

膜接触器分离混合气中二氧化碳的研究

朱宝库, 陈炜, 王建黎, 徐又一, 徐志康(浙江大学高分子科学研究所, 杭州 310027)

摘要:研究了聚丙烯纤维微孔膜(HFPPM)膜接触器分离 CO_2/N_2 混合气中 CO_2 技术,考察了吸收剂的种类、HFPPM的透气率和流程等因素对 CO_2 分离效率的影响.结果表明,液相中传质在分离过程中占主导作用;3种吸收剂的性能依次为单乙醇胺(MEA) > NaOH > 二乙醇胺(DEA).以浓度 $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、流速 $40 \sim 160 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 的 MEA 水溶液处理浓度 20%、流速 $0.5 \sim 1.0 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 的 CO_2/N_2 混合气时, CO_2 的脱除率为 95% ~ 99.5%, CO_2 的传质系数为 $4.5 \sim 6.8 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$;透气率大的膜组件传质系数大,腔流程中 CO_2 的脱除率比壳流程高 30% 以上.

关键词: CO_2 脱除率; CO_2 传质系数;聚丙烯中空纤维膜;膜接触器

中图分类号: TQ028.8, X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)05-05-0034

Separation of Carbon Dioxide from Gas Mixture by Membrane Contactor

Zhu Baoku, Chen Wei, Wang Jianli, Xu Youyi, Xu Zhikang (Institute of Polymer Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China E-mail: zubk@zju.edu.cn)

Abstract: In this paper, membrane contactor made of hydrophobic hollow fiber polypropylene porous membrane (HFPPM) was used for separating carbon dioxide (CO_2) from CO_2/N_2 mixtures. The effects of absorbents, concentration and flow rate of feeding gas and absorbent solution, lumen/shell side processes and gas permeability of HFPPM (P) on the CO_2 absorption efficiency were investigated. It was found that the absorption efficiency of three absorbents ranged in order of ethanola mine > sodium hydroxide > diethanol amine. For CO_2/N_2 mixture of $c_{\text{in}} = 20\%$ and $v_{\text{in}} = 0.5 \sim 1.0 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, and MEA solution of $c_{\text{MEA}} = 2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and $v_{\text{L}} = 40 \sim 160 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, the removal efficiencies of CO_2 (η) and the mass transport coefficients (K) was 95% ~ 99.5% and $4.5 \sim 6.8 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ respectively. K of the modules made of HFPPM with larger P was relatively larger. η in lumen process was 30% larger than that in shell process.

Keywords: carbon dioxide removal ratio; hollow fiber polypropylene membrane; membrane contactor; mass transfer coefficient of carbon dioxide

CO_2 是主要的温室效应气体,约占温室效应气体总量的 50%。近年来,除了通过控制 CO_2 的排放量减缓室温效应外,各种过程中产生 CO_2 的分离、固定和资源化也日渐引起人们的重视。分离混合气中 CO_2 的传统方法有变压吸附、低温分馏、溶液(化学)吸收、深冷等,随着膜分离技术发展出现的膜法分离 CO_2 气体技术也逐渐成为研究方向之一,相关技术有 3 种^[1]: ①致密固体膜技术,该技术特点是分离系数高、通量小;②液膜技术,特点是分离系数高而稳定性差^[2~6];③采用固体微孔膜与液体吸收或气体吹扫相结合的膜接触器技术^[7~10],该技术的特点是分离系数和通量大,膜组件复杂。本文基于膜接触器吸收反应活性气体原理^[11],以 NaOH、单乙醇胺(MEA)和二乙醇胺(DEA) 3 种

物质的水溶液为吸收剂,研究了疏水性聚丙烯中空纤维微孔膜(hydrophobic hollow fiber polypropylene porous membrane, HFPPM)膜接触器吸收 CO_2/N_2 混合气中 CO_2 的行为。

1 实验部分

1.1 原理和过程

疏水性 HFPPM 的一侧为混合气(压力小于 0.015 MPa),另一侧为吸收剂溶液(压力为 0.03 ~ 0.08 MPa),混合气中 CO_2 在浓度梯度作用下从气相侧经膜中微孔扩散到液侧被吸

基金项目:国家自然科学基金重点项目(59833120),国家 863 计划项目(2002AA529200)

作者简介:朱宝库(1967~),男,河南开封人,理学博士,主要研究方向为膜材料与膜分离技术。

收稿日期:2002-10-17;修订日期:2002-12-17

收溶解后带走;同时,由于气体中的惰性组分(如 N_2 、 CO 、 H_2 、 O_2 等)压力低不能进入液相,而膜的疏水性也阻止了液相水溶液进入气相,从而实现 CO_2 分离和固定.实验装置示意如图 1

(a)所示.实验在室温下进行(22 ~ 25 $^{\circ}C$),分别采用气体流经 HFPPM 与组件壳体之间空隙的壳流程和气体流经 HFPPM 内腔的腔流程 2 种模式(图 1 b、c,若无说明则指壳流程).

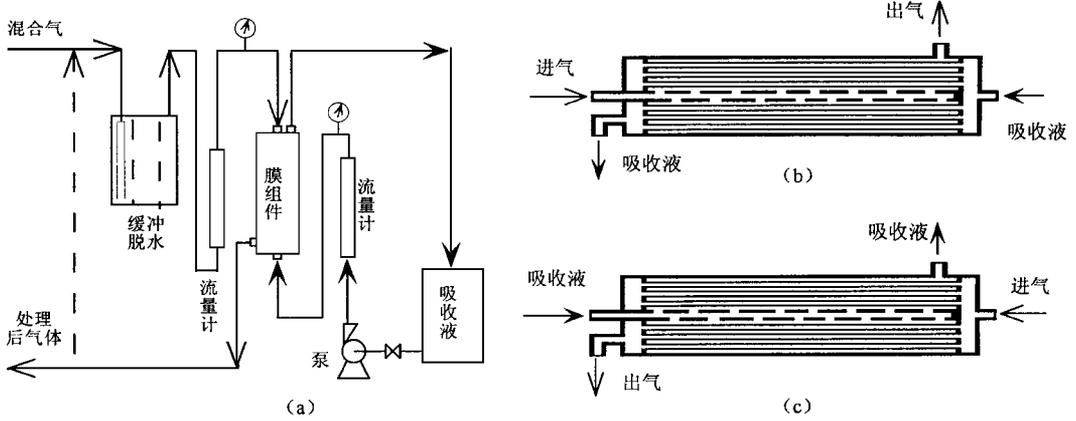


图 1 膜接触器分离 CO_2 的装置(a)壳流程 (b)和腔流程(c)

Fig.1 Schematic of membrane contactor(a), shell (b) and lumen (c) process for CO_2 separation

1.2 疏水性中空纤维微孔膜组件

HFPPM 膜组件为自制(结构见图 1 b、c),有效尺寸为 $D_{内} \times L = 60\text{ mm} \times 200\text{ mm}$,内装 HFPPM 根数(N)为 4000. HFPPM 的规格为: $D_{内} = 308\text{ }\mu\text{m}$, $D_{外} = 350\text{ }\mu\text{m}$,装填膜面积 0.8 m^2 ;膜的透气率分别为 3.5×10^{-2} 和 $9.0 \times 10^{-2}\text{ cm}^3 \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{s})^{-1}$ (若无指明则表示前者).

1.3 CO_2 的脱除率、传质系数和传质速率计算

进气中 CO_2 浓度(c_{in})和排气中 CO_2 的浓度(c_{out})由 102G 型气相色谱仪(上海分析仪器厂)测定;进气流速(v_{in})、排气流速(v_{out})、吸收液流速(v_L)由精密流量计测定;吸收剂溶液的浓度由化学滴定法测定. CO_2 的脱除率 $\eta_{CO_2} = [(v_{in} - v_{out}) / v_{in}] \cdot 100\%$;总传质系数平均值 $K = v_g \cdot (N \cdot \pi \cdot D \cdot L)^{-1} \cdot \ln(c_{in} / c_{out})$ ^[12],其中: $v_g = (v_{in} + v_{out}) / 2$; D 、 L 和 N 分别为组件内 HFPPM 的内径、有效长度和装填根数.传质速率 $R = (v_{in} - v_{out}) / (0.0224 \cdot A)$,其中 A 为 HFPPM 面积(m^2).

2 结果与讨论

2.1 吸收剂对 CO_2 传质系数的影响

良好的吸收剂,具有较大的吸附容量、良好

的溶解度、专一的吸选择性、不易挥发、粘性小、对膜不浸润等特点^[9].研究得到 NaOH、MEA 和 DEA 3 种吸收剂水溶液不同流速下吸收 CO_2 的总传质系数比较(如图 2),传质系数由大到小的顺序依次为 $MEA > NaOH > DEA$,MEA 具有最佳的吸附效果,在较宽的气体、吸收液流速范围内,MEA 的传质系数在 $4.5 \sim 6.8 \times 10^{-4}\text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 之间.

根据活性气体透过微孔膜反应吸收的机理, CO_2 的传质系数 K 表示为: $1/K = 1/k_g + 1/k_m + 1/H \cdot k'_l$ (式中, k_g :气相传质系数; k_m :膜中传质系数; H :溶解度系数; k'_l :液相传质系数,其中 $k'_l = \beta \cdot k_l$, k_l 为无化学反应时的液相传质系数, β 为化学反应吸收导致的液相传质的增强因子)^[13,14],3 种吸收剂性能的差别原因可归纳为:① MEA 与 CO_2 反应的种类最多,反应速度最快, CO_2 的摩尔反应容量最大, β 和 k'_l 最大,相同操作条件下,MEA 溶液的吸收效果好;NaOH 吸收 CO_2 的反应种类少,反应速率小;而 MEA 的吸收容量最小.② 3 种吸收剂中,NaOH 中吸收活性离子 OH^- 的溶剂化作用最大, OH^- 离子周围的水分子阻碍了 CO_2 与 OH^- 作用的几率,不利于提高液相传质的 β 和

k_1' . ③吸收反应活性物质在吸收液中的体积分数高时有利于 CO_2 的吸收,摩尔浓度相同的 3 种吸收剂溶液,NaOH 的 OH^- 离子的体积分数最小,使得 β 和的 k_1' 较小;虽然 DEA 的体积分

数最大,但由于较大的自身体积又导致 DEA 和吸收产物扩散速度最小,吸收界面上 DEA 的浓度较低,表现为 β 和 k_1' 最小. ④ MEA 水溶液的气/液界面张力小于 NaOH 水溶液,使 MEA 溶

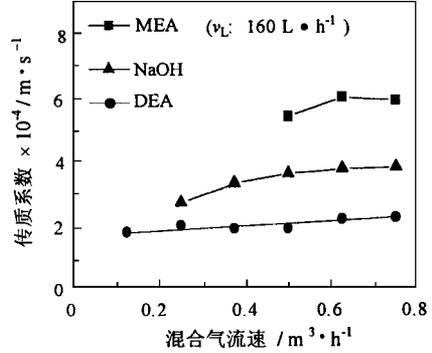
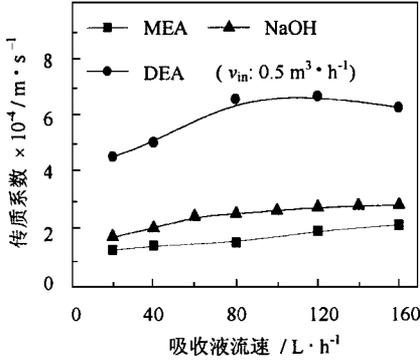


图 2 不同吸收剂吸收 CO_2 的传质系数比较

Fig. 2 Influences of absorbent and feeding gas flow rate on mass transfer coefficients of CO_2 (c_{in} : 15%, c_L : 2.5 mol · L⁻¹)

液与膜之间的空隙(边界层)厚度较小,提高了 CO_2 在气相的扩散传质速率.

2.2 混合气中 CO_2 含量和吸收剂浓度对传质系数和传质速率的影响

以 NaOH 溶液为吸收剂考察混合气中 CO_2 含量和吸收剂浓度对 CO_2 吸收行为的影响(如图 3).随着吸收剂浓度的提高, CO_2 的吸收速率和传质系数增大;随着混合气中 CO_2 浓度的提高, CO_2 的吸收速率增大而传质系数减小.根据机理,吸收 CO_2 的反应发生在气/液界面,界面层内吸收剂浓度高, CO_2 吸收反应速率快,这样又降低了界面层内 CO_2 的分压,提高气相到界

面之间的 CO_2 浓度梯度和气相中 CO_2 向界面扩散的速率,因而吸收剂浓度提高使吸收速率和传质系数增大的根本原因是液相传质系数 k_1' 增大.但是,当 $c_{\text{NaOH}} > 3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, K 和 R 增大的趋势明显趋缓,可能是因为此时吸收液粘度大,以致于影响了液相本体与界面之间吸收 CO_2 的产物和吸收剂本身的扩散速度.可以认为,除吸收的活性和吸收容量外,吸收液中吸收产物和吸收剂的扩散对 CO_2 的吸收有重要影响,简单地提高吸收剂浓度并非提高 CO_2 吸收效率的有效方法.相对地,混合气中 CO_2 浓度的提高却引起传质系数的快速减小,可能是该

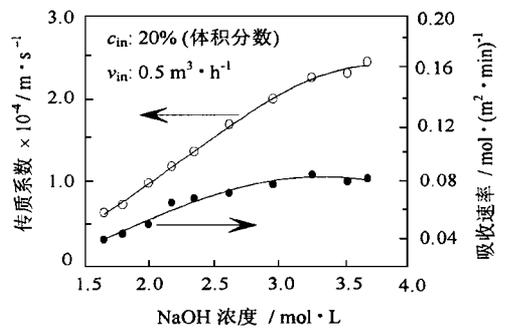
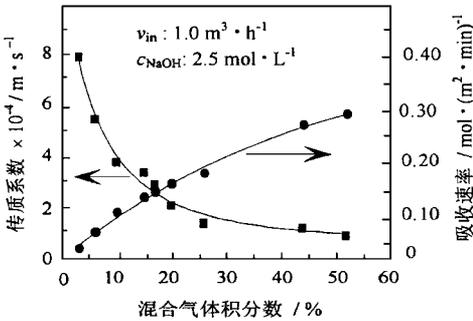
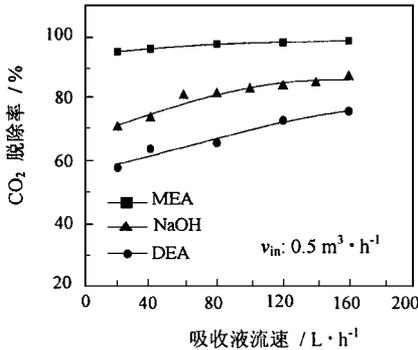


图 3 传质系数及传质速率随混合气中 CO_2 含量和吸收剂浓度的变化

Fig. 3 Influences of NaOH concentration and CO_2 concentration on mass transfer coefficient and transport rate of CO_2 (v_{NaOH} : 40 L · h⁻¹)

吸收过程较为复杂,远离理想状态引起的,但是混合气中 CO_2 浓度提高时气相中 CO_2 的扩散速率增大, CO_2 的吸收速率也增大。

2.3 混合气和吸收液流速对 CO_2 分离效率的影响



除 CO_2 的吸收速率外,混合气中 CO_2 的脱除率是表示分离效果更直观、实用的参数。研究得到不同混合气流速和吸收剂流速下 3 种吸收剂对 CO_2 的脱除率(图 4)。

可以看出, CO_2 的脱除率随吸收液流速增

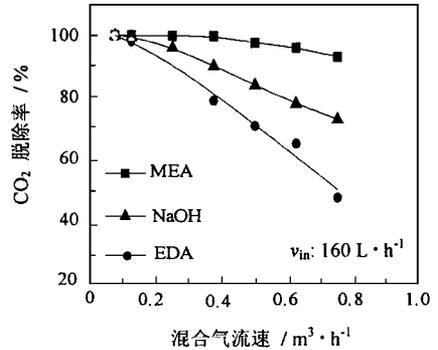


图 4 CO_2 的脱除率随吸收剂溶液流速和混合气流速的变化

Fig. 4 Dependence of CO_2 removal efficiency on the rates of absorbent solution and feeding gas ($c_L: 2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{in}: 20 \%$)

大而提高,随混合气的流速增大降低。当混合气的流速和浓度、吸收剂浓度一定时,吸收液流速的提高,湍流扰动增强,加速了界面层中吸收产物向吸收液本体的扩散和液相本体内吸收剂向界面的扩散,提高了界面层内吸收剂的浓度,减小了吸收界面层的厚度, CO_2 的吸收速率加快。吸收剂吸收性能较差时, CO_2 的脱除率受吸收液流速的影响增大。混合气流速对 CO_2 脱除效率的影响与吸收 CO_2 的时间依赖性有关:混合气流速提高,气体在组件内停留时间短, CO_2 被充分吸收之前就被带离膜组件, CO_2 被吸收的比例小;吸收性能最好的 MEA 脱除 CO_2 效率受混合气流速的影响也最小。对 CO_2 体积分数为 20% 的混合气,浓度为 $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MEA 水溶液对 CO_2 的脱除率在较广的吸收剂或混合气流速范围内可稳定在 95% 以上,初步表明以 MEA 溶液为吸收剂的 HFPPM 膜接触器技术是一种具有良好发展前景的 CO_2 分离技术。

2.4 CO_2 分离效果与膜结构和膜接触器流程的关系

透气率是表示微孔膜中微孔的大小、空隙率等结构的直观参数,是影响膜接触器分离 CO_2 性能的因素之一。从图 5(a) 中 2 种透气率

HFPPM 膜组件接触器分离 CO_2 的传质系数比较可以看出,透气率大的 HFPPM 传质系数 K 大。原因是 CO_2 在透气率大的 HFPPM 中传质阻力小,膜中传质分数 k_m 较大。由于 2 种 HFPPM 的透气率远比大于相应的传质系数比,说明膜内传质阻力或 k_m 在影响 CO_2 传质、分离效率的因素中并不占主导地位,也间接表明 CO_2 吸收主要决定于液相传质。

研究采用的列管式组件膜接触器内有 2 个被 HFPPM 分开的流体流动路径,一个是 HFPPM 的内腔(腔侧),另一个是 HFPPM 与组件壳体间的空隙(壳侧)[图 1(b)、图 1(c)]。从图 5(b) 所示 2 种流程中 CO_2 脱除效率随混合气流速变化可以看到,腔流程中 CO_2 的脱除率明显大于壳流程,当混合气流速在 $0.2 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ 以上时,腔流程中 CO_2 的脱除率比壳流程高 30% 以上。这种结果与 2 种流程中组件内流体流动分布和停留时间不同有关:腔侧空间结构对称,腔内流体流动场分布均一,停留时间均匀,不存在短路或死角;而壳侧空隙分布对称性差,壳侧流体流动分布不均匀,容易形成短路或死角,当流体为粘度很低、流动阻力很小的气体时,短路和死角现象更加严重。虽然本研究中采用了带有中心分布管的膜组件改善壳侧流

动场的均匀性,但壳侧气体的短路和死角仍不可避免,这种短路和死角导致壳流程中混合气

体在接触器内停留时间小于腔流程(类似于气体流速增大),在 CO_2 未被充分吸收之前就离

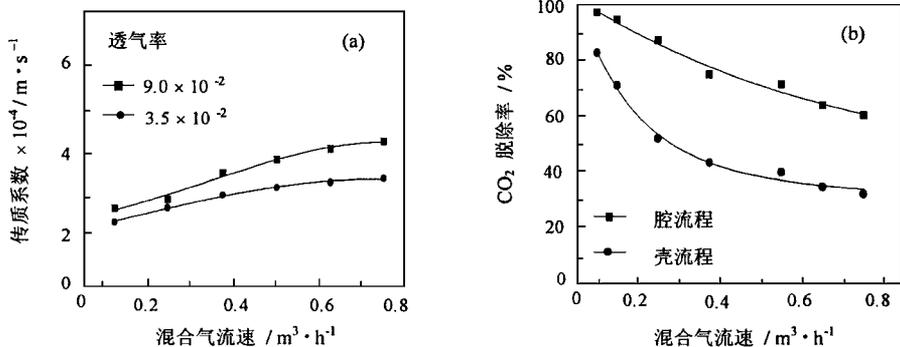


图5 不同膜结构和接触器流程对 CO_2 分离效果的比较

Fig.5 The influence of permeability of membrane on mass transfer efficiency (a) and comparison of CO_2 removal efficiency between shell and lumen side process (b) ($c_{\text{in}}: 20\%$; $c_{\text{NaOH}}: 2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $v_L: 40 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$)

开膜接触器, CO_2 的脱除率降低。

3 结论

HFPPM膜接触器分离 CO_2/N_2 混合气具有较快的分离速率和较高的分离效率;3种吸收剂分离 CO_2 的效率为 $\text{MEA} > \text{NaOH} > \text{DEA}$ 。混合气吸收剂的浓度和流速影响 CO_2 吸收的传质系数,液相中传质对 CO_2 的传质系数有主导作用;混合气中 CO_2 浓度减小,吸收剂浓度和流速增大, CO_2 的脱除效率提高。透气率大的膜分离 CO_2 的效果优于透气率小的膜,腔流程中 CO_2 的吸收效率优于壳流程。可以预测,通过同时采用透气较大的HFPPM、腔流程、高性能吸收剂,以及多级吸收的膜接触器,能够得到一种分离混合气中 CO_2 的新方法。

参考文献:

- 秦向东,温铁军,金美芳. 脱除与浓缩二氧化碳的膜分离技术. 膜科学与技术, 1998, 18(6): 7~13.
- Ward W J. Analytical and experimental studies of facilitated transport. AICHE J., 1970, 16(3): 405~409.
- Hirayama Y, Kazama S, Fujisawa E et al. Novel membranes for carbon dioxide separation. Energy Convers. Mgmt., 1995, 36(6-9): 435~438.
- Feron P H M. Membranes for carbon dioxide recovery from power plants. in: Paul J and Pradier C M. Carbon Dioxide Chemistry: Environmental Issues (Ch. 24). Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1994. 236~249.

- Hill C, Dozol J F, Rouquette H et al. Study of the stability of some supported liquid membranes. J. Membrane Sci., 1996, 114(1): 73~80.
- Neplenbroek A M, Barge man D, Smolder C A. Supported liquid membrane: Stabilization glateion. J. Membrane Sci., 1992, 67(2~3): 149~165.
- Nishikawa N, Ishibashi M, Ohta H. CO_2 removal by hollow-fiber gas-liquid contactor. Energy Convers. Mgmt., 1995, 36(6-9): 415~418.
- Feron P H M, Jansen A E. CO_2 separation with polyolefin membrane contactors and dedicated absorption liquids: performances and prospects. Sep. Purif. Technol., 2002, 27(3): 231~242.
- Kim Y S, Yang S M. Absorption of carbon dioxide through hollow fiber membranes using various aqueous absorbents. Sep. Purif. Technol., 2000, 21(1-2): 101~109.
- 金美芳,曹义鸣等. 膜吸收法脱除二氧化硫. 膜科学与技术, 1999, 19(3): 44~46.
- 刘涛,史季芬等. 中空纤维膜气体溶剂的吸收分离过程. 化工冶金, 1999, 2(1): 2011~2016.
- 朱广宇,罗保林,辛玲玲. 反应-膜分离耦合过程的传质特性. 化工冶金, 1999, 20(2): 118~124.
- Jasen A, Feron P H M. Membrane gas absorption processes in environmental applications. in: J G Crespo, K W Bøddeker (Eds). Membrane process in separation and purification. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1994. 343~356.
- 史季芬. 多级分离过程——蒸馏、吸收、萃取、吸附. 北京: 化学工业出版社, 1991. 229~249.