

# 膜分离法分离烟气中 CO<sub>2</sub> 材料及 应用研究进展

郭 智, 张新妙, 章晨林, 栾金义\*

(中国石油化工股份有限公司北京化工研究院环保所, 北京 100013)

**摘要:**重点介绍了气体膜分离烟气中 CO<sub>2</sub> 的膜材料研究进展, 并对目前气体分离膜法的技术应用情况和该技术分离 CO<sub>2</sub> 的成本进行了简要介绍。

**关键词:**气体膜; 膜分离法; 烟气; CO<sub>2</sub>

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)06-0042-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.06.010

## Research development of membrane materials for separation of CO<sub>2</sub> from flue gas

GUO Zhi, ZHANG Xin-miao, ZHANG Chen-lin, LUAN Jin-yi\*

(Environmental Protection Research Institute, BRICI, SINOPEC, Beijing 100013, China)

**Abstract:** The research progress of membrane materials for separation of CO<sub>2</sub> from the flue gas through membrane-based gas separation technology is highlighted. The industrial application of membrane gas separation technology in CO<sub>2</sub> separation is overviewed. The cost of this technology for separation of CO<sub>2</sub> is also briefly introduced.

**Key words:** gas separation membrane; membrane separation; flue gas; CO<sub>2</sub>

工业的飞速发展带来化石能源的广泛使用, 并由此伴随二氧化碳等温室气体的大量排放。控制和减少 CO<sub>2</sub> 排放将给我国工业带来巨大挑战。因此, 开发富集、分离和回收 CO<sub>2</sub> 相关技术已成为当务之急, 对于我国工业, 尤其是石化、能源行业的节能减排具有十分重大的意义。

工厂排放的烟道气中 CO<sub>2</sub> 浓度(如果在燃烧过程中使用空气, CO<sub>2</sub> 体积分数在 5% ~ 25%) 和分压较低, 并伴有少量的 SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub> 和氧气等, CO<sub>2</sub> 的分离、捕获费用及技术要求相对较高。目前主要采用的方法有化学溶剂吸收法、物理溶剂吸收法、低温蒸馏法、膜分离法等。除此之外, 还有其他一些尚处在实验室小试阶段的新方法, 包括使用离子液体吸收 CO<sub>2</sub><sup>[1]</sup>, 利用酶或者微藻将 CO<sub>2</sub> 转化为有机物<sup>[2]</sup>等。

相比化学吸收等传统分离方法, 膜分离法具有设备紧凑、占地面积小、投资少、能耗低、使用方便、操作弹性大和易维修保养等特点, 近年来发展十分迅速, 已被认为是具有很大发展应用潜力的 CO<sub>2</sub> 分离方法。膜法分离 CO<sub>2</sub> 可以分为气体分离膜法(膜

分离法)和膜接触器法(膜吸收法)。膜接触器法是在传统化学吸收法的基础上演变而来的, 其原理是以微孔疏水膜作为分隔界面, 将混合气体和吸收液隔开。利用疏水膜透气但不透水的特性, 使混合气体中的 CO<sub>2</sub> 穿过疏水膜的膜孔进入到吸收液中, 实现 CO<sub>2</sub> 分离。而气体分离膜法是基于膜材料对不同气体渗透选择性的差异, 分离混合气体的过程。当前, 气体分离膜法主要的研究难点在于如何保证气体膜材料具有较高 CO<sub>2</sub> 渗透性的前提下, 能够同时具有较好的 CO<sub>2</sub> 选择性。本文中基于目前的研究现状, 主要针对气体分离膜法分离烟气中 CO<sub>2</sub> 的膜材料研究及该方法的应用进展进行简要介绍。

### 1 分离机理

气体分离膜法分离烟气中的 CO<sub>2</sub> 是基于 CO<sub>2</sub> 与膜材料之间的化学或者物理作用, 以 CO<sub>2</sub> 气体在膜两侧的分压和浓度的差异作为驱动力, 使得 CO<sub>2</sub> 分子快速穿过分离膜, 在膜的另一侧富集。气体分离膜法对 CO<sub>2</sub> 的分离能力主要取决于膜材料对 CO<sub>2</sub>

收稿日期: 2015-10-28

基金项目: 中石化项目(15-14ZS0409)

作者简介: 郭智(1985-), 男, 博士, 工程师, 主要从事膜分离技术研究, 010-59202244, guoz.bjhy@sinopec.com; 栾金义(1963-), 男, 硕士, 教授级高级工程师, 主要从事“三废”治理技术开发、节水减排及水资源综合利用技术研发, 通讯联系人, 010-59202228, luanjy.bjhy@sinopec.com。

的选择性。

## 2 膜材料

气体分离膜法分离烟气中CO<sub>2</sub>的技术重点是CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>的分离。一方面CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>是烟气中含量最大的2个气体组分;另一方面CO<sub>2</sub>与N<sub>2</sub>分子大小接近,不易分离。现阶段应用于CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>分离过程中的选择性分离膜主要有聚合物膜、促进传递膜、分子筛膜和混合基质膜。这些膜材料理论上应该具有全部或部分以下性质:①较高的CO<sub>2</sub>渗透率;②较好的CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>选择性;③抗化学腐蚀;④耐高温;⑤抗塑化;⑥抗老化;⑦制造成本低廉;⑧在不同膜组件制备过程中,有较好的通用性。

### 2.1 聚合物膜材料

#### 2.1.1 聚砜

聚砜是一种含芳环结构的高分子聚合物,主链上带有醚键和砜基,具有强度高、耐热耐寒性能好、抗老化、抗化学腐蚀、无毒和价格便宜等优点。Wang等<sup>[3]</sup>利用界面聚合法将均苯三甲酰氯和3,5-二氨基苯甲酸钠加入含有聚二甲基硅氧烷表层的聚砜膜中制成复合膜。在分离CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>混合气体过程中,该复合膜对CO<sub>2</sub>的渗透率达到5831 GPU,CO<sub>2</sub>对N<sub>2</sub>的选择性为86。与Wang来自同一课题组的Qiao等<sup>[4]</sup>则通过将含有哌嗪的聚乙烯胺涂在聚砜膜的表面制成复合膜,进一步将CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>的选择性提高到277。

#### 2.1.2 聚环氧乙烷

聚环氧乙烷(PEO)是一种具有结晶性、热塑性和水溶性的聚合物。由于存在有极性的醚氧基团,聚环氧乙烷对CO<sub>2</sub>有很强的亲和力,是一种可用于CO<sub>2</sub>分离的聚合物材料。目前的研究主要集中在合成含有PEO的聚合物来分离CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>。来自大连化物所的科研团队测试了经过PEO交联改性的聚酰亚胺Matrimid 5218膜对CO<sub>2</sub>的渗透率及选择性<sup>[5]</sup>。实验中得到的Matrimid-1:1膜,其对CO<sub>2</sub>的渗透率为115.2 barrer,且CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>的选择性最高可达到52.5,相比未经处理的Matrimid膜有很大提升。Li等<sup>[6]</sup>利用界面聚合制成含有不同长度环氧乙烷链段的聚合物膜。含有较短环氧乙烷链段的膜EO-3相比含有较长环氧乙烷链段的EO-21有更高的CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>选择性,但是CO<sub>2</sub>渗透率却有所降低。一个由多国研究人员组成的实验小组报道了一种新型的含有PEO的共聚物膜<sup>[7]</sup>。他们成功合成了聚(对苯二甲酸丙二醇酯)-b-聚(环氧乙烷)(PTT-

b-PEO),并发现这种共聚物具有亲CO<sub>2</sub>性质,适合用于制成CO<sub>2</sub>分离膜。该膜的CO<sub>2</sub>渗透率在183~200 barrer,CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>选择性大于50。

### 2.2 促进传递膜材料

促进传递膜是受到生物膜内传递现象的启发,在聚合物膜中引入活性载体,通过待分离组分与载体之间发生的可逆化学反应,实现待分离组分传递过程的强化。促进传递膜依据载体的不同可分为移动载体膜和固定载体膜。

#### 2.2.1 移动载体膜

移动载体膜包括支撑液膜和乳化液膜。支撑液膜由膜液通过界面张力和毛细管力的作用附着在聚合物支撑体上制成。CO<sub>2</sub>会溶于膜液中,从高势能侧向低势能侧扩散,穿过聚合物膜,在膜的另一侧释放出来。Matsuyama等<sup>[8]</sup>通过等离子体接枝聚合法将丙烯酸(AA)和甲基丙烯酸(MAA)接枝到聚乙烯(PE)、聚四氟乙烯(PTFE)和聚三甲基硅-1-丙炔(PTMSP)膜上。之后将膜浸入二亚乙基三胺等胺溶液中,得到的液膜的CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>选择性超过4 000。

#### 2.2.2 固定载体膜

固定载体膜通过接枝或聚合等方式将活性基团或载体直接固定在膜材料中或膜表面上,能够克服移动载体膜面临的载体流失问题。一般认为固定载体膜中,由于载体被固定在支撑膜骨架上,因此由载体和溶质形成的配合物在平衡位置附近发生振动,使得络合态的待分离组分被转移到下一个未发生络合的载体,形成新的配合物,并依次传递下去<sup>[9]</sup>。目前研究较多的是含胺基或羧基的化合物。Deng等<sup>[10]</sup>制备了含有固定载体聚乙烯胺(PVAm)和聚乙烯醇(PVA)的促进传递膜,并研究了在不同相对湿度及操作压力条件下,膜对气体的渗透选择性能。结果显示,CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>的选择性最高可以达到174,且此时CO<sub>2</sub>的渗透率(STP)为 $5.8 \times 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$ 。

### 2.3 分子筛膜材料

气体分子筛膜通常基于待分离组分分子直径的不同来实现气体的选择性分离。而对于大小相近的气体分子,比如CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>,则可利用CO<sub>2</sub>临界温度较高、容易冷凝的特点,通过膜孔的表面扩散流作用让CO<sub>2</sub>优先通过分子筛膜<sup>[11]</sup>。来自西班牙的研究团队制备了一系列分子筛膜并且测试了在不同操作条件下(包括温度、进料和出料压力、进料组分、使用吹扫气、进料中含水以及不同的膜组件)这些膜对CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>的分离效果<sup>[12]</sup>。最好的结果来自于Na-ZSM3分子筛膜,其CO<sub>2</sub>渗透率为 $2.6 \times$

$10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ,  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  的选择性为 13.7。Poshusta 等<sup>[13]</sup>发现使用 SAPO-34 型分子筛膜进行气体分离时,  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  的选择性随着温度升高而降低, 且最大值为 16。Hasegawa 等<sup>[14]</sup>合成了含有不同比例的硅和铝的离子交换分子筛膜。使用 NaX (1) (硅/铝摩尔比为 1:1.16) 膜可以得到的  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  选择性最高为 78。而在 Kusakabe 等<sup>[15]</sup>的实验中, 合成的分子筛膜得到的  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  选择性最大为 100。

## 2.4 混合基质膜材料

混合基质膜由连续相(聚合物)基体和均匀分散相(通常是无机颗粒)组成。通过在聚合物基体中加入具有优异分离性能的无机颗粒可以增强聚合物的性质, 使得混合基质膜兼具高选择性和高渗透性。

### 2.4.1 沸石

沸石由于其多孔结构, 且具有尺寸稳定性好、分离系数高、热稳定性好、化学稳定性强等优点, 可被用作混合基质膜的分散相。来自韩国的研究团队在制膜过程中, 将不同的沸石加入溶解于二甲亚砜(DMSO)的聚酰亚胺(PI)溶液中, 之后加入 2,4,6-三氨基嘧啶(TAP)制成不同的气体分离膜<sup>[16]</sup>。其中含有 zeolite 4A 的膜 PI/4A/TAP,  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  的选择性可以达到 102。

### 2.4.2 碳纳米管

碳纳米管是一种具有独特结构的一维管状纳米材料。Li 等<sup>[17]</sup>在研究中发现, 单独将碳纳米管作为分散相加入 Matrimid<sup>®</sup>溶液中, 得到的混合基质膜仅具有较高的  $\text{CO}_2$  渗透率, 但  $\text{CO}_2$  对  $\text{N}_2$  的选择性较低; 而在 Matrimid<sup>®</sup>溶液中单独加入氧化石墨烯得到的混合基质膜选择性较高, 渗透率却很低。因此 Li 将碳纳米管和氧化石墨烯同时加入 Matrimid<sup>®</sup>溶液, 当得到的混合基质膜含有质量分数为 5% 的碳纳米管和 5% 的氧化石墨烯时,  $\text{CO}_2$  对  $\text{N}_2$  的选择性达到 81,  $\text{CO}_2$  渗透率为 38.07 barrer, 比未经处理的 Matrimid<sup>®</sup>膜分别高出 3.31 倍和 1.47 倍。

### 2.4.3 金属有机杂化材料

金属有机杂化材料是一类由金属中心离子与含有多个配位基团的有机配体以配位键的方式连接而成的新型材料, 其网络结构形成的微孔可以吸附  $\text{CO}_2$  气体分子。Li 等<sup>[18]</sup>在其对金属有机材料的综述中, 系统总结了各种金属有机材料对  $\text{CO}_2$  的吸附能力以及其在混合气体中对  $\text{CO}_2$  的吸附选择性。针对  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  体系,  $\text{Co}_2(\text{ad})_2(\text{OAc})_2$  [bio-MOF-

11] 在操作温度为 273 K 时, 最大的  $\text{CO}_2$  吸附选择性为 81<sup>[19]</sup>。

## 3 烟气中杂质组分对膜分离性能的影响

在使用气体膜分离烟气中  $\text{CO}_2$  的过程中, 烟气含有的杂质会对膜性能产生较大影响。王霞等<sup>[20]</sup>和陈浩等<sup>[21]</sup>研究和总结了几种主要的杂质成分, 水蒸汽、酸性气体( $\text{SO}_2, \text{SO}_3, \text{NO}_x$ ) 和细微颗粒物对膜分离性能的影响。因此, 工业上使用气体膜处理烟气时, 需要预先对烟气进行除尘、脱硫脱硝和干燥处理。

## 4 其他需要注意的问题

应用气体分离膜法分离烟气中的  $\text{CO}_2$  还需要注意的几个问题包括: ①大量的烟气需要处理且烟气中的  $\text{CO}_2$  浓度较低, 膜分离法的处理能力受到考验; ②烟气的温度较高, 可能会对膜结构造成破坏, 因此在处理之前, 有必要对烟气进行降温; ③膜材料需要具备一定的抗化学腐蚀能力; ④需要在膜两侧制造压力差, 而制造压差的过程会产生额外的能耗。此外, 由于烟气的组分会因燃料来源和处理方法的不同而有所差异, 因此需要严格根据处理烟气的实际情况选择合适的分离膜、膜组件以及操作条件。

## 5 气体分离膜的应用情况

现阶段工业上尚未实现基于气体分离膜法的  $\text{CO}_2$  和  $\text{N}_2$  的分离过程, 而已经工业化的  $\text{CO}_2$  膜分离过程包括  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  分离。工业上主要使用的气体分离膜是聚合物膜, 比如聚酰亚胺 Matrimid<sup>®</sup> 5218、嵌段聚醚酰胺 Pebax<sup>®</sup> 等。最早出现的商业化气体膜分离系统是美国孟山都公司于 1979 年开发的采用聚砜为膜材料的 Prism 中空纤维复合膜气体分离系统。第一套用于分离  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  的 Prism 装置于 1983 年开始运行。早期商业化的气体膜分离器主要用于分离氢气, 除孟山都的 Prism 外, 还有使用醋酸纤维素作为膜材料的来至 Separea 公司的 Separex 系统和来至 Ube Industries 公司使用聚酰亚胺膜的 Ube 气体分离器。Dow Chemical 在 1985 年开始向市场提供以富  $\text{N}_2$  为目的的 Generon 系统(该系统使用聚 4-甲基-1-戊烯为膜材料), 用于石油及天然气生产。UOP 公司于 1996 年建立了第一套膜分离脱  $\text{CO}_2$  装置, 该装置可将  $\text{CO}_2$  的体积分数从 4.5% 降低到 1.5% 以下, 烃的回收率能达到 96.1%<sup>[22]</sup>。挪威的 Kværner 油气公司自 1998 年起

采用膜分离/吸附法相结合的膜接触器分离天然气中的CO<sub>2</sub>,相继在苏格兰、挪威和美国进行现场试验并最终获得成功,开始商业化。该技术采用基于聚四氟乙烯膜的平板式及卷式膜组件,适用于一定操作压力条件下的天然气中CO<sub>2</sub>的脱除<sup>[23]</sup>。使用膜接触器进行烟道气中CO<sub>2</sub>的分离与回收的公司还有日本的CHUB、NIPPON STEEL等。我国气体分离膜的发展起步于20世纪80年代。中科院大连化物所在1985年首次研制成功了中空纤维氮氢膜分离器,性能可达到Prism分离器的水平,填补了国内空白。在过去的30多年间,我国的气体膜分离技术也得到长足的发展。最近,由大连化物所与马来西亚石油公司(PETRONAS)共同研发的用于天然气脱CO<sub>2</sub>中空纤维膜接触器现场中试装置在马来西亚的天然气净化厂试车成功。该装置是世界上首套用于高压天然气净化的中空纤维膜接触器系统,使用的膜材料为聚四氟乙烯。

## 6 气体膜分离CO<sub>2</sub>成本分析

邬春雷<sup>[24]</sup>对气体膜分离CO<sub>2</sub>系统所需要的直接/间接投资、运行费用及能耗进行了分析,并对工业上各种分离CO<sub>2</sub>方法的经济性进行了比较。成本最低的分离方法为MEA吸收法,大约为35美元/t;而目前膜分离法的脱碳成本大概为47美元/t。最近,来自美国的研究团队提出,通过对气体膜分离CO<sub>2</sub>流程的优化,比如两阶段分离法耦合气体逆向吹扫,可以将CO<sub>2</sub>的分离成本降低到23美元/t,能耗水平下降30%以上<sup>[25]</sup>。

## 7 结论与建议

工业革命后,人类的大规模生产活动带来人为CO<sub>2</sub>排放量的迅速增加,并由此导致全球性的气候变化,CO<sub>2</sub>减排和处理已成为当务之急。气体膜分离烟气中的CO<sub>2</sub>较传统的化学吸收法、变压吸附法等具有高效、节能、环保、适用性广、操作灵活等优势,是一项极具发展潜力的新型绿色分离技术。该技术的发展及应用前景主要包括以下几个方面。

(1)研发新型材料,制备具有高渗透性和高选择性的CO<sub>2</sub>分离膜及膜组件。但当膜的CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>选择性达到30以后,继续提高选择性已没有实际应用意义,此时的研发重点应该转向如何进一步增加膜的CO<sub>2</sub>渗透率。此外,新型膜材料最好兼有耐化学腐蚀、耐溶胀以及耐塑化等性能。

(2)开发新型成膜技术,制备无缺陷膜。这对

于膜分离技术的应用具有十分重要的意义。另外膜的生产工艺需要优化,使得膜的生产效率提高,成本降低,是气体膜技术大规模工业化应用的前提。

(3)对气体膜分离CO<sub>2</sub>流程进行改造,提高CO<sub>2</sub>的分离效果,降低运行成本和能耗。比如,在流程中加入前处理系统,除掉原料气中的杂质,使气体膜分离装置的性能保持稳定和延长其使用寿命。

## 参考文献

- [1] 徐世博,刘东斌,申延明. 离子液体支撑液膜分离CO<sub>2</sub>研究进展[J]. 当代化工,2013,42(12):1701-1705.
- [2] 尹静,卢文玉,财音青格乐. 酶法和微藻固定二氧化碳的研究进展[J]. 化工进展,2013,32(11):2535-2542.
- [3] Wang M, Wang Z, Li S, *et al.* A high performance antioxidative and acid resistant membrane prepared by interfacial polymerization for CO<sub>2</sub> separation from flue gas [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(2): 539-551.
- [4] Qiao Z, Wang Z, Zhang C, *et al.* PVAm-PIP/PS composite membrane with high performance for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation [J]. *Aiche Journal*, 2013, 59(1): 215-228.
- [5] Zhao H Y, Cao Y M, Ding X L, *et al.* Poly(ethylene oxide) induced cross-linking modification of Matrimid membranes for selective separation of CO<sub>2</sub> [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 320(1/2): 179-184.
- [6] Li S, Wang Z, Zhang C, *et al.* Interfacially polymerized thin film composite membranes containing ethylene oxide groups for CO<sub>2</sub> separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 436: 121-131.
- [7] Yave W, Szymczyk A, Yave N, *et al.* Design, synthesis, characterization and optimization of PTT-b-PEO copolymers: A new membrane material for CO<sub>2</sub> separation [J]. *Journal Membrane Science*, 2010, 362(1/2): 407-416.
- [8] Matsuyama H, Teramoto M, Sakakura H, *et al.* Facilitated transport of CO<sub>2</sub> through various ion exchange membranes prepared by plasma graft polymerization [J]. *Journal of Membrane Science*, 1996, 117(96): 251-260.
- [9] 王志,张丽丽,张颖,等. 分离CO<sub>2</sub>的促进传递膜[J]. 膜科学与技术, 2003, 23(4): 166-171.
- [10] Deng L, Kim T J, Hagg M B. Facilitated transport of CO<sub>2</sub> in novel PVAm/PVA blend membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 340(1/2): 154-163.
- [11] Krishna R, van Baten J M. In silico screening of zeolite membranes for CO<sub>2</sub> capture [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 360(1/2): 323-333.
- [12] Bernal M P, Coronas J, Menendez M, *et al.* Separation of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixtures using MFI-Type zeolite membranes [J]. *Aiche Journal*, 2004, 50(1): 127-135.
- [13] Poshusta J C, Tuan V A, Pape E A, *et al.* Separation of light gas mixtures using SAPO-34 membranes [J]. *Aiche Journal*, 2000, 46(4): 779-789.

## 1.2 等离子喷涂重要工艺参数

在喷涂过程中采用合理的电弧功率和送粉量、等离子气体、喷涂距离、角度和与工件相对速度等参数对于涂层质量的提高是至关重要的。

(1)电功率和送粉量。电功率是等离子喷涂最重要的工艺参数,在喷涂过程中应当经常调整变动,否则电功率过高,使喷涂温度过高,引起粉料的过热和气化,导致熔融和气化粉料混合附着在基体表面,形成涂层中会含有过多的气孔和粉料溅射,从而影响涂层质量,出现硬度降低,空隙率过高,甚至开裂的问题,并且可能造成对喷枪的烧损情况;当电功率过低时,等离子火焰温度不够,粉料熔化不充分,液滴附着降低,涂层结合强度降低,并且使喷涂效率低下。其必须与喷涂粉料的种类、送粉量等因素变化相适应,如与供粉量适应,若供粉相对过高,同样会引起熔化不充分的问题,反之供粉少,则使粉末熔化严重,影响涂层质量和造成基体过热。

(2)喷涂距离和喷涂角度。喷涂距离以及角度对涂层的结合强度、涂层质量和喷涂效率有重要的影响。喷涂距离影响粉料的熔融程度、飞行时间、速度和温度,对涂层质量的影响非常大,当喷涂距离过大时,粉末的飞行时间会增加,降低喷涂效率,并且引起粉料速度和温度降低,液滴堆积时压力过小,流动性降低,导致涂层的结合力和致密度降低;反之,飞行时间短、速度快,导致加热不充分,对基体的冲击力大,使涂层结合强度低,并且可能对基体造成损坏。喷涂距离的选择应该在不影响涂层质量和基体的前提下,尽可能地减小,提高工作效率。喷涂角度

影响粉料的沉积效率和涂层结构,一般越接近垂直喷涂,喷涂效果越好,如果喷涂角度偏小,涂层结构恶化,出现空穴,导致孔隙率过高,涂层硬度和结合强度偏低。

(3)喷涂速度。喷涂速度指喷枪和工件运动的相对速度,决定喷涂一次涂层的厚度,喷涂速度过快,每次喷涂的涂层厚度偏薄,并且涂层之间不能充分搭叠,使涂层表面不平整;反之,则可能使工件局部温度过高,对零件造成烧伤。

(4)喷涂气体和流量。喷涂气体包括主气体和送粉气体,主气作用是形成等离子体,影响喷涂火焰温度和速度,结合其他参数,会影响喷涂效率和涂层致密度、硬度等,应选取合适的气体和流量。而送粉气体应与主气体匹配,约为主气的20%~30%,否则不仅会影响喷涂质量,可能会造成喷涂设备的损坏。

## 2 常用等离子喷涂技术

按照形成等离子体的介质和环境气氛的不同可以分成多种等离子喷涂技术,目前最常用的等离子喷涂技术主要有大气等离子喷涂、超音速等离子喷涂和真空等离子喷涂。

### 2.1 大气等离子喷涂

大气等离子喷涂(atmospheric plasma spraying, APS)出现最早并且应用较为普遍,是一种较为常规的等离子喷涂技术,该技术是以Ar、N<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>作为工作介质,喷涂过程在大气环境下进行<sup>[10]</sup>。其中工艺参数是影响APS对零件修复强化质量的关键因

(上接第45页)

[14] Hasegawa Y, Tanaka T, Watanabe K, *et al.* Separation of CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> system using ion-exchanged zeolite membranes with different Si/Al ratios[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2002, 19(2): 309-313.

[15] Kusakabe K, Kuroda T, Murata A, *et al.* Formation of a Y-Type zeolite membrane on a porous  $\alpha$ -Alumina tube for gas separation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1997, 36(3): 649-655.

[16] Yong H H, Park H C, Kang Y S, *et al.* Zeolite-filled polyimide membrane containing 2, 4, 6-triaminopyrimidine [J]. Journal of Membrane Science, 2001, 188(2): 151-163.

[17] Li X, Ma L, Zhang H, *et al.* Synergistic effect of combining carbon nanotubes and graphene oxide in mixed matrix membranes for efficient CO<sub>2</sub> separation[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 479: 1-10.

[18] Li J R, Ma Y, McCarthy M C, *et al.* Carbon dioxide capture-related

gas adsorption and separation metal-organic frameworks[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2011, 255: 1791-1823.

[19] An J, Geib S J, Rosi N L. High and selective CO<sub>2</sub> uptake in a cobalt adeninate metal-organic framework exhibiting pyrimidine- and amino-decorated pores[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(1): 38-39.

[20] 王霞, 陈浩, 瞿如敏, 等. 燃煤烟气中共存杂质对膜分离CO<sub>2</sub>性能影响的实验研究[J]. 燃料化学学报, 2015, 43(1): 100-107.

[21] 陈浩, 瞿如敏, 王霞, 等. 膜法分离燃煤烟气中CO<sub>2</sub>的研究进展[J]. 膜科学与技术, 2014, 34(3): 135-139.

[22] 迟东辉. 油田伴生气酸性气体脱除技术研究[D]. 大庆: 大庆石油学院, 2007.

[23] 方梦祥, 徐志康, 骆仲洪, 等. 中空纤维膜接触器分离烟气中二氧化碳的方法及系统: CN, 03142048. 6[P]. 2004-04-14.

[24] 郭春雷. 百万吨二氧化碳捕集系统能耗分析[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2012.

[25] Merkel T C, Lin H, Wei X, *et al.* Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 359(1/2): 126-139. ■