

PTFE 膜吸收 CO₂ 的工艺参数对传质性能的影响

沈奕骏^{a,b}, 郭玉海^{a,b}, 唐红艳^{a,b}

(浙江理工大学, a. 纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室; b. 纤维材料和加工技术浙江省重点实验室, 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,以 N-甲基二乙醇胺(MDEA)与哌嗪(PZ)的混合水溶液作为吸收剂,吸收液热再生循环用于膜吸收法去除混合气体中 CO₂。主要研究 PTFE 中空纤维膜在吸收 CO₂ 的工艺参数(进气流量、吸收液流量、吸收液热再生温度、吸收液物质的量比)对去除 CO₂ 过程中传质性能的影响。结果表明:增加气体进气流量会提高 CO₂ 气体传质速率,但会降低脱除率;增加吸收液流量、热再生温度会使传质速率与脱除率均增加,但达到一定程度后增加明显趋缓。吸收液 MDEA 与 PZ 的物质的量比接近 1:1 时,其吸收效果优于其他的量比。

关键词: PTFE 中空纤维膜; 传质速率; 脱除率; 热再生; CO₂

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A

0 引 言

工业的发展使石化燃料的消耗日益增加,导致燃料燃烧产生 CO₂ 的排放量不断增大。近年来,CO₂ 作为影响地球生态环境的温室气体已经越来越受到世界各国的重视。目前 CO₂ 气体的分离技术包括:溶液化学吸收、变压吸附、深冷分离和膜吸收技术^[1-3]。

膜吸收技术具有能耗低、分离效果好、无二次污染的优点。以疏水性中空纤维膜作为膜接触器材料,以两相浓度差或分压差为推动力的传质过程,使气液相独立流动。与传统的填充柱以及板式柱相比膜吸收具有更大的比表面积,并且不会有液泛,雾沫夹带等现象^[4-5]。聚四氟乙烯(PTFE)中空纤维膜较聚丙烯(PP)^[6-8]以及聚偏氟乙烯(PVDF)^[8-9]中空纤维膜相比,有更大的孔隙率及更优良的疏水性和耐腐蚀性,是膜吸收 CO₂ 的理想高分子材料。

本文采用了“挤出—拉伸—烧结”法^[10]加工 PTFE 中空纤维膜^[10-11]。将制备的 PTFE 中空纤维膜用

于热再生法去除 CO₂/空气混合气体中的 CO₂。以 N-甲基二乙醇胺(MDEA)与哌嗪(PZ)的混合水溶液作为吸收剂,探讨 PTFE 中空纤维膜吸收工艺参数(气体流速、吸收液流速、热再生温度、吸收液物质的量比)对去除 CO₂ 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(美国埃克森美孚公司);N-甲基二乙醇胺(MDEA 分析纯,杭州邦易化工有限公司);哌嗪(PZ,分析纯,杭州邦易化工有限公司)。

1.2 PTFE 中空纤维膜的制备

首先,采用 Isopar M 作为挤出润滑剂,将 PTFE 树脂与润滑剂按一定比例(润滑剂质量分数 18%)进行混合,然后采用挤出机对糊料挤出形成 PTFE 中空管并脱脂脱除润滑剂,最后在特制牵伸装置中对 PTFE 中空管进行牵伸和烧结,制得 PTFE 中空纤维膜^[10]。

收稿日期: 2014-09-26

基金项目: 国家科技支撑计划项目(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(2014KF05,2014YXQN03)

作者简介: 沈奕骏(1990—),男,浙江杭州人,硕士研究生,研究方向为聚四氟乙烯微孔膜用于脱除 CO₂ 气体。

通信作者: 唐红艳, E-mail: hytang2004@163.com

PTFE 中空纤维膜制备工艺流程为:PTFE 树脂与润滑剂混合—挤出一拉伸—烧结。调整挤出头尺寸,控制压缩比为 350(见图 1 和表 1)和拉伸阶段

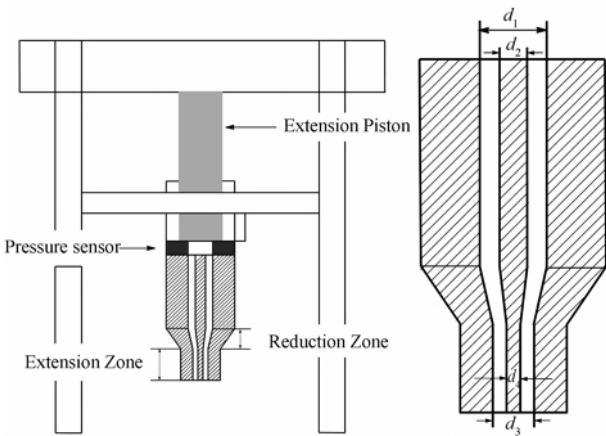


图 1 推压机和挤出头示意

的拉伸比为 220%(见表 1),制备出壁厚与孔径分布均匀的 PTFE 中空纤维膜 A,并浇铸成膜组件编号为 P-1。膜组件参数如表 2 所示。

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_4/mm	压缩 比	拉伸比 /%
A	29.6	6.0	1.9	1.1	350	220

其中,压缩比按下式计算,

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

拉伸比按下式计算,

拉伸比=

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

表 2 膜组件规格

编号	膜丝 根数	壳内径 /mm	壳外径 /mm	膜组件有效 长度/mm	膜内径 /mm	膜外径 /mm	膜壁厚 /mm	平均孔径 / μm	孔隙率 /%
P-1	52	29	32	525	0.8	1.6	0.4	0.3	41.85

1.3 结构和性能表征

采用 EVO MA 25 型场发射扫描电镜(FESEM,德国卡尔蔡司公司)对 PTFE 中空微孔膜的表面形态进行表征;采用 PSDA-20 孔径分析仪(南京高谦功能材料科技有限公司)测试 PTFE 中空纤维膜平均孔径,测试溶液为 GQ-16,其溶液的表面张力为 16 mN/m;采用 AutoPore 9500 型压汞仪(麦克默瑞提克上海仪器有限公司)对 PTFE 中空纤维膜孔隙率进行测试。

1.4 膜吸收法去除混合气体中的 CO₂

实验装置如图 2 所示,当恒温油浴锅加热到预定温度后,设置吸收液流量,开启蠕动泵,吸收液经蠕动泵由膜组件中空纤维膜的外侧(壳程)通过吸收混合气体中的 CO₂,然后进入热再生装置解吸 CO₂ 气体后返回吸收液贮瓶,完成一次循环。纯 CO₂ 气

体经钢瓶与通过空气压缩机的空气按体积比 1 : 9 混合后通过气体流量计,从中空纤维膜的内侧(管程)通过膜组件,经过气体流量计后排空。采用 CO₂ 气体分析仪每隔 5 min 测定一次混合气体出入膜组件中的 CO₂ 体积分数。

利用疏水微孔膜只允许气体分子通过膜孔的特性将混合气体和吸收液分隔开,在以浓度差引起的蒸汽压梯度为推动力的膜吸收过程中,CO₂ 气体穿过膜孔,在微孔膜与吸收液的界面处快速与 MDEA +PZ 反应,生成不挥发的碳酸氢盐。

通过以下公式^[12]计算 CO₂ 气体的传质速率 J:

$$J = \frac{(Q_{in} \times C_{in} - Q_{out} \times C_{out}) \times 273.15 \times 1\,000}{22.4 \times T \times A} \quad (3)$$

其中:J 为 CO₂ 的传质速率, mol/(m² · h); Q_{in} 和 Q_{out} 为混合气体通过膜组件进口及出口处流速, m³/s; C_{in} 和 C_{out} 分别为通过膜组件进口及出口处混合气体中 CO₂ 所占的体积分数, %; T 为气体温度, K; A 为膜面积, m²。

通过以下公式^[12]计算 CO₂ 气体脱除率 η:

$$\eta = \frac{Q_{in} \times C_{in} - Q_{out} \times C_{out}}{Q_{in} \times C_{in}} \times 100\% \quad (4)$$

其中:Q_{in} 和 Q_{out} 分别为混合气体通过膜组件进口及出口处流速 m³/s; C_{in} 和 C_{out} 为通过膜组件进口及出口处混合气体中 CO₂ 所占的体积分数, %。由于实验所用混合气体中 CO₂ 含量较低,计算时可以忽略气体通过

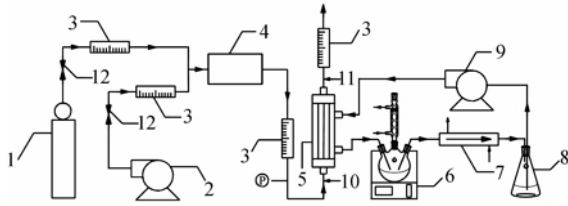


图 2 膜吸收法去除 CO₂ 气体实验装置

- 1-CO₂ 气体钢瓶;2-空气压缩机;3-气体流量计;
- 4-气体混合器;5-膜组件;6-热再生装置;7-冷凝器;
- 8-溶液储瓶;9-蠕动泵;10-气体进气测试口;
- 11-气体出气测试口;12-阀门;P-压力表

膜组件进出口体积变化,式(3)和式(4)可以简化^[12]为:

$$J = \frac{Q_{in}(C_{in} - C_{out}) \times 273.15 \times 1000}{22.4 \times T \times A} \quad (5)$$

$$\eta = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100\% \quad (6)$$

2 实验结果与讨论

2.1 PTFE 中空纤维膜的形貌研究

如图3所示,笔者采用“挤出一拉伸—烧结”法制备得到PTFE中空纤维膜,制得的膜丝外侧致密、内侧疏松多孔^[10],形成非对称微孔结构。这是因为PTFE中空管在挤出中外侧受到更大的挤压力和滑移阻力^[10]。因此,外侧树脂填充较为紧密而内侧则比较疏松。

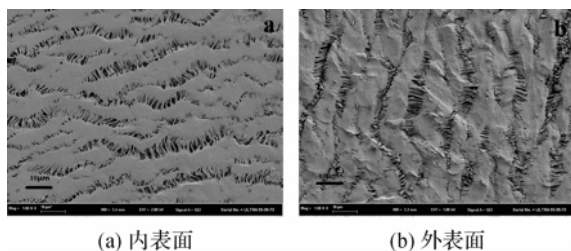


图3 PTFE中空纤维膜的FESEM照片

2.2 进气流量对CO₂膜吸收性能的影响

以CO₂体积分数为10%的CO₂/空气混合气和(0.75 mol MDEA+0.25 mol PZ)/L水溶液作为待吸收气体和吸收液,恒定吸收液热再生温度为110℃,吸收液流量为195 mL/min,研究在不同CO₂气体进气流量下对CO₂气体传质速率和脱除率的影响,其结果见图4所示。

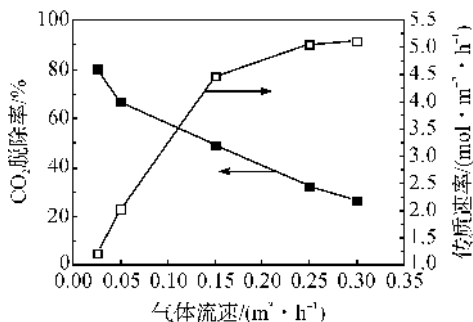


图4 CO₂气体进气流量对CO₂吸收性能的影响

如图4所示,随着进气流量增大,CO₂气体的脱除率逐渐减小,而传质速率随之增加。由于气相流速加快,进气流量的增加使得膜外侧的气相边界层变薄,并且使膜两侧的压力差增大,增大了其传质推动力,CO₂气体传质速率增大。但当气体流速从0.25 m³/h提高到0.3 m³/h时,传质速率增大趋势

明显放缓,传质速率从5.07 mol/(m²·h)增加到5.12 mol/(m²·h),只增加了0.98%。这是由于MDEA与CO₂反应主要受液膜控制,气相流量对传质速率的影响较小。在加快气相流速的同时,气体在膜接触器内停留的时间大大缩短,降低了CO₂气体透过膜丝与吸收液接触的几率,没有足够的时间透过膜扩散到膜内侧吸收液中与之反应。说明气液接触时间与CO₂脱除率之间有依赖关系。

2.3 吸收液流量对CO₂膜吸收性能的影响

以体积分数10%的CO₂/空气混合气和(0.75 mol MDEA+0.25 mol PZ)/L水溶液作为待吸收气体和吸收液,恒定吸收液热再生温度为110℃,进气流量0.15 m³/h,研究吸收液在不同流量下对CO₂气体传质速率和脱除率的影响,结果如图5所示。

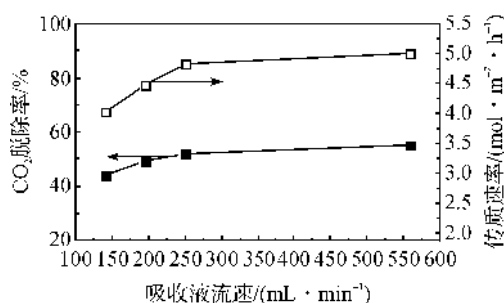


图5 吸收液流量对CO₂膜吸收性能的影响

图5可见,吸收液流速在140~250 mL/min时,因为吸收液流量增加,液相界面层的厚度减小,降低了界面层CO₂传质阻力,气体向吸收液的扩散速度明显增大,从而使CO₂气体传质速率增大。当吸收液流速达到250 mL/min时气体传质速率增加缓慢,吸收液流速从250 mL/min增至560 mL/min,传质速率从4.83 mol/(m²·h)增至5.01 mol/(m²·h)仅增加3.72%。这可能是因为较高吸收液流量下,两相压力差减小增大了气体透过膜的阻力。由于MDEA与CO₂的反应会生成不稳定的碳酸氢盐,反应主要受液膜控制。在吸收液流速较慢的情况下,MDEA中的有效成分与CO₂接触较少,膜两侧的CO₂浓度差较小。随着吸收液流速的增加,两相的CO₂浓度差增大,脱除率也随之明显上升。在实验条件下吸收液流速达到560 mL/min时,液相一侧对膜接触器的压力增大,CO₂气体透过膜的阻力增大,从而影响其传质推动力,使得脱除率的增加明显放缓。

2.4 吸收液热再生温度对CO₂膜吸收性能的影响

以体积分数10%的CO₂/空气混合气和(0.75 mol MDEA+0.25 mol PZ)/L水溶液作为待吸收

气体和吸收液,恒定进气流量 $0.15 \text{ m}^3/\text{h}$,吸收液流量为 $195 \text{ mL}/\text{min}$,吸收液热再生温度在 25 、 70 、 90°C 以及 110°C 时研究吸收液热再生温度对 CO_2 气体传质速率和脱除率的影响,结果如图 6 所示。

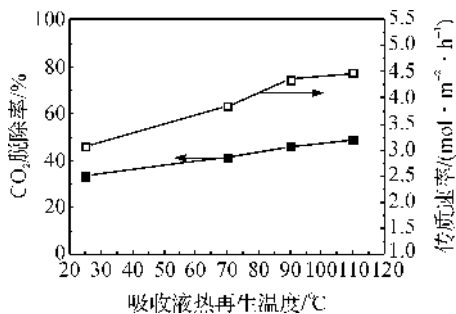


图 6 吸收液热再生温度对 CO_2 膜吸收性能的影响

图 6 显示, CO_2 脱除率以及传质速率都随温度增加而增大。由于热再生温度的增加,使得 MDEA 在与 CO_2 反应后经过热再生装置使更多的 MDEA 解吸出更多的 CO_2 ,从而使 MDEA 的 CO_2 负载能力增加,能够更快地吸收新的 CO_2 。与常温 25°C 相比,在 110°C 时其传质速率是常温的 145.6% ,可见热再生对于提高膜吸收效率的作用明显。但从图 6 中也可看出,热再生温度从 90°C 上升到 110°C 时其传质速率从 $4.35 \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 增至 $4.48 \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,仅增加 2.99% 。可见在 110°C 左右, MDEA 解吸 CO_2 能力变化不明显,对 CO_2 吸收速率的影响变小。

2.5 吸收液不同物质的量比对膜吸收性能的影响

以体积分数 10% 的 CO_2 /空气混合气作为待吸收气体,恒定吸收液热再生温度为 110°C ,进气流量为 $0.15 \text{ m}^3/\text{h}$,吸收液流量为 $195 \text{ mL}/\text{min}$ 。在保持吸收液 MDEA 与 PZ 总浓度为 $1 \text{ mol}/\text{L}$ 的情况下,改变 MDEA 与 PZ 之间的浓度比,分别为 $(0.25 \text{ mol MDEA} + 0.75 \text{ mol PZ})/\text{L}$, $(0.50 \text{ mol MDEA} + 0.50 \text{ mol PZ})/\text{L}$, $(0.75 \text{ mol MDEA} + 0.25 \text{ mol PZ})/\text{L}$,即 MDEA 与 PZ 物质的量比分别为 $1:3$, $1:1$, $3:1$ 。研究吸收液不同物质的量比对 CO_2 气体传质速率以及脱除率的影响,结果如图 7 所示。

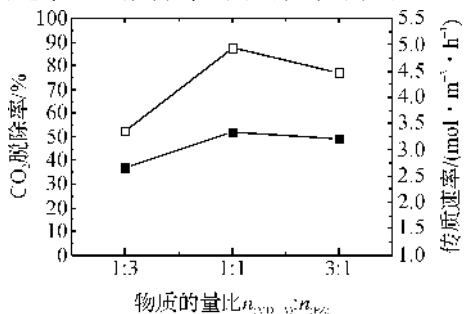


图 7 吸收液不同物质的量比对膜吸收性能的影响

图 7 显示,随着 MDEA 比重的增加 CO_2 脱除率与传质速率呈现出先增大后减小的变化。虽然 MDEA 与 CO_2 发生化学反应速度较慢,反应后生成不稳定的碳酸氢盐,但是 MDEA 还具有物理吸收的特点,溶液热再生容易,极少发生分解,损耗较少。而 PZ 的吸收速率以及吸收容量比 MDEA 更大。在 MDEA 中加入 PZ 可以大大加快 CO_2 的吸收速率。在吸收液不同物质的量比实验中发现, MDEA 与 PZ 的量比为 $1:3$ 时,其传质速率与 $1:1$ 和 $3:1$ 相比要小得多。这可能是在热再生的过程中 CO_2 较难从混合吸收液中解吸。在 $3:1$ 时,限制传质速率的主要因素可能是吸收液与 CO_2 反应速度。MDEA 与 PZ 在接近 $1:1$ 时, CO_2 脱除率与传质效率要优于其他的量比。

3 结 论

a) 采用“挤出一拉伸—烧结”法制备壁厚均匀、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 CO_2 /空气混合气作为待吸收气体,以 MDEA+PZ 混合水溶液为吸收液,PTFE 中空纤维膜作为膜吸收材料去除混合气体中的 CO_2 。增加气体进气流量会提高 CO_2 气体传质速率,但会降低脱除率;增加吸收液流量、热再生温度会使传质速率与脱除率均增加,但达到一定程度后增加明显趋缓。

c) 吸收液 MDEA 与 PZ 的物质的量比接近 $1:1$ 时,其吸收效果优于其他的量比。

参考文献:

- [1] Chun M S, Lee K H. Analysis on hydrophobic hollow fiber membrane absorber and experimental observations of CO_2 removal by enhanced absorption[J]. Sep Sci Technol, 1997, 32(5): 2445-2466.
- [2] Yeon S H, Sea B, Park Y I, et al. Determination of mass transfer rates in PVDF and PTFE hollow fiber membranes for CO_2 absorption[J]. Sep Sci Technol, 2003, 38(2): 271-293.
- [3] Feron P H M, Jansen A E. CO_2 separation with polyolefin membrane contactors and dedicated absorption liquids: performances and prospects [J]. Sep Purif Technol, 2002, 27(3): 231-242.
- [4] Rangwala H A. Absorption of carbon dioxide into aqueous solutions using hollow fiber membrane contactors[J]. J Membr Sci, 1996, 112 (2): 229-240.
- [5] Bhaumik D, Majumdar S, Sirkar K K. Absorption of

- CO₂ in a transverse flow hollow fiber membrane module having a few wraps of the fiber mat[J]. J Membr Sci, 1998, 138(1): 77-82.
- [6] Al-Marzouqi M, El-Naas M, Marzouk S, et al. Modeling of chemical absorption of CO₂ in membrane contactors [J]. Sep Purif Technol, 2008, 62(3): 499-506.
- [7] Fang M, Yan S, Luo Z, et al. CO₂ chemical absorption by using membrane vacuum regeneration technology[J]. Energy Procedia, 2009, 1(1): 815-822.
- [8] Lin S H, Chen F H, Li M H, et al. Determination of mass transfer resistance during absorption of carbon dioxide by mixed absorbents in PVDF and PP membrane contactor[J]. Desalination, 2009, 249(2): 647-653.
- [9] Rajabzadeh S, Yoshimoto S, Teramoto S, et al. CO₂ absorption by using PVDF hollow fiber membrane contactors with various membrane structures[J]. Sep Purif Technol, 2009, 69(2): 210-220.
- [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] 林忠华. 膜吸收法脱除燃煤烟气中CO₂的试验研究[D]. 南昌: 华东交通大学, 2012.

Effects of Process Parameters of Absorbing CO₂ by PTFE Membrane on the Mass Transfer Performance

SHEN Yi-ju^{a,b}, GUO Yu-hai^{a,b}, TANG Hong-yan^{a,b}

(a. National Engineering Laboratory for Textile Fiber Materials and Processing Technology;

b. The Key Research Laboratory of Fiber Materials and Processing Technology of Zhejiang Province, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Polytetrafluoroethylene (PTFE) hollow fiber membranes are prepared through paste extrusion-stretching-sintering processes. In this paper, mixed water solution of methyldiethanolamine (MDEA) and piperazine (PZ) is chosen as absorbent and PTFE hollow fiber membrane module is adopted as absorbing equipment to remove CO₂ from mixed gas of CO₂/air. The effects of the process parameters of absorbing CO₂ by PTFE hollow fiber membrane (gas flow rate, absorbent flow rate, absorbent thermal regeneration temperature, absorbent concentration ratio) on mass transfer property in the process of CO₂ removal. The results show that the increase in the gas flow rate can improve CO₂ mass transfer rate, but will reduce the removal rate; the rise in absorption flow rate and thermal regeneration temperature can improve CO₂ mass transfer rate and the removal rate, but the rise significantly slows after reaching a certain degree. When the concentration ratio of MDEA and PZ approaches 1 : 1, the absorption effects are better than other concentration ratios.

Key words: PTFE hollow fiber membrane; mass transfer rate; removal rate; thermal regeneration; CO₂

(责任编辑: 张祖尧)