

“限硫令”催生船用油品新风口

■本报记者 李惠钰

船舶排放是全球港口和海域的主要大气污染源。数据显示,过去 5 年,全球 65%~70%的悬浮颗粒物和硫氧化物来自于船舶。以目前船用燃料油含硫量不高于 3.5%的标准计算,一艘大中型集装箱船 70%负荷航行产生的 PM2.5,相当于 21 万辆国四卡车的排放量。

为从根本上解决全球船舶硫氧化物排放问题,重现碧海蓝天,国际海事组织(IMO)《国际防止船舶造成污染公约》规定,自 2020 年 1 月 1 日起,全球船舶必须使用硫含量不高于 0.5%的船用燃料油,比现有标准足足下降 86%。

这项被喻为“燃料油行业准则有史以来最大的一次变革”的“限硫令”,不仅让全球航运业面临挑战,也给整个石油行业带来了机遇与考验。

“降硫”势在必行

很多国家的环保监测机构认为,进出港口的船舶虽然带来货物和经济繁荣,但也加剧了港口和周边地区的空气污染。由于船舶普遍使用的重质燃料油是原油经蒸馏而留下的残余物,悬浮颗粒物、硫、氮化物的排放量都非常高。

船舶排放主要取决于油品质量、燃油消耗及发动机性能三个因素。相比于路上货车用柴油,船舶、港口作业所使用的燃料非常“脏”。远洋船舶及沿海大型船舶多以燃料油为主,即通常说的渣油或重油,硫含量甚至高达车用柴油的 3500 倍。

硫含量越高,硫化物排放自然也相应提高。为从根本上改善港口、海洋和全球环境,降低船用燃料油(简称船燃)硫含量是大势所趋。

大连石油化工研究院高级工程师葛海龙给《中国科学报》算了一笔账:若全球消费 2.0 亿吨重质船燃,以平均硫含量 2.5%计,二氧化硫排放量约 1000 万吨;如果平均硫含量降至不大于 0.5%,据此估算,二氧化硫排放量将降至 200 万吨以下,届时船舶硫氧化物和悬浮颗粒物排放量将大幅降低,空气质量也将得到显著改善。

低硫船燃的技术路线

“限硫令”日趋临近,低硫船燃已成为油品市场的新风口,也成为船运企业的首选方案。低硫船燃首先可以通过低硫原油直接生产,但全球低硫原油资源却相对稀缺。

“不同产地的原油硫含量存在很大差异,比如我国克拉玛依、大庆、辽河等油田出产的原油,硫含量远低于 0.5%,其中克拉玛依油田出产的原油硫含量甚至只有 0.04%。”上海海事大学商船学院教授张桂臣告诉《中国科学报》,低硫原油经蒸馏工



“远洋船舶及沿海大型船舶多以燃料油为主,即通常说的渣油或重油,硫含量甚至高达车用柴油的 3500 倍。硫含量越高,硫化物排放自然也相应提高。为了从根本上改善港口、海洋和全球环境,降低船用燃料油硫含量是大势所趋。”

艺后产生的渣油硫含量会很低,完全满足 0.5%低硫燃料标准,但这种低硫渣油产量很少,远远满足不了全球远洋船舶的燃料需求。

在张桂臣看来,“限硫令”实施后,燃油市场主要的生产和供应方式预计将以重质/轻质燃油混合的调和油为主,而这种调和油中,轻质成分占比将超过 50%。远洋船舶的燃料消耗比例,原来以重质燃油(80%)为主,也将转为以轻质燃油为主。

葛海龙称,综合来看,目前低硫船燃主要的生产技术路线不外乎三种:低硫渣油(低硫原油)的调合技术路线、固定床渣油加氢技术路线以及沸腾床渣油加氢技术路线。低硫原油经过蒸馏得到低硫渣油与其他组分调合生产低硫船燃,要关注黏度、酸值是否达标的问题;固定床渣油加氢生产低硫船燃技术路线,要注重优化加工过程降低成本;沸腾床渣油加氢生产低硫船燃技术路线以劣质低廉的减压渣油为原料,生产成本更低,经济效益显著,对炼油企业全厂物料平衡影响小。

葛海龙认为,从长远来看,沸腾床加氢

生产低硫船燃技术路线将会成为低硫船燃生产的主力军。

企业相时而动

保守估计,“限硫令”实施后,全球低硫船燃的需求约为 1.7 亿至 2 亿吨,但目前供应能力不足 1 亿吨,缺口很大。这对于国内炼油企业来说,是一个重大机遇。

实际上,我国炼油产能已严重过剩。据中国石油集团经济技术研究院发布的《2018 年国内外油气行业发展报告》显示,2018 年国内炼油能力过剩约 0.9 亿吨/年。随着地方民营大型炼化项目相继投产,2019 年全国原油一次加工能力将净增 3200 万吨/年,全国炼油总能力将达到 8.63 亿吨/年,过剩产能将升至约 1.2 亿吨/年,同比增长约三分之一。

“从这一角度看,‘限硫令’为国内炼油企业调整炼油产品结构、提升效益带来了机遇,同时有效利用和消化富余产能增产船燃料,也符合中国炼油板块的发展战略。”葛海龙说,随着低硫时代的来临,发挥

国内石化生产优势、有效进行产能转移是今后的重要方向。

据记者了解,为抓住发展机遇,中石化早已开始布局,2017 年就开始着手进行低硫重质船燃生产研发准备工作,目前已经完成了低硫船燃技术开发及多个配方的台架试验,并在金陵石化、上海石化、海南炼化分别完成了工业生产,还将进一步开展耐久性、油耗等性能测试行船试验,保证高品质、合规的低硫船燃按期供应。

据葛海龙介绍,目前中石化已有镇海炼化等 10 家沿海炼油企业积极开展低硫船燃生产,其中上海石化、金陵石化、海南炼化等 3 家企业已生产出符合限硫规定的产品供应市场。2020 年 1 月 1 日前,将在国内主要港口全面供应合规稳定、绿色环保的低硫重质清洁船燃。

发展挑战犹存

随着 2020 年的脚步声越来越近,虽然市场有需求,但大多数石油公司的炼厂受限于固有工艺以及原油进口渠道,缺乏足够的动力生产船用低硫燃油。对于船供油企业而言,未来船用燃油供应渠道将面临非常大的不确定性。

张桂臣坦言,目前的实际情况是,全球大多数炼厂均无法生产达到标准要求的燃料油,需要改造原有的炼油加工工艺,进行大量的技术改造和资金投入,也需要大幅提高燃油供应价格。而即便两个条件均具备,能否调动炼厂的积极性也具有非常大的不确定性,因为炼厂更愿意加工汽煤柴等油品,并全力提高产出率,不愿意生产低附加值的燃料油。

据记者了解,增加一套渣油加氢裂化装置的成本高达数亿元,而且整个过程持续时间漫长。当前,亚洲国家采购的原油主要是来自中东的高硫原油,而非西非、北美的低硫原油,加工生产低硫燃油的代价更大,经济性上非常不划算。也就是说,现有资源如何保障水上燃油需求将面临非常严峻的挑战。

另外,张桂臣还指出,由于船东会在使用低硫燃油、使用液化天然气(LNG)或是加装废气清洁系统之间进行不同选择,船供油企业不仅要保有原有的资源供应渠道,也需要适应船东需求,提前进行 LNG 等加注设施的规划。一旦船东大量选择 LNG 作为动力燃料,整个船供油企业的采购方式、物流模式、供油设备和定价方法也将发生颠覆性的变化。接过船燃质量升级的重任后,石油企业及船用燃料油贸易商还将面临运营成本上升、能否及时覆盖全球港口等种种挑战。

总之,在业内看来,如何引导炼化企业生产加工符合要求的低硫燃油,是相关政策制定部门及行业协会需要共同面对的问题。

百叶窗



澳大利亚的研究人员开发出一种控制算法,使得装有太阳能电池板的电动船可以向偏远小岛供电。

电动船：偏远小岛「发电厂」

在发达国家,只要轻轻一按开关,灯光就会倾泻在整个房间;只要轻轻一按按钮,电视机就会嗡嗡作响——如果你还有一台这样的电视机。但是,在印度尼西亚大部分偏远岛屿上,供电既不简单也不方便。

例如,在 2018 年之前,柴油发电机每天只能为印度尼西亚东加里曼丹省贝劳地区的居民提供 4 小时的电力。据德国《光伏》杂志报道,2018 年 6 月,一个由政府支持的组织安装了新的混合型微电网,才使其居民能够享受全天供电。这些混合型微电网由收集能量的光伏太阳能板和储存能量的锂离子电池组成。

但或许还有另一种方式为偏远岛屿供电,尤其是在自然灾害之后,即用船供电。

近日,位于澳大利亚悉尼市的新南威尔士大学研究人员发明了一种算法,理论上可以把电动船只变成小型的可再生能源发电厂。他们在实验室里用一个微电网测试了这个算法,将 4 块 6 伏的胶体电池连接成一个 24 伏的电池组合,作为一艘船的替身。

实验中,他们发现该算法能够可靠地管理电力流量,使电动船在航行后能够直接向电网提供峰值负荷支持。

为了实现这种应用,他们需要一艘带有自己的光伏系统的电动船,当船漂浮时,该系统会给船的电池充电。此外,当船靠岸时,它可以作为一个小型发电厂,为岛上的家庭提供电力。

有了这个算法,船主就可以决定什么时候卖电,以及他们想卖多少。例如,他们可能会设置他们的系统自动出售其存储能量的 10%,而且只有在电池至少充电一半的情况下才会这样做。

研究人员指出,船独有的特点可以使其提供这种服务。电动汽车一般没有自己的光伏系统。因此,电动汽车不可能像船那样向电网供电,而只能从中汲取能量。

该技术的工作原理与印尼正在逐步推广的微电网非常相似——这些微电网也包含用于收集能量的光伏系统和存储能量的锂离子电池。不过,两者间的关键区别是:可移植性。

如果印尼遭遇自然灾害,这些微电网也可能遭到破坏,甚至印尼现有的电气化岛屿也会受到影响。有了这种新方法,印尼政府就可以利用运送食物和物资的船只来提供电力。

目前,这一概念还处于起步阶段,但新南威尔士大学的研究小组预计,不久的将来,他们将用一艘真正的电动船来测试这一算法,走出实验室,驶向海洋。

(计红梅编译)

资讯

四川盆地又发现「千亿方大气田」

据介绍,新增近千亿方探明储量主要由元坝气田、中江气田、大邑气田等构成。其中,元坝气田新增探明储量约 408 亿立方米。中国石化勘探分公司总经理郭旭升介绍,元坝气田是全球首个超深层生物礁大气田,采取了“立体勘探”方式。此前元坝气田累计提交探明储量 2300 多亿立方米,主要集中在地下 7000 米左右的深层;此次新增超过 400 亿立方米的储量,主要集中在地下 3000 米~5000 米的中浅层。目前,元坝气田的三级储量(探明储量、预测储量、控制储量)已有 1.1 万亿立方米。

“新增探明储量意义重大。”中国石化西南油气分公司总经理甘振维表示,此次新增近千亿立方米探明储量,说明几大气田天然气资源丰富,勘探潜力巨大。据测算,近千亿立方米探明储量,可建成 20 亿立方米年产能(相当于元坝气田年产能的一半),可满足 1000 万个家庭的用气需求。

四川省能源局相关负责人介绍,四川省“十三五”能源发展规划提出,到 2020 年,新增常规天然气探明储量 6500 亿立方米。此次新增近千亿立方米,是其中重要的组成部分。

西南石油大学地球科学与技术学院教授蒋裕强认为,从探明储量到实际产量还有一段距离。提交探明储量之后,如何加大开发步伐,是下一阶段的重点。

据悉,截至 7 月底,中国石化在四川累计生产天然气超 1200 亿立方米,探明天然气储量 1.2 万亿立方米,天然气年生产能力 120 亿立方米。

(计红梅)

制服钙钛矿“顽童”的“风水术”

■本报见习记者 程唯珈

钙钛矿太阳能电池太火了。

自从 2009 年被发现以来,这位“神童”一路高歌猛进,不断刷新光电转化效率纪录。加之其组装工艺简单、成本低廉,它被科学家作为已经实现工业化的硅基太阳能电池的最佳替补。

然而,目前已报道的高效率钙钛矿电池非常容易受到温度、湿度和紫外光影响,不稳定的发挥导致它难以得到大规模制备和应用。不过,令人惊喜的是,近日,中国科学院大连化学物理研究所研究员刘生忠和陕西师范大学教授赵奎团队实现了在空气中大规模制备全无机钙钛矿电池。

他们究竟是用什么手段“收服”了这位“顽童”?近日发表于《焦耳》的研究给出了答案。

亟须“天时地利人和”

如果要让钙钛矿电池达到实用化需求,那它的关键部位——钙钛矿材料薄膜,面积要足够大,质量要足够好,这样才能保证电池的光电能量转换效率足够高。用论文通讯作者赵奎的话说,需要“天时地利人和”。

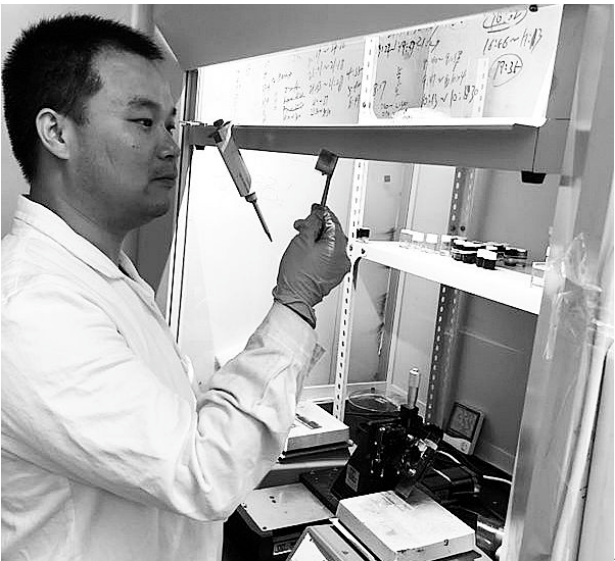
这里的“人”指的是钙钛矿电池的材料元素,“天时地利”则指的是电池所制备的环境。

在前期工作中,团队研究了有机-无机杂化钙钛矿在空气中印刷时的结晶相变过程,发现钙钛矿在印刷过程中的生长方式和相变机制是影响大面积薄膜质量的关键因素。通过有效的相变调控,团队最终实现了高质量大面积有机-无机杂化钙钛矿薄膜和高效太阳能电池的制备,不过关键的热稳定性问题却尚未解决。

想要让这位“顽童”安稳下来,还得从电池自身改变。科学家发现,将钙钛矿中的有机部分替换成无机元素,制备全无机的钙钛矿就是一种有效策略。

“全无机钙钛矿 CsPbI₃Br 和 CsPbI₃ 具有良好的热稳定性和光电性能,即使耐受几百度高温也不容易分解,是一类具有发展潜力的全无机材料。”赵奎告诉《中国科学报》。

不过,想要改变环境就没那么简单了。在不受控制的空气环境中,再稳定的全无机钙钛矿 CsPbI₃Br 和 CsPbI₃ 薄膜相变仍然很容易发生。



如果要想让钙钛矿电池达到实用化需求,那它的关键部位——钙钛矿材料薄膜,面积要足够大,质量要足够好,这样才能保证电池的光电能量转换效率足够高,这就需要“天时地利人和”。

赵奎正在进行空气中刮涂制备钙钛矿薄膜实验。 项目组供图

换句话说,全无机钙钛矿电池的制备只能限制在惰性气体(N₂)环境中,至今还没有在空气中印刷制备大面积太阳能电池的报道。

究其原因,关键在于空气中水汽对于钙钛矿前驱体结晶过程的抑制作用,导致钙钛矿前驱体不能有效生长为具有光电活性的晶相结构。同时,在印刷制备时,复杂的流体力学和结晶相转变行为也存在理论研究的空白,这导致印刷制备高质量全无机钙钛矿薄膜没有经验可循。

能否有一种办法调节下“风水”,让印刷全无机钙钛矿电池能够高效稳定地运行?研究人员开始了紧锣密鼓的筹备。

调节“风水”让薄膜更稳定

论文第一作者、陕西师范大学硕士研究生樊园园告诉《中国科学报》,实验采取与工业化生产大面积印刷制备相兼容的刮刀涂布法,在空气中制备 CsPbI₃Br 薄膜。

刮刀涂布法,即以刮刀拖动溶液在衬底上

快速移动成膜的方法,相比实验室制备小面积的旋涂法,刮刀涂布法可以极大节省原料成本,并且更适合高通量制备大面积薄膜。

针对“风水不利”的难题,实验人员开展了流体力学对形貌的研究。研究发现,提高基底温度可以加速流体干燥动力学,从而减少空气中水汽对前驱体化学反应的影响。即使如此,研究人员还需要控制另一个关键因素: Bénard-Marangoni 对流。高温基底会引起溶液内部形成温度梯度差,从而导致溶质的不连续沉积破坏薄膜形貌的连续性。

因此,只有当温度适中的时候,方可同时规避空气中的水汽对结晶的负面影响和 Bénard-Marangoni 对流对薄膜形貌的负面影响。

基于美国国家实验室同步辐射平台,团队还对印刷过程中的结晶相变机制做了原位分析和动力学调控,发现钙钛矿前驱体原位化学反应并非“一气呵成”,会发生“逐步结晶”:先生长为 CsPbBr₃,然后 I 离子逐渐参与,最终生长为 CsPbI₃Br。前驱体在溶液成膜过程中发生逐步结晶时,离子迁移能力强,有利于形成高质量钙钛

矿薄膜。“这是在此前研究中从未报道过的新发现。”樊园园说。

最终,研究实现了 α 相 CsPbI₃Br 大面积薄膜的印刷制备。相比在手套箱里旋涂制备的薄膜,新印刷制备的薄膜结晶性和稳定性都有明显提升。

成就高质量全无机钙钛矿电池

何为高质量的钙钛矿薄膜?这里并不单单看重其形貌,同时也包括了它的结晶性、缺陷密度和晶界等。

本次制备的薄膜,面积可达 70 平方厘米,薄膜均一、没有孔洞缺陷、结晶度高、α 相稳定、载流子寿命长缺陷少。这也是科学家首次实现高效全无机钙钛矿太阳能电池在空气中大面积印刷制备。

在刘生忠看来,该研究的科学突破有两点。一是揭示了印刷过程中流体力学行为对钙钛矿薄膜的影响。钙钛矿材料本身对空气湿度敏感,通过升高基底温度来提高钙钛矿层制备过程的环境适应性,降低了制备工艺本身对环境条件的限制等。

二是揭示了印刷过程中钙钛矿的结晶相变机制。前驱体跳过溶剂化中间相直接反应为钙钛矿相,此过程存在“逐步结晶”。在溶液成膜过程时的“逐步结晶”,更有利于形成高结晶性和低缺陷密度的薄膜。

据了解,新研发的全无机钙钛矿 CsPbI₃ 太阳能电池目前光电转化率约为 15%。“虽然低于有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池,但是具有很好的市场前景,因为它解决了热稳定性不好的重大缺陷。”赵奎说。

他表示,基于理论指导,团队将继续探索具有更高效率的全无机钙钛矿 CsPbI₃ 太阳能电池在空气中的全印刷制备。“通过解决影响钙钛矿溶液固化和结晶的关键科学问题,我们将为印刷制备高效钙钛矿太阳能电池提供重要经验,为钙钛矿光电器件的商业化制造提供更多参考。”

相关论文信息: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.07.015>