

多孔陶瓷外膜孔径对烟气水热回收性能的影响

曹钦丰¹, 孟庆莹¹, 季超¹, 牛淑锋², 李丽², 漆虹^{1*}

(1. 南京工业大学膜科学技术研究所, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009;
2. 翊翌陶瓷膜研究院, 南京翊翌陶瓷纳滤膜有限公司, 南京 210009)

摘要: 采用不同平均孔径(5、10、20、50 nm)的管式陶瓷外膜, 以模拟烟气进行膜冷凝实验. 考察并分析了进气流量和温度及膜平均孔径对冷凝过程中水、热回收性能的影响. 结果表明, 在相同工况下, 陶瓷外膜冷凝过程中的水、热回收性能按照膜平均孔径的大小排序如下: 5 nm < 10 nm ≈ 50 nm < 20 nm. 其中, 平均孔径为 20 nm 的管式陶瓷外膜的水、热回收性能最优, 其最大过程水通量和水回收率分别为 21.5 kg/(m²·h) 和 66.0%, 最大热通量和热回收率分别为 47.2 MJ/(m²·h) 和 41.2%.

关键词: 陶瓷膜; 平均孔径; 烟气脱湿; 膜冷凝

中图分类号: TQ174.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2021)04-0102-08

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2021.04.013

据统计,我国工业用水(1 261.6 亿 m³)约占总用水量的 21%^[1],且存在大量的水资源浪费.以火力发电厂^[2]为例,其普遍使用的化石燃料和湿法脱硫工艺产生含有低温余热的水蒸气,排放至大气中浪费了大量的水、热资源.如能将其中的水和余热回收再利用,则可以降低工厂用电成本和缓解水资源短缺问题.相较于目前工业上常用的金属换热器冷凝法^[3-5]回收烟气中的水和余热,膜冷凝法作为一种新型的冷凝换热技术,凭借其选择性高、热稳定性好及设备占地面积小等特点,在烟气水、热回收领域有广阔的应用前景.

由于有机膜^[6-8]具有生产成本低和装填密度大等优点,将其用于膜冷凝过程的研究较多.但因其不耐酸碱、机械强度差等原因,导致研究始终停留在实验室阶段.近些年,陶瓷膜凭借其优异的抗污染性、较宽的 pH 适用范围和机械强度高优点,引起众

多学者的关注.美国燃气技术研究院^[9-11]首先提出 TMC(Transport Membrane Condenser)的概念,将陶瓷膜用于回收工业锅炉烟气中的水分和余热.该技术可节省 20% 的锅炉用水和减少 19% 的温室气体排放.近期,学者们的研究重点集中在探究膜冷凝器的运行机理以及提升膜冷凝器的性能. Tu 等^[12]对比了冷凝器分别装填钢管和管式陶瓷膜两种材料的冷凝回收性能,结果表明,膜冷凝器的冷凝回收性能是钢管冷凝器的 4~7 倍.这是由于在陶瓷膜冷凝器中,冷凝和渗透过程同时进行,材料表面的冷凝液膜被消除,从而大大提高了冷凝过程中的传质传热效率. Hu 等^[13]研究了膜材料的润湿性对冷凝回收性能的影响,结果表明,经过亲水改性后的陶瓷膜过程水通量比改性前高 17%~69%,而经过疏水改性后的陶瓷膜过程水通量比改性前低 70%.因此,提高膜材料的亲水性可有效提高膜冷凝器的水回收性能.

收稿日期: 2021-01-04; 修改稿收到日期: 2021-03-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(21490581); 中国石油化工股份有限公司资助项目(317008-6)

第一作者简介: 曹钦丰(1995-),男,江苏镇江人,硕士生,主要从事陶瓷膜的制备及烟气中水、热回收研究. * 通讯作者, E-mail: hqi@njtech.edu.cn

引用本文: 曹钦丰,孟庆莹,季超,等.多孔陶瓷外膜孔径对烟气水热回收性能的影响[J].膜科学与技术,2021,41(4): 102-109.

Citation: Cao Q F, Meng Q Y, Ji C, et al. Effect of pore size of outer-coated ceramic membranes on water and heat recovery performance in flue gas[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2021, 41(4): 102-109.

Yue等^[14]对陶瓷膜冷凝器用于回收烟气中水和余热的研究表明,单通道陶瓷膜的水回收性能优于19通道陶瓷膜,其水回收率可达54%~64%。孟庆莹等^[15]的研究结果表明,相较于陶瓷内膜,陶瓷外膜在冷凝过程中具有更高的过程水通量,而陶瓷内膜则表现出更高的热通量。曹语等^[16]考察了二(或三)级膜冷凝器对烟气回收性能的影响,结果表明,采用每级排布平均孔径50 nm陶瓷膜的方式时,可达到最佳的水、热回收效果,总传热系数最高可达415 W/(m²·°C)。

除膜材料、润湿性和膜排布方式外,膜平均孔径也会影响陶瓷膜的冷凝回收性能。根据Kelvin方程^[17],当膜平均孔径在介孔范围(2~50 nm)时,膜孔内蒸气压小于膜表面蒸气压,此时陶瓷膜会发生毛细冷凝现象。Wang等^[18]的研究表明,在毛细冷凝机理下,水蒸气的输送通量比Knudsen扩散机理下增加了5倍以上。Yan等^[19]研究了平均孔径为4和10 nm的管式陶瓷膜的水回收性能,发现平均孔径为4 nm的陶瓷膜水回收性能优于平均孔径为10 nm的陶瓷膜。Yang等^[20]对比了平均孔径分别为10和50 nm陶瓷膜的冷凝过程,发现平均孔径为10 nm陶瓷膜的水回收性能优于平均孔径为50 nm的陶瓷膜。上述结论和Kevin方程相符,即小孔径的陶瓷膜更易发生毛细冷凝现象,从而获得更优异的水回收性能。然而,Kim等^[21]对比了平均孔径为20和100 nm陶瓷膜的冷凝过程却发现,膜平均孔径对过程水通量影响不大。这可能是由于大孔径的陶瓷膜具有较高的孔内传输性能,从而影响陶瓷膜的水回收性能。可见,水在膜冷凝器内的传递机理及分离性能与分离层(膜)孔径息息相关。因此,系统研究不同孔径陶瓷外膜冷凝过程中的水热回收性能,对探究陶瓷膜在此过程中的传质传热机理,进而提高膜冷凝过程的效率具有重要意义。

本文选用4种平均孔径(5、10、20、50 nm)的单通道管式陶瓷外膜,采用自制的陶瓷膜冷凝装置,系统考察4种管式陶瓷外膜冷凝过程中的水、热回收性能,并研究进气流量和进气温度对陶瓷膜冷凝过程中的水、热通量和水、热回收率的影响,为陶瓷膜冷凝技术实现工业应用提供基础数据与理论支持。

1 实验部分

1.1 材料

平均孔径分别为5、10、20和50 nm的管式陶

瓷外膜由南京翊翌陶瓷纳滤膜有限公司提供,规格参数见表1。本文选用的陶瓷膜属于非对称膜,由分离层、过渡层和支撑层组成,其中分离层位于管式陶瓷膜外表面。

表1 管式陶瓷外膜的规格参数

参数	数值
平均孔径/nm	5、10、20、50
内径/外径/mm	8/12.5
支撑体孔隙率/%	33
有效膜长度/mm	90
有效膜面积/m ²	0.003 5

1.2 实验装置及流程

本文采用自制的陶瓷膜冷凝回收装置(图1)在水蒸气-空气模拟体系下进行水、热回收实验,该装置由模拟烟气发生装置、膜冷凝组件和冷却循环3部分组成。表2是实验过程中参数的取值范围。

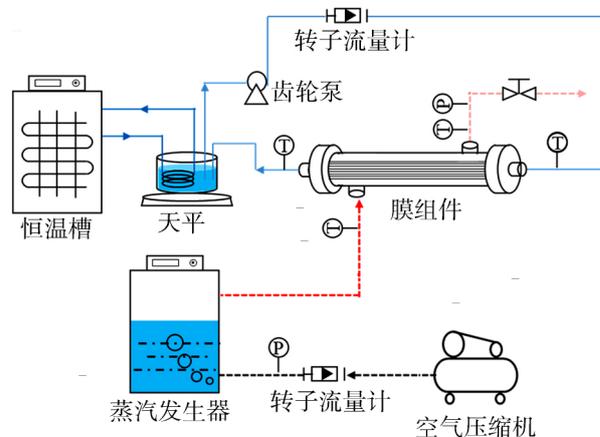


图1 装置流程图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

表2 实验过程参数的取值范围

Table 2 The value range of process parameters adjusted in the experiments

参数	取值范围
进气流量/(L·min ⁻¹)	12~30
进气温度/°C	55~70
冷却水流量/(L·h ⁻¹)	15
冷却水温度/°C	25
跨膜压差/MPa	0.02

实验流程如下:空气压缩机向蒸汽发生器传输空气产生模拟烟气,模拟烟气经转子流量计进入膜组件壳程,其流量和进口温度分别通过转子流量计和蒸汽发生器的功率进行控制。在膜组件的气体进、

出口和冷却水进、出口安装温度传感器,分别用于检测模拟烟气和冷却循环水经过膜组件前、后的温度。冷却循环水经过流量计进入膜组件的管程,模拟烟气和冷却水在陶瓷膜管的两侧逆向流动。实验过程中,通过调节恒温水槽的温度和气侧压力维持冷却水入口温度和跨膜压差恒定。储水槽用于回收冷却循环水,并将其置于电子天平上以检测冷却循环水的质量变化。为了减少实验过程中的热量损失,装置的所有部分均采用保温棉进行隔热处理。实验开始后,待烟气和冷却水的进、出口温度稳定后开始记录数据,每隔 5 min 记录 1 次,持续记录 30 min。取 7 组实验数据的平均值,以降低环境影响及系统波动带来的实验误差。

管式陶瓷外膜的纯水渗透率采用实验室自制的管式膜错流过滤装置测定。

1.3 计算方法

本文将过程水、热通量和水、热回收率作为陶瓷膜冷凝器性能的评价指标。

过程水通量和热通量分别由式(1)和式(2)计算:

$$J = \frac{\Delta M}{A_o \cdot \Delta t} \quad (1)$$

$$q_w = \frac{C \rho_l V_l \Delta T + C T_o W_t}{A_o} \quad (2)$$

式中: J 为过程水通量, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; Δt 为时间, h ; ΔM 为 Δt 时间内装置回收冷凝水的质量, kg ; A_o 为陶瓷膜有效外表面积, m^2 ; q_w 为热通量, $\text{MJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; C 为水的比热容, $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$; ρ_l 为冷却水密度, kg/m^3 ; V_l 为冷却水体积流量, L/h ; ΔT 为冷却水进出口的温度变化值, $^\circ\text{C}$; T_o 为冷却水出口温度, $^\circ\text{C}$; W_t 为冷凝回收水质量流量, kg/h 。

水回收率和热回收率分别由式(3)和式(4)计算:

$$\gamma = \frac{\Delta M}{\rho_h V_h r_{\text{mix}} \Delta t} \times 100\% \quad (3)$$

$$\eta = \frac{q_w A_o}{H \rho_h V_h} \times 100\% \quad (4)$$

式中: γ 为水回收率, $\%$; ρ_h 为空气密度, kg/m^3 ; V_h 为常压下进入膜组件的空气流量, L/min ; r_{mix} 为水蒸气和空气体系下的混合比, kg/kg , 可通过混合体系下的温度、压力、相对湿度查阅 Humidity Calculator Software (version 5.0, Vaisala, Finland) 得到; η 是热回收率, $\%$; H 是水蒸气—空气体系的入

口焓值, kJ/kg , 同样通过查阅 Humidity Calculator Software 得到。

管式陶瓷外膜的纯水渗透系数 Q 按照式(5)计算:

$$Q = \frac{V}{A t \cdot \Delta p} \quad (5)$$

式中: Q 为纯水渗透系数, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$; V 为水透过总量, L ; A 为有效膜面积, m^2 ; t 为过滤时间, s ; Δp 为操作压力, MPa 。

陶瓷膜阻力可通过 Darcy 定律, 即式(6)计算:

$$R_m = \frac{\Delta p}{\mu J} = \frac{1}{\mu Q} \quad (6)$$

式中: R_m 为膜阻力, m^{-1} ; μ 为水的动力黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

膜孔径和毛细冷凝压力之间的关系可由 Kelvin 方程, 即式(7)计算:

$$\ln \frac{p_t}{p_0} = -2 \frac{M \cos \theta}{\rho R T r} \quad (7)$$

式中: p_t 是毛细冷凝压力, Pa ; p_0 是水的饱和蒸气压, Pa ; M 是水摩尔质量, kg/mol ; θ 是接触角, $^\circ$; ρ 是水的密度, kg/m^3 ; R 是气体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 是环境温度, $^\circ\text{C}$; r 是膜孔径, m 。

2 结果与讨论

2.1 膜孔径对陶瓷外膜水回收性能的影响

图 2 是在进气温度 65°C 、冷却水流量 $15 \text{ L}/\text{h}$ 、冷却水温度 25°C 、跨膜压差 0.02 MPa 的实验工况下, 不同平均孔径的陶瓷外膜冷凝过程中的水通量和水回收率随进气流量的变化。如图 2(a) 所示, 4 种陶瓷外膜冷凝过程中的水通量均随进气流量的增加而增加。这是因为, 在未达到该陶瓷膜冷凝器的最大处理量前, 随着进气流量的增大, 单位时间内会有更多的烟气与陶瓷膜管壁接触, 其过程水通量随之不断增大。当进气流量即将超过陶瓷膜冷凝器的最大冷凝能力时, 陶瓷膜的过程水通量达到峰值^[22]。值得注意的是, 平均孔径为 5 和 10 nm 陶瓷外膜的过程水通量随着进气流量的增加增幅不断降低, 尤其是平均孔径为 5 nm 的陶瓷外膜, 在进气流量达到 $18 \text{ L}/\text{min}$ 后, 其过程水通量增幅平缓。这可能是因为陶瓷膜孔内传输速率存在上限, 当进气流量增加时, 小孔径的陶瓷膜较易达到上限, 导致过程水通量增幅不断降低。如图 2(b) 所示, 4 种陶瓷外膜冷凝过程中的水回收率均随进气流量的增加而减小。当进气流量从 $12 \text{ L}/\text{min}$ 增加到 $30 \text{ L}/\text{min}$ 时, 4 种陶瓷外膜的水回收率依次从

46.4%、58.9%、66.0%、64.3% 降至 21.6%、28.4%、32.5%、31.1%，平均下降幅度约为 52%。这是因为随着进气流量的增加，烟气在陶瓷

膜冷凝器中的停留时间减少，烟气尚未和膜表面充分接触即被气相主体携带出陶瓷膜冷凝器，从而导致陶瓷膜的水回收率降低。

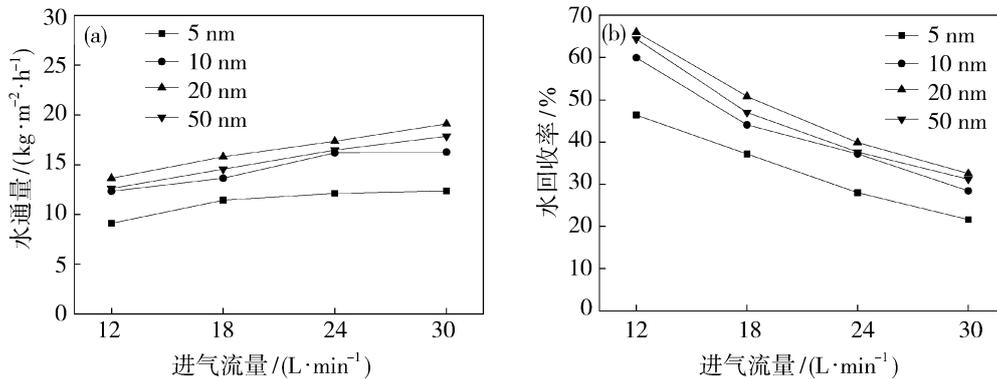


图2 进气流量对不同平均孔径陶瓷外膜冷凝过程中水通量(a)和水回收率(b)的影响

Fig. 2 Effect of air flow rate on water flux (a) and water recovery (b) across ceramic outer-coated membranes with different average pore sizes

图3是在进气流量 24 L/min、冷却水温度 25 °C、冷却水流量 15 L/h、跨膜压差 0.02 MPa 的实验工况下，不同平均孔径的陶瓷外膜冷凝过程中的水通量和回收率随进气温度的变化。如图 3(a) 所示，4 种陶瓷外膜冷凝过程中的水通量均随进气温度的升高而增加。当进气温度从 55 °C 增加到 70 °C 时，4 种陶瓷外膜的过程水通量依次从 7.8、9.6、10.8、10.5 kg/(m²·h) 增加到 12.1、17.7、21.5、19.7 kg/(m²·h)。这是由于在冷却水温度不变的情况下，随着进气侧温度升高，陶瓷膜两侧的温差驱动力增大。同时，当进气维持在饱和状态时，进气温度的升高导致了烟气中的水蒸气分压^[23] 提高和烟气含湿量提高，进而使冷凝过程推动力增大。如

图 3(b) 所示，4 种陶瓷外膜冷凝过程中的水回收率均随进气温度的升高而略有降低。当进气温度增至 70 °C 时，平均孔径为 5 nm 的陶瓷外膜水回收率下降幅度最大，为 26.9%。原因是进气温度的升高造成烟气中含湿量急剧增加，特别是小孔径的陶瓷膜冷凝器不能及时将烟气中的水蒸气完全捕集，从而导致水回收率下降。

表 3 是本文实验结果与文献中报道的膜冷凝器过程水通量的比较。从表中可以看出：(1) 多孔膜冷凝器的过程水通量远高于致密膜冷凝器；(2) 本文采用平均孔径为 20 nm 的陶瓷膜用于膜冷凝的最优水通量为 21.5 kg/(m²·h)，明显高于文献报道的水通量数据；(3) 从文献^[27-28] 和本文实验结果

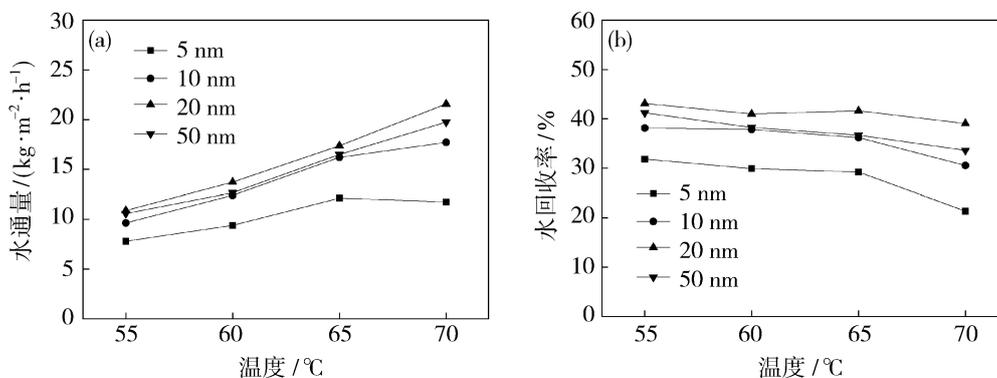


图3 进气温度对不同平均孔径陶瓷外膜冷凝过程中水通量(a)和水回收率(b)的影响

Fig. 3 Effect of inlet gas temperature on water flux (a) and water recovery (b) across ceramic outer-coated membranes with different average pore sizes

表 3 不同膜冷凝器的过程水通量性能对比

Table 3 Comparison of water flux using different membrane condensers

膜材料	膜平均孔径	模式	应用领域	最优水通量/(kg·m ⁻² ·h ⁻¹)	文献
sPEEK	致密	气体扩散,真空	烟气脱湿	1	[24]
PEBAX	致密	气体扩散,空冷	CH ₄ 脱湿	0.03	[25]
PVDF	200 nm	气体扩散,空冷	N ₂ 脱湿	0.3	[26]
陶瓷	0.4 nm	TMC,水冷	烟气脱湿	7	[27]
陶瓷	1 μm	TMC,水冷	烟气脱湿	12	[28]
陶瓷	20 nm	TMC,水冷	烟气脱湿	21.5	本文

可以看出,膜冷凝器的过程水通量随膜平均孔径的增大而提高,但当膜平均孔径增大到 200 nm(文献[26])时,过程水通量反而会下降。

上述研究表明,不同平均孔径陶瓷外膜的过程水通量和水回收率随过程参数的变化相似,且从图 2 和图 3 中可以明显发现,不同实验工况下,4 种陶瓷外膜冷凝过程中的水通量和水回收率按照膜平均孔径的大小排序如下:5 nm < 10 nm ≈ 50 nm < 20 nm. 其中,平均孔径为 20 nm 的陶瓷外膜具有较优的过程水通量和水回收率. 以进气流量 12 L/min 为例,平均孔径为 20 nm 陶瓷外膜的过程水通量比平均孔径为 5 nm 陶瓷外膜提升了 49.7%,而水回收率则提升了 42.2%. 这是因为水蒸气在陶瓷膜中的传递速率是由毛细冷凝速率和孔内传输速率共同控制的,膜孔径的不同会影响毛细冷凝和冷凝液膜内传输的速率大小. 表 4 列出了不同平均孔径膜对应的毛细冷凝压力. 由表 4 可知,当平均孔径为 5 nm 时,水蒸气发生毛细冷凝需要的压力仅为 2.11 × 10⁴ Pa,而当平均孔径增大至 50 nm 时,毛细冷凝压力则增至 2.45 × 10⁴ Pa,即平均孔径越小,毛细冷凝压力越小. 这主要是由于膜孔径越小,水分子间的范德华力越大,从而多分子层吸附更易转向毛细冷凝过程. 因此,水蒸气将以较快的速度在孔径较小的陶瓷膜中冷凝^[29-30].

表 4 不同平均孔径的膜对应的毛细冷凝压力

Table 4 Capillary condensation pressure of membranes with different average pore sizes

膜平均孔径 / nm	5	10	20	50
毛细冷凝压力/(×10 ⁴ Pa)	2.11	2.30	2.40	2.45

表 5 是不同平均孔径陶瓷外膜的纯水渗透性能和膜阻力. 由表 5 可知,平均孔径为 5 nm 的陶瓷外膜纯水渗透系数为 341 L/(m²·h·MPa),膜阻力为 9.17 × 10¹¹ m⁻¹;而平均孔径为 50 nm 陶瓷外膜的纯水渗透系数为 5 530 L/(m²·h·MPa),膜阻

力仅为 0.565 × 10¹¹ m⁻¹. 即陶瓷膜的纯水渗透率随孔径的增大而增加,而膜阻力则随孔径的增大而减小. 这说明水在平均孔径为 5 nm 陶瓷外膜中的传输速率最慢. 由上述对毛细冷凝压力、纯水渗透率以及膜阻力和孔径的关系分析可知,尽管水蒸气在平均孔径为 5 nm 陶瓷外膜中的冷凝速率最快,但是冷凝液(水)在该膜中的传输速率最慢. 此外,平均孔径为 20 nm 陶瓷外膜冷凝过程中的水通量和水回收率最高,分别为 21.5 kg/(m²·h)和 66.0%.

表 5 不同平均孔径陶瓷外膜的纯水渗透系数和膜阻力

Table 5 Pure water permeability and resistance of ceramic membranes with different average pore sizes

膜平均孔径/nm	5	10	20	50
纯水渗透系数/(L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·MPa ⁻¹)	341	374	1 360	5 530
膜阻力/(×10 ¹¹ m ⁻¹)	9.17	8.33	2.30	0.565

2.2 膜孔径对陶瓷外膜热回收性能的影响

图 4 是在进气温度 65 °C、冷却水流量 15 L/h、冷却水温度 25 °C、跨膜压差 0.02 MPa 的实验工况下,不同平均孔径的陶瓷外膜冷凝过程中的热通量和热回收率随进气流量的变化. 如图 4(a)所示,4 种陶瓷外膜冷凝过程中的热通量均随进气流量的增加而增加. 当进气流量从 12 L/min 增加到 30 L/min 时,4 种陶瓷膜的热通量依次从 20.8、21.4、25.7、22.6 MJ/(m²·h)增加到 35.4、37.7、43.6、40.0 MJ/(m²·h). 这是因为在陶瓷膜冷凝器壳层环隙面积一定的情况下,进气流量的增加意味着烟气的线速度增加. 这将减薄膜表面不凝气边界层,进而提高气侧湍流度^[31],使得对流冷凝过程更加剧烈,最终导致过程的热通量提高. 如图 4(b)所示,4 种陶瓷外膜冷凝过程中的热回收率均随进气流量的增加而降低. 这是因为进气流量的增加会使大量水蒸气未能与低温膜表面充分接触,就被气相主体携带至冷凝器出口,大大降低了换热和冷凝效率,导致热回收

率降低。

图5是在进气流量24 L/min、冷却水温度25℃、冷却水流量15 L/h、跨膜压差0.02 MPa的实验工况下,不同平均孔径的陶瓷外膜冷凝过程中的热通量和热回收率随进气温度的变化。如图5(a)所示,4种陶瓷外膜冷凝过程中的热通量均随进气温度的升高而增加。这是因为,热通量的主要来源是水

蒸气在发生相变时释放的潜热。进气温度的升高导致了水蒸气相变量的增加,这意味着冷凝潜热的释放量增大,进而导致热通量的增大。如图5(b)所示,4种陶瓷外膜冷凝过程中的热回收率均随进气温度的升高略有上升。原因是随着进气温度的提高,冷热流体的温差加大,使得传热推动力增大,进而提高了热回收率。

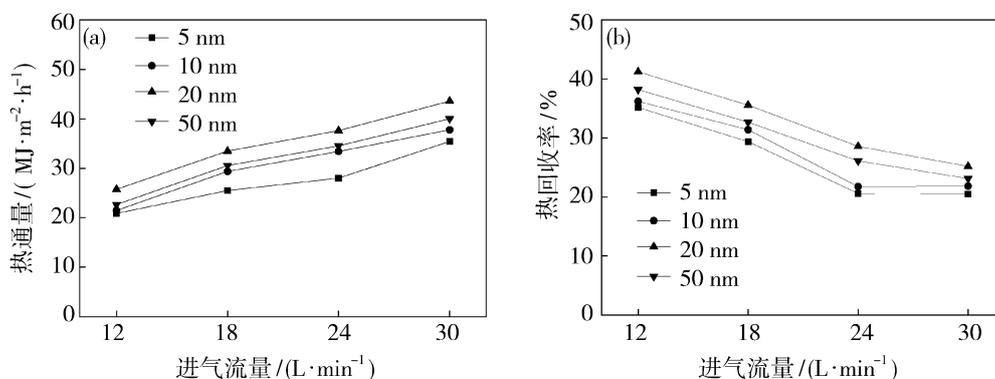


图4 进气流量对不同平均孔径陶瓷外膜冷凝过程中热通量(a)和热回收率(b)的影响

Fig. 4 Effect of air flow rate on heat flux (a) and heat recovery (b) across ceramic outer-coated membranes with different average pore sizes

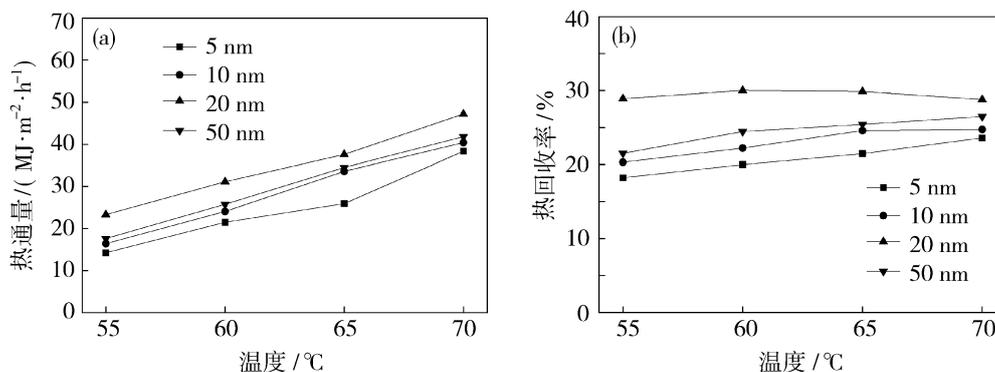


图5 进气温度对不同平均孔径陶瓷外膜冷凝过程中热通量(a)和热回收率(b)的影响

Fig. 5 Effect of inlet gas temperature on heat flux (a) and heat recovery (b) across ceramic outer-coated membranes with different average pore sizes

此外,从图4和图5中可以明显发现,4种陶瓷外膜冷凝过程中的热通量和热回收率按照膜平均孔径的大小排序如下:5 nm<10 nm≈50 nm<20 nm,且与水回收性能的顺序基本相同。这主要是因为,在膜冷凝器中,传热过程与冷凝传质过程密切相关。水蒸气冷凝相变释放出大量潜热,热量放出越多,则膜两侧传热推动力越大,更有利于热量从热流体侧传递至冷流体侧。因此膜冷凝器的水蒸气捕集效果越好,其回收的热量越高。此外,膜孔径不同,会导致冷凝以及孔内传输的水蒸气量存在较大差异,进而影

响蒸汽冷凝释放的热量。综上所述,平均孔径为20 nm陶瓷外膜冷凝过程中的热通量和热回收率最高,分别为47.2 MJ/(m²·h)和41.2%。

3 结论

本文采用平均孔径分别为5、10、20和50 nm的管式陶瓷外膜在水蒸气—空气构成的模拟烟气中开展膜冷凝实验。考察了进气流量、进气温度以及膜平均孔径对膜冷凝过程中的水、热通量和水、热回收率的影响,得到以下结论:

1) 陶瓷外膜冷凝过程中的水通量和热通量均随着进气流量及进气温度的提高而增加;其水回收率随进气流量和进气温度的提高而减小;热回收率随进气流量的提高而减小,随进气温度的升高而略有上升。

2) 相同工况下,4 种陶瓷外膜冷凝过程中水、热回收性能按照膜平均孔径的大小排序如下:5 nm < 10 nm ≈ 50 nm < 20 nm。

3) 在本文实验工况下,平均孔径为 20 nm 的陶瓷外膜冷凝过程中水、热回收性能最优,其最大过程水通量和水回收率分别为 21.5 kg/(m² · h) 和 66.0%,其最大热通量和热回收率分别为 47.2 MJ/(m² · h) 和 41.2%。

参考文献:

- [1] 2018 中国水资源公报[EB/OL]. http://www.mwr.gov.cn/sj/tjgb/szygb/201907/t20190712_1349118.html.
- [2] Shi W, Lin C, Chen W, *et al.* Environmental effect of current desulfurization technology on fly dust emission in China[J]. *Renew Sust Energy Rev*, 2017, 72: 1–9.
- [3] 赵钦新, 苟远波. 凝结换热与冷凝式锅炉原理及应用(续完)[J]. *工业锅炉*, 2013(2): 1–7.
- [4] 汪 洋. 燃煤电站锅炉烟气余热与水分联合回收技术展望与分析[J]. *发电与空调*, 2012, 33(2): 26–28.
- [5] Levy E, Bilirgen H, Jeong K, *et al.* Recovery of water from boiler flue gas[R]. United States: Gas Technol Institute, 2008.
- [6] Drioli E, Santoro S, Simone G *et al.* ECTFE membrane preparation for recovery of humidified gas streams using membrane condenser[J]. *React Funct Polym*, 2014, 79: 1–7.
- [7] Macedonio F, Mirko F, Barbieri G, *et al.* Recovery of water and contaminants from cooling tower plume[J]. *Environ Eng Res*, 2020, 25(2): 222–229.
- [8] Bruntti A, Macedonio F, Barbieri G, *et al.* Membrane condenser as emerging technology for water recovery and gas pretreatment: Current status and perspectives [J]. *BMC Chem Eng*, 2019(1): 1–15.
- [9] Bao A, Wang D X, Lin C X, *et al.* Nanoporous membrane tube condensing heat transfer enhancement study [J]. *Int J Heat Mass Transf*, 2015, 84: 456–462.
- [10] Soleimanikutanaei S, Lin C X, Wang D X. Modeling and simulation of cross-flow transport membrane condenser heat exchangers[J]. *Int Commun Heat Mass Transf*, 2018, 95: 92–97.
- [11] Soleimanikutanaei S, Lin C X, Wang D X. Numerical modeling and analysis of transport membrane condensers for waste heat and water recovery from flue gas [J]. *Int J Therm Sci*, 2019, 136: 96–106.
- [12] Tu T, Cui Q F, Liang F H, *et al.* Water recovery from stripping gas overhead CO₂ desorber through air cooling enhanced by transport membrane condensation [J]. *Sep Purif Technol*, 2019, 215: 625–633.
- [13] Hu H W, Tang G H, Niu D, *et al.* Wettability modified nanoporous ceramic membrane for simultaneous residual heat and condensate recovery[J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 27274.
- [14] Yue M, Zhao S F, Feron P H M, *et al.* Multichannel tubular ceramic membrane for water and heat recovery from waste gas streams[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55(9): 2615–2622.
- [15] 孟庆莹, 曹 语, 漆 虹, 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.
- [16] 曹 语, 季 超, 漆 虹, 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.
- [17] Deinert M R, Parlange J Y. Effect of pore structure on capillary condensation in a porous medium[J]. *Phys Rev E*, 2009, 79: 021202.
- [18] Wang D X, Bao A, Kunc W, *et al.* Coal power plant flue gas waste heat and water recovery[J]. *Appl Energy*, 2012, 91: 341–348.
- [19] Yan S P, Cui Q F, Xu L Q, *et al.* Reducing CO₂ regeneration heat requirement through waste heat recovery from hot stripping gas using nanoporous ceramic membrane [J]. *Int J Greenhouse Gas Control*, 2019, 82: 269–280.
- [20] Yang B, Chen H P, Ye C, *et al.* Experimental study on differences of heat and mass flux between 10- and 50-nm pore-sized nano-porous ceramic membranes[J]. *J Australian Ceram Soc*, 2019, 55(2): 343–354.
- [21] Kim J F, Park A, Kim S, *et al.* Harnessing clean water from power plant emissions using membrane condenser technology[J]. *ACS Sus Chem Eng*, 2018, 5: 6425–6433.
- [22] Chen H P, Zhou Y N, Su X, *et al.* Experimental study of water recovery from flue gas using hollow micro-nano porous ceramic composite membranes[J]. *J Ind Eng Chem*, 2018, 57: 349–355.

- [23] Che D F, Da Y D, Zhuang Z N, *et al.* Heat and mass transfer characteristics of simulated high moisture flue gases[J]. *Heat Mass Transf*, 2005, 41(3): 250—256.
- [24] Sijbesma H, Nymeijer K, Heijboer R, *et al.* Flue gas dehydration using polymer membranes[J]. *J Membr Sci*, 2008, 313(1): 263—276.
- [25] Lin H, Thompson S M, Serbanescu-Martin A, *et al.* Dehydration of natural gas using membranes. Part I: Composite membranes[J]. *J Membr Sci*, 2012, 413: 70—81.
- [26] Cao J Y, Pan J, Cui Z L, *et al.* Improving efficiency of PVDF membranes for recovering water from humidified gas streams through membrane condenser [J]. *Chem Eng Sci*, 2019, 210: 115234.
- [27] Li Z H, Zhang H, Chen H P, *et al.* Water vapor capture using microporous ceramic membrane[J]. *Desalination*, 2020, 482: 114405.
- [28] Chen C, Liang D H, Zhang Y T, *et al.* Pilot-scale study on flue gas moisture recovery in a coal-fired power plant[J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 254: 117254.
- [29] Zolfaghari A, Dehghanpour H, Holyk J. Water sorption behaviour of gas shales: I. Role of clays[J]. *Int J Coal Geology*, 2017, 179: 130—138.
- [30] Zolfaghari A, Dehghanpour H, Xu M. Water sorption behaviour of gas shales: II. Pore size distribution[J]. *Int J Coal Geology*, 2017, 179: 187—195.
- [31] Zou D, Ke X, Qiu M, *et al.* Design and fabrication of whisker hybrid ceramic membranes with narrow pore size distribution and high permeability via co-sintering process[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(17): 21159—21169.

Effect of pore size of outer-coated ceramic membranes on water and heat recovery performance in flue gas

CAO Qinfeng¹, MENG Qingying¹, JI Chao¹,
NIU Shufeng², LI Li², QI Hong¹

(1. Membrane Science and Technology Research Center, State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China;

2. Hongyi Ceramic Membranes Research Institute, Nanjing Hongyi Ceramic Nanofiltration Membranes Co., Ltd., Nanjing 210009, China)

Abstract: The tubular outer-coated ceramic membrane with average pore size of 5, 10, 20 and 50 nm were used to test the performance of ceramic membrane condensers by using simulated flue gas. Effects of air flow rate, inlet gas temperature and average pore sizes of membrane on water and heat recovery performance during membrane condensation were investigated. Results showed that water and heat recovery performance of ceramic membranes followed the tendency of $5\text{ nm} < 10\text{ nm} \approx 50\text{ nm} < 20\text{ nm}$. In this work, ceramic membranes with the average pore size of 20 nm exhibited the optimized water and heat recovery as follow: water flux and water recovery were $21.5\text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ and 66.0% , respectively; heat flux and heat recovery were $47.2\text{ MJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ and 41.2% , respectively.

Key words: ceramic membranes; pore size; flue gas dehumidification; membrane condensation

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告