

膜法烟气水回收技术研究进展

刘鹏飞¹, 赵晋宇², 张建宇², 沈洪发², 鞠久东²

¹北京清新环境技术股份有限公司, 北京

²国家电投集团内蒙古白音华煤电有限公司坑口发电分公司, 内蒙古 锡林郭勒盟

收稿日期: 2022年6月14日; 录用日期: 2022年7月15日; 发布日期: 2022年7月25日

摘要

从电厂排放的烟气中回收水及潜热是人们关注的焦点, 其中膜法回收是研究的热点, 膜法烟气水回收技术有: 膜分离法、膜冷凝法以及TMC等方法, 膜分离法应用较少, 膜冷凝法具有材料耐腐蚀的优点, TMC法能同时回收烟气中的水及热量, 具有工业化前景, 但仍需开发高导热性的高分子材料及大孔的陶瓷膜组件。

关键词

烟气, 水回收, 膜法, TMC

Research Progress of Membrane Flue Gas Water Recovery Technology

Pengfei Liu¹, Jinyu Zhao², Jianyu Zhang², Hongfa Shen², Jiudong Ju²

¹Beijing SPC Environment Protection Tech Co., Ltd., Beijing

²KengKou Power Generation Branch, SPIC Inner Mongolia Baiyinhua Coal and Electricity Co., Ltd., Xilingol League Inner Mongolia

Received: Jun. 14th, 2022; accepted: Jul. 15th, 2022; published: Jul. 25th, 2022

Abstract

The recovery of water and latent heat from flue gas discharged from power plant is the focus of people's attention, among which membrane recovery is the research hotspot. Membrane water recovery technologies include membrane separation method, membrane condensation method and TMC method. Membrane condensation method has the advantages of corrosion resistance of materials, membrane separation method is not widely used, and TMC method can recover water

文章引用: 刘鹏飞, 赵晋宇, 张建宇, 沈洪发, 鞠久东. 膜法烟气水回收技术研究进展[J]. 可持续发展, 2022, 12(4): 1155-1160. DOI: 10.12677/sd.2022.124129

and heat from flue gas at the same time, which has the prospect of industrialization, however, it is still necessary to develop high thermal conductivity polymer materials and macropore size ceramic membrane module.

Keywords

Flue Gas, Water Recovery, Membrane, TMC

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

截至2021年5月,我国发电装机容量22.4亿千瓦,同比增长9.5%。火电12.6亿千瓦,占全国的56.25%,其中煤炭发电占比最高,其中的水消耗问题对电厂的效益产生较大的影响。而燃煤燃烧过程中产生的烟气外排时携带大量的水,燃煤电厂排出的烟气中的主要成分为: N_2 、 CO_2 、 H_2O 等,烟气成分随燃煤组分、空气含水量、电厂运行状态等会有所差异,燃煤烟气中含水约6%~8%,还含有 SO_x 、 NO_x 等污染物,其中的 SO_x 一般需要经过湿法脱硫,经湿法脱硫后烟气含水量可达到11%~13%,为饱和烟气,其中含有大量的潜热。若能回收其中的水,同时回收其中的热,则具有巨大的经济及环境效益,尤其适用于我国北方富煤缺水地区。

2. 湿法脱硫后烟气水回收技术

目前烟气中水回收的方法主要有:冷凝法、膜法、吸收法等方法。其中冷凝法又分为直接冷凝法及间接冷凝法。换热器直接冷凝烟气的方法因酸露点的影响,操作条件下粉煤灰及酸性物质也容易在换热器表面凝结甚至结垢,影响换热效果,换热器材质容易受到腐蚀,设备费用高而且维修费用也同时增加,而且收集的水需要二次处理才能利用,采用氟塑料换热器是一种解决方法[1][2],但收集的水仍需处理后才能利用,而且氟塑料换热器的传热系数较低。

烟气直接冷凝法[3],具有换热效率高,设备简单,回收水质好的优点,已经应用于京能五间房电厂等多个电厂的烟气水回收项目中,该技术采用烟气与喷淋水直接换热的技术,对污染物有二次脱除作用,对酸性气体污染物的脱除效率在40%~60%,对尘的脱除效率一般在60%以上(与净烟气含尘量有关),尤其是冷凝过程的冷凝团聚作用对气凝胶、可凝结性颗粒物、浆液滴的脱除过程效果明显。烟气冷凝法仅能回收烟气中的水,其中的热量并没有得到有效利用。

吸收法一般采用 $CaCl_2$ 水溶液吸收烟气中的水,然后经解吸得到水蒸汽,经冷凝后得到回收水,设备材质要求高,而且再生过程吸收液中 $CaCl_2$ 等也容易被带出,造成二次污染,吸收剂再生需要消耗大量的热量,吸收法的能耗太高。

膜法水回收系统具有模块化、回收水分纯度高的优点,其中的TMC (Transport membrane condenser) 法能同时回收烟气中热量,是将来发展的趋势,而且膜法脱水后的烟气能提高烟气中 CO_2 的分压,若与膜法 CO_2 捕集技术结合,能提高 CO_2 的捕集效果[4]。

3. 膜法烟气水回收技术

经过几十年的发展,膜技术已经在水处理及废水领域、食品及医药、生物、化工等领域获得了广泛

的应用。其中膜法在技术在水处理及废水领域的市场占比达 40%，常规膜技术包括反渗透(RO)、超滤(UF)、纳滤(NF)、微滤(MF)，膜生物反应器(MBR)等以及一些新开发的技术，如膜蒸馏(MD)等。

用于膜法烟气水回收的膜材料分为有高分子有机膜以及无机膜两种。有机膜材料有聚偏氟乙烯(PVDF)膜、聚醚砜聚醚酮(PES-SPEEK)中空纤维复合膜等，SPEEK 和 PES 在混合气体中都具有极高的水蒸气渗透性和选择性，SPEEK/PES 复合膜[5]具有优异的耐热性和较强的机械稳定性，可用于高温烟气环境。无机膜包括纳米陶瓷等，如陈[6]等利用空心微纳米多孔陶瓷复合材料回收烟气中的水，选择孔径为 20 nm 的陶瓷膜。Chao [7]等选用大孔膜进行烟气水回收，使用孔径为 1 μm 的陶瓷膜管来进行烟气中水分和余热回收的实验研究，采用的陶瓷膜长度，内/外直径、孔隙率分别为 800 mm、8/12 mm 和 27.2%。也有采用粉煤灰[8] [9]为原料制备陶瓷膜用于烟气水回收，Chao 等制备的陶瓷膜[8]孔径在 5 μm ~9 μm 之间，回收水量可达 5.22 $\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

膜法烟气收水具有耐腐蚀性能强，收水水质较好，容易清理等优点。目前研究较多的膜法提水技术主要有膜分离法、TMC 法、膜冷凝法等三种技术。

3.1. 膜分离法

膜分离法就是采用膜为介质，将烟气中水气与烟气中的其它成分分离，用于烟气中水气分离的膜应具有以下特性：1) 良好的耐高温降解性；2) 高孔隙率，以尽量减少传质阻力；3) 机械强度高，以防止烟气流速过大造成的变形以至于影响分离性能；4) 亲水性。用于去除烟气中水的膜需要有亲水性，一般选用有机聚合物，因水通过这些材料易于吸附并扩散。具有亲水性的聚合物有[10]：醋酸纤维素、离子聚合物、聚乙烯醇和聚丙烯腈等。也需要膜的考虑选择性，中空纤维膜 PEBAX[®] 1074 的 $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ 选择性高达 20,000 [10]。

膜分离法采用高分子有机膜作为介质[11]，利用气体中的水蒸气压力作为推动力，但该推动力较小，受操作条件如渗透侧的吹扫速度等影响，也可以提高气体的压力，提升水蒸气分离效果，但能耗较高。膜分离法收水纯度高，但能耗大。

3.2. 膜冷凝法

膜冷凝器(MC)是一种创新的膜技术，利用微孔膜的疏水性促进了水蒸气的凝结和回收，膜冷凝的作用是将水分子与气流中的其他分子分离[12]。一定温度下的饱和含水气体被引入到温度等于或低于同一温度的 MC 膜组件中，疏水膜被用来在气体进料侧回收液态水。膜冷凝法在 SO_2 、HF、 NH_3 等气体存在的条件下，仍能保持收水效果[13] [14]。膜冷凝法的膜材质采用丙烯、聚四氟乙烯等[4] [15]，有较高的耐蚀性，也可以采用陶瓷膜组件[16]。膜冷凝法还可以用于颗粒物脱除的前处理装置[17]，颗粒物的截留率主要受到膜冷凝器表面上膜厚度的影响，对 1 μm 的颗粒物截留可达到 100%，对 0.3 μm 的颗粒物也可以达到 45%的截留率。Li 等以电厂烟气采用陶瓷膜冷凝法回收烟气中的水及热，研究表明[16]，膜组件的有较强的超细颗粒物脱除率，在膜冷却水温度 20 $^{\circ}\text{C}$ 时，0.1 μm 颗粒物的脱除率在 40%以上，膜组件每平方的回收水量：20.98 kg/h ，膜组件的换热系数：423.36 $\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ 。

研究表明，水的回收率与气流和膜组件之间的温差、气流的相对湿度、气流的温度、进料流量与进料速度的比值。膜冷凝法的没有传统冷凝器的腐蚀现象，而且能控制水中污染物的含量[18]。欧盟 CAPWA 项目，采用中空纤维膜冷凝装置，基本原理图如下图 1。

膜冷凝的研究热点在膜冷凝器材料的改性，Cao 等[20]为提高聚偏氟乙烯(PVDF)膜在 MC 工艺中，在 PVDF 膜上涂覆了三种不同的 Hyflon-Ads 材料可有效地提高膜的疏水性，其中 Hyflon AD40L/PVDF 膜表现出最好的膜冷却能，用 Hyflon-AD40L 涂覆后，水回收率由 7.92%提高到 18.85%。

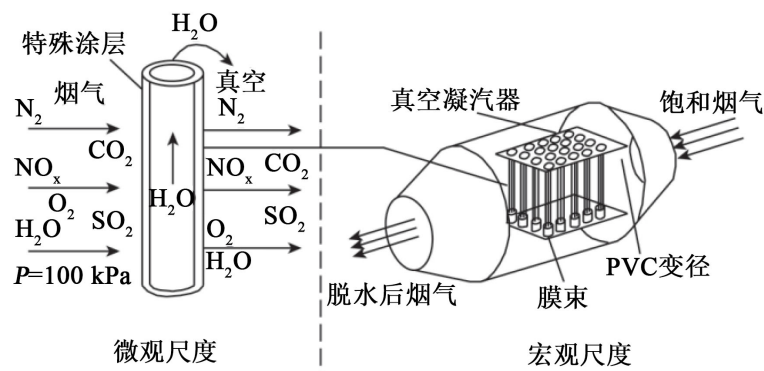


Figure 1. Capwa membrane condensation schematic diagram [19]

图 1. Capwa 冷凝法原理图[19]

3.3. TMC 膜

第三种膜法烟气水回收技术是传递运输膜(TMC), TMC 是由 GTI 公司开发和提出的[21], 能同时回收烟气中的水及热量。MC 和 TMC 的主要区别在于在 TMC 中, 水气冷凝水通过膜渗透, 除湿后气流不通过膜。该技术使用纳米多孔陶瓷膜来回收水和水烟气中的潜热, 采用的烟气来自于燃气锅炉。商业化的 TMC 工艺运行超过 15,000 小时, 降低了 19%的生产成本温室气体排放, 锅炉给水减少 20%。技术已被授权给 Cannon Boiler Work (CBW)公司, 将 TMC 产品用于小型锅炉的商品命名为 Ultramizer [22]。

TMC 过程可以看作是换热器和膜混合的冷凝器。TMC 能同时回收水及水蒸气的潜热, 膜组件采用具有高导热性的亲水陶瓷膜。与上述其他类型的脱水方法相比, TMC 工艺需要冷却水流来提取热能并保持必要的温度梯度。

TMC 的传热效率比较高。与传统换热器比较, 传统换热器在高湿的环境下会形成不凝气边界层, 造成传热效果差, 而 TMC 冷凝换热器的传热效果能大幅度提高传热效果, 原因是在 TMC 中, 冷凝液在膜孔内形成并渗透穿过膜从而提高了传热效率。

在 TMC 中, 入口冷却水被冷凝蒸汽加热, 吸收它们的潜热和显热。然而, 热水若有效的直接利用, 温度必须要高于 50℃。

在 TMC 技术中, 膜孔中的毛细管能显著降低水蒸汽的饱和压力, 水的饱和和蒸气压主要是温度的函数, 它可以用安托万方程来估计, 在烟气出口温度为 50℃~80℃时, 水饱和蒸汽压力约为 0.1~0.5 bar。毛细管中的水的饱和蒸汽压可以用下式计算[23]。

$$\frac{\rho RT}{M} \ln \left(\frac{P_c}{P_o} \right) = \frac{-2\sigma \cos(\theta)}{r_p}$$

式中, ρ 是冷凝液的密度, R 是通用气体常数, T 是绝对温度, M 是水分子量, P_c 是毛细管凝结压力, P_o 是平面界面处的蒸汽饱和压力, σ 是界面张力, θ 为接触角, r_p 为膜孔半径。由上述公式可见, 在毛细孔中, 饱和压力急剧降低, 这种毛细管冷凝机理使水通过膜的传质速度明显快于膜分离工艺技术, 较高冷凝的速率可以阻止其他气体的传质[24]。从工程角度来看, 只要原料气和冷却系统之间的温度梯度足够大, 就不必严格要求毛细管冷凝, 温度梯度会使水自然凝结蒸发到膜表面, 只有当出水水质要求较高时, 毛细管冷凝的概念才变得重要, 如 Wang 等人[25]提取的水质高到可以用作锅炉给水。

膜材料的孔径可以分为微孔、介孔及大孔材料[26], 目前应用于电厂烟气水回收的膜主要有微孔[27][28]及大孔材料[29], 微孔材料的成本高于大孔材料, 成本随孔径的增大而减小[2], 为了提高 TMC 技术的经济性, 研究应重点在大孔材料上。Xiao [29]等的研究表明, 大孔膜的润湿性能好, 没有凝结物的积

聚,膜的热阻仅占 1%,热阻集中在气体侧,气体流量及冷却水的温度是影响收热及收水的关键参数。Chao 等[30]以大孔膜组件回收电厂脱硫后烟气中的水及热量,冷却水入口温度控制在 30℃以上,最高的产水量: 22.23 kg/(m²·h),此时传热系数: 1068.2 W/(m²·K)。

另一个需要考虑的因素是 TMC 膜材质的导热系数,导热系数影响膜的收水及收热效果,影响膜设备的规格,最终影响投资及运行成本,无机膜的传热优势大于有机膜,目前应用较多的是无机膜材质有 Al₂O₃、ZrO₂、TiO₂ 等,但导热系数均较低,Chao [31]等研究了 SiC 材质的 TMC 膜, SiC 膜材质的导热系数达 490 W/(m·K),表明 SiC 膜的收热效果比 Al₂O₃ 膜高 5%~16%,水通量可达 11.3~44.4 kg/(m²·h)。

4. 结论

膜法烟气水回收具有收水水质高,可模块化等优点。膜分离法由于水蒸汽分压小,推动力小,一般需要加压操作,应用较少。膜冷凝法利用微孔膜促进水的回收,实际应用也不多。而 TMC 法能够同时回收烟气中的水及烟气中的热量,该技术已经商业化,但没有在电厂规模化使用。

TMC 中使用的材料大多为无机材料,仍需研发热传导率高、水通量大的低成本聚合物材料或陶瓷膜材料。TMC 回收的水温偏低,能作为城市供热系统的热源。若需要进一步利用,需要与热管、ORC 等节能技术结合使用,提高热的利用效率。

烟气中的水经膜法回收后,烟气中 CO₂ 的分压得到提高,能提高 CO₂ 的捕集效果。

参考文献

- [1] Tan, H.Z., Cao, R.J., Wang, S.S., *et al.* (2021) Proposal and Techno-Economic Analysis of a Novel System for Waste Heat Recovery and Water Saving in Coal-Fired Power Plants: A Case Study. *Journal of Cleaner Production*, **281**, Article ID: 124372. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124372>
- [2] Xiong, Y.Y., Tan, H.Z., Wang, Y.B., *et al.* (2017) Pilot-Scale Study on Water and Latent Heat Recovery from Flue Gas Using Fluorine Plastic Heat Exchangers. *Journal of Cleaner Production*, **161**, 1416-1422. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.081>
- [3] 采有林, 张开元, 贾双燕, 赵培. 一种湿法脱硫零耗水系统[P]. 中国专利, 201520207265. 2015-04-08.
- [4] Brunetti, A., Macedonio, F., Barbieri, G. and Drioli, E. (2019) Membrane Condenser as Emerging Technology for Water Recovery and Gas Pre-Treatment: Current Status and Perspectives. *BMC Chemical Engineering*, **1**, Article No. 19. <https://doi.org/10.1186/s42480-019-0020-x>
- [5] 杜文韬, 陈海平, 周亚男, 等. 烟气脱水 SPEEK/PES 复合膜的表征及吸附性能[J]. 热力发电, 2014, 43(3): 83-86.
- [6] Chen, H.P., Zhou, Y.N., Su, X., *et al.* (2018) Experimental Study of Water Recovery from Flue Gas Using Hollow Micro-Nano Porous Ceramic Composite Membranes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **57**, 349-355. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.08.042>
- [7] Cheng, C., Zhang, H. and Chen, H.P. (2020) Experimental Study on Water Recovery from Flue Gas Using Macroporous Ceramic Membrane. *Materials*, **13**, Article No. 804. <https://doi.org/10.3390/ma13030804>
- [8] Cheng, C., Fu, H.M., Wu, J., *et al.* (2020) Study on the Preparation and Properties of Talcum-Fly Ash Based Ceramic Membrane Supports. *Membranes*, **10**, Article No. 207. <https://doi.org/10.3390/membranes10090207>
- [9] Liang, D.H., Huang, J.G., Zhang, Y.T., *et al.* (2021) Influence of Dextrin Content and Sintering Temperature on the Properties of Coal Fly Ash-Based Tubular Ceramic Membrane for Flue Gas Moisture Recovery. *Journal of the European Ceramic Society*, **41**, 5696-5710. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.04.055>
- [10] Bolto, B., Hoang, M. and Xie, Z.L. (2012) A Review of Water Recovery by Vapour Permeation through Membranes. *Water Research*, **46**, 259-266. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.10.052>
- [11] Metz, S.J., Van de Ven, W.J.C., Potreck, J., *et al.* (2005) Transport of Water Vapor and Inert Gas Mixtures through Highly Selective and Highly Permeable Polymer Membranes. *Journal of Membrane Science*, **251**, 29-41. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.08.036>
- [12] Frappa, M., Brunetti, A., Drioli, E., *et al.* (2020) Membrane Condenser for Particulate Abatement from Waste-Gaseous Streams. *Journal of Membrane Science and Research*, **6**, 81-89.
- [13] Macedonio, F., Brunetti, A., Barbieri, G., *et al.* (2013) Membrane Condenser as a New Technology for Water Recov-

- ery from Humidified “Waste” Gaseous Streams. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **52**, 1160-1167. <https://doi.org/10.1021/ie203031b>
- [14] Macedonio, F., Cersosimo, M., Brunetti, A., *et al.* (2014) Water Recovery from Humidified Waste Gas Streams: Quality Control Using Membrane Condenser Technology. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **86**, 196-203. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2014.08.008>
- [15] Macedonio, F., Brunetti, A., Barbieri, G., *et al.* (2017) Membrane Condenser Configurations for Water Recovery from Waste Gases. *Separation and Purification Technology*, **181**, 60-68. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.009>
- [16] Li, Z.H., Mi, D.B., Zhang, H., *et al.* (2021) Experimental Study on Synergistic Capture of Fine Particles and Waste Heat from Flue Gas Using Membrane Condenser. *Energy*, **217**, Article ID: 119392. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119392>
- [17] Brunetti, A., Macedonio, F., Cui, Z.L., *et al.* (2020) Membrane Condenser as Efficient Pre-Treatment Unit for the Abatement of Particulate Contained in Waste Gaseous Streams. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8**, Article ID: 104353. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104353>
- [18] Drioli, E. and Macedonio, F. (2019) Membrane-Assisted Condenser. *Clean Technologies*, **1**, 2-8. <https://doi.org/10.3390/cleantechnol1010002>
- [19] 许全坤, 汪洋. 基于膜分离方法的烟气水分回收技术研究现状及展望[J]. 华电技术, 2013, 35(5): 25-28.
- [20] Cao, J.Y., Pan, J., Cui, Z.L., *et al.* (2019) Improving Efficiency of PVDF Membranes for Recovering Water from Humidified Gas Streams through Membrane Condenser. *Chemical Engineering Science*, **210**, Article ID: 115234. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.115234>
- [21] Wang, D.X. (2012) Transport Membrane Condenser for Water and Energy Recovery from Power Plant Flue Gas. Gas Technology Institute, Des Plaines, IL. <https://doi.org/10.2172/1064416>
- [22] Cannon Boiler Works, Inc. (2021) Ultramizer.
- [23] Fisher, L.R. and Israelachvili, J.N. (1979) Direct Experimental Verification of the Kelvin Equation for Capillary Condensation. *Nature*, **277**, 548-549. <https://doi.org/10.1038/277548a0>
- [24] Kim, J.F. and Drioli, E. (2021) Transport Membrane Condenser Heat Exchangers to Break the Water-Energy Nexus—A Critical Review. *Membranes*, **11**, Article No. 12. <https://doi.org/10.3390/membranes11010012>
- [25] Wang, D.X., Bao, A.N., Kunc, W., *et al.* (2012) Coal Power Plant Flue Gas Waste Heat and Water Recovery. *Applied Energy*, **91**, 341-348. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.10.003>
- [26] Cychosz, K.A., Guillet-Nicolas, R., García-Martínez, J., *et al.* (2017) Recent Advances in the Textural Characterization of Hierarchically Structured Nanoporous Materials. *Chemical Society Reviews*, **46**, 389-414. <https://doi.org/10.1039/C6CS00391E>
- [27] Yang, B.R. and Chen, H.P. (2019) Heat and Water Recovery from Flue Gas: Application of Micro-Porous Ceramic Membrane Tube Bundles in Gas-Fired Power Plant. *Chemical Engineering and Processing—Process Intensification*, **137**, 116-127. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.02.012>
- [28] Li, Z.H., Zhang, H., Chen, H.P., *et al.* (2020) Water Vapor Capture Using Microporous Ceramic Membrane. *Desalination*, **482**, Article ID: 114405. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114405>
- [29] Xiao, L.H., Yang, M.L., Yuan, W.Z., *et al.* (2021) Macroporous Ceramic Membrane Condenser for Water and Heat Recovery from Flue Gas. *Applied Thermal Engineering*, **186**, Article ID: 116512. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.116512>
- [30] Cheng, C., Liang, D.H., Zhang, Y.T., *et al.* (2021) Pilot-Scale Study on Flue Gas Moisture Recovery in a Coal-Fired Power Plant. *Separation and Purification Technology*, **254**, Article ID: 117254. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117254>
- [31] Ji, C., Li, L. and Qi, H. (2021) Improving Heat Transfer and Water Recovery Performance in High-Moisture Flue Gas Condensation Using Silicon Carbide Membranes. *International Journal of Energy Research*, **45**, 10974-10988. <https://doi.org/10.1002/er.6581>