

二氧化碳分离技术在烟气分离中的 发展现状

李小森^{1,2,3}, 鲁涛^{1,2,3}

1. 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640;
2. 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广东 广州 510640;
3. 中国科学院广州天然气水合物研究中心, 广东 广州 510640)

摘要: 针对 CO₂ 的集中排放源, 介绍了各种成熟分离技术在发电厂烟气分离中的应用, 以及新技术的发展现状。成熟分离技术的研究热点是如何降低分离过程的能耗; 有更多的新技术在烟气分离中具有更好的发展前景, 目前多处于实验研究阶段。而最终选择何种技术作为烟气分离的主流方法需要综合考虑, 确定无疑的是能耗指标是重要的参考因素之一。

关键词: 二氧化碳; 温室效应; 分离技术

中图分类号: TQ028

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)04-0025-06

Present development situation of techniques separating carbon dioxide separation techniques infrom flue gas separation

LI Xiao-sen^{1,2,3}, LU Tao^{1,2,3}

1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, CAS, Guangzhou 510640, China;
2. Key Lab of Renewable Energy and Natural Gas Hydrate, CAS, Guangzhou 510640, China;
3. Guangzhou Center for Gas Hydrate Research, CAS, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The application of kinds of mature separation techniques for flue from the power plants and the present development situation of new technique are introduced in this paper. The hot topic of research on mature technique is to reduce the energy consumption during the separation process. Though some new techniques are still at the experimental study stage, they have good prospects for separating CO₂ from flue of power plant. However, it is necessary to consider comprehensively which technique to choose finally as the main method to separate flue, nevertheless the energy consumption rate as an important factor for reference is beyond dispute.

Key words: CO₂; greenhouse effect; separation technique

温室效应的严重性迫使越来越多的国家和国际机构表示出对 CO₂ 排放问题的关切。我国在 CO₂ 排放方面正面临着日益增加的巨大压力, 预计 2030 年前后 CO₂ 排放问题有可能成为制约我国经济增长最主要的约束之一^[1]。

CO₂ 排放问题的最终解决需要依靠技术创新。除调整能源结构, 重点开发低碳无碳能源(生物质能、核能、太阳能、风能等)与提高能源利用效率外, 当前控制 CO₂ 排放的主要对策是积极发展 CO₂ 的分离捕捉封存技术。从技术角度来看, 对于多而散的 CO₂ 排放源, 通常难以用单一的方法分离回收。但一些工业部门的 CO₂ 来源固定且排放量大, 例如发电厂所排放的 CO₂ 量占 CO₂ 总排放量的 30% 左右,

可以采取技术手段加以分离后封存, 而 CO₂ 分离过程所占能耗为整个 CO₂ 捕捉封存能耗的 70% ~ 90%, 因而成为控制 CO₂ 排放的主要研究方向^[2-3]。

根据 CO₂ 分离过程在动力系统的位置和不同的循环方式, 将烟气中 CO₂ 分离方式分为燃烧后分离、燃烧前分离以及纯氧燃烧^[4]。目前, 有多种具体的 CO₂ 分离技术, 包括传统的吸收法、吸附法、膜分离法、低温蒸馏法、以及新发展的化学循环燃烧法、电化学法、水合物法等。

1 CO₂ 分离技术

1.1 吸收分离法

吸收分离法是利用吸收剂溶液对混合气进行洗

收稿日期: 2008-12-31

基金项目: 国家自然科学基金项目(20676133, 20773133); 国家高技术研究发展计划项目(2006AA05Z319); 中科院重大科研装备项目(YZ200717)

作者简介: 李小森(1967-), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事天然气化工、天然气水合物方面的研究, 通讯联系人, 020-87057037, lixs@

ms.giec.ac.cn。

涤来分离 CO₂ 的方法。按照吸收剂的不同,它可分为物理吸收法和化学吸收法。

(1) 物理吸收法

物理吸收法是按照 CO₂ 物理溶解的方法进行的,选择性较低,分离效果并不理想,回收率低。常用的吸附剂有碳酸丙烯酯(PC)、聚乙二醇二甲醚(DMPE)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、甲醇等。该法的优点是能耗低,溶剂可用闪蒸再生,一般可在常温下操作,该法适合 IGCC 电厂等 CO₂ 含量较高的烟气。

(2) 化学吸收法

化学吸收法是指利用 CO₂ 与吸收剂进行化学反应形成一种弱联结的中间体化合物,然后加热富含 CO₂ 的吸收液使 CO₂ 解析出来,同时吸收剂得以再生的方法。常用的吸附剂有氨水、热碱溶液、一乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)、三乙醇胺(TEA)、二异丙醇胺(ADIP)、甲基二乙醇胺(MEDA)和二甘醇胺等。

MEA 吸收法是研究最多的 CO₂ 化学吸附方法,在天然气工业和烟气分离中都有商业应用。MEA 法的处理过程是:CO₂ 在吸收器中被 MEA 溶液吸收,反应生成 MEA 甲基氨酸盐,富含 CO₂ 的 MEA 溶液被送入汽提塔,加热释放其中的 CO₂,释放 CO₂ 后的 MEA 溶液返回到吸收器中进行循环。目前的研究方向集中在吸附剂的改良、工艺设备的改进、操作过程的优化等方面^[5-6]。MEA 法工艺处理设备巨大,初投资比较昂贵,据 Idem 等^[7]估算,加热释放 CO₂,回收 MEA 所耗费的额外能耗占整个 CO₂ 捕捉成本的 70%。CO₂ 吸收率较低,设备腐蚀率高,烟气中的 SO₂、NO₂、HCL、HF、O₂ 等会使吸收剂中毒,需及时补充吸收剂也是 MEA 法的缺点^[8-9]。

混合吸收剂往往可以实现单组分吸收剂不能达到的效果。叔胺 + 伯胺或叔胺 + 仲胺混合吸收剂可以保持伯胺或仲胺的大部分反应性和类似或较小的吸收剂循环率,同时却保持与叔胺相当的再生成本。Idem 等^[7]比较了 2 个分别利用 MEA 吸收剂和 MEA + MDEA 混合吸收剂(摩尔比为 4:1)的中试电厂的 CO₂ 分离过程,结果显示混合吸收剂可以显著降低吸收剂再生所需要的能量,而降低的程度决定于混合吸收剂的稳定性。

Yeh 等^[9]进行了氨水分离 CO₂ 的实验,认为此方法可以净化多种组分,适合于分离硫含量较高的煤燃烧产生的烟气,估算这种处理过程相比 MEA 法可节省 60% 的能耗。Huang 等^[10]改进的索尔维双碱法采用甲氨基乙醇(MAE)作为一次碱。MAE 的 CO₂ 吸收能力为 0.75 mol/mol,吸收效率优于 MEA。

1.2 吸附分离法

利用固体吸附剂对混合气中 CO₂ 的选择性可逆吸附作用来分离回收 CO₂,常用的有碳基吸附剂、活性氧化铝、沸石类等吸附剂。吸附分离法同样分为物理吸附和化学吸附 2 种类型,可采用变压吸附(PSA)、变温吸附(TSA)和真空吸附(VSA)3 种方式。PSA 法的再生时间比 TSA 法短很多,且 TSA 法的能耗是 PSA 法的 2~3 倍,因此工业上普遍采用的是 PSA 法。但是对火电厂烟气而言,现有吸附剂吸附能力和对 CO₂ 的吸附选择性较差,导致能耗较高。最近发展的新型吸附剂有以下几种:

(1) 分子筛吸附剂。分子筛是一种具有立方晶格的硅铝酸盐化合物,主要由硅铝氧桥连接组成空旷的骨架结构,在结构中有很多孔径均匀的孔道和排列整齐、内表面很大的空穴。应用分子筛进行 CO₂ 分离是一种成本较低的方案,目前的研究热点是通过化学方法处理分子筛以改善 CO₂ 吸附能力。

(2) “分子篮”吸附剂。Song 和 Xu 等^[11-12]研究了一种新型“分子篮”吸附剂,这种吸附剂是利用浸透了聚氮丙啶(PEI)的 MCH-41 中性孔分子筛。研究表明,当 PIE 的质量分数达到 50% 时,CO₂ 吸附能力最高,为 246 mg/g,是纯 MCH-41 的 30 倍,纯 PEI 的 23 倍。

(3) 锂化合物吸附剂。Li₂ZrO₃ 对 CO₂ 具有良好的吸附性。Fauth 等^[8]研究了在高温下 Li₂ZrO₃ 对 CO₂ 的吸附性能。这种分离技术基于化学反应:
$$\text{Li}_2\text{ZrO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{ZrO}_2(\text{s})$$
。此反应在 450~590℃ 下进行,反应方向可以通过温度控制。Essaki 等^[13]研究发现, Li₄SiO₄ 吸附能力优于 Li₂ZrO₃。优良的吸附能力、吸收速率以及稳定性使其成为优秀的 CO₂ 吸附剂之一。

1.3 膜分离法

近 20 年来膜分离广泛用于各种工业分离,膜分离 CO₂ 的原理是依靠 CO₂ 气体与薄膜材料之间的化学或者物理作用,使得 CO₂ 快速溶解并穿过该薄膜,从而使 CO₂ 在膜的一侧浓度降低,而在膜的另一侧达到富集^[14]。根据气体分离的不同机理,膜分离法又分为吸收膜和分离膜 2 类。吸收膜是在薄膜的另一侧有化学吸收液,并依靠吸收液来对 CO₂ 进行选择吸收,而微孔分离膜只起到隔离气体与吸收液的作用。目前膜分离法用于分离烟气中的 CO₂ 面临以下问题:烟气中 CO₂ 浓度太低,烟气处理量巨大;烟气必须冷却到 100℃ 之下以防止高温对膜的破坏;

需提前除掉烟气中的化学物质或对膜进行化学处理,以防止膜受到烟气中的化学物质破坏;膜处理烟气前后需要压差,需要耗费额外的能量。所以用于分离烟气中 CO_2 的膜必须具备以下性质:良好的 CO_2 渗透性、高效的 CO_2/N_2 选择性、耐高温以及化学腐蚀、使用寿命长、成本低、易于加工等。新发展的多种分离膜有碳膜、二氧化硅膜、沸石膜、促进传递膜、混合膜。

(1)碳膜。通过热解某些热固性聚合物可以得到孔径小于分子尺寸的碳膜,可用于分离尺寸相似的气体成分,其传输机理一般为分子筛机理。碳膜的热解温度在 $500 \sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$,不同的热解温度得到的碳膜分离效率不同,而热解温度主要决定于热固性聚合物的单体结构。聚合物单体的选择、膜的制备方法以及碳化过程将影响碳膜的性能。薄碳膜的稳定性可以通过构造在多孔支撑物上来提高^[15]。碳膜具有良好的耐高温性和化学腐蚀性,是分离烟气中 CO_2 的备选材料之一。

(2)二氧化硅膜。二氧化硅是一种非常适用于制造 CO_2 分离膜的材料,在氧化或还原环境中显示出很好的耐热、化学、结构稳定性,且易于加工为膜结构。二氧化硅膜可以通过溶胶-凝胶法和化学蒸发沉淀法来制备。

(3)沸石膜。沸石是结晶型铝硅酸盐,拥有规则的孔结构,通道尺寸在 $0.3 \sim 1.0\text{ nm}$,合成沸石合适的空腔尺寸和极性使其具有特殊的选择性,可以用于烟气分离。沸石膜的分离机理是分子筛和表面扩散机理。沸石膜可以通过在多孔不锈钢、 α -氧化铝、 γ -氧化铝支撑管上原位热液合成制备,目前在多孔支撑物上合成了多种型号的沸石膜,包括 ZSM-5、A 型、P 型等^[16-19]。

(4)促进传递膜。所谓促进传递膜就是在膜内引入载体,通过待分离组分与载体之间发生可逆化学反应而实现对待分离组分传递的强化,这种膜在一定程度上接近生物膜^[20]。早在 1967 年, Ward 和 Robb^[21-22]首次证明了含碳氢化铯水溶液的 CA 膜对 CO_2/O_2 有促进分离作用。目前发现对 CO_2 起促进传递作用的载体有 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 、无机氟离子 F^- 、有机羧酸根离子 COOH^- 、有机胺化合物、乙二胺、乙醇胺、磷酸根离子 PO_4^{3-} 。根据所引入载体在膜相中的迁移性,载体可分为移动载体和固定载体 2 种。移动载体膜分离性能优异,缺点为载体会发生流失和化学降解,缩短其使用寿命,难以实现工业应用。固定载体膜中的载体以某种方式与基膜连结在一

起,不能在膜内迁移。相对于移动载体膜,固定载体膜的渗透性和选择性都较低^[23-26]。如何选择或研制新的固定载体膜材料,以提高其对 CO_2 的渗透性能和选择性能是分离 CO_2 固定载体膜的一个重要研究方向。Zhang 等^[27-28]用 *N*-乙基吡咯烷酮为原料,通过自由基聚合和水解反应,合成了聚 *N*-乙基-7-氨基丁酸钠(PVSA)固定载体膜材料;用 *N*-乙基吡咯烷酮和丙烯酰胺为原料,通过水解反应合成了 *N*-乙基-7-氨基丁酸钠和丙酸钠(VSA-SA)的共聚物固定载体膜材料;这 2 种膜用于分离 CO_2/CH_4 混合气实验中的分离系数分别为 155 和 406。目前还未发现促进传递膜用于烟气中的 CO_2 分离。

(5)混合膜。分子筛分离膜运输性好,但制造困难, Nomura 等^[29]提出将分子筛和聚合物膜结合起来既可以保留分子筛的优良运输性又可以解决难于制造的问题。目前发展了多种混合膜,包括聚合物-沸石膜^[30]、聚合物-碳分子筛膜^[31]、聚酰亚胺-二氧化硅膜^[32]。成功应用这种混合膜进行烟气分离需要选择合适的混合材质,同时需要消除 2 种材质界面的结合缺陷。还有一种与之相似的表面改性无机膜,即表面被亲 CO_2 的化学物质改性的无机多孔支撑物。无机多孔支撑物大通量的运输量以及化学物质对 CO_2 的亲和性可以明显提高 CO_2 的分离效率^[33-34]。目前发展的表面改性无机膜有三氯硅烷- α -氧化铝膜、聚醚-二氧化硅膜^[35]。

1.4 低温蒸馏法

CO_2 临界温度为 $30.98\text{ }^\circ\text{C}$, 临界压力为 7.375 MPa ,易于液化。低温蒸馏法是通过低温冷凝分离 CO_2 的一种物理过程。该方法的优点是能够分离出高纯度的 CO_2 ,缺点是能耗较高,可以应用到需要制备高纯度 CO_2 的工业,富氧燃烧或化学循环燃烧所排放的尾气也可以通过低温蒸馏法回收。Davy McKee 公司开发出 N_2/CO_2 低温蒸馏-吸收法,可回收质量分数为 90% 的 CO_2 ,纯度达 97%。

1.5 化学循环燃烧法

化学循环燃烧法(CLC)最早是在 20 世纪 80 年代初期提出的,当时的主要目的是提高电厂热效率^[36]。Ishida 等^[37]第一次提出可以应用 CLC 从根本上解决分离 CO_2 的问题。CLC 不直接使用空气中的氧分子,而是采用载氧剂(金属氧化物)来促进燃烧过程。最基本的 CLC 系统如图 2 所示,包括串联的空气反应器和燃料反应器。金属在空气反应器中

与空气中的氧气发生氧化反应成为金属氧化物形式的携氧状态,接着燃料和金属氧化物在燃料反应器中发生还原反应,生成 CO_2 、 H_2O ,以此循环使用^[38]。

CLC 的主要优点在于:该技术基于两步化学反应,实现了化学能梯级利用,具有更高的能量利用率;空气反应器排放的主要是 N_2 ,不会污染空气;燃料在载氧剂的催化下燃烧,温度较低(600 ~ 1 200 °C),不会生成氮氧化物;燃料反应器排放的气体主要为 CO_2 和蒸汽,只需要简单的冷凝就可以分离出高纯度的 CO_2 ,而无需消耗过多的能量。Ishida 估算该技术可使电厂热效率提高到 50% ~ 60%,而 CO_2 排放率降低到 0.33 kg/kWh^[37]。

目前,CLC 的研究重点集中在载氧体的制备和反应性研究、反应器的设计和运行、系统集成优化 3 部分。Richter 等^[39]认为合适的载氧剂是大规模应用 CLC 的必备条件之一。合适的载氧剂应具备以下性能:高温条件下多次氧化还原反应中保持稳定性;具有流动性,不易结块;具有一定的机械性能,可以抵抗颗粒循环中摩擦应力;价格低廉,对环境无害。过渡金属如镍、铜、钴、铁、锰等都是比较合适的选择,特别是镍系氧化物,在多次氧化还原反应中保持良好的稳定性,是最有前途的载氧剂之一。目前国际范围内载氧剂方面的研究很多。Koronberger 等^[40]提出了一个全面的 CLC 设计流程,包括燃料和载氧剂的流速、载氧剂的载氧能力、载氧剂和燃料之间的反应动力学;另外还考虑了颗粒携带率、滞留时间、压降以及 CO_2 泄露系数等水力学问题。

1.6 电化学法

Winnick 等^[41]首先利用熔融碳酸盐燃料电池膜(MCFC)从太空飞行舱的空气中分离出 CO_2 ,并进行了 MCFC 膜分离烟气中 CO_2 的实验研究,估算从烟气中分离捕集 CO_2 的费用约为 20 美元/t。此后日本大阪研究社、英国石油(British Petroleum,简称 BP)公司和意大利 Ansaldo 公司也对用熔融碳酸盐电化学系统分离捕集烟道气中 CO_2 进行了实验研究^[42-44]。熔融碳酸盐是一种糊状腐蚀剂,其制作和操作都很困难,烟道气中的 SO_2 也会毒化电池,在高温烟道气环境下,电解质隔离和电极退化也是严重的问题。而固态电解质比熔融碳酸盐电池的操作温度低,容易处理,腐蚀问题大大减少,比熔融碳酸盐具有更长的使用寿命。因此,使用固态电解质膜联合熔融碳酸盐从烟道气中分离 CO_2 是具有前景的方向之一^[45]。

1.7 水合物法

气体水合物是小分子气体和水在一定温度和压力下生成的一种冰状晶体物质。不同的气体在相同的温度下形成水合物的平衡压力差别很大,故通过控制压力可以使平衡压力较低的气体形成水合物,进而将所需气体分离。

Glew^[46]第一次申请了专利,利用形成结构 II 型水合物成功分离丙烷和丙烯。此后,提出了多种利用水合物技术分离混合气的专利^[47-50]。其中分离 CO_2/N_2 、 CO_2/H_2 是研究重点之一。发电厂和钢铁厂排放的尾气中主要是 CO_2 、 N_2 、 O_2 以及其他少量气体、杂质。由于 N_2 和 O_2 形成水合物的条件相同,所以水合物分离实验中所用的气体都是 N_2/CO_2 混合气^[51]。Duc 等^[52]进行了钢铁工业排放气中 CO_2 的实验研究,所使用的促进剂为四丁基溴化铵。在实验基础上,他们估算了分离过程的实际能耗并与其他传统分离技术进行了比较,对不同类型的炼铁炉的气体分离系统的投资成本及运行费用进行了分析。Englezos 等人进行了模拟烟道气的 CO_2 分离实验,混合气中 CO_2 组分的体积分数为 17%,其余是 N_2 ,通过连续的三级分离可以得到体积分数为 98% ~ 99% 的 CO_2 。在纯水体系中,一级操作压力需要 10 MPa,二级、三级操作压力分别是 5.0、2.5 MPa。水合物分离技术的主要难题在于操作压力过高,所以目前的研究集中在寻找合适的水合物促进剂降低其相变压力。四氢呋喃(THF)是一种可显著降低其相变压力的促进剂,这样,一级分离操作压力可降到 2.5 MPa,可以大量节省增压所耗费的能量^[53]。另外,中国科学院广州能源研究所利用合成的水合物促进剂进行了水合物分离模拟烟道气的实验研究,发现该促进剂不仅显著降低了实验操作压力,同时改善 CO_2 选择性,可以在更低的操作压力下,通过二级分离回收得到纯度为 95% 以上的 CO_2 。水合物法同样适用于分离 IGCC 合成气中的 CO_2 。水合物分离实验所采用的混合气中 CO_2 组分为 39.2%,采用丙烷作为促进剂,通过两级连续的水合物生成分解过程同样可以回收纯度为 98% ~ 99% 的 CO_2 ,其中一级、二级操作压力分别是 7.5、3.8 MPa^[53]。

水合物法是在多年水合物相关实验研究的基础上提出的一种全新分离技术。该分离技术在电厂烟气或 IGCC 合成气中的 CO_2 分离、提浓方面颇具潜力。另外, CO_2 混合气终级分离形成水合物几乎为纯 CO_2 水合物,可以直接以水合物的形式封存。

2 结语

化石燃料作为主要能源形式在 21 世纪是难以改变的,控制 CO₂ 排放的主要对策是积极发展 CO₂ 的分离捕捉技术。目前有多种可选择的技术用于烟气中 CO₂ 的分离捕捉。一些传统的分离方法例如化学吸收法,已经在工业中应用多年,对传统分离方法的改进研究也一直在进行,新型的分离技术目前还都处在实验阶段。在选择 CO₂ 分离技术时特别需要注意的是这些分离技术的能耗问题,由于分离 CO₂ 而导致能耗的上升对 CO₂ 减排来说无异于雪上加霜,其综合结果必然是严重加剧化石能源的消耗,增加 CO₂ 排放量。CO₂ 分离之后最终需要封存起来,所以能耗分析不能仅局限于分离过程本身,需要从分离、捕捉、封存整体考虑能耗问题,采用水合物分离技术后,CO₂ 的存在形式为水合物形态,可以直接以水合物的形式封存于深海,水合物分离技术无疑将成为最有前景的分离技术之一。

参考文献

- [1] 何建坤. 在可持续发展框架下应对气候变化[J]. 科学时报, 2007(6):12.
- [2] Sandra Kentish. Investigating viable CO₂ capture and separation options.
- [3] 中华人民共和国科学技术部、国家自然科学基金委员会. 中国基础学科发展报告[R]. 北京: 国家自然科学基金委员会, 2001.
- [4] Figueroa J D, Fout T, Plasyński S, *et al.* Srivastava advances in CO₂ capture technology: The US Department of Energy's Carbon Sequestration Program[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2008(2):9-20.
- [5] Abanades J C, Rubin E S, Anthony E J. Sorbent cost and performance in CO₂ capture systems[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2004, 43(13):3462-3466.
- [6] Aboudheir A, Tontiwachwuthikul P, Idem R. Rigorous model for predicting the behavior of CO₂ absorption into AMP in packed-bed absorption columns[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2006, 45(8):2553-2557.
- [7] Idem R, Wilson M, Tontiwachwuthikul P, *et al.* Pilot plant studies of the CO₂ capture performance of aqueous MEA and mixed MEA/MDEA solvents at the University of Regina CO₂ capture technology development plant and the boundary dam CO₂ capture demonstration plant[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2006, 45(8):2414-2420.
- [8] Fauth D J, Frommell E A, Hoffman J S, *et al.* Eutectic salt promoted lithium zirconate: Novel high temperature sorbent for CO₂ capture[J]. Fuel Processing Technology, 2005, 86(14/15):1503-1521.
- [9] Yeh J T, Resnik K P, Rygle K, *et al.* Semi batch absorption and regeneration studies for CO₂ capture by aqueous ammonia[J]. Fuel Processing Technology, 2005, 86(14/15):1533-1546.
- [10] Huang H P, Shi Y, Li W, *et al.* Dual alkali approaches for the capture and separation of CO₂[J]. Energy and Fuels, 2001, 15(2):263-268.
- [11] Song C. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing[J]. Catalysis Today, 2006, 115:2-32.
- [12] Song C S, Andresen J M, Miller B G, *et al.* Novel polyethyleneimine-modified mesoporous molecular sieve of MCM-41 type as adsorbent for CO₂ capture[J]. Energy and Fuels, 2002, 16:1463-1469.
- [13] Essaki K, Nakagawa K, Kato M, *et al.* CO₂ absorption by lithium silicate at room temperature[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2004, 37(6):772-777.
- [14] Feron H M, Janson A E. The production of carbon dioxide from flue gas by membrane gas absorption[J]. Energy Conversion Management, 1997, 38(1):93-98.
- [15] Shekhawat D, Luebke D R, Pennline H W. A review of carbon dioxide selective membranes: A topical report[R]. National Energy Technology Laboratory, United States Department of Energy, 2003.
- [16] Kusakabe K, Ichiki K, Hayashi J, *et al.* Preparation and characterization of silica-polyimide composite membranes coated on porous tubes for CO₂ separation[J]. Journal of Membrane Science, 1996, 115:65-75.
- [17] Kusakabe K, Kuroda T, Murata A, *et al.* Formation of a Y-type zeolite membrane on a porous alumina tube for gas separation[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1997, 36:649-655.
- [18] Aoki K, Kusakabe K, Morooka S. Separation of gases with an a type zeolite membrane[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2000, 39:2245-2251.
- [19] Dong J, Lin Y S. In situ synthesis of P-type zeolite membranes on porous α -alumina supports[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1998, 37:2404-2409.
- [20] 王志, 张莉莉, 张颖, 等. 分离 CO₂ 的促进传递膜[J]. 膜科学与技术, 2003, 23(4):166-171.
- [21] Ward W J, Robb W L. Carbon dioxide-oxygen separation: Facilitated transport of carbon dioxide across a liquid film[J]. Science, 1967, 156:1481-1484.
- [22] Ward W J, Robb W L. Liquid membranes for use in the separation of gases: US, 3396510[P]. 1968-08-03.
- [23] Matsuyama H, Hirai K, Teramoto M. Selective permeation of carbon dioxide through plasma polymerized membrane from diisopropylamine[J]. J Membr Sci, 1994, 92:257-265.
- [24] Matsuyama H, Terada A, Nakagawara T, *et al.* Facilitated transport of CO₂ through polyethyleneimine/poly(vinyl alcohol) blend membrane[J]. Membr Sci, 1999, 163:221-227.
- [25] Matsuyama H, Teramoto M, Sakakura H. Selective permeation of CO₂ through poly {2-(N, N-dimethyl) aminoethyl methacrylate} membrane prepared by plasma-graft polymerization technique[J]. J Membr Sci, 1996, 114:193-200.
- [26] Yoshikawa M, Fujimoto K, Kinugawa H, *et al.* Selective permeation of carbon dioxide through synthetic polymeric membranes having amine moiety[J]. Chem Letter, 1994, 23(2):243-247.
- [27] Zhang Ying, Wang Zhi, Wang Shichang. CO₂ facilitated transport through synthetic polymeric membranes[J]. Chinese J of Chem Eng, 2002, 10(5):570-574.

- [28] Zhang Ying, Wang Zhi, Wang Shichang. Synthesis and characteristics of novel fixed carrier membrane for CO₂ separation [J]. Chem Letter, 2002, 31(4): 430 - 431.
- [29] Nomura M, Yamaguchi T, Nakao S I. Silicalite membranes modified by counter diffusion CVD technique [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1997, 36: 4217 - 4223.
- [30] Tantekin-Ersolmaz S B, Atalay-Oral C, Tatlier M, *et al.* Effect of zeolite particle size on the performance of polymer-zeolite mixed matrix membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2000, 175: 285 - 288.
- [31] Vu D Q, Koros W J, Miller S J. Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves: II. Modeling permeation behavior [J]. Journal of Membrane Science, 2003, 211: 335 - 348.
- [32] Kusakabe K, Ichiki K, Hayashi J, *et al.* Preparation and characterization of silica-polyimide composite membranes coated on porous tubes for CO₂ separation [J]. Journal of Membrane Science, 1996, 115: 65 - 75.
- [33] Luebke D, Myers C, Pennline H. Hybrid membranes for selective carbon dioxide separation from fuel gas [J]. Energy and Fuels, 2006, 20(5): 1906 - 1913.
- [34] Shekhawat D, Luebke D R, Pennline H W. A review of carbon dioxide selective membranes: A topical report [R]. National Energy Technology Laboratory, United States Department of Energy, 2003.
- [35] Kim H, Lim C, Hong S. Gas permeation properties of organic-inorganic hybrid membranes prepared from hydroxyl-terminated polyether [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2005, 36(2): 213 - 221.
- [36] Richter H J, Knoche K F. Reversibility of combustion processes [J]. ACS Symposium Series, 1983, 235: 71 - 85.
- [37] Ishida M, Zheng D, Akehata T. Evaluation of a chemical-looping combustion power-generation system by graphic energy analysis [J]. Energy, 1987, 12: 147 - 154.
- [38] Brandvoll O, Bolland O. Inherent CO₂ capture using chemical looping combustion in a natural gas fired power cycle [J]. Journal of Engineering for Gas Turbine and Power, 2004, 126: 316 - 321.
- [39] Richter H J, Knoche K F. Reversibility of combustion processes [J]. ACS Symposium Series, 1983, 235: 71 - 85.
- [40] Koronberger B, Lyngfelt A, Loffler G, *et al.* Design and fluid dynamic analysis of a bench-scale combustion system with CO₂ separation chemical-looping combustion [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44: 546 - 556.
- [41] Winnick J, Toghiani H, Quattrone P. Carbon dioxide concentration for manned spacecraft using a molten carbonate electrochemical cell [J]. AIChE J, 1982, 28(1): 103 - 111.
- [42] Amorelli A. An experimental investigation into the use of molten carbonate fuel cells to capture CO₂ from gas turbine exhaust gases [C] // Sixth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Proceedings of the Sixth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies - GHGT-6, Kyoto: Torazza A, 2002: 3 - 4.
- [43] Sugiura K. The carbon dioxide concentrator by using MCFC [C] // Cameron D S. The Eighth Grove Fuel Cell Symposium, London: Johnson Mathey, 2004: 32 - 37.
- [44] Sugiura K, Takei K, Tanimoto K, *et al.* The carbon dioxide concentrator by using MCFC [J]. Journal of Power Sources, 2003, 118(1): 218 - 227.
- [45] Sugiura K. The removal characteristics of carbon dioxide in molten carbonate for the thermal power plant [C] // CSIRO Energy Technology. Proceedings of GHGT-5, Australia: Cairns, 2000: 1 - 3.
- [46] Glew D N. Liquid fractionation process using gas hydrates: US, 3231630 [P]. 1966 - 01 - 25.
- [47] Spencer D F. Methods of selectively separating CO₂ from a multicomponent gaseous stream: US, 5700311 [P]. 1997 - 11 - 23.
- [48] International Process Services Inc. Process for separating selected components from multi-component natural gas streams: US, 5660603 [P]. 1997 - 08 - 26.
- [49] Happel J, Hnatow M A, Meyer H. The study of separation of nitrogen from methane by hydrate formation using a novel apparatus [J]. Annals of the New York Academy of Sciences, 1994, 715: 412 - 424.
- [50] 马昌峰, 陈光进, 等. 一种从含氢气体分离浓缩氢的新技术-水合物分离技术 [J]. 化工学报, 2001, 52: 1113 - 1116.
- [51] Kang S O P, Lee H. Recovery of CO₂ from flue gas using gas hydrate: Thermodynamic verification through phase equilibrium measurements [J]. Environ Sci Technol, 2000, 34: 4397 - 4400.
- [52] Duc N H, Chauvy F, Herri J M. CO₂ capture by hydrate crystallization: A potential solution for gas emission of steelmaking industry [J]. Energy Conversion and Management, 2007, 48: 1313 - 1322.
- [53] Linga P, Kumar R, Englezos P. The clathrate hydrate process for post and pre-combustion capture of carbon dioxide [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 149: 625 - 629. ■

空气产品公司为国丰钢铁公司在唐山建设的 第 3 套空气分离装置正式投产并开始供货

空气化工产品公司日前宣布其建于河北省唐山市的第 3 套空气分离装置已投入生产, 为唐山国丰钢铁有限公司提供氧气、氮气和氩气, 并将为当地的其他客户供气。

空气产品公司在过去几年中与国丰钢铁公司已签署了 3 个长期的工业气体供货合同, 以支持国丰钢铁公司的业务增长规划。根据这些合约, 空气产品公司在国丰钢铁公司毗邻兴建了 3 套空气分离装置, 前 2 个装置已经相继在 2005 年中期和 2007 年底投产。空气产品公司供应的现场气体被应用于国丰钢铁公司的鼓风机和氧气顶吹转炉来制

造钢铁。这套最新投产的空气分离装置主要由空气产品公司在上海的工程中心和上海的漕泾深冷设备制造中心负责设计和建造。

唐山是河北省重要的工业城市, 也是华北地区领先的钢铁生产中心之一。空气产品公司早在 1997 年伊始就为唐山的客户服务, 是华北地区钢铁行业领先的气体供应商。自从 1999 年起国丰钢铁公司就成为空气产品公司的战略客户, 这第 3 套空气分离装置的顺利投产将为国丰钢铁公司的钢铁制造扩张计划提供有力支持。(常东升)