

瑞典二氧化碳捕集与封存技术的研发现状

段黎萍

(中国科学技术信息研究所, 北京 100038)

摘要: 瑞典参与的二氧化碳捕集与封存 (CCS) 项目多是欧盟项目, 与英国、德国、丹麦、挪威、法国等国一起开展技术研究和示范项目的建设。瑞典在二氧化碳的捕集、运输和封存等各个环节的技术和政策都有研究, 捕集技术的实验平台和示范项目则多设在瑞典境外的大型火力发电厂, 封存地则需要考虑运输、地质条件等因素。

关键词: 二氧化碳; 捕集; 封存; 瑞典

中图分类号: TQ09

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)01-0084-04

Research and development of CO₂ capture and storage in Sweden

DUAN Li-ping

(Institute of Scientific and Technical Information of China, Beijing 100038, China)

Abstract: Sweden mainly participates in the EU projects and cooperates with the United Kingdom, Germany, Denmark, Norway and France on carbon dioxide capture and storage (CCS) Technology. Sweden has involved itself in the research and development of the whole process of CCS technology, and most of the test rigs, pilot and demonstration plants of CO₂ capture are located at the fossil power plants. Storage sites are closely relevant with the factors of the transport and geological conditions.

Key words: carbon dioxide; capture; storage; Sweden

2007 年初, 欧洲联盟 (简称欧盟) 提出可再生能源新的发展目标, 要求到 2020 年, 可再生能源消费占到全部能源消费的 20%, 可再生能源发电量占到全部发电量的 30%。到 2050 年将全球气温上升幅度将控制在 2℃ 内, 意味着发达国家将需要在 2020 年二氧化碳排放量需减少 30%, 到 2050 年需减少 60%~80%。在如此强硬的碳减排目标下, 可持续发展的经济只能是“低碳经济”。

实现“低碳经济”的主要技术路线包括: 能源效率的提高与节能、可再生能源的发展及二氧化碳碳捕获和封存技术的开发利用。CCS 技术作为第 3 条技术路线, 在国际上得到了越来越多的关注。

1 CCS 及相关技术

CCS 相关技术包括碳捕集技术、碳输送技术和碳封存技术等 3 个环节。现有 CCS 技术实施的主要障碍是成本高和能耗大。

1.1 碳捕集技术

碳捕集技术是整个 CCS 系统中成本和能耗最大的环节。若在 1 个大型碳集中排放地, 如火力发电厂进行碳捕集, 会降低碳捕集成本。二氧化碳减排的关键技术是碳捕集技术, 该技术的研究和开发集中在如何减少在碳捕集过程中的能耗和成本。主

要碳捕集技术包括: ① 燃烧后捕集技术。先将燃烧后的烟道气通过化学溶剂 (如氨水) 吸收单元, 吸收其中的 CO₂, 然后在解吸单元中将 CO₂ 解吸出来后用于封存。燃烧后捕集技术可以应用在几乎所有的电厂, 因为在传统电厂中, 通常采用同样的化学吸附法除去烟道气中的氮氧化物、硫氧化物、颗粒以及其他物质。② 燃料前技术。燃料前技术是先将煤气化生成 CO 和 H₂O 合成气, 经过除尘后, CO 和 H₂O 合成气再次燃烧生成 CO₂ 和 H₂, 然后通过吸收塔将 CO₂ 与 H₂ 分离出来, 用于封存。③ 富氧燃烧技术。富氧燃烧技术是在煤发电时, 采用氧气和烟道气的混合物与煤一起燃烧, 以防止产生氮氧化物, 燃烧后的烟道气经除尘、脱硫和冷却除水后, 几乎是纯的二氧化碳, 可直接用于封存。

1.2 碳封存技术

碳封存技术是 CCS 项目今后长期安全性能以及长期监测的关键, 一般还与增加油田的复采 (EOR) 和盐洞封存等一起进行。

1.3 碳输送技术

通常二氧化碳的捕集地与封存地并不在同一地点, 将捕集的二氧化碳输送到封存地需要考虑碳输送技术, 从输送量和成本考虑, 有火车、卡车、轮船和管道等不同方式, 根据具体情况, 各有优势。瑞典

查尔莫斯大学(Chalmers University)能源系与大瀑布(Vattenfall)公司一起对碳输送技术进行了调研。用管道输送时CO₂的温度、压力和纯度是重要的因素,不同温度和压力以及CO₂中的甲烷、一氧化碳、氢气和水等杂质对CO₂的密度和流动性的影响很大,都是在设计输送管道及压力时要考虑的因素。

采用轮船运输时,一般采用液化石油气集装箱。1个标准的低温压力式液化石油气轮船容积为22 000 m³,设计压力是0.7 MPa,温度是-50℃,可以满足运输CO₂的要求,可载CO₂量为24 000 t。轮船运输不能保障运输过程连续,轮船到港口后,还要通过不锈钢集装箱运输到封存地点。

2 瑞典 CCS 技术的主要进展

由于瑞典本国目前没有火力发电厂,因此开展的相关CCS技术和示范项目都是针对欧洲其他国家,相关示范项目都是建立其他欧洲国家的火电厂。瑞典的一些大学和能源、电力企业在欧盟框架计划以及北欧委员会的支持下,开展着CCS技术研究及示范项目,并为商业化运行作好准备。

2.1 查尔莫斯理工大学

瑞典查尔莫斯理工大学(Chalmers University of Technology)在CCS技术研发方面进行了很多研究。该大学有1套欧洲能源基础设施数据库,并利用此数据库开展了1项“2050年欧洲电力供应系统-CCS在严格的二氧化碳减排目标中的作用”的研究,建立了1个技术经济模型,对欧洲目前电力供应系统和潜在的CO₂封存地点有详细的介绍和研究。研究得出的结论是:要达到2050年欧洲电力系统减排85%的目标,就必须依靠CCS,其中50%的电力将来自有CCS系统的电厂,预计从2020年至2050年,各电厂的CCS系统共能捕集390亿t的CO₂。研究结果表明欧盟各国从CCS中受益情况要根据各国目前的能源情况、燃料供应链和适合封存的地点来决定。那些CO₂排放量大、而且靠近封存地的国家将会从CCS受益最大。例如,意大利是对CCS需求最大的国家,每年最多要捕集5亿t CO₂。研究预测在2020年后,CCS技术可商业化实施,但要面临包括运输和封存在内的CCS基础设施的投资问题。

2.2 隆德大学

瑞典环境战略研究理事会(MISTRA)资助瑞典隆德大学(Lunds university)开展支持CO₂封存的国际研究项目,主要是从社会科学、政治、经济和法律

方面开展研究。该项目研究指出目前CCS技术中每一部分的技术都已经成熟,但是没有成套应用。最接近成套规划建设的是挪威政府与Statoil石油公司在Mongstad的项目,将是世界第1个采用CCS全套技术的天然气发电厂。从目前技术看,若采用CCS技术,会将现有电价提高50%。隆德大学将联合近20个研究机构,从以下3方面研究CCS技术的可行性与必要性:

(1)技术可否真正解决二氧化碳问题?巨额投资是放在可持续的能源技术如太阳能和风能上,还是放在二氧化碳封存技术上更为合适?

(2)公众意见是什么?二氧化碳没有放射性,但将二氧化碳封存在土壤里,就像是掩埋核废料一样,是否需要征求公众意见?

(3)一些主要二氧化碳排放国家,如中国、印度和巴西,比欧洲拥有更多煤电,它们的想法如何?CCS技术是否适用于这些国家?

这项研究最终将出版1个国际“白皮书”,为各国政府在政治和管理面对的挑战提供决策参考,其初步结果已提交给联合国哥本哈根气候变化大会。

2.3 瑞典大瀑布公司

大瀑布公司是瑞典国有能源电力公司,是瑞典从事CCS技术研发和商业化的主要公司,其在技术研发平台、实验工厂和示范工厂都有大量的投入。从规模上看,技术研发平台最小,一般功率为20~500 kW,实验工厂居中,一般功率为30~40 MW,示范工厂最大,功率可达到250~350 MW。

(1)技术研发的测试平台(Test Rigs)

目前,大瀑布公司与瑞典和德国的大学共同建立了5个富氧燃料技术测试平台,这些平台为技术路线提供了更多的选择,但大瀑布公司也并不全部依靠此类测试平台。

德国Brandenburg技术大学:测试平台位于大瀑布公司在德国Jämschalde的发电厂,燃烧采用褐煤,功率为500 kW,2007年4月开始使用,带有烟道气循环系统。

瑞典查尔莫斯理工大学:从2001年开始研究富氧燃料技术,测试平台功率为100 kW,燃料为气或粉煤,带有烟道气循环系统。

德国Dresden技术大学:建立了1个功率为50 kW的测试平台,燃料是粉煤或褐煤。

德国汉堡技术大学(Technology University of Hamburg-Harburg):测试平台功率是20 kW,燃料是硬质粉煤。

德国斯图尔特大学过程工程及发电技术学院 (Institute of Process Engineering and Power Plant Technology of Stuttgart University): 有 2 套功率不用的测试平台, 用途也不同。较大的设备功率是 500 kW, 燃料可以是煤、沥青或褐煤, 是欧洲 CO₂ 增强捕集研究计划 (Enhanced Capture of CO₂, ENCAP) 组成部分, 配备了目前富氧燃料技术的所有设施。较小的设备功率是 20 kW, 利用氧气和 CO₂ 的混合气模拟富氧燃料, 没有烟道气循环系统。

(2) 实验工厂

德国黑泵 (Schwarze Pumpe) 实验工厂富氧燃烧碳捕集项目。大瀑布公司已经在德国等地建立了燃煤电站实验项目, 其中包括德国黑泵功率 30 MW 富氧燃烧碳捕集实验电站。采用富氧燃烧二氧化碳捕集技术, 是大瀑布公司建立功率 250 ~ 350 MW 示范工厂的必要前提。

英国伦弗鲁 (Renfrew) 实验工厂的富氧燃烧项目。该项目位于英国苏格兰伦弗鲁郡 (Renfrewshire), 大瀑布公司在此工厂中投入了 CCS 全套技术和经验, 以及 33 万英镑的投资, 并于 2009 年 6 月开始建立。项目由 2 部分组成: 第 1 部分包括测试富氧燃烧项目的基础技术, 如富氧燃烧过原理, 计算流体动力学模型、燃烧炉设计、CO₂ 气体的清洁和纯化技术等; 第 2 部分是斗山巴布科克公司 (Doosan Babcock) 将改造其在伦弗鲁郡的多燃料燃烧测试平台, 用来适应粉煤的富氧燃烧过程。燃料炉功率为 40 MW, 可用于新电厂, 也可用于旧电厂改造。这套设备对大瀑布公司而言, 是在德国黑泵项目基础上的重要改进。

英国费里布里奇 (Ferrybridge) 的燃烧后捕集 CCS 项目。2010 年 3 月大瀑布公司宣布参加英国西约克郡费里布里奇电站的 CCS 项目, 采用燃烧后捕集 CO₂ 技术, 项目合作方是苏格兰南方能源公司 (Scottish and Southern Energy) 以及斗山巴布科克公司。这个项目是燃烧后捕集 CO₂ 技术从研发阶段向商业化工厂转化的重要一步, 实验结果对大瀑布公司和整个 CCS 技术发展都很有价值。西约克郡 (West Yorkshire) 是英国能源和气候变化秘书委员会认定的采用 CCS 技术的 2 个低碳经济区之一。

(3) 示范工厂

示范工厂是实验工厂与商业厂之间的连接。在实验工厂是要测试技术与工艺的可行性, 在示范工厂是测试技术的商业化能力。大瀑布公司共建有 3 个示范厂, 分别位于德国和丹麦。大瀑布公司 CCS

示范厂包括了 CCS 技术的捕集、运输和封存 3 部分, 目前正在对工厂、运输和封存地点以及方式进行调研, 并最终选择最可行的方案。3 种二氧化碳捕集方式都在调研中, 最终选择哪种方案取决于工厂的选址、燃料以及对热电的需求和封存能力等。德国黑泵实验厂以及全球各地其他实验厂的测试数据都对这些示范厂的最终方案有很大影响。在封存地点的选择上, 是选择陆地还是海底, 目前也没确定。运输方式是管道或轮船。

德国 Jämschalde 示范厂是应用富氧捕集技术的第 1 家示范厂, 热功率为 650 MW, 规模远远大于在建的 30 MW 功率的德国黑泵实验厂的和已有的 0.5 MW 功率的测试平台。燃烧后捕集技术也将在此测试。在示范厂的基础上, 大瀑布公司计划建立商业化厂。2009 年 12 月欧盟委员会确认从欧洲复兴能源计划拨款 1.8 亿欧元支持该示范厂, 是欧盟委员会支持的 6 个 CCS 项目之一。

德国 Brandenburg 封存地点是大瀑布公司与 Verbundnetz 气体公司和 Schlumberger 公司一起, 在德国 Brandenburg 联邦州的 2 个地点之间为德国 Jämschalde 示范厂寻找的封存地点。

丹麦北部 Jutland 封存项目是大瀑布公司于 2008 年宣布的在丹麦 Nordjylland 电厂建立的 CCS 封存示范项目。该电厂的部分 CO₂ 会被捕集和被运送到北部 Jutland 地下 1 ~ 2 km 的 1 个地下库里封存。这个项目的第 1 步将调研 CO₂ 在 Jutland 地下封存的可行性, 并计划采用 30 km 长的管道将液化 CO₂ 从 Nordjylland 电厂运输至 Jutland 地下封存库。但是在 2009 年 9 月, 大瀑布公司又宣布由于经济原因, 该公司决定先集中力量开发二氧化碳捕集技术, 封存项目的建设要推迟到 2014 年之后考虑。

2.4 E. ON 能源公司

2008 年 10 月, 瑞典 E. ON 能源公司与阿尔斯通公司 (Alstom) 合作在瑞典卡尔斯港电厂 (Karlskärns) 建立 1 项冷氨二氧化碳捕捉技术的试验装置。该试验装置采用改造后的燃烧高硫燃油的辅助蒸汽锅炉, 并带有用于控制空气质量的静电除尘器和先进的湿法烟气脱硫技术。采用的碳捕捉技术是冷氨燃烧后捕捉, 设计能力为满负荷状态下捕捉二氧化碳 15 000 t/a, 试验装置于 2009 年 4 月投产, 将由阿尔斯通负责运作至少 1 年。试验装置配备了大量仪器, 由其提供的数据与信息对于顺利实施燃烧后捕捉工艺而言是非常宝贵的资源。

3 瑞典 CCS 的国际合作

3.1 北欧顶级研究计划 (Top-level Research Initiative-TFI) 中的 CCS 项目

2009年北欧委员会(Nordic Council)启动“北欧顶级研究计划”,为期5年,经费总额为4亿丹麦克朗(约合8000万美元),是北欧规模最大的联合研究和创新举措。该计划由北欧地区水平最高的研究机构参加,提供最高水平研究和创新,旨在解决全球气候危机。此计划下设6个项目:对气候变化的研究和适应、气候变化与冻土层的相互作用、利用纳米技术提高能源效率、大型风能的整合、可持续生物燃料、CO₂捕集与封存项目。瑞典非常重视这个项目,瑞典能源署(Swedish Energy Agency)、创新署(VINNOVA)、瑞典环境农业和空间规划研究理事会(Swedish Research Council Formas)是瑞典牵头单位。北欧各国之间的协调与合作,有助于该地区达到CO₂减排目标。项目在2009年底开始公开申请,计划在5年内共资助4000万挪威克朗用于企业、研究机构和政府之间的合作。VINNOVA派出2个代表在工作组中,可行性研究将于2010年2月开始。目前的2个可行性研究项目是“北欧CCS潜在能力研究”和“CCS与可再生能源项目”,可行性研究的经费是250万挪威克朗,研究至少在3个国家同时开展,可行性研究的结果将在1个研讨会上讨论,并用于支持后面即将开展的研究。

3.2 瑞典和中国都参加的欧盟 CCS 项目

中国与欧盟 CCS 合作行动(Cooperation Action within CCS China-EU, COACH)。COACH是欧盟第六框架计划下的项目,主要内容是来自欧盟与中国于2006年签定的共同面对全球变暖的协议。中方的8家和欧盟的12家企业、研究所和公共部门等20家机构一起研究技术方案,用来在中国设计1个含CO₂捕集的煤电厂,并同时考虑CO₂运输和封存方案,建设方案计划于2011年开始,捕集和封存部分计划于2015年运行。中国的协调方是中国21世纪议程管理中心,瑞典皇家理工学院是瑞典唯一参加的机构,参与采用二氧化碳与杂质混合中的热动力性质进行工程设计的研究。

碳捕获和封存监管活动支持项目(Support to Regulatory Activities for CO₂ Capture and Storage, STRA CO₂)。STRA CO₂项目是为欧盟制定碳捕获和存储监管框架提供支持,并将对建立全球范围内的最佳范例标准发挥至关重要的作用。瑞典参加机

构是瑞典皇家理工学院(Swedish Royal Technology University)和梅拉达伦大学(Mälardalen University)是第6工作包的项目牵头方,该工作包主要负责研究综合性问题,即技术、经济可行性与管制设计之间的相互关系。中国21世纪议程管理中心、中国科学院政策所和工程热物理所是中方参加机构,该项目已成为“中欧气候变化伙伴关系”计划的1个组成部分,并确保发达国家制定的解决方案能够运用到欧洲以外快速发展的发展中国家。计划已于2008年1月正式启动,实施期为18个月。

瑞典皇家理工学院能源系教授华人学者严晋跃是这2个项目的瑞方协调人。

3.3 大瀑布公司参加的欧盟项目

瑞典大瀑布公司的CCS项目都是与其他合作者共同进行的,并受到欧盟的部分资助,主要合作项目是ENCAP、CO₂ STORE、CO₂ SINK和CO₂ NET等。

欧洲CO₂增强捕集研究计划(ENCAP)是欧盟第六框架计划下的5年期研究项目,共计投资2200万欧元,从2004年3月开始,最初目标是将化石能源为原料的热电厂排放的90%二氧化碳进行捕集,并将捕集成本从50~60欧元/t降低50%,研究方面集中在燃烧前和富氧燃烧碳捕集技术上,共有31个机构参加此项目,包括欧洲各国的大学、主要能源公司、设备制造公司和研究所。大瀑布公司是ENCAP项目的协调机构,CO₂ STORE项目主要研究CO₂在水下封存的基础理论,还包括在挪威、英国、德国和丹麦的4个封存地实例研究。目标是提供合理、科学的方法来评估、规划和监控CO₂的地下封存。研究将把挪威北海Sleipner天然气田的CO₂封存地的经验和实验结果应用到欧洲其他的陆地或海底封存项目,并对Sleipner天然气田的CO₂持续注入与封存进行跟踪研究。该项目是欧盟第五框架计划的项目,开始于2003年,费用由欧盟和参加机构共同承担,英国、挪威、德国、瑞典、法国和丹麦等国家的天然气和石油公司、能源公司和研究所等19家机构参加该项目。

欧盟CO₂ SINK项目共有14个参加机构,主要研究二氧化碳的地下封存,将在德国东部Ketzin的1个水下岩洞进行CO₂注入与封存实验。项目经费来自欧盟、德国经济技术部和研究教育部以及各参加企业。除瑞典大瀑布公司和瑞典E.ON能源公司参与该项目外,瑞典乌普萨拉大学地球科学系也参与该项目。

(下转第89页)

的一个研究热点。

碳纳米管自从1991年被发现以来,由于其具有很高的电化学催化性能、较高的电子传递速率和较大的比表面积,在化学传感器和生物传感器的应用中一直受到广泛关注^[12-14]。近几年涉及到电化学领域的研究也充分说明了碳纳米管具有出色的电催化性能以及其他如提高电极抗污染能力、增大电极有效面积、作为生物活性物质载体等提高电极使用性的能力。利用碳纳米管修饰电极对多巴胺、胰岛素、NADH、苯肾上腺素、儿茶酚胺、氨基酸、细胞色素C、亚硝酸盐、氧气等均实现了较为快捷灵敏的检测。

碳纳米管在修饰电极中常用的方法是滴涂法^[15-16],通过挥发分散液溶剂来实现电极的修饰。滴涂法具有方便快捷、修饰用量可以随意调整的优点,但修饰层与电极的连接比较松散,容易脱落,而且常用DMF、丙酮等有机溶剂做MWNTs分散剂,大大限制了酶等生物活性物质的应用。

层层静电自组合法^[17-18]利用2种聚离子之间所带电荷种类的不同,通过静电作用互相吸附而形成相对牢固的修饰层。目前利用该法进行MWNTs修饰大多是首先通过对电极表面进行功能化,使之带上负电荷,然后再进行静电自组装。而笔者通过电沉积过程,将一定量的MWNTs先沉积到电极表面,形成初步的带负电的修饰层后,再进行静电自组装,不但省去了烦琐的电极表面功能化过程,而且电沉积过程中伴随对MWNTs的氧化更提高了修饰电极的性能。笔者采用酸化氧化预处理的MWNTs,先经过电沉积法修饰对玻碳电极进行初步修饰,再采用层层自组合法进一步修饰,得到了性能良好的修饰电极。

(上接第87页)

CO₂ NET项目是欧盟第五框架计划支持的1个CO₂技术知识共享网络,始建于2004年,由来自于欧洲、美国和澳大利亚等30多家研究机构、开发机构和使用者参加,是世界上CCS技术领域的最大网络,提供CCS技术信息和项目的一站式资源与技术门户网站服务。

4 结语

瑞典在CO₂排放方面本身并无太大压力,但是瑞典的查尔莫斯大学、隆德大学和皇家理工学院等大学,以及大瀑布公司和E.ON公司等能源电力企业都在积极开展CCS技术的研发与示范项目。CCS

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

胆碱酯酶(AChE, 500U),氯化乙酰硫代胆碱,购于Sigma公司;5,5-二硫代-2-硝基苯甲酸(DTNB),购于君创生物科技有限公司;谷胱甘肽(GSH),购于上海国药集团;聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA,相对分子质量为100 000~200 000),购于Sigma-Alrich公司;多壁碳纳米管(MWNTs,管径40~60 nm,长1~10 μm,纯度>95%),购于深圳纳米港有限公司;其他试剂均为分析纯。

循环伏安和计时电流检测均在CHI800电化学分析仪(上海辰华仪器公司)上进行,采用三电极系统:玻碳电极为工作电极(有效直径3 mm),饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为对电极,所有测得的电位均参比于饱和甘汞电极;电化学实验过程在DF-101S智能集热式恒温加热磁力搅拌器中进行(30℃);CQ-250型超声波清洗器(上海新超超声波仪器有限公司)。

1.2 硫代胆碱的配制

硫代胆碱由于其化学结构中巯基的存在,可与巯基显色剂DTNB反应,生成一种黄色物质,在412 nm处有强吸收。该文中采用AChE催化ATChCl水解的方法制备浓度约为0.05 mol/L的TCh储备液,通高纯氮气除氧后4℃保存,实验前用Ellman法检测硫代胆碱储备液的浓度,然后稀释至所需浓度。

1.3 修饰电极的制备

玻碳电极分别用0.30、0.05 μm Al₂O₃浊液在麂皮上抛光至镜面,用去离子水冲洗后,分别在无水乙醇、丙酮、1:1硝酸(水和硝酸体积比)、去离子水中超声清洗3 min,以得到清洁的玻碳表面。

技术涉及的领域众多,需要由多方参与,因此瑞典参与的CCS项目多是欧盟项目,与英国、德国、丹麦、挪威、法国等国一起开展CCS技术研究和示范项目的建设,中国也参与了其中部分研究项目。

瑞典对CO₂的捕集、运输和封存等各个环节的技术和政策都有研究,捕集技术的实验平台和示范项目多设在瑞典境外的德国、英国等大型火力发电厂,封存地则需要考虑运输、地质条件等因素。从目前结果看,没有确定哪种技术路线更有优势,采用CCS技术会增加约50%的电力成本,但是欧盟较为积极地推进CCS技术的商业化进程,并预计在2020年后,CCS技术可商业化实施,以达到欧盟制定的CO₂在2020年的减排目标。■