# 膜基一气体吸收耦合分离混合气中 CO<sub>2</sub> 性能评价

陆建刚,郑有飞,连平,陈敏东 (南京信息工程大学环境科学与工程学院,江苏南京 210044)

**摘要:**在膜基一气体吸收耦合实验装置上,评价了疏水性 PP(聚丙烯)微 孔膜,活化 MDEA(N-甲基 二乙醇胺)溶液分离混合气中 CO<sub>2</sub>传质性能,研究了气液流速、吸收剂和混合气的浓度等因素对总 传质系数的影响,采用阻力层关联方程模型预测总传质系数 K<sub>ov</sub>值。结果表明:活化 MDEA 溶液能 提高总传质系数 K<sub>ov</sub>值,模型的计算值和实验值符合较好。

关键词: 膜吸收; CO<sub>2</sub>; 性能评价

中图分类号: X610 文献标识码: A 文章编号: 1000-2022(2007) 06-088 1-04

# Separation Performance of CO<sub>2</sub> from GasM ixtures by M embrane Based Gas Absorption Coupling

LU Jian-gang ZHENG You-fei LIAN Ping CHEN Ming-dong

(School of Environmental Science and Engineering NUIST, Nanjing 210044, China)

Abstract The mass-transfer perform ance of hydrophobic PP( polypropylene) m icroporous membrane and activated MDEA (methylliethanolamine) solutions in the CO<sub>2</sub> separation from a mixture was evaluated with a membrane based gas absorption coupling Effects of gas and liquid flowrates as well as absorbent and feed components on overall mass transfer coefficient were investigated Overall mass transfer coefficient  $K_{ov}$  was theoretically calculated based on the model of resistance in series Results show that activated MDEA solutions could enhance mass transfer and increase the values of  $K_{ov}$ . The values of the model are in good agreement with those of experiments

Key words membrane gas absorption, CO2; perform ance evaluation

## 0 引言

温室效应是影响地球气候变化的主要因素,已 引起世界各国的高度重视,而温室气体 CO<sub>2</sub> 的排放 量主要来自工业领域,如火力发电、石油化工、冶金 企业、医药工业、食品发酵领域等。如何减少全球 CO<sub>2</sub> 的排放量缓解温室效应,关系到人类的生存和 发展,因此研究高效低能耗可行的分离和回收 CO<sub>2</sub> 技术有重要的意义。分离和脱除 CO<sub>2</sub>的技术包括 各种物理和化学处理方法,如溶剂吸收、变压吸附、 深冷分离和膜分离等。膜基一气体吸收耦合在技术 可靠性和经济性方面显示出突出的优势,被认为是 具有很大应用潜力的技术之一<sup>[1]</sup>。

膜基一气体吸收耦合是膜分离技术与气体吸收

技术相结合的新型分离装置,通常使用微孔中空纤 维膜(气液膜接触器)将气液两相分开,气相中的组 份在驱动力作用下,通过膜孔扩散至液相,并被液相 吸收,从而达到分离的目的。与传统气液吸收装置 (如填料塔等)相比,膜接触器具有传质效率高、能 耗低、装置体积小、操作稳定和弹性大等优势,国内 外研究人员正在积极开发利用膜接触器分离混合气 中酸性气体(CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>等)。

1985年 Zhang等<sup>[2]</sup>首次利用膜接触器吸收气体; 其后国内外在这方面研究十分活跃<sup>[3-5]</sup>, 所涉及 内容包括膜材料及结构形态、膜组件结构等对传质 性能的影响, 吸收溶剂的选择, 操作条件对吸收性能 的影响等。活化 MDEA 溶液兼容了单一溶剂的优

收稿日期: 2007-04-17, 改回日期: 2007-06-07

基金项目: 江苏省高校自然科学研究计划基金项目 (06KGD 610117); 南京信息工程大学科研基金项目 (QD55); 江苏省高等学校大学生实 践创新计划项目 (07CX009)

作者简介:陆建刚 (1963-), 男, 江苏海门人, 博士, 副教授, 研究方向:大气污染控制和膜分离科学, jg h@ nu ist edu en

良性能,吸收容量提高,溶液循环速率降低。本文评 价了采用活化 MDEA 溶液作为吸收剂, PP 中空纤维 膜接触器分离  $N_2$  /CO<sub>2</sub> 体系,建立了 膜接触器吸 收 —再生连续循环实验室装置,研究了操作条件对 吸收过程和传质性能的影响,并应用相应的数学模 型预测总传质系数,结合实验结果对膜接触器分离  $N_2$  /CO<sub>2</sub> 性能进行了分析,比较了模型计算值和实验 值,得出相关结论。

## 1 传质模型

膜基气体吸收传质过程可用双膜理论来描述, 当传质过程处于稳定状态时,在膜两侧分别形成气 相边界层和液相边界层,气相组份在浓度差作用下, 从气相主体扩散至气相边界层,再通过膜孔扩散至 液相边界层,与吸收剂发生化学反应,进入液相主 体。传质过程经历了气相边界阻力层(1/k<sub>a</sub>),膜相 阻力层(1/k<sub>m</sub>)和液相边界阻力层(1/k<sub>1</sub>),总阻力方 程描述如下:

 $1K_{\alpha} = 1/k_{g} + 1/k_{m} + 1/(H \cdot E \cdot k_{1})$ 。 (1) 式中膜传质系数  $k_{m}$  可通过 Fick 定律推导出计算 式, 气、液相分传质系数  $k_{g}$  和  $k_{1}$ 通过无因次准数  $S_{h}$ 、 $R_{e}$ 和  $S_{e}$  以  $S_{h} = aR_{e}^{h}S_{e}^{c}$ 形式关联得到, 传质系数  $k_{m}$ 、 $k_{g}$ 和  $k_{1}$ 相关计算见文献 [9], E和 H 分别为液相 化学反应增强因子和 Henry 常数, 分别由文献 [6] 和 [7-8]确定。

## 2 实验装置及流程

实验装置及流程见图 1。室温下, N<sub>2</sub> /CO<sub>2</sub> 混合 气经气体流量计进入膜组件中, 混合气中 CO<sub>2</sub> 通过 膜孔扩散至膜另一侧, 被醇胺溶液吸收, 进入液相; 吸收后的气相从膜组件另一端气体出口放出。溶液 由泵经液相流量计送入膜组件中, 吸收扩散过来的 CO<sub>2</sub>, 离开膜组件的溶液进入再生器再生, 再生出来 的 CO<sub>2</sub> 放空。再生后的溶液经冷却器冷却, 由泵送 入膜组件中。实验中采用的膜组件为 32 mm × 300 mm, 中空纤维外径 400  $\mu$ m, 内径 300  $\mu$ m, 膜孔 径为 0 05  $\mu$ m, 膜丝根数为 2 000根, 空隙率 60 %。 活化溶液组成: 1 5 mol• L<sup>-1</sup> M DEA 和 0 5 mol• L<sup>-1</sup> PZ ( pipenzing, 哌嗪 )。

## 3 实验结果和讨论

3 1 气液相流速对出口 CO2 浓度的影响

用无因次数 C<sub>out</sub> C<sub>in</sub> (气相出口浓度与进口浓 度之比)来评价流速的影响,数据见图 2, 图中 V<sub>s</sub>



### 图 1 膜基一气体吸收耦合实验装置

(1. 混合气钢瓶; 2 流量计; 3. 膜接触器; 4. 泵;

- 5,7.冷却器;6再生器;8气液分离器;9溶液储槽; P.压力计;A.取样点)
  - Fig. 1 Experim ental setup of mem brane-based gas absorption coupling
- (1. Mixed-gas cylinder, 2. Fbwm eters, 3. Membrane contactor, 4. Pump, 5, 7. Coolers, 6. Stripper, 8. Gas-liquid separator, 9. Solution tank;

P. Pressuremeter, A. Sample point for liquid)

V<sub>1</sub>分别为气、液相流速, y<sub>co2</sub>为气相 CO2含量。分析 数据可以看出,出口浓度随液相速率增大而减小,随 气相速率增大而增大。在相同的操作条件下,与单 一的 MDEA 溶液相比较,活化 MDEA 溶液出口浓 度明显降低。活化 MDEA 溶液不但增大了吸收容 量,而且提高了传质效率,在耦合过程中起到了关键 作用。

3.2 气液流速对总传质系数的影响

图 3数据表明了气液两相流速分别对总传质系数K<sub>o</sub>的影响,随着液速的增大,K<sub>o</sub>随之增大,但在 实验条件下,V<sub>1</sub>> 70 mL•mi<sup>-1</sup>时K<sub>o</sub>,值上升趋缓。 在总浓度保持 2 0 m ol•L<sup>-1</sup>不变情况下,添加少量 PZ,K<sub>o</sub>,值明显增大,平均增大 1 5倍以上,这主要是 PZ 在化学反应中活化效应的作用,用双膜理论分 析,即增大了化学增强因子 E,使液相分传质系数 Ek<sub>L</sub>值增大,从而增大K<sub>o</sub>,值。从气速数据发现曲线 较平缓,气速的增大对K<sub>o</sub>,值影响不明显,这主要是 传质过程受液膜控制的缘故。

3 3 吸收剂浓度和混合气中 CO<sub>2</sub>浓度对传质系数 的影响

将溶液和混合气 N<sub>2</sub> /CO<sub>2</sub> 比例配制成各种浓 度, 分别进行分离性能的测定, 评价浓度对 K<sub>0</sub>,的影 响。数据见图 4. 实验表明吸收剂浓度 C<sub>M</sub> 增大 K<sub>0</sub>, 值增大, 在相同条件下, 活化溶液 K<sub>0</sub>,增大幅度大于 单一吸收剂溶液。混合气 CO<sub>2</sub> 浓度增大, K<sub>0</sub>,值降









#### 图 3 气液流速对总传质系数的影响

Fig. 3 Effects of gas and liquid flow rates on overallmass transfer coefficient



#### 图 4 吸收剂浓度和混合气中 CO<sub>2</sub>浓度对总传质系数的影响

Fig. 4 Effects of absorbent and gasm is ture CO2 concentration on overallmass transfer coefficient

低。吸收剂浓度提高使界面液膜层浓度提高,加快 了反应速率,降低了液膜层表面平衡分压,加大了  $CO_2$ 传递推动力,故使 K<sub>o</sub>,增大。在实验条件下,当 吸收剂浓度提高到 2 5 mol<sup>•</sup> L<sup>-1</sup>以上时,K<sub>o</sub>的增 幅趋缓,浓度的提高改变了溶液的物化性能 (如粘 度,扩散系数等)从而影响传质性能。  $CO_2$ 浓度的 提高使 K<sub>o</sub>,值下降很快,浓度引起界面气膜层厚度 增加,气膜阻力迅速增大。

3 4 模型计算值与实验值比较

图 5数据是计算耦合过程分离 CO<sub>2</sub>的模型 K<sub>ov</sub> 值,并与实验值进行比较,从结果看,模型能较好地 反映实验过程,实验值与计算值误差最小为 2 56%,平均范围在 10%以内。



图 5 模型预测总传质系数值

Fig 5 Predicted values of overallm ass transfer coefficient

4 结论

(1)采用的活化 M DEA 溶液, 在实验范围内, 能有效地提高总传质系数值。 (2)操作参数对总传质系数影响较大, 气液流 速、吸收剂浓度的提高, 能够加大总传质系数值, 而 气相 CO<sub>2</sub>浓度的提高, 总传质系数值降低。

(3)采用阻力层关联方程模型计算 K<sub>ov</sub>值,计算 值和实验值符合较好,模型完全可以用来模拟膜基 气体吸收耦合分离 CO<sub>2</sub>过程。

## 参考文献:

- Falk-Pedersen O, Dannstrom H. Separation of CO<sub>2</sub> from offshore gas turbine exhaust[J]. Energy Convers M gm t 1997, 38(1): S81-S86
- [2] Zhang Q, Cussler E L. M icroporous hollow fibers for gas absorption[J]. JM embr Sci 1985 239(3): 333-345
- [3] D indoreV Y, Brih an DW F, Feren PHM, et al CO<sub>2</sub> absorption at elevated pressures using a hollow fiber m en brane contactor [J]. JM em br Sci 2004 409 (1): 133–145.
- [4] Lu Jianggang, W ang Lianjun, Sun X iuyun, et al Absorption of CO<sub>2</sub> into aqueous solutions of methyldiethanokm ine and activated methyldiethanokm ine from a gas mixture in a hollow fiber contactor[J]. Ind Eng Chem Res 2005 449(24): 9230-9238.
- [5] 陆建刚, 王连军, 刘晓东, 等. 膜基复合溶液吸收 CO<sub>2</sub> 过程模拟
  [J]. 化工学报, 2005 56(8): 1439-1444.
- [6] Kumar P S Hogendoom J A, Feron P H M, et al Approximate solution to predict the enhancement factor for the reactive absorption of a gas in a liquid flowing through a microporousm embrane hollow fiber[J]. JM embr Sci 2003 2139 (2): 231–245
- [7] Bishnoi S, Rochelle G T. Absorption of carbon dioxide in aqueous Piperazine+ Methyldiethano km ine[J]. A IChE J 2002 489 (12): 2788–2799
- [8] A lvaro Perez-Sa lado K, X ia Jianzhong Solubility of CO<sub>2</sub> in (H<sub>2</sub>O + Piperazine) and in (H<sub>2</sub>O + M DEA + Piperazine)
   [J]. A IChE J 2003, 499(10): 2662-2670
- [9] 陆建刚, 马骏, 王连军. 混合气中 CO<sub>2</sub>的 膜接触器 分离过程
  [J]. 南京理工大学学报: 自然科学版, 2005, 29(4): 491-501.