
有害物质	—	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	S	S, HCl, HF
形状	管式	管式	管式	管式	管式或板式
结构	层叠/循环/ 一次通过	层叠/循环/ 一次通过	层叠/循环/ 一次通过	一次通过	一次通过
费用 (美元/m <sup>2</sup> )	4250	4250	3000	4000~4250	4000~4250

由于膜分离法在高压环境下工作，分离出来的  $\text{CO}_2$  具有一定的压力，可降低压缩能耗，有利于后续的封存与利用。因此，膜分离技术，尤其是高温无机膜技术将是未来进行  $\text{CO}_2$  捕集与封存的重要选择。

#### 4 各种脱碳技术的应用

##### 4.1 脱除 $\text{CO}_2$ 方法的应用和比较

以上所述方法中，占主导地位的方法中：高压化学吸收法以添加各种不同活化剂的改良热钾碱法，其中以联碳公司的苯菲尔法最突出，且不断开发出新的节能工艺，改良热钾碱法适合于要求净化度高、 $\text{CO}_2$  脱至 0.1%，而且有工艺余热可以利用加热再生溶液的场合；中国 20 世纪 70 年代引进的大型合成氨厂有 13 家采用苯菲尔法脱碳工艺，其后几家又引进了低热耗苯菲尔脱碳工艺，溶液再生采用蒸汽喷射器（前 3 级），最后一级用蒸汽压缩机，设计再生热耗为  $2433\text{KJ}/\text{m}^3$ （标准状态） $\text{CO}_2$ 。70 年代首先在北京化工实验厂，此后兴平、刘家峡、原平、银川等化肥厂均使用了苯菲尔法，并且在银川化肥厂做了喷射闪蒸节能技术工业试验，使再生热耗有较大幅度下降。

活化 MDEA 法是德国 BASF 公司专利，国外以天然气为原料的大型氨厂多采用此法；国内活化 MDEA 法是南化集团研究开发，并于 1997 年成功应用于北京通县化肥厂年产 30000t/a 的合成氨脱碳装置的改造上，后在中型氨厂如柳州化肥厂 120000t/a 合成氨的脱碳改造中采用。经过多年的应用开发，活化 MDEA 法有三种基本的吸收再生流程，即：①一段两级或多级闪蒸；②两段两级或多级闪蒸+汽提；③两段（贫液、半贫液）两级或多级闪蒸+汽提。

表 4-1 几种化学吸收法的热耗表

方法	热耗 ( $\text{Mj}/\text{kmolCO}_2$ )
MEA	209
MEA（氨保护法 I）	140
MEA（氨保护法 II）	116
Benfield（一级再生）	107
Benfield（一级再生，贫液闪蒸，蒸汽喷射器）	88
Benfield（二级再生，贫液闪蒸，蒸汽喷射器）	76
Benfield（二级再生，贫液闪蒸，蒸汽压缩机）	63
Benfield（变压再生，蒸汽压缩机）	41.8
活化 MDEA（二级再生）	42.5

从上表可以看出，苯菲尔法的总能耗低于 MEA 法，而活化 MDEA 法也具有较低能耗，因此目前在国外设计工厂使用最多。

常压烟气脱碳主要以添加了防腐剂、抗氧化剂的 MEA 混合胺溶液为主。

在物理吸收法中外使用较多的是 Norton 公司的聚乙二醇二甲醚法和林德和鲁奇的低温甲醇洗法。在国内近几年引进的以煤和重油为原料的大型厂中使用相当成功，如湖北双环 20 万吨合成氨装置、中石化岳阳石化合成气净化、枝江大化合成气净化、安庆石化合成气净化、渭河化肥厂合成气净化、神华煤制油合成气净化、大唐克什克旗煤制天然气等装置均采用了低温甲醇洗工艺。因为甲醇在低温高压 (3.0MPa) 下对  $\text{CO}_2$  的吸收能力较大，可达到  $150\text{NM}^3/\text{M}^3$  溶液，对硫化物吸收能力是  $\text{CO}_2$  的 4 倍以上，因而对于以煤或重油为原料的合成氨、合成甲醇及制氢工业中有大量酸性气体需去除的装置中尤其适用，特别是其对有机硫的吸收能力是其它吸收剂不能比拟的。国内近两年也由大连理工大学开发的低温甲醇洗装置，在内蒙古的如伊泰煤制油、山东久泰 100 万吨甲醇、蒙大集团 100 万吨甲醇等项目也均采用了大连理工大学的低温甲醇洗工艺。低温甲醇洗装置的缺点是操作温度较低，约为  $-30\sim-70^\circ\text{C}$ ，需使用低温钢材，需进口（据说国内已制定了低温钢的相关标准，有钢厂可生产），还需购置国外专利设备如绕管换热器，一次投资较高。但其吸收能力大、气体净化度高、选择性好、甲醇溶剂价廉易得、操作费用低等优点使其得到了广泛应用。

在应用方面，惟一可与低温甲醇洗相竞争的是国外 Selexol 法和中国的 NHD 法，NHD 法是中国南化集团开发的与国外 Selexol 法相似的一种精馏工艺，其中 NHD 溶剂性质稳定，蒸汽分压低，适合于高  $\text{CO}_2$ 、高  $\text{H}_2\text{S}$  分压气体的净化，其吸收温度在  $0\pm 5^\circ\text{C}$ ，需要的冷量少，设备管线制作材料不需低温钢材，采用普通碳钢即可，一次投资低，因而是一种很有前途的脱碳方法。

碳酸丙烯酯法适用于气体中  $\text{CO}_2$  分压大于 0.5MPa、气体净化度要求不是很高的流程。

物理-化学吸收法如环丁砜法，除非用于同时脱硫、脱  $\text{CO}_2$ ，单独用于脱除  $\text{CO}_2$  时用得很少。

变压吸附法技术是近年新兴起的一种干法脱除  $\text{CO}_2$  方法，该法工艺简单、操作稳定、能耗低、无三废排放问题，但其关键在于程控阀的使用寿命短和生产的  $\text{CO}_2$  纯度低问题，近来在国内有些厂已得到了一定程度的解决，因此变压吸附技术无疑也是一种节能脱  $\text{CO}_2$  新技术，有广阔的发展前途。近年来变压吸附装置在湖北宜化、山东瑞星化工等国内化肥、制氢厂得到了应用。

深冷分离法脱碳目前在国内还处于概念阶段，中科院等研究单位对此有较深的研究，根据  $\text{CO}_2$  相图， $\text{CO}_2$  的液化温度和压力与  $\text{CO}_2$  含量有关， $\text{CO}_2$  浓度越高，其液化时所

需的温度越高，压力越低。根据这一机理，要想得到比较经济的脱碳方法，必须先将 CO<sub>2</sub> 原料气浓缩，并将 CO<sub>2</sub> 浓缩与空分深冷装置一体化。当然，富氧燃烧和化学链燃烧后经深冷分离脱碳也是一种运行模式。

#### 4.2 脱除 CO<sub>2</sub> 方法的选择

脱碳工艺的选择取决于许多因素，既在考虑方法本身的特点，也需从整个工艺流程，并结合原料路线、加工方法、副产 CO<sub>2</sub> 的用途、公用工程费用等方面综合考虑，没有一种脱碳方法能适用于所有不同条件。一般处理低 CO<sub>2</sub> 分压气体 [10～100kPa (0.1～1kgf/cm<sup>2</sup>) ]，优先选用 MEA 法或环丁砜法；高于上述分压值 [0.1～0.7Mpa] 时，选用低能耗的催化热钾碱法如苯菲尔法或 MDEA 法；CO<sub>2</sub> 分压再高时选用物理吸收法低温甲醇洗、NHD、碳酸丙烯酯较好。

表 4-2 各种二氧化碳分离方法的比较表

分 类	适用性	一般特点	吸收方法	主要特点
物理吸收法	适用于二氧化碳分压和总压较高的原料气脱碳。(P <sub>CO2</sub> ≥ 0.7MPa)	大部分吸收容量大；溶剂再生只需减压和气提再生，能耗较低；腐蚀性小；二氧化碳回收率较低。	水洗法	吸收容量小；净化度低；能耗高。
			PC	吸收容量一般；溶剂损失大；易硫堵；
			Rectisol	吸收容量大；净化度高；能耗低；流程复杂，投资高；溶剂有毒。
			NHD	吸收容量较高；净化度较高；能耗低；流程简单，投资低；溶剂损失小。
			Purisol	吸收容量较高；对 H <sub>2</sub> S 和二氧化碳选择性高；净化度较高；能耗低；溶剂损失小。
物理化学吸收法	适用于二氧化碳分压和总压较高的原料气脱碳。(P <sub>CO2</sub> ≥ 0.5~0.7MPa)	吸收容量较大；溶剂再生需减压和热再生，能耗比化学吸收法低，比物理吸收法高；二氧化碳回收率较高。	Sulfinol (P <sub>CO2</sub> =10~100kpa)	吸收容量较高；有腐蚀性；溶剂损失大；能耗高；可用于二氧化碳分压和原料气总压较低的气体分离。
			MDEA (P <sub>CO2</sub> ≥ 0.5~0.7MPa)	吸收容量一般；净化度高；溶剂损失小；能耗较低；二氧化碳回收率高。
			Amisol	吸收容量一般；溶剂损失量较大，但价格便宜；溶剂有毒；不需低温，能耗一般。
化学吸收法	吸收容量受二氧化碳分压和原料气总压影响较小。	吸收速度快；净化度高；溶剂再生需加热，再生能耗高；腐蚀性强；二氧化碳回	MEA (P <sub>CO2</sub> =10~100kpa)	吸收容量一般；净化度高；有腐蚀性；二氧化碳回收率高；吸收容量不受二氧化碳分压和原料气总压的影响；能耗高。
			热钾碱法 (P <sub>CO2</sub>	吸收容量一般；净化度高；有腐蚀性；

		收率高。	$\geq 0.5 \sim 0.7 \text{MPa}$ )	二氧化碳回收率高；吸收压力对吸收容量有一定的影响；能耗较高。
变压吸附	吸附压力需大于 0.7MPa	能耗低；无污染物排放；工艺简单；吸附剂使用时间长，损耗小；净化度高；有效气 CO 和 CH <sub>4</sub> 损失量较大；投资较高；占地面积大。		
膜分离法	需较高的二氧化碳分压。	能耗低；操作简单；目前投资高；工业化不成熟。		
低温分离法	需较高的二氧化碳浓度。	能耗与二氧化碳浓度有关，只有当二氧化碳浓度大于 90% 时，分离过程才经济，否则消耗高；目前主要用于高浓度二氧化碳气体的分离和提纯。		

根据以上原则。针对国内以煤、重油或渣油、天然气为原料生产合成气或制 H<sub>2</sub> 的装置，推荐的脱碳工艺分述如下。

1、以煤为原料采用固定层或以灰熔聚流化床粉煤气化技术制气，脱碳吸收压力在 1.8~2.0MPa：当要求净化气中 CO<sub>2</sub> 约在 1% 时，推荐采用物理吸收法。如 NHD 或 Selexol 法；当要求 CO<sub>2</sub> ≤ 0.2% 或更低一点时，推荐采用化学吸收法中的催化热钾碱法或活化 MDEA 法。

2、以重油或粉煤及水煤浆为原料，吸收压力在 2.8MPa 以上，因原料要脱除的 CO<sub>2</sub> 量多，用化学吸收法蒸汽消耗量大，推荐采用物理吸收法中的低温甲醇洗或 NHD 工艺；若吸收压力大于 4.0MPa 以上，或生产规模大，推荐采用低温甲醇洗工艺。

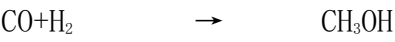
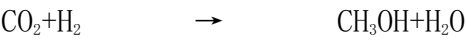
3、以天然气为原料，吸收压力在 1.8MPa 以上脱 CO<sub>2</sub> 工艺推荐采用催化热钾碱法或 MDEA 法。若吸收压力在 3.8MPa 以上，CO<sub>2</sub> 产品纯度和回收率均要求不高的情况下，推荐采用 NHD 法脱碳；若产品 CO<sub>2</sub> 纯度和回收率均要求较高，优先考虑 CO<sub>2</sub> 回收率最高的催化热钾碱法或活化 MDEA 法。

4、变压吸附技术脱除 CO<sub>2</sub> 较适宜于生产液氨及联醇的生产流程中。

5、选择脱碳工艺还要同脱硫一起考虑，尤其在以含硫高的煤为原料，采用水煤浆气化技术或 SHELL 粉煤气化技术，脱碳工艺宜采用 NHD 法或活化 MDEA 法。若规模大，压力高于 4.0MPa 以上时，可考虑低温甲醇洗法或活化 MDEA 法。

## 5 CO<sub>2</sub> 的应用

### 5.1 CO<sub>2</sub> 用来合成甲醇



甲醇合成中 CO<sub>2</sub> 浓度控制范围为 1~8% ，CO 为 8% ~11%.

$(\text{H}_2 - \text{CO}_2) / (\text{CO} + \text{CO}_2)$  为 2.0 ~ 2.2

在以天然气为原料生产甲醇时，需要补碳，很多工厂采用后脱碳的方法从电厂烟道气中回收  $\text{CO}_2$  用于甲醇合成过程中补碳。

## 5.2 $\text{CO}_2$ 用来生产纯碱



这是我国化学家侯德榜创立的中国人自己的制碱工艺——侯氏制碱法。

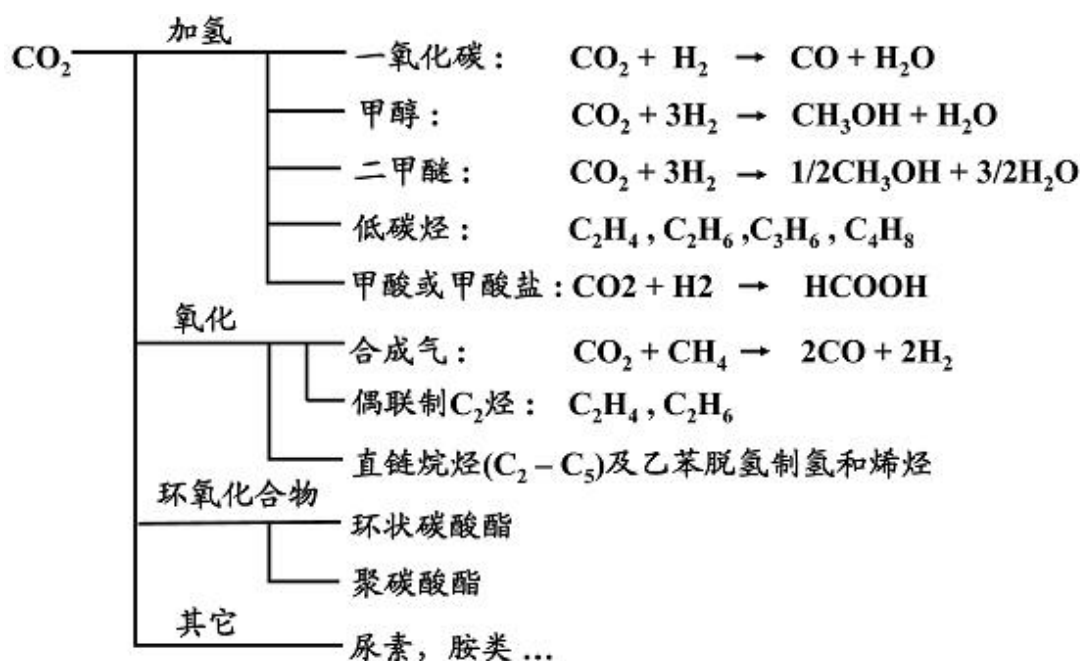
## 5.3 $\text{CO}_2$ 用来生产碳酸氢铵（碳铵化肥）



## 5.4 $\text{CO}_2$ 用来生产尿素：



## 5.5 $\text{CO}_2$ 的催化转化利用



## 5.6 $\text{CO}_2$ 用于石油和煤层气驱采、用于培育海藻生产生物柴油等

### 5.6.1 强化石油开采—EOR

通过向油藏注入  $\text{CO}_2$  等气体来提高油田采收率(图 5.6-1), 即强化石油开采—EOR, 是三次采油技术中的一种。在原油生产的第一阶段(一次采油), 一般时利用天然能

量进行开采，其最终采收率一般只能达到 15% 左右。当天然能量衰竭时，通过向油田注水补充能量，即原油开采的第二阶段（二次采油），最终采收率通常为 30—40%。当该油田的油水比接近作业的经济极限时，则需要进行三次采油阶段，这个阶段被成为“提高原油采收率”或“强化开采”（Enhanced Oil Recovery）。

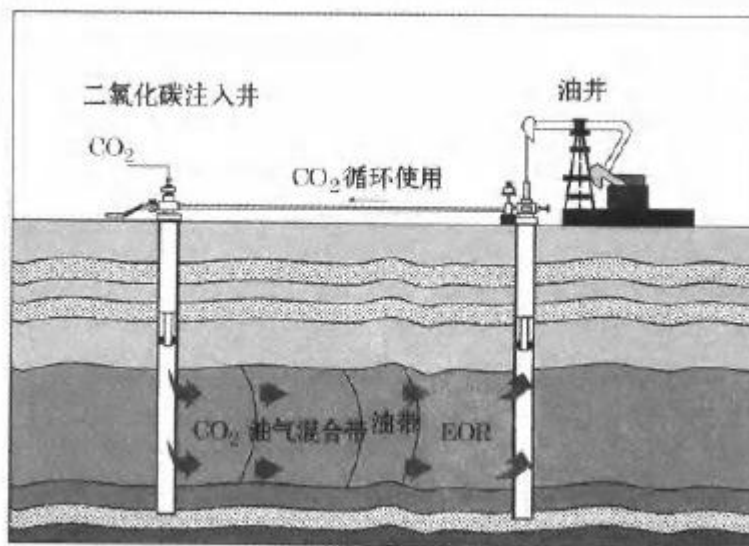


图 5.6-1 CO<sub>2</sub> EOR 技术概念

由于一次采油和二次采油方法采出的原油总量一般小于原始地质储量的 40%，地下还有至少 60% 的储量等待开采。从 20 世纪 70 年代起，CO<sub>2</sub> 驱油作为三次采油的重要手段进行了相当规模的研究和应用。将 CO<sub>2</sub> 注入衰竭的油层，可提高油气田采收率（EOR），已成为世界许多国家石油开采业的共识。CO<sub>2</sub> 纯度在 90% 以上即可用于 EOR。CO<sub>2</sub> 在地层内溶于水后，可使水的粘度增加 20%~30%，运移性能提高 2~3 倍；CO<sub>2</sub> 溶于油后，使原油体积膨胀，粘度降低 30%~80%，油水界面张力降低，有利于增加采油速度，提高洗油效率和收集残余油。通过 CO<sub>2</sub> EOR（混相驱），原油采收率比注水方法提高约 30%—40%。对于重质油藏，CO<sub>2</sub> EOR 技术（非混相驱）一次开采采收率可达原始地质储量的 20% 以上。根据油田地质和沉积类型的不同以及认识程度的差异，其增产幅度可提高到 25%—100%。

### 5.6.2 培育海藻

植物和细菌在进行光合作用时，吸收 CO<sub>2</sub>，制造和释放氧气。陆生植物主要是树木和草，均能吸收和固定 CO<sub>2</sub>。每生长 1m<sup>3</sup> 木材，就能吸收 1.83 吨 CO<sub>2</sub>，释放 1.62 吨氧气，每公顷丰产速生林每年可以固定 56 吨 CO<sub>2</sub>。每平方米生长良好的草坪，每小时可吸收 1.5 克 CO<sub>2</sub>，每人每小时呼出的 CO<sub>2</sub> 约为 38 克，所以 25 平方米的草坪就可以把一个人呼出

的CO<sub>2</sub>全部吸收。生物吸附是一种自然的碳封存过程，能够在低CO<sub>2</sub>浓度下自发进行。与其它CO<sub>2</sub>捕集技术相比，没有分离、压缩、运输、封存过程，成本低廉，同时具备涵养水源、保持水土等生态效益。

根据 2000 年政府间气候变化专门委员会（IPCC）发表的报告显示，不同的植被类型，其固碳能力不一样，具体情况见表 5.6-1。

表 5.6-1 不同植被的固碳能力

植被类型	固碳能力（每公顷每年）
热带森林	4.5-16 吨
温带森林	2.7-11.25 吨
寒带森林	1.8-9 吨
农 田	0.45-2 吨
草 地	1.3 吨
北极冰源和干旱沙漠地带	为热带森林的 1%

陆地植被具有强大的固碳功能。据 IPCC（The Intergovernmental Panel on Climate Change，政府间气候变化合作委员会）估算：全球陆地生态系统中约储存了 2.48 万亿吨碳，其中 1.15 万亿吨碳储存在森林生态系统中。森林破坏已经成为全球温室气体排放的第三大源头，由于乱砍滥伐而造成的温室气体排放，已经占到全球总量的 15-20%，是航空业温室气体排放的四倍之多。我国陆地植被生物量合计为 352.3 亿吨碳，其中森林碳库 58.5 亿吨碳，每年碳汇达到 1.7 亿吨，人工林的贡献率超过 80%；天然草地面积约 4 亿公顷，总生物量 11.5 亿吨碳，每年碳汇 700 万吨。2010 年我国森林覆盖率将达到 20%。《中国林业与生态建设状况公报》表明，中国森林固碳能力由二十世纪八十年代初的每公顷 136.42 吨增加到 21 世纪初的每公顷 150.47 吨。1980 至 2005 年，中国通过持续不断地开展造林和森林经营，累计净吸收 CO<sub>2</sub>46.8 亿吨，通过控制毁林减少 CO<sub>2</sub>排放量 4.3 亿吨。2004 年中国森林净吸收了约 5 亿吨 CO<sub>2</sub> 当量，约占同期全国温室气体排放总量的 8%以上。2009 年 11 月 26 日国务院常务会议决定，到 2020 年我国通过植树造林和加强森林管理，森林面积比 2005 年增加 4000 万公顷，森林蓄积量比 2005 年增加 13 亿立方米。这是我国根据国情采取的自主行动，是我国为全球应对气候变化做出的巨大努力。据估计，如果将等同中国的国土面积的陆地完全由森林覆盖，那么就可以吸收 21 世纪上半叶人类活动所排放的所有 CO<sub>2</sub>。植树造林必须是一个长久的扩张的计划，否则死去的树木分解又会释放出 CO<sub>2</sub>，但是如果取代以新的不断生长的树木，那么就只有很少或者几乎没有 CO<sub>2</sub> 的净释放。据 IPCC 估算，如果一个包含减少砍伐、促进热带雨林繁衍在内的世界范围的长期植树造林计



划持续到 2050 年，它将会吸收 600-870 亿吨大气中的  $\text{CO}_2$ ，这相当于同期人类燃烧化石燃料所排放  $\text{CO}_2$  的 12-15%。但无论植树还是种草均需消耗大量的土地资源，易与人口增长和粮食生产发生矛盾。因此人们把目光投向水生植物-水藻尤其是微藻。微藻遍布全球水体，在能量转化和碳素循环中有举足轻重的作用，全球  $\text{CO}_2$  固定量的 70% 以上来自于微藻光合作用。构成微藻的元素以碳、氮、磷、矽(矽藻)为主，其中碳是构成生物体内化合物的重要骨干，化学分析显示微藻细胞内碳含量超过 50%。因此生产 100 吨微藻，需要有 183 吨  $\text{CO}_2$  供应。有些微藻的光合作用产物为油脂，这些油通过转酯化可转变为脂肪酸甲酯，即生物柴油；还有一些微藻能够合成长链烯烃，也具有发展生物燃料的潜力。有些微藻在光合作用时还能生产出更加清洁和高效的能源-氢。生物柴油燃料性能、润滑性能和安全性能都比较好，而且具有二氧化硫和硫化物排放低、不含芳香族烷烃等环保特性。微藻生物质能的优势在于以下几个方面：(1) 生长环境要求简单。微型藻类几乎能适应各种生长环境。不管是海水、淡水，室内、室外，还是一些荒芜的滩涂盐碱地、废弃的沼泽、鱼塘、盐池等都可以种植微藻。(2) 微藻产量非常高。一般陆地能源植物一年只能收获一到两季，而微藻几天就可收获一代，而且不因收获而破坏生态系统，就单位面积产量来说比玉米高几十倍。(3) 不占用可耕地。藻类可以长在海洋、生长在露天池塘。可利用不同类型水资源、开拓荒山丘陵和盐碱滩涂等非耕作水土资源，具有不与传统农业争地的优势。(4) 产油率极高。微藻含有很高的脂类(20%~70%)、可溶性多糖等，1 公顷土地的年油脂产量是玉米的 552 倍、大豆的 213 倍、油菜籽的 80 倍。(5) 加工工艺相对简单。微藻光合作用效率高(倍增时间约 3~5 天)，没有叶、茎、根，不产生无用生物量，易于被粉碎和干燥，预处理成本比较低微。而且微藻热解所得生物质燃油热值高，是木材或农作物秸秆的 1.6 倍。(6) 有利于环境保护。藻类植物能捕获空气中的  $\text{CO}_2$ ，占地 1 平方公里的养藻场可年处理 5 万吨  $\text{CO}_2$ ，有助于控制温室气体排放，而且微藻不含硫，燃烧时不排放有毒有害气体，整个产油过程非常清洁。

有关藻类作为一种生物燃料的研究已开展多年。1978-1996年，美国国家再生能源实验室曾对此进行了研究，只不过由于当时油价太低，原油价格约20美元/桶，藻类制油的成本没有竞争力，使研究计划于1996年中止。

当前，新的能源和环保形势，特别是高油价使得藻类制油的成本具有竞争力，重新激起了人们开发藻类生物燃料的兴趣。2007年，美国推出微型曼哈顿计划，其宗旨是向海洋藻类要能源，以帮助美国摆脱严重依赖进口石油的窘境，目标是到2010

年实现藻类产油的工业化，达到每天生产百万桶生物原油的能力。

利用微藻吸收CO<sub>2</sub>、制造生物燃料的研究尚处于科研开发阶段，成本和规模是开发微藻的两大瓶颈问题。目前，微藻生物原油的生产成本约为10美元/kg，是石油原油的17-33倍。规模化则需要大量持续供应的CO<sub>2</sub>。主要的研究方向集中在以下几方面：（1）应用基因改良或遗传育种技术，选育能在发电厂高浓度烟气及其溶液中快速生长的富油和富烃微藻；（2）如何降低藻类植物的收获成本；（3）开发应用于二氧化碳高效捕获与微藻生物质快速增殖的低成本光合生物反应器；（4）如何从藻类植物中提取油脂；（5）藻类养殖排放水再应用及最终处理；（6）油脂萃取后的副产品再利用。

在火力发电厂建设利用微藻吸收CO<sub>2</sub>项目具有2个显著优势：（1）能够提供连续生产的、含有高浓度CO<sub>2</sub>（约12~15%）的烟气；（2）利用电厂废热作为藻类干燥能源，大大降低生产成本。美国已有商业化试验项目投运，我国也有多个单位完成了小试和中试工作。

## 5.7 CO<sub>2</sub>其它用途

- （1）、作烟丝膨化剂；
- （2）、作为气体保护焊保护剂；
- （3）、用于食品冷藏保鲜；
- （4）、作为植物气肥；
- （5）、用于啤酒、饮料行业；
- （6）、作为杀菌剂、发泡剂、萃取剂等；

## 5.8 CO<sub>2</sub>捕集工程实例



CO<sub>2</sub>捕集装置

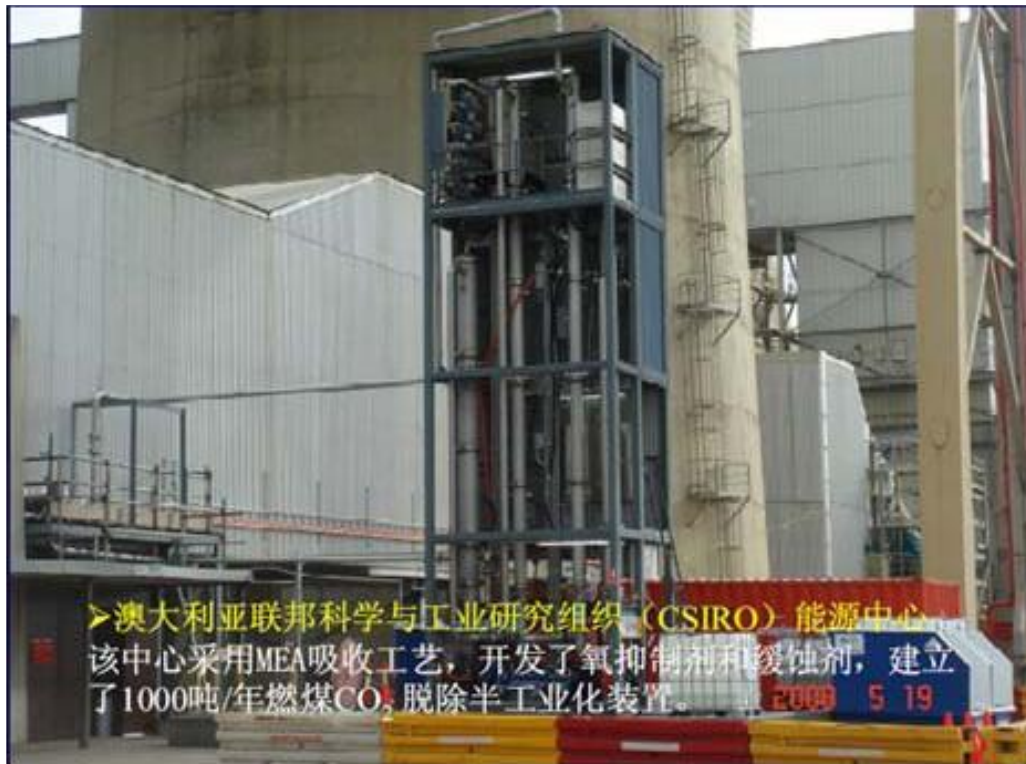


CO<sub>2</sub>精制装置

华能北京热电厂烟气 CCS 工程（华北院 IGCC 部 2008 年完成工程设计）



➤ 美国Oklahoma州Shady Point电站。该电站容量为80MW CFB锅炉，采用ABB Lummus 胺洗涤工艺分离CO<sub>2</sub>工艺，抽取5~10%的烟气进行CO<sub>2</sub>分离，每天可生产99%的CO<sub>2</sub> 200吨。



双环煤气化及低温甲醇洗装置





双环热钾碱脱碳装置