

# 离子液分离/固定二氧化碳的研究进展

张 慧<sup>1,2</sup>, 陆建刚<sup>2</sup>, 嵇 艳<sup>2</sup>, 王连军<sup>1</sup>

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094;

2. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 江苏 南京 210044)

**摘要:** 利用离子液体分离/固定 CO<sub>2</sub> 是实现 CO<sub>2</sub> 减排的极具潜力的研究方向。综述了近期国内外在离子液体固定 CO<sub>2</sub> 方面的研究进展和应用概述, 并对开发合成新型高效的功能型离子液体和离子液体材料等方面的工业应用前景进行了展望。

**关键词:** 离子液体; 二氧化碳; 分离; 固定; 工业应用

中图分类号: X701

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)11-0032-05

## Progress in CO<sub>2</sub> separation and fixation by ionic liquids

ZHANG Hui<sup>1,2</sup>, LU Jian-gang<sup>2</sup>, JI Yan<sup>2</sup>, WANG Lian-jun<sup>1</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. School of Environment Science & Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

**Abstract:** The technology for CO<sub>2</sub> separation and fixation using ILs is an potential research direction for CO<sub>2</sub> discharge-reduction. The research progress in CO<sub>2</sub> fixation using ILs and its application at home and abroad are discussed. Furthermore, the prospect of industrial-application of high effective functional ILs and ILs materials is forecasted.

**Key words:** ionic liquids; CO<sub>2</sub>; separation; fixation; industrial application

全球变暖是由于以 CO<sub>2</sub> 为主的温室气体大量排放导致温室效应的加剧而造成的。目前, 全世界都在积极采取措施减排 CO<sub>2</sub>, 我国已于 2002 年成为《京都议定书》的第 37 个签约国。从总量上看, 目前我国 CO<sub>2</sub> 排放量已位居世界第 2 位。科学预测表明, 到 2025 年前后, 我国 CO<sub>2</sub> 排放总量可能超过美国而位居世界第 1 位。因此, 未来我国面临的温室气体减排压力不容忽视。

在众多有效回收或减少 CO<sub>2</sub> 排放的先进技术中, 通过物理或化学吸收完成 CO<sub>2</sub> 气相脱除, 经吸收剂再生富集 CO<sub>2</sub> 的方法是近期以较简单方式实现碳资源固定回收的较好选择。目前, 传统工业应用分离 CO<sub>2</sub> 的方法如链烷醇胺水溶液吸收法存在一定局限性: 操作成本高, 再生能耗大, 氨基易氧化导致吸收效率下降, 有机溶剂挥发引起环境污染、设备腐蚀等。离子液体是由特定阳离子和阴离子构成的在室温下或近于室温下呈液态的一类新型“绿色溶剂”。由于离子液体具有性质稳定、无挥发、CO<sub>2</sub> 溶解能力强、产物易于分离、循环使用性高等特点, 被认为是挥发性有机溶剂的理想替代物, 在 CO<sub>2</sub> 回收利用方面受到研究者的重视。

## 1 CO<sub>2</sub> 在不同离子液体中的溶解性

根据离子液体的结构特点和固定/吸收机制, 离子液体可分为传统离子液体(咪唑盐型、吡咯烷盐型、铵盐型、磺酸盐型等)和功能型离子液体 2 种。传统离子液体因借助物理作用而只能吸收较少的 CO<sub>2</sub>; 含有碱性基团的功能型离子液体因与 CO<sub>2</sub> 发生化学交互作用或反应, 能比传统离子液体固定更多的 CO<sub>2</sub>。

### 1.1 咪唑类离子液体

Blanchard 等<sup>[1]</sup>测定了高压下 CO<sub>2</sub> 在 6 种离子液体中的溶度, 发现在温度 313 K、压力 0~9.5 MPa 条件下, CO<sub>2</sub> 在 6 种离子液体中的溶度顺序为: [bmim]PF<sub>6</sub>/[omim]PF<sub>6</sub> > [omim]BF<sub>4</sub> > [N-bupy]BF<sub>4</sub> > [bmim]NO<sub>3</sub> > [emim]EtSO<sub>4</sub>。结果表明, CO<sub>2</sub> 在阴离子为氟化物的离子液体中的溶度大于在其他几种离子液体中的溶度; CO<sub>2</sub> 在离子液体中的溶度受阴离子的影响较大, 而受阳离子的影响相对较小。Anthony 等<sup>[2-4]</sup>在研究离子液体的阴阳离子结构对 CO<sub>2</sub> 溶度的影响过程中, 也得出与之一致的结论。Chen

收稿日期: 2009-08-10

基金项目: 南京信息工程大学科研基金项目(20083015)

作者简介: 张慧(1977-), 女, 博士生, 讲师, 主要从事大气污染控制与治理方面的研究, zhanghui@nuist.edu.cn; 王连军(1961-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为环境污染化学, 通讯联系人, wanglj@mail.njust.edu.cn。

等<sup>[5]</sup>在研究 CO<sub>2</sub> 在 [omim][BF<sub>4</sub>]、[hmim][BF<sub>4</sub>]、[bmim][BF<sub>4</sub>] 中的溶度变化情况时发现,在相同阴离子的离子液体中,溶度随阳离子上取代基碳链的增加而略有增加。Shariati 等<sup>[6-7]</sup>用动态法测定了 CO<sub>2</sub> 与 [emim]PF<sub>6</sub>、[bmim]BF<sub>4</sub>、[bmim]PF<sub>6</sub>、[hmim]BF<sub>4</sub> 和 [hmim]PF<sub>6</sub> 等离子液体在高压(达 97 MPa)下的平衡关系,并分析了不同烷基链长和不同阴离子对 CO<sub>2</sub> 在离子液体中溶度的影响。结果显示,同一压力下 CO<sub>2</sub> 在离子液体中的溶度随烷基链长的增大而升高,并认为是由于烷基链长的增大引起泡点压力降低,从而导致 CO<sub>2</sub> 在离子液体中的溶度较高。测定结果还显示,CO<sub>2</sub> 在阴离子为 PF<sub>6</sub><sup>-</sup> 的离子液体中的溶度大于在阴离子为 BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 的离子液体中的溶度,提出可能是由于 CO<sub>2</sub> 与 PF<sub>6</sub><sup>-</sup> 的相互作用强于与 BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 的作用。

Shiflett 等<sup>[8-9]</sup>测定了温度 283 ~ 384 K、压力高达 2.0 MPa 条件下,CO<sub>2</sub> 在 [bmim][PF<sub>6</sub>]、[bmim][BF<sub>4</sub>] 和 [bmim][Ac] 中的溶度,并建立了一状态平衡理论校正实验数据。结果表明,气体在离子液体中的溶度随温度升高而降低,随压强加大而增大。这与 Schilderman 等<sup>[10]</sup>在 CO<sub>2</sub> 摩尔分数为 12.3% ~ 59.3%、温度为 310 ~ 450 K、压力 ≤ 15 MPa 的条件下测定 CO<sub>2</sub> 在 [emim][Tf<sub>2</sub>N] 中的溶度时得出的结论

一致。

Kumelan 等<sup>[11-13]</sup>测定了温度 293 ~ 393 K、压力 0 ~ 9.7 MPa 下,CO<sub>2</sub> 在离子液体 [bmim]PF<sub>6</sub>、[bmim]-[CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] 和 [hmim][Tf<sub>2</sub>N] 中的溶度,并运用广义亨利定律关联实验数据,计算出体系的溶解焓、溶解熵和溶解吉布斯自由能等热力学性质。Kazarian 等<sup>[14]</sup>研究 CO<sub>2</sub> 在离子液体中的弯曲振动光谱时发现,[bmim]PF<sub>6</sub> 和 [bmim]BF<sub>4</sub> 中 CO<sub>2</sub> 的弯曲振动出现了不同程度的裂分,认为可能是离子液体阴离子中的 F<sup>-</sup> 作为一种 Lewis 碱与 CO<sub>2</sub> 作用的原因,由此推测 CO<sub>2</sub> 和离子液体阴离子的作用是 O=C=O 的轴垂直排列在 P—F 和 B—F 键周围。Carvalho 等<sup>[15]</sup>对 293 ~ 363 K、0.6 ~ 74.0 MPa 范围内 CO<sub>2</sub> 在 [bmim][Tf<sub>2</sub>N]、[bmim][DCA] 2 种离子液体中的溶度进行了测定。结果显示,具有更高碱性(由 pK<sub>a</sub> 值表示)的 [DCA]<sup>-</sup> 阴离子并不具有比醋酸阴离子更高的 CO<sub>2</sub> 溶度。对此可解释为:离子液体中 CO<sub>2</sub> 的溶度受 CO<sub>2</sub> 与阴离子间的 Lewis 酸碱作用的影响。尽管 [DCA]<sup>-</sup> 具有高 pK<sub>a</sub> 值,但因其是较 [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> 更弱的 Lewis 碱,所以 CO<sub>2</sub> 在 [bmim][Tf<sub>2</sub>N] 中的溶度相对较大。

Palgunadi 等<sup>[16]</sup>测定了 313 ~ 333 K、接近大气压状态下,CO<sub>2</sub> 在 2 种二烷基咪唑二烷基磷酸盐类

(上接第 31 页)

### 参考文献

- [1] 李玉红,马小明.沼气应用技术新方向[J].中国沼气,2006,24(4):36-37.
- [2] 陈小济,魏建勤,李强.对中国车用天然气成分及技术标准的分析研究[J].中国公路学报,2002,15(4):109-113.
- [3] 史立山.瑞典、丹麦、德国和意大利生物质能开发利用考察报告[J].阳光能源,2005(12):53-55.
- [4] 张兰英.世界首列“沼气火车”启程[J].太阳能,2005(6):62.
- [5] 中华人民共和国机械行业标准,GB 18047—2000:车用压缩天然气[S].国家工业机械局,2004:3.
- [6] 张荣乐,李国辉,周敬来.生物质基合成气的净化[J].煤炭转化,2000,7(3):85-88.
- [7] 施亚均.气体脱硫[M].上海:上海科学技术出版社,1986.
- [8] (美)马道克斯 R N.天然气预处理与加工:第四卷//气体与液体脱硫[M].北京:北京石油工业出版社,1990.
- [9] 沈春红,夏道宏.国内外脱硫技术进展仁[J].石化技术,1999,6(1):44-47.
- [10] 王睿,石冈,魏伟胜,等.工业气体中 H<sub>2</sub>S 的脱除方法:发展现状与展望[J].天然气工业,1999,19(3):84-90.
- [11] 叶敬东,王国兴,黄兴伟,等.干法脱硫化氢技术进展[J].湖北化工,1995(2):39-41.
- [12] 张海东,孙可伟,吴满昌.城市垃圾产沼气的脱硫技术[J].中国资源综合利用,2005,4(4):18-19.
- [13] Hjanssen A J, Lettinga G. Removal of hydrogen sulfide from wastewater and waste gases by biological conversion to elemental sulfur colloidal and interfacial aspects of biologically produced sulfur particles[J]. Physicochemical and Engineering Aspects, 1999(151):389-397.
- [14] 胡明成,龙腾瑞,李学军.沼气脱硫技术研究新进展[J].中国沼气,2005,23(1):17-18.
- [15] 邓修,吴俊生.化工分离工程[M].北京:科学出版社,2000:1.
- [16] 于淼,周理.天然气中 H<sub>2</sub>S 的脱除方法:发展现状与展望[J].天津化工,2002,9(5):19.
- [17] 陈勇,王从厚,吴鸣.气体膜分离技术与应用[M].北京:化学工业出版社,2004:3.
- [18] 王兰芝,李桂明,杨红键,等.天然气净化技术研究进展[J].石油知识,2006(5):36-38.
- [19] 魏雄辉.铁-碱溶液催化法气体脱硫脱碳脱硫脱氰技术生产实验总结[J].小氮肥,2005(5):6-11.
- [20] 叶恩东,李贵华,王丽娟.浅析工业尾气中二氧化碳的吸收及综合利用[J].攀枝花科技与信息,2001(2):30-31.
- [21] 张全国,范振山,杨群发,等.辅热集箱式畜禽粪便沼气系统研究[J].农业工程学报,2005,21(9):146-150.
- [22] 黄文强.吸附分离材料[M].北京:化学工业出版社,2005:7. ■

离子液体 [emim][Et<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]、[bmim][Bu<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] 中的溶解度。结果显示, CO<sub>2</sub> 在其中的溶解规律同于其他离子液体, 溶度介于 [bmim][Tf<sub>2</sub>N] 与 [bmim]BF<sub>4</sub> 之间。

### 1.2 其他常规型离子液体

Yuan 等<sup>[17-18]</sup>实验测定了高压下 CO<sub>2</sub> 在 2-羟基醋酸乙铵酯(HEA)等 8 种醇胺类离子液体和 TMGL(1,1,3,3-四甲基胍乳酸盐)胍类离子液体中的溶解度, 结果表明, CO<sub>2</sub> 在咪唑离子液体中的溶解度普遍较大, 其次是胍类离子液体, 在醇胺类离子液体中的溶解度较小。在实验数据的基础上建立了 CO<sub>2</sub> 和离子液体体系热力学模型, 通过模型计算出溶液的溶解焓、溶解熵、溶解 Gibbs 自由能及溶解热容等热力学性质。同时研究讨论了离子液体结构对 CO<sub>2</sub> 和离子液体相平衡关系的影响, 包括离子液体结构对 CO<sub>2</sub> 在离子液体中的偏摩尔体积、溶解 Gibbs 自由能、溶解焓、溶解熵等热力学性质的影响。

Hong 等<sup>[19]</sup>测定了 300 ~ 345 K 下, CO<sub>2</sub>、乙烷 2 种气体在阴离子为 Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup> 的 3 种离子液体中的溶解度, 溶度大小顺序为: [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>pyrr][Tf<sub>2</sub>N] > [C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>eim][Tf<sub>2</sub>N] > [N<sub>1132-OH</sub>][Nf<sub>2</sub>T]。同时发现, 2 种气体在 [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>pyrr][Tf<sub>2</sub>N] 中的溶解度没有随温度变化而明显变化, 而在离子液体 [C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>eim][Tf<sub>2</sub>N] 中有明显变化。

Zhang 等<sup>[20]</sup>研究了温度为 305 ~ 325 K、压力 4 ~ 9 MPa 范围内, CO<sub>2</sub> 在磺酸盐离子液体 [P<sub>6,6,6,14</sub>][C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>PhSO<sub>3</sub>] 和 [P<sub>6,6,6,14</sub>][MeSO<sub>3</sub>] 中的溶解度。实验发现, CO<sub>2</sub> 在磺酸盐型离子液体中的溶解度一般低于在咪唑盐型离子液体中的溶解度。CO<sub>2</sub> 在 2 种磺酸盐离子液体中的溶解度差异变化不大, 但在 [P<sub>6,6,6,14</sub>][MeSO<sub>3</sub>] 中的溶解度略高。进一步研究发现, CO<sub>2</sub> 在磺酸盐离子液体中的溶解度与亨利常数有关, 其亨利常数随温度升高而增加。

### 1.3 带氨基的功能型离子液体

常温、常压下 CO<sub>2</sub> 在常规离子液体中的溶解度仍然有限(质量分数 0.10% ~ 0.15%)<sup>[21]</sup>, 难以实现吸收 CO<sub>2</sub> 的工业应用, 因此很有必要开发高效固定 CO<sub>2</sub> 的新型离子液体。因离子液体具有“结构可调”的特性, 根据一定的目的可设计合成具有一定性能的离子液体, 即功能型离子液体, 如带氨基的离子液体。

Bates 等<sup>[22]</sup>利用 1-丁基咪唑和 2-溴丙胺溴氢酸盐在乙醇中制备了阳离子核心, 与 NaBF<sub>4</sub> 离子交换后, 于 80℃ 真空干燥得到黏性的功能型离子液体 [1-(1-氨基丙基)-3-丁基咪唑四氟硼酸盐] ([NH<sub>2</sub>p-bim]BF<sub>4</sub>)。该离子液体在 0.1 MPa、295 K

条件下可逆化学吸收 CO<sub>2</sub> 质量分数高达 7.4%, 在 353 ~ 373 K 下可放出 CO<sub>2</sub>, 离子液体即可循环利用。Yu 等<sup>[23]</sup>用量子化学及分子动力学对 [NH<sub>2</sub>p-bim]BF<sub>4</sub> 高效吸收 CO<sub>2</sub> 的理论进行了探讨, 计算结果显示, CO<sub>2</sub> 和 [NH<sub>2</sub>p-bim]BF<sub>4</sub> 的能级仅差 6.07 eV, 因此 CO<sub>2</sub> 能很好地溶于 [NH<sub>2</sub>p-bim]BF<sub>4</sub> 中。在此基础上, 吴永良等<sup>[24]</sup>以 *N*-甲基咪唑和 3-溴丙胺氢溴酸盐为起始原料, 合成了一种含氨基的离子液体 1-(1-氨基丙基)-3-甲基咪唑溴盐 ([NH<sub>2</sub>p-mim]Br)。结果表明, 在 40℃ 和 106 kPa 下, 质量分数为 45% 的离子液体水溶液饱和吸收 CO<sub>2</sub> 的摩尔分数可达 44.4%; 在 90℃、真空状态下, 吸收的 CO<sub>2</sub> 能完全解吸; 重复吸收实验结果表明, 吸收能力无明显下降。

Zhang 等<sup>[25]</sup>通过阴离子交换-氨基酸中和的途径合成了一系列带有氨基的离子液体——氨基酸离子液体。在室温和大气压下, CO<sub>2</sub> 在负载后的离子液体中的饱和吸收(附)量达 50% (摩尔分数); 在少量水存在下可达 100%。

### 1.4 离子液体聚合物

Tang 等<sup>[26-27]</sup>测定了 348 K、1.5 MPa 时, CO<sub>2</sub> 在含铵基的 2 种聚合离子液体聚对-乙炔苄基三甲基铵四氟硼酸盐 P[VBTMA][BF<sub>4</sub>] 和聚 2-(异丁烯酰氧)乙基三甲基铵四氟硼酸盐 P[MATMA][BF<sub>4</sub>] 中的溶解度。结果表明, 在同一温度和压力下, CO<sub>2</sub> 在 P[VBTMA][BF<sub>4</sub>] 中的溶解度比在 P[MATMA][BF<sub>4</sub>] 中的高, 分别是 [bmim][BF<sub>4</sub>] 的 7.6 倍和 6.0 倍。

## 2 应用性实验研究

上述有关 CO<sub>2</sub> 溶解度的研究表明, 离子液体对 CO<sub>2</sub> 具有独特的溶解和吸收性能, 为分离 CO<sub>2</sub> 提供了新的途径。但因离子液体成本高, 黏度大, 不利于在吸收过程中实现良好的气液接触状况, 难以保证吸收和脱吸效率, 因此阻碍了离子液体分离 CO<sub>2</sub> 的工业应用。目前, 离子液体分离固定 CO<sub>2</sub> 的应用研究主要集中于吸收剂的组配、支撑离子液体膜、固载化离子液体等方面。

### 2.1 吸收剂的组配

现已合成的离子液体中大部分与水或有机溶剂具有很好的溶解性能。在离子液体中加入添加剂或将 2 种离子液体按一定比例混合, 可以改变离子液体的物性, 从而改善对 CO<sub>2</sub> 的吸收和溶解能力。

Zhang 等<sup>[25]</sup>合成的氨基酸离子液体在少量水存在时的吸收/固定 CO<sub>2</sub> 的能力是无水情况下的 2 倍,

其原因是存在2种不同的吸收反应机理。Song等<sup>[28]</sup>用咪唑盐溶解在[bmim]PF<sub>6</sub>中形成的混合液去除天然气中的CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>S,发现具有较好的效果。

## 2.2 支撑离子液体膜

支撑液膜是将多孔惰性基膜浸在溶解有载体的膜溶剂中,在表面张力的作用下,膜溶剂充满膜孔而形成。相对于固体膜而言,支撑液膜借助膜溶剂对溶质的选择性促进传递作用,具有选择分离效率高、通量高、膜溶剂用量少、吸收和脱吸在同一过程中完成、易于中试且投资少等优点。然而因为支撑液膜的稳定性差,并没有广泛应用于工业领域<sup>[29]</sup>。如借助离子液体不挥发、黏度大、毛细现象极强的特性,可解决支撑液膜应用中溶剂挥发、载体失效等问题,形成的支撑离子液体膜的分选性能可超过聚合膜。

Scovazzo等<sup>[30]</sup>将水环境下稳定的不含氟的离子液体[emim][Tf<sub>2</sub>N]、[emim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]、[thtdp]Cl、[emim][dca]与多孔疏水聚醚砜(PES)复合成膜,主要研究气体透过离子液体膜的渗透量及选择性。认为CO<sub>2</sub>在离子液体中的溶解度直接影响其在离子液体膜中的渗透率。在此基础上,Scovazzo等<sup>[31]</sup>研究了在不同CO<sub>2</sub>浓度的连续混合流状态下,CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>通过离子液体膜的渗透性和选择性。作者认为:混合气体的运行状态并不会降低膜对CO<sub>2</sub>的选择性;即使对于干燥气流,膜同样具有优良性能;所合成的膜能保证长期稳定连续运行(达106 d)。

Baltus等<sup>[32]</sup>用支撑离子液体膜吸收分离烟道气中的CO<sub>2</sub>。实验结果表明,[bmim][Tf<sub>2</sub>N]和[C<sub>8</sub>F<sub>13</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]负载于孔径为20 nm的多孔氧化铝膜上,实现CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>的选择性达到127和72。支撑膜的厚度及孔径的大小会对气体扩散、吸收(吸附)产生较大的影响。Ilconich<sup>[33]</sup>用离子液[hmim][Tf<sub>2</sub>N]浸渍商用多孔聚合膜制成支撑液膜,以CO<sub>2</sub>/He模拟CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>的选择分离。在恒压下,当温度由37℃升至125℃时,CO<sub>2</sub>的渗透性由744 barrers [1 barrers = 3.348 × 10<sup>-19</sup> kmol·m/(m<sup>2</sup>·s·Pa)]升至1 200 barrers,CO<sub>2</sub>/He的选择性由8.7降至3.1。Hanioka等<sup>[34]</sup>研究了N-胺丙基-3-甲基咪唑三氟甲砜([C<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>mim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>])、N-胺丙基-3-甲基咪唑三氟甲基磺酰胺([C<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N])和[bmim][Tf<sub>2</sub>N]3种离子液体与聚四氟乙烯(PTFE)形成的支撑离子液体膜对CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>的渗透率和选择性。结果表明,CO<sub>2</sub>在前两者中的渗透率高于后者,原因是膜渗透率高的离子液体中的胺充当了CO<sub>2</sub>传输的载体。

## 2.3 固载化离子液体

将离子液体通过物理或化学作用与有机聚合物或无机多孔材料交联形成膜状物,即固载化离子液体,兼具离子液体和多孔载体材料的特性,可减少离子液体用量,促进传质,产物易分离,便于循环利用。目前有多种离子液体的固载方法,如物理浸渍法、化学接枝法、溶胶-凝胶法、聚合法。

Zhang等<sup>[25]</sup>将四丁基磷氨基酸盐离子液体[P(C<sub>4</sub>)<sub>4</sub>AA]涂于多孔硅凝胶表面,形成一层薄膜。将CO<sub>2</sub>通入过量的离子液体中进行鼓泡反应,气液接触面积增大,吸收(附)速度快,稳定性好,可重复使用。

沈江南<sup>[35]</sup>考察了由丙烯酰胺-马来酸酐共聚物poly(AM-MA)、甲基丙烯酸二甲胺基乙酯-丙烯酸共聚物poly(DM-AA)和甲基丙烯酸二甲胺基乙酯-丙烯腈共聚物poly(DM-AN)制成的各种复合膜的透过选择性能,系统研究了各种因素如支撑膜材、操作压力、载体含量等性能的影响。在进料压力为1 140 Pa、298 K下,poly(AM-MA)膜、poly(DM-AA)膜和poly(DM-AN)膜的CO<sub>2</sub>渗透速率分别为5 × 10<sup>-12</sup>、6.12 × 10<sup>-7</sup>、3.53 × 10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup>(STP)/(cm<sup>2</sup>·s·Pa)。

将离子液体引入有机高分子材料中制备的离子液凝胶也可用于气体分离。Tang等<sup>[36-38]</sup>研究了离子液凝胶PVBH、PVBIT、PBIMT对CO<sub>2</sub>的吸附过程。结果显示,PVBIT和PBIMT的吸附过程约30 min完成,真空脱附15 min完成。与常规咪唑离子液体[bmim]BF<sub>4</sub>和单体离子液体BIMT、VBIT、VBH相比,3种离子液凝胶对CO<sub>2</sub>的吸附效果高出1倍左右,吸附脱附速度也远高于单体离子液体BIMT、VBIT、VBH。

Bara等<sup>[39]</sup>将4种具有极性基团(OEG<sub>1</sub>、OEG<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>CN、C<sub>5</sub>CN)的室温离子液体聚合物膜用于CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>分离性能的研究,认为极性取代基显著影响3种气体的渗透性能。

## 3 工业化探讨

(1)离子液体优良的可设计性和非挥发性,使设计含碱性基团的功能型离子液体,借助物理、化学吸收的协同作用,实现高效固定CO<sub>2</sub>的研究方向极具可行性。

(2)支撑离子液体膜既可解决传统分离膜通透性和选择性对立的矛盾,又可保留膜分离高效低耗的特点。如要实现离子液膜法分离CO<sub>2</sub>的工业化应用,须解决好溶剂挥发损失和载体失效的问题。

(3) 固载化离子液体将离子液体与聚合物或多孔材料复合, 可减少离子液体用量, 提高传质效率, 改善循环使用性能。但仍须进一步提高膜的通透性、选择性、稳定性, 才能实现大规模工业应用的要求。

### 参考文献

- [1] Blanchard L A, Gu Z Y, Brennecke J F. High-pressure phase behavior of Ionic liquid/CO<sub>2</sub> systems[J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105(12): 2437 - 2444.
- [2] Aki S N V K, Mellein B R, Saurer E M, *et al.* High-pressure phase behavior of carbon dioxide with imidazolium-based ionic liquids[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 20355 - 20365.
- [3] Anthony J L, Aki S N V K, Maginn E J, *et al.* Feasibility of using ionic liquids for carbon dioxide capture[J]. *Int J Environ Technol Manage*, 2004, 4(1/2): 105 - 115.
- [4] Anthony J L, Anderson J L, Maginn E J, *et al.* Anion effects on gas solubility in ionic liquids[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 6366 - 6374.
- [5] Chen Y H, Zhang S J, Yuan X L, *et al.* Solubility of CO<sub>2</sub> in imidazolium-based tetrafluoroborate ionic liquids[J]. *Thermochimica Acta*, 2006, 441(1): 42 - 44.
- [6] Shariati A, Peters C J. High-pressure phase equilibria of systems with ionic liquids[J]. *J Supercrit Fluids*, 2005, 34: 171 - 176.
- [7] Shariati A, Gutkowski K, Peters C J. Comparison of the phase behavior of some selected binary systems with ionic liquids[J]. *AIChE J*, 2005, 51: 1532 - 1540.
- [8] Shiflett M B, Yokozeki A. Solubilities and diffusivities of carbon dioxide in ionic liquids: [bmim][PF<sub>6</sub>] and [bmim][BF<sub>4</sub>][J]. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44(12): 4453 - 4464.
- [9] Shiflett M B, Kasprzak D J, Junk C P, *et al.* Phase behavior of {carbon dioxide + [bmim][Ac]} mixtures[J]. *J Chem Thermodyn*, 2008, 40: 25 - 31.
- [10] Schilderman A M, Raeissi S, Peters C J. Solubility of carbon dioxide in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl)imide[J]. *Fluid Phase Equilib*, 2007, 260(1): 19 - 22.
- [11] Kamps A P S, Tuma D, Xia J Z, *et al.* Solubility of CO<sub>2</sub> in the ionic liquid [bmim][PF<sub>6</sub>][J]. *J Chem Eng Data*, 2003, 48(3): 746 - 749.
- [12] Kumelan J, Kamps A P S, Tuma D, *et al.* Solubility of CO<sub>2</sub> in the ionic liquid [hmim][Tf<sub>2</sub>N][J]. *J Chem Thermodyn*, 2006, 38: 1396 - 1401.
- [13] Kumelan J, Kamps A P S, Tuma D, *et al.* Solubility of CO<sub>2</sub> in the ionic liquids [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] and [bmim][PF<sub>6</sub>][J]. *J Chem Eng Data*, 2006, 51(5): 1802 - 1807.
- [14] Kazarian S G, Sakellarios N, Gordon C M. High-pressure CO<sub>2</sub>-induced reduction of the melting temperature of ionic liquids[J]. *Chem Commun*, 2002, 21(12): 1314 - 1315.
- [15] Carvalho P J, Álvarez V H, Marrucho I M, *et al.* High pressure phase behavior of carbon dioxide in 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide and 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide ionic liquids[J]. *J Supercrit Fluids*, 2009, 50: 105 - 111.
- [16] Palgunadi J, Kang J E, Nguyen D Q, *et al.* Solubility of CO<sub>2</sub> in dialkylimidazolium dialkylphosphate ionic liquids[J]. *Thermochim. Acta*, 2009, 494(1/2): 94 - 98.
- [17] Zhang S J, Yuan X L, Chen Y H, *et al.* Solubilities of CO<sub>2</sub> in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and 1, 1, 3, 3-tetramethylguanidium lactate at elevated pressures[J]. *J Chem Eng Data*, 2005, 50(5): 1582 - 1585.
- [18] Yuan X L, Liu J, Zhang S J, *et al.* Solubilities of CO<sub>2</sub> in hydroxyl ammonium ionic liquids at elevated pressures[J]. *Fluid Phase Equilib*, 2007, 257(2): 195 - 200.
- [19] Hong G, Jacquemin J, Deetlefs M. Solubility of carbon dioxide and ethane in three ionic liquids based on the bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide anion[J]. *Fluid Phase Equilib*, 2007, 257: 27 - 34.
- [20] Zhang S J, Chen Y H, Ren R X F, *et al.* Solubility of CO<sub>2</sub> in sulfonate ionic liquids at high pressure[J]. *J Chem Eng Data*, 2005, 50(1): 230 - 233.
- [21] 王晓刚, 张笃敏, 罗昱, 等. 利用离子液体固定和转化二氧化碳研究进展[J]. *现代化工*, 2008, 28(2): 18 - 23.
- [22] Bates E D, Mayton R D, Ntai I, *et al.* CO<sub>2</sub> capture by a task-specific ionic liquid[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(6): 926 - 927.
- [23] Yu G R, Zhang S J, Yao X Q, *et al.* Design of task-specific ionic liquids for capturing CO<sub>2</sub>: A molecular orbital study[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45: 2875 - 2880.
- [24] 吴永良, 焦真, 王冠楠, 等. 用于 CO<sub>2</sub> 吸收的离子液体的合成、表征及吸收性能[J]. *精细化工*, 2007, 24(4): 324 - 327, 340.
- [25] Zhang J M, Zhang S J, Dong K, *et al.* Supported absorption of CO<sub>2</sub> by tetrabutylphosphonium amino acid ionic liquids[J]. *Chem Eur J*, 2006, 12: 4021 - 4026.
- [26] Tang J B, Tang H D, Sun W L, *et al.* Low-pressure CO<sub>2</sub> sorption in ammonium-based poly(ionic liquid)s[J]. *Polymer*, 2005, 46: 12460 - 12467.
- [27] Blasig A, Tang J B, Hu X D, *et al.* Magnetic suspension balance study of carbon dioxide solubility in ammonium-based polymerized ionic liquids: Poly(*p*-vinylbenzyltrimethyl ammonium tetrafluoroborate) and poly([2-(methacryloyloxy)ethyl]trimethyl ammonium tetrafluoroborate)[J]. *Fluid Phase Equilib*, 2007, 256(1/2): 75 - 80.
- [28] Song C E, Roh E J. Practical method to recycle a chiral(salen)Mn epoxidation catalyst by using an ionic liquid[J]. *Chem Commun*, 2000, 27(10): 837 - 838.
- [29] 薛冠, 胡小玲, 赵亚梅, 等. 离子液体在支撑液膜中的应用[J]. *现代化工*, 2008, 28(8): 87 - 90, 94.
- [30] Scovazzo P, Kieft J, Finan D A, *et al.* Gas separations using non-hexafluorophosphate[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> anion supported ionic liquid membranes[J]. *J Membr Sci*, 2004, 238(1/2): 57 - 63.
- [31] Scovazzo P, Havard D, Shea M M, *et al.* Long-term, continuous mixed-gas dry fed CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation performance and selectivities for room temperature ionic liquid membranes[J]. *J Membr Sci*, 2009, 327: 41 - 48.
- [32] Baltus R E, Counce R M, Culbertson B H, *et al.* Examination of the potential of ionic liquids for gas separation[J]. *Sep Sci Technol*, 2005, 40(1/2/3): 525 - 541.
- [33] Ilconich J, Myers C, Pennline H, *et al.* Experimental investigation of the permeability and selectivity of supported ionic liquid membranes for CO<sub>2</sub>/He separation at temperatures up to 125°C[J]. *J Membr Sci*, 2007, 298(1/2): 41 - 47.

六价铬的去除效率和 MFC 产电性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 MFC 实验装置

MFC 是由 2 个 150 mL 的树脂玻璃瓶组成,通过质子交换膜(直径为 2 cm)相连。阳极为碳毡,阴极为石墨板,两者有相同的几何面积 36.16 cm<sup>2</sup>。两电极用铜导线连接并接有一电阻箱(0.1 ~ 9 999Ω)。2 个饱和 Ag/AgCl 参比电极放在阴阳极室用于测量阴阳极电势。外接电阻为 200Ω。

### 1.2 MFC 的接种和运行

用于产电的厌氧污泥取至哈尔滨啤酒厂。阳极液的成分如下:葡萄糖 2.00 g(底物浓度比较除外), NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 4.97 g, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 2.75 g, NH<sub>4</sub>Cl 0.31 g, KCl 0.13 g, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.56 g, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.2 g, CaCl<sub>2</sub> 15.00 mg, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 1.00 mg, MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 20.00 mg。阴极液为 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 配置的模拟含 Cr(VI)废水,批式运行。阳极液以 0.7 mL/min 的流速连续流入阳极室,以维持阳极室的条件不变,便于考察阴极室环境条件的变化对于电池性能的影响。

### 1.3 测定项目和方法

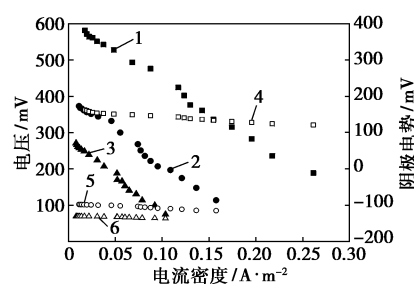
实验过程中的电压由微机信号采集系统自动记录存储。采用稳态放电法测定 MFC 的极化曲线。稳态放电法是通过测量 MFC 在不同外电阻(9 000 ~ 10 Ω)条件下,稳定放电时的外电阻电压,通过欧姆定律  $I = U/R$  得到电流,进而得到极化曲线。功率密度通过  $P = UI/S$  (mW/m<sup>2</sup>) 计算,其中  $S$  为阴(阳)极表面积(m<sup>2</sup>)。电量  $Q = It$  (C),单位铬产电量是电量除以六价铬的去除量(C/g)。电极电势是相对饱和 Ag/AgCl 参比电极的值。Cr(VI)的测定采用二苯碳酰二肼分光光度法。

## 2 结果与讨论

### 2.1 阴极液初始 pH 对产电和 Cr(VI)去除的影响

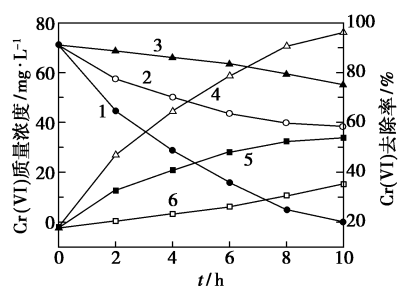
阴极液为 Cr(VI)质量浓度 71 mg/L 的废水,阴

极液初始 pH 用硫酸(50%)调节。不同 pH 对电池输出电压和阴极电势的影响如图 1 所示。电池的输出电压和阴极电势均随着阴极液初始 pH 的降低而升高。当初始 pH = 6、4、2 时,最大开路电压分别为 283、385、603 mV,由极化曲线进行线性拟和确定的内阻分别为 576、505、463Ω,最大功率密度分别为 10、20、55 mW/m<sup>2</sup>。pH = 2 时功率密度最大,这主要由较高的开路电压引起。由图 1 还可看出,随着电流的增加,阴极的超电势并没有明显的改变,这表明含 Cr(VI)废水作为阴极液,可以有效降低阴极极化,改善电池性能包括稳定性。



1—pH = 2, 电压; 2—pH = 4, 电压; 3—pH = 6, 电压;  
4—pH = 2, 阴极电势; 5—pH = 4, 阴极电势; 6—pH = 6, 阴极电势

图 1 不同 pH 下电压和阴极电势随  
电流密度的变化



1—pH = 2, Cr(VI) 质量浓度; 2—pH = 4, Cr(VI) 质量浓度;  
3—pH = 6, Cr(VI) 质量浓度; 4—pH = 2, Cr(VI) 去除率;  
5—pH = 4, Cr(VI) 去除率; 6—pH = 6, Cr(VI) 去除率

图 2 不同 pH 下 Cr(VI) 的降解随时间的变化

图 2 为不同阴极液初始 pH 时微生物燃料电池对含铬废水的降解情况。随着增加处理时间,

(上接第 36 页)

[34] Hanioka S, Maruyama T, Sotani T, et al. CO<sub>2</sub> separation facilitated by task-specific ionic liquids using a supported liquid membrane[J]. J. Membr Sci., 2008, 314(1/2): 1-4.  
[35] 沈江南. 固载促进传递 CO<sub>2</sub> 分离膜的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.  
[36] Tang J B, Tang H D, Sun W L, et al. Poly(ionic liquid)s: A new material with enhanced and fast CO<sub>2</sub> absorption[J]. Chem Commun, 2005, 14(26): 3325-3327.

[37] Tang J B, Sun W L, Tang H D, et al. Enhanced CO<sub>2</sub> absorption of poly(ionic liquid)s[J]. Macromolecules, 2005, 38: 2037-2039.  
[38] Tang J B, Sun W L, Tang H D, et al. Poly(ionic liquid)s as new materials for CO<sub>2</sub> absorption[J]. J. Polym Sci Part A: Polym Chem, 2005, 43: 5477-5489.  
[39] Bara J E, Gabriel C J, Hatakeyama E S, et al. Improving CO<sub>2</sub> selectivity in polymerized room-temperature ionic liquid gas separation membranes through incorporation of polar substituents[J]. J. Membr Sci, 2008, 321: 3-7. ■