

纤维素中空纤维致密膜组件吸收 CO₂ 传质过程的研究

李合兴^{1,2}, 曹义鸣¹, 孙承贵¹, 金培涛¹, 吴鸣¹

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

[摘要] 采用纤维素中空纤维致密膜研究了从 N₂-CO₂ 混合气中吸收 CO₂ 的传质过程, 考察了吸收剂种类 (一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺) 以及吸收剂的浓度和流量、气体流量、气体压力等因素对 CO₂ 吸收过程的影响。实验结果表明, 3种吸收剂中一乙醇胺的吸收效果最好; 当一乙醇胺的浓度为 3.5 mol/L、流量为 10 L/h、气体流量为 8.9 × 10⁻⁶ mol/s、气体压力为 0.2 MPa、气体走壳程、逆流操作时, 总传质通量和总传质系数分别达到最大值 8.7 × 10⁻⁵ mol/(m²·s) 和 1.1 × 10⁻⁶ mol/(m²·s·kPa)。吸收剂流量对 CO₂ 吸收过程没有明显的影响。

[关键词] 纤维素; 吸收剂; 二氧化碳; 传质; 中空纤维致密膜; 乙醇胺

[文章编号] 1000-8144(2007)04-0345-05

[中图分类号] TQ 028.8

[文献标识码] A

Mass Transfer Process of CO₂ Absorption with Cellulose Hollow Fiber Dense Membrane Module

Li Hexing^{1,2}, Cao Yiming¹, Sun Chenggui¹, Jin Peitao¹, Wu Ming¹

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian Liaoning 116023, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

[Abstract] The hydrophilic cellulose hollow fiber dense membrane module was applied to absorb CO₂ from N₂-CO₂ mixture. Among three absorbents, namely ethanolamine (MEA), diethanolamine and triethanolamine, MEA was most effective. Influences of MEA concentration, MEA flow rate, gas flow rate and gas pressure on CO₂ absorption were investigated. Under optimal conditions: MEA concentration 3.5 mol/L, MEA flow rate 10 L/h, gas flow rate in shell side 8.9 × 10⁻⁶ mol/s, gas pressure 0.2 MPa and countercurrent operation, the overall mass transfer flux and coefficient can reach 8.7 × 10⁻⁵ mol/(m²·s) and 1.1 × 10⁻⁶ mol/(m²·s·kPa), respectively. Effect of absorbent flow rate on CO₂ absorption is unobvious.

[Keywords] cellulose; absorbent; carbon dioxide; mass transfer; hollow fiber dense membrane; ethanolamine

CO₂ 排放量的增多是导致大气温室效应的主要因素。近年来, CO₂ 气体的吸收和脱除受到了越来越多的关注。传统的气体吸收装置 (如填料塔等) 能耗大, 操作条件不易控制, 还经常出现液泛、沟流、雾沫夹带等现象^[1]。与传统的气体吸收装置相比, 中空纤维膜接触器有较大的气液接触面积、传质速率快、能耗低, 可分别控制气相和液相流速, 有稳定的两相接触面积, 可在很大程度上消除液泛、沟流、雾沫夹带等现象。

1985年, Qi等^[2,3]研究了用氢氧化钠水溶液作吸收剂采用聚丙烯多孔中空纤维膜接触器吸收 CO₂ 的过程。近年来, 关于中空纤维膜接触器脱除 CO₂

有许多研究报道^[4~11], 这些研究工作大多采用疏水性多孔中空纤维膜组件作为吸收原件。采用多孔中空纤维膜组件时, 液相和气相必须保持一个合适的压差以防止出现液体渗透或鼓泡现象^[12], 这限制了气液两相操作压力的范围, 长时间操作还将导致吸收剂润湿膜孔, 降低传质效率。

[收稿日期] 2006-12-11; **[修改稿日期]** 2007-01-12。

[作者简介] 李合兴 (1981—), 男, 河南省原阳县人, 硕士生, 电话 0411-84379329, 电邮 hxli@dicp.ac.cn。联系人: 曹义鸣, 电话 0411-84379053, 电邮 ymcao@dicp.ac.cn。

[基金项目] 国家重点基础研究发展计划 (973) 项目 (2003CB615703)。

采用致密膜组件则可克服上述缺点^[13]。吴江等^[14]的研究结果表明,β-纤维素致密膜有很强的亲水性,湿态下内部形成水通道可使气体渗透。

本工作采用亲水性β-纤维素中空纤维致密膜组件(简称膜组件)对吸收CO₂的传质过程进行了研究,考察了吸收剂种类、吸收剂浓度和流速、气体流量和压力对CO₂吸收总传质通量(N_{CO₂})和总传质系数(K_G)的影响。

1 传质机理

气体通过膜的吸收在膜和气相界面上进行(见图1),其步骤为:(1)吸收剂在膜中渗透,在纤维素内部形成传质通道;(2)在浓度梯度的作用下,CO₂从气相主体扩散到膜表面;(3)在膜和气相界面上CO₂被吸收剂吸收;(4)被吸收的CO₂向液相主体传递。

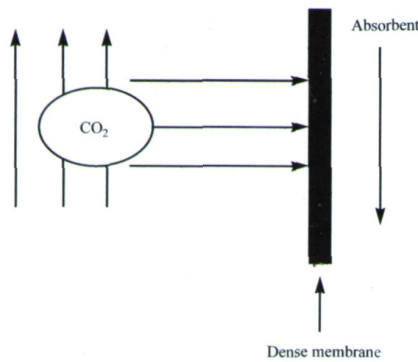


图 1 致密膜吸收过程的模型

Fig 1 Model of absorption process through dense membrane

膜吸收过程的总传质阻力由气膜阻力、膜阻力和液体侧阻力3部分构成,当考虑吸收过程伴随化学反应时,CO₂吸收过程总传质阻力可由式(1)计算。

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_m} + \frac{H}{Ek_1} \quad (1)$$

以气体压差为推动力的CO₂传质方程见式(2)。

$$N_{CO_2} = K_G (p - p^*) \quad (2)$$

表 1 膜组件的参数

Table 1 Parameters of β-cellulose hollow fiber dense membrane modules

Outer diameter of fiber /mm	Inner diameter of fiber /mm	Shell diameter/cm	Length of module/cm	Number of fibers	Area of gas liquid interface* / cm ²
1.5	0.7	1.2	65	15	460

* Based on outside diameter of fiber

3 结果与讨论

3.1 吸收剂的选择

考察MEA、DEA、TEA和去离子水对CO₂的吸

由于吸收剂相对于CO₂大大过量,故可认为吸收剂主体中CO₂的浓度等于0,由亨利定律可知,CO₂在吸收剂中的平衡分压(p*)等于0,则式(2)可简化为式(3)。

$$K_G = \frac{N_{CO_2}}{p} \quad (3)$$

2 实验部分

2.1 实验方法

膜组件由实验室自制,其参数见表1。

混合气由N₂和CO₂配制,其中(CO₂)=60%。吸收剂为一乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)、三乙醇胺(TEA)和去离子水。

实验装置见图2。吸收剂由加压N₂压出,通过节流阀控制流量,由膜组件的底部进入膜组件的管程,从膜组件的顶部流出经计量后排放。混合气经计量后从膜组件的顶部进入膜组件的壳程,从膜组件的底部流出经计量后排放。气体走壳程,吸收剂走管程,以逆流方式操作。

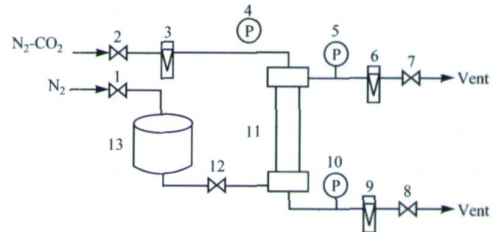


图 2 膜组件吸收 CO₂ 的实验装置

Fig 2 Schematic diagram of experimental facilities for CO₂ absorption with β-cellulose hollow fiber dense membrane module

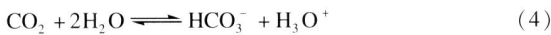
1, 2, 7, 8, 12 Valves; 3, 9 Gas flow meters; 4, 5, 10 Pressure gauges; 6 Liquid flow meters; 11 Fiber membrane module; 13 Absorbent tank

2.2 分析方法

混合气中CO₂的含量由上海天美科学仪器有限公司的GC7890型气相色谱仪分析。柱温100℃,进样温度100℃,TCD检测,检测器温度120℃,检测器电流120mA,氢气为载气。

收效果,实验结果见图3。从图3可见,在吸收剂浓度相同的情况下,以MEA为吸收剂时K_G最大,说明MEA对CO₂的吸收效果最好。

水和CO₂的反应为:



此化学反应平衡常数较小,故可认为水吸收 CO₂ 的过程为物理吸收,传质阻力主要集中在液膜,所以水吸收 CO₂ 的效果最差。

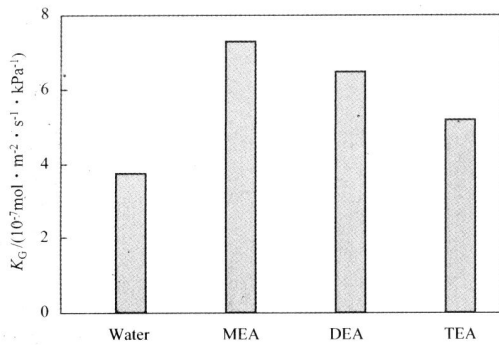


图 3 不同吸收剂对 K_G 的影响

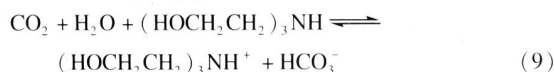
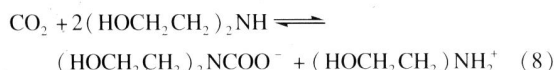
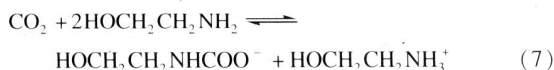
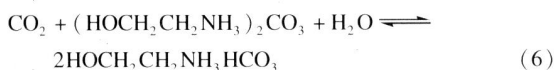
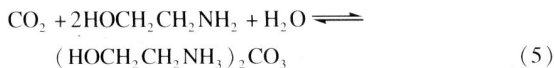
Fig. 3 Effects of different absorbents

on overall mass transfer coefficient (K_G) of CO₂.

Operation conditions: gas flow rate 8.9 × 10⁻⁶ mol/s, gas pressure 0.2 MPa, concentration of MEA(or DEA, TEA) 1 mol/L, absorbent flow rate 10 L/h.

MEA: ethanolamine; DEA; di-ethanolamine; TEA: tri-ethanolamine

用 MEA, DEA, TEA 吸收 CO₂ 时,吸收过程中伴随化学反应,有效降低了液膜的传质阻力。CO₂ 与 MEA 的反应见式(5)~(7),与 DEA 和 TEA 的反应见式(8)和式(9)。



MEA, DEA, TEA 的碱性强弱顺序为: MEA > DEA > TEA, 因此 MEA 与 CO₂ 的反应速率最快。与 MEA 相比, DEA 和 TEA 的空间位阻相对较大, MEA 更适合用于吸收 CO₂。所以选用 MEA 为吸收剂。

3.2 MEA 浓度对 N_{CO₂} 和 K_G 的影响

MEA 浓度对 CO₂ 吸收效果的影响见图 4。从图 4 可见,随 MEA 浓度的增大, CO₂ 的吸收速率先提高后降低,在 MEA 浓度为 3.5 mol/L 时, N_{CO₂} 和 K_G 达到最大,分别为 8.7 × 10⁻⁵ mol/(m² · s) 和 1.1 × 10⁻⁶ mol/(m² · s · kPa)。MEA 浓度的增大

意味着单位体积内 MEA 分子数目增多,在单位体积、单位时间内, MEA 分子与 CO₂ 分子碰撞的几率增大,可加快溶解在 MEA 溶液中的 CO₂ 与 MEA 的反应速率。当 MEA 浓度过大时,其黏度增大,使边界层中吸收的 CO₂ 不能及时扩散到溶液主体中,同时 MEA 从溶液主体到边界层的扩散速率也变慢,故 N_{CO₂} 和 K_G 减小。

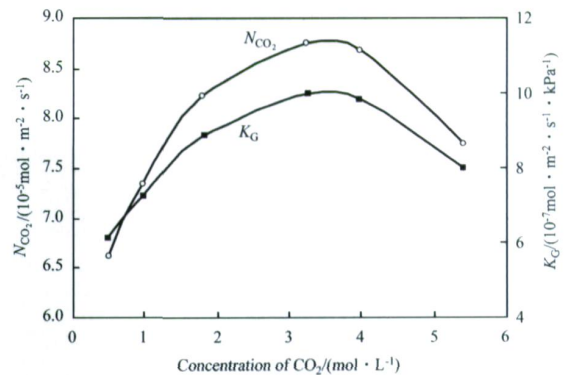


图 4 MEA 浓度对 N_{CO₂} 和 K_G 的影响

Fig. 4 Effects of MEA concentration

on CO₂ overall mass transfer flux (N_{CO₂}) and K_G.

Operation conditions: gas flow rate 8.9 × 10⁻⁶ mol/s, gas pressure 0.2 MPa, absorbent flow rate 10 L/h

3.3 MEA 流量对 N_{CO₂} 和 K_G 的影响

MEA 流量对 CO₂ 吸收效果的影响见图 5。从图 5 可见,随 MEA 流量的增大, N_{CO₂} 和 K_G 没有明显的变化。这是因为化学反应在很大程度上降低了液膜阻力,所以 MEA 流量的变化对 N_{CO₂} 和 K_G 影响较小。

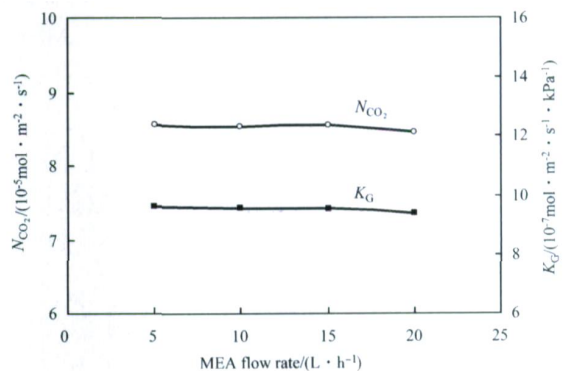


图 5 MEA 流量对 N_{CO₂} 和 K_G 的影响

Fig. 5 Effects of MEA flow rate on N_{CO₂} and K_G.

Operation conditions: gas flow rate 8.9 × 10⁻⁶ mol/s, gas pressure 0.2 MPa, concentration of MEA 3.5 mol/L.

3.4 气体流量对出口 CO₂ 含量和 K_G 的影响

气体流量对出口 CO₂ 含量和 K_G 的影响见图 6。从图 6 可见,随气体流量的增大 (5.69 × 10⁻⁶ ~

1.3×10^{-5} mol/s), 出口 (CO₂) 从 17.4% 提高至 44.4%, K_G 从 7.2×10^{-7} mol/(m² · s · kPa) 提高至 1.17×10^{-6} mol/(m² · s · kPa)。气体流量增大则气体在膜组件内的停留时间缩短, 因此透过膜的 CO₂ 量减少。从 CO₂ 传质效应的角度看, 气体流量增大可导致气相侧的边界层厚度变薄, 而气相侧的传质阻力主要集中在边界层, 所以随气体流量的增大, 气相侧传质阻力减小, 使 K_G 增大。所以在实际操作中, 应控制气体流量在 $8.93 \times 10^{-6} \sim 1.06 \times 10^{-5}$ mol/s 内, 这样可满足 K_G 较大而出口 CO₂ 含量又较低的要求。

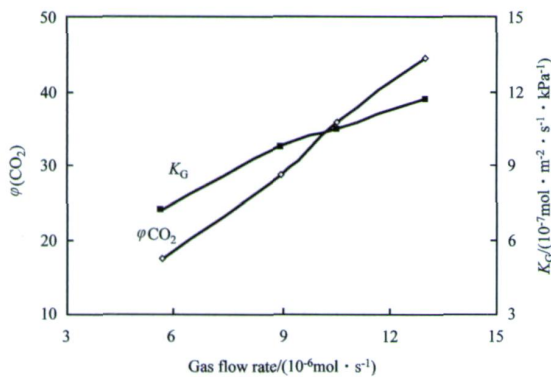


图 6 气体流量对出口 CO₂ 含量和 K_G 的影响

Fig. 6 Effects of gas flow rate on CO₂ content at outlet and K_G.
Operation conditions: absorbent flow rate 10 L/h, gas pressure 0.2 MPa, concentration of MEA 3.5 mol/L.

4 结论

(1) 采用亲水性 纤维素中空纤维致密膜组件可对 N₂ - CO₂ 中的 CO₂ 进行吸收。在 MEA、DEA、TEA 和去离子水 4 种吸收剂中, MEA 对 CO₂ 的吸收效果最好。

(2) 随 MEA 浓度的增加, 总传质系数先增加后减小, 当 MEA 浓度为 3.5 mol/L 时, 吸收效果最好, 总传质系数为 1.1×10^{-6} mol/(m² · s · kPa)。MEA 的流量对总传质系数没有明显的影响。

(3) 气体流量的增加可提高总传质系数, 但会影响 CO₂ 的吸收效果, 气体流量应控制在 $8.93 \times 10^{-6} \sim 1.06 \times 10^{-5}$ mol/s 范围内, 这样可满足总传质系数较大, 出口 CO₂ 含量又较低的要求。

符 号 说 明

E	化学增强因子
H	亨利系数, kPa · m ³ / mol
K _G	总传质系数, mol/(m ² · s · kPa)

k _g	气相传质系数, mol/(m ² · s · kPa)
k _l	液相传质系数, mol/(m ² · s · kPa)
k _m	膜内传质系数, mol/(m ² · s · kPa)
N _{CO₂}	CO ₂ 总传质通量, mol/(m ² · s)
p	气体压力, MPa
p [*]	CO ₂ 在吸收剂中的平衡分压, MPa
(CO ₂)	膜出口处 CO ₂ 体积分数, %

参 考 文 献

- Li Jingliang, Chen Binghung. Review of CO₂ Absorption Using Chemical Solvents in Hollow Fiber Membrane Contactors. Sep Purif Technol, 2005, 41 (2): 109 ~ 122
- Qi Z, Cussler E L. Microporous Hollow Fibers for Gas Absorption. Mass Transfer in the Liquid. J Membr Sci, 1985, 23 (3): 321 ~ 332
- Qi Z, Cussler E L. Microporous Hollow Fibers for Gas Absorption. Mass Transfer in the Liquid. J Membr Sci, 1985, 23 (3): 333 ~ 345
- Feron P H M, Jansen A E. CO₂ Separation with Polyolefin Membrane Contactors and Dedicated Absorption Liquids: Performances and Prospects. Sep Purif Technol, 2002, 27 (3): 231 ~ 242
- Nymeijer D C, Folkers B, Breebaart I, et al. Selection of Top Layer Materials for Gas - Liquid Membrane Contactors. J Appl Polym Sci, 2004, 92 (1): 323 ~ 334
- Wang R, Li D F, Zhou C, et al. Impact of DEA Solutions with and Without CO₂ Loading on Porous Polypropylene Membranes Intended for Use as Contactors. J Membr Sci, 2004, 229 (1 ~ 2): 147 ~ 157
- Iversen S B, Bhatia V K, Johansen K D, et al. Characterization of Microporous Membranes for Use in Membrane Contactors. J Membr Sci, 1997, 130 (1 ~ 2): 205 ~ 217
- Wang Dongliang, Teo W K, Li K. Selective Removal of Trace H₂S from Gas Streams Containing CO₂ Using Hollow Fibre Membrane Modules/Contactors. Sep Purif Technol, 2003, 35 (2): 125 ~ 131
- Mavroudi M, Kaldis S P, Sakellariopoulos G P. Reduction of CO₂ Emissions by a Membrane Contacting Process. Fuel, 2003, 82 (15 ~ 17): 2153 ~ 2159
- Kosaraju P, Kovvali A S, Korikov A, et al. Hollow Fiber Membrane Contactor Based CO₂ Absorption - Stripping Using Novel Solvents and Membranes. Ind Eng Chem Res, 2005, 44 (5): 1250 ~ 1258
- 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. 高校化学工程学报, 2003, 17 (3): 237 ~ 242
- Kumar P S, Hogendoorn J A, Feron P H M, et al. New Absorption Liquids for the Removal of CO₂ from Dilute Gas Streams Using Membrane Contactors. Chem Eng Sci, 2002, 57 (9): 1639 ~ 1651
- 孙承贵. 中空纤维致密膜基吸收脱除 CO₂ 研究: 学位论文. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 2005
- 吴江, 刘健辉, 袁权. 纤维素膜气体分离性能研究. 化工学报, 2003, 54 (3): 333 ~ 338

(编辑 李治泉)