

文章编号: 1005-0523(2016)02-0127-07

聚丙烯膜膜孔润湿及改性对 CO₂ 脱除影响试验

张卫风¹, 吴世东¹, 舒建辉²

(1. 华东交通大学土木建筑学院, 江西 南昌 330013; 2. 中建三局建筑集团有限公司建筑设计院, 湖北 武汉 430000)

摘要:在聚丙烯中空纤维膜吸收法分离 CO₂ 的研究中, 吸收液会润湿膜孔, 导致传质阻力增加, CO₂ 脱除效率降低。试验采用蒸馏水、MEA、MDEA 和 PG 的水溶液作为吸收液, 在聚丙烯中空纤维膜试验台上进行连续运行试验, 分析膜孔润湿影响因素, 并对改性后聚丙烯膜进行比较试验。试验结果表明, 吸收液种类、浓度和吸收液流速都对膜润湿性具有一定的影响。改性后的聚丙烯膜抗润湿性远远大于未改性膜, 在同等条件下, 改性膜的润湿时间为未改性膜的 2~3 倍, 同时受吸收液浓度和流速的影响也较小, 从而可选择较高的吸收液浓度和流速, 以提高 CO₂ 脱除率和传质效率。

关键词:聚丙烯中空纤维膜; 膜孔润湿; 膜改性; 膜吸收; 二氧化碳脱除

中图分类号: X701.7

文献标志码: A

DOI: 10.16749/j.cnki.jecjtu.2016.02.019

CO₂ 是导致全球气候变暖最主要的人为排放温室气体^[1]。经济合作发展组织(OECD)和国际能源署(IEA)数据显示, 现有电厂 CO₂ 年排放量约 106 亿 t, 占全世界排放总量的 40.6%, 其中燃煤电厂 76 亿 t, 占发电行业排放量的 72%^[2]; 因此对燃煤电厂排放的 CO₂ 进行分离回收对温室效应的减缓具有重要意义。目前电厂烟气分离 CO₂ 的技术很多, 主要有物理吸收法、化学吸收法、吸附法、膜吸收法、膜分离法和低温蒸馏法^[3]。据国际能源署和英国温室气体研究与发展组织对上述几种脱除方法的研究结果表明, 从电厂烟气中脱除 CO₂ 最有前途的技术是化学吸收法和膜吸收法^[4], 其中膜吸收技术克服了传统吸收技术的众多缺陷, 具有广阔的应用前景^[5-6]。

CO₂ 膜吸收是指膜接触器与溶液吸收气体相耦合的气体分离过程。高分子疏水性多孔膜将气液两相隔开, 气体从气相通过膜孔扩散进入液相, 溶液提供 CO₂ 选择性和驱动力^[7]。目前该项技术的研究已累积了大量的实验室数据, 但还未真正实现工业化应用, 其中一个关键的问题是高分子膜接触器长时间运行的稳定性^[8]。在膜吸收过程中, 所选用的膜(如聚丙烯)虽然本身是疏水性材料, 但当所选用的醇胺溶液接触膜表面时, 无论改变吸收剂的种类、浓度或者流速, 溶液均会渗入部分膜孔, 并与高分子膜材料发生物理和化学作用, 如表面吸附、溶液组分溶解进入膜组分、膜溶胀和接枝等, 使膜部分润湿, 甚至最终完全润湿。膜柱润湿会增大膜的传质阻力, 降低传质效率, 造成 CO₂ 脱除效果的下降^[9]。这大大影响膜接触器传质过程的稳定性, 而且增加了操作成本和维护成本, 缩短了膜的使用寿命^[10]。在膜吸收脱除 CO₂ 的技术中, 聚丙烯由于低廉的价格, 良好的化学和热稳定性, 以及商业生产成熟, 易于取得等原因得到广泛应用^[11]。Somnuk Boributh 等^[12]在理论和试验两方面对膜润湿后的吸收性能进行了研究, 结果表明保持膜的疏水性对传质非常有利。国内吕月霞等^[13]也进行了类似的研究, 采用去离子水、MEA 和 MDEA 水溶液对聚丙烯膜进行了浸润试验, 结果认为提高聚丙烯膜的疏水性对膜的润湿性能有所提高。为提高聚丙烯膜在吸收 CO₂ 过程中的连续运行性能, 本文对聚丙烯中空纤维膜润湿影响因素进行研究, 并通过膜改性提高聚丙烯膜的疏水性, 对膜改性前后 CO₂ 吸收进行比较试验, 以期对后续的应用提供研究基础。

收稿日期: 2015-09-14

基金项目: 江西省青年科学基金项目(20122BAB213020); 江西省科技支撑计划项目(20151BBG70021)

作者简介: 张卫风(1977—), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为大气污染及其控制。

1 试验药品和装置

试验所用的药品如表 1 所示。

表 1 试验气体和药品
Tab.1 Test gas and chemicals

名称	纯度	用途	厂家
二氧化碳 (CO ₂)	≥99.99%	模拟烟气成分	南昌市洪星特种气体有限公司
氮气 (N ₂)	≥99.99%	模拟烟气成分	南昌市洪星特种气体有限公司
氧气 (O ₂)	≥99.99%	模拟烟气成分	南昌市洪星特种气体有限公司
一乙醇胺 (MEA)	≥99.0%	吸收剂	天津市永大化学试剂开发中心
甲基二乙醇胺 (MDEA)	≥99.0%	吸收剂	浙江大学化工厂
甘氨酸	食品级	制备吸收剂	南通光荣化工有限公司
氢氧化钾	≥82.0%	制备吸收剂	沧州市干雨化工有限责任公司
氢氧化钠	≥82.0%	气体分析药品	沧州市干雨化工有限责任公司
浓硫酸	≥98%	气体分析药品	临沂良伟化工有限公司
焦性没食子酸	分析纯	气体分析药品	武汉康宝泰精细化工有限公司

聚丙烯中空纤维膜接触器吸收分离 CO₂ 的工艺流程如图 1 所示。室温下,压缩 O₂、N₂ 和 CO₂ 通过气体流量计调节配置比例和流量进入气体瓶混合均匀后,在中空纤维膜管中吸收液走管程,烟气走壳程,吸收液与烟气逆向接触。在膜柱入口和出口处分别取样分析。吸收 CO₂ 的富液从返回储罐,经恒温油浴锅加热解吸,解吸后的吸收液经过冷凝管冷凝,由水泵加压,流量计计量后,进入膜柱,循环利用。

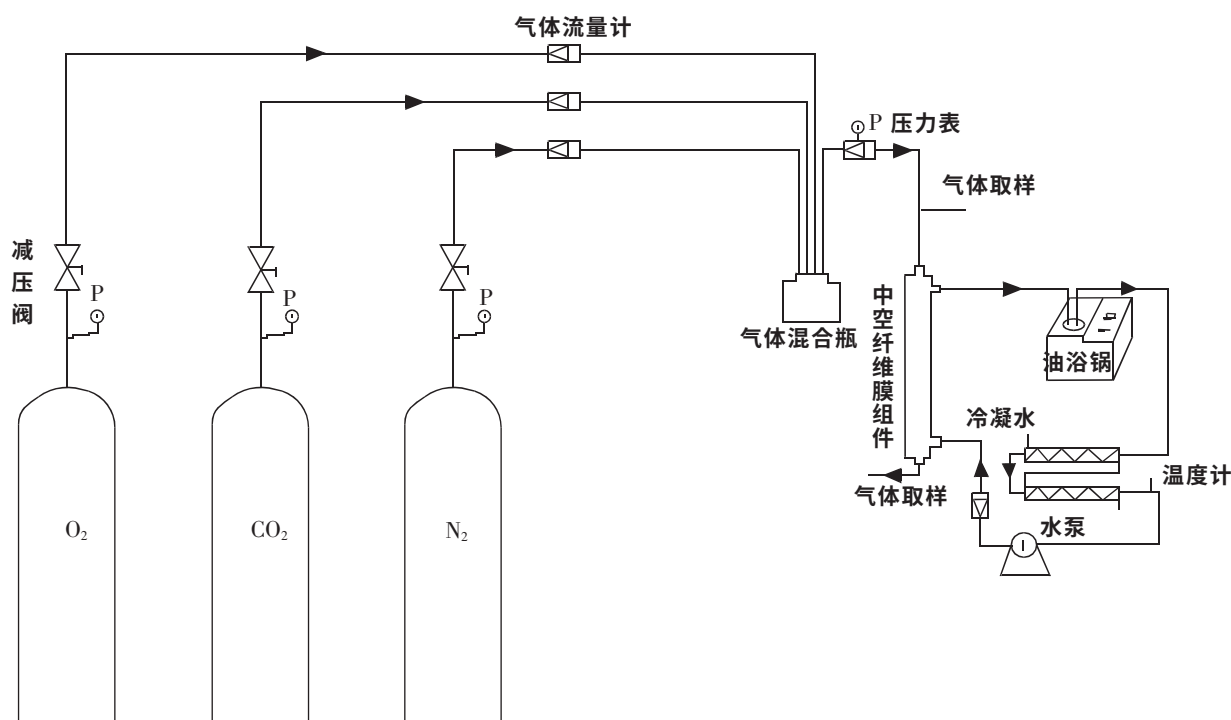


图 1 中空纤维膜接触器分离 CO₂ 流程图

Fig.1 Flow chart of separating CO₂ by hollow fiber membrane contactor

2 试验结果与讨论

2.1 吸收液种类对膜润湿性的影响

图2是蒸馏水和0.5 mol·L⁻¹的MEA、MDEA和PG等吸收液在聚丙烯中空纤维膜试验台上长时间运行时CO₂的脱除率和传质效率曲线。气液温度均为25℃,吸收液流速0.037 5 m·s⁻¹,模拟烟气流速0.180 m·s⁻¹,装置平稳运行后每间隔6 h测定一组数据,36 h后每隔3 h测定一组数据。

在前期研究中,Wang等^[14-16]利用水和二乙醇胺水溶液对聚丙烯膜进行了润湿情况的一系列研究,发现膜材料润湿后,其液相传质阻力有了较大的增加。Wichitpan Rongwong等^[17]研究表明膜孔即使仅被润湿5%,其传质效果将下降至少20%以上。即当膜的传质效率出现大幅度下降时表明膜已开始润湿;因此在试验中根据传质效率的变化来判定聚丙烯膜的润湿情况。

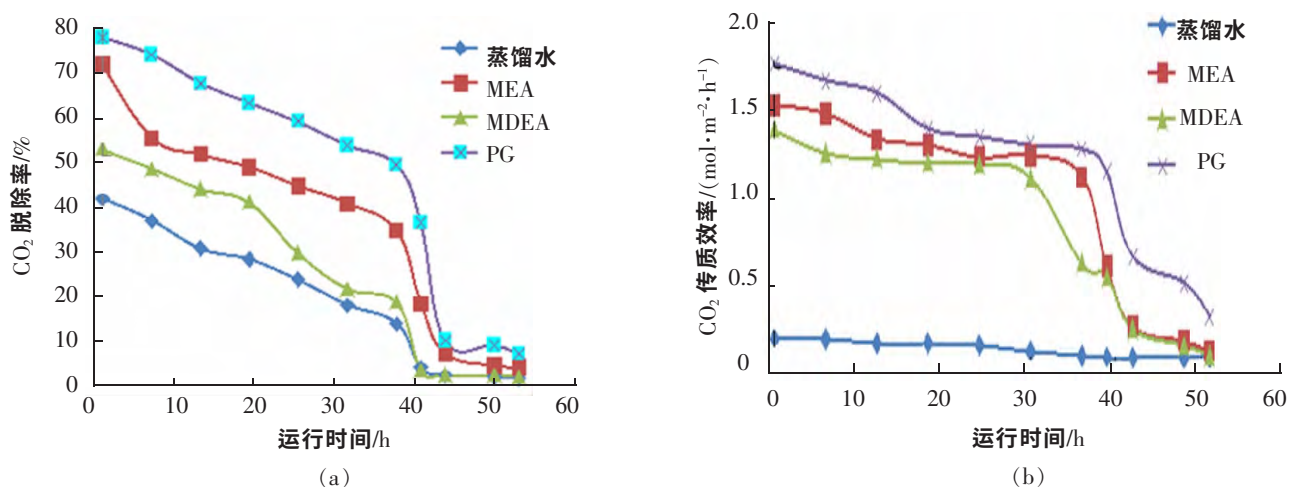


图2 不同种类吸收液对膜润湿性的影响
Fig.2 Pore wetting in different kinds of absorption liquid

从图2可以看出,不同种类吸收液的脱除效率和传质效率均随着运行时间的增加而减小。从图2(b)可以看出,试验稳定运行36 h之内传质效率下降平缓,36 h之后传质效率下降明显,说明膜在试验稳定运行36 h后润湿。由图2(a)可知,从开始稳定运行到36 h这段时间内蒸馏水、MEA、MDEA和PG对CO₂的脱除率分别下降了60.05%,48.50%,59.44%和34.49%;而从膜润湿开始稳定运行的3 h内,4种吸收液的脱除率分别下降了52.12%,41.28%,65.29%和23.78%,这充分说明膜孔润湿不利于CO₂脱除,膜孔润湿后脱除率下降幅度较大;因此,脱除效率的大幅下降也是膜开始润湿的表征。4种吸收液与膜的兼容性各不相同,PG水溶液兼容性较好,膜开始润湿的时间较晚。MEA水溶液与膜的兼容性较差,膜较早润湿。

蒸馏水虽然能使膜较长正常运行,对CO₂脱除率在4种吸收液中下降幅度最小,但其传质效率较低,属于物理吸收,对CO₂脱除效果不佳,MDEA、PG和MEA对CO₂的脱除属于化学变化,传质效率较高,由于MDEA对CO₂脱除率较MEA和PG而言较低,故以下试验主要针对脱除率比较好的MEA和PG水溶液进行。

2.2 吸收液浓度对膜润湿性的影响

图3为MEA和PG分别在0.5,1 mol·L⁻¹和2 mol·L⁻¹的浓度下长时间运行时CO₂的脱除率和传质效率曲线。气液温度均为25℃,吸收液流速为0.037 5 m·s⁻¹,模拟烟气流速0.180 m·s⁻¹,装置平稳运行后每间隔6 h测定一组数据,36 h后每隔3 h测定一组数据。

从图3中可以看出,对MEA来说,试验开始阶段,MEA吸收液浓度较大,对CO₂脱除率较高。但是随着运行时间的增加,较高浓度吸收液脱除CO₂的膜较早润湿。这是因为吸收液浓度越大,与聚丙烯膜的接触角越小,水溶液更易渗入膜孔,造成膜的润湿^[18-19]。在稳定运行48 h后,3种浓度的MEA的脱除率分别只有

8.32%, 7.25%, 6.34%, 传质效率分别为 $0.15, 0.11 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $0.09 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。而初始测定膜的脱除率和传质效率分别为 68.25%, 83.26%, 87.22% 和 $1.32, 1.47 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $1.57 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。可以看出, 较高浓度的 MEA 吸收液润湿一段时间后的脱除率比较低浓度 MEA 吸收液要小, 这跟膜孔润湿的程度有一定关系, 在同等条件下吸收液浓度越高, 润湿程度越高^[18-19]。

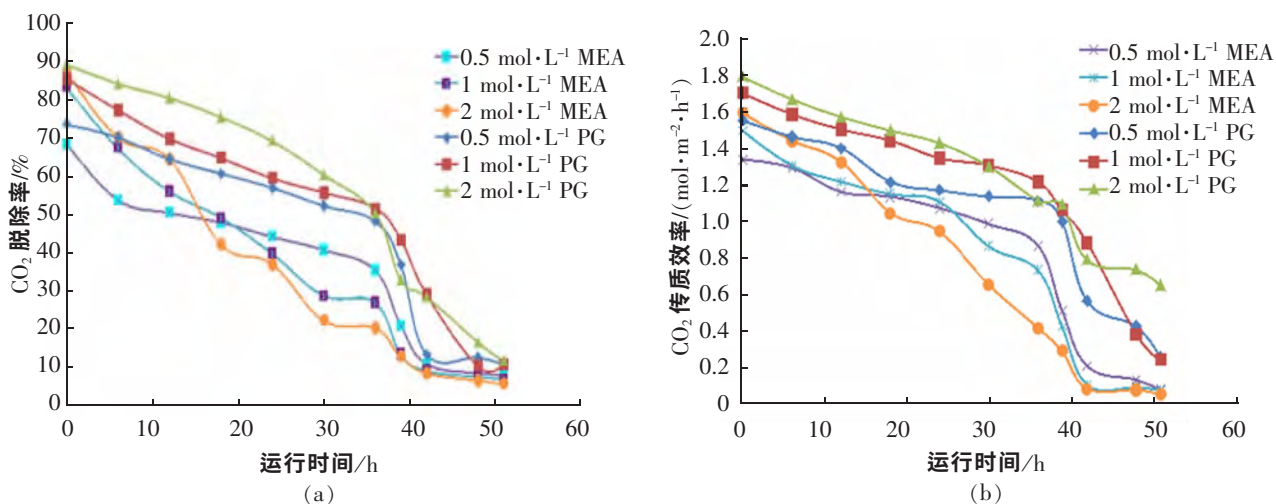


图 3 不同浓度 MEA、PG 对膜润湿性的影响

Fig.3 Pore wetting in different concentrations of MEA and PG

对 PG 吸收液, 在稳定运行 48 h 后, 3 种浓度的 PG 的脱除率分别只有 12.34%, 10.25%, 16.34%, 传质效率分别为 $0.431, 0.39 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $0.73 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。而初始测定膜的脱除率和传质效率分别为 73.51%, 85.29%, 89.14% 和 $1.525, 1.673 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $1.769 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 相比初始运行膜脱除率是润湿后的 7~8 倍。3 种浓度吸收液中较高浓度 ($2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 PG 初始脱除率和传质效率最高, 但膜润湿后的传质效率和脱除率与 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的吸收液持平, 甚至更低。这是由于较高浓度的 PG 对膜的润湿程度可能更高^[18-19]。

2.3 吸收液流速对膜润湿性的影响

图 4 是 MEA 和 PG 分别在 $0.0375, 0.0479 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $0.0574 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的流速下长时间运行时 CO_2 的脱除率和传质效率曲线, 以此考察不同浓度吸收液对聚丙烯膜的润湿性。试验条件环境和气液温度均为 25°C , 吸收液浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 模拟气体流速 $0.180 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 装置平稳运行后每间隔 6 h 测定一组数据, 36 h 后每隔 3 h 测定一组数据。

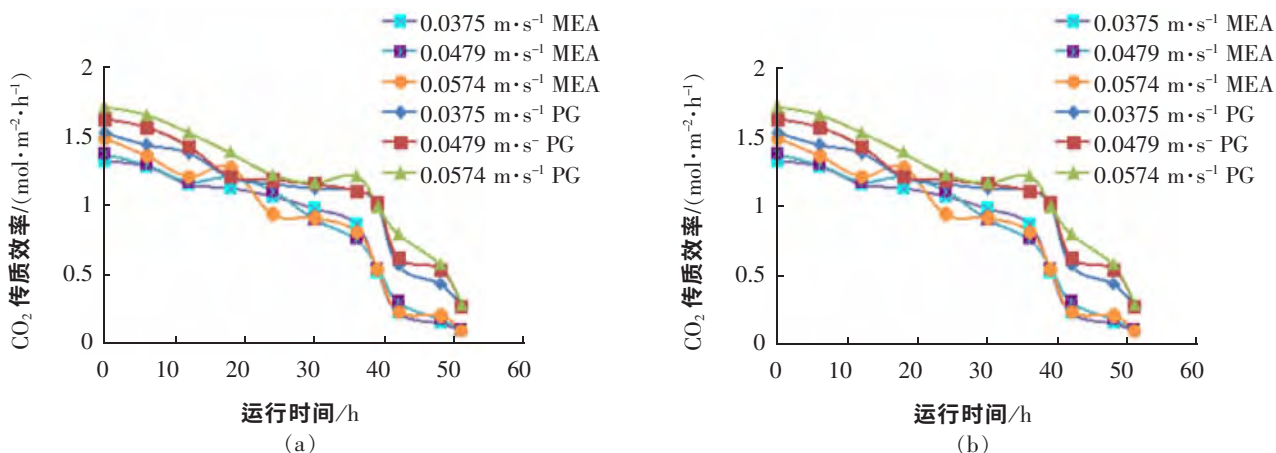


图 4 不同流速 MEA、PG 对膜润湿性的影响

Fig.4 Pore wetting at different flow rates of MEA and PG

从图 4 中可以看出,提高吸收液流速对脱除率和传质效率的提高有利,对润湿性有一定的影响。当吸收液流速为 $0.057\ 4\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,无论是 MEA 还是 PG 都较早润湿,主要因为流速较大时膜丝内液体压力较大,根据 Laplace-Young 方程,大孔径的膜孔更易达到临界压力而被润湿,随后小孔径的膜孔被润湿。试验流速从 $0.037\ 5\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 增加到 $0.047\ 9\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,2 种吸收液开始润湿的时间都从 36 h 提前到 30 h 左右。试验流速从 $0.047\ 9\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 增加到 $0.057\ 4\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,开始润湿的时间从 30 h 左右提前到 27 h 左右。相较于 MEA,PG 浓度变化时,脱除率下降的幅度更小,这是因为 MEA 与聚丙烯膜的接触角更小,兼容性差一些。

2.4 聚丙烯膜改性前后 CO₂ 脱除效果比较

为了提高膜的抗润湿性能,对聚丙烯膜进行了增加厚度,减小膜孔孔径等改性处理。改性聚丙烯中空纤维膜柱的主要参数见表 2。图 5 是改性前后聚丙烯中空纤维膜脱除 CO₂ 的脱除率和传质速率比较。试验中,MEA 和 PG 在 $0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的浓度下长时间运行。试验条件环境和气液温度均为 25 ℃,吸收液流速为 $0.037\ 5\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$,模拟气体流速 $0.180\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$,装置平稳运行后每间隔 6 h 测定一组数据,36 h 后每隔 3 h 测定一组数据。

表 2 膜柱参数
Tab.2 Membrane parameters

膜面积/ m^2	装填率/%	膜外径/ μm	膜内径/ μm	膜丝根数	平均孔径/ μm	膜丝耐温/ $^{\circ}\text{C}$	膜孔隙率/%
3.1	19	500	400	6 600	0.02×0.2	80	31.80

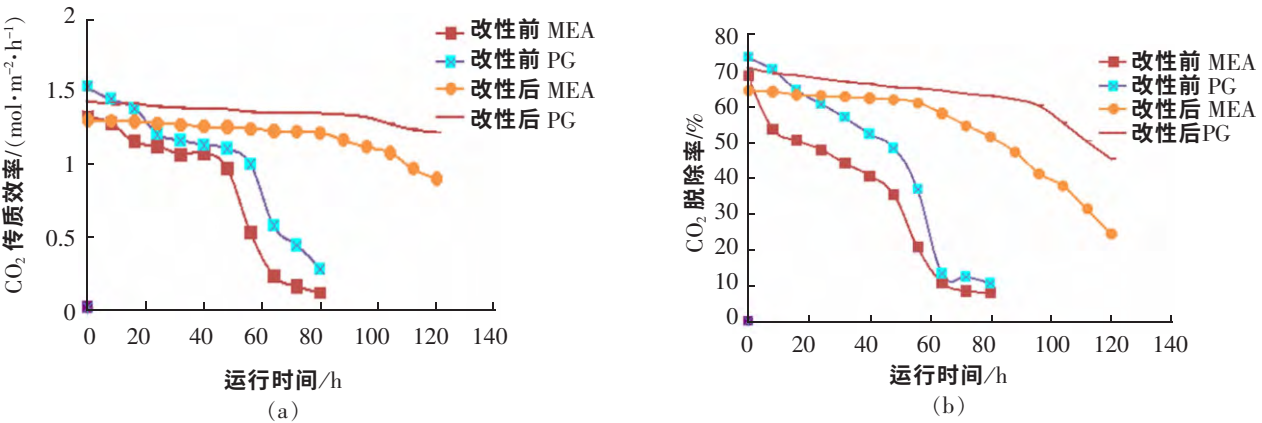


图 5 聚丙烯膜改性前后 CO₂ 脱除效果比较
Fig.5 Comparison of removal of CO₂ before and after membrane modification

从图 5 中可以看出,在疏水改性后的聚丙烯中空纤维膜试验平台上进行试验,各吸收液开始润湿的时间明显延后,说明改性膜与吸收液的兼容性要远好于未改性膜。改性膜初始脱除率和传质效率小于未改性膜。膜改性后装置平稳运行的时间延长,未改性膜在第 36 h 即润湿,改性膜在 100 h 后仍然具有稳定的脱除率和传质效率,MEA 和 PG 的脱除率分别为 51.29% 和 62.88%,较初始脱除率分别下降了 36.14% 和 14.87%,传质效率仅下降了 14.25% 和 8.03%,其中 PG 的脱除率和传质效率下降幅度最小。这主要是由于聚丙烯膜改性后,厚度增加,膜孔孔径变小,膜的传质阻力增大,所以膜的初始脱除效果要劣于未改性膜,但随着运行时间的增加,改性膜表现出优异的抗润湿性,各吸收液的脱除率和传质效率下降的幅度远小于未改性膜。膜改性后具有优异的疏水性,在长期运行的过程中能表现出较大的优势。

3 结论

1) 在蒸馏水、MEA、MDEA 和 PG 这 4 种吸收液中,同浓度的 PG 与膜的兼容性最好。用 PG 作为吸收

液,吸收效果最好,装置平稳运行的时间最长;对吸收液而言,同一吸收液较高浓度更易造成膜润湿;随着吸收液流速的提高,脱除率和传质效率会提高,膜较易润湿,一旦膜部分润湿,脱除率和传质效率急剧下降。

2) 与未改性聚丙烯中空纤维膜比较,改性膜的抗润湿性远远大于未改性膜,装置运行 100 h 后,改性膜仍然具有相对稳定的 CO_2 脱除率和传质效率。改性膜受吸收液浓度和流速的影响也较未改性膜小,可以选择较高浓度和流速的吸收液,以提高 CO_2 脱除率和传质效率。从长期运行的角度看,膜吸收系统利用改性膜脱除 CO_2 的效果更好。

参考文献:

- [1] TARASOVA OKSANA,KOIDE HIROSHI,DLUGOKENCKY ED,et. al. The state of greenhouse gases in the atmosphere using global observations through[J]. Egu General Assembly,2012,8:11012.
- [2] 秦 锋,王淑娟,SVENDSENHF,等. 氨法脱碳系统再生能耗的研究[J]. 化工学报,2010,61(5):1233-1240.
- [3] 彭海媛,洪 凡. 膜气体吸收技术脱除电厂烟气二氧化碳的研究进展[J]. 膜科学与技术,2011,31(1):113-117.
- [4] 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.
- [5] CRISCUOLI ALESSANDRA,DRIOLI ENRICO. New metrics for evaluating the performance of membrane operations in the logic of process intensification[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2007,46(8):2268-2271.
- [6] DRIOLI ENRICO,CURCIO EFREM. Membrane engineering for process intensification: a perspective[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology,2007,82(3):223-227.
- [7] VAN GERVEN TOM, STANKIEWICZ ANDRZEJ. Structure,energy,synergy,time;the fundamentals of process intensification[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2009,48(5):2465-2474.
- [8] 陆建刚,花爱春,刘士鑫,等. 膜吸收工艺中溶液对聚丙烯膜结构和形态的影响[J]. 南京理工大学学报,2011,35(5):726-730.
- [9] 瞿如敏,沙焱,陈浩,等. 聚丙烯中空纤维膜组件分离烟气中 CO_2 [J]. 化工进展,2013,32(11):2778-2782.
- [10] 曹映玉,杨恩翠,王文举. 二氧化碳膜分离技术[J]. 精细石油化工,2015,32(1):53-60.
- [11] 张卫风,舒建辉. 膜吸收技术捕获 CO_2 研究进展[J]. 安全与环境学报,2015,15(3):205-211.
- [12] SOMUNK BORIBUTH, SUTTICHA ASSABUMRUNGRAT, NAVADOL LAOSIRIPOJANA,et al. A modeling study on the effects of membrane characteristics and operating parameters on physical absorption of CO_2 by hollow fiber membrane contactor [J]. Journal of Membrane Science,2011,380:21-33.
- [13] LV YUOXIA, YU XINHAI, TUA SHAN TUNG, et al. Wetting of polypropylene hollow fiber membrane contactors[J]. Journal of Membrane Science,2010(S1):444-452.
- [14] WANG R, LI D F,ZHOU C, et al. Impact of DEA solutions with and without CO_2 loading on porous polypropylene membranes intended for use as contactors [J]. Journal of Membrane Science,2004,229:147-157.
- [15] WANG R,ZHANG H Y,FERON P H M,et al. Influence of membrane wetting on CO_2 capture in microporous hollow fiber membrane contactors [J]. Separation and Purification Technology,2005,46:33-40.
- [16] ZHANG H Y,WANG R,LIANG D T,et al. Theoretical and experimental studies of membrane wetting in the membrane gas-liquid contacting process for CO_2 absorption [J]. Journal of Membrane Science,2008,308:162-170.
- [17] WICHITPAN RONGWONG,RATANA JIRARATANANON, SUPAKORN ATCHARIYAWUT. Experimental study on membrane wetting in gas-liquid membrane contacting process for CO_2 absorption by single and mixed absorbents[J]. Separation and Purification Technology,2009,69(1):118-125.
- [18] 林忠华. 膜吸收法脱除燃煤烟气中 CO_2 的试验研究[D]. 南昌:华东交通大学,2012.
- [19] 邵健. 甘氨酸盐-TEA 脱除燃煤烟气中 CO_2 的试验研究[D]. 南昌:华东交通大学,2013.

Effect of Pore Wetting and Modification of Polypropylene Hollow Fiber Membrane on Removal of CO₂

Zhang Weifeng¹, Wu Shidong¹, Shu Jianhui²

(1.School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China;

2.Architecture Design Institute, China Third Engineering Bureau Co., Ltd., Wuhan 430000, China)

Abstract: Studies on separating CO₂ by polypropylene hollow fiber membrane absorption indicate that the membrane liquid would wet membrane pores, resulting in the increase of the mass transfer resistance and low CO₂ removal efficiency. In this study, the aqueous solution of MEA, MDEA, PG and distilled water were used as the absorption solution. After the long-term running test on the polypropylene hollow fiber membrane test bed, the influence factors of wet membrane pore were analyzed, and the comparison test of modified polypropylene membranes was made. Experimental results showed that, concentration and flow velocity of the absorbing solution both had effect on the wettability of the membranes. The anti-wettability of modified polypropylene membranes was far better than that of unmodified membranes. Under the same condition, the wetting time of the modified membranes was 2–3 times of that of the unmodified membranes, and the influence of the absorption liquid concentration and flow velocity was less. Therefore, the high concentration and flow rate can be selected to improve the CO₂ removal efficiency and mass transfer efficiency.

Key words: polypropylene hollow fiber membrane; membrane pore wetting; membrane modification; membrane absorption; removal of carbon dioxide

(责任编辑 刘棉玲)