

酸性气体膜吸收过程的数学模型及模拟

陈 澍 张卫东* 张泽廷 高 坚

(北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 探讨了 CO_2 和 SO_2 膜吸收过程中的传质机理, 并建立了数学模型。采用正交配置法求解模型, 模拟了不同类型反应的反应物和产物在膜器内的浓度分布。模拟结果表明: 反应动力学的不同是造成浓差极化的主要原因, 为进一步弄清膜吸收过程传质机理提供了参考。

关键词: 膜吸收; 浓差极化; 数学模拟

中图分类号: TQ028

引言

膜吸收技术是将膜技术与吸收技术相结合的一种新型分离方法, 在酸性气体污染物的处理中具有很大的优势, 并引起了国内外学者普遍的重视^[1]。但是, 该过程的模型化研究仍较少, 尤其是膜吸收过程中的机理研究仍存在许多不清楚的问题, 从而限制了该技术的工业化应用。例如, 在中空纤维膜器吸收酸性气体的研究中, Zhang & Cussler^[2]和张卫东等^[3]均发现 SO_2 与 CO_2 这两种性质相似的体系, 其传质系数存在很大差别。吸收 SO_2 时, 在吸收液浓度和流速较小的情况下, 传质实验的结果与三相阻力模型^[4]的预测值之间存在较大的偏差。Zhang & Cussler 认为溶液中的离子化效应是造成偏差的主要原因, 但该理论却无法解释 SO_2 与 CO_2 之间的区别。张卫东等^[3]实验测定了 SO_2 和 CO_2 两种不同酸性气体在不同浓度吸收液及不同液速下的总传质系数, 指出两种体系化学反应特性的差异是造成偏差的主要原因, 该理论对 CO_2 的膜吸收传质结果也符合。本文在上述研究的基础上, 建立了对存在二级化学反应的体系, 膜吸收过程的传质模型, 并通过数学模拟来讨论这一现象的成因, 将有助于弄清膜吸收过程的传质机理, 从而指导膜吸收器的实际

应用。

1 传质模型的建立

根据所研究的中空纤维膜管内酸性气体及壳程液相吸收剂的流动特点(膜器参数详见文献[3]), 建立膜吸收过程的传质模型时, 可作如下合理简化:

- 1) 为避免壳程流体非理想流动所带来的复杂情况^[5-6], 假设中空纤维膜器由单根膜丝组成;
- 2) 在图 1 所示的柱坐标系中, 单根膜丝半径

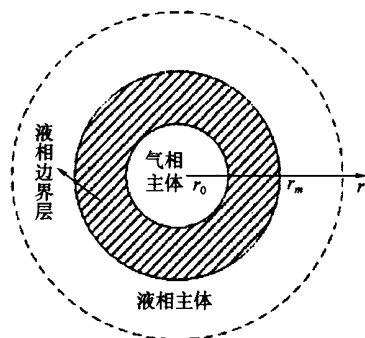


图 1 酸性气体膜吸收过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of membrane absorption of acidic gas

$r_0 = 3.40 \times 10^{-4} \text{ m}$, 液相边界层厚度 r_m , 认为液相扩散在整个液相均存在, 所以 r_m 近似等于膜器壳程半径 0.016 m , 对径向半径 r 无因次化 $R = (r - r_0) / (r_m - r_0)$;

- 3) 液相边界层流动为定态流动, 各点处的浓度不随时间变化;

- 4) 径向流动忽略不计, 仅有径向分子扩散, 浓度分布是轴对称的;

- 5) 轴向对流传递占绝对优势, 可忽略轴向分子

收稿日期: 2004-11-07

基金项目: 国家自然科学基金(20206002); 教育部科学技术研究重点项目(重点 01025); 北京市科技新星计划(H013610250112)

第一作者: 男, 1981 年生, 硕士生

*通讯联系人

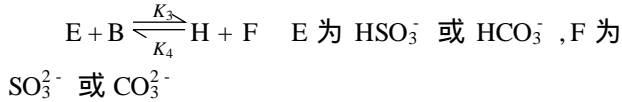
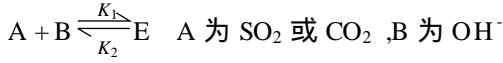
E-mail: zhangwd@mail.buct.edu.cn

扩散;

6) 轴向流动为平推流即假设速度分布是平直的;

7) 气液两相并流操作。

实验所研究的 CO_2 和 SO_2 分别与 NaOH 碱液或清水的化学反应在本质上均是溶液中的 OH^- 的反应, 可以用如下所示的通式表示



但是, 两个反应的性质有明显的差别, SO_2 与 OH^- 的反应, 第一步反应远快于第二步反应 $K_1 \gg K_2$; 而 CO_2 与 OH^- 的反应, 第一步反应远慢于第二步反应 $K_3 \ll K_4$ 。不同于 Zhang & Cussler^[2] 的离子化强度的影响讨论, 张卫东等^[3] 认为反应机理是造成二者传质差异的主要原因。

根据传递原理及假设, 液相边界层内的传质通用微分方程可简化为

$$u_z \frac{\partial c_i}{\partial z} = D_{il} \left[\frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_i}{\partial r} \right] + R_i \quad (1)$$

根据反应特点, 各组分的微分方程可分别写为

$$u_z \frac{\partial c_A}{\partial z} = D_{AL} \left[\frac{\partial^2 c_A}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_A}{\partial r} \right] + K_2 c_E - K_1 c_A c_B \quad (2)$$

$$u_z \frac{\partial c_B}{\partial z} = D_{BL} \left[\frac{\partial^2 c_B}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_B}{\partial r} \right] + K_2 c_E - K_1 c_A c_B + K_4 c_F - K_3 c_E c_B \quad (3)$$

$$u_z \frac{\partial c_E}{\partial z} = D_{EL} \left[\frac{\partial^2 c_E}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_E}{\partial r} \right] + K_1 c_A c_B - K_2 c_E + K_4 c_F - K_3 c_E c_B \quad (4)$$

$$u_z \frac{\partial c_F}{\partial z} = D_{FL} \left[\frac{\partial^2 c_F}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_F}{\partial r} \right] + K_3 c_E c_B - K_4 c_F \quad (5)$$

对上述方程组分别无因次化, 使其成为自变量均在 $[0, 1]$ 内变化的无因次方程组

$$\frac{\partial c_A}{\partial Z} = D_{CA} \left[\frac{\partial^2 c_A}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial c_A}{\partial R} \right] + \frac{K_2 c_{E0} c_E - K_1 c_{A0} c_{B0} c_A c_B}{c_{SA}} \quad (6)$$

$$\frac{\partial c_B}{\partial Z} = D_{CB} \left[\frac{\partial^2 c_B}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial c_B}{\partial R} \right] + \frac{K_2 c_{E0} c_E - K_1 c_{A0} c_{B0} c_A c_B + K_4 c_{F0} c_F - K_3 c_{E0} c_{B0} c_E c_B}{c_{SB}} \quad (7)$$

$$\frac{\partial c_E}{\partial Z} = D_{CE} \left[\frac{\partial^2 c_E}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial c_E}{\partial R} \right] + \frac{K_1 c_{A0} c_{B0} c_A c_B - K_2 c_{E0} c_E + K_4 c_{F0} c_F - K_3 c_{E0} c_{B0} c_E c_B}{c_{SE}} \quad (8)$$

$$\frac{\partial c_F}{\partial Z} = D_{CF} \left[\frac{\partial^2 c_F}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial c_F}{\partial R} \right] + \frac{K_3 c_{E0} c_{B0} c_E c_B - K_4 c_{F0} c_F}{c_{SF}} \quad (9)$$

其中, 无因次变量定义为 $c_i = c_i / c_{i0}$; $c_{si} = U_z c_{i0} / L$

$D_{ci} = D_{il} L / (u_z r_m^2)$; $Z = z / L$ (以上 $i = \text{A, B, E, F}$)

边界条件为

对所有的 R , $Z=0$ (进口处), $c_A = 1$, $c_B = 1$, $c_E = 0$, $c_F = 0$ (10)

$$R=0 \text{ (即 } r=r_0), c_A=1, \frac{\partial c_B}{\partial R} = \frac{\partial c_E}{\partial R} = \frac{\partial c_F}{\partial R} = 0 \quad (11)$$

$$R=1 \text{ (即 } r=r_m), c_B=1, \frac{\partial c_A}{\partial R} = \frac{\partial c_E}{\partial R} = \frac{\partial c_F}{\partial R} = 0 \quad (12)$$

2 模型求解

对该类偏微分方程进行数学模拟常用差分法, 近代发展的加权残值法具有方法简便、工作量少等优点^[7], 本文采用加权残值法中的正交配点法, 对模型进行了求解, 分别求出两类反应膜吸收过程中液相边界层中各组分的浓度分布。

采用正交配点法^[8-9], 确定 N 个内配置点 R_j ($j = 1, 2, \dots, N$), 并定义 $R_0 = 0$ (膜丝内壁) 和 $R_{N+1} = 1$ (膜器内壁), 用正交配点法将各点浓度的偏导数写成配点矩阵和各点浓度的线性组合

$$\frac{\partial c}{\partial R} (R_j, Z) = \sum_{i=1}^{N+1} A_{ji} c(R_i, Z) \quad (13)$$

$$\frac{\partial^2 c}{\partial R^2} (R_j, Z) = \sum_{i=1}^{N+1} B_{ji} c(R_i, Z) \quad (14)$$

张澍增^[8-9] 对用正交配点法求出的近似解与方程精确解进行对比发现, 对于大多数偏微分方程组, 取 4 个配点即足以达到计算精度, 所以本文取 R 方向的四个配点: $R_1 = 0.2389$, $R_2 = 0.5261$, $R_3 = 0.7639$, $R_4 = 0.9275$ 进行计算。

用 (13), (14) 代入 (6) ~ (9) 式并结合 (10) ~ (12) 式, 同时将正交配点公式应用于式 (12), 可将 $c_i(R_{N+1}, Z)$ 用其它 N 个配点的浓度表示出来。这

样,上述微分方程组用龙格-库塔法可解。由此即可解得液相边界层内各组分的浓度分布。

3 结果与讨论

为探讨普遍性的规律和方便讨论,本文设计了两类反应体系以分别代表 SO_2 与 OH^- 的反应(第一类反应)和 CO_2 与 OH^- 的反应(第二类反应)。实验表明^[3]:对以 CO_2 与 OH^- 反应为代表的第二类反应,无论吸收液浓度过量与否,实验值与三膜阻力模型的预测值都吻合良好;而对 SO_2 与 OH^- 反应为代表的的第一类反应,只有当吸收液浓度过量时,实验值与三膜阻力模型的预测才相吻合,当吸收液浓度较小时,实验值与三膜阻力模型的预测值有较大的偏差。因此,分别就 B(吸收液)浓度远大于($c_{\text{B}0} = 1 \text{ mol/L}$, 对应于文献[3]实验中碱液吸收酸性气体的情况)、等于($c_{\text{B}0} = 10^{-6} \text{ mol/L}$)、远小于($c_{\text{B}0} = 10^{-7} \text{ mol/L}$, 对应于文献[3]实验中清水吸收酸性气体的情况)A 浓度三种情况对两类反应进行了数学模拟。在下述描述结果中,为了能对细节更清楚的表示起见,各图的纵坐标刻度和每条曲线的轴向位置是不同的。

3.1 轴向不同剖面的径向分布

3.1.1 第一类反应 (1) 如图 2, 当 $c_{\text{A}0} \gg c_{\text{B}0}$ 时, 一

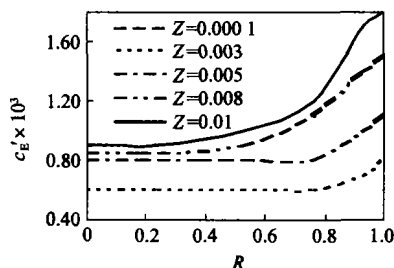


图 2 第一类反应, $c_{\text{A}0} \gg c_{\text{B}0}$, 一价离子浓度径向分布

Fig. 2 Reaction , $c_{\text{A}0} \gg c_{\text{B}0}$, Radial concentration profiles of E

价离子在边界层中随 R 的增大而逐渐累积, 在边界层处达到最大, 在膜器入口附近 ($Z < 0.01$) 这种现象表现得更加明显。这是因为此时, 第一类反应第一步反应速率常数远大于第二步反应速率常数, 再加上 B 的浓度不足, 使第二步反应速率远慢于第一步反应, 导致中间产物 E 不能及时消耗, 在液相边界层中累积。降低了传质推动力, 进而影响总传质系数的提高。即“浓差极化”对传质的影响最明

显。(2) 如图 3, 当 $c_{\text{A}0} = c_{\text{B}0}$ 时, 一价离子随 R 的增

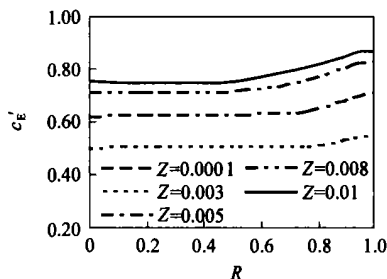


图 3 第一类反应, $c_{\text{A}0} = c_{\text{B}0}$ 时, 一价离子浓度的径向分布

Fig. 3 Reaction , $c_{\text{A}0} = c_{\text{B}0}$, Radial concentration profiles of E

大, 仍有上升, 但上升的程度远不如图 4 中的剧烈。这是因为对第一类反应, 虽然 A 和 B 浓度相当, 但

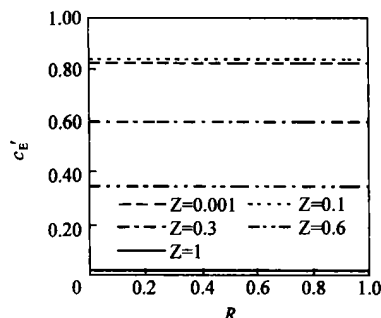


图 4 第一类反应, $c_{\text{A}0} \ll c_{\text{B}0}$ 时, 一价离子浓度的径向分布

Fig. 4 Reaction , $c_{\text{A}0} \ll c_{\text{B}0}$, Radial concentration profiles of E

由于化学反应计量系数的要求, 此时 B 仍然不足, 中间产物 E 不能完全转化为 F, 在边界层中仍会有积累, 但程度已明显变缓。浓差极化对传质的影响变小。(3) 如图 4, 当 $c_{\text{A}0} \ll c_{\text{B}0}$ 时, 随着 R 的增大, 一价离子的浓度基本保持不变, 这是由于虽然第一步反应速率常数远大于第二步反应速率常数, 但 B 过量, 大大加速了第二步反应的速度, 一价离子一旦生成就会被转化为二价离子, 所以在液相一价离子没有积累。

3.1.2 第二类反应 从图 5, 6, 7 可以看出对第二类反应, 三种情况下, 随着 R 的增大, 一价离子的浓度基本保持不变。这是因为, 第二类反应第一步反应速率常数远小于第二步反应速率常数, 无论 B 过量与否, 第二步反应速率均快于第一步反应。中间产物一价离子一旦生成, 就会被转化为二价离子, 所以在边界层中一价离子没有积累。因而“浓差极化”

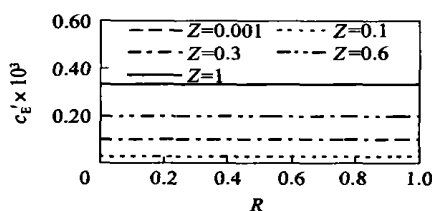


图5 第二类反应, $c_{A0} \gg c_{B0}$ 时,
一价离子浓度的径向分布

Fig. 5 Reaction , $c_{A0} \gg c_{B0}$, Radial concentration
profiles of E

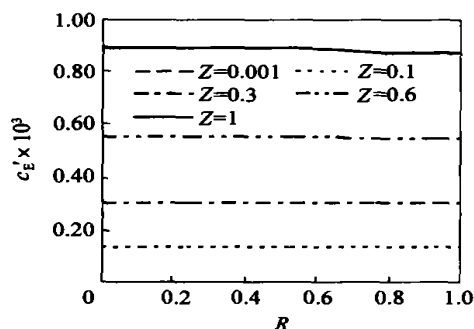


图6 第二类反应, $c_{A0} = c_{B0}$ 时,
一价离子浓度的径向分布

Fig. 6 Reaction , $c_{A0} = c_{B0}$, Radial concentration
profiles of E

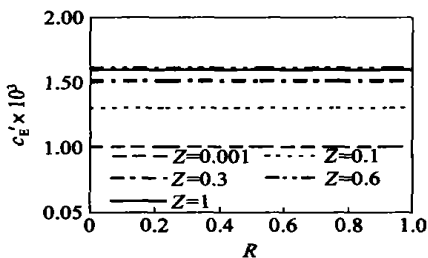


图7 第二类反应, $c_{A0} \ll c_{B0}$ 时,
一价离子浓度的径向分布

Fig. 7 Reaction , $c_{A0} \ll c_{B0}$, Radial concentration
profiles of E

对其传质基本不影响。

3.2 轴向分布

模拟结果表明两种类型反应各组分浓度轴向分布有着巨大差别,由于轴向分布体现了入口端对整个传质过程的影响,这也表明反应类型的差异,对中空纤维膜吸收过程有很大影响。

3.2.1 第一类反应 如图8,对第一类反应,在膜器入口附近,一价离子迅速积累达到峰值(绝对量最大),造成传质阻力很大,因化学反应机理不同所造

成的“浓差极化”最严重。

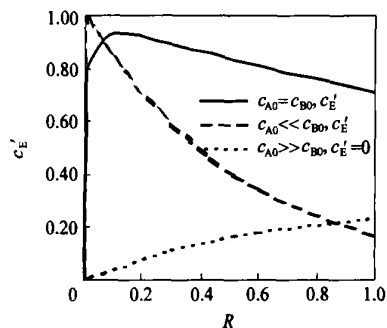


图8 第一类反应,一价离子浓度的轴向分布

Fig. 8 Reaction , Axial concentration profiles of E

3.2.2 第二类反应 如图9,对第二类反应,在膜器入口附近,不存在一价离子的迅速积累(绝对量始终较小),一价离子只是由于反应的进行而缓慢增加。“浓差极化”对传质的影响很小。

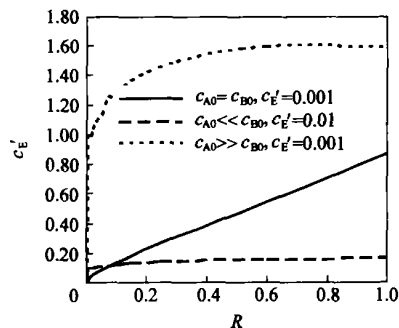


图9 第二类反应,一价离子浓度的轴向分布

Fig. 9 Reaction , Axial concentration profiles of E

4 结论

(1) 对以 SO_2 为代表的**第一类反应**,当吸收液浓度不足时,由于第一步反应相对较快,中间产物不能及时消耗,在液相边界层中大量累积,在膜器入口处也会迅速累积,不利于传质的进行。

(2) 对以 CO_2 为代表的**第二类反应**,膜吸收过程中,无论吸收液浓度高低,由于第一步反应相对较慢,中间产物在液相边界层中基本无积累,因而浓差极化对其传质基本不影响。

(3) 尽管这两类反应的离子化平衡较为接近,但由于其化学反应性质的不同,传质结果是有所不同的。因而造成传质偏差的主要原因是由于化学反应特性的影响,而不是文献[2]中所认为的离子化强弱的区别。

符 号 说 明

A_{ij}, B_{ij} —— $N+1$ 阶正交配点矩阵第 i 行 j 列
 c_i —— i 组分的浓度 (mol/m^3) ($i = \text{A}, \text{B}, \text{E}, \text{F}$)
 c_{i0} —— i 组分在膜器入口处的浓度 (mol/m^3) ($i = \text{A}, \text{B}, \text{E}, \text{F}$)
 c_i —— i 组分的无因次化浓度 $c_i = c_i / c_{i0}$ ($i = \text{A}, \text{B}, \text{E}, \text{F}$)
 c_{si} —— $c_{si} = u_z c_{i0} / L$ ($i = \text{A}, \text{B}, \text{E}, \text{F}$)
 $c(R_i, Z)$ —— R 及 Z 方向上第 i 点的无因次化浓度
 D_{iL} —— i 组分在水中的扩散系数 (m^2/s) ($i = \text{A}, \text{B}, \text{E}, \text{F}$)
 D_{Ci} —— $D_{Ci} = D_{iL} L / (u_z r_m^2)$ ($i = \text{A}, \text{B}, \text{E}, \text{F}$)
 K_1 —— 一级反应正向速率常数 ($\text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$)
 K_2 —— 一级反应逆向速率常数 ($\text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$)
 K_3 —— 二级反应正向速率常数 ($\text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$)
 K_4 —— 二级反应逆向速率常数 ($\text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$)
 r —— 径向半径 (m)
 r_0 —— 单根膜丝半径 (m)
 r_m —— 膜丝外液相边界层厚度 (m)
 L —— 膜丝有效长度 (m)
 R —— 无因次化的径向半径 $R = (r - r_0) / (r - r_m)$
 R_j —— 第 j 个配置点处的无因次化半径
 u_z —— 吸收液流速 (m/s)

z —— 轴向长度 (m)

Z —— 无因次化的轴向长度 $Z = z / L$

参 考 文 献

- [1] 刘涛, 史季风, 徐静年, 等. 中空纤维膜气体吸收的吸收分离过程[J]. 化工冶金, 1999, 20(1): 11 - 16
- [2] Zhang Qi, Cussler E L. Hollow fiber gas membranes[J]. AIChE J, 1985, 31(9): 1548 - 1553
- [3] 张卫东, 高坚, 史季芬. 酸性气体膜吸收过程中浓差极化[J]. 过程工程学报, 2003, 3(4): 308 - 312
- [4] 戴猷元. 一种新的膜过程 —— 膜萃取[J]. 化工进展, 1989, 8(2): 11 - 14
- [5] 张卫东, 李云峰, 戴猷元. 中空纤维膜萃取器的子信道模型[J]. 膜科学与技术, 1996, 16(1): 56 - 61
- [6] Wu Jasmin, Vicki Chen. Shell-side transfer performance of randomly packed hollow fiber modules[J]. J Mem Sci, 2000, 172: 59 - 74
- [7] 董声雄, 张济宇. 中空纤维膜低压超滤处理含油废水的数学模拟[J]. 化工学报, 2001, 51(3): 320 - 326
- [8] 张澍增, 李成岳. 正交配点法在化学工程中的应用(一)[J]. 化工学报, 1987, 37(2): 47 - 51
- [9] 张澍增, 李成岳. 正交配点法在化学工程中的应用(二)[J]. 化工学报, 1987, 37(3): 43 - 49

Simulation for acidic gas in membrane absorption process

CHEN Shu ZHANG Wei-dong ZHANG Ze-ting GAO Jian

(The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Membrane absorption is a novel technique for treatment of acidic gas, however, the mechanism of this process is still not clear. The mass transfer behavior of SO_2/NaOH and CO_2/NaOH is different, and the reason of this deviation was discussed by several literature with different opinions. A mathematical model to describe the process was proposed in this study, and the concentration profiles of the reactant and product in the module were simulated. Results proved that the dynamic of the reaction is the reason of that deviation.

Key words: membrane absorption; concentration polarization; simulation

(责任编辑 云志学)