

CCS, CCUS, CCRS, CMC 系统集成

金涌, 朱兵, 胡山鹰, 洪丽云

(清华大学化学工程系, 北京 100084)

[摘要] 二氧化碳捕集—封存、生产生活中的节能减排和可再生能源的开发是实施低碳经济的三个核心举措。近年来提出的碳捕集—利用—封存和碳捕集—再利用—封存是更为积极的 CO₂ 减排应对策略。人类在未来必须要把宝贵的碳元素同时作为资源和能源载体循环利用, 进行全程管理。

[关键词] 低碳经济; 碳捕集—封存; 碳捕集—利用—封存; 碳捕集—再利用—封存; 碳的全程管理

[中图分类号] F062.2 [文献标识码] A [文章编号] 1009-1742(2010)08-0049-07

1 前言

全球 2007 年 CO₂ 年排放量为 289.6×10^8 t, 其中中国的 CO₂ 年排放量已达到 60.7×10^8 t^[1]。如果来实现 2050 年全球碳排放量减半的目标, 碳排放额度或许将成为最稀缺的生产要素。要达到这一目标仅依靠生产和生活的节能减排是十分困难的。若 GDP 全球平均年增长率按 3% 计算, 到 2050 年 GDP 将比 2010 年增加 3.26 倍(以 1990 年的购买力为基准), 同时若要求在 2050 年 CO₂ 排放量减半, 则需要把单位 GDP 的碳排放量减少 6.52 倍。如果核聚变反应堆发电技术尚未成熟, 依靠传统的可再生能源和节能技术是解决不了这个难题的, 所以二氧化碳捕集—封存(carbon capture and storage, CCS) 技术越来越受到人们的重视。但是, 据估计整个 CCS 系统(CO₂ 捕集、运输与地质封存)需要投入 30~60 美元/t CO₂, 而且尚有附加 20%~30% 能耗投入^[2], 以此推算, 捕集封存 200×10^8 t CO₂ 需要投入 7 200~15 600 亿美元/年, 这是全球难于承受的巨大数额。因此另外一个思路就是 CO₂ 的部分利用, 这样不仅能减少碳排放, 还可能获得一定的经济

效益。但是包括油田 CO₂ 注入的三次采油、消防、食品、温室养殖等现有的 CO₂ 直接利用技术(carbon capture use and storage, CCUS)用 CO₂ 量有限^[2]。为了扩大 CO₂ 的利用范围, 可以考虑先把一部分 CO₂ 还原成 CO, 并利用现有技术产生的廉价氢来进行化学合成甲醇、二甲醚、低碳烯烃等, 以弥补石油短缺的不足。这种循环利用碳元素的工艺技术可称为碳捕集—再利用—封存(carbon capture reuse and storage, CCRS)技术, 它是循环经济理念在低碳经济中的应用。

其实碳元素在地球上的储量是有限的, 也是十分珍贵的。碳元素在地壳中的丰度仅占第 16 位, 占地壳重量组成的 0.018%, 远低于铁元素(丰度排第 4 位)的蕴含量, 而且碳元素又是生命代谢过程的基本要素, 所以应该十分珍惜。从人类长期发展看, 当核聚变反应堆发电技术成熟后, 每吨海水中所含重氢经过核聚变反应提供的能量相当于 300 t 柴油发出的热量, 则人类会在数万年内有用之不竭的电能, 这些电能用来电解水制氢, 这时可再把封存在地层中的 CO₂ 采出, 把 H₂ 与 CO₂ 作为原料进行逆向合成碳氢化合物与碳水化合物, 补充供给社会需

[收稿日期] 2010-05-26

[基金项目] 国家自然科学基金项目(20876087)

[作者简介] 金涌(1935-), 男, 北京市人, 中国工程院院士, 清华大学化工系教授, 博士生导师, 主要从事化学工程及生态化工研究, E-mail: jiny@mail.tsinghua.edu.cn; 朱兵(1967-), 男, 四川宣汉市人, 清华大学化工系副研究员, 博士, 主要从事化工及能源技术经济研究, E-mail: bingzhu@tsinghua.edu.cn

求,也是一种更深邃的战略思考。大致在 50 ~ 100 年以后人类社会就可以实现把碳元素作为资源和能源载体进行全程管理 (comprehensive management of carbon, CMC), 实现社会经济可持续发展和生态环境保护的和谐。

CCS, CCUS, CCRS 和 CMC 之间的关系如图 1 所示。

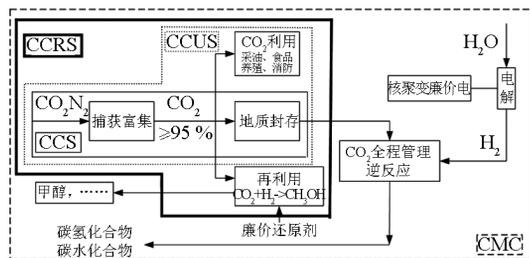


图 1 CCS, CCUS, CCRS 和 CMC 框图

Fig. 1 Schematic diagram of CCS, CCUS, CCRS and CMC

2 CO₂ 捕集

以化石能源为动力的燃烧过程,如燃煤电厂的烟道气中 CO₂ 含量大致为 12 % (体积百分比),对其进行有效利用和封存之前必须把其中含的大量 N₂ 分离出去,使 CO₂ 的浓度达到 95 % 以上,这就是 CO₂ 的捕集过程。其他 CO₂ 的大规模工业资源,如水泥窑、石炭窑排出的 CO₂,其浓度可达 20 % ~ 30 % 以上,回收 CO₂ 相对比较容易。而煤化工(合成氨、甲醇、酒精发酵等)的排放气中 CO₂ 浓度已在 95 % 以上,可以直接收集、利用、封存。CO₂ 工业捕集技术成本随时间的变化如图 2 所示。

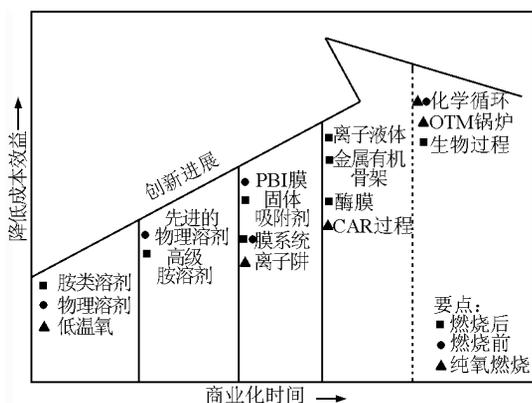


图 2 CO₂ 捕集技术^[3]

Fig. 2 Carbon dioxide capture technologies^[3]

2.1 燃烧后捕集

燃烧后捕集主要是用胺类等吸收剂从烟道气中吸收分离浓度较低的由燃料燃烧排放的 CO₂。由于

烟道气的体积巨大,必然需要巨大投资,而且运行中有大量吸收剂损失。乙醇胺法分离 CO₂,吸收塔操作温度不高于 38 °C,解析塔则不低于 111 °C,吸收剂在两塔之间循环也会有大量的能量耗用。当前的研究工作集中于新的吸收剂(如离子液体等)和吸附剂(如金属有机骨架吸附剂等)的研发。采用膜分离技术也是一个比较重要的研究方向(如分子筛无机膜分离等),见图 3 和表 1。

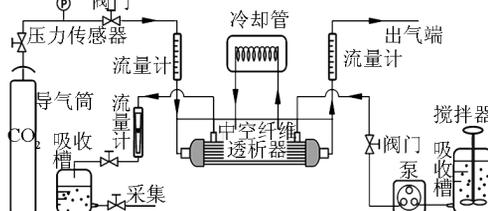


图 3 膜吸收法分离 CO₂ 实验装置^[4]

Fig. 3 Schematic flow diagram for membrane CO₂ absorption^[4]

表 1 膜吸收法分离 CO₂

Table 1 Membrane CO₂ absorption

研究内容	技术特点
膜材料	孔隙率、浸润性等物化特性和材质 (PP, PTFE, PVDF, PSF 等高分子膜及无机膜)
膜器结构	管状膜器、板状膜器
要求	CO ₂ 收集率 99 %, 成本约 45 美元/t; 膜材料及膜组件性能稳定; 适于大型化

2.2 燃烧前捕集

燃烧前捕集在投资和操作经济技术评价方面更有优势。它需要先将空气中的 O₂ 与 N₂ 分离,所以在大型装置中以低温空分技术为宜,这种方法的经济效益高。中小型空气分离装置可采用变压吸附技术。目前关于纯 O₂ 与反馈的 CO₂ 混合用于燃煤发电已有工业示范装置,燃煤喷嘴火焰稳定性等基础研究也已有报道。

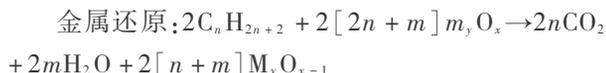
2.3 富氧燃烧捕集

富氧燃烧是通过制氧技术,将空气中大比例的 N₂ 脱除,直接采用高浓度的 O₂ 与抽回的部分烟气(烟道气)的混合气体来替代空气,这样得到的烟气中含有高浓度的 CO₂ 气体。德国北部 Schwarze Pumpe 发电厂使用富氧燃烧法捕获 CO₂ 10 × 10⁴ t/a,并把他们压缩封存在距地表 3 000 m 下的枯竭的天然气田里^[5]。该方法特别适用于水泥装置的碳捕集。我国水泥生产量已达 12 × 10⁸ t/a,如

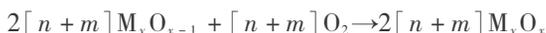
熟料系数为0.7,则熟料产量为 8.4×10^8 t/a。根据化学工艺衡算大致一吨熟料排放一吨CO₂,那么水泥生产每年将有 $7 \times 10^8 \sim 8 \times 10^8$ t CO₂减排潜力。特别是在水泥窑中煤燃烧和CaCO₃分解都有CO₂的排放,使得水泥厂烟道气中CO₂浓度可达20%~30%。所以捕集的技术难度和投资都比从发电厂回收CO₂低廉,是我国可以优先考虑研发的领域。

2.4 化学循环(chemical looping)燃烧CO₂捕集

化学循环燃烧的思路是:用金属与金属氧化物之间的可逆反应,进行氧的传输,实现化石燃料燃烧^[6]。该反应的第一步是用碳氢燃料还原金属氧化物,生成CO₂和H₂O获得热能和高纯CO₂并进行收集。第二步是被还原后的低价金属与空气进行氧化反应得到金属氧化物进行循环利用,获得热能的同时,剩余的N₂可以直接排向大气。反应式如下所示:



氧化:



化学循环燃烧的工程示范流程见图4。

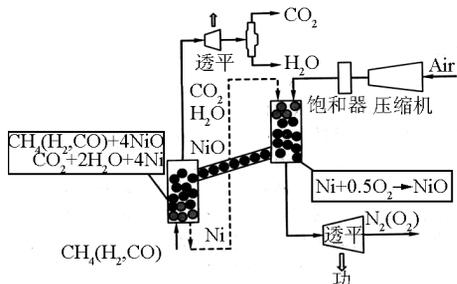


图4 化学循环燃烧CO₂捕集

Fig. 4 Chemical looping combustion for CO₂ capture

化学循环燃烧技术不需燃烧前进行空分,经济效益好,具有一定的吸引力。该技术在使用于燃烧天然气、重油等燃料时,技术可行性比较大,而对以煤做燃料的电厂技术难度相对比较大。针对这个问题,已有学者^[7,8]利用CaO与CaCO₃之间可逆变换进行煤的化学循环燃烧的研究,应适当关注其工业可行性。

3 CO₂的直接利用(CCUS)

捕集到的高浓度CO₂可以进行直接利用(CCUS)。目前为止,最大规模的CO₂直接利用为油田注入,提高油采收率,同时进行CO₂地质埋存。

北海Sleipner油气田建设了全球首个CO₂封存项目,CO₂注入量为2700 t/d,自1996年以来已经累积利用了 2000×10^4 t CO₂^[9]。另一个较大的CO₂封存项目为加拿大Weyburn油田的EOR(强化采油,Enhanced Oil Recovery)工程,为提高油田采收率,每天向油田注入1000 t CO₂^[10]。我国2008年吉林“情字油井”用副产物CO₂注入,提高气井采收率10%,从2008年6月至2009年11月已注入CO₂累积 10^4 t^[11],初步试验取得了一定的经验。

除了前述的CO₂利用技术外,较大规模的利用方法是用于甲烷水合物的开采。如图5所示,未来可考虑在海上建设平台发电厂,以开采的海底甲烷为燃料,将发电电流输往大陆,燃烧产生的CO₂注入海底的甲烷水合物矿层,用于进一步开采甲烷。因在大致相同的条件(20个大气压,0℃左右)下CO₂也可形成CO₂水合物,并且稳定存于海底,而分解的甲烷水合物可被收集用于发电,该方法具备较大的发展潜力,但是在目前阶段,技术上尚难于做到。

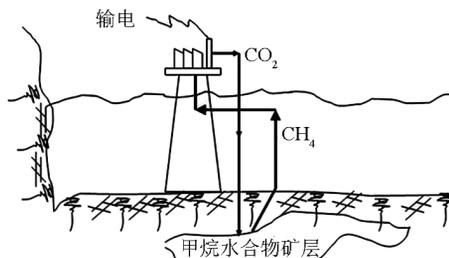


图5 CO₂用于甲烷水合物开采

Fig. 5 CO₂ used in the exploitation of methane hydrate

估计直接CO₂利用量的分配可能是:40%用于生产化学品,35%用于三次采油,10%用于制冷,10%用于保护焊接、养殖等,剩下5%用于碳酸饮料制造,总利用量有限^[2]。

CO₂作为化学品合成的主要途径有:

1)无机化学品:如尿素、二氧化硅、一氧化碳(羰基化)。

2)有机化学品,包括:a. 碳酸乙烯酯(二氧化碳+环氧乙烷→碳酸乙烯酯):用于纺织、印染、电化学高分子合成等溶剂、锂电池等;b. 碳酸二甲酯(合成途径参见图6,二氧化碳+甲醇→碳酸二甲酯,二氧化碳+尿素→碳酸二甲酯):用于代替光气、酸二甲酯、氯甲烷等致癌物进行羰基化,甲基化、甲酯化,及酯交换反应。制备医药、农药、染料、

润滑油添加剂,电子化学品等;c. 水杨酸:用于阿司匹林等药剂中间体,防腐剂、染料等;d. 双氰酸:用

于酒石酸、柠檬酸、固色剂、促进剂、黏合剂等。

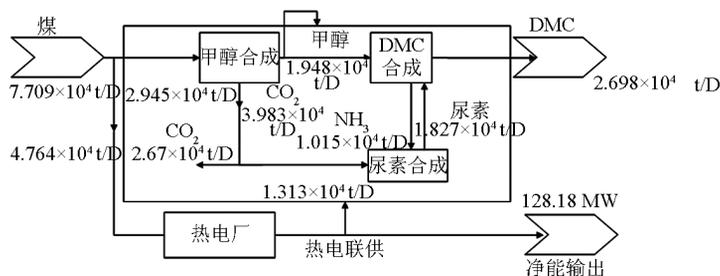


图6 DMC合成

Fig. 6 DMC composition

除此之外,CO₂还可用于生产碳酸饮料,用作超临界萃取剂、溶剂、发泡剂、制冷剂、膨化剂、焊接保护气体、消防灭火剂、储存保鲜剂,也可用于温室栽培含油脂的藻类养殖等方面。其中最具有规模潜力的技术是藻类养殖(见图7)。现发现有些微藻,不但生长快,适应能力强,而且油脂含量高达70%(占藻细胞干质量)^[12]。一般藻类光合作用能力是陆生植物的4倍,一些经特殊培育的微藻,固定CO₂的能力可以达到陆生植物生长固定CO₂能力的10~50倍^[13]。CO₂其他应用规模较小,难以用来解决亿吨级的CO₂利用。

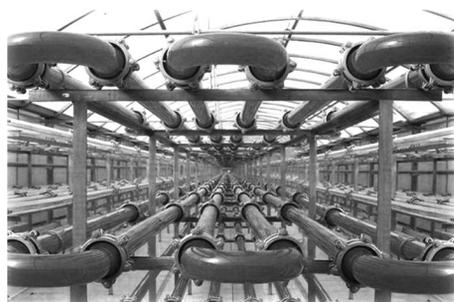


图7 微藻养殖装置^[14]

Fig. 7 Equipment for microalgae culture^[14]

4 CO₂ 的大规模再利用(CCRS)

CO₂再利用是指以CO₂为原料,通过化学反应,使CO₂转化为可以再利用的产品,如甲醇、二甲醚、乙烯、丙烯等,另外,甲烷开采时,常常伴生着CO₂,由于CH₄是富氢化学品,可以与富碳化学品CO₂同时利用,如:



即用CO₂和CH₄直接生成甲醇等产品的原料气。

4.1 廉价CO₂还原剂

CO₂的真正大规模循环利用,第一步需要廉价的还原剂,把CO₂还原成CO。最佳的还原剂是煤炭,利用煤炭缺氧燃烧生成CO时的放热反应,与CO被炭还原的吸热反应相耦合的办法,使反应热平衡,同时两个反应的产品都是CO,如图8所示。完成这一过程,可以将大量的CO₂转化为CO。

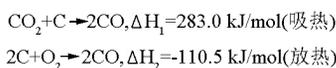
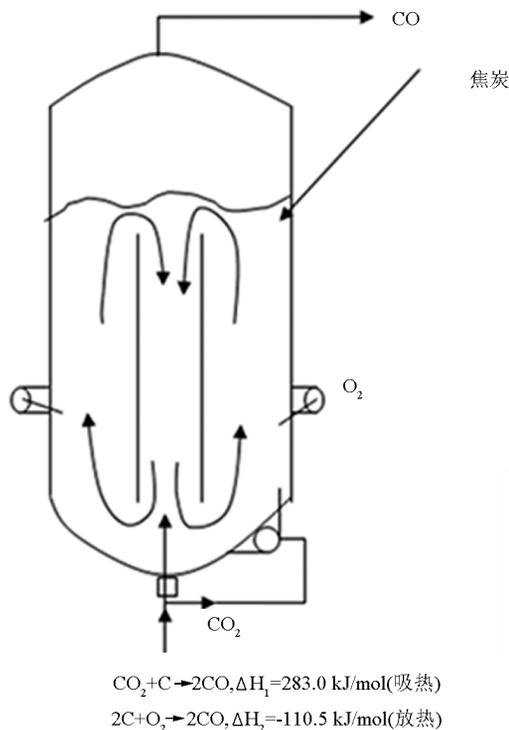


图8 从CO₂大规模制取CO

Fig. 8 CO preparation from CO₂ in large scale

第二步,CO 的利用需大量廉价氢,把 CO 和氢作原料先合成甲醇,再进一步合成醋酸、乙烯、丙烯及其下游产品,如塑料、纤维、橡胶等。这种利用方法可以作为石油化工的补充,并把 CO₂ 长期固定在高分子材料中,减少了碳排放。甲醇也可用作单细胞蛋白培养,用于生产饲料。

4.2 廉价氢源

廉价氢来源是 CO₂ 循环利用的关键问题,传统廉价氢可以从以下几方面获取:

1) 焦炉气。我国由于需要为年产 5 亿多 t 的钢铁工业提供焦炭,加上部分焦炭出口,每年有 3×10^8 t 以上的煤用于焦炭生产,大量副产焦炉气。焦炉气中富含大量氢气(焦炉气平均成分为 CO 6.20%, H₂ 58.48%, CO₂ 2.20%, CH₄ 26.49%)。目前,这些有很高化学利用价值的焦炉气,大部分被作为陶瓷、玻璃、炼铝业的燃料利用,是十分不合理的。

2) 非稳电源(风电、光电、潮汐电等)用来电解水制氢,实现化学蓄能。全世界的趋势是在发展可再生能源,可是风电和光电等都是不稳定的电源。一方面是随风力大小、云层的飘动有短周期波动,另一方面是有长周期的波动。一般来说,全年风速大

于 6.0 m/s 的累计时间不小于 2 000 h 的地方即可建风电场。另外,光电则容易受到昼夜、连阴天等的影响。所以较大规模可再生能源集中发电的电量,上电网输送到用户时,可能对电网造成很大的冲击,这些不稳定电量的储存问题是十分重要的。化学蓄能把电能转化成化学能(O₂, H₂),可长期保存和灵活使用,是一个很好的蓄能选择之一(见图 9)。大规模的电解水制 H₂ 技术的主要研究方向在于大型化、提高能量转化效率、提高电流密度、降低过电压、降低成本等,应该列入未来研究规划。以电解水工艺匹配实现 CO₂ 的再利用,其概念衡算图如图 10 所示。

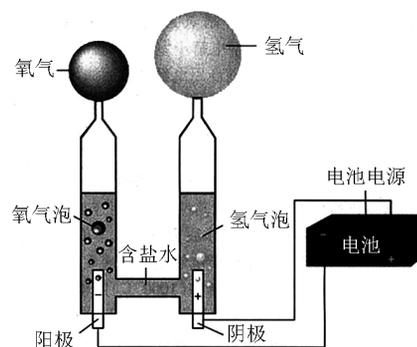


图 9 水电解示意图

Fig. 9 Schematic diagram of water solution

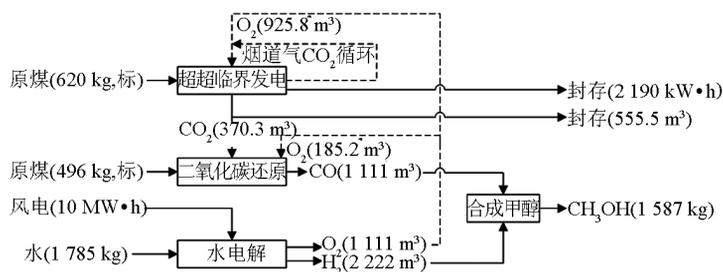
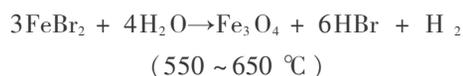
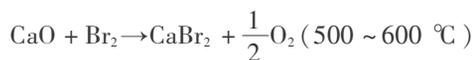
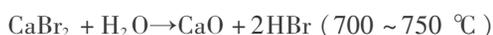


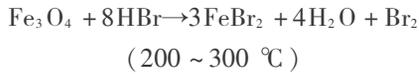
图 10 CO₂ 资源化利用

Fig. 10 Schematic diagram of CO₂ utilization

3) 生物法联合制 CH₄ 和 H₂。低品位生物质制取氢气的前景广阔。我国秸秆总储存量约为 7.28×10^8 t/a, 可利用部分大于 3.64×10^8 t/a; 动物粪便 39.26×10^8 t/a, 可利用量不少于 2.13×10^8 t/a; 薪柴 21.75×10^8 t/a, 可利用量约为 2.9×10^8 t/a^[15]。如果用来联产氢气和甲烷,理论上可以获得约 $1 900 \times 10^4$ t 氢气, $7 700 \times 10^4$ t 甲烷, 这些丰富的资源可以成为 CO₂ 再利用的有力支撑。然而,目前存在的问题是大型化和低价值生物资源的运输等,所以单个装置规模不宜过大。

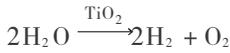
4) 核电余热制氢。核裂变发电的电量当然可以用来电解水制氢,但是这种高品位能源可以作更高效的利用。研究表明核能发电后的余热完全可以用来制氢,如利用化学耦联技术即可把以下 4 个化学反应耦联起来,实现大规模氢的廉价制备。



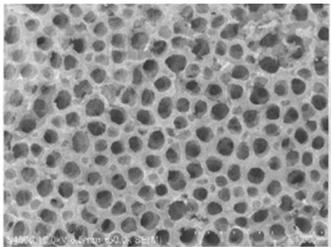


反应中唯一消耗的是水,且产品只有氢和氧。利用第三代核反应堆 750 ~ 800 °C 的余热就可以实现这一过程(把水直接热分解成氢和氧需要的温度要大于 2 000 K)。所以这是一种比较有发展前景的余热利用技术。化学耦联法制氢可以成为未来另外一个重要的氢气来源,来大规模支撑碳元素的循环利用。

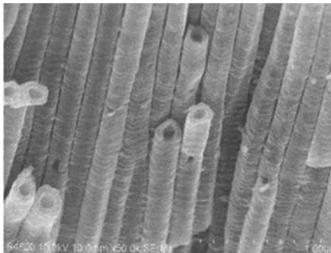
5) 太阳能光催化分解水制氢



锐钛型 TiO_2 光催化剂稳定、廉价,但效率偏低。增加催化效率的途径主要有:a. 通过 TiO_2 表面沉积贵金属,掺杂过渡金属,染料敏化等;b. 通过增加 TiO_2 比表面积,制备 TiO_2 管,10 nm 的管壁可使光生电子-空穴对更快迁移到表面(见图 11)。



(a)



(b)

图 11 TiO_2 纳米管结构^[16]

Fig. 11 Schematic diagram of TiO_2 nanotubes^[16]

牛津大学 Fraser A. Armstrong 教授^[17] 建立了一个由阳光驱动、从水溶液中制氢的实验装置,采用含钌的激活剂,使氢生成酶成功地与二氧化钛形成稳定的键合。作为光催化剂,可以大幅度提高光的利用率,该研究尚处于实验室阶段(见图 12)。

另外,更大规模太阳能制氢研究是采用 Solzinc 工艺:

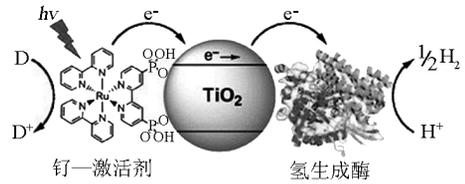
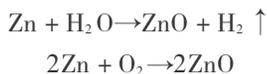
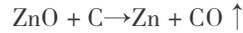


图 12 阳光驱动制氢示意图^[17]

Fig. 12 Schematic diagram of hydrogen production driven by Sunshine^[17]



太阳能-锌化学反应的工业流程见图 13。这种 Solzinc 工艺需要通过太阳能聚焦,集中引入反应器,产生 1 200 °C 的高温,支撑锌的反应耦合,生成 CO 和 H_2 。

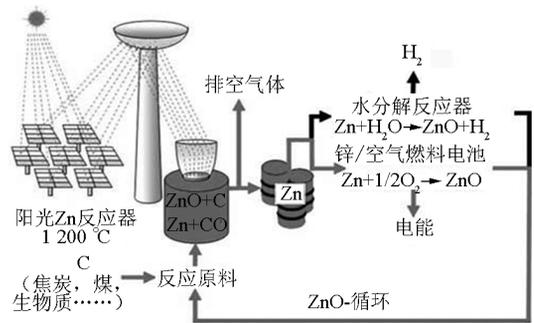


图 13 Solzinc 流程^[18]

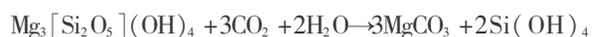
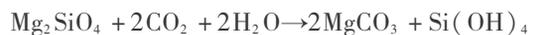
Fig. 13 Schematic diagram of Solzinc^[18]

5 CO_2 的封存

CO_2 地质封存已有许多年的研究,综合起来有矿化封存和物理封存两种思路。

5.1 CO_2 的矿化封存

地球上 CO_2 的自然循环,是通过降雨把空气中的 CO_2 溶解下来,在海水中使 CO_2 形成碳酸盐矿石,矿化进入地层。这一过程在国外已做了大量研究^[19,20]。地层中存在大量的橄榄石矿 (Mg_2SiO_4 , olivine) 和蛇纹石矿 ($\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$, serpentine), 他们具有一定的化学活性,可以与 CO_2 发生反应使 CO_2 重新被矿化。 CO_2 的工业来源是把矿物(如煤炭、大理石等)在工业利用时进行非矿化释放出来,因此使 CO_2 重新回归地层是十分合理和安全的。这两种矿石的化学反应为:



该研究尚处于探索阶段,这一过程的大量热力学、动力学、工艺学、工程学的问题有待研究。

5.2 CO₂ 的物理封存

CO₂ 物理封存的优点是可以在未来的某一天重新把 CO₂ 开采利用,但也存在一个长期封存的安全性问题。安全物理封存是要寻找一块地下 1 000 m 以下的岩体,使在这里的压力可长期保持使 CO₂ 成为超临界流体,岩体要有足够多的孔隙、裂缝容纳 CO₂ 而不泄露。一般地层泄露是很难预料的,如 2008 年当 Statoil Hydro 公司将含油废水注入 Tordis 气田时,其中封存的 CO₂ 从一个未被发现的火山口中溢出了。

美国 DOE “Frio Brine 先锋实验”项目对 CO₂ 埋藏进行了大型试验,将 1 600 t CO₂ 注入地下 1 500 t 沙岩层,观察 CO₂ 运动和地层变化。并用计算机进行模拟发现 CO₂ 导致地层盐水的 pH 值从 6.5 变到 3.0,导致大量碳酸盐矿物质融解^[21],使化学封存封条中出现小孔或破碎,污染饮用和灌溉用水的蓄水层,甚至破坏堵塞废弃油井的水泥封条中的碳酸盐。

CO₂ 大量的溢出是十分危险的,1986 年喀麦隆奥斯由于地震,导致 120×10^4 t CO₂ 从尼奥斯湖底部泄露出来,使附近 1 700 多位村民和几千头牲畜窒息死亡。所以地质封存不但需有大量资金的投入,同时也要考虑其中隐藏的安全风险,需要做大量研究。

6 结语

低碳经济对 CO₂ 减排提出了苛刻的要求,所以进行全球 CO₂ 管理势在必行。其中有着现实和长远考虑的 CCRS 系统集成概念值得认真思考和研究。我国在 2005 年已将 CCS 技术编入 2020 年国家中长期科技发展计划,在执行过程要求科研人员不断思考完善,并走出有中国特色的工程路线来。

参考文献

- [1] IEA. CO₂ emissions from fuel combustion 2009 edition. International Energy Agency[M]. Paris, France, 2009
- [2] IPCC. Special report on carbon dioxide capture and storage[R]. 2005
- [3] Figueroa J, Fout T, Plasynski S, et al. Advances in CO₂ capture technology—the U. S. Department of energy’s carbon sequestration program[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2008(2): 9–20
- [4] Zhang W, Chen G, Li J, etc. Intensification of mass transfer in hollow fiber modules by adding solid particles[J]. Industrial & Engineering Chemical Research, 2009, (48): 8655–8662
- [5] Daniels A, Heiskanen E. Schwarze pumpe CO₂ capture and stor-

- age project[J]. Creat acceptance, working paper, 2006, 10
- [6] Richter H J, Knoche K F. Reversibility of Combustion Processes, in Efficiency and Costing – Second Law Analysis of Processes [M]. ACS symposium series, 1983: 71–85
- [7] 赵长遂, 范 荧, 夏敏慧, 等. CaO 基矿物循环吸收 CO₂ 的碳酸化研究[J]. 沈阳工程学院学报, 2008, 4(1): 1–6
- [8] Silaban A, Harrison D P. High temperature capture of carbon dioxide: Characteristics of the reversible reaction between CaO(s) and CO₂(g)[J]. Chemical Engineering Communications, 1995, 137(7): 177–190
- [9] Michael K, Golab A, Shulakova V, et al. Geological storage of CO₂ in saline aquifers—a review of the experience from existing storage operations[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2010, 4(4): 659–667
- [10] Malik Q M, Islam M R. CO₂ injection in the weyburn field of Canada; optimization of enhanced oil recovery and greenhouse gas storage with horizontal wells[M]. Oklahoma: University of Oklahoma Press, 2000
- [11] 孙琛辉, 崔雪芹. 中美碳捕集与封存国际研讨会召开[EB/OL]. <http://news.sciencenet.cn/htmlnews/2009/11/225223.shtm>. 2009–11–16
- [12] Chisti Y. Biodiesel from microalgae[J]. Biotechnology advances. 2007(5): 294–306
- [13] Wang B, Li Y, Wu N, et al. CO₂ bio-mitigation using microalgae[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2008, 79(5): 707–18
- [14] 田裕利. 留下阳光: 关于微藻阳光转化器的实践和思考[M]. 上海: 科学普及出版社, 2008
- [15] 刘 刚, 沈 镭. 中国生物质能源的定量评价及其地理分布[J]. 自然资源学报, 2007, 22(1): 9–19
- [16] 王静康. 现代化工、冶金与材料技术前沿[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010. 1496–1497
- [17] Reisner E, Fontecilla–Camps J C, Armstrong F A. Catalytic electrochemistry of a [NiFeSe]–hydrogenase on TiO₂ and demonstration of its suitability for visible–light driven H₂ production[J]. Chemical Communication, 2009: 550–552
- [18] Epstein M, Olalde G, Santé S, et al. Solar thermochemical production of hydrogen – the carbothermic ZnO/Zn cyclic process[A]. 16th World Hydrogen Energy Conference[C], Lyon France, 2006
- [19] Park A A, Fan L S. CO₂ mineral sequestration: physically activated dissolution of serpentine and pH swing process[J]. Chemical Engineering Science, 2004(59): 5241–5247
- [20] Park A H, Fan L S. Carbon dioxide sequestration using alkaline earth metal–bearing minerals[P]. US: 0180910 A1. Aug. 18, 2005
- [21] Doughty C, Freifeld B M, Trautz R C. Site characterization for CO₂ geologic storage and vice versa: the Frio brine pilot, Texas, USA as a case study[J]. Environmental Geology, 2008, 54: 1635–1656

(下转 87 页)