

PTFE 中空纤维膜浸没式脱除 CO₂ 的研究

吕朋朋,唐红艳,郭玉海

(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. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室,杭州 310018)

摘 要: 采用“挤出-拉伸-烧结”法制备 PTFE 中空纤维膜,并用于浸没式脱除烟气中 CO₂ 的研究。主要研究了气体流速、吸收剂浓度和搅拌器转速等操作条件对 PTFE 中空纤维膜浸没式脱除烟气中 CO₂ 性能的影响。结果表明 CO₂ 吸收率随着时间增加而减小,CO₂ 吸收量随时间增大而增大,CO₂ 吸收率随着气体流速增大而减小,CO₂ 吸收量随着气体流速的增大先增大后减小,CO₂ 吸收率、吸收量随着搅拌速度、吸收液浓度增大而增大。

关键词: PTFE 中空纤维膜;CO₂ 吸收率;CO₂ 吸收量

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-3851 (2016) 06-0832-05 **引用页码:** 110206

0 引 言

近年来 CO₂ 排放量上升趋势明显,自 1750 年至 2014 年,大气中 CO₂ 的体积分数从 $2.80 \times 10^{-4} \%$ 上升至 $4.00 \times 10^{-4} \%$,增加了 42%^[1]。2010 年到 2014 年大气中 CO₂ 体积分数较增长了 $1.2 \times 10^{-4} \%$,平均年增长值为 $2.75 \times 10^{-6} \%$,远大于 21 世纪前十年的平均增长值($2 \times 10^{-6} \text{ a}^{-1}$)^[2]。因此研究出可行的 CO₂ 脱除技术对阻止温室气体引起的全球变暖具有极其重要的意义。

CO₂ 脱除方法主要有变压吸附法、低温分馏法、化学吸收法、深冷法、固胺树脂法、电化学法、膜吸收法等^[3-4],其中膜吸收法是研究热点。自袁文峰^[6]提出将膜吸收技术应用于电厂烟气中 CO₂ 的脱除后,基于疏水性膜材料膜吸收法脱除烟气中 CO₂ 的研究备受关注。膜吸收法研究内容主要集中在吸收剂的选取、膜结构、膜组件的设计和膜吸收的传质过程。张卫风^[6]研究不同吸收剂对 CO₂ 吸收量的影响,结果表明 NaOH > MEA > DEA > TEA。Wang 等^[7]研究了膜结构和膜组件设计对

CO₂ 吸收率的影响,结果表明膜孔径越大、孔隙率越大、膜组件长度越长,CO₂ 吸收率越高。叶向群等^[8]讨论了膜吸收的传质过程,并建立数值模型加以验证。对气体流速、吸收剂浓度和搅拌速度对脱除 CO₂ 的影响却少有研究。

为提高中空纤维膜对 CO₂ 吸收率和 CO₂ 的吸收量,需要讨论气体流速、吸收剂浓度和搅拌速度等操作条件对脱除烟气中 CO₂ 的影响。本文将采用超疏水性 PTFE 中空纤维膜制备浸没式膜组件,并耦合化学吸收技术脱除烟气中的 CO₂。以一乙醇胺(MEA)水溶液为吸收液,研究气体流速、吸收剂浓度和搅拌速度等不同条件对脱除烟气中 CO₂ 的影响。

1 实 验

1.1 实验材料

PTFE 树脂(相对分子质量 700 万,浙江巨化集团公司),航空煤油(Isopar M,美国埃克森美孚公司),一乙醇胺(MEA,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司),去离子水(实验室自制),CO₂ 气体(杭州金工特种气体有限公司),硫酸(分析纯,浙江三一重工化学实验试剂有限公司)。

收稿日期: 2015-10-29

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);浙江省自然科学基金项目(LY15B060010);浙江省高校重中之重学科优秀基金、开放基金项目(2014KF05,2014YXQN03)

作者简介: 吕朋朋(1989-),男,江苏徐州人,硕士研究生,主要从事聚四氟乙烯中空纤维膜用于脱除烟气中的二氧化碳方面的研究。

通信作者: 郭玉海, E-mail: gyh@zstu.edu.cn

1.2 PTFE 中空纤维膜制备

将 PTFE 树脂与航空煤油按一定比例(航空煤油重量比为 20%)混合 24 h,将熟化后的 PTFE 树脂制备成外径为 42 mm,内径为 6 mm,高为 35 cm 的圆柱形 PTFE 糊料。调节柱塞挤出机挤出头的尺寸挤出 PTFE 中空管,挤出过程的压缩比为 360,推压机和挤出头如图 1 所示,挤出头尺寸见表 1。将 PTFE 中空管放入牵伸装置进行牵伸和烧结,固定阶段拉伸比为 240%(见表 1)。

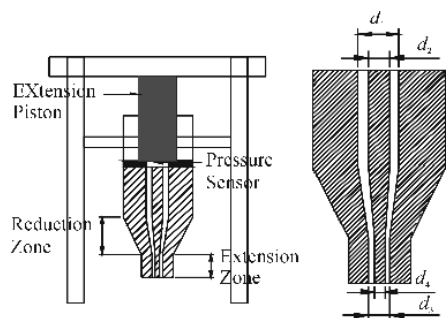


图 1 推压机和挤出头示意

表 1 挤出头参数

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 /%
30	6	1.9	1.1	360	240

1.3 结构和性能表征

将膜在液氮中折裂,在其表面和截面镀金,然后在场发射扫描电镜(FESEM)(EVO MA 25,德国,卡尔蔡司公司)下观察其微观形貌;将膜在 GQ-16 浸润液(表面张力为 16 mN/m)中浸润,用干重湿重法测试其孔隙率并在毛细管流动孔径分析仪(1500AE,美国,PMI 公司)中测试其最大孔径、平均孔径、孔径分布和泡点压力。

1.4 浸没式膜吸收法去除混合气体中 CO₂

实验装置图如图 2 所示,膜组件浸没在吸收液里面,烟气和吸收液分别被 PTFE 中空纤维膜分隔在膜丝的内侧和外侧。用 CO₂ 与空气的混合气模拟烟气,用橡胶管连接各个装置,打开 CO₂ 气体钢瓶阀门、空气泵,调节流量计控制各组分的进气量,

CO₂ 的含量为 10%,气体在混合瓶里面充分混合。混合好的气体通入膜组件中空纤维膜的内侧,在化学吸收引起的气液两相中 CO₂ 的分压差的作用下,CO₂ 从气相穿过膜孔,在“膜-液”界面被一乙醇胺(MEA)吸收,未被吸收的气体进入干燥瓶干燥后排出,排出的气体被便携式 CO₂ 检测仪(DR95C-CO₂-D,深圳沃塞特科技有限公司)检测气体中的 CO₂ 含量,吸收液中 CO₂ 的含量采用酸解溢出法测量。

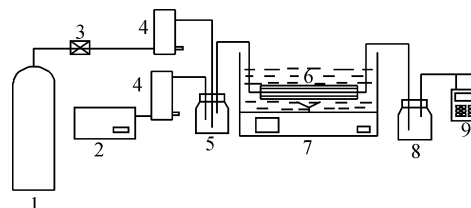
通过式(1)和式(2)计算 CO₂ 的吸收率和吸收量:

$$R = \frac{\beta_0 - \beta_t}{\beta_0} \times 100 \quad (1)$$

式中: R 为 CO₂ 的吸收率,%; β_0 为起始混合气体中 CO₂ 的含量,%; β_t 为 t 时刻吸收后气体中 CO₂ 的含量,%。

$$M = \frac{C_t - C_0}{22.4 \times (273 + T)} \times 273 \quad (2)$$

式中: M 为 CO₂ 的吸收量,mol; C_t 为 t 时刻吸收液中 CO₂ 的含量,mL/mL; C_0 为起始吸收液中 CO₂ 含量,mL/mL; T 为室温,℃。



1. CO₂ 气体; 2. 空气压缩机; 3. 气体控制阀; 4. 气体流量计;
5. 气体混合瓶; 6. 膜组件; 7. 水浴锅; 8. 气体干燥瓶;
9. CO₂ 检测仪

图 2 实验装置示意

2 结果与讨论

2.1 PTFE 中空纤维膜的形貌

如图 3 所示,PTFE 中空纤维膜由原纤和节点构成,相邻的节点通过原纤相连,原纤间的间隙形成微孔。从图 3(a)和图 3(b)可以看出,内表面的空隙比外表面的大,这主要是因为挤出过程中,PTFE 中空管外表面所受到的挤压力比内表面大,形成了外表面致密,内表面疏松多孔的非对称微孔结构^[9]。从图 3(c)可以看出,中空纤维膜的截面较为平整,壁厚较为均匀。

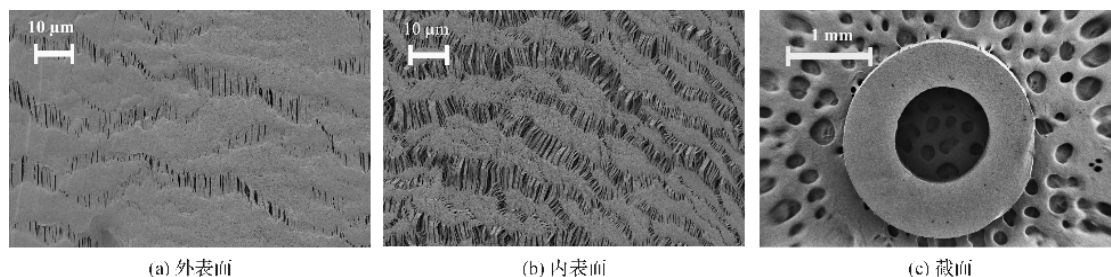


图 3 PTFE 中空纤维膜的 FESEM 照片

2.2 气体流速对 CO_2 吸收率、吸收量的影响

由图4可以看出吸收率随着时间的增加而减小,流速越小吸收率越高、吸收率下降越明显。气体流速为 $0.1 \text{ m}^3/\text{h}$, CO_2 吸收率随时间的增加下降最快,经过 120 min 吸收,吸收率由 85% 下降到了 39%。气体流速为 $0.5 \text{ m}^3/\text{h}$, CO_2 吸收率随时间的增加下降最慢,经过 120 min 吸收,吸收率由 23% 下降到了 8%。这是因为气体流速越小,气体在膜丝内的停留时间越长, CO_2 被吸收剂吸收比例越大。随着吸收时间的增加,吸收率越高的溶液,吸收液中的 MEA 成分越少,所以气体流速越小吸收率下降越明显。

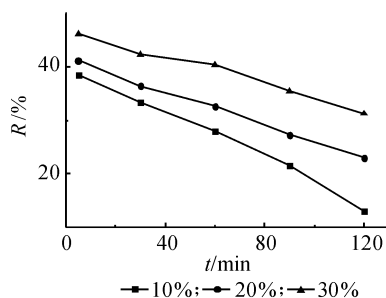


图4 CO_2 吸收率与气体流速的关系

注:吸收剂浓度:10%,搅拌速度:60 r/min,吸收液温度:20℃。

由图5可以看出气体流速为 $0.1 \text{ m}^3/\text{h}$ 时,吸收液中 CO_2 吸收量最低,气体流速为 $0.3 \text{ m}^3/\text{h}$ 时,吸收液中 CO_2 吸收量最高。这是因为吸收液中 CO_2 吸收量与气体流速和吸收率的乘积有关。由图4可以看出,当气体流速为 $0.3 \text{ m}^3/\text{h}$ 时, CO_2 吸收率与气体流速的乘积最大。所以气体流速为 $0.3 \text{ m}^3/\text{h}$ 时, CO_2 吸收量最大。

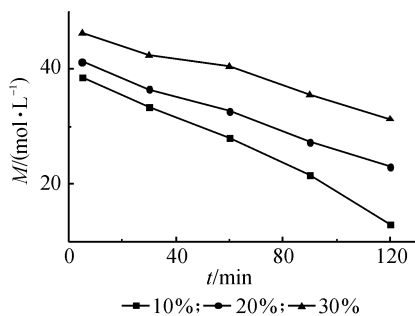


图5 CO_2 吸收量与气体流速的关系

注:吸收剂浓度:10%,搅拌速度:60 r/min,吸收液温度:20℃。

2.3 吸收剂浓度对 CO_2 吸收率、吸收量的影响

由图6可以看出吸收率随着吸收剂浓度的增加而增大,浓度越低吸收率下降越为明显。这是

因为吸收剂浓度越高,MEA 和 CO_2 接触几率越大。MEA 含量越高,在“膜-液”界面的 MEA 越多, CO_2 被吸收几率越大,所以吸收率随着吸收剂浓度的增加而增大。随着吸收时间的增加,吸收液中 MEA 越来越少。低浓度吸收液在“膜-液”界面的 MEA 变得更加稀少, CO_2 被吸收的几率变得更小,导致低浓度溶液的吸收率下降更加明显。

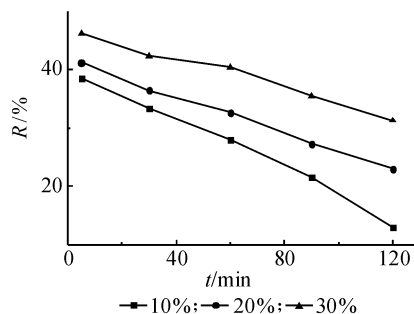


图6 CO_2 吸收率与吸收剂浓度的关系

注:气体流速: $0.3 \text{ m}^3/\text{h}$,搅拌速度:60 r/min,吸收液温度:20℃。

由图7可以看出相同时间吸收剂浓度越高 CO_2 吸收量越大,吸收剂浓度越低 CO_2 吸收量的增加速率越小。浓度为 30%、10% 的吸收液在 120 min 时吸收的 CO_2 分别比 90 min 时增加了 0.19 mol 和 0.1 mol。这是因为吸收剂浓度越高,溶液中的 MEA 含量越多,可与 CO_2 反应的 MEA 越多。随着时间的增加,低浓度吸收液中的 MEA 含量变得更小,导致吸收液吸收 CO_2 的几率变得更低。所以浓度越低, CO_2 吸收量的增加速率越小。

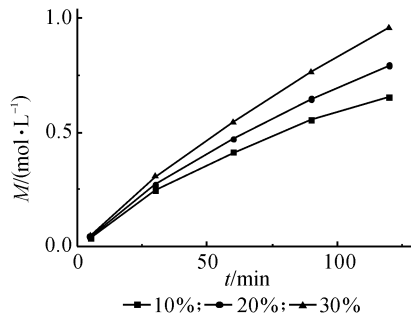


图7 CO_2 吸收量与吸收剂浓度的关系

注:气体流速: $0.3 \text{ m}^3/\text{h}$,搅拌速度:60 r/min,吸收液温度:20℃。

2.4 搅拌速度对 CO_2 吸收率、吸收量的影响

由图8可以看出吸收率随搅拌速度增加而增大,随着吸收时间的增加搅拌速度越低的吸收液

吸收率的变化越小。搅拌速度为 60 r/min 时,吸收液起始吸收率为 38%,搅拌速度为 0 r/min 时,起始吸收率为 22%,这是因为搅拌速率越大,MEA 在吸收液中扩散速率越大,“气-膜-液”界面的 MEA 能够及时的得到补充,所以吸收率随搅拌速度增加而增大。当搅拌速度较低时,“气-膜-液”界面已经反应的 MEA 不能及时扩散到溶液内部,溶液内部的 MEA 也不能及时的扩散到“气-膜-液”界面与 CO₂ 反应,导致已经吸收 CO₂ 的 MEA 在“气-膜-液”界面堆积,严重影响到 MEA 吸收 CO₂ 的反应速率,所以随着吸收时间的增加搅拌速度越低的吸收液吸收率的变化越小。

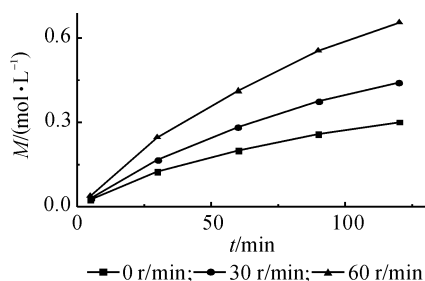


图8 CO₂吸收率与搅拌速度的关系

注:气体流速:0.3 m³/h,吸收液浓度:10%,吸收液温度:20℃。

由图9可以看出CO₂的吸收量随着搅拌速度的增大而增大,搅拌速度越低溶液中CO₂吸收量的增加速率越小。在120 min时,搅拌速度为0 r/min、60 r/min,吸收液的CO₂吸收量分别为0.65 mol/L、0.30 mol/L,二者间相差了0.35 mol/L。这是因为搅拌速度越小分子间运动速率越慢,溶液中的MEA分子向“气-膜-液”界面运动速率越慢,在“气-膜-液”界面的MEA向得不到及时补充,这严重影响了CO₂与MEA的反应速率,所以搅拌速度越低溶液中CO₂吸收量的增加速率越小。

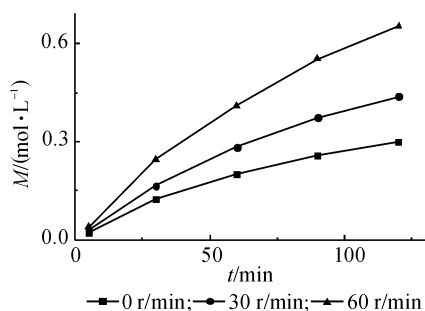


图9 CO₂吸收量与搅拌速度的关系

注:气体流速:0.3 m³/h,吸收液浓度:10%,吸收液温度:20℃。

3 结论

a)采用“挤出-拉伸-烧结”法制备的PTFE中空纤维膜壁厚均匀,具有外侧致密、内侧疏松多孔的非对称微孔结构。

b)采用PTFE中空纤维膜制备浸没式膜接触器耦合化学吸收法脱除烟气中的CO₂,成功的将气相和液相分开,杜绝了泛液、雾沫夹带等问题。

c)气体流速对CO₂的吸收率、吸收量有很大的影响。气体流速越小CO₂吸收率越大,CO₂吸收量随着气体流速的增大先增大后减小,当气体流速为0.3 m³/h时,CO₂吸收量最高。

d)吸收剂的浓度与搅拌速度对CO₂的吸收率、吸收量有很大的影响。浓度、搅拌速度越大,CO₂吸收率、吸收量越大。

参考文献:

- [1] 王舒鹏,张兴赢,王维和,等.基于GOSATL4B数据的全球和中国区域近地面CO₂含量变化分析[J].科技导报,2015,33(17):63-68.
- [2] OLIVIER J G, PETERS J A, JANSSENS-MAENHOUT G. Trends in global CO₂ emissions: 2012 report [M]. Hague /Bilthoven: PBL Netherlands Environmental Assessment Agency,2012.
- [3] 韩永嘉,王树立,张鹏宇,等.CO₂分离捕集技术的现状与进展[J].天然气工业,2009,29(12):79-82.
- [4] 陈炜,朱宝库,王建黎,等.中空纤维膜接触器分离CO₂/N₂混合气体的研究[J].膜科学与技术,2004,4(1):32-37.
- [5] 袁文峰.膜接触器分离,回收烟道气中二氧化碳的研究[D].杭州:浙江大学,2004.
- [6] 张卫风.中空纤维膜接触器分离燃煤烟气中二氧化碳的试验研究[D].杭州:浙江大学,2006.
- [7] WANG R, LI D F, LIANG D T. Modeling of CO₂ capture by three typical amine solutions in hollow fiber membrane contactors [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2004, 43 (7): 849-856.
- [8] 叶向群,孙亮,张林,等.中空纤维膜基吸收法脱除空气中二氧化碳的研究[J].高校化学工程学报,2003,17(3):237-242.
- [9] 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.

Research on CO₂ Removal by PTFE Hollow Fiber Membrane in an Immersed Way

LÜ Pengpeng, TANG Hongyan, GUO Yuhai

(a. National Local Joint Engineering Laboratory of Textile Fiber Material and Processing Technology; b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: PTFE hollow fiber membranes were prepared through “paste extrusion, stretching and sintering” processes, and were used for CO₂ removal in an immersed way in this paper. The effects of gas flow rate, absorbent concentration and agitator speed on CO₂ removal by PTFE hollow fiber membrane in an immersed way were investigated. Results show that: CO₂ absorption ratio decreases with time, while CO₂ absorption amount increases with time. CO₂ absorption ratio decreases with the rise in gas flow rate, while CO₂ absorption amount first increases and then decreases with the rise in gas flow rate. CO₂ absorption ratio and CO₂ absorption amount rise with the rise in stirring rate and absorbent concentration.

Key words: PTFE hollow fiber membrane; CO₂ absorption ratio; CO₂ absorption amount

(责任编辑: 唐志荣)