



DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2022-0926

CO₂捕集工艺中热再生气余热的PVDF/BN-OH平板复合膜回收特性

尚玉^{1,2}, 肖满^{1,2}, 崔秋芳^{1,2}, 涂特^{1,2}, 晏水平^{1,2}⁽¹⁾ 华中农业大学工学院, 湖北 武汉 430070; ⁽²⁾ 农业农村部长江中下游农业装备重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘要: 围绕CO₂化学吸收工艺中热再生气的余热回收来开展研究。本文在CO₂化学吸收系统的再生塔顶增设换热器, 利用分流的冷富CO₂吸收剂溶液来回收热再生气(CO₂和水蒸气混合气体)中的余热, 可降低CO₂再生能耗, 且余热回收性能越优, 降耗效果越明显。采用膜换热器替代传统钢制换热器, 利用余热回收过程中冷凝水的热质耦合传递, 可强化余热回收性能。本文以聚偏氟乙烯(PVDF)为主体, 添加羟基化氮化硼(BN-OH)共混改性, 以聚酯纤维(PET)无纺布作为支撑层, 制备了PVDF/BN-OH平板复合膜, 并在乙醇胺(MEA)基富液分流化学吸收工艺中, 探讨了复合膜的余热回收性能, 同时与商业PVDF平板膜进行了对比。结果显示, 与不添加BN-OH的M1膜相比, 添加质量分数1%BN-OH的M3膜的平均孔径增加了约11.32%, 而孔隙率仅下降了约7.14%, 且依然保持亲水特性(水接触角为77.1°), 同时热导率提高了约52.25%, 说明M3膜具有强化热质耦合传递特性的潜能。与M1膜相比, 在相同的操作参数条件下, M3膜的余热回收通量和热回收率最大可分别增加95.5%和31.6%。与具有更小厚度的商业化PVDF膜相比, M3膜的余热回收通量和热回收率最大可提高54.8%和9.6%, 具有更优的余热回收特性。最后, 通过拟合得出余热回收率与各试验因素之间的经验关系式。

关键词: 二氧化碳捕集; 传热; 传质; 跨膜冷凝器; 解吸

中图分类号: S216.4

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613(2023)03-1618-11

Recovery characteristics of PVDF/BN-OH flat composite membrane for waste heat of hot stripped gas in CO₂ capture process

SHANG Yu^{1,2}, XIAO Man^{1,2}, CUI Qiufang^{1,2}, TU Te^{1,2}, YAN Shuiping^{1,2}⁽¹⁾ College of Engineering, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, Hubei, China; ⁽²⁾ Key Laboratory of Agricultural Equipment in Mid-lower Yangtze River, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Wuhan 430070, Hubei, China)

Abstract: In this study, the waste heat recovery was concentrated from the hot stripped gas in CO₂ chemical absorption process. A heat exchanger could be added on the top of CO₂ stripper in the CO₂ chemical absorption system to reduce the CO₂ regeneration energy consumption, which was fulfilled by recovering the waste heat from the stripped gas (*i. e.*, the mixture of water vapor and CO₂) using the bypassed cold CO₂-rich solvent in the heat exchanger. Generally, a better waste heat recovery performance led to a low CO₂ regeneration energy consumption. The waste heat recovery performance could be enhanced by adopting the novel membrane heat exchanger to replace the traditional steel heat

收稿日期: 2022-05-19; 修改稿日期: 2022-06-17。

基金项目: 国家自然科学基金(51676080)。

第一作者: 尚玉(1997—), 男, 硕士研究生, 研究方向为碳捕集过程中的余热回收利用。E-mail: shangyy_177@163.com。

通信作者: 晏水平, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为碳捕集、利用和储存等。E-mail: yanshp@mail.hzau.edu.cn。

引用本文: 尚玉, 肖满, 崔秋芳, 等. CO₂捕集工艺中热再生气余热的PVDF/BN-OH平板复合膜回收特性[J]. 化工进展, 2023, 42(3): 1618-1628.

Citation: SHANG Yu, XIAO Man, CUI Qiufang, et al. Recovery characteristics of PVDF/BN-OH flat composite membrane for waste heat of hot stripped gas in CO₂ capture process[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(3): 1618-1628.

exchanger because of the coupled heat and condensate transfer in the membrane heat exchanger. A PVDF/BN-OH flat composite membrane was prepared through the blend modification method using polyvinylidene fluoride (PVDF) and hydroxylated boron nitride (BN-OH). In this composite membrane, the polyester fiber (PET) non-woven fabrics was used as the support layer. The waste heat recovery performance was experimented by using the prepared composite membrane in the monoethanolamine (MEA)-based rich-split process. Additionally, the commercial PVDF membrane was also adopted as the control. Compared with the prepared composite membrane without adding BN-OH (*i.e.*, M1 membrane), the membrane adding 1% BN-OH (*i.e.*, M3 membrane) achieved a higher average pore size by about 11.32%, a relatively lower porosity by about 7.14% and a higher conductivity by about 52.25%. Notably, M3 membrane still maintained the hydrophilicity with a water contact angle of 77.1°. Therefore, M3 membrane may have the potential to enhance the coupled mass and heat transfer performance. Under the same operation conditions, M3 membrane could obtain a waste heat recovery flux up to 95.5% higher than M1, and a heat recovery ratio up to 31.6% higher than those of M1 membrane. Compared to the commercial PVDF membrane with a smaller thickness, M3 membrane still had a maximum 54.8% higher waste heat recovery flux and 9.6% higher heat recovery ratio, suggesting the better waste heat recovery performance of M3 membrane. Finally, the empirical correlations between the waste heat recovery ratio and key operation parameters were proposed, which showed a high accuracy.

Keywords: CO₂ capture; heat transfer; mass transfer; transport membrane condenser; desorption

CO₂化学吸收技术的关键瓶颈之一在于其高系统能耗,尤其是高富CO₂吸收剂溶液再生能耗。在传统CO₂化学吸收工艺中,从CO₂再生塔顶排出的再生气中含有大量的水蒸气,且再生气温度一般超过90℃,携带了大量的潜热。如果能对该余热进行回收利用,将有助于降低再生能耗。基于此,研究人员提出了富液分流工艺,利用在贫富液换热器之前分流的部分冷富液与热再生气进行直接接触,从而回收热再生气的余热^[1-2]。为提高余热回收性能,研究者提出了应用陶瓷膜换热器的改进型富液分流工艺^[3],如图1所示。其中,陶瓷膜换热器由具有纳米级膜孔的亲水陶瓷膜与不锈钢壳体组建而成。在该改进型富液分流工艺中,

分流的冷富液与热再生气在陶瓷膜换热器内进行热交换,同时基于陶瓷膜的亲水特性,再生气侧的冷凝水在气液压差、毛细力等作用下被传质到富液侧,实现热质耦合传递^[4-7],从而使余热回收性能得到强化。前期研究表明,在采用陶瓷膜换热器时,回收的余热主要以再生气中水蒸气冷凝释放的潜热为主,且主要以导热形式传递,由传质引发的对流换热占比较低^[8]。

虽然陶瓷膜换热器具有较优的再生气余热回收性能,但陶瓷膜价格高、脆性大、易损坏,导致投资较大。如若采用廉价的有机膜实现热再生气的余热回收,将能有效降低成本。但有机膜自身的导热性能较差,限制了其在余热回收中的应用。如能对有机膜的导热特性进行强化,势必有助于提高其余热回收性能。在众多有机膜中,聚偏氟乙烯(PVDF)是一种应用十分广泛并且具有耐热和高熔融温度等优点的材料^[9]。在铸膜液中添加导热性较好的纳米颗粒,如碳纳米管、氮化铝和氮化硼等,是一种可以有效提升有机膜导热性能的导热改性方式^[10]。但目前并未有导热增强型的多孔PVDF平板膜在再生气余热回收中应用的相关报道。

基于此,本文以 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂,以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为致孔剂,将羟基化氮化硼(BN-OH)和PVDF共混,采用非溶剂致相分离法在聚酯纤维(PET)无纺布上制备

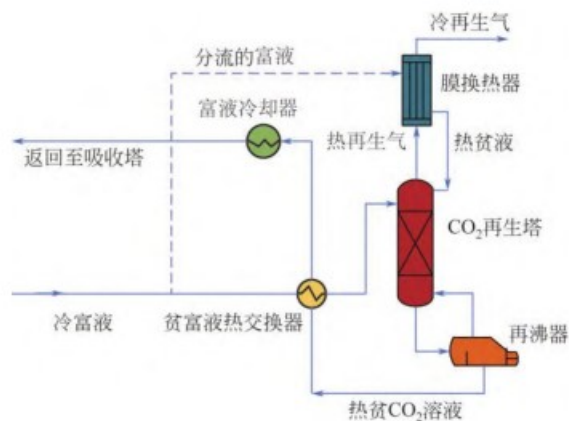


图1 改进型富液分流工艺流程

了PVDF/BN-OH平板复合膜,并研究了BN-OH添加量对复合膜的机械强度、亲疏水性、孔径、孔隙率和热导率等的影响。同时,也在模拟再生气余热回收试验系统中测试了PVDF/BN-OH平板复合膜的余热回收性能,并与商业化PVDF膜进行了对比。

1 材料与方法

1.1 试验材料

工业纯级PVDF粉末(分子量70万),内蒙古三爱富氟化工有限公司;分析纯级DMF,国药集团化学试剂有限公司;PVP(平均分子量为58000),上海麦克林生化科技有限公司;BN-OH,粒径为50nm,纯度 $\geq 99.99\%$,河北科泽金属材料有限公司;PET无纺布,型号为TA3631,石家庄天略工业用布有限公司;去离子水,实验室自制。

余热回收试验中,采用乙醇胺(MEA)富 CO_2 溶液回收模拟再生气的余热。其中,模拟再生气由纯 CO_2 气体(纯度 $\geq 99.5\%$,武钢氧气的瓶检验厂东新分部)和水蒸气混合而成。MEA水溶液由分析纯级MEA液体[纯度 $\geq 99\%$,永华化学科技(江苏)有限公司]与超纯水充分混合配制而成,质量分数设定为30%。当MEA水溶液配制完成后,采用经典鼓泡法制备MEA富 CO_2 溶液^[11],其 CO_2 负荷设定为工程中常用的0.45mol/mol。

商业PVDF膜,孔径为0.2 μm ,支撑层为聚酯纤维(PET),东莞市平根实验器材有限公司。

1.2 PVDF/BN-OH平板复合膜的制备

(1) BN-OH分散液的制备^[12] 在制备分散液之前,首先将BN-OH粉末放置于真空干燥箱中,以60 $^{\circ}\text{C}$ 的温度干燥处理5h,直至其完全干燥。然后,称取一定量的BN-OH加入DMF溶液中进行混合,并在超声水浴中常温超声处理1.5h。最后,将混合溶液连续搅拌直至分散均匀,得到BN-OH分散液。

(2) 铸膜液的制备 制备铸膜液之前,先把PVDF粉末放到真空干燥箱中以60 $^{\circ}\text{C}$ 的温度干燥处理5h,直至其完全干燥,再称取一定量干燥PVDF粉末和PVP(固体)加入到制备好的分散液中进行混合,并在超声水浴中常温超声处理1.5h。然后,将混合溶液放置在45 $^{\circ}\text{C}$ 条件下连续搅拌直至分散均匀。最后,将分散均匀的混合溶液静置24h以脱除气泡,得到均匀的铸膜液。

(3) 膜的制备 制膜之前,将PET无纺布放置

在50 $^{\circ}\text{C}$ 的真空干燥箱中干燥3h,直至其完全干燥。然后将制备好的铸膜液均匀刮涂在PET无纺布表面,制成膜层厚度为0.1mm左右的平板复合膜,在空气中停留5s后,在室温下将刮涂完铸膜液的PET无纺布浸入去离子水中,浸泡24h后取出,用去离子水多次冲洗,以完全去除残留的溶剂和非溶剂添加剂。最后,将湿润的平板膜在室温条件下自然晾干,最终得到干燥的PVDF平板复合膜。

研究中,根据BN-OH添加量的不同,共制备了3种膜,分别为M1膜(不添加BN-OH)、M2膜(添加质量分数0.5%BN-OH)、M3膜(添加质量分数1%BN-OH)。不同铸膜液的详细配比见表1。

表1 不同膜的铸膜液配比(质量分数)

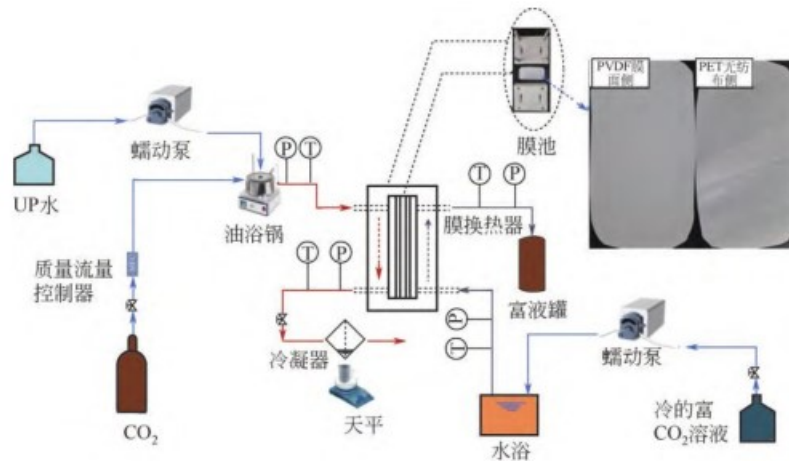
膜编号	BN-OH/%	PVDF/%	PVP/%	DMF/%
M1	0	14	5	81.0
M2	0.5	14	5	80.5
M3	1.0	14	5	80.0

1.3 膜的表征

对平板复合膜M1、M2和M3进行表征,主要表征其表面形貌、机械强度、孔径、孔隙率、接触角和热导率等参数。采用生物扫描电子显微镜(JSM-6390LV,日本电子株式会社)观察复合膜的表面结构,主要观察PVDF膜面侧(T)和无纺布侧(B)。采用压汞仪(Auto Pore Iv 9510,美国Micromeritics公司)测定复合膜的孔隙率和平均孔径。采用接触角测定仪(OCA15EC,德国Dataphysics公司)测定复合膜的水接触角,每个样品取3个不同位置进行测试,取平均值作为测试结果。选用质构仪(TMS-PRO,美国FTC公司)来测定复合膜断裂的拉力数值,用于计算拉伸强度。采用热导率仪(TC3000E,西安夏溪电子科技有限公司)通过瞬态热线法测量样品的热导率,每个样品测试3次,最后取平均值。

1.4 热再生气余热回收试验

有机膜的再生气余热回收系统如图2所示。试验过程中,由蠕动泵(兰格BT100-2J,兰格恒流泵有限公司)控制超纯水的流量, CO_2 质量流量控制计(DO7-7,北京七星华创电子股份有限公司)精准控制 CO_2 的流量,二者一同进入油浴锅中的螺旋盘管内进行加热,经加热后形成水蒸气和 CO_2 的混合气体,用来模拟再生塔顶排出的再生气。模拟再生气进入到竖直放置的膜池中,接触复合膜的

图2 基于PVDF/BN-OH平板复合膜换热器的热再生气余热回收系统^[13]

PVDF膜面侧(膜面积0.0042m²),而加热至设定温度的MEA富液在蠕动泵的作用下进入膜池,接触复合膜的PET无纺布侧,并与模拟再生气逆向间接接触,从而回收再生气的余热。热交换过程中,在气液两侧水蒸气分压差的作用下,再生气侧的冷凝水会通过膜孔进入富液侧,从而发生冷凝水的传质。

利用K型热电偶(优利德UT-T01,优利德集团有限公司)测定再生气和富液进出口的温度,膜

$$Q_{\text{rec}} = \frac{(\rho_{\text{MEA}} V_{\text{MEA}} + m_w) h_{\text{MEA}} T_{\text{MEA}}^{\text{o}} - \rho_{\text{MEA}} V_{\text{MEA}} h_{\text{MEA}} T_{\text{MEA}}^{\text{i}}}{A_{\text{M}}} \approx \frac{c_{\text{MEA}} \rho_{\text{MEA}} V_{\text{MEA}} (T_{\text{MEA}}^{\text{o}} - T_{\text{MEA}}^{\text{i}}) + m_w h_w T_{\text{MEA}}^{\text{o}}}{A_{\text{W}}} \quad (1)$$

式中, Q_{rec} 为总热回收通量, MJ/(m²·h); $h_{\text{MEA}}(T_{\text{MEA}}^{\text{o}})$ 和 $h_{\text{MEA}}(T_{\text{MEA}}^{\text{i}})$ 分别为MEA在其出口和进口温度下的比焓, kJ/kg; $h_w(T_{\text{MEA}}^{\text{o}})$ 为水在MEA出口温度下的比焓, kJ/kg; $T_{\text{MEA}}^{\text{o}}$ 和 $T_{\text{MEA}}^{\text{i}}$ 为富液的出口温度和进口温度, °C; V_{MEA} 为MEA的富液进口流量, m³/h; c_{MEA} 为MEA富液的比热容, kJ/(kg·K); ρ_{MEA} 为MEA

$$Q_{\text{p}} = \frac{c(\text{CO}_2) \times m(\text{CO}_2) \times (T_{\text{G}}^{\text{i}} - T_{\text{MEA}}^{\text{i}}) + [m_{\text{V}}^{\text{i}} - m_{\text{V}}^{\text{o}}(T_{\text{MEA}}^{\text{i}})] r_{\text{V}} + c_{\text{w}} [m_{\text{V}}^{\text{i}} - m_{\text{V}}^{\text{o}}(T_{\text{MEA}}^{\text{i}})] (T_{\text{G}}^{\text{i}} - T_{\text{MEA}}^{\text{i}}) + c(\text{CO}_2) \times m_{\text{V}}^{\text{o}}(T_{\text{MEA}}^{\text{i}}) (T_{\text{G}}^{\text{i}} - T_{\text{MEA}}^{\text{i}})}{A_{\text{M}}} \quad (3)$$

式中, Q_{p} 为再生气冷却达到和富液进口温度相同时的理想最大热回收量, MJ/(m²·h); m_{V}^{i} 为进口水蒸气的流量, kg/h; $m(\text{CO}_2)$ 为CO₂的质量流量, kg/h; $m_{\text{V}}^{\text{o}}(T_{\text{MEA}}^{\text{i}})$ 为在富液进口温度下出口再生气中的水蒸气流量, 根据CO₂的流量用软件VAISALA humidity calculator 3.1来计算, kg/h; c_{w} 和 c_{V} 分别为水和水蒸气的比热容, kJ/(kg·K); $c(\text{CO}_2)$ 为CO₂的比热容, kJ/(kg·K); T_{G}^{i} 为再生气的进气温度, °C; r_{V} 为水蒸气的潜热, kJ/kg。

余热回收中, 再生气侧冷凝水的传质会带来直

接的对流换热, 从而强化余热回收性能。而对流换热量与水传质通量成正比, 水传质通量(J_{w})可采用式(4)进行计算^[13]。

1.5 数据分析方法

采用余热回收通量(Q_{rec})来评估平板膜的热回收性能, 用式(1)计算^[13]。

富液的平均密度^[14], kg/m³; m_w 为通过平板膜的水或者水蒸气的量, kg/h; A_{M} 为PVDF膜的有效面积, m²。

热回收率(HRR)用式(2)、式(3)计算^[15]。

$$\text{HRR} = \frac{Q_{\text{rec}}}{Q_{\text{p}}} \quad (2)$$

接的对流换热, 从而强化余热回收性能。而对流换热量与水传质通量成正比, 水传质通量(J_{w})可采用式(4)进行计算^[13]。

$$J_{\text{w}} = \frac{m_{\text{w}}}{A_{\text{M}}} = \frac{W_{\text{i}} - W_{\text{o}}}{A_{\text{M}}} \quad (4)$$

式中, J_{w} 为水的回收通量, kg/(m²·h); W_{i} 为进入再生气中水的含量, kg/h; W_{o} 为再生气出口通过蛇形冷凝管(-4°C)冷凝回收的水量, kg/h。

为了增加试验结果的准确性, 选用测定参数的不确定度来分析试验误差, 用式(5)、式(6)进行计算。

$$\Delta Q_{\text{rec}} = \frac{\sqrt{\left(\frac{\delta Q_{\text{rec}}}{\delta V_{\text{MEA}}} \Delta V_{\text{MEA}}\right)^2 + \left(\frac{\delta Q_{\text{rec}}}{\delta T_{\text{MEA}}^o} \Delta T_{\text{MEA}}^o\right)^2 + \left(\frac{\delta Q_{\text{rec}}}{\delta T_{\text{MEA}}^i} \Delta T_{\text{MEA}}^i\right)^2 + \left(\frac{\delta Q_{\text{rec}}}{\delta W_o} \Delta W_o\right)^2 + \left(\frac{\delta Q_{\text{rec}}}{\delta W_i} \Delta W_i\right)^2}}{Q_{\text{rec}}} \quad (5)$$

$$\Delta J_w = \frac{\sqrt{\left(\frac{\delta J_w}{\delta W_i} \Delta W_i\right)^2 + \left(\frac{\delta J_w}{\delta W_o} \Delta W_o\right)^2}}{J_w} \quad (6)$$

式中, ΔQ_{rec} 和 ΔJ_w 分别为 Q_{rec} 和 J_w 的不确定度; ΔV_{MEA} 、 ΔT_{MEA}^o 、 ΔT_{MEA}^i 、 ΔW_o 和 ΔW_i 分别为 V_{MEA} 、 T_{MEA}^o 、 T_{MEA}^i 、 W_o 和 W_i 的不确定度, 试验中测定参数的不确定度见表2。

经过计算, ΔQ_{rec} 和 ΔJ_w 的值分别是 3.15% 和 5.13%。

表2 试验中测定参数的不确定度

测定参数	不确定度	测定参数范围
富液进口温度/℃	0.1	44.6 ~ 64.5
富液进口流量/L·h ⁻¹	0.01	0.6 ~ 2.04
富液出口温度/℃	0.1	55.4 ~ 78.9
再生气进口水流量/g·min ⁻¹	0.025	0.964 ~ 3.54
再生气出口水流量/g·min ⁻¹	0.01	0.1 ~ 3.32

表3 无纺布、商品膜和复合膜的基本特性参数

样品类型	PVDF 膜面侧接触角/(°)	平均孔径/nm	孔隙率/%	热导率/W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	拉伸强度/MPa	厚度/mm
M1	59.2±2.5	247.3	51.8	0.0511±0.001	39.0	0.24±0.020
M2	74.8±3.3	235.1	44.9	0.0586±0.001	42.4	0.23±0.030
M3	77.1±2.4	275.3	48.1	0.0778±0.003	35.3	0.20±0.015
PVDF 商品膜	68.7±2.5	200.0	49.2	—	34.3	0.086±0.004
PET 无纺布	85.8±5.0	2184.6	55.0	—	34.1	0.14±0.014

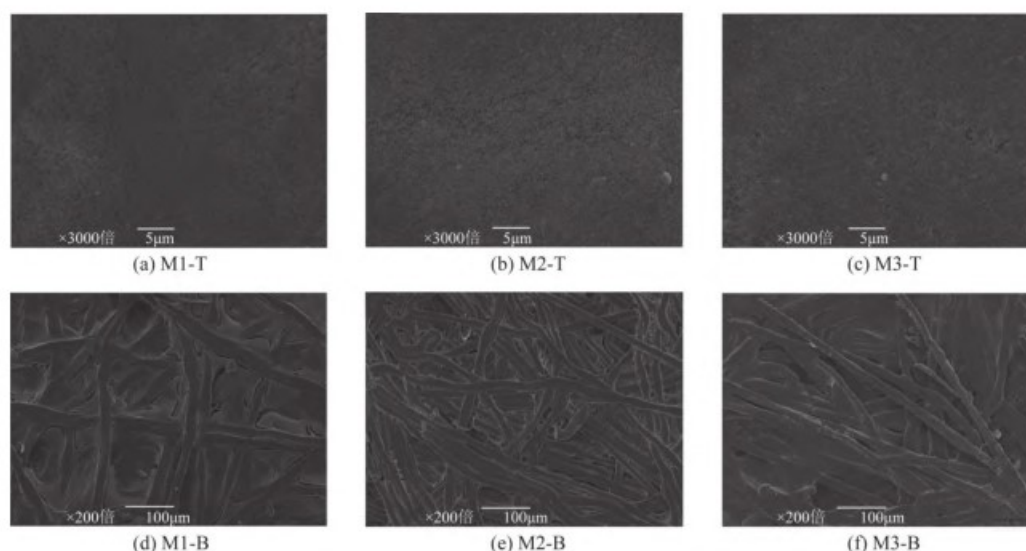


图3 不同复合膜的表面形貌

M1-T、M2-T和M3-T所示的分别是BN-OH添加量为0、0.5%和1%时复合膜的PVDF膜面侧结构; M1-B、M2-B和M3-B图所示的分别是BN-OH添加量为0、0.5%和1%时复合膜的无纺布侧结构

2 结果与分析

2.1 PVDF/BN-OH 平板复合膜的基本特性

制备的3种平板复合膜(M1、M2和M3)的水接触角、孔径、孔隙率、热导率和机械强度等基本特性参数见表3。

如图3所示, M1-B、M2-B和M3-B分别是BN-OH添加量(质量分数, 下同)为0、0.5%和1%时复合膜的无纺布侧结构。可以看出, 无纺布的纤维之间的空隙被填充, 膜溶液与无纺布紧密结合在一起。由表3可知, 无纺布基底的平均孔径和孔隙率较大, 而复合膜的孔径和孔隙率较小。这说明无纺布表面覆膜后, 膜溶液与无纺布有较好的结合效果。当BN-OH添加量为0.5%时, M2膜和M1膜的孔径相近, 而添加量为1%时, 相较于M1膜, M3膜的孔径增加了11.32%, 可以从图3的SEM图中得到验证。这是因为BN-OH添加量为0.5%时,

添加量较少,对膜的孔径没有显著影响。而添加量为1%时,添加量较多,纳米颗粒作为成核剂,提高了聚合物的结晶速率,加快了分相的速度^[12]。同时, BN-OH有一定的亲水性,在溶剂和非溶剂交换过程中,水作为非溶剂,就会加快相分离的过程,导致形成更大尺寸的孔。从表3还可以看出,相比于不添加BN-OH的M1膜, BN-OH添加量为0.5%的M2膜和BN-OH添加量为1%的M3膜的孔隙率和厚度均减小,并且相较于M1膜, M3的孔隙率下降了约7.14%。这是因为纳米颗粒加入PVDF聚合物中后,铸膜液的黏度增加,在相分离过程中形成更少的孔,使复合膜变得更致密、更薄^[12, 16]。

拉伸强度常作为显示膜机械强度的指标,一般商用PVDF平板膜的合格拉伸强度通常在31~42.8MPa之间^[17]。由表3可知,无论是否添加BN-OH, PVDF复合膜的机械强度均能达到商用要求,且机械强度均高于试验中所用的商业化PVDF膜。当BN-OH的添加量为1%时, PVDF膜的机械强度稍有下降。这主要是由于添加纳米颗粒较多时,会使膜的孔径增大,从而使膜的拉伸强度降低。

由表3可知, BN-OH的添加会导致复合膜热导率增加,且在试验的添加量范围之内, BN-OH添加量越大,膜热导率越大。如当BN-OH添加量从0增加到0.5%时,复合膜的热导率从0.0511W/(m·K)提高到0.0586W/(m·K),增加14.68%。而当BN-OH添加量达到1%时,复合膜(M3膜)的热导率大幅提升至0.0778W/(m·K),提高了52.25%。主要是因为BN是一种热导率远远高于PVDF的材料,选用的BN-OH均匀分散在PVDF膜中,理论上可以形成热导率更高的复合膜^[18]。

在膜制备过程中添加纳米颗粒时,会增加膜的表面粗糙度,从而提升膜的水接触角^[12, 16],且纳米颗粒添加量越大,水接触角越大,见表3。当BN-OH纳米颗粒添加量为0、0.5%和1%时,复合膜的水接触角分别为59.2°、74.8°和77.1°。值得注意的是, M2和M3膜的水接触角均小于90°,依然表现为亲水特性。主要原因在于PVDF复合膜的基底是亲水性聚酯纤维无纺布,影响了整个复合膜的亲疏水性。

自制的M1、M2和M3膜均表现为亲水性,三者的孔隙率之间差异并不明显,而具有最大热导率和孔径的M3膜则在余热回收应用中有更大的优势。

2.2 PVDF/BN-OH 平板复合膜的热再生气余热回收性能

2.2.1 富液流量对余热回收性能的影响

富液流量对系统余热回收性能的影响如图4(a)所示。当富液流量为1.32L/h时, M1、M2和M3膜的热回收通量分别为25.4MJ/(m²·h)、25.9MJ/(m²·h)和33.5MJ/(m²·h),对应的热回收率分别为42.8%、43.6%和56.5%。显然,添加了1%BN-OH后制备的M3膜具有最佳的余热回收性能。这主要是因为孔隙率差异不明显的情况下(表3),大的孔径可以为液态水提供更高的渗透性^[19],同等条件下就会有更多的水通过膜,即水通量就越大,如图4(b)所示。膜的水通量越大,意味着水蒸气冷凝释放的潜热越多,水传质带来的对流换热量越大,因而膜的余热回收性能越强。因此,水回收通量最大的M3膜的余热回收性能最佳。但是, M1膜的余热回收性能比具有更小水回收量的M2膜差,如图4(a)所示。这主要是因为试验中,3种自制复合膜均是亲水膜,水蒸气传质会通过先冷凝、后传递的方式进行,大量的潜热会在气相侧释放,然后通过导热的方式传递至富液侧,而M2膜的热导率高于M1膜。还可从图4(a)中看出,商品PVDF膜的热回收量比M3膜略小,比M1膜和M2膜大。这主要是因为相较于M3膜,商品膜较薄,热阻更小,但是M3膜的水传质带来的对流换热量更大,就导致M3膜的余热回收性能优于商品膜。另外,虽然商品PVDF膜的孔径最小,但是与自制膜相比,商品膜的厚度很小,导致水的传质阻力大幅降低^[13],因此水回收量比M1膜和M2膜的大,相应的对流换热量更多,最终商品膜的余热回收性能优于M1膜和M2膜。由图4可知, M3膜具有最优的余热回收性能,其余热回收通量和热回收率比商品膜高2.6%~7.9%和0.6%~3.0%,比M1膜高14.3%~31.9%和3.1%~13.7%。

从图4(a)中还可看出,无论选择何种平板膜,试验系统的再生气余热回收通量和热回收率均随着富液流量的增大而增大。以M3膜为例,当富液流量从0.6L/h增加到2.04L/h时,热回收通量从14.6MJ/(m²·h)大幅增加到42.1MJ/(m²·h),提升了约188.4%,热回收率从24.6%增长到71.1%。这主要是因为,增大富液流量可以增加富液对液相边界层的扰动,降低富液边界层厚度,提高膜两侧的传质推动力,从而获得较大的水回收通量^[20],带来更多的对流换热量。同时,富液侧边界层厚度的降低使

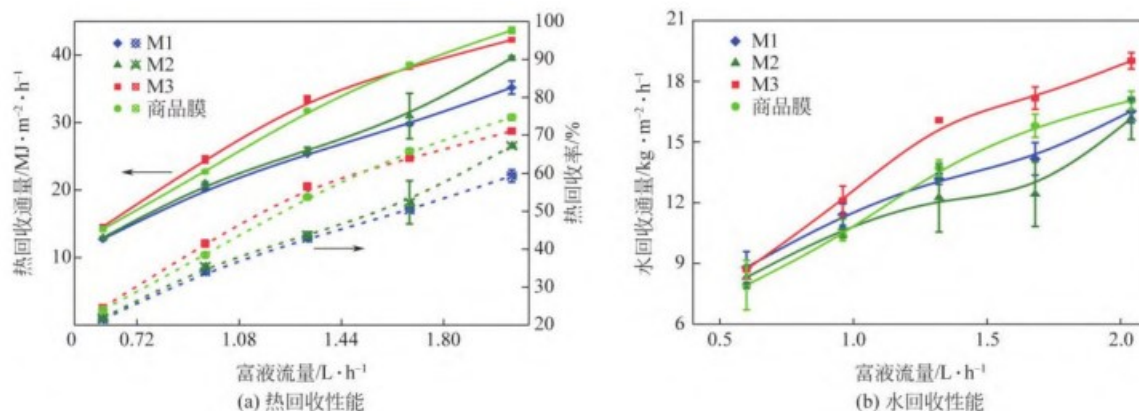


图4 富液流量对系统热回收性能和水回收性能的影响

(再生气流量0.18m³/h、再生气进口温度90℃、再生气中H₂O(g)与CO₂的摩尔比为2:1; 富液温度为45℃、MEA的质量分数为30%、CO₂负荷为0.45mol/mol)

得富液侧对流传热系数增大^[5], 从而导致在较高富液流量下, 膜余热回收性能增强。另外, 富液流量的增加可以有效降低温度极化带来的负面影响^[8], 使得余热回收性能增强。

2.2.2 富液温度对余热回收性能的影响

富液温度对系统余热回收性能的影响如图5(a)所示。当富液温度为55℃时, M1、M2和M3膜的热回收通量分别为8.0MJ/(m²·h)、9.9MJ/(m²·h)和10.1MJ/(m²·h), 热回收率分别为13.8%、17.3%和17.5%。同样, M1、M2和M3膜之间的余热性能回收差异可以归因于热导率、孔径和孔隙率等因素。另外, 由图5可知, M3膜依然具有最优的余热回收性能, 其余热回收通量和热回收率比商品膜高4.3%~54.8%和1%~4.8%, 比M1膜高23.3%~44.7%和3.7%~5.8%。

从图5(a)中可以看出, 无论选择何种有机膜, 余热回收通量与热回收率均随着富液温度的增加而

迅速下降。以M3膜为例, 当富液温度从45℃升高到60℃时, 热回收通量从14.9MJ/(m²·h)快速下降到7.9MJ/(m²·h), 降低了88.6%, 热回收率也从25.1%降低到13.5%。这主要是因为, 随着富液温度的升高, 再生气和富液之间的温差会降低, 气相中水蒸气冷凝量就会减少^[4], 水的回收量随之减少[图5(b)], 就导致水蒸气冷凝释放的潜热减少并且水传质带来的对流换热量也会减少。同时, 再生气和富液之间温差的减小会使传热驱动力减小^[13]。

2.2.3 再生气中水蒸气含量对余热回收性能的影响

再生气中水蒸气含量对系统余热回收性能的影响如图6(a)所示。当再生气中水蒸气含量为50%时, M1、M2和M3膜的热回收通量分别为8.2MJ/(m²·h)、9.4MJ/(m²·h)和13.5MJ/(m²·h), 热回收率分别为26.3%、31.2%和43.2%。M1、M2和M3膜之间的余热回收性能差异可以归因于热导率、孔径和孔隙率等因素。由图6可知, M3膜具有最优的余热回

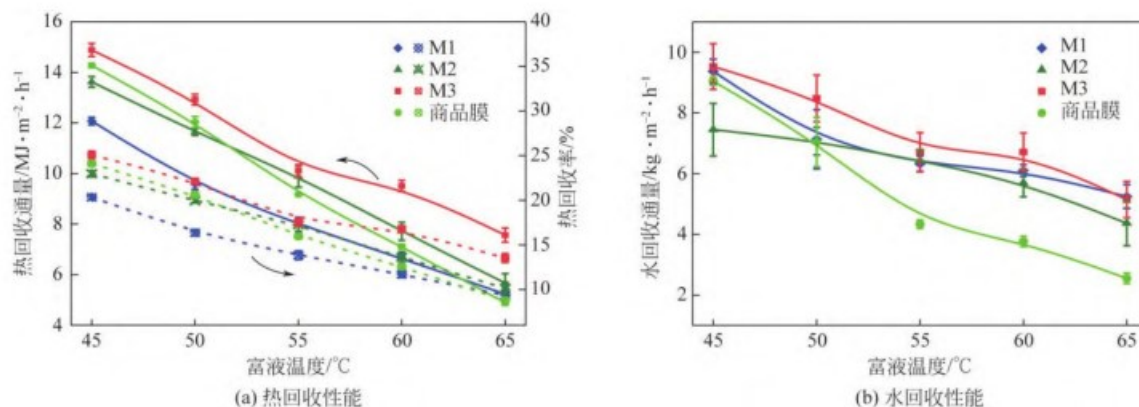


图5 富液温度对系统热回收性能和水回收性能的影响

(再生气流量0.18m³/h、再生气进口温度90℃、再生气中H₂O(g)与CO₂的摩尔比为2:1; 富液流量为0.6L/h、MEA的质量分数为30%、CO₂负荷为0.45mol/mol)

收性能, 其余热回收通量和热回收率比商品膜高 0.6%~18.9% 和 0.2%~9.7%, 比 M1 膜高 26.2%~95.5% 和 5.5%~31.6%。

在相同的再生气流量下, 再生气中水蒸气流量越大, 在余热回收中单位时间内可冷凝的水蒸气量越多, 因而其释放的潜热量更大, 余热回收量就越大, 如图 6(a)所示。同时, 水蒸气量越大, 水蒸气分压越大, 气液间的传质推动力会随之增大, 因而水传质量会增加^[8] [图 6(b)], 对流换热量也随之增加, 有助于提升余热回收性能。以 M3 膜为例, 当再生气中 H₂O(g) 和 CO₂ 的摩尔比从 0.5:1 增大到 2:1 时 [即 H₂O(g) 摩尔分数从 33.33% 增加到 66.67%], 余热回收通量从 6.6 MJ/(m²·h) 增加到 14.3 MJ/(m²·h), 提升了 116.7%。但对于热回收率来说, 再生气中的水蒸气含量增多, 热回收率在不断减小。主要是因为水蒸气含量较大时, 现有的膜接触面积和膜接触时间无法保证回收更多的热量^[15]。

2.2.4 再生气温度对余热回收性能的影响

再生气温度对系统余热回收性能的影响如图 7(a)所示。当再生气温度为 90℃ 时, M1、M2 和 M3 膜的热回收通量分别为 12.0 MJ/(m²·h)、16.1 MJ/(m²·h) 和 18 MJ/(m²·h), 热回收率分别为 20.3%、27.3% 和 30.4%。热导率、孔径和孔隙率等因素决定了不同复合膜之间的余热回收性能差异。由图 7 可知, M3 膜具有最优的余热回收性能, 其余热回收通量和热回收率比商品膜高 14.9%~21.8% 和 3.8%~5.5%, 比 M1 膜高 41.4%~53.1% 和 8.6%~10.6%。

如图 7(a)所示, 随着再生气温度的升高, 余热回收量和热回收率均呈现先逐渐增加再缓慢降低的趋势。但值得注意的是, 再生气温度的影响并不显著。以 M3 膜为例, 再生气温度从 85℃ 升高到 100℃ 的过程中, 热回收通量先从 16.9 MJ/(m²·h) 增加到 18 MJ/(m²·h), 再逐渐缓慢降低到 17 MJ/(m²·h), 热回收率从 29.5% 增加到 31.9%, 再缓慢降低到

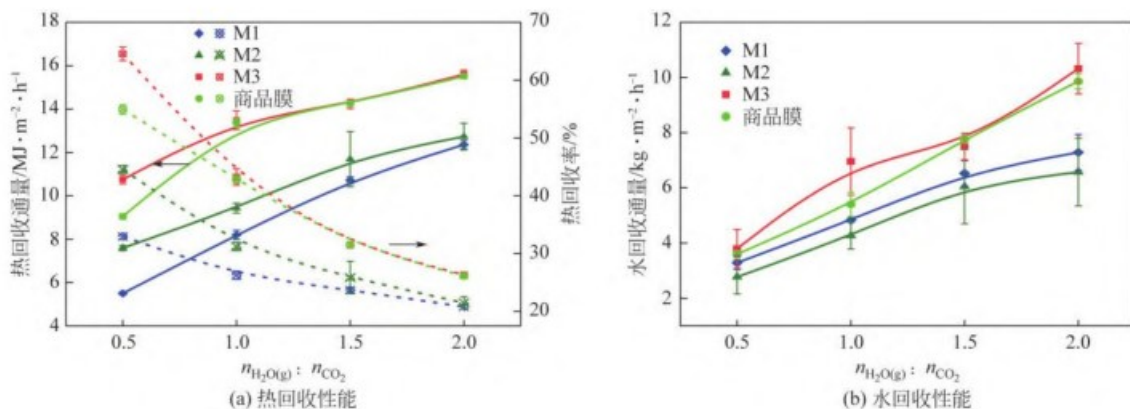


图6 再生气中 H₂O(g) 和 CO₂ 摩尔比对系统热回收性能和水回收性能的影响

(再生气流量 0.18 m³/h、再生气进口温度 90℃; 富液温度为 45℃、富液流量为 0.6 L/h、MEA 的质量分数为 30%、CO₂ 负荷为 0.45 mol/mol)

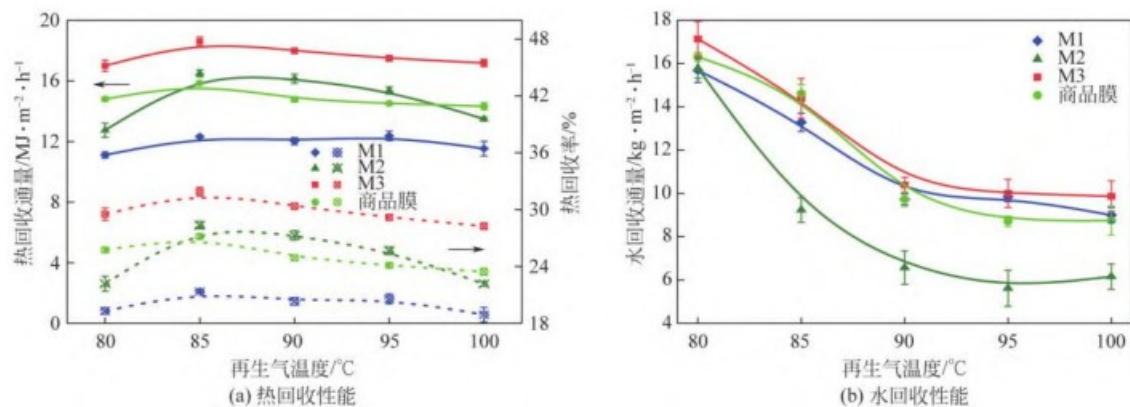


图7 再生气温度对系统热回收性能和水回收性能的影响

(再生气流量 0.18 m³/h、再生气中 H₂O(g) 和 CO₂ 的摩尔比为 2:1; 富液温度为 45℃、富液流量为 0.6 L/h、MEA 的质量分数为 30%、CO₂ 负荷为 0.45 mol/mol)

28.3%。这主要是因为随着再生气温度的升高,膜两侧的温差增大,导致热传递驱动力增大,因此膜的热回收性能增强。与此同时,再生气温度的进一步升高,会使水蒸气的冷凝速率急剧下降,所以生成的冷凝水量会减少,水回收量就减少^[21][图 7(b)],导致水传质带来的对流换热热量减少,并且再生气温度升高也会使系统的散热损失增大,热回收通量会相应减小。

2.2.5 再生气流量对余热回收性能的影响

再生气流量对系统余热回收性能的影响如图 8(a)所示。当再生气流量为 0.252 m³/h 时, M1、M2 和 M3 膜的热回收通量分别为 12.9 MJ/(m²·h)、13.2 MJ/(m²·h) 和 18.7 MJ/(m²·h), 热回收率分别为 15.5%、16.0% 和 22.4%。M1、M2 和 M3 膜之间的余热性能回收差异可以归因于热导率、孔径和孔隙率等因素。由图 8 可知, M3 膜具有最优的余热回收性能, 其余热回收通量和热回收率比商品膜高 2.8%~13.4% 和 0.4%~4.9%, 比 M1 膜高 38.9%~51.7% 和 4.7%~13.1%。

如图 8(a)所示, 余热回收量随着再生气流量的增大而先增大再逐渐趋于稳定, 而热回收率则随着再生气流量的增大不断减小。以 M3 膜为例, 当再生气流量从 0.108 m³/h 增长到 0.396 m³/h 时, 热回收量则是先不断增加, 达到的最大值为 18.7 MJ/(m²·h), 再逐渐趋于平稳状态。这主要是因为再生气流量不断增大, 更多的水蒸气就可以冷凝成液态水, 并且有更多的水通过膜片进入到富液侧[图 8(b)], 释放了更多的潜热并且带来了更多的对流换热热量。然而, 本试验采用的平板膜面积较小, 仅为 0.0042 m², 当再生气流量一直增大时, 气相含水量

远超该膜面积下的最大处理量, 就导致气相中一部分水蒸气无法在膜表面冷凝, 就被排至出口, 造成水回收量减少^[22][图 8(b)], 当水回收量不再增加时, 热回收量就会趋于平稳状态。而热回收率则随着再生气流量的增大而不断减小。主要是因为再生气流量越大, 与膜面的接触时间就越短, 可以有效回收的热量就较少^[23]。

2.3 热回收率与各试验参数的经验关系式

由图 4~图 8 可知, 再生气温度对热回收率的影响不显著, 因此在经验公式构建中, 不考虑再生气温度的影响。以 M3 膜为例, 为了进一步研究热回收率 (HRR) 和各试验因素之间的关系, 建立了热回收率 (HRR) 和再生气流量 ($q_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})/\text{CO}_2}$)、再生气中水蒸气含量 ($n_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}$)、富液温度 (T_{MEA})、富液流量 (V_{MEA}) 等参数的对数关系, 如图 9 所示。从中可以发现, HRR 与各参数之间有较强的线性关系, 即 $\ln(\text{HRR})$ 分别与 $\ln(q_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})/\text{CO}_2})$ 、 $\ln(n_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})})$ 和 $\ln T_{\text{MEA}}$ 近似成反比, 与 $\ln V_{\text{MEA}}$ 近似成正比, 因而 M3 膜的 HRR 与试验因素的关系式可以表示为式 (7)。以 $(q_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})/\text{CO}_2})^{-0.829} \cdot (n_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})})^{-0.64} \cdot (V_{\text{MEA}})^{0.873} \cdot (T_{\text{MEA}})^{-1.643}$ 为横坐标, HRR 为纵坐标, 即可获得 HRR 与关键参数之间的线性关系, 如图 10 所示。所构建的经验公式如式 (8) 所示。

$$\text{HRR}^{\text{M3}} \propto q_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})/\text{CO}_2}^{-0.829} \times n_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^{-0.64} \times V_{\text{MEA}}^{0.873} \times T_{\text{MEA}}^{-1.643} \quad (7)$$

$$\text{HRR}^{\text{M3}} = 42.232 q_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})/\text{CO}_2}^{-0.829} \times n_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^{-0.64} \times V_{\text{MEA}}^{0.873} \times T_{\text{MEA}}^{-1.643} \quad (8)$$

为表征经验公式的精度, 将由式 (8) 计算获得的 HRR 计算值与 HRR 实际测试值进行了对比, 如图 11 所示。由图可知, HRR 计算值和真实的试验

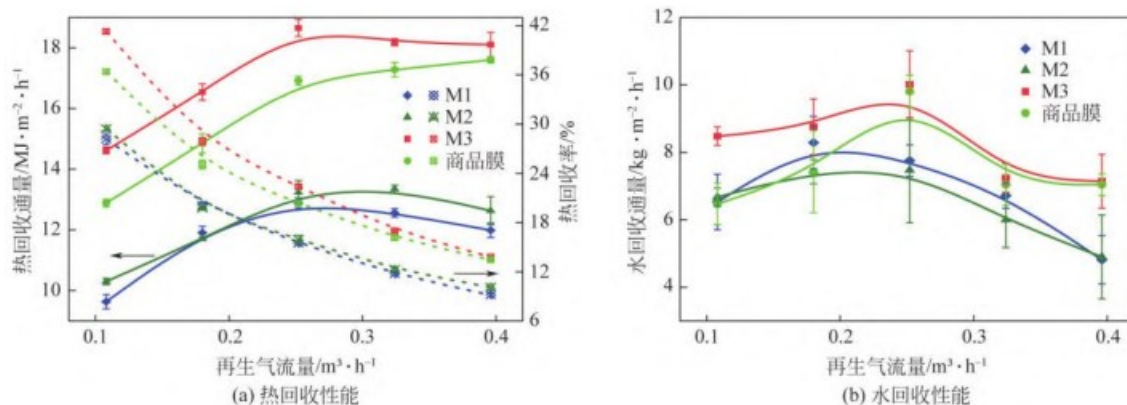


图8 再生气流量对系统热回收性能和水回收性能的影响

(再生气温度为 90℃、再生气中 H₂O(g) 和 CO₂ 的摩尔比为 2 : 1; 富液温度为 45℃、富液流量为 0.6 L/h、MEA 的质量分数为 30%、CO₂ 负荷为 0.45 mol/mol)

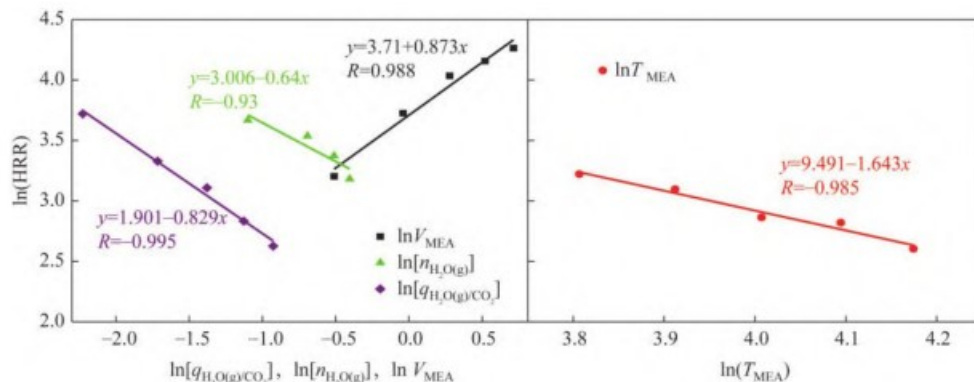


图9 M3膜热回收率与主要试验因素的对数关系

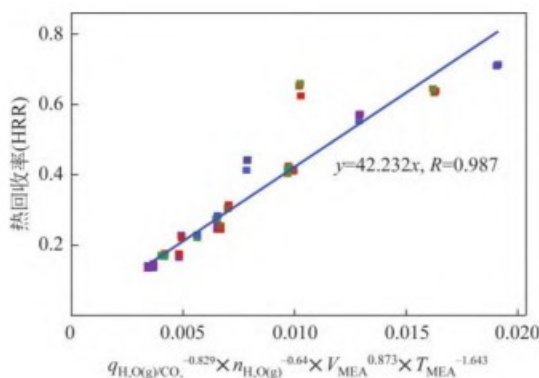


图10 M3膜热回收率与主要试验因素的线性关系

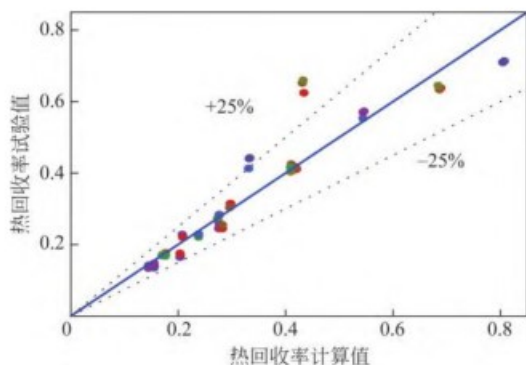


图11 M3膜热回收率试验值与计算值的对比

数值偏差为 $\pm 25\%$ 以内。考虑到余热回收中涉及热质耦合传递,情况复杂,因而该偏差在可接受范围之内,说明拟合结果有较高的准确性。

采用同样的方法,也获得了M1膜、M2膜和商品膜的热回收率与试验因素之间的经验关系式,如式(9)~式(11)所示,对应的相关系数(R)分别为0.999、0.997、0.997。

$$\text{HRR}^{\text{M1}} = 144.894 q_{\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2}^{-0.852} \times n_{\text{H}_2\text{O(g)}}^{-0.629} \times V_{\text{MEA}}^{0.813} \times T_{\text{MEA}}^{-2.052} \quad (9)$$

$$\text{HRR}^{\text{M2}} = 228.554 q_{\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2}^{-0.81} \times n_{\text{H}_2\text{O(g)}}^{-1.009} \times V_{\text{MEA}}^{0.876} \times T_{\text{MEA}}^{-2.173} \quad (10)$$

$$\text{HRR}^{\text{商品膜}} = 2320.825 q_{\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2}^{-0.754} \times n_{\text{H}_2\text{O(g)}}^{-1.035} \times V_{\text{MEA}}^{0.945} \times T_{\text{MEA}}^{-2.717} \quad (11)$$

基于式(8)~式(11),可获得试验参数对各膜余热回收性能的影响程度大小分别为:M1膜,富液进口温度>再生气流量>富液流量>再生气中水蒸气含量;M2膜,富液进口温度>再生气中水蒸气含量>富液流量>再生气流量;M3膜,富液进口温度>富液流量>再生气流量>再生气中水蒸气含量;商品膜,富液进口温度>再生气中水蒸气含量>富液流量>再生气流量。

3 结论

采用试验验证的方法开展研究,以PET无纺布为基底,采用非溶剂致相分离法制备了PVDF/BN-OH平板复合膜,并考察了BN-OH添加量对复合膜的孔径、孔隙率、亲疏水性、拉伸强度和热导率等基本特性的影响。最后将制备的PVDF/BN-OH平板复合膜应用于热再生余热回收试验中,考察了富液参数(温度、流量)和再生气参数(温度、流量和水蒸气含量)对余热回收性能的影响,并与商业化的PVDF膜进行对比,得出如下结论。

(1) BN-OH/PVDF平板复合膜的热导率随着BN-OH添加量的增加而增大。与不添加BN-OH制备的膜相比,1%BN-OH添加量时制备的膜的热导率提高了52.25%,同时孔径有明显增大,但孔隙率和机械强度均减小。

(2) 在余热回收试验中,相比于不添加BN-OH的M1膜,BN-OH添加量为1%时制备的M3膜的余热回收性能最好,热回收通量提高了14.3%~95.5%,热回收率增长了3.1%~31.6%。同时,M3膜比更薄的商业化PVDF膜的余热回收通量提高了0.6%~54.8%,热回收率增加了0.2%~9.6%。

(3) 无论采用何种平板膜, 再生气余热回收通量均随着富液进口流量、再生气流量、再生气中水蒸气含量的增加而增大, 随着富液进口温度的增加而急剧下降。同时, 与其他参数相比, 再生气温度对余热回收性能的影响并不显著。

参考文献

- [1] LIN Y J, MADAN T R, ROCHELLE G T. Regeneration with rich bypass of aqueous piperazine and monoethanolamine for CO₂ capture [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(10): 4067–4074.
- [2] COUSINS A, COTTRELL A, LAWSON A, et al. Model verification and evaluation of the rich-split process modification at an Australian-based post combustion CO₂ capture pilot plant[J]. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 2012, 2(5): 329–345.
- [3] CUI Qiufang, LIU Shuo, XU Liqiang, et al. Modification of rich-split carbon capture process using ceramic membrane for reducing the reboiler duty: Effect of membrane arrangements[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 235: 116148.
- [4] CHEN Haiping, ZHOU Yanan, CAO Sutan, et al. Heat exchange and water recovery experiments of flue gas with using nanoporous ceramic membranes[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 110: 686–694.
- [5] 宋增华, 方梦祥, 王涛, 等. 纳米陶瓷膜对再生气的水热回收特性研究[J]. *能源工程*, 2020(6): 1–9.
SONG Zenghua, FANG Mengxiang, WANG Tao, et al. Study on heat and water recovery from regeneration gas using nanoporous ceramic membrane[J]. *Energy Engineering*, 2020(6): 1–9.
- [6] WANG Tingting, YUE Maowen, QI Hong, et al. Transport membrane condenser for water and heat recovery from gaseous streams: Performance evaluation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 484: 10–17.
- [7] 曹语, 王乐, 季超, 等. 陶瓷膜冷凝器用于烟气脱白烟过程的中试研究[J]. *化工学报*, 2019, 70(6): 2192–2201.
CAO Yu, WANG Le, JI Chao, et al. Pilot-scale application on dissipation of smoke plume from flue gas using ceramic membrane condensers[J]. *CIESC Journal*, 2019, 70(6): 2192–2201.
- [8] 崔秋芳, 徐立强, 涂特, 等. CO₂ 化学吸收法中再生气的陶瓷膜余热回收特性[J]. *化工进展*, 2019, 38(8): 3540–3547.
CUI Qiufang, XU Liqiang, TU Te, et al. Waste heat recovery performance from stripping gas in CO₂ chemical absorption process by using ceramic membrane[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(8): 3540–3547.
- [9] KIM Kiho, YOO Myeongyeol, AHN Kisang, et al. Thermal and mechanical properties of AlN/BN-filled PVDF composite for solar cell backsheet application[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(1): 179–187.
- [10] 李欣. 聚偏氟乙烯导热性能改性研究[D]. 天津: 天津大学, 2013.
LI Xin. Modification of poly(vinylidene fluoride) heat conducting property[D]. Tianjin: Tianjin University, 2013.
- [11] 晏水平. 膜吸收和化学吸收分离 CO₂ 特性的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2009.
YAN Shuiping. Study on CO₂ separation characteristic by using membrane gas absorption and chemical absorption technology[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2009.
- [12] HOU Deyin, DAI Guohua, FAN Hua, et al. Effects of calcium carbonate nano-particles on the properties of PVDF/nonwoven fabric flat-sheet composite membranes for direct contact membrane distillation[J]. *Desalination*, 2014, 347: 25–33.
- [13] XU Liqiang, CUI Qiufang, TU Te, et al. Waste heat recovery from the stripped gas in carbon capture process by membrane technology: Hydrophobic and hydrophilic organic membrane cases[J]. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 2020, 10(2): 421–435.
- [14] SOBRINO M, CONCEPCIÓN E I, GÓMEZ-HERNÁNDEZ Á, et al. Viscosity and density measurements of aqueous amines at high pressures: MDEA–water and MEA–water mixtures for CO₂ capture[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2016, 98: 231–241.
- [15] YAN Shuiping, CUI Qiufang, TU Te, et al. Membrane heat exchanger for novel heat recovery in carbon capture[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 577: 60–68.
- [16] EFOME J E, BAGHBAZADEH M, RANA D, et al. Effects of superhydrophobic SiO₂ nanoparticles on the performance of PVDF flat sheet membranes for vacuum membrane distillation[J]. *Desalination*, 2015, 373: 47–57.
- [17] Parker TexLoc Library[EB/OL]. [2022–05–06]. http://www.texloc.com/cl_pvd_f_properties.html.
- [18] 曹竞一, 汪朝晖, 汪效祖, 等. 导热增强型 PVDF 膜及其膜冷凝过程强化[J]. *膜科学与技术*, 2020, 40(2): 75–81.
CAO Jingyi, WANG Zhaohui, WANG Xiaozu, et al. Enhancing the thermal conductivity of poly(vinylidene fluoride) membranes[J]. *Membrane Science and Technology*, 2020, 40(2): 75–81.
- [19] HU H W, TANG G H, NIU D. Wettability modified nanoporous ceramic membrane for simultaneous residual heat and condensate recovery[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 27274.
- [20] CHEN Haiping, YANG Boran. Experiment and simulation method to investigate the flow within porous ceramic membrane[J]. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 2018, 54(3): 575–586.
- [21] LIN Chengxian, WANG Dexin, BAO Ainan. Numerical modeling and simulation of condensation heat transfer of a flue gas in a bundle of transport membrane tubes[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2013, 60: 41–50.
- [22] XIONG Yingying, TAN Houzhang, WANG Yibin, et al. Pilot-scale study on water and latent heat recovery from flue gas using fluorine plastic heat exchangers[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 161: 1416–1422.
- [23] 孟庆莹, 曹语, 黄延召, 等. 过程参数对采用多孔陶瓷超滤膜回收烟气中余热和水性能的影响[J]. *化工学报*, 2018, 69(6): 2519–2525.
MENG Qingying, CAO Yu, HUANG Yanzhao, et al. Effects of process parameters on water and waste heat recovery from flue gas using ceramic ultrafiltration membranes[J]. *CIESC Journal*, 2018, 69(6): 2519–2525.