

构建新型二氧化碳减排技术体系

邝生鲁

(武汉工程大学湖北省新型反应器与绿色化工重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘要:大气中 CO₂ 浓度从工业革命前的 280 × 10⁻⁶ 已上升到 2007 年的 385 × 10⁻⁶, 并以每年 3.0 × 10⁻⁶ 的增幅递增。若这种趋势持续下去, 到下个世纪末 CO₂ 浓度将达 900 × 10⁻⁶, 接近 5 400 万年前古新纪热灭绝时的水平。为此必须设定一个时间界限和减排目标, 使 CO₂ 浓度在未来 50 年保持在 535 × 10⁻⁶ 范围之内。对目前很多有效分离回收 CO₂ 的工艺进行了介绍, 提出必须构建新型的兼顾源头减排和下游减排的技术体系, 才有可能实现上述目标。最后, 对我国 CO₂ 减排提出若干建议。

关键词:二氧化碳; 减排; 光催化; 生物转化; 太阳能

中图分类号: TQ-9; X5

文献标识码: C

文章编号: 0253-4320(2008)02-0003-11

To develop new technical system for carbon dioxide mitigation

KUANG Sheng-lu

(Hubei Key Laboratory of Novel Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The concentration of carbon dioxide in the atmosphere has risen from preindustrial level of 280 × 10⁻⁶ to the present level of over 385 × 10⁻⁶, and it will climb by 3 × 10⁻⁶ in every coming year. If this continues, the atmospheric carbon dioxide will approach 900 × 10⁻⁶ by the end of next century, just as the level during the Paleocene thermal extinction 54 million years ago. So a time deadline and a target of mitigation must be set, to make the atmospheric carbon dioxide kept at as lower as 535 × 10⁻⁶ in the 50 coming years. In this paper many techniques to separate and recover carbon dioxide are introduced. It's pointed out that the target above can be achieved only after a system including reducing emission both at the sources and the terminals of processes developed. At last some suggestions are also given for mitigation of carbon dioxide in China.

Key words: carbon dioxide; mitigation; photocatalytic; bioconversion; solar energy

人类已深切体会到 CO₂ 排放引发的极端气候变化所带来的种种恶果, 它已超越国界, 任何国家无从幸免, 成为全球面临的主要威胁。因此, 各国政府在双边、多边和联合国等会议中, 已将 CO₂ 排放列入首要议题, 放在优先考虑的地位, 它是全球诸多重大问题中最为迫切需要解决的战略课题。

要达到人与自然、生存与发展、经济增长与生态环境和世界各国之间的和谐, 必须在共同认知基础上, 从现在起制定后《京都议定书》时代长远发展规划, 达到 CO₂ 在大气中浓度呈负增长的宏伟目标, 并将它分阶段实施, 确定每阶段的分目标和达到此目标的技术支撑与政策。

目前正在使用和推广的 CO₂ 减排技术是十分有效的, 但存在明显的局限。为实现上述目标, 必须发展更有效、更节能的新一代减排方法。

CO₂ 减排可分为两大类: 即源头减排和下游减排。

源头减排包括: ①调整经济结构、能源结构、产

品结构。建立低能耗、低排放的企业, 对高能耗工业进行改造, 用高新技术提升传统产业, 发展附加值高的低能耗新兴产业等; ②推广节能技术, 提高能源利用效率; ③大力发展可再生能源、先进核电技术、高效的煤洁净利用技术、天然气发电技术、多联产技术等; ④改变人们生活方式。

下游减排是指将不得已排放的 CO₂ 分离回收、封存和再利用。而发展低耗能、利用可再生能源、低碳能源的减排技术将兼顾源头减排和下游减排, 2 种减排并举, 将是未来理想的减排方略。

1 未来 50 年 CO₂ 减排的目标和实施步骤

1.1 未来 50 年 CO₂ 减排目标

在大气中 CO₂ 生存寿命很长, 即使现在停用化石燃料, 要恢复到工业革命初的 CO₂ 浓度需要 50 ~ 200 年^[1]。随着人口的增加和工业活动的加剧, CO₂ 排放数量逐年增加, 其增量又叠加到已存大气 CO₂ 存量之上, 这种趋势将很难改变。42 万年前, 大气

中的 CO_2 浓度基本保持在 $190 \times 10^{-6} \sim 280 \times 10^{-6}$ 。万年计的变幅为 $7.0 \times 10^{-5} \sim 8.0 \times 10^{-5}$ 。从 1750 年起, CO_2 浓度开始明显上升。近 30 年来就急剧上升, 而且年增幅也在加速(见表 1)。2005—2007 年, 年增幅达 3.0×10^{-6} , 为 1750—1957 年年增幅的 17.6 倍、1957—1991 年年增幅的 2.5 倍。如果不采取断然措施, 到 2200 年, 预计将达到 900×10^{-6} 。21 世纪末地球平均升温将达 $1.4 \sim 5.8^\circ\text{C}$, 这是 20 世纪温度增加值(0.6°C)的 2~10 倍, 也是 1 万年中升温最快的。目前, 曾使人类免遭严寒之苦的 CO_2 轻纱已转变成厚厚的棉被, 使人难受且一时无法踢掉它。

过去 3 亿年, 在二叠纪末、三叠纪初、图阿尔期、塞诺曼-土伦期和古新纪, 分别出现 5 次生物大灭绝, 每次灭绝发生时, 地球大气 CO_2 浓度都达到一个峰值^[2-3]并持续几十万年之久。5 400 万年前最后一个古新纪, CO_2 浓度为 $1\ 000 \times 10^{-6}$, 热带温度上升了 6°C , 两极上升 8°C 以上。由表 1 可见, 预计 2200 年, 大气 CO_2 浓度将达到古新纪灭绝时的危险水平。

温室效应对人类生存和社会可持续发展已产生重大影响, 它所带来的威胁已超越了地区、民族和国界, 成了全人类共同面对的严重挑战。联合国政府

表 1 大气 CO_2 增长趋势

时间/a	大气中 CO_2 浓度/ 10^{-6}	CO_2 年增幅/ 10^{-6}
过去 42 万年 ~ 1750	190 ~ 280	
1957	315	0.17(1750—1957 年)
1991	355	1.2(1957—1991 年)
2000	368	1.4(1991—2000 年)
2003	379	
2004	379	
2005	379	2.2(2000—2005 年)
2007	385	3.0(2005—2007 年)
2200(预计)	900	

间气候变化专门委员会(IPCC)指出, 必须在 2050 年以前将温室气体排放减少 60%, 才能将气候稳定下来, 从而避免出现灾难性后果。然而, 《京都议定书》尚未完全落实, 指标也定得太低, 全人类应尽快行动起来, 做出决断, 抛弃政治、文化、经济、种族和地缘等纷争, 定下一个伟大的减排目标, 并将人力、财力、科技力、政策力与协作力汇聚在一起, 通过几代人的不懈努力, 去解决由 CO_2 带来的不可回避的世界性难题。

(上接第 2 页)

我们必须高度重视技术创新, 通过技术进步促进化学工业节能减排。重点应做好 2 个方面的技术创新, 一是针对现有生产装置和工艺, 重点突出吨位大的产品, 加大通用和共性技术的创新, 及时组织推广应用, 推进现有企业和生产装置的科技进步; 二是加大利用高新技术和先进适用技术改造现有生产工艺和装置的力度, 不断提升现有生产装置的技术水平, 促进产业升级、技术升级, 实现节能减排。

3.2 通过科技进步促进产品优化, 实现节能减排

目前我国已是世界化学工业大国, 但绝不是强国, 化工产品的结构不合理, 初级产品、高耗能产品、高污染产品多; 附加值高的精细化学品、化工新材料品种和技术含量高的产品少。我国产量大的很多产品, 发达国家要么限产, 要么已停产, 我国每年为了满足电子、通讯、仪器仪表、航空机械等高技术行业的需求, 都要靠进口化工产品来支撑, 这些产品进口吨位不大, 但用掉外汇不少; 而我国每年又有大量化工产品出口, 大多是一些无机盐、电石、焦炭、染料等粗品或高耗能、高污染产品, 出口数量大但创汇不多。很多产品经发达国家进一步深加工或提纯以

后, 再出口到我国而身价却倍增。我们牺牲的是资源和环境, 发达国家赚取的是钞票。所以我国节能减排的形势十分严峻, 必须加大新产品和高附加值产品的开发力度, 加快初级产品和高耗能、高污染产品的替代和淘汰, 通过技术创新加快产品结构优化, 实现节能减排。

3.3 通过科技进步促进经济循环, 实现节能减排

发展循环经济是实现节能减排的重要措施, 也是有效措施。利用磷肥生产过程中产生的废渣磷石膏制取硫酸和水泥, 利用电石法聚氯乙烯生产过程中产生的电石渣生产水泥, 利用电石炉尾气发电, 利用焦炉气生产甲醇等, 以及工业用水的循环利用、废旧轮胎的翻新再生都是循环经济的成功范例。这些过去是难以做到的, 随着技术创新和科技攻关, 这些技术难题被攻克, 过去的废弃物变成了今天化工产品生产的原料, 实现了经济循环, 实现了节能减排。因此我们在节能减排工作中, 一定要放宽眼界、放宽思路, 一定要把发展循环经济放在节能减排工作的突出位置来思考和部署, 紧紧围绕循环经济开展技术创新和技术攻关, 科技水平进步了, 实现了经济循环, 获取的不仅仅是节能和减排, 而且还收获了效益。■

那么,什么是减排 CO₂ 的理想目标呢?通过什么有效措施实现呢?温室效应不是依赖 CO₂ 进入大气的年度流量,而取决于在大气中的总存量或浓度。这就是国际上防止气候变化工作目标稳定大气中 CO₂ 存量或浓度的原因^[4]。以 1850 年为一个基准,大气中 CO₂ 存量已由 6 090 亿 t 增长到 1995 年的 7 690 亿 t,增加了 1 600 亿 t,称为 1995 年对“总存量贡献”。对于任何一年而言,根据从那一年倒退到 1850 年的排放量记录,也可算出那一年的存量贡献。大气中 CO₂ 浓度受 2 种相反作用彼此消长因素所支配。根据 IPCC 第 4 次评估数据(CO₂ 排放量按碳计,大气中碳数量为 7 690 亿 t),一是 CO₂ 吸收汇:A 植物光合作用的吸收量为 1 226 亿 t/a;B 溶入海水的数量为 922 亿 t/a。二是 CO₂ 排放源:C 植物呼吸和腐烂排放量为 1 196 亿 t/a;D 因砍伐森林等排放量为 16 亿 t/a;E 使用化石燃料排放量为 72 亿 t/a;F 由海洋释放大气的量为 906 亿 t/a。

所以,每年碳在大气中增加的数量为 $(C + D + E + F) - (A + B) = 42$ 亿 t,而人类使用化石燃料排放的碳约为 72 亿 t/a,导致总的排放量大于自然吸收量,所以,在大气中每年留存 42 亿 t 的碳,表明大气中 CO₂ 浓度不断升高。

上述 2 个因素决定了大气中 CO₂ 浓度。

有几种稳定 CO₂ 浓度的可能途径,其浓度分别为 450×10^{-6} 、 550×10^{-6} 和 650×10^{-6} ,需要对 CO₂ 采取重大减排才能达到上述目标中的任一种。按 IPCC 报告,欲使大气 CO₂ 浓度稳定在工业革命前水平的 2 倍(即 550×10^{-6}),将要求最终把全球 CO₂ 排放水平至少降低至 60%。谁也不能担保这个加倍了的大气 CO₂ 浓度是不是一种“安全”浓度。按表 1 年增幅 3.0×10^{-6} 计,50 年后,累计增幅 150×10^{-6} ,即 2058 年 CO₂ 浓度将稳定在 535×10^{-6} ,这是一个临界点。把这个临界浓度确定为未来 50 年 CO₂ 减排目标。经过这个极大值,CO₂ 浓度年增幅为负值,再过 50 年,则有可能恢复到 2007 年 CO₂ 浓度的水平。

2007 年,人类普遍遭受到恶劣气候带来的痛苦与灾难。但到 2058 年,回眸 2007 年,人类会感到生活在那个年头是那么的美好。人类必须学会忍耐并适应今后气候的变化,加速实施全球减排并使 CO₂ 浓度呈负增长时代早日到来。因此,未来减排 CO₂ 目标为 2 个控制,一个实现,即控制年排放量,控制 CO₂ 浓度年增幅,最终实现 2058 年 CO₂ 浓度呈负增

长的目标。

1.2 实施阶段

1.2.1 近期目标

近期目标是实现使 CO₂ 排放净增幅趋缓的阶段,未来 25 年是关键 25 年。CO₂ 排放量将持续上升,其原因主要有:①世界人口的增加;②城市化进程加速,更多生活在低能耗的乡村农民进入能耗较高的大中城市;③全球化引起人口流动,发展中国家移民向发达国家迁移,使人均能耗增加 10 倍以上;④人们追求高能耗的生活方式并未得到有效抑制;⑤高能耗碳密集产业向发展中国家转移以完成《京都议定书》上规定的承诺,而这些国家在硬件和软件上的落后,必然导致能源利用率低,能源结构不合理;⑥为满足发达国家对纸张、家具和建材的需求,大量林木被砍伐,地表裸露,间接排放 CO₂。

上述因素将使 CO₂ 排放量持续增加。全球在减排 CO₂ 上达成共识,发达国家正在承担第一阶段减排义务;随着减排 CO₂ 科技的推广和人们对自身生存环境关注程度的提高,又使 CO₂ 浓度下降。总的净排放量会继续增加,但比过去增长有所放慢。

这一阶段所使用的能源是以化石燃料为主。减排策略主要是:结构调整、提高效能、发展高参数动力装置 IGCC、NGCC,应用更多的水力能、核能、生物质能的比重上升,双燃料动力车、CNG、LNG 推广使用,燃料电池在某些行业开始推广使用。另外,进一步推广和完善使用捕获 CO₂ 技术和 CO₂ 处理技术。与此同时,积极研发与新型低碳能源和可再生能源有关的关键技术。

1.2.2 中期目标

中期目标是 CO₂ 排放与减排速率处于相持阶段,实现 CO₂ 浓度年增幅为零的目标,但这不是理想目标。届时,大气中 CO₂ 浓度已远远高于 2008 年水平。

2033—2058 年,人类将大规模开发可再生资源、低碳能源,尤其是在“可燃冰”开采利用技术等方面将会取得重大进展。能源结构中,煤所占比例进一步下降,处于富碳能源、低碳能源和可再生能源结构三分天下共存时代,能效进一步得到提高。由于电极催化和化工重整两大技术的突破,催化剂和膜成本下降,燃料电池普遍使用。“可燃冰”开始呈新能源形式登上舞台,CO₂ 减排压力减小。该阶段将研发出更有效的低能耗减排方法与工艺,开始实现以 CO₂ 为资源综合利用,并开发出低能耗不使用化石燃料的 CO₂ 减排方法。

1.2.3 远期目标

远期目标是 CO₂ 浓度年增幅为负的光明时代。2059—2100 年,将大规模使用低碳能源、可再生能源和无碳能源。可控热核聚变、冷聚变战略性能源技术取得重大突破,太阳能、风能、潮汐能、海洋表面与海底温差发电和生物质能广泛使用大大改变了对化石燃料的依赖,能源问题不再困扰人类。大规模推广低碳能源和不排放 CO₂ 的减排技术,氢制造成本大幅下降,燃料电池已进入工业、民用和交通,氢经济时代已到来,意味着进入划时代的 CO₂ 负增长时代。最终,大气中 CO₂ 浓度回归到 2008 年水平。

2 CO₂ 下游减排的技术局限

2.1 回收分离 CO₂ 技术的优缺点^[5-6]

(1) 化学吸收法。该法是目前回收烟道气中 CO₂ 最有效的方法。它适用于大体积流量浓度稀的 CO₂(体积分数 1%~12%)气体,已在化工、石化和电厂使用。但由于 CO₂ 与吸收剂有较强的化学键合,再生能耗大,选择性较差。CO₂ 气体负荷容量大,需很多吸收塔和高的循环速度。因此,物耗、能耗和投资较大,存在设备腐蚀等缺点。

(2) 吸附分离法。该法基于 CO₂ 与吸附剂表面上活性点之间引力实现的。吸附分离法发展速度快,应用领域不断扩大。其优点是流程简单,操作方便,自动化程度高、无设备腐蚀、无环境污染、投资少、消耗低,CO₂ 体积分数可达 98% 以上。但是,由于通过加压吸附,低压解析,也会耗能,CO₂ 回收率低。

(3) 气体膜分离。该法分为气体膜分离法和气体吸收膜法 2 类。前者依靠混合气体与膜材料间化学或物理过程,使其中一种组分快速溶解并穿过膜。后者是结合化学吸收和气体分离膜技术。膜分离法优点是装填密度高、结构简单、操作方便、投资少、无传动设备,无环境污染,无泡沫,无腐蚀,但也需动力。

(4) 低温蒸馏法。通过低温冷凝以分离 CO₂,该法适用于 CO₂ 分压大的场所,分离效率高,回收 CO₂ 纯度可达 97% 以上。由于要将烟道气多次压缩、冷凝,使 CO₂ 产生相变,因此该法能耗最高。

上述常见的 CO₂ 分离回收法尽管已在工业上广泛使用,但仍存在一些问题^[7]。将采用 CO₂ 分离回收的常规燃煤电厂与未进行回收 CO₂ 电厂对比可以看出:若用甲醇胺(MEA)化学吸收法,则电厂发电效率下降 9%~10%,能耗增加 20%~23%,捕集 CO₂ 成本为 34 美元/t。若采用聚合物膜吸收工艺则发电效率下降 8%~11%,能耗增加 18%~27%,捕集 CO₂ 成本为 51~65 美元/t。这些指标显示,在回收 CO₂ 同时又在排放 CO₂。由于投资大,成本高,能耗高和没有施加强大减排压力,我国大多数发电厂、水泥厂、冶金钢铁厂、化工厂、石化厂并未采用 CO₂ 分离回收工艺。

2.2 CO₂ 封存法的优点与不足

表 2 为几种 CO₂ 封存方法的优势与不足^[8]。

表 3 为不同减排方法对 CO₂ 的总处理量、CO₂ 保持时间及成本估算。

表 2 不同二氧化碳封存方法的优势与不足

减排方法	优势	不足
地质减排		
含水层	最大的储存容量,地下保持时间长,环境友好	成本较高
地下油层	增加石油产量	二氧化碳保持时间较短
地下煤层	增加甲烷产量,封存二氧化碳气体时间持久	需慎重对待温室气体甲烷逃逸大气中的量
废气的油井和气井	由废弃油、气井的生产量获知二氧化碳的存储量,减少了风险因素;基础设施存在,减少了投资成本	废弃的油井中总有残留的石油,依赖技术改进和经济条件未来可再生;气井不存在该问题
海洋减排	海洋覆盖面积广,储存空间广阔	需考虑对环境影响,重返大气及释放可能引起爆炸问题
森林减排	低风险,对环境无害,有时带来经济利益	与地区的气候有关;树木的生长需要时间;森林面积的有限性,保持时间短
农业土壤及植被减排	植物和自养微生物可从大气中吸收二氧化碳,且具有一定的处理量	无法处理化石燃料排放的大量二氧化碳;需考虑重返大气的可能性

表3 不同减排方法对二氧化碳的总处理量、二氧化碳保持时间以及成本估算

零-碳燃料开发利用或减排方法	总容量/亿 t 碳	保持时间/年	成本/ \$ · t ⁻¹
核能	4(美国减轻碳排放潜能)		50 ~ 220
气体燃料电池	2.3(美国减轻碳排放潜能)		60 ~ 170
深盐水层	300 ~ 6500 270 ~ 27000	> 100000	133
废弃的油井和气井	1300 ~ 5000	> 100000	8(仅为存储成本,不包括分离和捕集成本)
地下煤层	800 ~ 2600	> 100000	
填埋地下油层	730 ~ 2380	几十	56
海洋	550 ~ 327	400 ~ 500	21(英国,排除二氧化碳压缩成本)
森林	600 ~ 900	50	2 ~ 8
农业	450 ~ 1200	50 ~ 100	4.5 ~ 16

由表2和表3可见,在CO₂封存上存在以下局限:①有些技术还存在环境风险;②有些技术有待完善,大多处于研发阶段,尚未大规模应用;③森林封存是理想方法,它是唯一从大气中捕获稀薄CO₂的无能耗方法,是其他方法无法比拟的。但是,对于一个功率为500 MW烧煤电厂,需2 000 km²森林来吸纳放出的CO₂。森林种植需很长时间,我们无法等待几十年。森林又易引发火灾放出CO₂。在干旱地区,不适宜种植树木,树叶的蒸发反过来加速土壤更加干旱;④在CO₂压缩、运输、封存这一条链上,均要耗费能量;⑤封存成本高,不易推广。总之,要实现大规模封存CO₂还需要解决技术、环境和资金上的一些问题,还要较长时间。

2.3 生物质替代能源的局限

为减少对石油的依赖,促进油价下降和减排CO₂,近年来全球大力发展生物质能源,通过玉米等生产燃料乙醇,通过菜籽油、棕榈油等生产生物柴油。现在有关发展生物能源存在2种观点:一是中国农业科学院油料作物研究所王汉中提出大规模利用长江流域稻田的冬闲季节扩种油菜,以生产生物柴油。长江流域有几亿亩稻田,冬闲种油菜没有技术困难,油菜秆是绿肥,其饼也是高蛋白饲料。估计有千万吨级产量,远期可相当于一个永不枯竭的绿色大庆^[9]。然而,联合国能源组织的报告却对迄今大力推广生物燃料表示担忧。生物燃料的快速增长,使食品和林木产品需求迅速增加,而这又对地球土地和水资源带来极大压力。同时,大面积种植单一品种作物会破坏生物多样性,使土地养分流失。

全球土壤上有机碳库大约为1 500 Pg(1 Pg = 10¹⁵ g),是大气碳库的3倍,陆地生物量的2.5倍^[10-11]。它向大气释放的CO₂通量为每年68 PgC。全球土壤碳库0.1%变化可导致大气中CO₂浓度

1 × 10⁻⁶的明显变化,它在全球碳循环中起重要作用。CO₂浓度升高,使光合作用能力提高,增加碳吸收,从而增加向土壤输入碳量,土壤成为一个潜在的碳汇^[12]。另外,当全球变暖时,土壤升温,使土地呼吸能力增强,土地有机碳减少。增加土壤碳库被认为是减缓CO₂浓度上升的有力措施之一。为了获得生物燃料,会破坏热带雨林,以增加种植面积使CO₂吸纳能力下降。另外,森林改为农田,使CO₂存量发生很大变化。单位面积森林、土壤和植被储存的碳比农用土壤储存的碳多20 ~ 50倍,雨林破坏导致水土流失,而严重泥石流又破坏富含有机质的表层土壤,产生裸露地表,使几百年沉积的有机质在大气中氧化并转化为CO₂。

生物燃料生产需要土地、水资源和对环境有害的农药化肥,并使食品供应紧张,导致社会和环境问题。因此,就目前技术、环境、人口和土地现状而言,如何发展生物燃料,在什么地种植,种植什么作物和选择什么加工工艺仍是一个需要慎重选择的大课题。

2.4 CO₂作为碳资源利用技术有待突破

在物理利用中,应用过程一旦结束,CO₂又全释放出来。在化学固定中,比较成熟的是CO₂用来合成尿素,生产碳铵。以天然气为原料建52万t/a尿素为例,需12亿元(人民币),从国外引进价格更高,但也只吸收38万t/a的CO₂,不到中型燃煤电厂CO₂排放量的10%。而且投资大,操作费用高,能源消耗也大。利用CO₂合成附加价值高的化工产品仍停留在小试和试生产阶段。

由上分析可见,现阶段CO₂减排技术已逐步推广使用,有的正在完善之中,但均存在诸多缺陷与限制,尤其是能耗高、设备投入大、操作成本高、化学试剂消耗大和过程效率下降,这一切均转化为化石燃料消耗;且在减排CO₂同时,又在排放CO₂。面对

减排压力增加,迫切需要找寻新一代的大规模 CO₂ 减排工艺与技术。

3 新一代的 CO₂ 减排方法

新一代 CO₂ 减排方法将具有源头减排和下游减排双重功能,它采用低碳能源、生物能源和无碳能源,在有效地大规模减排 CO₂ 的同时又将排放数量大为减少的 CO₂ 进行转化。因而,它是低能耗的对环境友好的减排技术。

3.1 太阳能用于 CO₂ 减排

绝大多数自然能源均来自于太阳能。化石燃料、风能、水力能、生物质能等均从太阳能演变而成。太阳能源于太阳内部核聚变,反应中太阳每秒亏损 4.0×10^6 t 质量,按 $E = mc^2$ 计,可产生 360×10^{21} kW 功率,并以电磁辐射形式向宇宙传播。到达地球只占 20 亿分之一,其中 30% 反射回宇宙空间,47% 转化成熟,以长波辐射形式再次返回宇宙;23% 使水蒸发,产生水力能、波浪能;植物光合作用吸收能量不足 0.5%,地球每年接受太阳能量为 1×10^{18} kWh,相当于 5×10^{14} 桶原油,是世界年能耗的 1 万倍。

太阳能辐射中紫外区 ($< 0.38 \mu\text{m}$)、可见光区 ($0.38 \sim 0.78 \mu\text{m}$) 和红外区 ($> 0.78 \mu\text{m}$) 分别占总能量的百分比为 7.00%、47.35% 和 45.65%。太阳能取之不尽、用之不竭、可再生、不留任何污染,是最清洁能源,它遍布全球,不受任何国家垄断,而且是免费的。因此,它在 CO₂ 减排中占有重要地位。

太阳能减排 CO₂ 分为两大部分:①利用光催化将 CO₂ 转化为有用物质;②大量利用太阳能,以减少化石能源消费,从而不排放 CO₂。

3.1.1 CO₂ 光催化转化

(1) 光催化方法^[13-14]

光催化是利用半导体在光辐射下进行反应的过程。它包括以下几个步骤:半导体接受能量大于禁带宽度的光子,产生电子(e⁻)和空穴(h⁺)。激发态 e⁻、h⁺ 生存期仅几纳秒,在此短时间内便可促进氧化-还原反应。e⁻ 和 h⁺ 在体相和表面复合产生热能,这对光催化不利。扩散到表面的 e⁻ 和 h⁺ 与吸附在表面上的分子或溶剂进行反应。

(2) CO₂ 光催化还原

由于 CO₂ 是碳的最高氧化态分子,标准生成焓 $\Delta_f G_m^\ominus = 398.34$ kJ/mol,分子十分稳定,是一种低“化学势”分子。要使分子活化,历来是一个难题。若要将其转化为其他化合物,必须输入大量能量。若能量来自化石燃料,则又会放出 CO₂,得不偿失。以

CO₂ 还原为 CH₃OH 为例,至少在 550 K 和约 9 MPa 压力下进行,不仅能耗高,设备投入与操作成本也很高。要建立真正 CO₂ 资源转化的生态化工过程,CO₂ 分子活化及低能量转化是十分关键的。

利用半导体光催化技术,可在温和条件下将 CO₂ 转化为附加价值较高的物质。

1979 年 Inoue 等^[15] 报道,水溶液中利用 WO₃、TiO₂、ZnO、CdS、GaP、SiC 等半导体将 CO₂ 光催化还原为 HCHO、CH₃OH、HCOOH、CH₄。随后,一些研究者^[16] 研究了 CO₂ 光催化还原机理和效率。文献^[17] 证实光催化可生成 C₂H₅OH、C₂H₆。采用纳晶 TiO₂/SiO₂ 光催化使 CO₂ 还原为 HCOOH、CO、NH₃ 和尿素^[18]。采用 TiO₂/沸石催化剂可用水蒸气将 CO₂ 还原为 CH₃OH^[19]。TS-1/分子筛可使 CO₂ 还原为 HCOOH、CH₃COOH 和 CO^[20]。文献^[21] 用 Pt/K₂Ti₆O₁₃ 作催化剂将 H₂O(g) 还原 CO₂ 为 H₂、CH₄、HCHO、HCOOH。

利用光催化使 CO₂ 转化是一种创新工艺,是具有经济和环境潜力的 CO₂ 减排方法。但必须进一步研究一些参数,对最终投入实际应用是十分关键的。有 3 种方法可以改进光催化过程效率:①选择适合的具有一定禁带宽度的半导体,半导体本身结构可以改进反应产物选择性、收率和反应速度。因此,光催化剂制备是十分关键的一步;②正确选用还原剂,也可提高产物选择性和效率;③选择最佳的温度、压力、光强度、光波长等条件。

目前,已设计出了各种太阳能光催化反应器^[22]。

3.1.2 太阳能制氢

氢是合成氨、合成甲醇、石油炼制和石化工业中最重要的基础原料,作为能源具有能量密度高、热转化效率高、输送成本低、无环境污染和 CO₂ 零排放等优点,是极具竞争力的未来能源。宇宙中 75% 以上的质量由氢元素组成,但地球上氢气不是主要存在形式,它存在各种化合物中。目前制氢技术主要是从化石燃料通过重整等一系列工艺获得,它不仅能耗高,而且还放出大量 CO₂。水和太阳能是取之不尽、用之不竭的物质和能源,利用它们制氢,对减排 CO₂ 具有极广阔的发展前景。

(1) 半导体催化光解水制氢

水分解为 H₂ 和 O₂ 是一个高能耗的非自发反应。要使其分解,热力学上要求半导体导带电位比氢电极稍负,而价带电位则应比氧电位稍正。理论上,半导体禁带宽度大于 1.23 eV 就可用于光解水。

但实际光催化中,为提高电子与空穴分离效率,常需要在催化剂表面负载不同金属(如Pt)或金属氧化物(如RuO₂),引入放氢和放氧活性位,以使放H₂放O₂在催化剂不同活性位放出。由于H₂和O₂在不同金属或金属氧化物上析出时存在过电位,因此适合的禁带宽度为2.0~2.2 eV。

为开发可见光响应催化剂,常采用以下方法:①在宽禁带半导体中进行元素掺杂。通过掺杂在价带和导带间形成一缺陷能量状态,作为光生电子的跳板,利用能量较低的可见光激发电子,由价带分2步传输到导带,从而使半导体光吸收向可见光方向移动^[23]。②用固熔体控制能带结构。通过宽禁带和窄禁带半导体形成不同组成固熔体,以控制带隙宽度和能带位置,以实现可见光催化剂要求^[24]。③利用非氧元素形成新价带。Asahi^[25]在TiO₂中掺杂N形成TiO_{2-x}N_x,使它吸收可见光(波长<500 nm)。雷志斌^[26]合成ZnIn₂S₂,紫外可见吸收峰达到600 nm,在可见光下,产H₂速率达213 μmol/(h·g),被誉为利用太阳的新曙光。④抑制逆反应^[27]。体系中加入电子给体,不可逆地消除空穴,从而实现提高H₂收率。牺牲剂是有机电子给体,可显著提高产H₂速率,但成本增加。若利用废水中有有机污染物,则可达到降解污染物和放氢2个目的。

光催化分解水制氢已取得重大进展,但真正实现高效率低成本制氢,还需要在理论和技术上取得突破。

(2) 太阳能热化学循环分解水制氢

已提出的热化学循环法有100多个,其中CA首先提出的碘硫(IS)循环和日本东京大学(University of Tokyo)提出的UT-3循环是最优秀的。利用太阳热可以推动热化学循环,实现将水分解为H₂和O₂。近期研究得出,IS过程效率达53.1%。随着HI酸浓缩分解工艺的不断进步,采用电渗析代替精馏,能耗可进一步减少。若将过程优化并考虑乏热利用,则该循环效率有望达到60%。

(3) 光伏发电与电解组合制氢

太阳能光电转换技术在世界范围内得到高度重视。2004年世界太阳能电池生产总量1256 MW,日本占将近一半,欧洲占1/3。其中晶体硅太阳能电池为主导产品。目前,商品化单晶硅电池效率为16%~20%,实验室可达25%。由于太阳光谱中波长大于1.1 μm长波不能产生电子空穴,而是转化为热,故太阳辐射中有30%的光不能被利用。为节省昂贵半导体已发展非晶硅电池,商业化的产品效率为

5%~7%。近年来,日本三洋(Sanyo)公司开发非晶硅锗混合型异质结(HIT)高效太阳能电池,该产品成本低,效率高,已生产100 cm²HIT电池的效率高21.2%。染料敏化纳米晶电池可制得总表面积大于几何面积1000~2000倍。利用单层染料吸收阳光,吸收光谱阈值达920 nm,转换效率为10.6%,该工艺简单,成本低廉(为单晶硅太阳电池的1/10~1/5)。利用光伏电通过电解槽可用传统法制氢。

(4) 太阳热直接分解水制氢

在2500 K、500 kPa下有25%水蒸气分解为H₂和O₂。在2800 K时有55%水被分解,但H₂与O₂极易复合成水,要在高温下将H₂与O₂分离仍是一个难题。

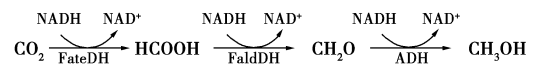
3.1.3 太阳能转化CO₂为燃料^[28]

研究证实,在高温或强光下,CO₂会离解成CO和O₂。CO可作燃料、化工原料和生产氢气。将太阳能通过反射镜聚焦在转化器上,能提供高能量密度。在高温和强辐射条件下,实现CO₂转化为CO。若输入太阳能功率为100 kW,通过聚焦镜进反转化器为92 kW,产生20 kW化学功率的CO(燃料),70 kW的热,其中有25 kW电能输出,40 kW废热产生。太阳能转化为CO化学能比例为20%,附加25%电能。

3.2 CO₂生物减排

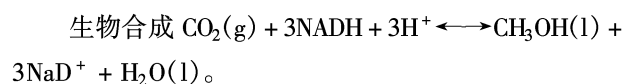
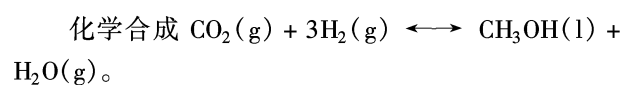
3.2.1 CO₂生物转化反应

应用整个细胞或酶作催化剂将CO₂转化是十分诱人的,它可在温和条件下进行,反应具有高选择性和高效率,而且无污染^[29]。1999年,Obert和Dave采用3种脱氢酶(甲醇脱氢酶ADH、甲醛脱氢酶FaldDH、甲酸脱氢酶FateDH)作催化剂和用还原的辅酶I(NADH)作外源终端电子给予体,将CO₂经连串反应还原为CH₃OH^[30]:



根据 $\Delta_r H^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f H_i^\ominus$ 和 $\Delta_r G^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f G_i^\ominus - RT \ln K$ 。

分别计算化学合成和生物合成的 $\Delta_r H^\ominus$ 、 $\Delta_r G^\ominus$ 和 K ^[31-32]。



利用上述反应物种的 $\Delta_f H_i^\ominus$ 和 $\Delta_f G_i^\ominus$,可计算出25℃,pH=7.0,100 kPa条件下,上述两反应的

$\Delta_r H^\ominus$ 、 $\Delta_r G^\ominus$ 、 K 。

化学合成 $\Delta_r H^\ominus = -49.01 \text{ kJ/mol}$ 、 $\Delta_r G^\ominus = 3.79 \text{ kJ/mol}$ 、 $K = 0.217$ 。

生物合成 $\Delta_r H^\ominus = -39.85 \text{ kJ/mol}$ 、 $\Delta_r G^\ominus = -67.84 \text{ kJ/mol}$ 、 $K = 9.59 \times 10^6$ 。

由此可见,生物合成在热力学上十分有利,平衡常数远远大于化学合成。

3 种酶可以封装在溶胶-凝胶 SiO_2 基体上。由于该法存在一些缺陷,可利用天然硅酸盐作为生物酶的封装物^[33],也可用藻酸盐- SiO_2 复合物或用藻酸盐修饰溶胶-凝胶 SiO_2 ^[34]。Xu^[35] 将 3 种生物酶封装在 ALG- SiO_2 上,在最佳条件下: $\text{pH} = 7.0$, $T = 37^\circ\text{C}$ 。CH₃OH 产率高达 98.1%, 60 天后仍保持 76.2%。经 10 次循环利用此酶,产率仍可达 78.5%。

3.2.2 生物制氢^[36]

生物制氢大都在常温常压下进行,不仅能耗低,而且环境友好,还可充分地利用各种废弃物,是另一类重要的可再生能源制氢途径。已报道的制氢微生物可分为光合生物(厌氧光合细菌、蓝细菌和绿藻)、非光合生物(严格厌氧细菌、兼性厌氧细菌和好气细菌)和古细菌类群。蓝细菌和绿藻可利用体内光合机构转化太阳能为氢能,二者均可光裂解水产生 H₂,但同时它又放出 O₂。另外,产氢效率较低,放氢酶遇氧失活是一个技术难题。通过改进,绿藻产 H₂ 量只能达到理论值的 15%。厌氧光合细菌产氢过程不产氧,故工艺简单,产氢纯度与效率高,世界各国均对其进行大量研究,重点在高活性产氢菌株的筛选与选育、优化和控制环境条件以提高产氢量。非光合生物可降解大分子有机物,使其在生物转化可再生能源物质产生氢能,显示出优于光合生物的优势。

有机废水废弃物产 H₂,既有利环保,又可回收能源,降低成本,是一项集环境效益、经济效益和社会效益于一体的新环保产业,是未来的发展方向。另外,采用混合培养技术受到广泛关注,非光合生物降解大分子有机质产氢,光合细菌利用低分子有机物产氢,蓝细菌和绿藻可光裂解水产氢。

近来,藻类制氢引起了广泛关注。其原因有:
①生长快速、产量高、体内富含碳水化合物和油脂;
②对高低温、酸碱度、强弱光等环境适应能力极强;
③微藻在厌氧条件下通过氢酶将 H⁺ 还原为 H₂。陆上植物光合作用中叶片蒸发消耗大量的水分,微藻

产 H₂ 中不消耗水,有利于干旱地区实现人工养殖;
④有些小球藻可在 10% CO₂ 条件下快速生长,可实现从工业废气中回收 CO₂;⑤螺旋藻通过可逆氢酶间接光解制氢,光能利用率达 24%,是目前生物制氢最理想的藻类,具有诱人的发展前景。

3.2.3 海藻产油^[37]

美国将所有大豆用于生产柴油也只能满足柴油需求量的 16%。因此,发展生物柴油还需另辟蹊径。海藻含油量高于谷物,而且较少占地便可大量生产。美国能源部实验室和加州 Live Fuels 公司开展从海藻中提取原油技术。他们资助圣地亚国家实验室数 10 项工程,目标是到 2010 年可得到经济可行的生物柴油。该实验室研究表明,仅需美国土地 0.3% (贫瘠土地) 便可生产出满足全美国运输燃料的海藻。Green Fuel 公司与亚利桑那公共服务公司 (APS) 合作,从燃气电站排出 CO₂ 供海藻养殖,以生产乙醇燃料与生物柴油。该公司技术已于 2005 年完成中试,每公顷生产 493 t 海藻。2008 年将在 Arizona 州开始商业生产。美国 PetroSun 公司于 2007 年向澳大利亚转让生物柴油技术;海藻每公顷原油生产率是大豆的 600 倍,美国 PetroSun 公司成功开发年产 9 092 万 t 生物柴油装置,产油率超过 5.5 万 kg/(a·hm²),而棕榈油、花生油、菜籽油、棉籽油分别为 5 000 kg/(a·hm²)、890 kg/(a·hm²)、675 kg/(a·hm²) 和 225 kg/(a·hm²)。以色列锡姆生物公司利用电厂排放 CO₂ 养殖海藻,长势迅速,在减排 CO₂ 同时生产燃料,使生产成本下降 50%。

3.3 “可燃冰”——未来的低碳能源

“可燃冰”是天然气与水混合在一定的温度和压力条件下生成的一种非化学计量型的笼型化合物,外貌极像冰雪,点火即可燃烧的一种固态物质,又称“气冰”、“固体瓦斯”,正式名称为天然气水合物 (Nature gas hydrate) 和笼型化合物 (Clathrate)^[38]。天然气组成主要是甲烷,还有少量乙烷、丁烷、CO₂、Br₂、SO₂、N₂、H₂S 等。“可燃冰”也呈黄色、橙色、红色、灰色和蓝色。

“可燃冰”在世界范围内广泛存在,大约 22% 的陆地和 90% 的大洋海底是形成它的潜在地区,主要分布在极地高原的永久冻土带及水深超过 300 m 以下的海底。初步估算,它的碳资源总量是全球所有化石燃料中碳含量的 2 倍^[39]。由于“可燃冰”中气体 99% 为 CH₄,因此,“可燃冰”被称为 21 世纪替代常规化石燃料的新的最具远景的清洁低碳能源,其矿藏量估计为 $1.5 \times 10^{16} \sim 2.0 \times 10^{16} \text{ m}^3$ 。

“可燃冰”是由多个水分子通过氢键作用形成不同结构的笼状体,而气体分子之间则通过分子间相互作用填充在笼中,可用 $M \cdot nH_2O$ 表示。已发现有3种结构, I型最为普遍是 $CH_4 \cdot 5.75H_2O$ 的结构。按此计算 $1 m^3$ “可燃冰”可分解出 $164 m^3$ 的 CH_4 和 $0.8 m^3$ 的水。说明“可燃冰”具有很高能量密度,是煤层、黑色页岩的10倍,是天然气能量密度的2~5倍。

“可燃冰”产生条件有:足够低的温度;较高压力;充足的 CH_4 和 H_2O 资源,并且有 CH_4 和 H_2O 充分聚集的储存空间。“可燃冰”中 CH_4 来源于微生物分解海底沉积物中有机碳形成 CH_4 , 或地球深部(海底或地表下数千米)热解出 CH_4 。

“可燃冰”资源量巨大,但如何开采仍是十分困难的课题。有以下几种可能方法^[40-42]:①热力法;②降压法;③化学试剂法;④ CO_2 置换法。

目前正在进行冻土区“可燃冰”的试开采,但海洋洋底开采十分困难。因为开采有可能由于海底沉积物刚性减弱而产生滑坡,引发海啸。“可燃冰”快速分解会引发气体急剧膨胀带来爆炸等灾难。放出的 CH_4 温室效应比 CO_2 大20倍,会加速全球变暖。因此,洋底开采还要走很长的路。世界各国已投入巨资,广泛进行可燃冰成分与结构方面基础性研究工作;天然气采收工艺,勘探、运输和存储技术;“可燃冰”开采条件下,海底稳定性以及对海洋生态全球气候变化的影响评估等。

现已发现,我国西沙海槽、东沙陆坡、台湾西南陆坡、南沙海槽、冲绳海槽等均存在“可燃冰”储藏,并已进行广泛研究。预计2020年可实现工业开采,成为我国低碳能源的生力军。

3.4 等离子体法由 CH_4 制氢

目前,世界主流制氢方法是天然气蒸气重整,消耗 $1 t CH_4$ 放出 $4 t CO_2$ 。等离子体裂解 CH_4 仅有2个产物,即 H_2 和碳,不产生 CO_2 。等离子体起到高温热源和化学活性粒子的双重作用,在无催化剂条件下加速反应并提供反应所需能量。因此,可高效率、低能耗地实现 CH_4 裂解,该工艺被认为是减排 CO_2 制氢新工艺。该工艺有以下优点:①制氢成本低;②原料利用率高,几乎所有原料全部转化,不存在 CO_2 和其他非烃杂质;③适应性强,也可用重质原料;④设备投资少,装置可大可小,产氢量最小可达 $1 m^3/a$,最大为 $3.6 亿 m^3/a$ 。可用于氢内燃机或为燃料电池提供 H_2 , 驱动汽车。由于该工艺具有技术简单、经济可行、环境友好和减排 CO_2 , 是国际上的

一个研究热点。

4 看法与建议

4.1 依据国情,选用合适的 CO_2 减排方案

我国主要国情是人多、地少、水资源短缺。粮食油料价格的稳定和有效的供给不仅仅是经济问题,更是影响社会稳定、国家安全和人民生活的头等政治问题。近年来,为摆脱对石油依赖和减排 CO_2 , 世界各国掀起开发乙醇燃料和生物柴油的热潮。我国中部、东北部人口密集的农业产粮油地区,也大上这些项目。由于燃料乙醇将粮食与汽油间界线打通,导致粮价、饲料价以及肉价大幅上升。由于生物柴油将食用油与柴油界线打破,引起食用油飞涨,已成为政府最关切的民生问题。我国每年进口大量食用油,居然将自己菜籽油转化柴油,这是最不可思议的思维。1958年也曾出现过类似情况,当亩产高达“数万斤的卫星”上天,粮食“太多”问题转化成难以库存问题时,一些人还将粮食作化工原料,转化为乙醇,再转化为乙烯和聚乙烯。以后不久,很快到来的3年困难时期,宣告这种思路的破产。

美国人少地多,玉米和大豆油产量高,发展相应的液体燃料是符合美国国情的,我们不能照搬国外经验。在选择减排 CO_2 技术中,必须考虑国情,在不与粮食油料争水、争地,富含淀粉作物大规模种植成功情况下,在还没有大规模将秸秆等纤维素低成本转化为乙醇,盐碱地种植红高粱以及用各种微生物制取油脂之前,对生物柴油和乙醇燃料发展要慎重。事实上,生物质制燃料乙醇能耗高于乙醇燃烧热(玉米发酵比乙醇高29%)而在发酵工段放出大量 CO_2 。幸好近期国家发展和改革委员会及时下文,不再审批玉米燃料乙醇项目,严禁将菜籽油转化为生物柴油。

建议我国在微藻制氢、海藻产油、转基因技术创建优良的含油、含淀粉高的能源作物和节水型能源植物方面进行深入开发研究。

4.2 解决 CO_2 排放不公平,构造和谐社会

CO_2 排放存在2种不公平现象。一是发达国家人均排放量大于发展中国家,为此,已通过《京都议定书》规定发达国家对 CO_2 排放量做出承诺加以解决;二是一个国家内存在富人与穷人间 CO_2 排放不公平。富人占有大量豪宅、高档汽车和现代化设施,这些都是高能耗、高排放产品,而且在使用中继续排放 CO_2 。而由此引发的全球变暖对他们的影响很小,他们可通过空调、度假、旅游加以解决。而穷人只得默默承受气候带来的种种恶果,房屋被淹、农

田被冲垮。因此,建议类似《京都议定书》制定一个谁排放多谁承担减排责任大的原则。设立碳税,以限制过度消费。这也是一种抑制房价过度飞涨的方法。我们高兴的看到,北京正在限制小汽车,优先发展公交车,让平民受惠,不仅能改善大气质量,也达到节能减排目的,并有助于构建和谐社

4.3 全流域水资源管理与 CO₂ 减排

我国水资源存在以下问题:①水资源短缺,仅为世界人均水量的 1/5,居世界第 121 位,被联合国列为 13 个最贫水的国家之一;②降水在时间和空间上分布不均衡,导致部分地区洪涝灾害,部分地区又干旱频发;③在同一流域用水数量与质量不公平。上游筑堤拦水,土地满灌,浪费严重。而下游上千里缺水(如黄河断流),富了一小区,旱了一大片。同时,上游用一类水,下游用劣五类水。全国七大水系 411 个地表水监测断面有 27% 为劣五类水。下游缺水将使土地中有机质氧化,不仅不能储存碳,反而放出 CO₂。这些问题应通过全流域有关省市的水利、航运、环境、农业等部门组成一个统一的水资源管理机构,真正解决“有河皆枯,有水必污”的状况,并使短缺水资源得到科学合理的利用。

4.4 源头减排与下游减排并举,发展具有自主知识产权的减排 CO₂ 新工艺

节能减排的主要途径是结构调整。据测算,我国服务业占 GDP 比重提高 1%,工业化比重下降 1%,则单位 GDP 能耗可相应降低 1%。如果工业中高技术比重提高 1%,高能耗产业比重下降 1%,则单位 GDP 能耗可降低 1.3%。我国已着手宏观调控,调整经济结构,转变经济发展方式,高度重视节能减排,在源头减排方面已付出巨大努力,取得重大成就。根据控总量、少排放、多吸收、再利用原则,做了以下几方面工作:

(1)我国正把气候变化和实施可持续发展战略,加快建立资源节约型、环境友好型社会和创新型国家紧密结合起来,一手抓减缓温室气体排放,一手抓提高适应气候变化能力。减缓主要控制总量,将一次能源消费总量控制在 27.5 亿 t 标准煤,年增长仅 4%。

(2)改变能源结构,少用化石能源、多用可再生能源。2010 年煤、石油、天然气、核电、水电以及其他可再生能源占一次能源的比例分别为:66.1%、20.5%、5.3%、0.9%、6.8% 和 0.4%。目前,可再生能源占 7%,2010 年增加到 10%,2020 年增加到 16%。

(3)节能就是最大的减排。规定 2010 年,单位 GDP 能耗下降 20%,年节能率 4.4%,相应减少 3.6 亿 t CO₂。

(4)加快淘汰落后生产能力,重点抓钢铁、火电、电解铝、焦炭、铁合金等 13 个高能耗产业的淘汰落后产物工作。电力工业采用“上大压小”方针。2007 年关停小火电 1 000 万 kW,可减少 CO₂ 1 700 万 t。“十一五”期间将关停 5 000 万 kW。钢铁关停 1 000 m³ 小高炉和 15 t 以下的转炉。水泥淘汰落后产能 2 000 万 t。

(5)提高高能耗产品出口关税,降低出口退税率,取消高能耗企业电价优惠政策。

(6)落实节能目标责任制,将节能指标分别落实到各地区、省市,把节能目标纳入政绩考核范围,定期公布省市节能目标的完成情况。

(7)1980—2005 年,我国通过植树造林,森林管护等净吸收 50 亿 t CO₂。2010 年森林覆盖率将提高到 20%。

后《京都议定书》时代,我国必然会承担减排义务,但减排任务将十分艰巨。原因有:

(1)未来数 10 年,煤在能源结构中所占比例有所下降,但仍以煤为主。

(2)虽然关停若干小火电,但建立高参数的先进循环发电系统与世界先进国家有很大差距,需要巨额资金。目前电厂仍处于烟道气脱硫初级阶段,引进的湿法脱硫装置不仅昂贵,操作成本高,而且需要付出紧缺的淡水资源。符合国情加脱硫工艺尚在开发与完善之中。发电厂回收 CO₂ 并使之封存尚未提上日程,并未指定减排任务,而形成减排压力。

(3)主要减排源如炼铁炼钢和其他冶炼厂、水泥厂等基本上也没有回收和处置 CO₂ 计划。

(4)除少数大城市使用压缩天然气(CNG)、液化石油气(LPG)外,交通运输所用燃料仍然主要是石油制品,混合动力车的生产、推广、普及还假以时日。

(5)建筑节能产品的推广以及已建成的建筑实施节能仍是一个有待解决的大课题。

凡此种种,未来我国减排压力将十分巨大。

CO₂ 减排存在着经济、技术和后利用等问题。CO₂ 减排是一个由源头减排、CO₂ 回收封存和利用处理一系列下游减排链组成,每一环节中存在一个质量平衡,一个链节断裂或不匹配都会影响整个减排任务的完成。目前电力、钢铁、水泥、汽车、建筑等大排放源的企业均已上市,募集了大量资金,已具备了实施减排工艺研发的基本条件。另外,笔者建议

有关部委做出长期规划,针对我国国情和 CO₂ 排放现状,列出减排时间表,下达到大排放源企业。在源头减排和下游减排并举情况下,发展具有中国特色的 CO₂ 减排工艺。仅仅等待国外先进技术引进消化是不够的,相信中国做出 CO₂ 减排庄严承诺和发展创新型低能耗的 CO₂ 减排工艺方面将会赢得世界的尊敬。

CO₂ 减排涉及化工、能源、材料、物理、生物、环境、生态、政治、经济和国际关系等学科,属跨自然科学、工程科学、人文科学和社会科学的横断科学领域。要使这一难题得到根本解决,需要上述各学科配合,并利用学科最新成就。未来的 50 年是关键的 50 年,科学技术将飞速发展,其中新能源、新材料与新工艺不断涌现,将改变目前受制于自然反作用的被动局面,积极地向控制和稳定全球气候变化的良性方向发展。人类用耐心、勇气、理智和智慧将恢复地球本来面目,使之再现碧水蓝天,它仍是人类居住的理想家园。

参考文献

- [1] IPCC, Climate Change 1995. The Science of Climate Change, Summary for Policymakers[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1996.
- [2] Word Peter D. Impact from the deep[J]. Scientific American, 2006, 295(4): 67 - 71.
- [3] 倪光炯. 21 世纪人类面临的气候危机[J]. 科学, 2007, 59(3): 18 - 21.
- [4] 世界资源研究所. 气候保护倡议[M]. 张坤民, 译. 北京: 中国环境科学出版社, 2000.
- [5] Phairat Usubharatana, et al. Photocatalytic Process for CO₂ emission reduction from industrial flue gas[J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45: 2558 - 2568.
- [6] Aaron Dougle. Separation of CO₂ from flue gas: A review[J]. Sep Sci Technol, 2005, 40: 321 - 345.
- [7] Dijkstra J W. Novel concepts for CO₂ capture[J]. Energy, 2004, 29: 1249 - 1257.
- [8] 吉远辉, 陆小华. CO₂ 地质减排方法及其化工问题的分析[J]. 化工进展, 2006, 25(2): 171 - 175.
- [9] 王汉中. 建造绿色油田[J]. 科技日报, 2005, 6(8): 18.
- [10] Lai R. Soil management and restoration for C sequestration to mitigate the accelerated greenhouse effects[J]. Prog Environ Sci, 1999, 14: 307 - 326.
- [11] 潘根兴. 中国土地有机碳库量与农业土地碳固定动态的若干问题[J]. 地球科学进展, 2003, 8(4): 70 - 77.
- [12] Jastrow J D, et al. Long-term effect of elevated atmospheric CO₂ on below-ground biomass transformation to soil organic matter in grassland[J]. Plant and Soil, 2000, 224: 85 - 89.
- [13] Linsebigle A L, Lu G. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanism, and selected results[J]. Chem Rev, 1995, 95: 735 - 744.
- [14] Bhatkhande D S, Pangarkar V G. Photocatalytic degradation for environmental application [J]. A Review J Chem Technol Biotechnol, 2001, 77: 102 - 110.
- [15] Inoue T, Fujishima A. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders[J]. Nature, 1979, 277: 637 - 641.
- [16] Halmann M. Photoelectrochemical reduction of aqueous carbon dioxide on p-type gallium phosphide in liquid junction solar cells[J]. Nature, 1978, 275: 115 - 118.
- [17] Subrahmanyam M, Kaneco S. A screening for photo reduction of carbon dioxide supported on metal oxide catalysts for C₁₋₃ selectivity[J]. Appl Catal B: Environ, 1999, 23: 169 - 172.
- [18] Liu B J, Torimoto T. Photocatalytic reduction of carbon dioxide in the presence of nitrate using TiO₂ nanocrystal photocatalyst embedded in SiO₂ matrices[J]. J A Photochem Photobiol: Chem, 1998, 115: 227 - 230.
- [19] Yamashita H, Fujii Y. Selective formation of CH₃OH in the photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on titanium oxides highly dispersed within zeolites and mesoporous molecular[J]. Sieves Catal Today, 1998, 45: 221 - 224.
- [20] Ulagappan N, Frei H. Mechanistic study of CO₂ photoreduction in Ti silicalite molecular sieve by FT-IR spectroscopy[J]. J Phys Chem A, 2000, 104: 7834 - 7836.
- [21] Guan G, Kida T, Voshida A. Reduction of carbon dioxide with water under concentrated sunlight using photocatalyst combined with Fe based catalyst[J]. Appl Catal B: Environ, 2003, 41: 387 - 340.
- [22] Alfano O M, Bahnemann D, Cassano A E, et al. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light [J]. Catal Today, 2000, 58: 199 - 202.
- [23] Kado A. Photocatalytic H₂ evolution under visible-light irradiation on Ni-doped ZnS photocatalyst[J]. Chem Commun, 2002, 15: 1371 - 1374.
- [24] Tsuji I, et al. Photocatalytic H₂ evolution from aqueous solution over band structure-controlled (AgIn)_xZn_{2(1-x)}S₂ solid solution photocatalyst with visible-light[J]. J Am Chem Soc, 2004, 126: 13406 - 13408.
- [25] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. Science, 2001, 293: 269 - 271.
- [26] Zhibin Lei, Wansheng You, Can Li, et al. Photocatalytic water reduction under visible light on a novel ZnIn₂S₄ catalyst synthesized by hydrothermal method[J]. Chemical Communication, 2003(17): 2142 - 2143.
- [27] Bard A J, Fox M A. Artificial photosynthesis: Solar splitting of water to hydrogen and oxygen[J]. Acc Chem Res, 1995, 28: 141 - 145.
- [28] Traynor A J. Direct solar reduction of CO₂ to fuel[J]. Ind Eng Chem Res, 2002, 41: 1935 - 1939.
- [29] Kuwabata S, Tsuda R. Electrochemical conversion of carbon dioxide to methanol with the assistance of formate dehydrogenase and methanol dehydrogenase as biocatalysts[J]. J Am Chem Soc, 1994, 116: 5437 - 5440.
- [30] Obert R, Dave B C. Enzymatic conversion of carbon dioxide to methanol: Enhanced methanol production in silica sol-gel matrices[J]. J Am Chem Soc, 1999, 121: 12192 - 12198.
- [31] Alberty R A. Thermodynamics of reaction of nicotinamide adenine dinucleotide and nicotinamide adenine dinucleotide phosphate[J]. Arch Biochem Biophys, 1993, 37: 8 - 11.

2 各类型盐湖提锂研究与工业化进展

2.1 阿塔卡玛型盐湖

南美智利安第斯高原的阿塔卡玛盐湖为该类型盐湖的代表,盐湖卤水组成属典型的 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} - H_2O 海水型体系^[10],其特征是卤水 Mg/Li 比较低,一般 Mg/Li 比 < 10 ,阿根廷的翁布雷穆埃尔托盐湖和玻利维亚的乌尤尼湖均属于此类型盐湖。

阿塔卡玛盐湖由智利化学和矿业有限公司(SQM)和德国 Chemetall 公司进行开发。早在 1975 年,智利锂业(SCL)公司就对 Atacama 盐湖进行了详细的开发研究,包括卤水资源的评定、黏土带的勘查、等温蒸发和相化学研究,并依此进行了相应的经济评价和工艺设计^[13]。美国福特(Ford)公司总结银峰地下卤水提锂经验,根据当地情况,制定了与银峰相似的工艺^[10,12,17],其工艺过程为:盐湖卤水经日晒除去大部分 NaCl 、钾盐后,先用含钙溶液与卤水混合,使硫酸根形成石膏从卤水中除去,以避免夏季温度较高时,在盐田中形成硫酸钾锂复盐而损失锂,然后继续在盐田晒制卤水,使锂离子质量分数达到 4.3%,最后将浓缩卤水运至安托法加斯塔的拉内格拉化学精炼厂进行化学加工。先用石灰乳使 pH 升至 11 左右,除去大部分 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} ,再用 Na_2CO_3 除去卤水残留的钙和镁,最后加热用 Na_2CO_3 处理并经压滤后的母液,经过滤、干燥制得碳酸锂。1998 年 6 月,德国 Chemetall 公司收购了最早从事 Atacama 盐湖开发的智利锂业(SCL)公司,获得在阿塔卡玛盐湖的开采权,拥有了长期可靠的碳酸锂和氯化锂供应源,碳酸锂生产能力约 1.6 万 t/a,主要满足自身锂产品加工需要。Chemetall 公司是一家专用化学品公司,是锂系列产品最早的生产商(始于 1923

年),至今是全球锂系列品种最全、技术和经济实力最强的一家厂商,在欧洲和北美均有完整的锂系列化工产品生产,在亚洲只生产丁基锂。

1996 年智利化学和矿业(SQM)有限公司在安托法加斯塔建成一座碳酸锂厂,在 Atacama 盐湖建有锂浓缩盐田,位于盐湖的北部。其生产工艺和 SCL 公司有所不同,该工艺过程为^[17]:析钾后含锂 1% 左右(质量分数,下同)的母液经管道输送到附近的锂盐田,把卤水浓缩至锂质量分数约 6% (LiCl 38%) 左右,然后用槽车运到碳酸锂厂。先用煤油溶剂萃取除硼,使卤水中硼的含量低于 $5 \mu\text{g}/\text{g}$,再分 2 步除去镁:先向卤水中加入 Na_2CO_3 沉淀出 Mg_2CO_3 ,可除去 80% 的镁,然后加入石灰除掉剩下 20% 的镁,最后富锂卤水经净化、用 Na_2CO_3 处理制得碳酸锂,产量达 9 000 t/a,1997 年扩建至 18 000 t/a。此外,SQM 公司也进行了氢氧化锂和氯化锂的生产,并积极开展锂产品的开发。到 2002 年,SQM 已向 40 个国家的 180 个客户出售其产品,销售量达 22 000 t/a 左右。目前 SQM 公司碳酸锂生产能力为 28 000 t/a,占全球产量的 41%,是全球最大的锂初级产品的生产者和供应商。

另一个 Atacama 型盐湖是阿根廷的翁布雷穆埃尔托盐湖,其锂含量较低(含 Li^+ 0.06%)。由美国芝加哥食品机械(FMC)有限公司独家开发。采用与 SCL、SQM 公司不同的提锂工艺,是该公司自主的专利,选择性净化吸附法直接从卤水中提取锂,再经洗脱、 Na_2CO_3 处理、过滤、干燥等工艺过程制得碳酸锂^[8]。1985 年,FMC 公司被美国锂业公司合并。从 1996 年开始 FMC 美国锂业公司就通过阿根廷卡塔玛卡省菲尼克斯的碳酸锂厂,使用翁布雷穆埃尔托(Hombre Muerto)盐沼延伸段 40 ~ 70 m 深度以下的卤水生产碳酸锂,生产能力达 2.03 万 t/a,后因

(上接第 13 页)

- [32] Mavrouniotis M L. Estimation of standard gibbs energy changes of bio-transformations[J]. J Biol Chem, 1991, 266: 14440 - 14443.
- [33] Heather L R, Jim S C. Enzyme immobilization in a biomimetic silica support[J]. Nat Biotechnol, 2004, 22: 211 - 215.
- [34] Xu S W, Jang Z Y. Preparation and catalytic properties of novel alginate-silica-dehydrogenase hybrid biocomposite beads [J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45: 511 - 516.
- [35] Xu S W, et al. Efficient conversion of CO_2 to CH_3OH catalyzed by three dehydrogenases Co-encapsalated in an ALG-SiO₂ hybrid gel[J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45: 4567 - 4573.
- [36] 杨素萍, 钱新民. 生物产氢研究进展[J]. 中国生物工程杂志,

2002, 22(4): 44 - 48.

- [37] 钱伯章. 海藻生产乙醇和生物柴油燃料成新宠[J]. 可再生能源, 2007, 25(3): 101 - 105.
- [38] Sloan E D. Clathrate hydrate of nature gases[M]. 2nd ed. New York: Marcel Dekker Inc, 1998.
- [39] Markogon Y F. Hydrates of Hydrocarbons[M]. Tulsa, Oklahoma: Pennwell Publishing Company, 1997.
- [40] Ota M, Abe Y. Methane recovery from methane hydrate using pressurized CO_2 [J]. Fluid Phase Equilibria, 2005, 228/229: 553 - 559.
- [41] Ebinuma T. Method for dumpling and disposing of CO_2 gas and apparatus therefore: US, 5261490[P]. 1993 - 11 - 06.
- [42] Lee H, et al. Recovering CH_4 from solid methane hydrate with CO_2 [J]. Angew Chem Int Ed, 2003, 42(1): 5048 - 5051. ■