

中空纤维多孔膜基气体吸收传质性能研究

张秀莉 张卫东 张泽廷*

(北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘要: 气相传质阻力是中空纤维多孔膜基气体化学吸收过程中的主要传质阻力。文中采用聚丙烯中空纤维膜组件、CO₂-空气-水和 CO₂-空气-NaOH 水溶液两种体系对膜基气体吸收过程的传质性能进行了研究。测定了不同气速和液速条件下的总传质系数。根据气液反应理论对实验结果进行分析,由实验和理论计算获得了气相分传质系数。通过进一步的拟合计算获得中空纤维多孔膜管内气相传质数学关联式 $Sh = 0.0038 Re^{0.44} Sc^{0.33}$ 。用此关联式计算得到的总传质系数与实验测得的结果进行了比较,一致性良好。

关键词: 中空纤维膜组件;传质;气体吸收;数学模型

中图分类号: TQ028.8

膜基分离过程是将膜分离技术与传统的单元操作结合在一起的新型分离技术。具有传质比表面积大、通量大、流量不受限制等优点,已经在化工、环保等领域得到广泛应用^[1-2]。

多孔中空纤维膜组件,同其它膜组件相比具有较大的接触面积,在膜基气体吸收过程中被广泛采用^[3]。关于中空纤维膜基气体吸收的研究和应用,主要以化学吸收为主^[4]。在化学吸收过程中,由于化学反应的存在,加快了传质过程,降低了液相传质阻力,使得气相和膜相传质阻力成为主要传质阻力。到目前为止,虽然有许多研究者对中空纤维膜组件的传质性能进行了实验研究,也得到了很多数学模型和关联式^[5-8],但多是针对液相传质性能的,而对中空纤维膜组件中气相传质性能研究和报道的较少。A. R. Huseni^[9]对中空纤维膜组件壳程气相传质性能研究表明,气相传质系数关联式与其他研究者得到的液相传质系数关联式相差较大,也不同于传统塔式设备中的气相传质系数关联式。所以研究气相传质性能和建立相应的数学模型对中空纤维膜基气体化学吸收过程非常重要。

Cooney 和 Jackson^[10]通过实验研究得到,对于中空纤维膜基气体吸收,气体在管内、液体在壳程流动具有较好的传质吸收效果。因此,本文在对中空

纤维膜组件中 NaOH 水溶液吸收 CO₂ 和去离子水吸收 CO₂ 的传质过程进行实验研究的基础上,得到中空纤维膜组件管内气相传质系数关联式。

1 理论部分

根据传质理论,疏水性中空纤维膜组件,气相流经膜管内、液相流经膜管外即壳程,传质过程达到平衡时^[1]

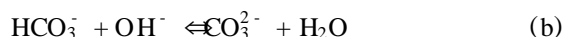
$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_{Ag}} \left(\frac{d_o}{d_i} \right) + \frac{1}{k_{Am}} \left(\frac{d_o}{d_m} \right) + \frac{1}{k_{Al} H} \quad (1)$$

在有化学反应的吸收过程中

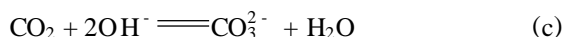
$$k_{Al} = Ek_{Al} \quad (2)$$

其中, K_G 为气相总传质系数 ($m \cdot s^{-1}$); k_{Ag} 为吸收质 A 气相分传质系数 ($m \cdot s^{-1}$); k_{Am} 为吸收质 A 在中空纤维膜内的分传质系数 ($m \cdot s^{-1}$); k_{Al} 为吸收质 A 液相分传质系数 ($m \cdot s^{-1}$); E 为化学吸收的增强因子; H 为亨利常数; d_o 为中空纤维膜外径 (m); d_i 为中空纤维膜内径 (m); d_m 为中空纤维膜内、外径的平均值 (m)。

当 CO₂ 在碱性溶液中被吸收时,一般认为是按下面两个反应进行



由于反应 (b) 是质子转移反应,其反应的本征速率常数比反应 (a) 的本征速率常数大得多,此反应可视为瞬时可逆反应。在强碱溶液中, HCO₃⁻ 离子的平衡浓度可以忽略,则总反应为



收稿日期: 2003-10-13

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 20206002); 高等学校博士学科点专项科研资金 (20020010004)

第一作者: 女, 1963 年生, 副教授, 博士生

E-mail: Wu650113@sina.com.cn

*通讯联系人

此反应的本征速率为 $k c(\text{CO}_2) c(\text{OH}^-)$, 本征速率常数 k 约为 $12.2 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1[11]}$ 。当吸收量较少, 且进、出口 OH^- 离子的浓度基本保持恒定时, 反应可以看成是拟一级反应, 则化学吸收的增强因子

$E = \frac{Ha}{\tan h Ha}$, 其中八田数 $Ha = \frac{\sqrt{D_{\text{Al}} k c_{\text{BL}}}}{k_{\text{Al}}}$, D_{Al} 为吸收质在液相中的扩散系数 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), c_{BL} 为液相初始浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); 当 $Ha > 3$ 时, $E = Ha$ 。此时液相分传质系数 k_{Al} 是与液相流动状况无关的量

$$k_{\text{Al}} = \sqrt{D_{\text{Al}} k c_{\text{BL}}} \quad (3)$$

根据气体分子动力学理论^[12], 气体分子通过多孔固体中的传递包括: (1) Knudsen 扩散 (不符合费克定律的扩散); (2) 分子扩散; (3) Poiseuille 流; (4) 表面扩散。当孔径大于 $0.02 \mu\text{m}$ 时, 表面扩散不显著, 可以忽略; 当无压力梯度时, Poiseuille 流不存在。当孔半径与气体分子的平均自由程之比小于 0.05 时, 主要是 Knudsen 扩散; 当孔半径与气体分子的平均自由程之比大于 50 时, 主要是分子扩散; 当孔半径与气体分子的平均自由程之比介于二者之间时, Knudsen 扩散和分子扩散同时存在, 其传质阻力为 Knudsen 扩散阻力和分子扩散阻力之和。所以, 对于膜分传质系数, 根据以前的膜渗透传质实验研究工作^[13]和文献^[14]的研究结果知, 实验条件 (25 °C, 平均压力 1.364 MPa) 下 CO_2 在平均孔径为 $0.4 \mu\text{m}$ 的多孔膜传质扩散时, 存在分子扩散和

Knudsen 扩散。Knudsen 扩散系数为 $D_{\text{AK}} = \frac{2}{3} r \sqrt{\frac{8RT}{M}}$, 总的有效扩散系数为 $\frac{1}{D_{\text{Ac}}} = \frac{1}{D_{\text{AM}}} + \frac{1}{D_{\text{AK}}}$, 则膜分传质系数为

$$k_{\text{Am}} = \frac{D_{\text{Ac}}}{\delta} \quad (4)$$

其中 D_{AM} 为分子扩散系数 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), δ 为膜厚度 (m), f 为膜曲折因子 (一般为 2~4)。

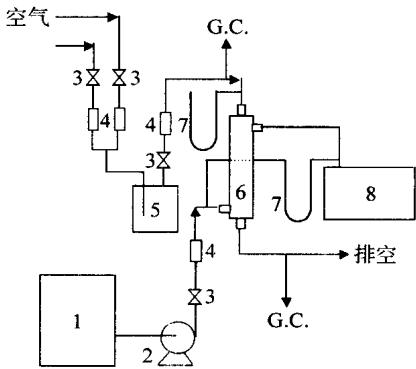
由实验测得的总传质系数和式 (1), (3), (4) 可得到气相分传质系数。由普遍采用的无因次传质系数关联式^[14]: $Sh = a Re Sc$ 可知, $\ln Sh$ 与 $\ln Re$ 成线性关系, a 为斜率, f 为截距, 则

$$a = \exp(f) / Sc^{1/3} (f = 1/3)。$$

2 实验部分

在室温条件下, 采用图 1 所示的实验装置, 对疏水性聚丙烯多孔中空纤维膜组件中, NaOH 水溶液

吸收 CO_2 的传质性能进行了实验。所使用的膜组件参数见表 1。



1. 水储槽; 2. 泵; 3. 阀; 4. 流量计; 5. 混合槽
6. 中空纤维膜组件; 7. 压差计; 8. 出口液储槽

图 1 实验装置流程图

Fig. 1 Experimental set-up

表 1 实验用膜组件参数

Table 1 Module parameters used in experiment

膜组件内	中空纤维	中空纤维	中空纤维	填充	孔隙	膜孔直
径/mm	内径/mm	外径/mm	长度/mm	数	率	径/mm
40	0.4	0.5	320	1500	0.55	0.0004

实验中, 空气- CO_2 混合气体在中空纤维膜管内流动, NaOH 溶液在壳程管束间流动。用 GC8810-B 型气相色谱仪分析混合气体的进出口浓度。用 U-型压差计测量气液两相的压力, 气相出口直接通大气。转子流量计测量气、液相的流量。实验总传质系数的计算采用对数平均推动力

$$K_G = \frac{Q_G}{S} \frac{(c_{\text{Ab}, \text{in}} - c_{\text{Ab}, \text{out}})}{\ln \frac{c_{\text{Ab}, \text{in}} - c_{\text{As}, \text{out}}^*}{c_{\text{Ab}, \text{out}} - c_{\text{As}, \text{in}}^*}} \quad (5)$$

Q_G 为气相流量 ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$); S 为总传质面积 (m^2); c_{Ab} 为中空纤维膜管内气相中吸收质浓度 ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$); c_{As}^* 为与液相成平衡的气相浓度 ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)。

由于 CO_2 气体含量较低 (体积分数为 1%~3%), 吸收量较少, 在实验数据处理过程中, 假定了气相进出口流量相同, 与进出口液相成平衡的气相浓度为 0, 则上式简化为

$$K_G = \frac{Q_G}{S} \ln \frac{c_{\text{Ab}, \text{in}}}{c_{\text{Ab}, \text{out}}} \quad (6)$$

3 结果与讨论

3.1 出口碱液浓度

在本实验条件下, 经质量平衡计算得到的

NaOH 水溶液出口浓度的实验结果列于表 2。由表 2 可见,在膜组件的气液传质过程中,液相浓度变化较小,可以近似看成是恒定的,化学吸收反应符合拟一级反应条件。

表 2 NaOH 溶液出口浓度(进口浓度为 $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)

Table 2 Concentration of NaOH in exit ($0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ in entrance)

$Q_G / (\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	液相出口浓度/ ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)	
	液相流量 $0.05 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	液相流量 $0.06 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
0.10	99.5	99.3
0.15	99.3	99.3
0.20	99.3	99.1
0.25	99.4	98.9
0.30	99.1	99.1

3.2 物理吸收实验

在与化学吸收相同的实验条件下,对去离子水吸收 CO_2 进行了传质实验,实验结果示于图 2。由于 CO_2 在水中的电离程度很小,去离子水吸收 CO_2 的传质过程可以认为是物理吸收过程,传质阻力主要集中在液相,液相分传质系数近似等于总传质系数^[10]。由实验结果可见, CO_2 物理吸收的传质系数均小于 $1 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,经计算满足(3)式成立的条件。图 2 中 u_l 为液相流速($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$); u_g 为气相流速($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)。

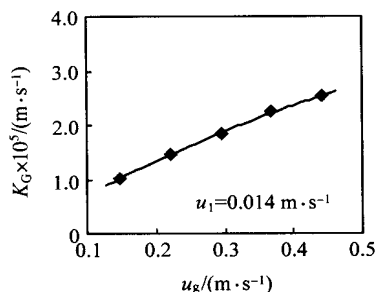


图 2 不同气相流速下去离子水吸收 CO_2 的传质系数

Fig. 2 Transfer coefficient of CO_2 absorbing in water at various gas flow rates

3.3 化学吸收实验及气相传质关联式

图 3 为实验得到的总传质系数(K_G)随液相流速(u_l)的变化情况。由图 3 可见,当液体流速 $u_l > 0.015 (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$ 时,总传质系数与液相流速无关。所以采用液相流量 $Q_L = 0.06 (\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$ ($u_l = 0.017 (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$) 实验条件下得到的气相分传质系数(用无因次 Sh 数)与气相流速(用无因次 Re 数)的对数作

图,由图 4 可见,二者确成线性关系,用最小二乘法拟合回归得到中空纤维膜组件管内气相传质系数关联式

$$Sh = 0.0038 Re^{0.44} Sc^{0.33} \quad (7)$$

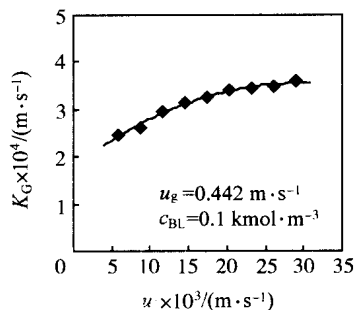


图 3 总传质系数与液相流速的关系

Fig. 3 Relationship between overall mass transfer coefficient and liquid flow rate

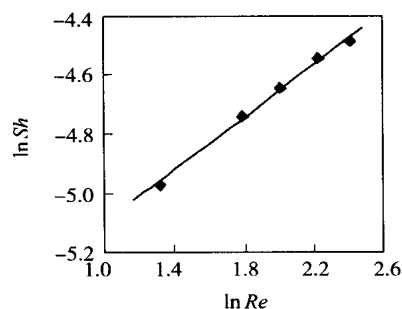


图 4 气相 Sh 数与 Re 的关系

Fig. 4 Relationship between Sh and Re in gas phase

用此关联式计算得到的其它实验条件下的总传质系数计算值与实验值进行了比较(见图 5)。0.1 $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaOH 溶液作为吸收液时,其进出口浓度相对变化较小,化学反应可以看成拟一级反应,液相

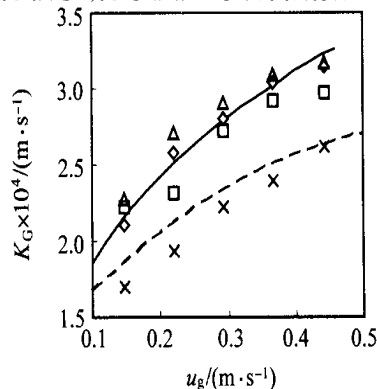


图 5 不同气速下总传质系数计算值与实验数据比较

Fig. 5 Comparisons of overall mass transfer coefficients between cal. values and exp. data at various gas flow rates

传质系数采用式(3)计算。当采用 $0.05 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaOH 溶液作为吸收液时,其进出口浓度相对变化较大,不能用拟一级反应计算化学吸收的增强因子,可以采用如下伴有二级不可逆化学反应的气体吸收增强因子的计算式^[11]

$$E = \frac{Ha \sqrt{1 - (E-1) \left(\frac{v c_{Al} D_{Al}}{c_{Bl} D_{Bl}} \right)}}{\tan \left[hHa \sqrt{1 - (E-1) \left(\frac{v c_{Al} D_{Al}}{c_{Bl} D_{Bl}} \right)} \right]} \quad (8)$$

其中, c_{Al} , c_{Bl} 分别为液相主体中被吸收的 CO_2 和 NaOH 的浓度 ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$); D_{Bl} 为 OH^- 阴离子在水中的扩散系数 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); v 为化学反应计量数。计算中所采用的扩散系数 D_{AM} , D_{Al} 和 D_{Bl} 分别为^[15] 1.43×10^{-5} , 1.75×10^{-9} 和 $5.28 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。由图 5 可见,总传质系数的计算值与实验数据的误差均在 10% 以内。

4 结 论

采用 NaOH 水溶液- CO_2 -空气混合气体、去离子水- CO_2 -空气混合气体两种体系,对聚丙烯中空纤维膜基气体吸收进行了传质性能实验研究。在满足液相拟一级反应条件下,对气相分传质系数进行了计算和关联,得到了中空纤维膜组件管内气相传质数学模型计算式。用此模型计算得到的总传质系数值与实验结果具有良好的一致性。

参 考 文 献

- [1] 时钧,袁权,高从培. 膜技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001
- [2] Richard W B. Membrane technology and applications [M]. New York: McGraw-Hill Co, 2000
- [3] Cabelman A, Hwang S. Hollow fiber membrane contactors[J]. J Membr Sci, 1999, 159: 61 - 106
- [4] 袁力,王志,王世昌. 膜吸收技术及其在脱除酸性气体中的应用研究[J]. 膜科学与技术, 2002, 22(4): 55 - 70
- [5] Dahuron L, Cussler E L. Protein extractions with hollow fiber[J]. AIChE J, 1988, 34: 130 - 136
- [6] Prasad R, Sirkar K K. Dispersion-free solvent extraction with microporous hollow fiber modules[J]. AIChE J, 1988, 34: 177 - 188
- [7] Lipnizki F, Field R W. Mass transfer performance for hollow fiber modules with shell-side axial feed flow: using an engineering approach to develop a framework[J]. J Membr Sci, 2001, 193: 195 - 208
- [8] Wu J, Chen V. Shell-side mass transfer performance of randomly packed hollow fiber models[J]. J Membr Sci, 2000, 172: 59 - 74
- [9] Huseni A R. Absorption of carbon dioxide into aqueous solutions using hollow fiber membrane contactors[J]. J Membr Sci, 1996, 112: 229 - 240
- [10] Cooney D C, Jackson C C. Gas absorption in a hollow fiber device[J]. Chem Eng Commun, 1989, 79: 153 - 179
- [11] 姜信真. 气液反应理论与应用基础[M]. 北京: 烃加工出版社, 1990
- [12] Mason E A, Malinauskas A P. Gas transport in porous media: The dusty-gas model[M]. New York: Elsevier, 1983
- [13] Zhang X L, Zhang W D, Zhang Z T, et al. Mathematical model of permeation through PTFE porous membrane and the effect of membrane pore structure[J]. Chinese J of Chem Eng, 2003, 11(4): 383 - 387
- [14] Kumar P S, Hogendoorn 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 microporous membrane hollow fiber[J]. J Membr Sci, 2003, 213: 231 - 245
- [15] Cussler E L. Diffusion: Mass transfer in fluid systems [M]. 2nd ed. New York: Cambridge University Press, 1997

Mass transfer performance of gas absorption in hollow fiber porous membrane module

Zhang Xiur-li Zhang Wei-dong Zhang Ze-ting

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The resistance of gas phase is the major resistance in a membrane-based gas absorption process. The mass transfer performance was studied for this process in polypropylene hollow fiber membrane module. The ex-

perimental systems were CO_2 -air-water and CO_2 -air-NaOH aqueous. The overall mass transfer coefficients were tested at various gas and liquid flow velocities. Based on the analysis of the experimental results by the gas-liquid reaction theory, the mass transfer coefficients in gas phase were determined. The mathematical correlation, $Sh = 0.0038 Re^{0.44} Sc^{0.33}$, of mass transfer coefficient of gas phase in hollow fiber membrane lumen was obtained through regression. The results from the model were in good agreement with the experimental data.

Key words: hollow fiber membrane module; mass transfer; gas absorption; mathematics correlation

(责任编辑 云志学)

(上接第 3 页)

- [4] Ashurst I C. Metered dose inhaler for albuterol [P]. USA, 6131566. 2000-10-17
- [5] 陈芬儿, 余红霞, 万江陵, 等. 硫酸沙丁胺醇的合成研究 [J]. 中国药物化学杂志, 1993, 5(3): 215 - 217
- [6] 秦红, 何伍, 罗宣德. 沙丁胺醇合成路线图解 [J]. 中国医药工业杂志, 1997, 28(4): 189 - 190
- [7] Esther B, Nicholas I C, Robert S T, *et al.* A short synthesis of albuterol [J]. Synthesis, 1988, 2(13): 960
- [8] Reverchon E, Della Porta G, Pallado P. Supercritical antisolvent precipitation of salbutamol microparticles [J]. Powder Technol, 2001, 114 (1 - 3): 17 - 22
- [9] 张克从, 张乐惠. 晶体生长 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1981
- [10] Michael R. Violanto, Harry W. Fishcher. Method for making uniformly sized particles from water-insoluble organic compounds [P]. USA, 4826689. 1989-05-02

Optimization of process conditions for preparation of salbutamol sulfate ultrafine particles by orthogonal test

Xu Jing¹ Liu Xiao-lin¹ Lei Ji-xia¹ Chen Jian-feng¹ Jimmy Yun²

(1. Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Nanomaterials Technology Pte Ltd, Singapore 139944, Singapore)

Abstract: It is well known that ultrafine salbutamol sulfate drug particles have higher bioavailability than larger particles. A novel reactive precipitation process was used to prepare ultra-fine salbutamol sulfate powders. In this work, salbutamol and sulphuric acids were used as reactants and isopropanol was used as a solvent. The effects of the concentration of sulphuric acid, reaction temperature, stirring speed and the reaction time on the particle size and the product yield of ultrafine salbutamol sulfate were investigated by orthogonal test. The ultrafine particles of salbutamol sulfate can be obtained and their particle sizes can be well-controlled under following optimized conditions i. e. the sulphuric acid concentration of 1.0 mol/L, reaction temperature of 5, stirring speed of 900 r/min and reaction time of 10 min. The particles are needle-shaped, with mean short diameter of 50 ~ 60 nm, average aspect ratio of 20 ~ 35 and narrow particle size distribution. The product purity is more than 98 % and its yield reaches 95.0 %. All those characteristics were in accord with Chinese Pharmacopoeia (2002) and B. P. (1993). The operation of the experiment was very simple, and the particles were separated easily.

Key words: salbutamol sulfate; reactive precipitation; ultra-fine particles; orthogonal test

(责任编辑 云志学)