文章编号:1674-7607(2026)02-0183-10 DOI:10.19805/j.cnki.jcspe.2026.240735

基于超双疏膜的一体化集氨固碳装置性能研究

王喻宝[1]， 王 璟[1]， 姜 伟[1]， 陈 涛[1]，
Hans-Jürgen Butt[2]， 秦汉时[3]， 侯佑民[1,4]
(1. 武汉大学 动力与机械学院,湖北武汉 430072； 2. 马克斯·普朗克高分子研究所,美因茨 55128；
3. 碳排放权交易省部共建协同创新中心,湖北武汉 430205；
4. 德国马普学会-武汉大学伙伴实验室,湖北武汉 430072)

摘 要:针对生物质厌氧发酵过程中沼液与沼气处理工艺中设备复杂、能耗高、耐久性差等问题,设计了一种基于超双疏膜接触器的新型一体化集氨固碳装置,集成了直接接触式膜蒸馏、膜吸收法等多种技术优势,在降低设备复杂性的同时,有效提升了系统工艺流程的能源利用效率。并通过实验系统地研究了一体化装置的氨氮回收和碳捕集性能。结果表明:以低表面张力氨液作为进料液时,膜接触器的液滴接触角大于150°,并在48 h内保持稳定运行;以气体循环式工艺流程运行时,当进料液侧温度达到70 ℃时一体化装置的氨回收率由45%提升至97%,CO_2脱除率超过95%,渗透液侧的CO_2脱除速率可超过4.3 mol/(m^2·h),实现了沼液和沼气处理过程中的废弃物资源化高效利用。

关键词:膜接触器; 直接接触膜蒸馏; 氨液回收; 碳捕集; 沼气升级; 一体化
中图分类号:X701 **文献标志码**:A **学科分类号**:470.10

Performance Study of an Integrated Ammonia Recovery and Carbon Capture Device Based on a Superamphiphobic Membrane

WANG Yubao[1], *WANG Jing*[1], *JIANG Wei*[1], *CHEN Tao*[1], *HANS-JÜRGEN Butt*[2], *QIN Hanshi*[3], *HOU Youmin*[1,4]
(1. School of Power and Mechanical Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, Hubei Province, China; 2. Max Planck Institute for Polymer Research, Mainz 55128, Germany; 3. Collaborative lnnovation Center for Emissions Trading System Co-constructed by the Province and Ministry, Wuhan 430205, China; 4. Germany Max Planck Gesellschaft - Wuhan University Partner Group, Wuhan 430072, Hubei Province, China)

Abstract: To address the issues of complex equipment, high energy consumption and poor durability in the treatment process of biogas and biogas slurry during anaerobic fermentation of biomass, a new type of integrated ammonia recovery and carbon capture device was designed based on superamphiphobic membrane contactor, which integrated the advantages of direct contact membrane distillation, membrane absorption and other technologies. This device effectively enhances the energy utilization efficiency of the overall

收稿日期:2024-11-22 **修订日期**:2025-01-22
基金项目:国家自然科学基金资助项目(52276160);香港特别行政区创新科技署项目(ITS/031/22MX)
作者简介:王喻宝(2000—),男,湖北随州人,硕士研究生,研究方向为强化传热传质,
E-mail:wangyubao@whu.edu.cn。

process while reducing the complexity of the equipment. The ammonia recovery and carbon capture performances of the integrated device was systematically studied through experiments. Results show that when using ammonia of low surface tension as feed side, the droplet contact angle of membrane contactor is greater than 150°, and maintains stable operation within 48 h. When operating with a gas circulation process flow and the temperature on the feed liquid side reaches 70 ℃, the ammonia recovery rate of the integrated device is increased from 45% to 97%, and the CO_2 removal rate exceeds 95%, the CO_2 removal rate on the permeate side can reach above 4.3 mol/(m^2·h), thus realizing the high-efficiency resource utilization of wastes in the biogas slurry and biogas treatment processes.

Key words: membrane contactor; direct contact membrane distillation; ammonia recovery; carbon capture; biogas upgrading; integration

目前,能源危机与温室效应日益严峻,生物质能凭借其可再生和清洁的特性,在能源领域展现出巨大的发展潜力[1],生物质能的利用方式也朝着多元化的方向发展。作为一种常见的生物质能利用方式,生物质厌氧发酵可以通过微生物的代谢活动将有机物质转化为有价值的生物质能源产品——沼气,其主要成分甲烷 CH_4 的体积分数约为 55%~75%。作为一种绿色低碳、环境友好的可再生能源,沼气可直接用于掺烧、发电等利用方式或提纯后制备生物天然气,减少人类对化石能源的消耗和温室气体的排放,为开展节能减排、实现国家"双碳"目标做出巨大贡献[2]。

生物质在厌氧发酵过程中会产生沼气、沼液和沼渣,并称为"工业三沼"。沼气生成时会伴生大量的 CO_2,体积分数高达 25%~45%,这极大地降低了沼气的热值和燃烧性能。因此,为了提高沼气的综合利用价值,通常需要脱除其中的 CO_2,将低品位沼气转化为高品位生物天然气,同时可以降低碳排放,具有较好的环境效益和经济效益[3]。沼液是生物质厌氧发酵的另一种副产品,富含氮磷钾等养分,常被用于土壤改良和肥料生产,但未经处理和稀释的沼液中的总铵态氮(TAN)浓度很高,直接使用可能会引发土壤和水体富营养化等环境问题[4]。通过有效措施回收沼液中的氨氮并降低其排放量,可以实现对沼液中营养物质和资源的再利用,降低环境污染,提高农田肥料效能[5]。

目前,工业化应用中针对沼气中的 CO_2 脱除技术主要包括化学吸收、膜分离、水洗和变压吸附等[6]。其中,化学吸收法是现阶段应用较为广泛的一种技术,具有成本低、效率高、产品纯度高以及吸收剂可再生等优势。该方法常利用醇胺溶液作为吸收剂,醇胺与 CO_2 结合能力强、反应快,从而实现 CO_2 与 CH_4 的分离。为了简化醇胺吸收 CO_2 的工艺流程,Geyer 等[7]提出了使用超双疏膜接触器捕获 CO_2 的新型设计,利用超双疏膜有效分隔低表面张力的醇胺溶液与 CO_2 气体,同时具有极强的化学稳定性和实验耐久性。然而,醇胺溶液会在反应过程中逐渐饱和,因此在吸收后需要不断消耗能量对富含 CO_2 的醇胺溶液进行解吸,以实现吸收剂的再生过程[8]。据计算,醇胺解吸过程的能耗成本占整个化学吸收碳捕集成本的 70%~80%,并在实验过程中对设备存在严重的腐蚀问题[9]。同时,由于胺类吸收剂稳定性较差,在吸收和解吸过程中易出现氧化降解和热降解现象,造成吸收剂损失大、吸收成本高等问题[10-11],严重限制了其大规模的工业化应用。Hu 等[12]提出了使用氨水吸收剂替代醇胺溶液的技术,与醇胺相比,氨水吸收剂具有吸收 CO_2 速率快、吸收容量大及再生能耗低等优势,可以显著降低碳捕集成本。此外,在最新研究中,研究者们还提出了诸如相变吸收剂、离子液体吸收剂、低共熔熔剂和非水吸收剂等新型 CO_2 吸收剂[13]。

从沼液中去除或回收氨的方法主要包括吹脱法、折点加氯法、化学沉淀法和膜分离法等,前 3 种方法都存在能耗高、化学试剂用量大和可持续性不足等问题。而膜分离法是利用功能性膜材料的选择性分离,富集和去除废水中的特定元素和营养物质。膜分离法主要包括正渗透(FO)、反渗透 (RO)、电渗析 (ED)和膜蒸馏(MD)等技术[14]。作为一种热驱动的分离方法,膜蒸馏技术可以利用低品位热源,具有装置简单、传质系数高和回收率高等优势[15-16]。然而,采用膜蒸馏技术从废水中回收氨的过程中,氨分离因子和氨回收效率低是限制该技术推广应用的难题,研究者们对此进行了相关研究和探索。在理论模型的创新上。Cha 等[17]提出了一种基于水-氨系统的膜蒸馏机理模型,阐述了膜厚度在提高氨选择性方面的关键作用,可以在保持氨通

量稳定的同时显著减少水通量，提高氨分离因子。Hu 等[18]采用直接接触式膜蒸馏技术，通过建模确定影响氨回收效率的关键因素，并对氨浓度、进料 pH 和运行时间等参数进行了优化，大大降低了实验成本。在实验研究中，Li 等[19]利用气扫式膜蒸馏技术，凭借氨和水之间二元系统的气液平衡特性，在室温条件下从高浓度氨溶液中回收氨。刘沁森[20]提出了一种两级膜蒸馏反应器，将其用于高氨氮废水的处理，其在改善与提升水质的同时，可以实现对氨氮资源的回收和浓缩。在工业应用场景下，He 等[21]提出了利用真空膜蒸馏技术从沼液中回收氨液，并将回收得到的氨液用于吸收沼气中的 CO_2，处理后的沼液经少量稀释后可用于农田灌溉，既降低了环境风险，也实现了沼液的资源化利用。

然而，在目前的研究和技术中，针对沼气生产过程中的 2 种副产物——CO_2 和沼液的处理工艺大都是独立进行的，各自使用单独的设备，存在严重的资源消耗问题，运行过程经济成本高。此外，在整个处理过程中普遍存在由于工艺流程复杂而造成的系统运行效率低以及管路中能源损耗大等问题，导致碳排放量进一步增加，不符合当前“双碳”战略目标和可持续发展的要求。

本文基于超双疏膜接触器可有效分割液体和气体，并能够通过饱和蒸气压差实现挥发性液体的高效富集和吸收，研发了一种兼具氨回收和 CO_2 吸收功能的一体化装置。该装置的一侧使用膜蒸馏技术从沼液中回收氨液，另一侧则采取膜吸收过程将回收的氨液在原位对沼气中的 CO_2 进行捕集。通过对 2 种工艺进行一体化设计，实现了氨回收和碳捕集过程的联合运行，不仅简化了设备数量和工艺流程的复杂性，而且将氨液回收率从 45% 提升至 97%，大幅增强了装置运行过程中的能源利用和资源回收性能。此外，一体化装置具有模块化设计的特点，便于大规模量产和工业化应用，并可在不同应用场景下进行灵活配置。本文以氨液模拟沼液，以 CH_4 和 CO_2 混合气模拟沼气，对装置性能进行实验验证，探究了进料液侧温度、沼气流速等参数对氨液回收性能和沼气脱碳性能的影响，并在此基础上综合评估了一体化装置的发展应用前景。

1　一体化集氨固碳装置

1.1　装置功能概述

一体化装置的设计理念和功能如图 1 所示。针对富含高浓度氨氮的沼液和含有高浓度 CO_2 的沼气，本文基于膜蒸馏和膜吸收 2 种膜接触器的原理[22]，设计了一种一体化集成装置，在膜蒸馏模块中高效回收沼液中的氨氮，同时在膜吸收模块中快速捕集沼气中的 CO_2，以实现提纯 CH_4 的功能。在一体化装置中，氨液和 CO_2 反应生成最终产物 NH_4HCO_3，在渗透液侧达到一定浓度后可进入结晶器进行低温结晶，用以生产铵态氮肥，从而达到资源的循环利用与环境保护的双重目标。

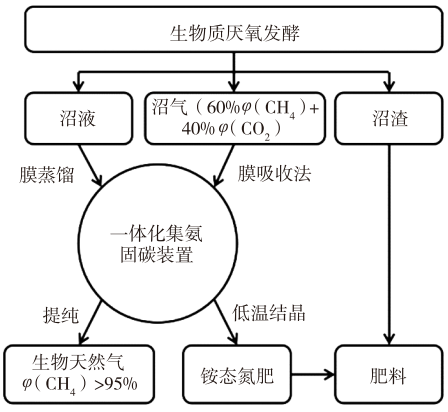


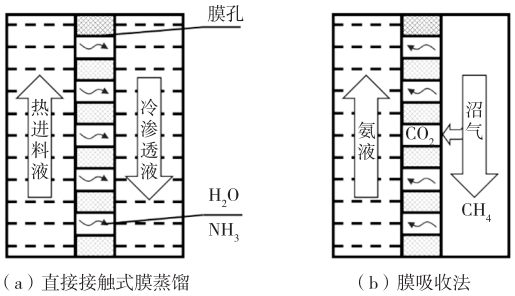
图 1　一体化装置示意图

Fig. 1　Schematic diagram of the integrated device

1.2　一体化集氨固碳原理

1.2.1　膜蒸馏回收氨液原理

直接接触式膜蒸馏作为一种液-液膜接触器，不仅在海水淡化等领域表现出色，也适用于沼液中氨液的浓缩提纯[23]。直接接触式膜蒸馏的原理图如图 2(a)所示，在膜蒸馏过程中，疏水微孔膜两侧的液体由于温度差异而具有不同的饱和蒸汽压力。在蒸汽压差的驱动下，具有挥发性的水蒸气和氨气穿过多孔的疏水膜材料，在渗透侧冷凝，实现对沼液中氨液的回收和进料溶液的浓缩[24]。相较于现有氨回收技术中能耗高、效率低和可持续性不足等问题，膜蒸馏技术在其分离过程中仅允许水蒸气和氨气透过膜，因此在处理含有高浓度有机物和氨氮的沼液时具有分离能力强、操作条件温和、绿色环保等显著优势[25]。



（a）直接接触式膜蒸馏　　（b）膜吸收法

图 2　技术原理图

Fig. 2　Schematic diagram of technical principle

1.2.2 膜吸收法吸收 CO_2 原理

膜吸收法是基于气-液膜接触器的原理研发的一种新型气体分离技术，它结合了化学吸收法和膜分离法的特点，具有能耗低、占地面积小、操作灵活等优势[7]。膜吸收法的工作原理如图 2(b)所示，在运行过程中，沼气中的 CO_2 分子在浓度梯度差的驱动下通过疏水膜孔进入氨液中，与氨液反应生成 NH_4HCO_3。具体的反应方程[26]如下：

$$2NH_3+CO_2+H_2O \rightleftharpoons (NH_4)_2CO_3 \quad (1)$$

$$(NH_4)_2CO_3+CO_2+H_2O \rightleftharpoons 2NH_4HCO_3 \quad (2)$$

富含 CO_2 与 CH_4 的沼气被通入膜吸收模块后，CO_2 被氨液吸收，而 CH_4 作为中性气体不会与氨液反应，以此实现对沼气中 CH_4 的分离和提纯，提纯后的 CH_4 体积分数最高可达 99%。

1.2.3 超双疏微纳米复合膜

疏水膜是膜蒸馏和膜吸收这 2 种膜接触器的核心部件，为了保证膜接触器具有较高的反应通量和耐久性，疏水膜需要同时具备稳定的抗润湿性和高透气率，目前市面上常用的疏水膜是聚四氟乙烯(PTFE)疏水膜。然而，氨液在冷凝侧被富集的过程中，氨浓度不断提高，渗透液侧的表面张力会不断降低(见表 1)，导致疏水膜容易被低表面张力的液体润湿，破坏膜蒸馏和膜吸收过程的正常进行。因此，在处理低表面张力的氨液时，需要使用具有层级结构的超双疏微纳米复合膜，才能形成稳定的气液界面以增强膜的抗润湿性能，保障运行过程的稳定性和耐久性。

表 1 不同类型液体的表面张力[27]

Tab. 2 Surface tension of different types of liquids[27]

液体类型	表面张力($mN\cdot m^{-1}$)
水	72.8
氨水(质量分数 1%)	70.0
氨水(质量分数 10%)	65.0

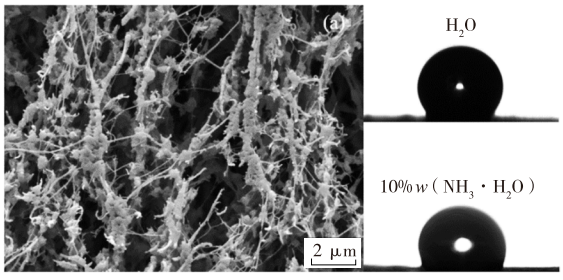
疏水膜的抗润湿能力可以通过计算液体透过压力(LEP)进行定量评估。LEP 被定义为溶液进入膜孔所需的最低压力，其表达式为

$$p_{LEP}=\frac{4\gamma_l\cos\theta}{d_{max}} \quad (3)$$

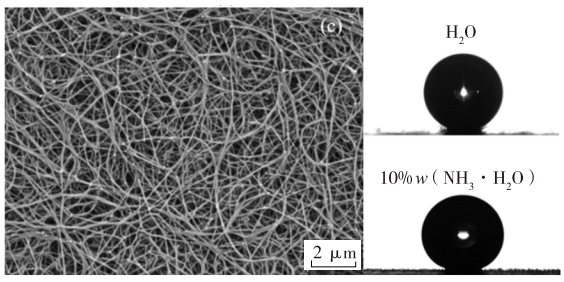
式中：p_{LEP}为液体透过压力；γ_l为液体的表面张力；θ为液滴接触角；d_{max}为膜孔的最大孔径。

实验测试数据显示，当氨液质量分数从 0 上升至 10%时，液体在普通商用 PTFE 疏水膜上的接触角会从 120°降低至 100°。根据式(3)的计算结果，普通 PTFE 膜($d_{max}=1$ μm) 的 LEP 将从 1.5 bar 下降至 0.5 bar，这一压力几乎趋近于进料液流道中液体的动水压力，因此在长时间运行中，普通 PTFE 膜极易被低表面张力进料液体润湿，导致膜接触器失效。

为了提高膜接触器的抗润湿性能，本研究中的一体化膜接触器使用了具有层级结构的超双疏微纳米复合膜[28]。通过利用 1H,1H,2H,2H-全氟癸基三氯硅烷的水解反应，在 PTFE 膜表面上自组装形成了具有复合微纳米层级结构的超双疏纳米丝涂层，图 3 给出了 PTFE 膜和超双疏微纳米复合膜的形貌结构。可以看出，超双疏微纳米复合膜表面呈现层级网状结构，纯水的液滴接触角达到 158°，即使在氨液质量分数达到 10%时仍然可以保持 150°以上的液滴接触角，且最高 LEP 超过 11.5 bar，表现出超强的抗润湿性能，充分保证膜接触器在处理高浓度氨液时能够长期稳定运行。



(a) 原始PTFE膜



(b) 超双疏膜

图 3 膜表面扫描电子显微镜图像及液滴接触角

Fig. 3 Scanning electron microscopy images of the membrane surfaces and contact angle of droplets

1.3 一体化集氨固碳系统设计

1.3.1 一体化集氨固碳装置设计

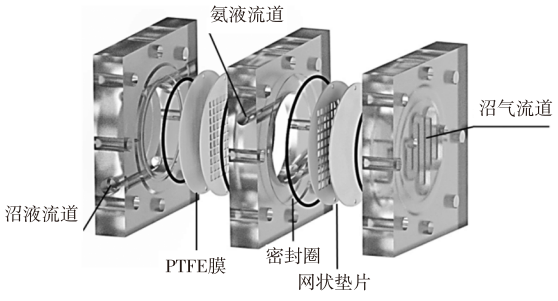
本文的一体化装置由沼液流道、氨液流道和沼气流道组成，采用模块化设计，具有占地小、集成度高、操作简便等优势。装置内置 2 个模块，左侧为膜蒸馏模块，装配一层超双疏改性微纳米复合膜，可有效防止低表面张力氨液渗入膜孔。同时，利用膜两侧蒸汽压力差作为驱动力，促使氨气和水蒸气穿过膜孔进入渗透流道，冷凝后收集。该过程不仅实现了氨的高效回收，还为后续 CO_2 的吸收反应提供了

稳定氨源。装置右侧为沼气吸收模块，超双疏膜作为沼气和氨液的屏障，防止液体透过，而沼气中的 CO_2 可穿过膜孔进入氨液流道被吸收。装置整体通过螺栓和螺母固定压紧，并使用密封圈保持腔体和流道的密封性。为防止膜组件因液体压力变形，采用金属网状垫片作为支撑。一体化装置的设计尺寸如表 2 所示，设计图和实物图如图 4 所示。

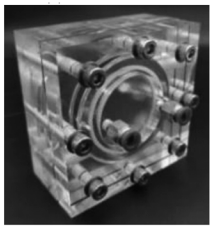
表 2　一体化装置设计尺寸

Tab. 2　Designed dimensions of the integrated device

参数		数值
沼液流道、氨液流道、沼气流道	长度×宽度×厚度/（mm×mm×mm）	120×120×20
超双疏微纳米复合膜	直径/mm	80
	孔径/μm	1
密封圈 1	外径/mm	86
	内径/mm	82
密封圈 2	外径/mm	76
	内径/mm	72



（a）装置设计图



（b）装置实物图

图 4　装置设计及实物图

Fig. 4　Design and physical diagram of the device

1.3.2　一体化集氨固碳工艺流程设计

基于一体化集氨固碳装置，设计了如图 5 所示的工艺流程。在实验中使用了 0.2 mol/L（0.35%）的氨水模拟沼液，作为膜蒸馏模块的进料液。氨液在进入装置流道前需进行加热，由于生物质厌氧发酵工艺中的中温沼液具有一定的初始温度（35～40 ℃），因此有效降低了加热过程的能耗，在实验中设置了进料液侧的温度范围为 40～70 ℃。在冷凝侧，使用低温恒温器对氨液进行降温，使冷凝侧温度保持在 15 ℃，以维持与进料液侧间的温差，并使用磁力泵驱动氨液循环流动。同时，在进料流道和冷凝流道的进出口分别设置 PT100 温度传感器，以实时测量进、出口温度，并在流道中设置了压力（SUP-300）及流量传感器（UF08），通过数据采集卡 NI9216 和 USB-6002 进行数据传输与实时记录。

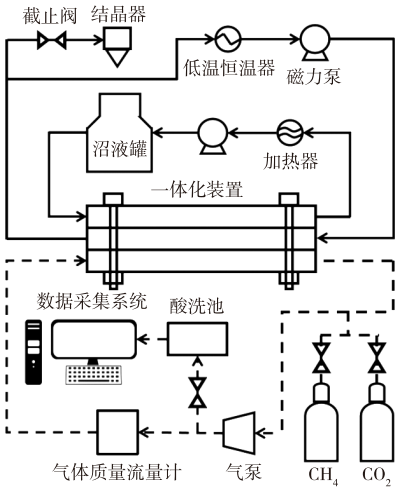


图 5　集氨固碳工艺流程图

Fig. 5　Flow chart of ammonia recovery and carbon capture process

在实验前，准备体积分数分别为 10%、30%和 50%的 CO_2 标准气，对气相色谱仪进行标定，并根据标定结果绘制了 CO_2 的校准曲线，以确保仪器能够准确测量待测气体的质量浓度。测量结果中 CO_2 的峰面积为 A，将其与标准气的校准曲线进行对比，计算得出 CO_2 的质量浓度 ρ_{CO_2}，其计算公式如下：

$$\rho_{CO_2} = -0.521\ 678 + 5.727\ 957 \times 10^{-7} \times A \quad (4)$$

在气体侧，将 CH_4 和 CO_2 按照体积分数 60%和 40%的比例混合，并以 5 mL/min 的恒定速度通入气体流道。实验中，利用气体质量流量计实时监测混合气体的流速，并使用气相色谱仪实时检测和分析气体成分，同时预先在入口前设置酸洗池，以去除可能掺入沼气中的挥发性氨气。当出口气体检测结果中的 CH_4 体积分数达到 95%以上时，认为沼气已提纯达到生物天然气中 CH_4 的体积分数标准。随着氨液渗透与 CO_2 吸收过程的持续进行，冷凝侧的 NH_4HCO_3 浓度逐渐提升，当其达到一定浓度后将其引入结晶器，通过低温结晶的方式得到 NH_4HCO_3 晶体，以生产铵态氮肥作为固体肥料。

相较于传统氨液处理与沼气提纯工艺，一体化集氨固碳工艺流程实现了氨回收和碳捕集过程的联合运行，将膜蒸馏与膜吸收过程进行耦合，极大地简化了传统工艺流程，提升了系统的能源利用效率，从而有效降低运行成本。

2 一体化集氨固碳装置性能研究

2.1 氨液回收性能

为了探究一体化装置的氨回收性能，使用浓度为 0.2 mol/L 的氨水来模拟沼液，其初始 pH 为 11.5，由于沼液中游离氨的含量主要由 pH 控制，因此在氨液中添加 NaOH 将其 pH 提升至 12.5，以提高进料液侧氨的蒸汽分压和扩散能力。实验设置进料液侧温度范围为 40～70 ℃，每组实验间隔 10 K，冷凝侧温度稳定维持在 15 ℃，并将气体流道封闭，防止氨气泄漏。

氨液中的游离氨浓度 c_{NH_3} 计算公式为

$$c_{NH_3}=\frac{c_{TAN}}{1+10^{4\times10^{-8}\times T^3+9\times10^{-5}\times T^2-0.035\,6\times T+10.072-pH}} \tag{5}$$

式中：T 为溶液温度；c_{TAN} 为总氨氮的质量浓度。

作为膜蒸馏过程的传质驱动力，进料液侧与渗透液侧温差越大，挥发性物质的跨膜传质通量越高，但相较于氨，水的饱和蒸汽压增加更快，因此水通量增长更快，渗透液侧氨浓度则相对更低。在实验中，为了评估氨的分离和浓缩性能，采用氨回收率和氨分离因子对膜蒸馏的氨液回收性能进行定量表征，氨回收率 R 和氨分离因子 S_t 计算公式[29]如下：

$$R=\frac{n_{NH_3,p}}{n_{NH_3,f}}\times100\% \tag{6}$$

$$S_t=\frac{c_p}{c_f} \tag{7}$$

式中：$n_{NH_3,p}$ 和 $n_{NH_3,f}$ 分别为渗透液侧氨的物质的量及实验初始时进料液侧氨的物质的量；c_p 和 c_f 分别为渗透液侧和进料液侧的氨浓度。

在实验过程中，对氨液进行水浴加热，升温至设定温度并保持稳定后，打开循环泵，使氨液和去离子水在膜两侧循环流动。每组实验进行 10 h，间隔 2 h 取样 10 mL，使用 pH 计测得样品的 pH，用于计算进料液侧和渗透液侧的氨浓度。

不同温度下进料液侧的氨浓度随时间的变化如图 6(a)所示。可以看出，随着膜蒸馏过程的持续进行，进料液侧的氨浓度呈现逐渐降低的趋势，这表明有大量游离氨从进料侧蒸发并转移到了渗透液侧。当温度为 40 ℃时，氨浓度降至 0.05 mol/L；随着进料液侧温度的逐步升高，氨在其中的溶解度逐渐减小，跨膜传质的驱动力也显著增强。然而，相较于氨蒸气分压，纯水蒸气分压随温度的升高更为迅速，即水通量随温度上升的速率要高于氨通量。因此，在相同的运行时间内，进料液侧温度相对较低时，氨浓度下降速度更快，氨分离因子也更高。

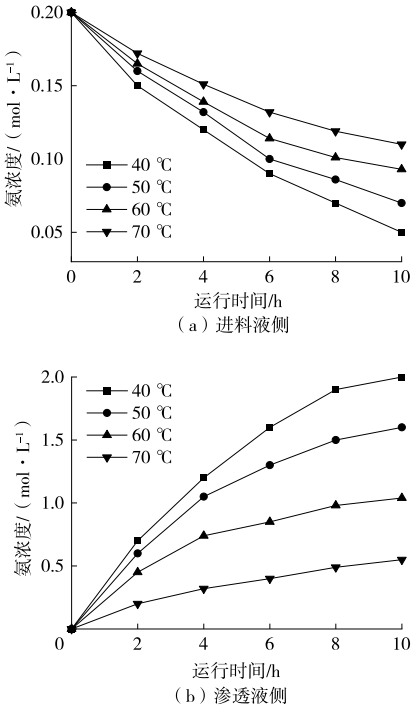


图 6 不同进料液侧温度下的氨浓度

Fig. 6 Ammonia concentration at different feed liquid side temperatures

不同温度下渗透液侧的氨浓度随时间的变化如图 6(b)所示。可以看出，在实验运行初期，渗透液侧氨浓度上升较快，在 70 ℃条件下，运行 10 h 后氨浓度达到 0.5 mol/L，已超过进料液侧初始氨浓度，具有较好的浓缩效果；在 40 ℃时，渗透液侧氨浓度高达 2 mol/L，相较于初始进料液侧氨浓度提升了 10 倍，高效实现了进料液侧游离氨氮的回收与浓缩。

在上述实验条件下，不同温度下的氨回收率和氨分离因子如图 7 所示。可以看出，40 ℃时氨回收率仅为 15%，70 ℃时氨回收率提升至 45%，这是由于氨通量随进料液侧温度升高而显著提升，因此渗透液侧可以实现更高的氨回收率；而氨分离因子则呈现相反的变化趋势，在 40 ℃时高达 40，而在 70 ℃时

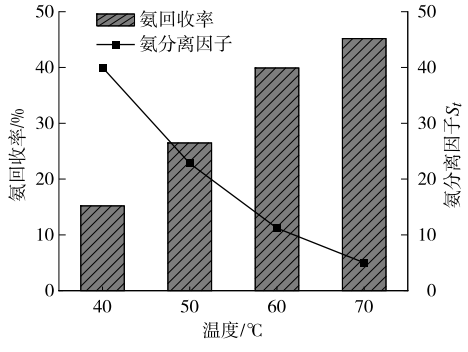


图 7 不同进料液侧温度下的氨回收率和氨分离因子

Fig. 7 Ammonia recovery and ammonia separation factors at different feed liquid side temperatures

下降至 5。这表明高温可以促进渗透液侧氨回收率的提升，但温度过高不利于氨的分离与浓缩，且装置易出现暴沸现象和氨气损耗大等问题，因此在氨回收实验过程中需要选择适宜的进料温度，以实现氨回收率与氨分离因子的最优平衡。

2.2　一体化集氨固碳装置性能

为了探究一体化装置在氨回收和碳捕集联合运行过程中的综合性能，设计了气体直通式和气体循环式 2 种工艺流程，对氨液回收性能和 CO_2 吸收性能进行了系统研究。其中，气体直通式工艺流程是指混合气只流经装置一次，经过一次吸收过程后直接进入气相色谱仪进行浓度测量。

在实验过程中，将 60% $\varphi(CH_4)$ 和 40% $\varphi(CO_2)$ 混合后，以 5 mL/min 的恒定速度通入集氨固碳一体化装置的进气层，设置进料温度分别为 40、50、60、70 ℃，冷凝温度固定为 15 ℃。每组实验进行 8 h，间隔 1 h 取样一次，并使用气相色谱仪测量样品中的 CO_2 浓度用于计算混合气中的 CO_2 脱除效率。

图 8(a)给出了气体直通式工艺流程中 CO_2 脱除率随运行时间和进料液侧温度的变化。可以看出，随运行时间的增加，CO_2 脱除率整体呈现下降趋势，表明进料液侧氨扩散能力逐渐降低，导致渗透液侧对 CO_2 的吸收能力下降；在相同运行时间下，提升进料液侧温度可以有效提高氨通量，进而加强渗透液对 CO_2 的吸收能力，以实现更高的 CO_2 脱除率。由图 8(a)可知，CO_2 脱除率在 70 ℃时最高，且在第 1 个小时中超过 50%，表明此时模拟沼气中的 CH_4 体积分数已超过 80%，然而，这一体积分数仍未达到生物天然气中 CH_4 体积分数高于 95%的标准。此外，随着反应继续进行，由于 CO_2 吸收能力逐渐下降，后续过程 CH_4 体积分数依然无法达到生物天然气的标准。由此可见，一体化装置在气体直通式工艺流程下虽然实现了氨回收和碳捕集过程的联合运行，但由于一次吸收过程时间过短，CO_2 与氨液并未充分接触和反应，即使在 70 ℃的进料温度下，仍无法仅通过单次吸收的方式使沼气中的 CH_4 体积分数达到生物天然气的标准。

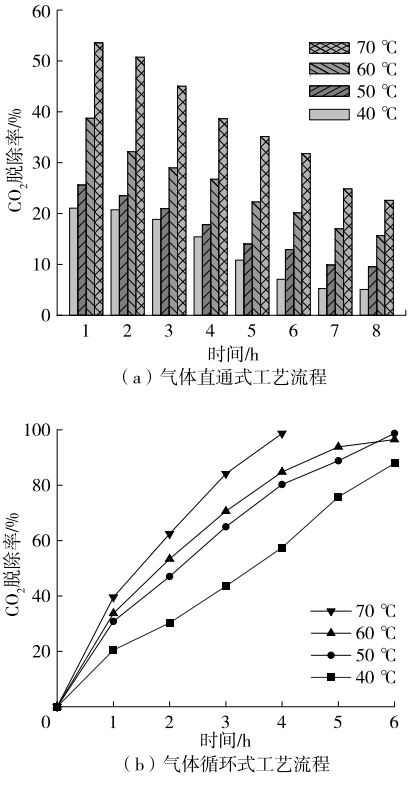


图 8　不同进料液侧温度下 CO_2 脱除率随时间的变化

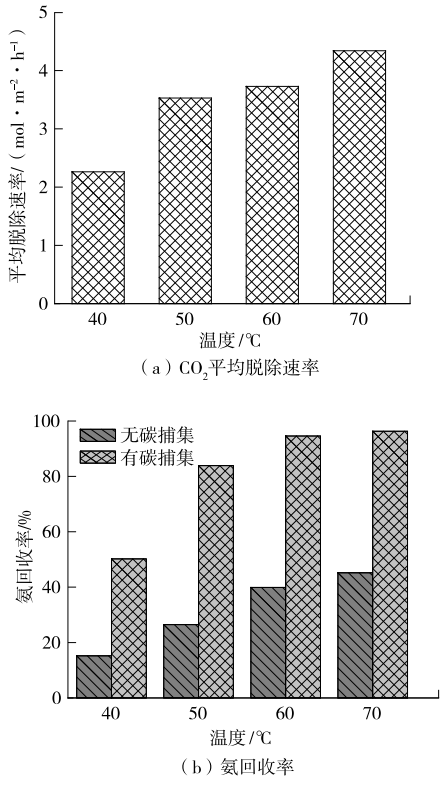
Fig. 8　Variation of CO_2 removal rate with time at different feed liquid side temperatures

为了进一步提高 CO_2 的脱除效率和速率，本文对气体进气方式进行了优化，采用气体循环式工艺流程。在本工艺流程中，模拟沼气首先被装入容积为 2 L 的气体采样袋中，再通过气泵将其引入一体化装置的气体流道，并循环流出、流入装置，在此过程中 CO_2 与氨液持续性地反应而被吸收。一体化装置按照气体循环式工艺流程运行稳定，增加了 CO_2 在系统中的滞留时间，理论上可以达到更高的 CO_2 脱除率。

图 8(b)给出了采取气体循环式工艺流程后，不同进料液侧温度下 CO_2 脱除率随时间的变化。可以看出，在第一个小时内，40 ℃时的 CO_2 脱除率相对较低，仅为 20%；50 ℃和 60 ℃条件下的 CO_2 脱除率相近，均超过 30%；在 70 ℃时，一体化装置的 CO_2 吸收效果最好，达到 40%。随着运行时间的增加，CO_2 脱除率均呈现稳定上升趋势，表明采样袋中的 CH_4 纯度逐渐提高。在实验进行 6 h 左右时，40 ℃下的 CO_2 脱除率接近 90%，表明此时 CH_4 体积分数已达到 96%；进料温度为 50 ℃和 60 ℃时，气体采样袋中的 CO_2 脱除率均达到 95%以上，尽管一体化装置在长时间运行中的 CO_2 脱除率会由于抽气泵的流量变化呈现小幅波动，但根据整体测试数据显示，CO_2 的脱除速率与进料液侧温度呈明显的正相关趋势。而在进料温度为 70 ℃时，运行 4 h 时采样袋中的 CO_2 脱除率已达到 98%，即 CH_4 体积分数已超过 99%，达到生物天然气中的 CH_4 体积分数标准。

图 9(a)给出了不同进料液侧温度下，一体化装置对模拟沼气中 CO_2 的平均脱除速率。从图 9(a)可以看出，随着进料液侧温度的逐渐升高，CO_2 的

平均脱除速率也呈现稳定上升趋势。在 70 ℃时，CO_2 的平均脱除速率超过 4.3 mol/(m^2·h)；在 40 ℃时，CO_2 的平均脱除速率也达到 2.2 mol/(m^2·h)。进料温度较低时，装置的平均脱除速率相对较慢，这是因为较低的温度限制了游离氨的活性和扩散速率，导致 CO_2 分子与游离氨之间的碰撞频率减少，进而影响了 CO_2 的吸收效率。随着进料温度的逐渐升高，氨溶解度逐渐降低，氨气分子的活性增强，同时由于蒸汽分压差增大，氨扩散能力增强，因而渗透液侧氨回收率也进一步提高，这使得 CO_2 分子更容易被氨液捕获，从而显著提高装置的 CO_2 平均脱除速率。



(a) CO_2平均脱除速率

(b) 氨回收率

图 9 不同温度下 CO_2 平均脱除速率和氨回收率

Fig. 9 Average CO_2 removal rate and ammonia recovery at different temperatures

最后，将氨回收过程和一体化集氨固碳过程中的氨回收率进行对比，结果如图 9(b)所示。可以看出，相比于单一的氨液回收过程，一体化装置在氨液回收和碳捕集过程联合运行时氨回收率显著提高。在 40 ℃时，氨回收率由 15%提升至 50%；而 70 ℃下，渗透液侧的氨回收率由 45%提升至 97%，表明此时进料液侧 97%的氨已转化为游离态并进入渗透液侧。由于渗透液侧在吸收 CO_2 过程中持续性地消耗氨液，而进料液侧 pH 在 NaOH 的调节作用下降低相对缓慢，即使在运行时间达到 4 h 以上时，渗透液侧与进料液侧之间仍保持着较大的氨浓度梯度和蒸汽分压差，保证了氨液的持续扩散能力，实现更高的氨回收率和资源利用效率。

3 结论

(1) 增大进料液侧与渗透液侧的温差可以提高膜蒸馏过程的跨膜传质驱动力，提升装置的氨回收率，但由于水通量随温度的升高提升更快，因此高温下氨分离因子相对较低，即渗透液侧氨浓度相对较低。但进料液侧温度过高时，不利于装置中氨的分离与浓缩，且装置易出现暴沸现象和氨气损耗大等问题，因此在本装置的实验条件下，进料液侧温度最高不宜超过 70 ℃。

(2) 增大进料液侧与渗透液侧的温差可以有效提高一体化装置的 CO_2 脱除速率。在 70 ℃时，本装置的 CO_2 平均脱除速率可超过 4.3 mol/(m^2·h)，相比于 40 ℃条件下的 CO_2 脱除速率提高了 95%。温差的提升使得跨膜传质氨通量大幅度上升，因此 CO_2 分子更容易被捕获。

(3) 一体化装置气体流道中的沼气流速应与渗透液侧的氨液流速及扩散速率相匹配，以达到最佳的 CO_2 脱除率和吸收效率。基于现有装置尺寸和膜接触器构型，本装置中气体流速设置为 5 mL/min，在该条件下 CO_2 的平均脱除速率较快，脱除率最高可达 98%。

(4) 在集氨固碳工艺流程的设计和选择时，与气体直通式工艺流程相比，在 70 ℃时，一体化装置在气体循环式工艺流程下运行时可以达到最高 98%的 CO_2 脱除率，即提纯后的 CH_4 体积分数已超过 99%，同时氨回收率也达到 97%，远高于单独进行氨液回收过程的氨回收率。

(5) 沼液在生物质厌氧发酵工艺后具有一定的初始温度(35～40 ℃)，而膜蒸馏作为膜法驱动的热分离过程，其进料液侧可以利用中温沼液的余热作为初始热源，以降低加热过程的能耗，这对于进一步提高能源利用效率、优化能源利用方式、降低本装置的经济运行成本具有重要意义。

(6) 在本研究中，温差被证实是影响氨液富集速率的关键因素，而沼气流速则显著地影响 CO_2 吸收速率。在实验室条件下，笔者成功确定了适用于本装置中进料温度和气体流速，为装置的初步应用奠定了基础。但对于不同尺寸和构型的装置而言，在不同温差条件下所对应的气体流速尚有待进一步探究。针对这一问题，建议采用建立数学模型并结合数值求解的方法，为不同尺寸及构型下的装置参

数优化提供科学、精准的理论依据和指导。

此外，一体化装置的应用场景仍需不断拓展。超双疏膜凭借其极低的表面能，能够适用于多种介质和场景，在膜蒸馏和膜吸收过程中，可根据实际需求和应用场景选择不同介质。例如，在废水处理领域，可用于资源回收，将废水中的物质进行高效提取；在电力行业，可用于电厂烟气的脱硫和脱碳，有效降低污染物排放。

参考文献：

[1] DU Wei, WANG Jinze, FENG Yaoxing, et al. Biomass as residential energy in China: current status and future perspectives[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2023, 186: 113657.

[2] HE Qingyao, YU Ge, TU Te, et al. Closing CO_2 loop in biogas production: recycling ammonia as fertilizer[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(15): 8841-8850.

[3] 李政，张东杰，潘玲颖，等. “双碳”目标下我国能源低碳转型路径及建议[J]. 动力工程学报，2021，41(11)：905-909，971.
LI Zheng, ZHANG Dongjie, PAN Lingying, et al. Low-carbon transition of China's energy sector and suggestions with the 'carbon-peak and carbon-neutrality' target[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2021, 41(11): 905-909, 971.

[4] HE Qingyao, XI Jiang, SHI Mingfei, et al. Developing a vacuum-assisted gas-permeable membrane process for rapid ammonia recovery and CO_2 capture from biogas slurry[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(1): 154-162.

[5] 王文超，贺清尧，余歌，等. 外源吸收剂对沼液 CO_2 吸收及农业应用的影响[J]. 化工进展，2017，36(4)：1512-1520.
WANG Wenchao, HE Qingyao, YU Ge, et al. Effect of exogenous absorbents addition on CO_2 absorption performance of biogas slurry and its agricultural application[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(4): 1512-1520.

[6] 唐治，李政伟. 沼气中二氧化碳分离及利用技术研究进展[J]. 中国沼气，2023，41(5)：10-17.
TANG Zhi, LI Zhengwei. Review on separation and utilization of CO_2 in biogas[J]. China Biogas, 2023, 41(5): 10-17.

[7] GEYER F, SCHÖNECKER C, BUTT H J, et al. Enhancing CO_2 capture using robust superomniphobic membranes[J]. Advanced Materials, 2017, 29(5): 1603524.

[8] 蒋聪，高歌，江伍凤，等. 醇胺溶液催化法碳捕集的能耗评估及动力学分析[J]. 动力工程学报，2024，44(6)：956-963.
JIANG Cong, GAO Ge, JIANG Wufeng, et al. Energy consumption assessment and reaction kinetics analysis of catalytic amine-based carbon capture technology[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2024, 44(6): 956-963.

[9] ZHANG Xiaowen, ZHANG Rui, LIU Helei, et al. Evaluating CO_2 desorption performance in CO_2-loaded aqueous tri-solvent blend amines with and without solid acid catalysts[J]. Applied Energy, 2018, 218: 417-429.

[10] 雷轩邈，王甫，朱先会，等. 胺法碳捕集胺的降解与抑制方式的研究进展[J]. 高校化学工程学报，2021，35(6)：966-978.
LEI Xuanmiao, WANG Fu, ZHU Xianhui, et al. Review on degradation and inhibition of amine from amine carbon capture processes[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2021, 35(6): 966-978.

[11] 贺雪峰，樊灏，沈振兴，等. 燃煤电厂烟气 CO_2 捕集化学吸收剂研发进展[J]. 洁净煤技术，2024，30(11)：82-96.
HE Xuefeng, FAN Hao, SHEN Zhenxing, et al. Development progress of chemical absorbents for carbon dioxide chemical absorption from flue gas of coal-fired power plants[J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(11): 82-96.

[12] HU Bing. Study on energy requirement for CO_2 capture with aqueous ammonia solution[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2020, 446(3): 032053.

[13] 王大勇，谷小虎，刘欧阳，等. 新型二氧化碳化学吸收剂研究进展[J]. 现代化工，2024，44(7)：51-56.
WANG Dayong, GU Xiaohu, LIU Ouyang, et al. Research progress on novel carbon dioxide chemical absorbers[J]. Modern Chemical Industry, 2024, 44(7): 51-56.

[14] DESHMUKH A, BOO C, KARANIKOLA V, et al. Membrane distillation at the water-energy nexus: limits, opportunities, and challenges[J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11(5): 1177-1196.

[15] KIM S, LEE D W, CHO J. Application of direct contact membrane distillation process to treat anaerobic digestate[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 511: 20-28.

[16] SHAH K M, BILLINGE I H, CHEN Xi, et al. Drivers, challenges, and emerging technologies for

desalination of high-salinity brines: a critical review [J]. Desalination, 2022, 538: 115827.

[17] CHA H, GU B, JEONG S. Enhancing ammonia selectivity in membrane distillation: the role of membrane structural characteristics [J]. Desalination, 2024, 592: 118059.

[18] HU Yuan, LOH C Y, XIE Ming, et al. Ammonia recovery via direct contact membrane distillation: modeling and performance optimization[J]. Journal of Environmental Management, 2024, 365: 121683.

[19] LI Zhan, ZHANG Pengfei, GUAN Kecheng, et al. An experimental study on recovering and concentrating ammonia by sweep gas membrane distillation [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2023, 171: 555-560.

[20] 刘沁森. 两级膜蒸馏反应器在氨氮回收及水回用中的应用[J]. 科学技术创新, 2023(4): 225-228.
LIU Qinsen. Application of two-stage membrane distillation reactor in ammonium recovery and water reuse[J]. Scientific and Technological Innovation, 2023 (4): 225-228.

[21] HE Qingyao, YU Ge, WANG Wenchao, et al. Once-through CO_2 absorption for simultaneous biogas upgrading and fertilizer production[J]. Fuel Processing Technology, 2017, 166: 50-58.

[22] 李梅, 康国栋, 罗生军, 等. 膜接触器技术沼气脱 CO_2 研究进展[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(1): 275-283.
LI Mei, KANG Guodong, LUO Shengjun, et al. Research progress in CO_2 removal from biogas using membrane contactor technology[J]. Membrane Science and Technology, 2020, 40(1): 275-283.

[23] ZHU Yingyuan, CHANG Haiqing, YAN Zhongsen, et al. Review of ammonia recovery and removal from wastewater using hydrophobic membrane distillation and membrane contactor[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 328: 125094.

[24] ALKHUDHIRI A, DARWISH N, HILAL N. Membrane distillation: a comprehensive review[J]. Desalination, 2012, 287: 2-18.

[25] ZHAO Shuang, JIANG Chenghao, FAN Jingcun, et al. Hydrophilicity gradient in covalent organic frameworks for membrane distillation [J]. Nature Materials, 2021, 20(11): 1551-1558.

[26] 马双忱, 孙云雪, 赵毅, 等. 氨水捕集模拟烟气中二氧化碳的实验与理论研究[J]. 化学学报, 2011, 69(12): 1469-1474.
MA Shuangchen, SUN Yunxue, ZHAO Yi, et al. Experimental and mechanism research on CO_2 capture from simulating flue gas using ammonia solution[J]. Acta Chimica Sinica, 2011, 69(12): 1469-1474.

[27] 蒋权, 王建江, 王珊, 等. 不同反应条件及表面活性剂对氨水表面张力的影响研究[J]. 应用化工, 2023, 52(6): 1726-1729.
JIANG Quan, WANG Jianjiang, WANG Shan, et al. Study on the effect of different reaction conditions and surfactants on the surface tension of ammonia solution[J]. Applied Chemical Industry, 2023, 52(6): 1726-1729.

[28] HOU Youmin, SHAH P, CONSTANTOUDIS V, et al. A super liquid-repellent hierarchical porous membrane for enhanced membrane distillation [J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 6886.

[29] HE Qingyao, TU Te, YAN Shuiping, et al. Relating water vapor transfer to ammonia recovery from biogas slurry by vacuum membrane distillation[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 191: 182-191.