

# 烟道气中气体分离膜的碳捕集方案选择研究

杨利青

华北电力大学 苏州青宏智能科技有限公司

DOI:10.12238/eep.v6i5.1837

**[摘要]** 在国家的“碳达峰”和“碳中和”的低碳经济发展目标要求下,对于在生产中产生的工业废气进行燃烧,再对烟道废气中的CO<sub>2</sub>快速碳捕捉、碳收集,减少温室气体排放,变得非常重要。本文将对碳捕捉的气体分离膜应用选择加以讨论。

**[关键词]** 气体分离膜; CO<sub>2</sub>捕捉; 工业废气催化燃烧; 碳捕捉设备

中图分类号: S888.74+8 文献标识码: A

## Research on the Selection of Carbon Capture Scheme for Gas Separation Membrane in Flue Gas

Liqing Yang

North China Electric Power University Suzhou Qinghong Intelligent Technology Co., Ltd

**[Abstract]** Under the requirements of the national "carbon peak" and "carbon neutral" low-carbon economic development goals, it has become very important to burn industrial waste gas generated in production, and then quickly capture and collect CO<sub>2</sub> in the flue gas to reduce greenhouse gas emissions. In this paper, the selection of gas separation membranes for carbon capture will be discussed.

**[Key words]** gas separation membrane; CO<sub>2</sub> capture; catalytic combustion of industrial waste gas; carbon capture equipment

在当前的工业制造中,由于燃烧工业有机废气,会产生大量的温室气体,从而导致全球变暖。这种趋势持续下去,将导致生态环境遭到毁灭性的破坏。因此,将CO<sub>2</sub>的排放量减少到允许的水平,选择合适的CO<sub>2</sub>的捕捉技术,实现将工业有机气体充分燃烧后的烟道尾气进行碳捕集,将是最为直接有效的碳减排方式了。

### 1 工业有机废气的形成和危害

在工业制造企业的喷漆涂装工序,高压空气带动的漆液颗粒在喷向并涂装到工件的同时,不可避免的有一些未能附着在工件表面微小的漆膜颗粒与水帘喷淋微小水珠相互溶解在一起,悬浮于空气之中,并且与喷漆过程中的挥发性有机溶剂构成工业有机废气。喷漆产生的有机废气具有较强的挥发性,有机物常温下饱和蒸汽压大于70Pa,常温下沸点在260℃以下<sup>[1]</sup>,在有机废气中,成分大体为含有苯、酯、酮、烷类等VOC,以及少量高分子树脂颗粒,一般含有羟基或羧基,挥发性有机物多达200种。这类有机废气,如果污染工作场所的员工长期少量吸入,将引起慢性中毒,损伤人体中枢神经和肝脏病变、诱发白血病。所以国家职业卫生法规明确要求了确保人员在工作场所接触各类有机废气的浓度必须小于标准限值。

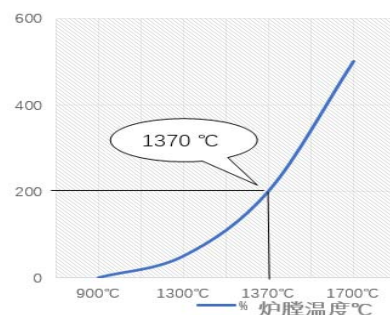
### 2 有机废气的催化燃烧处理

为了避免此类有机废气对工作场所和人员产生危害,目前企业普遍的做法是收集有机废气,对有机废气燃烧作无害化处

理。我司研发的载有铂金的金属有机框架的纳米材料催化剂,具有较强的催化选择性,起燃温度低,耐高温,能控制有机废气燃烧中的含氮化合物的氧化。作为燃烧作为比较典型的气-固相催化反应,在严格控制1370度的催化燃烧无焰氧化反应下,能将有机废气燃烧为温度为250℃-360℃左右CO<sub>2</sub>和水蒸气,同时放出大量热量,产生少量的氮氧化物、或少量的硫化物。(图1)

### 3 CO<sub>2</sub>的捕集

工业有机废气在上述无害化燃烧后,产生的CO<sub>2</sub>温室气体排放,也是需要重点考虑和治理的问题。不少勇于承担社会责任的企业提出碳捕捉需求。而且,碳捕集也具有了实际的商业价值。目前国内的碳交易市场的碳价格已经上涨到80元/吨,未来仍有上涨趋势。



由图表可以看出, 温度对热力型NO<sub>x</sub>的生成影响很大:

0~900°C	NO <sub>x</sub> 几乎不产生
900°C以上	开始产生NO <sub>x</sub> , 此时的NO <sub>x</sub> 产出速度随温度变化不大
1370°C以上	NO <sub>x</sub> 产出速度随温度增加急剧上升
1600°C以上	热力型NO <sub>x</sub> 占NO <sub>x</sub> 生成总量的25%~30%

图 1

CO<sub>2</sub>的碳捕集技术, 有多种方法可供选择。

### 3.1 吸附法/吸收法

是指通过弱范德华力(物理吸附)或强共价键合力(化学吸附)将CO<sub>2</sub>分子选择性地吸收到另一种材料(固体或液体)的表面上, 通过选择特异吸附剂或特定溶剂选择性吸附CO<sub>2</sub>分子, 通过材料或溶剂再生, 释放出CO<sub>2</sub>后, 得以多次循环使用。该方法具有低成本、热和化学稳定性、耐磨性、低热容量、高CO<sub>2</sub>负载能力和高CO<sub>2</sub>选择性等特性。但缺点也是显而易见, 设备庞大, 占地面积大。多次之后再生活性变差, 成本提升。

### 3.2 低温冷凝法

又叫低温蒸馏法, 加压制冷CO<sub>2</sub>, 液化, 并从混合气体中分离出来的方法。而有机废气燃烧后中的CO<sub>2</sub>的含量, 不可能达到低温冷凝法中CO<sub>2</sub>体积分数>50%的要求, 如果废气中的有些气体的沸点如果和CO<sub>2</sub>的沸点接近, 则得不到较为纯净的CO<sub>2</sub>气体, 工艺过程中的能耗高, CO<sub>2</sub>的回收再利用的商业价值意义不大。

### 3.3 催化还原法

即在催化剂的作用下, 加热将废气中的CO<sub>2</sub>还原成可利用的含碳物质。此种方法不适合低浓度的CO<sub>2</sub>回收应用场景, 并且催化剂材料的成本高, 回收能耗也高, 不适合全面推广。

### 3.4 沸石吸附分离法

沸石吸附分离法是吸附法的一种, 也是一种新型的CO<sub>2</sub>捕集的方法。沸石是一种具有微孔的铝硅酸盐矿物, 由于其比表面积高、孔径分布窄、稳定性好等优点, 在工业上被广泛用作吸附剂和催化剂。由于其低成本、高热稳定性、广泛可用性和大规模生产, 沸石也被广泛用作高效的CO<sub>2</sub>捕集器。由于沸石的多孔性材质的亲水性的特点, 但对于干燥的废气分离较多, 对于含有水蒸气的CO<sub>2</sub>湿烟道气的分离, 目前有多方面研究, 如报道称将具有核壳结构的微孔碳沸石复合珠, 在商用沸石13X珠的表面涂覆疏水碳层。碳层源自疏水性氟化物聚合物(聚偏二氟乙烯, PVDF), 厚度仅为4μm。改性后的13X沸石变成疏水性的。但该报道未见用于实际应用<sup>[2]</sup>。

### 3.5 气体分离膜法

气体膜分离膜法是利用气体小分子在压力差推动力的作用下, 利用气体混合物中各组分在气体分离膜中渗透速率的不同而使各组分分离的过程。

气体分离膜是膜发展中最快的一项新技术, 自从20世纪

70-80年代的美国的孟山都公司的气体分离膜商业化开始以来, 气体分离膜在各种气体的分离方面被开始被广泛使用, 而通过气体分离膜来捕捉CO<sub>2</sub>, 也越来越应用于商业场景。通过对膜材料渗透率的选择, 分级过滤, 可以从有机废气中分级分离出比较纯净的CO<sub>2</sub>, 与传统的CO<sub>2</sub>捕捉技术相比, 膜具有操作简单、装置紧凑、能耗低等优点。此外, 与化学吸收法和固体吸附法等技术相比, 不需要进行再生和回收操作, 使用寿命在六年到十年, 从而降低了运行成本和对环境的影响。整套装置的优点是占地面积小。

综上所述, 笔者认为在碳捕捉技术方案的选择中, 气体分离膜的优势决定是最有前途的一项技术选择。

## 4 气体分离膜的选择

气体分离膜有橡胶态聚合物膜、自具微孔聚合物膜(PIM)、混合基质膜(MMM)、热重排聚合物膜(TRM)、碳分子筛膜(CMS), 但CO<sub>2</sub>分子较大, 上述聚合物膜对CO<sub>2</sub>气体分离, 效果不是很好, 由于存在trade-off(折中)效应, 聚合物均质膜往往难以实现较高的渗透性和选择性。

相比以上均质膜, 我们通常向客户推荐的PTFE极细中空纤维气体分离膜, 该膜的价格有竞争力。在350°C烟道气中, 用分离出的CO<sub>2</sub>制备的干冰, 喷射<sup>[3]</sup>到烟道气管道中作循环使用, 能快速冷却烟道气的温度, 节能环保。确保膜的性能稳定, 寿命延长。

另外, 我们也在研制开发界面聚合法制备的纳米多相聚醚酰亚胺气体分离膜, 从商业分析角度讲, 该膜具有结构稳定性好、分离性能高等优点, 未来适用于高通量、高选择性、需要较高要求的热稳定性的气体分离应用场景, 对于有机废气燃烧后产生的CO<sub>2</sub>捕捉具有非常可观的商业前景。

### 4.1 聚四氟乙烯(PTFE)极细中空纤维气体分离膜

下图(图2)基于超细PTFE的中空纤维气体分离膜, 开发的高效碳捕集膜吸收装置。该装置能应用于高效碳捕捉。PTFE中空纤维微孔膜, 是以膜的两侧蒸汽压力差为传质驱动力的膜分离的过程, 可用于CO<sub>2</sub>的捕捉, 纤维膜微孔径在0.02-2 μm, 空隙率在30~50%, 膜装填率30~60%, 胺溶液浓度为30%。最终CO<sub>2</sub>纯度大于99%。该设备的膜接触系统可达1000-2500m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>或更高。如果烟道废气的量超出该设备的最高分离能力, 很容易模块化装置放大气体分离的产量。



图 2

### 极细PTFE膜的特点

(1)PTFE疏水材料,耐溶剂,耐酸碱,优异的化学稳定性。(2)孔隙均匀,孔径分布窄,分离效率高。(3)无化学溶出,也能够适用食品/饮料等工业领域。(4)膜组件流体优化设计,避免浓差极化和结垢等不良现象。(5)模块化设计,设备整体安装,减少设备占地,降低设备重量,节省繁琐施工。(6)逐级充分利用热效能,系统能量高效回收,保证系统利用驱动热源,节能环保。(7)采用低温驱动,可多元化利用各种低品位废热。(8)设备全塑料材质,具有良好的耐腐蚀性能,成本低、使用寿命长。

相对于成熟的PTFE膜,未来界面聚合法制备的分子筛气体分离膜会有更大优势。

### 4.2用聚醚酰亚胺(PEI)制备气体分子筛分离膜

聚醚酰亚胺(PEI)是由双酚A二酐与芳香二胺缩聚而成,是可溶性聚醚酰亚胺的一种,1972年由美国的GE公司开始研发,于1982年开始商业销售。聚醚酰亚胺(PEI)其结构内含有醚键环耐热,而醚键给材料带来柔软的特性。主要用于注塑、吹塑、挤塑等热塑性成型加工方式制造的复杂形状制品,也可添加填料、或者各种纤维等来加强。<sup>[4]</sup>

### 4.3界面聚合法制备聚醚酰亚胺气体分子筛分离膜。

聚醚酰亚胺(PEI)具有良好分散性能,用聚醚酰亚胺(PEI)制备气体分子筛分离膜,是一种基于其分子大小和对膜材料亲和力的气体分离膜。制备过程一般如下:

(1)选择具有分散性能的聚醚酰亚胺(PEI),作为多空的支撑结构。(2)将其溶解制成溶液,作为水相溶剂中,这种溶液中通常添加甲苯二胺、间苯二甲酰氯。(3)有机相溶液由均苯三甲酰氯(TMC)为有机体单体组成,通常会使用到4,4'-氧化二苯二酐。(4)将两种高分子材料放置在一起,使它们接触并形成界面。在界面处,由于两种高分子材料互不相容,因此它们不能混合在一起。(5)加热界面,使其发生聚合反应。在这个过程中,两种材料三甲基氯和聚醚酰亚胺二酐在界面处交错聚合成一种新的高分子材料,形成了一层具有特定结构和性能膜。(6)将制备好的膜在高温下进行后续处理,再用水进行冲洗溶剂,冲洗掉未发生反应的单体、最后进行干燥工艺的处理等,以得到最终的气体分离膜。

在制备过程中,由于两相溶剂互不相容,所以反应区域主要是被锁定在两相的界面处,此时的界面聚合反应自下而上发生,从而在多孔支撑体上形成一层很薄的致密层<sup>[5]</sup>。在反应初期,由于界面处的高分子单体的活性较高,反应形成的高分子聚合物会迅速沉淀,覆盖在反应区内。继续反应,氨基和酰氯不断的缩合反应,产生HCl等酸性物质,使得碱性反应环境被减弱,以致反应活性和速度逐步降低。在反应后段,由于高粘度的聚合物生成,反应区内的反应活性进一步降低,内部阻力加大,反应走向中止。这就是聚醚酰亚胺气体分离膜制备中的“自抑制效应”,这个过程大概能得到反应的聚合物厚度控制在0.01-1 $\mu\text{m}$ 左右<sup>[6]</sup>,

这个复合层就是分离选择功能所需要的孔径。通常会控制聚合物的孔径厚度得到分离膜。界面聚合的关键是控制复合膜结构和气体渗透性能,在适当的反应条件下,在界面聚合工艺中控制延长反应时间和提高有机相温度,可以制备出小于0.4nm的微孔,具有优良的气体分离能力。

我们研制小组按照文献,尝试去制备界面法分离膜,取得了一定的成果,下一步需要考虑水蒸气在持续溶胀的影响下,导致结构的加速老化和酸化问题<sup>[7]</sup>。界面聚合法去制备的气体分离膜方法应该是未来的主要研究方向。

## 5 总结

一般来看,PTFE膜在渗透通量和选择性方面较为平衡。而选择性耐温高的气体分离膜,则膜的寿命更长,使用效果也越稳定。按应用场景来看,温度超过250 $^{\circ}\text{C}$ -280 $^{\circ}\text{C}$ 以上选用聚醚酰亚胺较合适,120 $^{\circ}\text{C}$ 以下的烟道废气,最佳选择是PTFE极细中空纤维气体分离膜,结合烟道干冰制备及冷却装置,则节能环保,膜寿命较长(5-8年),运营成本最为经济。

## [参考文献]

[1]黄运.催化燃烧法处理喷漆有机废气的应用探讨[J].清洗世界,2022,38(9):172-174.

[2]Tan Zhao a, Yajun Wei a, Jiawei Wang a, Qiang Wang b, Yanli Chen, Microporous carbon coated zeolite particles for efficient carbon capture from wet flue gas, Separation and Purification Technology Volume 317, <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1383586623006706> 15 July 2023, 123762.

[3]Ana Onofre, Radu Godina, Helena Carvalho, Isabel Catarino, Eco-innovation in the cleaning process: An application of dry ice blasting in automotive painting industry, Journal of Cleaner Production, Volume 272, 1 November 2020, 122987 <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652620330328>.

[4]唐安琪,王玉杰,魏昕,等.界面聚合法制备气体分离膜的研发进展[J].膜科学与技术,2023,43(1):174-180,192.

[5]汤蓓蓓,徐铜文,武培怡.界面聚合法制备复合膜[J].化学进展,2007,19(9):1428-1435.

[6]Liu M, Nothling M, Zhang S, et al. Thin film composite membrane for post combustion carbon capture: Polymers and beyond[J].Prog Polym Sci,2022,126:101504.

[7]He W,Wang Z,Li W,et al.Cyclic tertiary amino group containing fixed carrier membrane for CO<sub>2</sub> separation[J].JMembr Sci,2015,476:171-181.

## 作者简介:

杨利青(1974--),男,汉族,苏州人,学士,研究方向:气体分离膜。