

文章编号:0253-9950(2011)05-297-05

聚砜中空纤维膜去除气流中的 CO_2 、 H_2O 和 O_2

周崇阳^{1,2}, 冯淑娟¹, 周国庆¹, 金玉仁¹, 徐 辉¹, 徐景明², 梁俊福²

1. 西北核技术研究所, 陕西 西安 710024; 2. 清华大学 核能与新能源技术学院, 北京 100084

摘要: 在环境温度 $24\text{ }^\circ\text{C}$, 用空压机提供气源, 通过改变压力和流速等操作条件, 用自建实验装置进行了聚砜膜去除空气气流中 CO_2 、 H_2O 和 O_2 的实验研究。监测分析原料气、产品气和渗透气中各组分的浓度, 计算各种气体的脱除率、传质系数和渗透系数等, 评估了聚砜膜对这些组分的分离性能。实验结果表明, 当压力超过 320 kPa 时, 对应原料气流速大于 $2\text{ m}^3/\text{h}$, CO_2 、 H_2O 和 O_2 的去除率均超过 95% , 说明聚砜膜对气流中 3 种组分有明显的去除效果。

关键词: 聚砜中空纤维膜; 脱除率; 传质系数; 渗透系数

中图分类号: TQ028.8 文献标志码: A

Simultaneously Removal of CO_2 , H_2O and O_2 With Polysulfone Hollow Fiber Membrane From Gas Stream

ZHOU Chong-yang^{1,2}, FENG Shu-juan¹, ZHOU Guo-qing¹, JIN Yu-ren¹, XU Hui¹,
XU Jing-ming², LIANG Jun-fu²

1. Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China;

2. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract: The separation experiment of CO_2 , H_2O and O_2 with polysulfone hollow fiber membrane has been performed by varying the pressure and flow rate with a newly set-up experimental platform at $24\text{ }^\circ\text{C}$. The inlet gas for membrane is from atmosphere compressed by compressor. After monitoring the concentrations of the feed gas, product gas and permeation gas by adjusting the pressure and flow rate in the gas stream, the parameters, including rejection ratio, mass transfer coefficient and permeability coefficient, are calculated to evaluate the separation performance of the membrane. The experimental results show that this kind of polysulfone membrane can manifestly remove these three components and has a good effect. The rejection ratio and feed gas flow rate are both more than 95% and $2\text{ m}^3/\text{h}$ under the pressure of 320 kPa with these experimental circumstances, respectively.

Key words: polysulfone hollow fiber membrane; rejection ratio; mass transfer coefficient; permeability coefficient

在使用活性炭吸附分离环境中有机气体时^[1-2], 需要预先去除气流中 CO_2 、 H_2O 和 O_2 等

杂质组分。原因是 CO_2 和 H_2O 影响有机气体的吸附; O_2 在吸附床加热再生时, 与活性炭发生反

收稿日期: 2010-08-16; 修订日期: 2010-12-07

作者简介: 周崇阳(1967—), 男, 陕西渭南人, 博士研究生, 副研究员, 放射化学专业

应,影响活性炭的使用寿命。

在化学化工中,分离去除气流中的 CO₂ 和 H₂O 等杂质的方法有吸收法、吸附法、冷冻法和膜分离法等。吸收法使用液态吸收液,会对环境造成污染;吸附法使用后需再生,能耗大;冷冻法也要消耗大量电能。通常使用脱氧剂除空气中 O₂, 去除气体量有限,且需要再生。对于去除气体杂质,上述方法都存在着不足。

中空纤维膜对于同时分离去除这些组分,是比较理想的选择。由于有机气体的分子量通常比上面提到的三种杂质气体的分子量大得多,根据 Knudsen 理论,分子量差别越大,分离效率越高,因此在活性吸附柱前使用中空纤维膜,可以预先去除杂质气体并且不会损失太多的有机气体。使用膜分离去除气体中组分,不仅操作方便,能耗低,无污染,而且可重复使用。中空纤维膜是利用膜作为分离介质,在压差的推动下,组分可选择透过膜,达到将组分分离的目的。聚砜膜作为一种富氮膜,可以分离去除 O₂。近来研究表明,此膜也可以分离去除气流中的 CO₂ 和 H₂O,但大多只局限于单独去除某一组分,如除湿^[3-4] 和去除 CO₂^[5] 等。这些工作除目标组分外,对去除其它组分的研究不够,得到的数据缺乏可比性,可提供的参数有限。

膜在实际使用时,不仅考虑各组分的分离,还要考虑如何操作及环境参数的影响。本工作在环境温度下,设计实验装置,空压机压缩的空气通过膜,调节流量和压力,观察渗透气和产品气中各组分的变化情况,分别计算各组分的脱除率、传质系数和渗透系数等,评估膜对各组分的分离性能,为以后的实际应用提供参考。

1 实验部分

1.1 聚砜中空纤维膜参数

实验用中空纤维膜为美国 PRISM 聚砜 (Modle # PA 4030-P1-4A-00, Serial # 580552), 其膜面积约为 15.0 m²。

为方便参数计算,对通过中空纤维膜的气体名称规范化。膜进口气称为原料气(Feed gas,缩写为 F),出口气称为产品气(Product gas or retentate,缩写为 R),被膜排掉的、从膜体侧面流出的气体称为渗透气(Permeate gas,缩写为 P)(图 1)。

1.2 仪器设备和气体分析

HP6890 气体色谱仪热导检测器,美国 Agilent 公司;无油摇摆活塞式空压机,美国 Gast manufac-

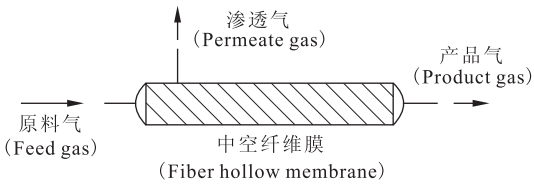


图 1 中空纤维膜进出口气体标识
Fig.1 Normanation of the entrance and exit gases for the hollow fiber membrane

turing Inc,提供气源;GR111-1-B-PO 型质量流量计,美国 Fathom 公司,最大流量 100 L/min;VAIS-ALA DMT142 型露点仪,VAISALA HM34C 型温湿度表,芬兰 Vaisala 公司;CY-12C 数字测氧仪,常州诺基仪器有限公司;CYG1003 型压力传感器,宝鸡传感器研究所,量程为 500 kPa。

使用 HP6890 气体色谱仪热导检测器,选用 Porapak Q 填充柱,可分析气流中的 CO₂,检测限约为 1×10⁻⁶ (质量分数)。气流中的 O₂ 选用测氧仪进行测量。空气中 H₂O 浓度很高,产品气中浓度较低,结合使用露点仪和温湿度表同时测量。

原料气各组分浓度列于表 1。

表 1 实验过程原料气中各组分浓度
Table 1 Concentration of each component in experimental feed gas

组分 (Component)	浓度 (Concentration)/ %	组分 (Component)	浓度 (Concentration)/ %
O ₂	21.2±0.1	CO ₂	(3.91±0.14)×10 ⁻²
H ₂ O	0.627±0.051		

1.3 实验装置和操作

实验装置示于图 2。此装置可以进行气体监测和压力调节。

(1) 气体监测

监测原料气、产品气和渗透气中各组分浓度。在膜前预留出口,可对原料气进行取样和监测;产品气和渗透气各有出口,可以进行取样和监测。

(2) 压力测量和调节

压力对气体在膜上的分离影响很大,气源一定时,压力变化会相应引起流量变化,因此在膜前端和末端均安装压力传感器和质量流量计,观察压力和流量的变化情况。在气路末端安装调节阀来调节气体的压力和流量,每调节 1 次进行 1 组实验,压力调节顺序是从低压到高压。

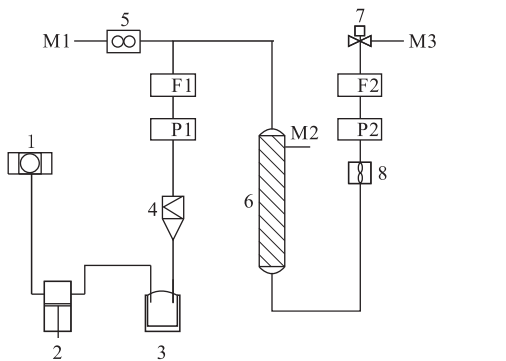


图 2 膜分离 CO₂、H₂O 和 O₂ 实验装置图
Fig. 2 Schematic diagram of the experimental set-up
1——灰尘过滤器(Dust filter), 2——空压机(Compressor),
3——缓冲罐(Buffer tank), 4——水相分离器(Phase separator),
5——转子流量计(Rotameter), 6——中空纤维膜
(Hollow fiber membrane), 7——调节阀(Adjustable valve),
8——露点仪(Dewpoint meter), P1、P2——压力传感器
(Pressure transducer), F1、F2——质量流量计(Mass flowmeter),
M1、M2、M3——监测点(Monitoring sites)

操作步骤为:关闭转子流量计,开启空压机,约 10 min 后,露点仪显示值稳定。测量 2 号和 3 号监测点的相对湿度和 O₂ 浓度,并分别取样,用色谱分析其中 CO₂ 浓度。然后旋开转子流量计,测量 1 号监测点的相对湿度和 O₂ 浓度,取样分析其中 CO₂ 浓度。取样和测量结束后,关闭转子流量计,调节压力,每次压力增加约 50 kPa 左右。同样的操作方法,进行下一组实验。

每组实验都要记录流量和压力值,同时使用色谱分析 1、2 和 3 号取样点采集样品中的 CO₂ 的浓度。

1.4 实验结果计算方法

为了解气体各组分的分离效果,首先计算脱除率。气体分离是因为传质和渗透速度不同而实现的,因而计算传质系数和渗透系数。通过比较这些参数,可以解释实验结果,进而达到工程应用的目的。

1.4.1 脱除率 脱除率表示组分经过膜后被去除的情况,即从渗透气中被分离排除的情况,计算公式为:

$$\eta_i = \frac{C_{Pi} \times (v_F - v_R)}{C_{Fi} \times v_F} \times 100\% = \frac{C_{Pi} \times v_P}{C_{Fi} \times v_F} \times 100\% \quad (1)$$

式中, η_i 为 i 组分的脱除率, C_{Fi} 和 C_{Pi} 分别为原料气和渗透气中 i 组分的浓度, v_F 、 v_R 和 v_P 分别为原料气、产品气和渗透气的流速, m^3/h 。

1.4.2 传质系数 组分 i 透过膜的传质系数计

算公式为^[6]:

$$K_{Mi} = \frac{v_F}{A_M} \ln \left(\frac{C_{Fi} \times v_F}{C_{Ri} \times v_R} \right) \quad (2)$$

式中, K_{Mi} 为 i 组分的传质系数, $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ (标准状况), C_{Ri} 为产品气中 i 组分的浓度, A_M 为中空纤维膜的膜面积, m^2 。

1.4.3 渗透系数 组分 i 渗透系数的计算公式为^[5]:

$$K_{Pi} = \frac{v_P \times C_{Pi}}{A \times (p_F C_{Fi} - p_P C_{Pi})} \quad (3)$$

式中, K_{Pi} 为 i 组分的渗透系数, $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$ (标准状况), p_F 和 p_P 分别为原料气和渗透气压力(渗透气压力接近于大气压), kPa 。

2 结果和讨论

中空纤维膜是在压差驱动下实现气体分离的,因此本工作主要讨论不同压力下各参数的变化,对膜分离情况予以解释。

在 24 °C 下,调节图 2 气路末端的调节阀,使原料气的压力范围由 238 kPa 变化到 353 kPa,对应流速为 2.59 ~ 1.92 m^3/h 。根据 M1、M2 和 M3 号监测点测量得到的相对湿度和 O₂ 浓度,以及色谱分析得到的 CO₂ 浓度,按照公式(1)~(3),分别计算出 H₂O、O₂ 和 CO₂ 各组分的脱除率、传质系数和渗透系数。

2.1 压力对流速的影响

使用空压机提供气源时,产生的气量与压力密切相关,压力升高,气体流量减少;压力降低,气体流量增加。气路气体流速与压力的关系示于图 3。从图 3 可见,原料气流速与压力呈线性关系。由于空压机功率提供的气量有限,而膜面积比较大,因此压力与流速变化范围都比较小。

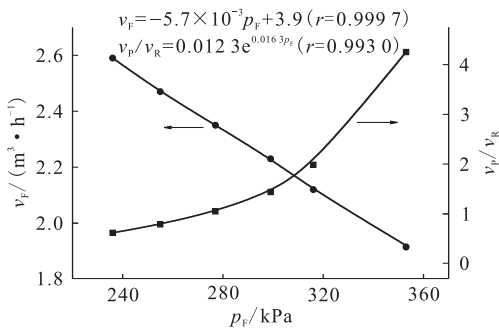


图 3 中空纤维膜原料气体压力对流速的影响

Fig. 3 Effect of pressure on flow rate of feed gas in hollow fiber membrane

●—— v_F , ■—— v_P/v_R

通常要求需要的组分能够得到充分的富集,即产品气体积尽量小。为此,给出了渗透气流速/产品气流速(v_p/v_R)的比值与压力的关系。它们之间成指数关系,压力 270 kPa 时, v_p 与 v_R 基本相等。

2.2 压力对各组分量的影响

气体的分离,实际上就是原料气中的组分经过中空纤维膜后,分为 2 部分,一部分是渗透气,另一部分是产品气。如果分离去除某一组分,则此组分在渗透气中的浓度应比原料气中高;同样,如果富集某一组分,则组分在产品气中的浓度应该比原料气高。

为了考察 H_2O 、 O_2 和 CO_2 这 3 种组分的去除情况,需要在不同压力下,得到各组分在原料气体、产品气和渗透气中的量,这是获取其它各项参数的基础。通过比较不同压力下的分配情况,可以对其分离进行初步的评估,并可得到最佳分离操作压力,为实际应用提供参数。 H_2O 、 O_2 和 CO_2 这 3 种组分在原料气、产品气和渗透气中的量与压力的曲线分别示于图 4、图 5 和图 6。

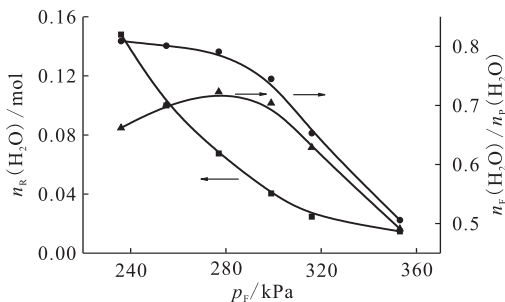


图 4 不同压力下 H_2O 在原料气体、产品气和渗透气中的量

Fig. 4 Effect of pressure on the amount of H_2O in the feed gas, product gas and permeation gas
●— $n_F(H_2O)$, ▲— $n_P(H_2O)$, ■— $n_R(H_2O)$

从图 4、图 5 和图 6 可以得到如下结论:(1) 原料气流量随压力增大而下降,这与空压机的性能有关。压力增大,流量下降,进入膜的气体总量减少;(2) 产品气中各组分的量随压力增大而下降,也就是聚砜膜适合于去除这 3 种组分;(3) 渗透气随着压力的增大,先增加后下降,存在一个最大值,这个最大值应该是分离该组分的最佳压力。在最佳压力下,膜的分离效果最佳。在最佳压力下进行操作,对组分的分离效果达到最好,原料气体、产品气和渗透气中的流量分布也比较合理,可以得到最佳的产品气流量和较少的杂质含量。

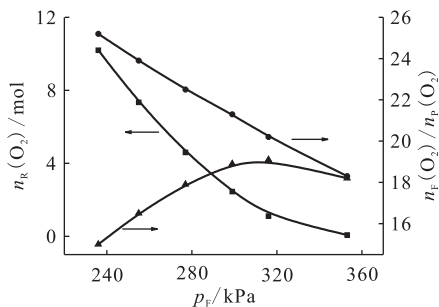


图 5 不同压力下 O_2 在原料气体、产品气和渗透气中的量

Fig. 5 Effect of pressure on the amount of O_2 in the feed gas, product gas and permeation gas
●— $n_F(O_2)$, ▲— $n_P(O_2)$, ■— $n_R(O_2)$

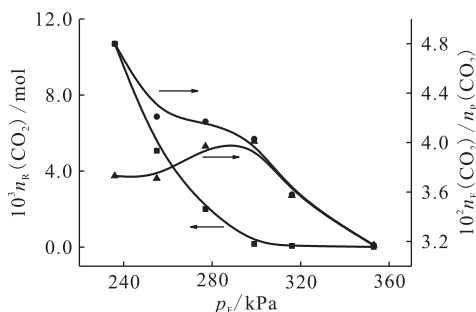


图 6 不同压力下 CO_2 在原料气体、产品气和渗透气中的量

Fig. 6 Effect of pressure on the amount of CO_2 in the feed gas, product gas and permeation gas
●— $n_F(CO_2)$, ▲— $n_P(CO_2)$, ■— $n_R(CO_2)$

可以看出,对于 H_2O 、 O_2 和 CO_2 ,其最佳压力范围分别为 280~300 kPa、300~320 kPa 和 280~300 kPa。因此,在此条件下,聚砜膜的最佳操作压力范围选定为 280~320 kPa,其对应的原料气体流速为 2.1~2.3 m^3/h , v_p/v_R 比值约为 1.0~2.0。

2.3 压力对脱除率的影响

不同压力下,各组分脱除率效果示于图 7。压力升高,渗透气流量增大,组分的脱除率也增大,实验结果与预测结果一致。说明升高压力可以提高杂质的去除效果。为了使 3 种组分的脱除率高于 95%,选择原料气压力在 320 kPa 左右。再提高压力,脱除率上升空间很小,但原料气体流量下降很快,产品气流量也下降,单位时间样品处理量下降。

2.4 压力对传质系数的影响

压力对传质系数的影响示于图 8。压力升高, O_2 、 CO_2 和 H_2O 传质系数有增大的趋势,特别

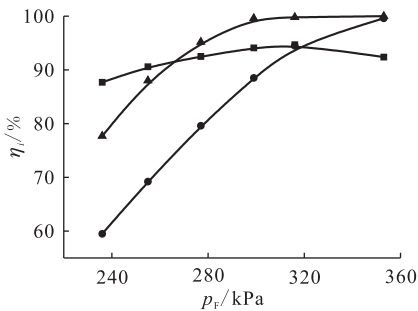


图 7 压力对组分脱除率的影响

Fig. 7 Effect of pressure on component's rejection ratio

■ — H₂O, ● — O₂, ▲ — CO₂

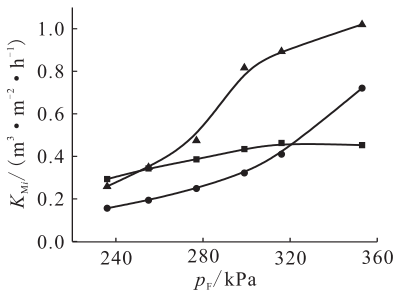


图 8 压力对传质系数的影响

Fig. 8 Effect of pressure on mass transfer coefficient

■ — H₂O, ● — O₂, ▲ — CO₂

是 CO₂ 的传质系数升高最为明显,但 H₂O 的传质系数升高不明显。

根据式(2),传质系数与原料气和产品气的体积比有关,压力越高,原料气体流量越低,组分与膜接触时间越长,传质效果越好。致使产品气中 O₂、CO₂ 和 H₂O 含量降低,产品气流量变小;渗透气中这 3 个组分含量增高,流量增大。

压力在 280 kPa 时,CO₂ 存在一个较为明显的拐点,这可以从图 6 中 $n_F(\text{CO}_2)$ 和 $n_P(\text{CO}_2)$ 已经非常接近的现象中得到解释,由于 $n_F(\text{CO}_2) = n_P(\text{CO}_2) + n_R(\text{CO}_2)$,再依据式(2),因此, K_{M_i} 值明显增大。300 kPa, $n_F(\text{CO}_2)$ 和 $n_P(\text{CO}_2)$ 几乎相等, K_{M_i} 增加更加明显。因而在 280~300 kPa 出现拐点。出现拐点的原因可解释为 CO₂ 在压力小于 280 kPa 时,主要通过渗透通过中空纤维膜;大于此压力后,CO₂ 开始溶解在膜材料上,膜通过渗透和溶解共同使 CO₂ 分离而从渗透气中排出。

2.5 压力与渗透系数的关系

压力对渗透系数的影响示于图 9。压力升高,渗透系数几乎都在下降,其中 H₂O 的变化最为明显,其次是 CO₂,变化最小的是 O₂。其顺序与组分的

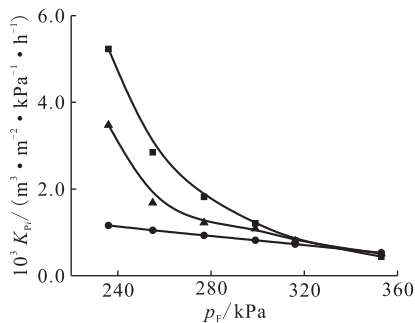


图 9 压力对渗透系数的影响

Fig. 9 Effect of pressure on permeability coefficient

■ — H₂O, ● — O₂, ▲ — CO₂

沸点(升华点)有关。根据式(3),结合图 4、图 5 和图 6,压力升高,渗透气中各组分的量也在下降。

在压力高于 310 kPa 后,这 3 种气体渗透系数非常接近。说明压力升高,原料气体流量也降低,组分与膜接触时间加长,渗透效果也越好。

3 结 论

用聚砜膜同时去除 H₂O、O₂ 和 CO₂ 是可行的。压力增高,脱除率和传质系数升高,去除效果越好,渗透系数下降。

在对原料气、渗透气和产品气中各组分分析的基础上,结合脱除率、传质系数和渗透系数,实验膜的最佳操作压力为 320 kPa 左右,H₂O、O₂ 和 CO₂ 各组分的脱除率均超过 95%,原料气流速为 2.2 m³/h, $v_P/v_R \approx 2.0$ 。

参考文献:

- [1] 李海龙,李立清,郜豫川,等.用微孔填充理论研究活性炭对有机气体的吸附性能[J].化工环保,2007,27:113-116.
- [2] 高华生,汪大辉,叶芸春,等.空气湿度对低浓度有机蒸气在活性炭上吸附平衡的影响[J].环境科学学报,2002,22:194-198.
- [3] 吴进财,赵素英,王良恩,等.膜法空气脱湿的工艺研究[J].福建化工,2003:9-11.
- [4] 郑辉东,赵素英,王良恩.乙炔、水蒸气在聚砜膜中渗透行为的研究[J].福州大学学报:自然科学版,2005,33:101-104.
- [5] 候清濯.聚砜膜分离烟气中二氧化碳研究[D].北京:清华大学,37-38.
- [6] Crespo J G, Boddeker K W. Membrane Processes in Separation and Purification[M]. Dordrecht/Boston/London: Kluwer Academic Publishers, 1993.