

中空纤维膜吸收烟气中 CO₂ 的研究进展

闫云飞^{1,2} 张智恩^{1,2} 张 力^{1,2} 鞠顺祥^{1,2}

1.“低品位能源利用技术及系统”教育部重点实验室·重庆大学 2.重庆大学动力工程学院

闫云飞等.中空纤维膜吸收烟气中 CO₂ 的研究进展.天然气工业,2014,34(1):114-123.

摘 要 作为温室气体的主要成分,CO₂ 的减排引起世界各国的密切关注。较之于传统的吸收方法,中空纤维膜吸收烟气中 CO₂ 是一种高效、具有良好发展前景的脱除方法。为此,基于膜吸收过程的传质机理,从膜材料、膜结构、吸收剂等方面阐述了其发展与现状,总结了吸收剂的吸收与再生特性,分析了 CO₂ 比例、气相流速与压力、液相流速与压力等因素对膜吸收过程的影响,并提出了一种采用中空纤维膜接触器分离烟气中 CO₂ 的方法及系统,试验流程主要包括烟气冷凝、膜吸收以及 CO₂ 解吸再生 3 大部分。同时也指出膜吸收法距离大规模的商业化应用还存在许多经济问题与技术难点亟待解决,未来膜吸收技术将主要解决以下 4 个方面的问题:①烟气来源;②吸收剂与膜材料的选择;③膜吸收经济性评估;④膜吸收过程的模拟优化。

关键词 中空纤维膜 吸收 烟气 二氧化碳 传质 减排 模拟优化 经济性评估 技术攻关

DOI:10.3787/j.issn.1000-0976.2014.01.018

Research progress in hollow fiber membranes for CO₂ capture

Yan Yunfei^{1,2}, Zhang Zhi'en^{1,2}, Zhang Li^{1,2}, Ju Shunxiang^{1,2}

(1.Key Laboratory of Low-grade Energy Utilization Technologies and Systems, Ministry of Education // Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2.College of Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

NATUR. GAS IND. VOLUME 34, ISSUE 1, pp.114-123, 1/25/2014. (ISSN 1000-0976; In Chinese)

Abstract: The emission reduction of CO₂ as the main contributor to greenhouse gases arouses wide public concern all around the world. Compared with the traditional methods, adopting hollow fiber membranes is a high-efficiency and prospective way for CO₂ removal. In view of this, based on the mass transfer mechanism, we first introduced the development and status quo of the said method in terms of membrane material, membrane structure, absorbent, etc. Also, we summarized the absorption and regeneration of absorbents, and analyzed the impacts of CO₂ percentage, gas and liquid-phase flow speeds and pressures on the membrane adsorption process. On this basis, we presented an improved method of adopting a hollow fiber membrane contactor for CO₂ capture as well as its testing process flow including condensation of exhaust gas, membrane adsorption, and CO₂ desorption and regeneration. On the other hand, we also pointed out that there is still a long way for membrane-based technologies to be put into commercial use due to many economic problems and technical difficulties and the future membrane-based technologies for CO₂ capture should focus on the following issues: source of exhaust gas; selection of absorbent and membrane material; economic evaluation of membrane absorption; and simulation and optimization of membrane adsorption process.

Keywords: hollow fiber membrane, absorption, exhaust gas, CO₂, mass transfer, emission reduction, simulation and optimization, economic evaluation

基金项目:中央高校基本科研业务费资助项目(编号:CDJZR12140034)、中国烟草总公司重庆市公司科技计划重点项目(编号:NY20130501010010)。

作者简介:闫云飞,1978年生,副教授,博士生导师,博士;2010年赴美国波士顿大学进行访问研究,主要从事催化燃烧、微能源动力系统、能源利用及转换、系统节能、多相流动与环境保护研究工作。电话:(023)65103114,13627688382。E-mail: yunfeiyan@cqu.edu.cn

近年来,随着全球变暖的加剧,CO₂ 作为主要温室气体其排放控制引起世界各国的广泛关注^[1]。目前世界主要能源消费仍以煤、石油和天然气等化石类燃料为主。由于我国近些年经济高速增长,能源需求急速增加导致 CO₂ 排放量在 2007 年达到 60.3×10^8 t,首次超过美国成为最大的 CO₂ 排放国家,并且面临着日益增加的巨大压力^[2]。国内目前的能源消费由于资源匮乏、技术落后等原因,煤炭消耗量约占全部能耗的四分之三,其作为主要原料还要持续至少近 50 年^[3]。人为因素导致大气中 CO₂ 浓度显著增加,其中燃煤电厂 CO₂ 排放量约占全球的 1/3。因此,有必要采取措施对燃煤电厂尾部烟气中大量的 CO₂ 进行脱除处理。

目前工业上从烟气中脱除 CO₂ 的方法主要包括溶剂吸收法、膜分离法、变压吸附法和低温蒸馏法等传统技术^[4]。传统的吸收法分离技术完善,其回收 CO₂ 的纯度超过 99.9%,而膜分离法能耗较低,所以一种将两者相结合的膜基吸收耦合技术,因其气液接触面积大、传质速率快、操作弹性大、无液泛、雾沫夹带和设备简单等特点而备受关注^[5]。与传统分离方法相比,膜吸收法是一种高效、投资与维修费用低的烟气处理方法^[6-7]。其中,中空纤维膜接触器相较于塔设备具有传质效率高、体积小和价格低廉等优势,已得到广泛应用^[8-9]。但目前还未找到 CO₂ 吸收和解吸性能均较高的吸收剂,对吸收—解吸过程反应机理及影响因素也未能完全弄清。因此,笔者重点对膜吸收 CO₂ 原理、工艺因素以及传质过程影响因素进行总结和概述,提出一种新型的 CO₂ 膜吸收方案,指出了当前膜吸收存在的不足之处与良好的发展前景。

1 基本原理

膜吸收法是将膜分离和普通吸收结合起来的一种新型分离过程,多采用微孔膜。该过程中气液两相在固定的气液相界面上发生接触与传质,且分别在两侧流动。膜本身对气体没有选择性,只起到隔绝吸收剂和气体的作用,CO₂ 是在浓度梯度作用下经膜扩散到液相侧。理论上膜孔可以允许膜一侧被分离的气体分子不需要很高的压力就可以穿透到膜另一侧,主要依靠吸收剂的选择性吸收而达到分离混合气体的目的^[10-11]。其基本原理如图 1 所示(以疏水性多孔膜为例)。该技术实现气体分离的推动力是相间浓度差,其传质过程以菲克定律为基础,可分为以下 3 步:①首先溶质从混合气传递到膜孔表面;②溶质再由膜孔扩散到气液两相界面;③溶质最终与吸收剂反应,吸收至液相主体^[12-13]。

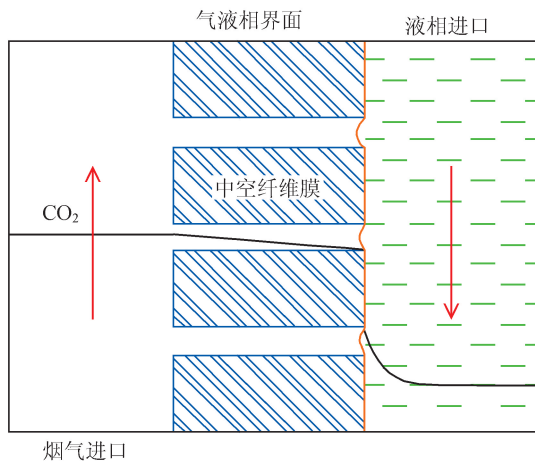


图 1 膜吸收气体基本原理图

中空纤维膜吸收 CO₂ 传质阻力包括气、液、膜三相的阻力之和,根据双膜理论的传质阻力叠加原理^[14],当传质过程达到平衡时,其总传质系数方程式为:

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_M} + \frac{1}{m\beta k_l} \quad (1)$$

式中 $\frac{1}{K_G}$ 为总传质阻力; $\frac{1}{k_g}$ 为气相侧阻力; $\frac{1}{k_M}$ 为膜阻力; $\frac{1}{k_l}$ 为液相侧阻力, m 为相平衡常数, β 为化学增强因子, K_l 为液相传质系数。

表征系统对 CO₂ 的传质能力需要计算传质速率:

$$R = \frac{V_{in} - V_{out}}{0.224A} \quad (2)$$

式中 A 为膜接触器的有效膜面积, V_{in} 、 V_{out} 为气相进出处体积流量, mL/min。

一般考察吸收剂的吸收性能和整个系统的吸收效果主要用 CO₂ 脱除率来衡量。即

$$\eta_{CO_2} = \frac{V_{in} - V_{out}}{V_{in}} \times 100\% \quad (3)$$

2 传质过程影响因素分析

2.1 CO₂ 比例

燃煤烟气中 CO₂ 比例一般介于 10%~20%。杨明芬等^[15]首次运用实际烟气进行吸收研究,当烟气中 CO₂ 浓度增加,传质速率线性增加,并且在较广的 CO₂ 浓度范围内 CO₂ 脱除率保持在 90%以上水平。Atchariyawut 等^[16-17]比较了纯 CO₂ 和含 20% CO₂ 混合气的脱除性能,得知 CO₂ 比例越高引起其流量上升,进而增加了传质过程的驱动力。该现象也在 Boributh 等^[18]、Yan 等^[19]后续的研究工作中得到验证。根据传质双膜理论,CO₂ 比例越高,气相边界层越厚,

大量的 CO_2 在膜孔中扩散受阻,进而减小了总传质系数;而且部分 CO_2 还未与吸收剂完全反应便离开膜接触器, CO_2 脱除率也就随之降低。但是随着 CO_2 体积分数的上升, CO_2 的相间浓度差增大,从而提高了 CO_2 扩散传质速率。

2.2 气相压力及流速

当气相流量升高(气体流速上升)时, CO_2 脱除率降低而传质速率与总传质系数则随之增加。因为气相流量的增加,减薄了膜内壁面的气相边界层,气相传质阻力减小,进而提高了总传质系数和传质速率。但是增大气速虽然改善了传质效果,却大大缩短了气体在中空纤维膜接触器内的停留时间,部分 CO_2 未被吸收液吸收即被带离出膜组件导致 CO_2 出口浓度偏高,影响了 CO_2 脱除效率。气相压力增大,传质过程的推动力增大, CO_2 脱除率和传质通量增大,总传质系数略有下降。由于 CO_2 传质通量大幅增大,液相边界层中 CO_2 处于饱和状态,在试验中受现有试验条件限制,液相流量无法满足吸收要求,故气压增大时, CO_2 总传质系数略有下降。

杨明芬等^[15]考察了室温下不同气速对 MEA(乙醇胺)- CO_2 脱除率和传质速率的影响,当液速一定时,气速从 0.131 7 m/s 开始,每提高 0.1 m/s,脱除率平均下降 18%。同时气速提高使膜柱内烟气的停留时间从 0.617 s 缩短到 0.317 s,因此,脱除率大幅度下跌。Mansourizadeh^[20-21]在研究 CO_2 气速与吸收容量关系的实验中发现,当液速为 0.5 m/s 时,气相阻力随气速逐渐增大, CO_2 吸收容量变小。同时在气相压力变化对吸收性能和操作稳定性的研究中,当气相压力为 1×10^5 Pa 时,吸收效果不明显,在升至 6×10^5 Pa 的过程中,脱除率增加了 50%。Dindore 等^[22]利用聚丙烯中空纤维膜吸收烟气中 CO_2 分析了气相压力对传质效果的影响,在气相压力由 1.7×10^5 Pa 升至 2×10^6 Pa 的过程中, CO_2 的吸收容量和脱除率显著增强。Khaisri 等^[23]、Feron 等^[24]、Razavi 等^[25]后来验证这一结论。

2.3 液相压力及流速

随着液相流量的增大,膜接触器出口 CO_2 浓度减少,脱除率、传质速率和总传质系数都增大。因为在气速和管径一定的条件下,增加流速可加强了膜内流体的扰动状态,吸收剂分布更均匀。这使得液相边界层变薄,减小了液相边界层传质阻力,增加了液相传质系数和在界面的吸收速率,提高了膜接触器的分离性能,

最终降低了尾气中的 CO_2 浓度, CO_2 脱除率也相应增大。但当液相流量提高到一定程度后,脱除率增幅变缓。同时液相侧压力升高对 CO_2 传质速率影响不大,烟气出口中 CO_2 浓度和总传质系数基本维持不变。

Mohebi 等^[26]比较了 0.1 m/s、0.2 m/s 和 0.3 m/s 这 3 种吸收剂流速下其进出口 CO_2 浓度比分别为 0.66、0.72 和 0.77。Boributh 等人^[18]通过比较单、双级膜接触器通入单一与混合吸收剂的两级膜接触器 4 种模型对不同液速下的吸收效果,得知当液速增加时, CO_2 脱除率得到大大提升。LYU Yuexia 等^[27]采用 0.5 mol/L 的 MEA 在聚丙烯中空纤维膜中捕集与 N_2 混合气中的 CO_2 ,在原料气流量恒定的条件下,研究了 8~46 mL/min 范围内液相流量对吸收性能的影响。结果表明,当增大液相流量时, CO_2 脱除率从 46% 上升至 95%,传质速率也由 2.4×10^4 mol/($\text{m}^2 \cdot \text{s}$) 增加到 4.9×10^4 mol/($\text{m}^2 \cdot \text{s}$)。YAN Shuiping 等^[19]研究了 PG(甘氨酸钾)、MEA 和 MDEA(甲基二乙醇胺)这 3 种吸收剂对 CO_2 的脱除性能,发现当液速由 0.025 m/s 上升至 0.1 m/s 时,传质效率也逐渐增大。Atchariyawut 等^[16]、Scholes 等^[28]、Yeon 等^[29]、Rajabzadeh 等^[30]也在研究中得出了类似的研究现象和结果。

3 工艺因素

3.1 膜结构

中空纤维膜按膜孔径大小可分为多孔膜和无孔膜。根据其结构特性可分为对称膜、非对称膜和复合膜 3 种形式。多孔膜和经过改性的亲水或疏水性多孔膜广泛应用于膜吸收过程,这类过程吸收特性取决于分离组分在两相中的分离系数,膜只起到提供传质界面的作用。复合膜由于可对起分离作用的表皮层和支撑层分别进行材料和结构的优化,可获得性能优良的分离膜,并得到国内外广泛应用。Chen 等^[31]采用非对称热聚四氟乙烯膜化学吸收 CO_2 ,研究发现非对称式比对称式有更好的脱除效果。同时当加热膜材料可使膜传质系数增强,减弱了膜的润湿性,更持久耐用。

在中空纤维膜根数与直径一定的条件下,纤维膜长度的增加使膜表面积增大,进而增加了 CO_2 在液相中的停留时间,有利于充分吸收反应。但膜柱过长将导致吸收液趋于饱和,使气液传质推动力减小、传质效率下降。Boributh 等^[32]也在 0.25 m、0.5 m 和 0.7 m 这 3 种膜柱长度的试验对比中,得出应用 0.7 m 膜柱长度的 CO_2 脱除率比前两种分别提高了 15.27% 和 3.58%。

3.2 膜材料

膜材质主要为有机聚合物膜、无机膜、有机无机复合膜 3 种。其中被广泛采用的膜材料为聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚砜(PS)、聚醚砜(PES)、聚偏二氟乙烯(PVDF)等^[33-34]。目前采用的各种膜材料均为疏水性膜材料,这样吸收过程中气相充满中空纤维膜孔,比亲水性膜材料拥有更大的接触面积。中空纤维膜组件采用的膜材料不尽相同,其中聚丙烯膜由于材质价格便宜,在工业上得到大规模应用。而聚四氟乙烯膜则展现了良好的力学性能和自润滑性质,耐高低温,抗化学腐蚀,优于其他膜材料。

CHENG Lihua 等^[13]采用碳酸酐酶中空纤维膜接触器脱除封闭空间内的 CO₂,发现该复合膜兼备了醋酸纤维膜(CA)与聚乙烯膜的优点,不仅提高了 CO₂ 的脱除率,同时将进料气中 CO₂ 含量从 0.52% 降至 0.09% 以下。Rahbari-Sisakht 等^[35-37]相继在利用改性前后的聚砜与聚偏氟乙烯中空纤维膜接触器物理与化学吸收 CO₂ 中对比发现,在加入等量的丙三醇条件下,进行表面改性的膜接触器体现了更高的临界水入口压力和 CO₂ 吸收效率。Khaisri 等^[23]利用聚丙烯、聚四氟乙烯和聚偏二氟乙烯三种膜材料与 MEA 溶液分别进行吸收混合气中 CO₂ 对比发现,它们的稳定性顺序为 PTFE>PVDF>PP,并且聚四氟乙烯膜在 60 h 长时间运行下,仍保持较好的吸收性能。而 Mansourizadeh 等^[38]也发现在同一液速下,聚偏二氟乙烯膜吸收 CO₂ 容量比商业聚四氟乙烯高出 68%。Constantinou 等^[39]也对比了氮化硅无机膜与聚四氟乙烯有机膜的 CO₂ 分离性能。

3.3 膜接触器联接形式

膜接触器联接形式一般分为单根、串联与并联 3 种。Boributh 等^[18]在膜组件布置情况对气液接触过程 CO₂ 吸收性能影响的模型研究中,对比了单根、串联和并联 3 种模型的吸收效果,发现串联形式有最优的吸收性能。张卫风等^[40]发现串、并联的方式由于增加了接触面积,故比单根膜组件吸收效果更好。同时串联方式因为增加了吸收行程,增大了气液反应时间,具有较高的脱除率。

3.4 气液流程及流动方式

气液两相在膜接触器内的流动,一般可分为吸收剂流经膜内,烟气流经膜外和烟气流经膜内,吸收剂流经膜外两种形式。为了解气液两相流程对 CO₂ 分离效果的影响,陈炜等^[41]用聚丙烯中空纤维微孔膜从 CO₂/N₂ 混合气中分离 CO₂,试验表明管程的脱除率比壳流程高出 20%~40%。根据膜内外气液两相流

动方式的不同,可分错流、逆流和并流 3 种方式。Demontigny 等^[42]也在试验中验证了这一结果,在相同试验条件下,逆流比并流传质效率提高了 20%。同时发现吸收液管程流动吸收性能优于壳程流动,与 Rajabzadeh^[43]的研究结果相同。所以目前大多数研究采用液相走管程与逆流流动方式,具有高效的吸收效率与传质性能。但由于壳流程中烟气中含有颗粒粉尘等杂质容易堵塞膜孔,且不易清洗,故一般较少采用。

3.5 吸收剂

膜吸收中采用的吸收剂由水、强碱溶液、无机盐溶液类发展到传统的醇胺溶液,再到含有添加剂或者几种溶液的混合吸收剂。选择吸收剂应该考虑其吸收容量、溶解度、再生能力以及再生能耗等因素;另外考虑吸收剂的黏度、挥发性和表面张力等物性参数,以及对膜材料的润湿性、良好的热稳定性等,这些都是影响膜吸收过程传热、传质和反应等的重要因素。

Kumar 等^[44]和 Ma'mun 等^[45]采用了牛磺酸钾(PT)和甘氨酸钠(SG)两种溶液吸收 CO₂。曹义鸣等^[46]用中空纤维致密膜吸收 CO₂ 比较吸收剂的脱除率时发现分离效率顺序为 NaOH>MEA>DEA>TEA>H₂O,其中用 NaOH 作为吸收剂时,其吸收效果与自然渗透接近。赖春芳等^[47]运用疏水性聚偏氟乙烯中空纤维膜分离模拟烟气中的 CO₂ 时,考察了不同吸收剂分离性能为 NaOH>GLY(氨基酸钾)>H₂O,且分离效率随吸收液浓度和流动速率提高而增大,随气体流动速率和 CO₂ 浓度增大而减小。Al-marzouqi 等^[48]在大量膜吸收混合气体中 CO₂ 的试验研究中,先后发现部分吸收剂的分离效率顺序分别为 TEPA>TETA>DETA>EDA>MEA>DEA>MDEA。Demontigny 等^[42]和 Jamal 等^[49]都曾报道过 3 种吸收剂的分离效率大小顺序为 MEA>AMP>DEA。张卫风等^[40,50-51]对模拟烟气的试验研究结果表明,吸收效果为 NaOH>MEA>DEA>TEA。同时为减少试验所需能耗,要求吸收剂高效循环利用,在试验中发现解吸效果为 GLY<MEA<MDEA,此外 GLY 解吸最困难,MDEA 吸收容量大,解吸效果最好。Yang 等^[52]在利用醇胺溶液吸收与解吸 CO₂ 研究中,亦发现解吸效率为 MEA<MMEA<MDEA,晏水平^[53]在单一吸收剂吸收 CO₂ 再生性能研究中,发现吸收剂再生排序为 TEA≈MDEA>AMP>DEA>DIPA>PG>PZ>MEA。杜敏等^[54-57]率先引用 pH 值摆动法对醇胺溶液吸收与解吸 CO₂ 的反应机理进

行了研究(图 2)。实验表明在相同的试验条件下, MEA 吸收速率最高, MDEA 解吸速率最高, 发现采用混合胺溶液吸收与解吸特性介于单胺之间。

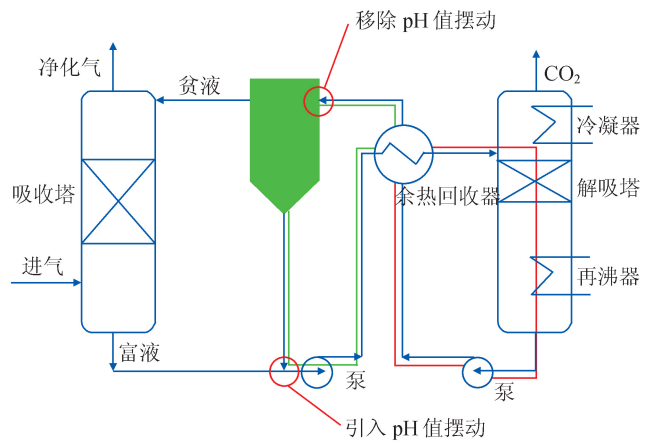


图 2 引入 pH 值摆动法的吸收—解吸 CO₂ 系统流程图

表 1 为常见的膜吸收法中 CO₂ 吸收剂的吸收与解吸性能。其中 CO₂ 吸收性能排序为 NaOH>GLY>MEA>DEA>DIPA>AMP>TEA>MDEA>H₂O;CO₂ 再生性能排序为 TEA≈MDEA>DEA>AMP>DIPA>MEA>NaOH。

此外,由于单一吸收剂不能完全满足高再生性能与高吸收速率,研究者在混合吸收剂的探索中取得了较大进展。常用的活化添加剂有醇胺、烯胺以及脂肪胺等。Wongrong 等^[58]发现在 MEA 中添加甘氨酸钠溶液吸收效果有较大改善。Chen 等^[59]考察了 6 种不同配比的 MEA/MDEA 和 PG/MDEA 混合液,发现当 MDEA 在混合液中比例为 3 : 2 时,脱除效率可达 99%,并且反应更持久。杨波等^[60]在氨基酸钾中

加入活化剂哌嗪(PZ)后,捕集浓度为 15%的 CO₂ 模拟烟气,CO₂ 脱除率得到不断提升。晏水平^[53]通过大量实验研究了不同配比混合吸收剂的吸收与再生性能,发现在三级胺溶液中添加中等含量活化剂时性能最佳。表 2 总结了部分国内外学者进行膜吸收试验的条件及参数。综上所述, MEA/TEA、PZ/TEA、MEA/MDEA、PZ/ MDEA、MEA/AMP、PZ/AMP 和 PZ/DEA 等混合吸收剂体现了良好的综合性能。因此,采用具有高 CO₂ 吸收和再生性能的吸收剂组成的混合吸收剂理论上能获得较好的 CO₂ 吸收与再生综合性能。所以,在规模化应用中,应当根据实际情况进行适当调整,确定最优的活化剂种类与浓度,达到最佳吸收效果,找到一种高效吸收与再生的吸收剂。

为研究不同来源原料气下膜吸收法的吸收与解吸特性,比较传统与非传统再生方法的差异,改善当前解吸能耗大、能源浪费等问题,笔者提出一种采用中空纤维膜接触器分离烟气中 CO₂ 的方法及系统(图 3),试验流程主要包括烟气冷凝、膜吸收以及 CO₂ 解吸再生 3 大部分。燃煤尾气经烟气冷凝器降温后,送入中空纤维膜接触器 1,与吸收剂充分反应,其中 CO₂ 被吸收,吸收富液经过加热器,在中空纤维膜接触器 2 中减压再生或气液分离器中分离出 CO₂,最后通过真空泵调节真空度,收集高浓度 CO₂ 气体。而再生后的吸收贫液则经过冷凝器降温返回吸收液箱,进行连续循环流动试验。同时此方法也可以采用模拟烟气进行试验,与实际烟气对比研究。该系统首次对煤、天然气、生物质产气锅炉实际烟气进行排放处理,同时也可对周期性循环进行单根、串联与并联膜组件吸收试验,对比CO₂传统与非传统再生试验,研究水蒸气、N₂等不

表 1 膜吸收法常用吸收剂比较表

吸收剂种类	优 点	缺 点
强碱(NaOH、KOH 等)	脱除效果好,吸收快,高吸收容量	成本高,溶剂无法再生
氨基酸钾(GLY)	吸收快,高吸收容量,脱除效果好,不易润湿膜孔	再生比醇胺溶液困难
乙醇胺(MEA)	吸收快,成本低,对碳氢化合物吸收极少	低吸收容量,较具腐蚀性,热容量高,解吸能耗高
二乙醇胺(DEA) 二异丙醇胺(DIPA)	吸收快,热容量低	有一定腐蚀性,低吸收容量
空间位阻胺(AMP)	吸收快,高吸收容量,汽提特性好	热容量高,解吸能耗高
三乙醇胺(TEA) 甲基二乙醇胺(MDEA)	高吸收容量,热容量低,腐蚀性小,汽提特性好,易再生	吸收速率慢

表 2 不同条件下的膜吸收试验表

研究者	吸收剂	烟气组分	膜材质
Chen 等 ^[31,61]	AMP/EA/PZ	1%~9.5%CO ₂ ,90.5%~99%N ₂	PTFE
Lin 等 ^[62]	AMP/PZ,MDEA/PZ	1%~15%CO ₂ ,85%~99%N ₂	PVDF、PP
吕月霞等 ^[27]	去离子水、MDEA、MEA	40%CO ₂ ,60%N ₂	PP
Al-marzouqi、Faiz 等 ^[43,48,63-71]	K ₂ CO ₃	5%CO ₂ ,5%H ₂ S,90%CH ₄	PP
	MEA、NaOH	10%CO ₂ ,90%CH ₄	PVDE、PP
	MEA	10%CO ₂ ,10%H ₂ S,19%CH ₄	PVDF、PP
	去离子水、DEA、MEA、NaOH、DETA	5%CO ₂ ,2%H ₂ S,93%CH ₄	PTFE、PS
	MEA	纯 CO ₂	PVDF、PTFE
	H ₂ O、DEA、MEA、NaOH、TETA	9.5%CO ₂ ,90.5%CH ₄	PTFE
	DEA、DETA、EDA、MEA、TEPA、TETA	10%CO ₂ ,90%CH ₄	PP、SR
Khaisri、Demontigny 等 ^[23,42,72-7,4]	MEA	纯 CO ₂	PTFEAMP、MEA
曹义鸣等 ^[46,75-76]	AMP、MEA	PTFE、PP、PVDF	
	DEA、MEA、NaOH、TEA	PS、SR	
	海水、淡水	PI	

注：PI 为聚酰亚胺；SR 为硅橡胶

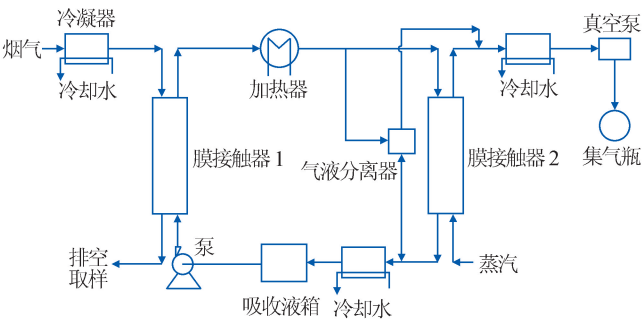


图 3 中空纤维膜吸收烟气中 CO₂ 的流程图

同吹扫气氛下的 CO₂ 回收特性以及考察真空度变化对 CO₂ 纯度的影响^[77]。

4 结论和展望

近些年来，全球日益变暖，全球减碳工作刻不容缓，膜分离吸收 CO₂ 的研究工作受到越来越多的关注。膜吸收技术由于在操作、成本和能耗等方面的一系列优势，虽然在电厂烟气减碳排放工作中具有良好的应用前景，如应用到脱除 SO₂、H₂S、NH₃ 等酸性气体以及燃煤、天然气和生物质等电厂尾部烟气处理工作中，但是距离大规模的商业化应用还存在许多经济问题与技术难点亟待解决。所以，未来膜吸收技术将主要解决以下 4 个方面的问题。

1)烟气来源方面。目前膜吸收 CO₂ 的试验研究主要采用模拟气体为主，仅少量学者用实际烟气进行研究。但是在电厂运行过程中尾部烟气可能存在诸如 CH₄、SO₂、H₂S 等杂质气体以及固体粉尘颗粒，对试

验结果造成负面影响，所以需要考虑干扰因素的影响，更为符合电厂烟气的实际状况。

2)吸收剂与膜材料选择方面。吸收剂应具备良好的分离与再生性能、成本低等优点，着力加强减少吸收剂在解吸时能耗的研究，进而降低运行成本。同时进一步开发耐高温、耐腐蚀、易清洗、抗污染的膜材料，也可从无机膜、金属膜中寻找突破，研制出疏水性强、稳定性高、薄层化的新型膜，同时提高膜的选择性和渗透性仍将是工作的重点。

3)膜吸收经济性评估方面。当前还缺乏对膜吸收过程周详的经济性评估和分析，需要对国内各地实际燃煤电厂烟气脱碳系统进行深入考察，寻求不同煤种以及电厂规模对吸收效果的影响，得到最优的工艺流程和最佳的性能参数。

4)膜吸收过程模拟优化方面。由于膜材料与膜结构以及吸收剂的差异，应不断优化膜吸收过程的扩散传质模型，同时加强 CO₂ 与新型吸收剂等反应动力学以及热力学研究，选取最优的参数与条件，提高脱除效率。

参 考 文 献

[1] LUIS P, VAN GERVEN T, VAN DER BRUGGEN B.Recent developments in membrane-based technologies for CO₂ capture[J].Progress in Energy and Combustion Science,2012,38(3):419-448.

[2] International Energy Agency(IEA).World energy outlook 2007;China and India insights[R].Paris:IEA,2007.

[3] PENMAN J, KRUGER D, GALBALLY I E, et al.Good practice guidance and uncertainty management in national

- greenhouse gas inventories[R]. Kanagawa, Japan: Intergovernmental Panel on Climate Change, 2000.
- [4] 韩永嘉, 王树立, 张鹏宇, 等. CO₂ 分离捕集技术的现状与进展[J]. 天然气工业, 2009, 29(12): 79-82.
- HAN Yongjia, WANG Shuli, ZHANG Pengyu, et al. Current status and advances in CO₂ separation and capture technology[J]. Natural Gas Industry, 2009, 29(12): 79-82.
- [5] RAO A B, RUBIN E S. A technical, economic, and environmental assessment of amine-based CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(20): 4467-4475.
- [6] GABELMAN A, HUANG S T. Hollow fiber membrane contactors[J]. Journal of Membrane Science, 1999, 159(1/2): 61-106.
- [7] KALDIS S P, SKODRAS G, SAKELLAROPOULOS G P. Energy and capital cost analysis of CO₂ capture in coal IGCC processes via gas separation membranes[J]. Fuel Processing Technology, 2004, 85(5): 337-346.
- [8] MEDINA-GONZALEZ Y, LASSEUGUETTE E, ROUCH J C, et al. Improving PVDF hollow fiber membranes for CO₂ gas capture[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 47(11): 1596-1605.
- [9] HE X, HGG M B. Hollow fiber carbon membranes: Investigations for CO₂ capture[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 378(1/2): 1-9.
- [10] LI Jingliang, CHEN Binghung. Review of CO₂ absorption using chemical solvents in hollow fiber membrane contactors[J]. Separation and Purification Technology, 2005, 41(2): 109-122.
- [11] WANG L, ZHANG Z, ZHAO B, et al. Effect of long-term operation on the performance of polypropylene and polyvinylidene fluoride membrane contactors for CO₂ absorption[J]. Separation and Purification Technology, 2013, 116: 300-306.
- [12] BOUCIF N, FAVRE E, ROIZARD D. CO₂ capture in HFMM contactor with typical amine solutions: A numerical analysis[J]. Chemical Engineering Science, 2008, 63(22): 5375-5385.
- [13] CHENG Lihua, ZHANG Lin, CHEN Huanlin, et al. Hollow fiber contained hydrogel-CA membrane contactor for carbon dioxide removal from the enclosed spaces[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 324(1/2): 33-43.
- [14] ATCHARIYAWUT S, FENG C, WANG R, et al. Effect of membrane structure on mass-transfer in the membrane gas-liquid contacting process using microporous PVDF hollow fibers[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 285(1/2): 272-281.
- [15] 杨明芬, 方梦祥, 张卫风, 等. 膜吸收法脱除电厂模拟烟气中的 CO₂ [J]. 环境科学, 2005, 26(4): 24-29.
- YANG Mingfen, FANG Mengxiang, ZHANG Weifeng, et al. Removal of CO₂ from simulated flue gas of power plants by membrane-based gas absorption processes[J]. Environmental Science, 2005, 26(4): 24-29.
- [16] ATCHARIYAWUT S, JIRARATANANON R, WANG R. Separation of CO₂ from CH₄ by using gas-liquid membrane contacting process[J]. Journal of Membrane Science, 2007, 304(1/2): 163-172.
- [17] ATCHARIYAWUT S, JIRARATANANON R, WANG R. Mass transfer study and modeling of gas-liquid membrane contacting process by multistage cascade model for CO₂ absorption[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 63(1): 15-22.
- [18] BORIBUTH S, ASSABUMRUNGRAT S, LAOSIRIPOJANA N, et al. Effect of membrane module arrangement of gas-liquid membrane contacting process on CO₂ absorption performance: A modeling study[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 372(1/2): 75-86.
- [19] YAN Shuiping, FANG Mengxiang, ZHANG Weifeng, et al. Experimental study on the separation of CO₂ from flue gas using hollow fiber membrane contactors without wetting[J]. Fuel Processing Technology, 2007, 88(5): 501-511.
- [20] MANSOURIZADEH A. Experimental study of CO₂ absorption/stripping via PVDF hollow fiber membrane contactor[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2012, 90(4): 555-562.
- [21] MANSOURIZADEH A, ISMAIL A F, MATSUURA T. Effect of operating conditions on the physical and chemical CO₂ absorption through the PVDF hollow fiber membrane contactor[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 353(1/2): 192-200.
- [22] DINDORE V Y, BRILMAN D W F, FERON P H M, et al. CO₂ absorption at elevated pressures using a hollow fiber membrane contactor[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 235(1/2): 99-109.
- [23] KHAISRI S, DEMONTIGNY D, TONTIWACHWUTHIKUL P, et al. Comparing membrane resistance and absorption performance of three different membranes in a gas absorption membrane contactor[J]. Separation and Purification Technology, 2009, 65(3): 290-297.
- [24] FERON P H M, JANSEN A E. CO₂ separation with polyolefin membrane contactors and dedicated absorption liquids: Performances and prospects[J]. Separation and Purification Technology, 2002, 27(3): 231-242.
- [25] RAZAVI S M R, RAZAVI S M J, MIRI T, et al. CFD simulation of CO₂ capture from gas mixtures in nanoporous membranes by solution of 2-amino-2-methyl-1-propanol and piperazine[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013, 15(7): 142-149.
- [26] MOHEBI S, MOUSAVI S M, KIANI S. Modeling and simulation of sour gas membrane-absorption system: Influence of operational parameters on species removal[J].

- Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2009, 1 (6):195-204.
- [27] LYU Yuexia, YU Xinhai, TU Shantung, et al. Experimental studies on simultaneous removal of CO₂ and SO₂ in a polypropylene hollow fiber membrane contactor[J]. Applied Energy, 2012, 97(11):283-288.
- [28] SCHOLE S A, SIMIONI M, QADER A, et al. Membrane gas-solvent contactor trials of CO₂ absorption from syngas[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 195-196 (7):188-197.
- [29] YEON S H, LEE K S, SEA B, et al. Application of pilot-scale membrane contactor hybrid system for removal of carbon dioxide from flue gas[J]. Journal of Membrane Science, 2005, 257(1/2):156-160.
- [30] RAJABZADEH S, TERAMOTO M, AL-MARZOUQI M H, et al. Experimental and theoretical study on propylene absorption by using PVDF hollow fiber membrane contactors with various membrane structures[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 346(1):86-97.
- [31] CHEN S C, LIN S H, CHIEN R D, et al. Chemical absorption of carbon dioxide with asymmetrically heated polytetrafluoroethylene membranes[J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(4):1083-1090.
- [32] BORIBUTH S, ASSABUMRUNGRAT S, LAOSIRIPONJANA N, et al. A modeling study on the effects of membrane characteristics and operating parameters on physical absorption of CO₂ by hollow fiber membrane contactor[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 380(1/2):21-33.
- [33] ZHANG Lizhi, HUANG Simin, CHI Junhui, et al. Conjugate heat and mass transfer in a hollow fiber membrane module for liquid desiccant air dehumidification: A free surface model approach[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2012, 55(13/14):3789-3799.
- [34] ZHANG Yuan, WANG Rong. Gas-liquid membrane contactors for acid gas removal: Recent advances and future challenges[J]. Current Opinion in Chemical Engineering, 2013, 2(2):255-262.
- [35] RAHBARI-SISAKHT M, ISMAIL A F, MATSUURA T. Development of asymmetric polysulfone hollow fiber membrane contactor for CO₂ absorption[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 86(2):215-220.
- [36] RAHBARI-SISAKHT M, ISMAIL A F, MATSUURA T. Effect of bore fluid composition on structure and performance of asymmetric polysulfone hollow fiber membrane contactor for CO₂ absorption[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 88(3):99-106.
- [37] RAHBARI-SISAKHT M, ISMAIL A F, RANA D, et al. Carbon dioxide stripping from diethanolamine solution through porous surface modified PVDF hollow fiber membrane contactor[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 427:270-275.
- [38] MANSOURIZADEH A, ISMAIL A F. A developed asymmetric PVDF hollow fiber membrane structure for CO₂ absorption[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2011, 5(2):374-380.
- [39] CONSTANTINOU A, BARRASS S, PRONK F, et al. CO₂ absorption in a high efficiency silicon nitride mesh contactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 207-208:766-771.
- [40] 张卫风. 中空纤维膜接触器分离燃煤烟气中二氧化碳的试验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- ZHANG Weifeng. Experimental study on separation carbon dioxide from flue gases using hollow fiber membrane contactor[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006.
- [41] 陈炜, 朱宝库, 王建黎, 等. 中空纤维膜接触器分离 CO₂/N₂ 混合气体的研究[J]. 膜科学与技术, 2004, 24(1):32-37.
- CHEN Wei, ZHU Baoku, WANG Jianli, et al. Study on hollow fiber membrane contactor for the separation of carbon dioxide from carbon dioxide-nitrogen mixture[J]. Membrane Science and Technology, 2004, 24(1):32-37.
- [42] DEMONTIGNY D, TONTIWACHWUTHIKUL P, CHAKMA A. Using polypropylene and polytetrafluoroethylene membranes in a membrane contactor for CO₂ absorption[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 277(1/2):99-107.
- [43] RAJABZADEH S, YOSHIMOTO S, TERAMOTO M, et al. CO₂ absorption by using PVDF hollow fiber membrane contactors with various membrane structures[J]. Separation and Purification Technology, 2009, 69(2):210-220.
- [44] KUMAR P S, HOGENDOORN J A, FERON P H M, et al. New absorption liquids for the removal of CO₂ from dilute gas streams using membrane contactors[J]. Chemical Engineering Science, 2002, 57(9):1639-1651.
- [45] MA' MUN S, SVENDSEN H F, HOFF K A, et al. Selection of new absorbents for carbon dioxide capture[J]. Energy Conversion and Management, 2007, 48(1):251-258.
- [46] 孙承贵, 曹义鸣, 左莉, 等. 中空纤维致密膜基吸收 CO₂ 传质过程[J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(11):2097-2102.
- SUN Chenggui, CAO Yiming, ZUO Li, et al. Mass transfer mechanism of CO₂ absorption through a non-porous hollow fiber contactor[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2005, 26(11):2097-2102.
- [47] 赖春芳, 杨波, 张国亮, 等. PVDF 中空纤维膜吸收器捕获烟气 CO₂ 的工艺技术[J]. 化工学报, 2012, 63(2):500-507.
- LAI Chunfang, YANG Bo, ZHANG Guoliang, et al. Factors influencing CO₂ capture by PVDF membrane contactor[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2012, 63(2):500-507.
- [48] AL-MARZOUQI M H, MARZOUK S A M, EL-NAAS

- M H, et al. CO₂ removal from CO₂-CH₄ gas mixture using different solvents and hollow fiber membranes[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2009, 48(7): 3600-3605.
- [49] JAMAL A, MEISEN A, LIM C J. Kinetics of carbon dioxide absorption and desorption in aqueous alkanolamine solutions using a novel hemispherical contactor-II: Experimental results and parameter estimation[J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(19): 6590-6603.
- [50] 张卫风, 方梦祥, 晏水平, 等. 不同中空纤维膜接触器分离烟气中 CO₂ 的性能比较[J]. 动力工程, 2007, 27(4): 606-610.
- ZHANG Weifeng, FANG Mengxiang, YAN Shuiping, et al. Comparison of dissociation performance of CO₂ from flue gas by hollow fiber membrane contactors[J]. Journal of Power Engineering, 2007, 27(4): 606-610.
- [51] 袁文峰, 张卫风, 王树源, 等. 微孔型膜接触器分离模拟烟气中二氧化碳的研究[J]. 能源工程, 2004(4): 9-12.
- YUAN Wenfeng, ZHANG Weifeng, WANG Shuyuan, et al. CO₂ separation from flue gases by polypropylene hollow fiber membrane contactor[J]. Energy Engineering, 2004(4): 9-12.
- [52] YANG Q, BOWN M, ALI A, et al. A carbon-13 NMR study of carbon dioxide absorption and desorption with aqueous amine solutions[J]. Energy Procedia, 2009, 1(1): 955-962.
- [53] 晏水平. 膜吸收和化学吸收分离 CO₂ 特性的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2009.
- YAN Shuiping. Study on CO₂ separation characteristic by using membrane gas absorption and chemical absorption technology[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2009.
- [54] FENG Bo, DU Min, DENNIS T J, et al. Reduction of energy requirement of CO₂ desorption by adding acid into CO₂-loaded solvent[J]. Energy & Fuels, 2010, 24(1): 213-219.
- [55] 杜敏, 张力, 冯波. pH 值调节剂对 CO₂ 吸收富液解吸能耗的影响[J]. 重庆大学学报, 2010, 33(8): 123-129.
- DU Min, ZHANG Li, FENG Bo. Effect of pH controlling method on energy consumption of CO₂ desorption from rich-solvent[J]. Journal of Chongqing University, 2010, 33(8): 123-129.
- [56] 杜敏, 张力, 冯波. 己二酸对 MEA 吸收-解吸 CO₂ 过程的影响[J]. 化工学报, 2011, 62(2): 412-419.
- DU Min, ZHANG Li, FENG Bo. Effect of adipic acid on absorption and desorption of CO₂ with MEA solution[J]. Chemical Industry and Engineering (China), 2011, 62(2): 412-419.
- [57] 杜敏. 醇胺吸收-解吸 CO₂ 过程的优化及 pH 值摆动法的应用[D]. 重庆: 重庆大学, 2010.
- DU Min. Optimization the process of CO₂ absorption-desorption with alkanolamine and application of pH swing method[D]. Chongqing: Chongqing University, 2010.
- [58] RONGWONG W, JIRARATANANON R, ATCHARIYAWUT S. Experimental study on membrane wetting in gas-liquid membrane contacting process for CO₂ absorption by single and mixed absorbents[J]. Separation and Purification Technology, 2009, 69(1): 118-125.
- [59] CHEN R, CUI L X. Experimental study on the separation of CO₂ flue gas using hollow fiber membrane contactors with mixed absorbents[J]. Advanced Materials Research, 2012, 573-574(18): 18-22.
- [60] 杨波, 张国亮, 赖春芳, 等. 新型膜吸收技术及其在电厂烟气 CO₂ 脱除中的应用[J]. 热力发电, 2012, 41(8): 107-110.
- YANG Bo, ZHANG Guoliang, LAI Chunfang, et al. New type membrane absorption technology and its application in CO₂ removal in power plants[J]. Thermal Power Generation, 2012, 41(8): 107-110.
- [61] CHEN S C, LIN S H, CHIEN R D, et al. Effects of shape, porosity, and operating parameters on carbon dioxide recovery in polytetrafluoroethylene membranes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1/3): 692-700.
- [62] LIN S H, HSIEH C F, LI M H, et al. Determination of mass transfer resistance during absorption of carbon dioxide by mixed absorbents in PVDF and PP membrane contactor[J]. Desalination, 2009, 249(2): 647-653.
- [63] FAIZ R, AL-MARZOUQI M. Insights on natural gas purification: Simultaneous absorption of CO₂ and H₂S using membrane contactors [J]. Separation and Purification Technology, 2011, 76(3): 351-361.
- [64] AL-MARZOUQI M, EL-NAAS M, MARZOUK S, et al. Modeling of chemical absorption of CO₂ in membrane contactors[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 62(3): 499-506.
- [65] FAIZ R, EL-NAAS M H, AL-MARZOUQI M. Significance of gas velocity change during the transport of CO₂ through hollow fiber membrane contactors[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 168(2): 593-603.
- [66] GHASEM N, AL-MARZOUQI M, RAHIM N A. Modeling of CO₂ absorption in a membrane contactor considering solvent evaporation [J]. Separation and Purification Technology, 2013, 110: 1-10.
- [67] FAIZ R, AL-MARZOUQI M. Mathematical modeling for the simultaneous absorption of CO₂ and H₂S using MEA in hollow fiber membrane contactors[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 342(1/2): 269-278.
- [68] MARZOUK S A M, AL-MARZOUQI M H, TERAMOTO M, et al. Simultaneous removal of CO₂ and H₂S from pressurized CO₂-H₂S-CH₄ gas mixture using hollow fiber membrane contactors [J]. Separation and Purification Technology, 2012, 86: 88-97.
- [69] HEDAYAT M, SOLTANIEH M, MOUSAVI S A. Sim-

- ultaneous separation of H_2S and CO_2 from natural gas by hollow fiber membrane contactor using mixture of alkanolamines[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 377(1/2): 191-197.
- [70] RAJABZADEH S, YOSHIMOTO S, TERAMOTO M, et al. Effect of membrane structure on gas absorption performance and long-term stability of membrane contactors[J]. Separation and Purification Technology, 2013, 108: 65-73.
- [71] MARZOUK S A M, AL-MARZOUQI M H, EL-NAAS M H, et al. Removal of carbon dioxide from pressurized CO_2 - CH_4 gas mixture using hollow fiber membrane contactors[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 351(1/2): 21-27.
- [72] KHAISRI S, DEMONTIGNY D, TONTIWACHWUTHIKUL P, et al. CO_2 stripping from monoethanolamine using a membrane contactor[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 376(1/2): 110-118.
- [73] KHAISRI S, DEMONTIGNY D, TONTIWACHWUTHIKUL P, et al. Membrane contacting process for CO_2 desorption[J]. Energy Procedia, 2011, 4: 688-692.
- [74] KHAISRI S, DEMONTIGNY D, TONTIWACHWUTHIKUL P, et al. A mathematical model for gas absorption membrane contactors that studies the effect of partially wetted membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 347(1/2): 228-239.
- [75] 孙承贵, 曹义鸣, 介兴明, 等. 中空纤维致密膜基吸收 CO_2 传质机理分析[J]. 高校化学工程学报, 2007, 21(4): 556-562.
- SUN Chenggui, CAO Yiming, JIE Xingming, et al. Mass transfer mechanism of CO_2 absorption through a non-porous hollow fiber contactor[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2007, 21(4): 556-562.
- [76] 孙承贵. 中空纤维致密膜基吸收脱除 CO_2 研究[D]. 大连: 中国科学院, 2005.
- SUN Chenggui. Study on non-porous hollow fiber contactors for CO_2 removal[D]. Dalian: Chinese Academy of Sciences, 2005.
- [77] 闫云飞, 张力, 张智恩, 等. 一种中空纤维疏水膜高效脱除烟气中 CO_2 的方法: 中国, 201310029021[P]. 2013-05-29.
- YAN Yunfei, ZHANG Li, ZHANG Zhi'en, et al. A method of hydrophobic hollow fiber membrane high-efficient removal of CO_2 from the flue gas: China, 201310029021[P]. 2013-05-29.

(修改回稿日期 2013-11-01 编辑 何 明)