

PTFE 膜的膜组件设计对去除氨氮传质性能的影响

代百会^a, 唐红艳^{a,b}, 郭玉海^{a,b}, 李玖明^a, 蔡浩鹏^b

(浙江理工大学, a. 纤维材料和加工技术浙江省重点实验室,

b. 纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室, 杭州 310018)

摘要: 采用“挤出—拉伸—烧结”法制备聚四氟乙烯(PTFE)中空纤维膜,并用膜吸收法去除废水中的氨氮。主要研究 PTFE 中空纤维膜的膜组件设计(装填密度、膜丝长度、放置方式、运行方式)对去除氨氮过程中传质性能的影响。结果表明:存在一个最佳的装填密度使氨氮传质系数最大,同时又有很高的脱除率;膜组件的有效长度越长,氨氮传质系数越小,脱除率越大;膜组件的放置方式对氨氮传质基本无影响,料液走壳程优于料液走管程。

关键词: PTFE 中空纤维膜; 传质系数; 脱除率; 装填密度; 废水; 氨氮

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A

0 引言

氨氮是常见的水体污染物,其主要来源有焦化废水、化肥废水、化工废水和垃圾渗滤液。氨氮排入水体会引起水体富营养化,对人类健康和生态环境都会造成极大危害^[1-2]。目前去除水中氨氮的主要方法有:吹脱法、生物脱氮法、化学氧化法和膜分离^[3]。在膜分离方法中,膜吸收法去除氨氮是主要方法之一。

1984 年, Qi 等^[4-5]首次提出膜吸收的概念,膜吸收是膜技术与气体吸收技术相结合的新型膜过程,特别适宜分离和浓缩溶液中的挥发性物质^[6-8],具有能耗低、占地面积小、处理效果好、无二次污染等特点。膜材料的研发及膜组件的设计是膜分离技术的两个研究重点。目前大量研究的膜材料主要包括聚丙烯(PP)、聚偏氟乙烯(PVDF)和聚四氟乙烯(PTFE)^[3]等。由于 PTFE 中空纤维膜丝孔隙率高,具有耐酸碱、强疏水性(与水接触角达 128°)等优势,常作为膜吸收材料来研究。获得尽可能大的通量和减少膜污染

是膜应用过程中的目标^[9],而膜组件是承载反应进行的重要组成部分,所以合理的膜组件设计在实际运用中的作用不可忽视。膜组件可以从装填密度、组件尺寸、流态选择(如通过改变放置和运行方式改变液体流态)等几个方面进行优化设计^[9],从而更好地发挥膜法具有的传质比表面积大的优势。

PTFE 中空纤维膜长期被日本住友、美国戈尔等公司垄断,价格昂贵。近年来,本研究团队发明了“挤出—拉伸—烧结”法^[10]加工 PTFE 中空纤维膜^[10-11]。本文将制备的 PTFE 中空纤维膜用于膜吸收法去除废水中氨氮。以氨水为料液、硫酸为吸收液,探讨 PTFE 中空纤维膜的膜组件设计(装填密度、膜丝长度、放置方式、运行方式)对去除氨氮过程中传质性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

相对分子质量 700 万的分散聚合 PTFE 树脂(浙江巨化集团公司); Isopar M(美国埃克森美孚公

收稿日期: 2014-08-20

基金项目: 国家科技支撑计划(2013BAC01B01); 浙江省重大科技专项重大社会发展项目(2013C01055); 浙江省高校重中之重学科开放基金; 浙江省新苗人才计划项目(2013R406031)

作者简介: 代百会(1989-),女,湖北荆州人,硕士研究生,主要从事聚四氟乙烯中空纤维膜用于脱除废水氨氮方面的研究。

通信作者: 唐红艳, E-mail: hytang@zstu.edu.cn

司);浓氨水(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司);浓硫酸(分析纯,浙江三鹰化学试剂有限公司)。

1.2 PTFE 中空纤维膜的制备

PTFE 中空纤维膜制备工艺流程为:PTFE 树脂+润滑剂的混合—熟化—糊料挤出—中空管—脱脂—牵伸烧结^[10]。固定拉伸阶段的拉伸比为 220% (见表 1),调整挤出头尺寸(控制压缩比为 350,见图 1 和表 1)制备出壁厚均匀、孔径分布均匀的 PTFE 中空纤维膜 A,浇铸成膜组件(编号为 P-1,P-2,P-3,P-4,P-5,P-6,P-7,P-8),见表 2。

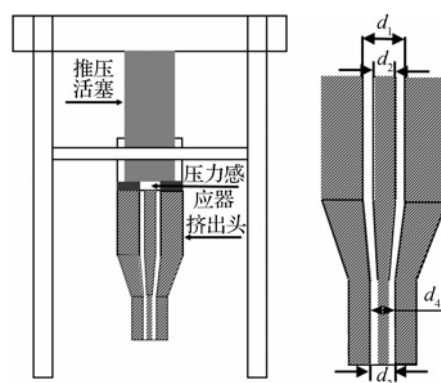


图 1 推压机和挤出头示意图

表 1 挤出头参数

膜丝型号	料腔内径 d_1 /mm	中心杆外径 d_2 /mm	挤出头内径 d_3 /mm	芯棒外径 d /mm	压缩比	拉伸比/%
A	29.6	6.0	1.9	1.1	350	220

表 2 膜组件规格

编号	内径/mm	外径/mm	膜丝壁厚/mm	泡点/MPa	装填密度/%	根数	有效长度/cm	有效膜面积/($10^{-2} \cdot \text{m}^2$)
P-1	0.8	1.6	0.4	0.085	2.05	5	50	0.63
P-2	0.8	1.6	0.4	0.085	8.19	20	50	2.51
P-3	0.8	1.6	0.4	0.085	12.29	30	50	3.77
P-4	0.8	1.6	0.4	0.085	21.30	50	50	6.28
P-5	0.8	1.6	0.4	0.085	40.96	100	50	12.56
P-6	0.8	1.6	0.4	0.085	12.29	30	18	1.36
P-7	0.8	1.6	0.4	0.085	12.29	30	27	2.04
P-8	0.8	1.6	0.4	0.085	12.29	30	40	3.02

挤出头参数中压缩比的计算:

$$\text{压缩比} = \frac{d_1^2 - d_2^2}{d_3^2 - d_4^2} \quad (1)$$

拉伸比的计算:

$$\text{拉伸比} = (\text{拉伸后中空纤维的长度} - \text{拉伸前中空纤维的长度}) / \text{拉伸前中空纤维的长度} \times 100\% \quad (2)$$

1.3 结构和性能表征

通过场发射扫描电镜(FESEM)(EVO MA 25,德国卡尔蔡司公司)观察 PTFE 中空纤维膜的微观形貌;通过压汞仪(AutoPore 9500,麦克默瑞提克上海仪器有限公司)测试 PTFE 中空纤维膜的孔隙率,平行测定 5 次,取平均值;通过孔径分析仪(PSDA-20,南京高谦功能材料科技有限公司)测试 PTFE 中空纤维膜的最大孔径、平均孔径、孔径分布和泡点压力,测试液为 GQ-16,其表面张力为 16 mN/m。

1.4 膜吸收法去除废水中氨氮

实验装置如图 2 所示,由料液和吸收液的两个循环回路构成。当料液和吸收液在恒温水浴锅中加热到预定温度后,设置料液流量和吸收液流量,开启

蠕动泵,调节好 pH 的料液经泵由左至右打入膜组件中空纤维膜的内侧(管程),后返回料液贮瓶完成一次循环。吸收液经泵由右至左打入膜组件中空纤维膜的外侧(壳程),后返回吸收液贮瓶完成一次循环。采用 DWS-296 型氨氮仪每隔 20 min 测定一次料液中的氨氮含量。

利用疏水微孔膜只允许气体分子通过膜孔的特性将料液和吸收液分隔开,在以浓度差引起的蒸汽压梯度为推动力的膜吸收过程中, NH_3 从调节好 pH 的料液中挥发出来穿过膜孔,在微孔膜与吸收液的界面处快速与硫酸反应。

通过以下两公式得到氨的传质性能,其中,氨氮传质系数 K ^[12]:

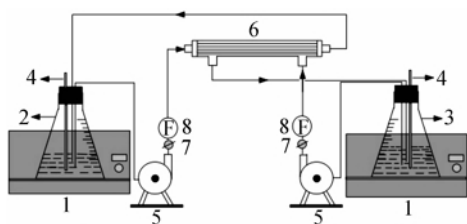
$$K = \frac{\ln(C_0/C_t)V}{At} \quad (3)$$

其中: C_0 为料液初始时刻氨氮含量,mg/L; C_t 为料液 t 时刻氨氮含量,mg/L; A 为膜面积, m^2 ; V 为料液体积, m^3 。

通过下式计算氨氮脱除率 R :

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (4)$$

其中: C_0 为料液初始时刻氨氮含量,mg/L; C_t 为料液 t 时刻氨氮含量,mg/L。



1-水浴锅;2-料液;3-吸收液;4-温度计;5-蠕动泵;
6-PTFE 中空纤维膜组件;7-控制阀;8-流量计

图2 膜吸收法去除氨氮的实验装置

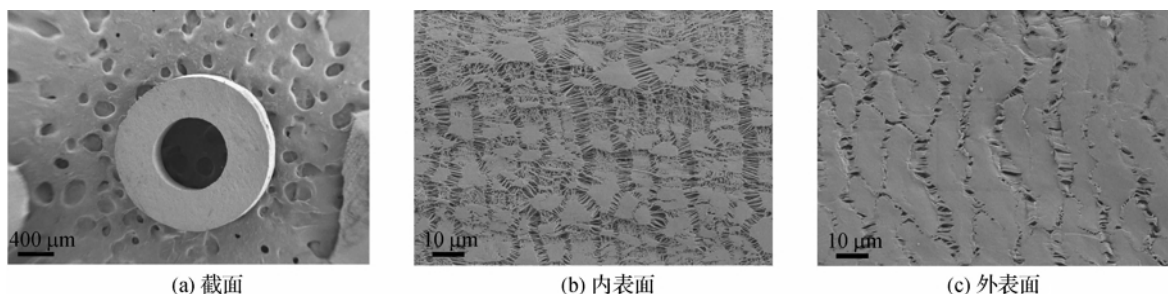


图3 PTFE 中空纤维膜的 FESEM 照片

表3 膜丝规格

膜丝	内径/mm	外径/mm	壁厚/mm	泡点压力/kPa	平均孔径/ μm	最大孔径/ μm	孔隙率/%
A	0.8	1.6	0.4	85	0.40	0.68	43.2

2.2 膜组件的装填密度对氨氮传质性能的影响

选用组件 P-1, P-2, P-3, P-4, P-5, 以 2 800 mg/L 的氨水溶液和 0.5 mol/L 硫酸溶液作为料液和吸收液, 设置吸收液温度 25℃, 恒定料液温度为 25℃ 和 35℃, 研究在不同的料液温度下膜组件的装填密度对氨氮传质系数和脱除率的影响, 结果如图 4 所示。

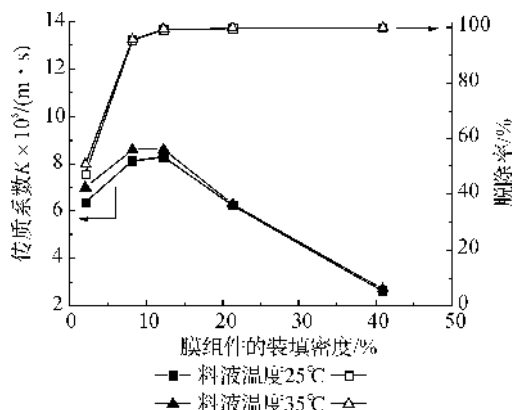


图4 膜组件的装填密度对氨氮传质性能的影响

由图 4 可知, 组件的装填密度由 2.05% 增至 12.29% 过程中, 传质系数和脱除率明显增加, 组件的装填密度由 12.29% 增至 40.96% 过程中, 传

2 实验结果与讨论

2.1 PTFE 中空纤维膜的形貌研究

微孔结构的成型是 PTFE 中空纤维膜的加工难点, 其主要在加工过程中的挤压和拉伸等作用力下形成。采用“挤出一拉伸—烧结”法制备的 PTFE 中空纤维膜微观形貌如图 3 所示。图 3 显示, 中空纤维膜具有外侧致密、内侧疏松多孔^[10]的非对称微孔结构。这也意味着内侧孔径大于外侧孔径, 形成此结构的主要原因是, PTFE 中空管在挤出过程中, 外侧比内侧受到更大的挤压力^[10]。其规格如表 3 所示。

质系数大幅度降低, 脱除率缓慢增加。这主要与组件中液体的水动力条件有关: 当装填密度较小时, 壳程流体主要是层流, 膜丝的间距较大, 相互干扰小。当装填密度增加到 12.29%, 有效传质面积增加, 壳程流体呈现局部紊流, 吸收液流速增加, 促进氨氮传质过程, 而且流速增加会减少由于膜丝相互干扰出现的流体死角区, 所以传质系数增加; 当装填密度由 12.29% 继续增加时, 虽然有效传质面积增加, 但膜丝间距变小, 流体死角区不断增加, 在此区间膜表面形成“停滞的”液体边界层, 液相传质阻力增加造成总传质阻力增加^[13], 流体紊流和传质面积增加对传质的促进不足以抵消流体死角区对传质的抑制效果, 传质系数就开始下降。另外, 氨氮脱除率随着装填密度的增加而一直增加的原因是, 装填密度增加, 有效传质面积增加。根据图 4 同时可以看到: 对于同一膜组件, 传质系数和脱除率随着温度的升高而增加, 这是因为温度升高加快了氨从膜孔扩散到吸收液的速率从而加快了氨的传质。在实际操作中应选择使传质系数达到最大的装填密度(12.29%左右), 而此时脱除率也在 99% 以上。

2.3 膜组件的有效长度对氨氮传质性能的影响

选用组件 P-3, P-6, P-7, P-8, 以 2 800 mg/L 的氨水溶液和 0.5 mol/L 硫酸溶液作为料液和吸收液, 设置吸收液温度 25℃, 恒定料液温度为 25℃ 和 35℃, 研究在不同的料液温度下膜组件的有效长度对氨氮传质系数和脱除率的影响, 结果如图 5 所示。

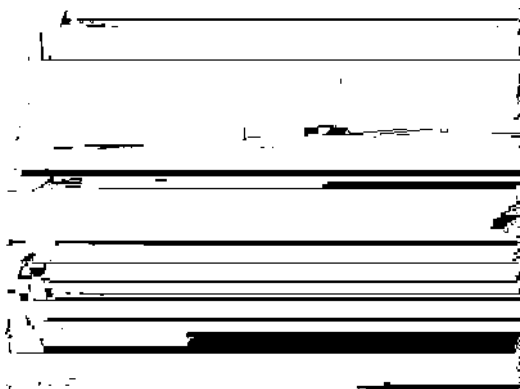


图5 膜组件的有效长度对氨氮传质性能的影响

如图 5 所示, 膜组件的有效长度从 18 cm 增加到 50 cm 时, 25℃ 时传质系数从 1.27×10^{-5} 降至 0.84×10^{-5} , 减少了 33.86%; 35℃ 时传质系数从 1.33×10^{-5} 降至 0.86×10^{-5} , 减少了 35.34%。这是因为膜两侧氨的浓度差是膜吸收法脱除氨氮的传质推动力。当料液从膜丝的一端流向另一端时, 废水中的氨不断以气体形式从膜的内侧扩散到膜的外侧。组件的有效长度越长, 就意味着有更多的氨以气体形式从膜内侧扩散到膜外侧, 因此料液中氨的浓度就越低, 传质推动力就越小, 所以传质系数随着组件有效长度的增加而降低。

从图 5 还可以看到, 组件有效长度增加导致氨氮脱除率随之增加。原因可能是: 随着组件有效长度的增加, 有效传质面积将增加, 因此组件有效长度增加导致氨氮脱除率随之增加。另外, 对于同一膜组件来说, 传质系数和脱除率随着温度的升高而增加。这是因为温度升高加快了氨从膜内侧到膜外侧的扩散速率, 从而加快了氨的传质。

2.4 放置方式、运行方式对氨氮传质性能的影响

选用组件 P-6, 以 2 800 mg/L 的氨水溶液和 0.5 mol/L 硫酸溶液作为料液和吸收液, 恒定料液和吸收液温度为 25℃, 研究膜组件的放置方式(横放、竖放)对氨氮传质的影响, 结果如图 6 所示; 研究膜组件的运行方式(料液走管程、料液走壳程)对氨氮传质的影响, 结果如图 7 所示; 两者的传质系数和脱除率值如表 3 所示。

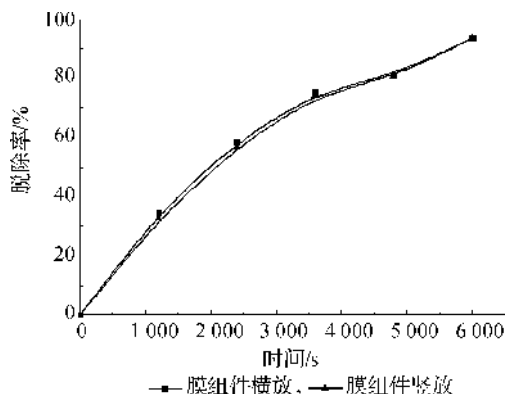


图6 膜组件的放置方式对氨氮传质性能的影响

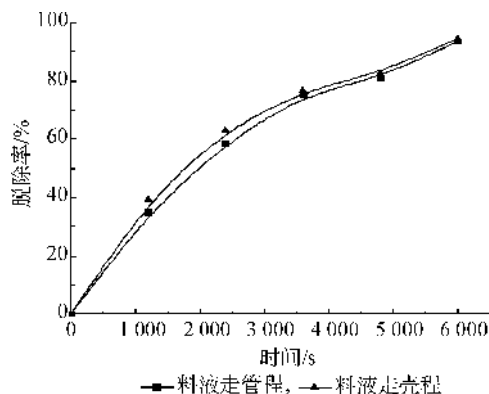


图7 膜组件的运行方式对氨氮传质性能的影响

表3 放置方式、运行方式对氨氮传质性能的影响

操作方式	传质系数 $K/(m/s)$	脱除率 $R/\%$
膜组件横放	1.27×10^{-5}	93.52
膜组件竖放	1.24×10^{-5}	93.38
料液走管程	1.27×10^{-5}	93.52
料液走壳程	1.33×10^{-5}	94.60

如图 6 所示, 膜组件的放置方式对氨氮脱除率基本无影响; 表 3 还显示, 膜组件横放与膜组件竖放氨氮传质系数相差仅为 2.36%。所以, 可以依据组装设备的需要选择合适的放置方式。如图 7 所示, 料液走壳程时的氨氮脱除率略高于料液走管程时的脱除率。这是因为料液走壳程时, 传质面积为膜的外表面, 大于料液走管程时的传质面积即膜内表面。且前者传质系数也比后者大(如表 3 所示), 这与 PTFE 中空纤维膜外侧致密、内侧疏松多孔的非对称结构有关: 当料液走壳程时, 受到周围的压力小, 氨气容易扩散出来, 经过膜的致密层再经过疏松层, 在疏松层与吸收液的交界处受到的阻力小而快速发生反应, 且在壳程雷诺数也较大^[14], 更利于氨的脱除; 另外, 料液走管程容易堵塞内表面膜孔造成污染。总之, 料液走壳程优于料液走管程。放置方式、运行方式对氨氮传质性能的影响较膜组件的装填密度和有效长度对传质的影响要小。

3 结 论

a) 采用“挤出一拉伸—烧结”法制备了壁厚均匀、孔径分布均匀的 PTFE 中空纤维膜,具有外侧致密、内侧疏松多孔的非对称微孔结构。

b) 以氨水为料液,以硫酸为吸收液,PTFE 中空纤维膜作为膜吸收材料去除氨氮。发现存在一个最佳的装填密度使氨氮传质系数最大,同时又有很高的脱除率。膜组件的有效长度越长,氨氮传质系数越小,脱除率越大,可以选择一个适中的有效长度兼顾两者。

c) 膜组件的放置方式对氨氮传质基本无影响,料液走壳程优于料液走管程。放置方式、运行方式对氨氮传质性能的影响较膜组件的装填密度和有效长度对传质的影响要小。

参考文献:

- [1] Ashrafizadeh S N, Khorasani Z. Ammonia removal from aqueous solutions using hollow-fiber membrane contactors [J]. Chem Eng J, 2010, 162(1): 242-249.
- [2] EL-Bourawi M S, Khayet M, Ma R, et al. Application of vacuum membrane distillation for ammonia removal [J]. J Membr Sci, 2007, 301(1): 200-209.
- [3] Hasanoglu A, Romero J, Pérez B, et al. Ammonia removal from wastewater streams through membrane contactors: experimental and theoretical analysis of operation parameters and configuration [J]. Chem Eng J, 2010, 160(2): 530-537.
- [4] Qi Z, Cussler E L. Hollow fiber gas membranes [J]. AIChE Journal, 1985, 31(9): 1548-1553.
- [5] Qi Z, Cussler E L. Microporous hollow fibers for gas absorption: II. mass transfer across the membrane [J]. J Membr Sci, 1985, 23(3): 333-345.
- [6] Gabelman A, Hwang S T. Hollow fiber membrane contactors [J]. J Membr Sci, 1999, 159(1): 61-106.
- [7] 时 钧,袁 权,高从塔. 膜技术手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 760-762.
- [8] 刘莱娥. 膜分离技术应用手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 14-23.
- [9] 李勤军. 膜生物反应器中新型膜组件的开发与试验研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2009.
- [10] 张华鹏,朱海霖,王 峰,等. 聚四氟乙烯中空纤维膜的制备 [J]. 膜科学与技术, 2013, 33(1): 17-21.
- [11] Guo Y H, Chen J Y, Hao X M, et al. A novel process for preparing expanded polytetrafluoroethylene (ePTFE) micro-porous membrane through ePTFE/ePTFE co-stretching technique [J]. J Membr Sci, 2007, 42(6): 2081-2085.
- [12] Cussler E L. Diffusion; Mass Transfer in Fluid Systems [M]. New York: Cambridge University Press, 2009: 275-320.
- [13] Naim R, Ismail A F. Effect of fiber packing density on physical CO₂ absorption performance in gas-liquid membrane contactor [J]. Separ Sci Techno, 2013, 115: 152-157.
- [14] 齐 麟. 膜吸收法废水脱氨过程的研究 [D]. 天津: 天津工业大学, 2008.

Effects of PTFE Membrane Module Design on Removal of Ammonia Nitrogen Mass Transfer Performance

DAI Bai-hui^a, TANG Hong-yan^{a,b}, GUO Yu-hai^{a,b}, LI Jiu-ming^a, CAI Hao-peng^b

(a. The Key Research Laboratory of Fiber Materials and Processing Technology of Zhejiang Province,

b. National Local Joint Engineering Laboratory of Textile Fiber Material and Processing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In this study, Polytetrafluoroethylene (PTFE) hollow fiber membranes were prepared through the process of “extrusion-stretching-sintering”. Membrane absorption method was used to remove ammonia nitrogen in the waste water. Effects of membrane module design of PTFE hollow fiber membranes (packing density, membrane length, placement mode, and running mode) on mass transfer performance in ammonia nitrogen removal process were studied. The results show that there exists a best packing density to make the ammonia mass transfer coefficient largest, meanwhile the removal rate is high; effective length of membrane module is longer, ammonia nitrogen mass transfer coefficient is smaller, removal rate is larger; the placement modes of membrane module almost have no effect on the ammonia mass transfer process; feed liquid running through the shell is superior to feed liquid running through the pipe.

Key words: PTFE hollow fiber membrane; mass transfer coefficient; removal rate; packing density; waste water; ammonia nitrogen mass transfer

(责任编辑: 张祖尧)