

聚酰亚胺中空纤维膜对 CO₂、O₂、H₂O 和 Xe 的分离性能

周国庆^{1,2}, 吴王锁^{1,*}, 周崇阳², 田 梅², 冯淑娟², 邹荣虎²

1. 兰州大学 核科学与技术学院, 甘肃 兰州 730000; 2. 西北核技术研究所, 陕西 西安 710024

摘要:为了富集环境中的氙,使用中空纤维膜对气体进行预处理,去除掉大量的杂质气体,如氮气、氧气、二氧化碳和水蒸气,氙得以浓缩。为此,建立了膜分离实验装置,实验研究了不同的温度、流量、级切、膜数量、连接方式、气源压力等条件下聚酰亚胺中空纤维膜富集氙并去除 CO₂、H₂O 和 O₂ 等杂质气体的性能。实验结果表明,气体流量和环境温度对膜的分离性能没有明显影响,采用 3 根或 4 根膜串联的方式时氙的损失率较小;在级切为 2/3 时,氙的损失率不大于 10%,CO₂、H₂O 和 O₂ 的去除率分别不低于 99%、90% 和 90%;空气样品氙的损失率略大于地表下气体样品。

关键词:氙;中空纤维膜;分离;去除率;级切

中图分类号:O613.15 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2017)02-0158-06

doi:10.7538/hhx.2017.YX.2016065

Polyimide Hollow Fiber Membranes for CO₂, O₂, H₂O Removal and Xe Enrichment

ZHOU Guo-qing^{1,2}, WU Wang-suo^{1,*}, ZHOU Chong-yang², TIAN Mei²,
FENG Shu-juan², ZOU Rong-hu²

1. School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;

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

Abstract: In order to enrich environmental xenon, hollow fiber membranes were used for gas sample pretreatment to remove the great deal of impurities such as nitrogen, oxygen, carbon dioxide and vapor, and enrich the xenon. An experimental apparatus was developed for researching the performance of impurities removal and xenon enrichment. The effect of temperature, flow rate, stage cut, membranes amount, connective form and gas origin was studied respectively. The results show that the gas flow rate and environmental temperature hardly influence the performance of membranes. The xenon loss rate is lesser when three or four membranes are connected in series. When the stage cut is 2/3, the xenon loss rate is no more than 10%, and the removal rates of CO₂, H₂O and O₂ are no less than 99%, 90% and 90%, respectively. The xenon loss rate of the samples from surface air is slightly higher

收稿日期:2016-06-16;修订日期:2016-07-22

作者简介:周国庆(1982—),男,陕西西安人,工程师,从事分析化学研究,E-mail: 46750599@qq.com

* 通信联系人:吴王锁(1960—),男,陕西澄城人,教授,放射化学专业,E-mail: wuws@lzu.edu.cn

than that from subsurface.

Key words: xenon; hollow fiber membranes; separation; removal rates; stage cut

放射性氙同位素监测是全面禁止核试验条约(CTBT)现场视察中最为直接有效的手段^[1],但空气中放射性氙的含量极低,直接用伽玛谱仪难以探测,需要进行大体积富集。目前,通常采用活性炭变温吸附、多级纯化的方法来富集氙,但由于活性炭吸附氙的能力较低,要获得足量的氙样品,所需的吸附床尺寸较大,且纯化级数较多,造成设备庞大,样品处理周期长,难以满足现场视察的需求。

目前,气体膜分离技术已广泛用于气体的纯化、除杂、除湿等方面,膜分离具有无污染、流程简单、快捷、节能等优点。气体分离膜在具体应用时,需要将膜材料装配成特定的组件,按照膜组件结构可分为平板式膜、螺旋卷式、中空纤维式、管式等^[2]。其中,中空纤维膜是一种极细的空心膜管,其本身不需要支撑材料即可耐受很高的压力;由于纤维束的直径很细,其装填密度比所有其它组件都大,是一类较好的膜组件。在膜材料方面,聚酰亚胺纤维具有耐高低温、耐化学腐蚀、耐辐射、阻燃、强度高、性能优越,是一种被广泛应用的膜材料^[3]。近年来相关研究也表明,聚酰亚胺中空纤维膜可以去除气流中的 CO₂、H₂O 和 O₂^[4-6]。法国的放射性氙同位素监测系统 SPALAX 已使用了聚酰亚胺中空纤维膜富集氙^[7],将 Xe 的体积分数从 8.7×10^{-8} 提高到了 1.0×10^{-6} 左右,浓缩比为 12,但氙的回收率很低,约为 13%。由于 SPALAX 是国际监测台站系统,该类设备尺寸和质量不受约束,因此其回收率低的问题可以通过增加取样体积来弥补;但是,作为现场视察设备的放射性 Xe 取样测量系统,必须具有良好的便携性和野外适用性,相关文件对其尺寸、质量及样品处理周期都有明确的规定。在现场放射性 Xe 取样测量系统中,合理使用中空纤维膜进行 Xe 的初步富集和除杂,减小进入初级吸附柱的气体量,将有利于减小设备尺寸和质量,缩短流程。本实验研究了中空纤维膜富集分离空气中氙并去除 N₂、O₂、CO₂ 和 H₂O 等杂质气体的性能,为其在现场视察放射性 Xe 取样分析设备中的应用奠定了基础。

1 实验部分

1.1 原理和参数

气体膜分离过程中传质驱动力是压力,在膜

两侧压力差作用下,气体各组分透过膜的速率不同,从而达到分离^[8],其基本原理示于图 1。氙的分子量较大,与 O₂、CO₂ 和 H₂O 等杂质气体有显著差异,根据 Graham 的隙流定律(又称气体扩散定律)理论,同温同压下隙流速率与气体摩尔质量的平方根成反比,因此有可能利用膜分离的方法对氙进行预富集。

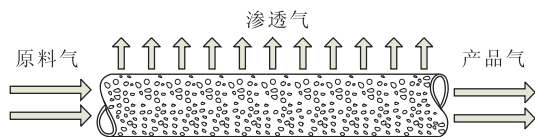


图 1 中空纤维膜分离气体原理

Fig. 1 Separation principle of polyimide hollow fiber membranes

膜进口气被称为原料气(feed gas,缩写为 F),出口气为产品气(product gas,缩写为 P),被膜排掉的气体为渗透气(permeation gas or exhaust,缩写为 E)。通常用级切、浓缩比、去除率和分离系数来表征膜对气体各组分的分离性能。

级切(θ)表征膜渗透去除气体的能力,其计算公式^[9]如下:

$$\theta = \frac{Q_E}{Q_F} \quad (1)$$

式中: Q_E 为渗透气流量, Q_F 为原料气流量。

浓缩比(φ)表征经过膜后气体组分的富集情况,其计算公式为:

$$\varphi = \frac{C_{Pi}}{C_{Fi}} \quad (2)$$

式中: C_{Pi} 为产品气中组分 i 的浓度, C_{Fi} 为原料气中组分 i 的浓度。

膜对某一组分的去除率(η_i)的计算公式^[10]为:

$$\eta_i = \frac{C_{Ei} \times Q_E}{C_{Fi} \times Q_F} \times 100\% \quad (3)$$

式中: η_i 为 i 组分的去除率; C_{Fi} 和 C_{Ei} 分别为原料气和渗透气中 i 组分的浓度; Q_F 和 Q_E 分别为原料气和渗透气的流量。

膜分离系数表征膜对组分的选择分离性能,两组分的分离系数越大,分离效果越好。其计算公式^[11]为:

$$\alpha_{i/j} = \frac{C_{Ei}/C_{Ej}}{C_{Fi}/C_{Fj}} \quad (4)$$

式中: $\alpha_{i/j}$ 为 i 组分相对于 j 组分的分离系数; C_{Fi} 和 C_{Ei} 分别为原料气和渗透气中 i 组分的浓度; C_{Fj} 和 C_{Ej} 分别为原料气和渗透气中 j 组分的浓度。

1.2 实验装置及方法

为了研究中空纤维膜去除 CO_2 、 O_2 、 H_2O 和富集 Xe 的性能,建立了如图 2 所示实验装置。该装置主要由空压机、Xe 标气、缓冲罐、气水分离器、膜组件、露点仪、压力传感器、质量流量计、测氧仪、气相色谱仪、钻孔取样器、管路连接部件等组成。其中,膜组件为日本宇部兴产公司生产的 UBE 型聚酰亚胺中空纤维膜,单根长 60 cm,外径 6 cm,最多可同时串联 6 根; GAST 71R647-P112-D402X 型空压机为美国嘉仕达制造公司生产,空载流量为 110 L/min; Bronkhorst F-111AC-70K-AGD-22-V 型质量流量计,最大流量 100 L/min,荷兰 Bronkhorst High-Tech 集团生产; CY-12C 型测氧仪为建德市梅城电化分析仪器厂生产,量程有三档可选,分别为 0~5%、0~50%、0~100%; Vaisala DMT142 型露点仪,量程为 -80~20 °C,芬兰维萨拉公司生产; MPM4730 型压力传感器为麦克传感器有限公司生产,量程为 0~600 kPa; HP6890 气相色谱仪(配备 TCD 检测器),美国安捷伦公司生产。钻孔取样器用于采集地表下气体,露点仪和测氧仪分别用于监测原料气和产品气中的水和 O_2 浓度,气相色谱仪用于 CO_2 和 Xe 的检测。为了研究温度对膜分离性能的影响,膜组件被放置于低温恒温箱中。

基本实验流程:使用无油空压机供气,使气体

依次流过缓冲罐、气水分离器和膜组件;通过调节气路末端的流量调节阀来控制产品气流量,实现级切的变换;以露点仪的露点值不再发生变化作为膜达到平衡的判断标准,平衡后记录膜入口和出口处的压力、流量、露点值,采用气相色谱检测原料气和产品气中 CO_2 和 Xe 的浓度,采用测氧仪测试 O_2 浓度;根据监测结果,计算不同级切条件下膜对气体的浓缩比、去除率和分离系数。

由于空气中氙的体积分数仅为 8.7×10^{-8} ,而色谱热导检测器对 Xe 的检测限约为 1.0×10^{-6} ,为了准确评价膜对 Xe 的富集及除杂效果,需增加原料气中氙的浓度。为此,在空压机的进气口引入氙标准气($\varphi=10\%$,北京氩普北分气体工业有限公司),用质量流量控制器控制标气加入量,使原料气中氙浓度达到色谱检测限以上。HP6890 气相色谱仪(配备 TCD)分析 CO_2 和 Xe 的条件如下:载气为高纯 He,色谱柱为 Porapak Q 填充柱, $2 \text{ m} \times 1/8 \text{ inch}$ (1 inch=2.54 cm),柱温 110 °C, TCD 温度 205 °C,载气流量 10 mL/min,参比气流量 25 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 不同数量的膜组件及连接方式对氙去除率的影响

膜技术在实际应用中,首先应考虑的是膜组件数量多少的问题,这可能会影响膜的分离效果,而且还与成本、操作压力、设备尺寸布局等因素息息相关。为了解不同数量的膜组件及连接方式对氙去除率的影响,调节恒温箱的温度为 25 °C,分别选用 2、3、4、6 根膜串联,以及 4 根膜两两串联再并联的方式,测试其对 Xe 的损失率,气体来源

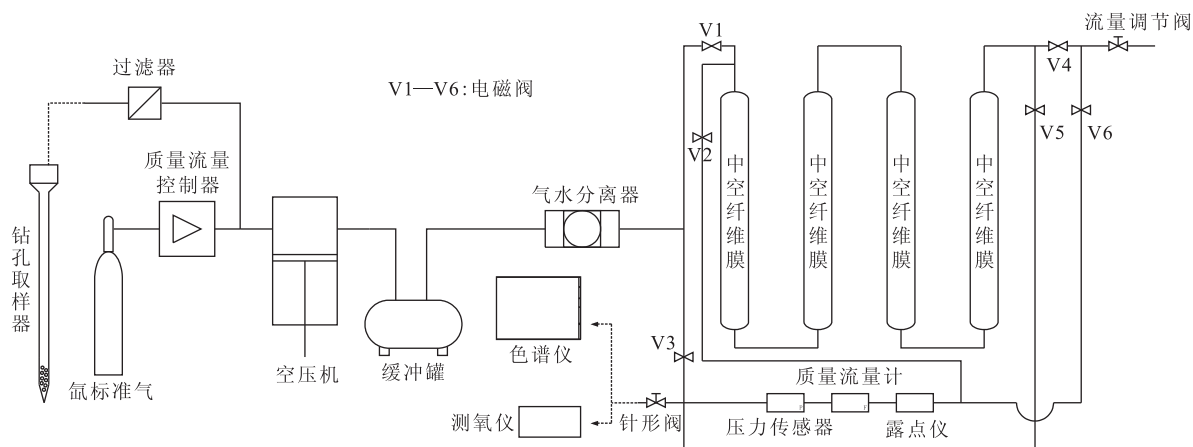


图 2 实验装置示意图

Fig. 2 Sketch of experiment instrument

均为地表下气体,实验结果示于图 3。从图 3 可以看出,2 根膜串联、6 根膜串联与 4 根膜两两串联再并联这 3 种连接方式对 Xe 的损失稍大;3 根、4 根膜串联的连接方式对 Xe 的损失稍小,所以实际应用中优选 3 根或 4 根膜串联的方式。

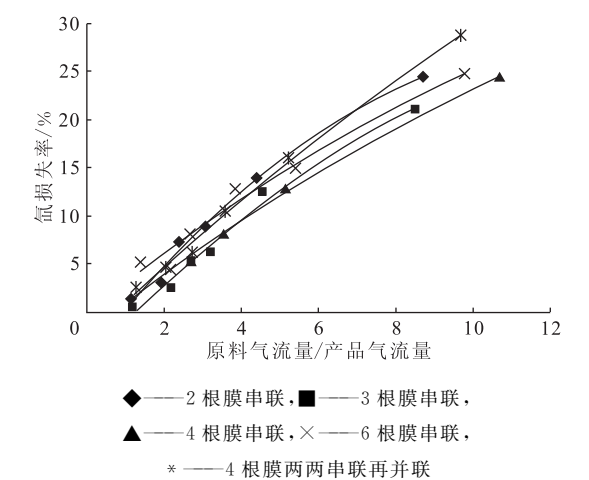


图 3 Xe 在不同数量膜组件中的损失率
Fig. 3 Xenon loss rate on different quantity of membranes

2.2 不同气源和级切对 Xe 损失率的影响

在现场视察中,有时需要采集地表下气体样品。由于地表下气体与地表空气的成分和含量不尽相同,这可能会影响到膜的分离性能,需要测试这两种气源情况下膜对氙的损失率。另外,实际应用中级切的选择是最重要的考虑因素,级切越大,膜壁内外两侧的压力差越大,必然会影响膜对氙的去除率,也需要进行测试。而级切与原料气流量/产品气流量相关,为了方便作图与曲线拟合,选用原料气流量与产品气流量之比为横坐标。实验中,使用了 4 根膜串联,两种原料气流量相近,膜温度均为 25 ℃,实验结果示于图 4。由图 4 可以看出,气体来源不同,膜对氙的损失率有所差异,地表下气体较地表空气中氙的损失率略小;当原料气流量与产品气流量之比大于 5 时,Xe 损失率相差幅度约为 5%。通过分析认为,这主要是由于地表下气体杂质多,尤其是 CO₂ 含量远大于空气,而杂质气体比 Xe 更容易从膜壁渗透出去,当气流中含有较多杂质时,氙的渗透将受到抑制,因此氙的损失就小。将实验数据结果进行拟合,氙损失率满足以下关系:

$$Y = 0.005\ 4x^3 - 0.256\ 0x^2 + 5.097\ 3x - 3.063\ 5$$

(5)

$$Y = 0.001\ 4x^3 - 0.107\ 5x^2 + 3.475\ 3x - 2.642\ 2$$

(6)

式中: x 表示原料气流量与产品气流量之比; Y 代表氙损失率(%)。由关系式(5)和(6)可以计算级切小于 0.96 时氙的损失率,且精度较高。

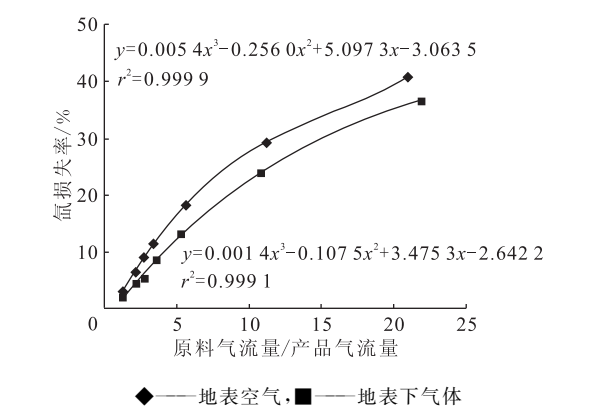


图 4 不同气源对 Xe 损失率的影响
Fig. 4 Effect of gas origin on xenon loss rate

对于氙而言,要保证全流程的回收率不低于 70%,膜分离这一步氙的损失率控制在 10% 以内是可接受的。当原料气与产品气流量之比为 3 时(对应级切为 2/3),氙的损失率不会超过 10%,因而实际应用中优选级切为 2/3。

2.3 气体流量对 Xe 损失率的影响

在进行放射性氙样品采集时,取样流量会受到多因素的影响,有一定的变化,因此需要测试不同取样流量下氙的损失率。实测了原料气流量为 2.96、2.36、1.64 m³/h 时,4 根中空纤维膜在 25 ℃ 时对氙的损失率,气源为地表空气,结果示于图 5。从图 5 可知,3 条曲线基本重合,取样流量的大小对氙的损失影响不大,可不予考虑。

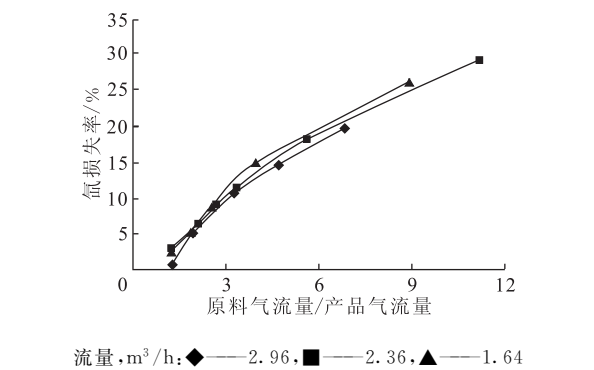


图 5 气体流量对 Xe 损失率的影响
Fig. 5 Effect of flowrate on xenon loss rate

2.4 不同温度对膜分离性能的影响

环境温度通常变化较大,有可能影响膜的分离效果,需要对不同温度下膜的分离性能进行测试。实验了 5、15、25、40 ℃下,4 根膜串联时 Xe、H₂O、O₂ 和 CO₂ 的去除率,气源为地表下气体,实验结果示于图 6。从图 6 可以看出,不同温度下各组分的去除率曲线基本重合,说明温度对膜分离性能基本没有影响。三种杂质气体(H₂O、

O₂、CO₂)的去除率随着级切的增大而迅速增大,并很快接近 100%,说明杂质气体很容易被去除。当级切为 2/3 时,Xe 的损失率低于 10%,通过计算得知,地表空气中氙的浓缩比为 2.72,地表下空气中氙的浓缩比为 2.78。H₂O、O₂ 和 CO₂ 的去除率分别不低于 90%、90%和 99%,三种杂质气体与氙都有较大的分离系数,O₂ 相对较难去除,它与 Xe 的分离系数 $\alpha(O_2/Xe)$ 为 14.2。

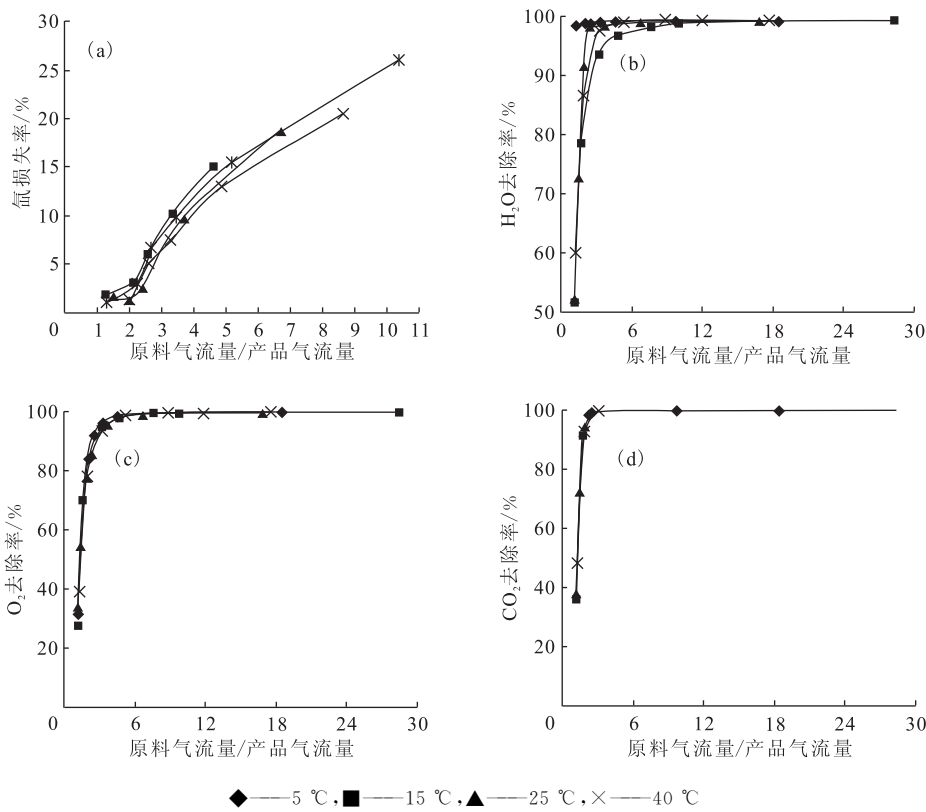


图 6 温度对 Xe(a)损失率和 H₂O(b)、O₂(c)、CO₂(d)去除率的影响
Fig. 6 Effect of temperature on xenon loss rate(a) and H₂O(b), O₂(c) and CO₂(d) removal rate

法国的 SPALAX 系统使用的中空纤维膜级切为 0.987(原料气流量为 15 m³/h,产品气流量为 0.20 m³/h)^[12],产品气组分(体积分数)为: N₂, 99.99%, O₂, 2.0 × 10⁻⁴, CO₂, 1.0 × 10⁻⁵, H₂O, 5.5 × 10⁻⁵, 杂质含量比较少,但是其级切大,导致氙的损失大,损失率约为 87%。

3 结 论

(1) 利用中空纤维膜富集空气中的氙和去除杂质气体时,在实验研究条件范围内,不同气体流量、不同环境温度对膜分离性能基本没有影响。

(2) 膜的数量和连接方式对氙的去除率有一

定的影响,其中以 3 根膜或 4 根膜串联的方式为最优。

(3) 在相同条件下,地表空气中氙的损失率略大于地表下气体。

(4) 影响中空纤维膜分离效果最显著的因素是级切,级切越大,杂质去除越干净,但同时氙的损失也越大,当级切为 2/3 时,氙的损失率不超过 10%,H₂O、O₂ 和 CO₂ 的去除率分别不低于 90%、90%和 99%。

(5) 在实际应用中,应控制产品气流量始终为原料气流量的 1/3,可保证杂质气体有良好的去除效果,且氙的损失在可接受范围内。

参考文献:

[1] Auer M, Axelsson A, Blanchard X. Intercomparison experiments of systems for the measurement of xenon radionuclides in the atmosphere[J]. Appl Radiat Isot, 2004, 60: 863-877.

[2] 陈欢林. 新型分离技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2005:7.

[3] 汪家铭. 聚酰亚胺纤维发展概况与应用前景[J]. 石油化工技术与经济, 2011, 27(4):58-62.

[4] 韩鲁佳, 黄之栋, 崔引安. 中空纤维膜组件富氮特性的实验研究[J]. 北京农业工程大学学报, 1990, 10(1):47-54.

[5] 李国民, 冯春生, 李俊凤, 等. 共混改性聚酰亚胺中空纤维膜的压缩空气除湿性能研究[J]. 功能高分子学报, 2005, 18(2):194-197.

[6] 张俊彦, 刘维民, 薛群基. 分子结构对聚酰亚胺膜分离 CO₂/CH₄ 性能的影响[J]. 高分子学报, 1999(2):227-231.

[7] Fontaine J P, Pointurier F, Blanchard X, et al. Atmospheric xenon radioactive isotope monitoring[J]. J Envir Radioact, 2004, 72: 129-135.

[8] 苏毅, 胡亮, 刘谋盛. 气体膜分离技术及应用[J]. 石油与天然气化工, 2001, 30(3):113-116.

[9] Nunes S P, Peinemann K V. Membrane technology in the chemical industry[M]. Weinheim, Germany: WILEY-VCH, 2001: 53-54.

[10] 樊智锋, 刘广春, 王志, 等. 脱除 CO₂ 的膜吸收过程研究[J]. 膜科学与技术, 2005, 25(5):34-39.

[11] 侯清濯. 聚砜膜分离烟气中二氧化碳研究[D]. 北京:清华大学, 2001.

[12] 张利兴, 朱凤蓉. 放射性核素监测核查技术[M]. 北京:国防工业出版社, 2006:153-155.