文章编号:1674-7070(2009)03-0243-04

操作参数对膜接触器捕集 CO_2 性能的影响及优化研究

任红伟[1]

摘要

在膜接触器实验装置上,研究了一乙醇胺(MEA)溶液捕集混合气中 CO_2 的操作性能,考察了气液流速、吸收剂和混合气的浓度等因素对出口气相 CO_2 摩尔分数 $y(CO_2)$ 和总传质系数的影响,采用正交实验方法优化操作条件,确定最佳操作方案. 结果表明:$y(CO_2)$ 随液速增大而减小,随气速增大而增大;总传质系数随流速增大而增大,气速的增大对总传质系数影响不明显;吸收剂浓度增大,混合气 CO_2 浓度增大,总传质系数增大;正交试验得出最佳操作条件为液速 70 $mL\cdot min^{-1}$、气速 0.6 $L\cdot min^{-1}$、MEA 浓度 2.0 $mol\cdot L^{-1}$ 和 $y(CO_2)$ 为 10%,此时总传质系数为 2.86×10^{-4} $m\cdot s^{-1}$.

关键词

膜接触器;CO_2;MEA;操作优化

中图分类号 TQ028.2;X511

文献标志码 A

0 引言

Introduction

温室效应引起的地球环境的变化导致全球气候持续变暖,引起了一系列严重后果,如病虫灾害增加;海平面上升;气候反常,海洋风暴增多;土地干旱,沙漠化面积增大和沙尘暴频频发生等. 温室气体包括 CO_2、H_2O、CH_4、O_3、NO_x 和 CFCS 等,其中 CO_2 占总温室气体的 50% 以上. 现代工业的迅猛发展,尤其是天然矿物燃料(如煤、石油、天然气等)的大规模使用是大气中 CO_2 增加的主要原因之一[1].《联合国气候变化框架公约》和《京都议定书》要求工业化国家履行控制 CO_2 等温室气体的排放量的责任,因此,各种高效低能耗可行的分离和回收 CO_2 技术受到各国的高度重视. 用来分离和回收 CO_2 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方法[2]. 其中,膜基气体吸收(MGA)技术由于其具有高效、快速、操作简单、能耗低、无污染和投资低等特点,受到人们广泛重视,MGA 在技术可靠性和经济性方面显示出突出的优势,被认为具有很大应用潜力和有望替代传统工艺的技术之一[3]. 经过多年的开发研究,MGA 在分离和回收 CO_2 方面得到了迅速发展[4-5],有机醇胺化合物(如 MEA、DEA、MDEA 等)由于其特定的化学结构对 CO_2 具有优良的吸收和再生性能,已被广泛应用. 各种复合溶液能进一步提高吸收酸性气体的性能[6],因而受到高度重视. 针对膜基复合溶液的传质过程,许多学者开发和建立了传质方程模型[7-8],从理论上证实了膜吸收的作用和影响因素. 查阅相关文献资料[9-11]发现,在膜吸收过程中,膜接触器操作参数优化研究较少.

本文采用一乙醇胺(MEA)溶液作为吸收剂,在膜接触器、溶液热再生连续循环装置上,研究了操作参数对膜接触器捕集 CO_2 性能的影响及其优化条件.

1 实验部分

Experimental work

实验装置及流程见图 1. 室温下,N_2/CO_2 混合气经气体流量计进入膜接触器(膜组件)中,混合气中 CO_2 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. 溶液由蠕动泵送入膜组件中,吸收扩散过来的 CO_2,离开膜组件的

收稿日期 2009-06-11

作者简介

任红伟,男,工程师,主要研究化工设计及应用. hgyrg@163.com

1 青海盐湖工业集团有限公司 研发中心,格尔木,816000

溶液进入再生器再生,再生电压为 210 ~ 240 V,液位高度 160 ± 10 mm,再生出来的 CO_2 放空. 再生后的溶液由蠕动泵送入膜组件中,溶液以此循环,溶液的零负载保证较高的 CO_2 推动力,系统实现吸收—再生连续循环操作. 流程采用气相走壳程,液相走管程,气液相逆流运行. 实验中采用的膜组件为 Φ32 mm × 300 mm,中空纤维外径 400 μm,内径300 μm,膜孔径为 0.5 μm,膜丝根数为1 800 根,空隙率 60%. 膜组件由天津蓝十字膜技术公司提供. N_2、CO_2 为商业瓶装气,纯度 > 99.99%(南京瑞尔特种气体有限公司);MEA,纯度 > 99.5%(江苏常州化工有限公司). 膜组件进出口气相组成由奥氏分析仪测定,精度 ± 0.02 mL;溶液碱度由酸碱滴定测定;液相 CO_2 浓度采用化学分析法测定.

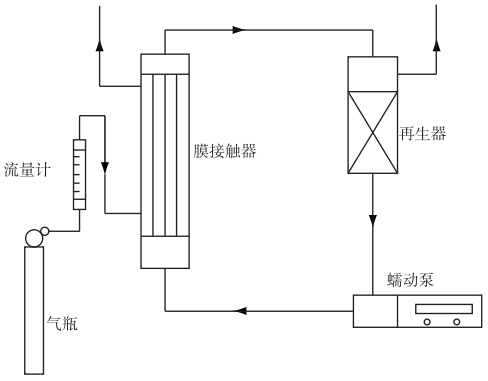


图 1 膜接触器捕集 CO_2 实验装置

Fig. 1 Experimental setup for CO_2 capture by membrane contactor

2 结果和讨论

Results and discussion

2.1 气液相流速对出口 CO_2 浓度的影响

采用无因次数 C_{out}/C_{in}(气相出口 CO_2 浓度与气相进口 CO_2 浓度之比)来评价流速的影响,数据见图 2 和图 3. 图中 V_g 和 V_l 分别代表气、液相流速;$y(CO_2)$ 为气相 CO_2 摩尔分数;C_m 为 MEA 溶液浓度. 由图 2 可见,C_{out} 随 V_l 增大而减小,随 V_g 增大而增大. 当 V_l 增大到一定值时,例如大于60 mL·min^{-1},C_{out} 的降低趋势变缓,这说明在一定的操作条件下,V_l 存在一个限制值,大于这个值 C_{out} 不再减小. 从图 3可以看出,V_g 增大时,C_{out} 增大,当增大到一定值时,例如大于1 L·min^{-1},C_{out} 迅速增大,这说明对膜接触器捕集 CO_2,V_g 对控制气相出口 CO_2 浓度起到关键作用.

2.2 气、液流速对膜接触器总传质系数的影响

膜接触器总传质系数是 MGA 技术重要参数之一,总传质系数可由下式计算

$$K = V_l(C_{l,out} - C_{l,in})/(A_t \Delta C_m). \quad (1)$$

式中:K 为膜接触器总传质系数(m·s^{-1});V_l 为液相流速;$C_{l,in}$ 和 $C_{l,out}$ 分别为液相进出口 CO_2 浓度(mol·L^{-1});A_t 为膜接触器传质面积($A_t = n\pi dl$. n 为膜丝根数;d 为膜丝直径;l 为膜丝长度. 单位:m^2);ΔC_m 为对数平均值,由下式计算

$$\Delta C_m = \frac{(HC_{g,in} - C_{l,out}) - (HC_{g,out} - C_{l,in})}{\ln \dfrac{HC_{g,in} - C_{l,out}}{HC_{g,out} - C_{l,in}}}. \quad (2)$$

式中:H 为 Henry 常数;溶解度数据来源于文献[12-13].

实验考察了气、液流速对总传质系数 K 的影响,结果见图 4 和图 5. 结果表明:随着液速的增大,总传质系数 K 随之增大,但在实验条件下,V_l > 75 mL·min^{-1}时 K 值上升趋势变缓. 从气速数据发现曲线较平缓,气速的增大对 K 值影响不明显,这主要是传质过程受液膜控制的缘故.

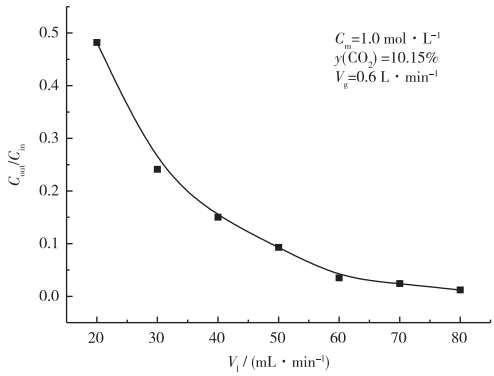


图 2 液相流速对出口 CO_2 浓度的影响

Fig. 2 Effects of liquid-phased flowrates on outlet CO_2 concentration

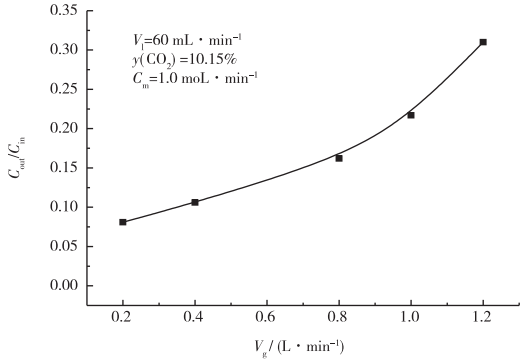


图 3 气相流速对出口 CO_2 浓度的影响

Fig. 3 Effects of gas-phased flowrates on outlet CO_2 concentration

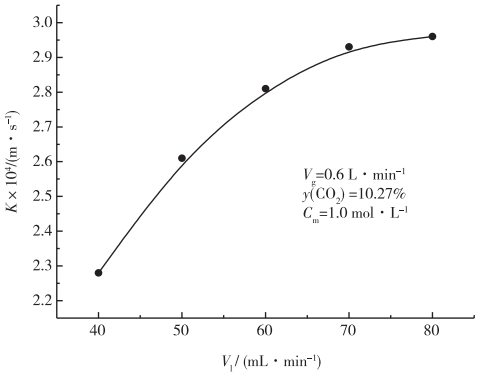


图4 液相流速对总传质系数的影响

Fig. 4 Effects of liquid-phased flowrates on overall mass transfer coefficient

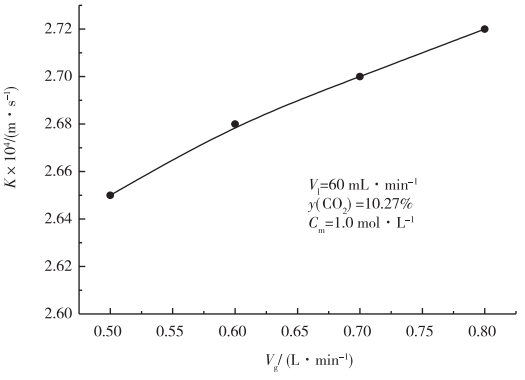


图5 气相流速对总传质系数的影响

Fig. 5 Effects of gas-phased flowrates on overall mass transfer coefficient

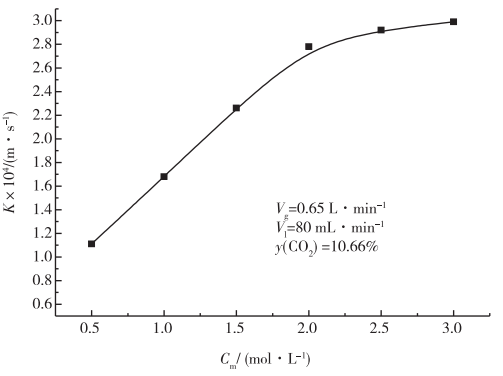


图6 吸收剂浓度对总传质系数的影响

Fig. 6 Effect of absorbent concentration on overall mass transfer coefficient

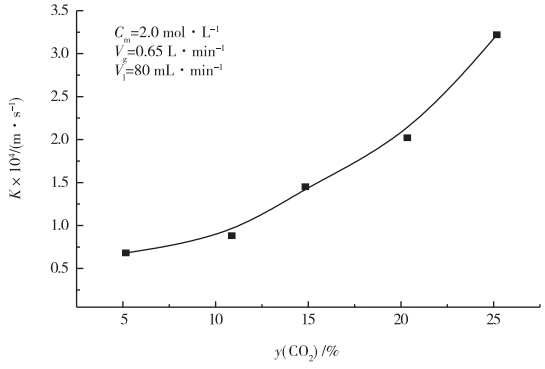


图7 混合气中 CO_2 浓度对总传质系数的影响

Fig. 7 Effect of CO_2 concentration in gas mixtures on overall mass transfer coefficient

2.3 吸收剂浓度和混合气中CO_2浓度对 K 的影响

将溶液和混合气 N_2/CO_2 比例配制成各种浓度,分别进行捕集性能的测定,评价两者的浓度对 K 的影响. 数据见图6和7. 实验表明:吸收剂浓度增大 K 值增大;混合气 CO_2 浓度增大,K 值增大. 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 增大. 在实验条件下,当吸收剂浓度超过 2.0 mol·L^{-1}时,K 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 浓度的提高引起界面气膜层厚度减小,气膜阻力减小,因而 K 值增大.

2.4 操作参数的优化

采用正交试验,选择参数进行对比研究,分析各种参数对总传质系数的影响,从而得出最佳操作条件. 根据上述单因素实验情况,正交试验中,选择液速 V_l、气速 V_g、MEA 浓度 C_m 和 $y(CO_2)$ 4个因素,实验所考察的因子及水平见表1. 试验按正交表 $L_{16}(4^4)$ 实验方案进行,得到的优化结果见表2. 该优化条件在实验装置上进行了验证,当采用该优化条件时,捕集 CO_2 的膜接触器运行处于最佳状态.

表1 正交设计中因子及水平

Table 1 The factors and levels in orthogonal design

水平	因子			
	V_l /(mL·min^{-1})	V_g /(L·min^{-1})	C_m /(mol·L^{-1})	$y(CO_2)$ /%
1	20	0.5	1.0	5
2	40	0.6	1.5	10
3	60	0.7	2.0	15
4	80	0.8	2.5	20

3 结论

Conclusion

1) 气相出口 CO_2 浓度随液相流速增大而减小,

表 2　正交结果和优化条件

Table 2　Orthogonal results and optimum conditions

优化条件	V_l /(mL·min^{-1})	V_g /(L·min^{-1})	C_m /(mol·L^{-1})	$y(CO_2)$ /%	K /(m·s^{-1})
优化结果	70	0.6	2.0	10	2.86×10^{4}

随气相流速增大而增大.

2）总传质系数随液速增大而增大，当 V_l > 75 mL·min^{-1}时增大趋势变缓. 气速的增大对总传质系数影响不明显.

3）吸收剂浓度增大总传质系数增大，混合气 CO_2浓度增大，总传质系数增大. 当吸收剂浓度超过 2.0 mol·L^{-1}时，总传质系数增幅趋缓.

4）正交试验结果表明，最佳操作条件为液速 V_l =70 mL·min^{-1}、气速 V_g =0.6 L·min^{-1}、MEA 浓度 C_m =2.0 mol·L^{-1}和 $y(CO_2)$ =10%，此时膜接触器运行处于最佳状态，总传质系数为 2.86×10^{-4} m·s^{-1}.

参考文献

References

[1] Houghton R A, Hachler J L, Lawrence K T. The US carbon budget: Contributions from land use change[J]. Science, 1999, 285: 574-578

[2] Sikdar S K, Burckle J, Rogut J. Separation methods for environmental technologies[J]. Environ Progress, 2001, 20(1): 1-11

[3] Rao A B, Rubin E S. A technical, economic, and environmental assessment of amine-based CO_2 capture technology for power plant greenhouse gas control[J]. Environ Sci Technol, 2002, 36: 4467-4475

[4] Kim Y S, Yang S M. Absorption of carbon dioxide through hollow fiber membranes using various aqueous absorbents[J]. Sep Purif Technol, 2000, 21: 101-109

[5] Karl A H, Olav J, Olav F P, et al. Modeling and experimental study of carbon dioxide absorption in aqueous alkanolamine solutions using a membrane contactor[J]. Ind Eng Chem Res, 2004, 43: 4908-4921

[6] Mandal B P, Guha M, Biswas A K, et al. Removal of carbon dioxide by absorption in mixed amines: modeling of absorption in aqueous MDEA/MEA and AMP/MEA solutions[J]. Chem Eng Sci, 2001, 56: 6217-6224

[7] 陆建刚，王连军，刘晓东，等. 膜基复合溶液吸收 CO_2过程模拟[J]. 化工学报，2005，56(8)：1439-1444
LU Jiangang, WANG Lianjun, LIU Xiaodong, et al. Modeling of membrane-based absorption of CO_2 into complex solution[J]. J Chem Ind Eng(China), 2005, 56(8): 1439-1444

[8] 陆建刚，马骏，王连军. 混合气中 CO_2的膜接触器分离过程[J]. 南京理工大学学报，2005，29(4)：491-494
LU Jiangang, MA Jun, WANG Lianjun. Separation of CO_2 from gas mixtures in membrane contactor[J]. Journal of Nanjing University of Science and Technology, 2005, 29(4): 491-494

[9] ZHANG H Y, WANG R, LIANG D T, et al. Modeling and experimental study of CO_2 absorption in a hollow fiber membrane contactor[J]. J Membr Sci, 2006, 279: 301-310

[10] ZHANG X, ZHANG Z, ZHANG W, et al. Mathematic model of unsteady penetration mass transfer in randomly packed hollow fiber membrane module[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2004, 12(2): 185-190

[11] GONG Yanwen, WANG Zhi, WANG Shichang. Experiments and simulation of CO_2 removal by mixed amines in a hollow fiber membrane module[J]. Chem Eng Processing, 2006, 45: 652-660

[12] Geert F, Versteeg, Van S P M. Solubility and diffusivity of acid gases(CO_2, N_2O) in aqueous alkanolamine solutions[J]. J Chem Eng Data, 1988, 33: 29-34

[13] Hanna K P, Roman Z. Solubility of CO_2 and N_2O in water + methyldiethanolamine and ethanol + methyldiethanolamine solutions[J]. J Chem Eng Data, 2002, 47: 1506-1509

Effects of operation parameters on performance of membrane contactor for CO_2 capture and its optimization

REN Hongwei[1]

1　Qinghai Salt Lake Industry Group Co Ltd, GeErmu　816000

Abstract　Performance of CO_2 capture from a gas mixture by means of aqueous monoethylamine(MEA) is studied on an experimental device of membrane contactor. Effects of gas and liquid flowrates, absorbent concentration and gas CO_2 contents on outlet gas-phased CO_2 concentration and overall mass transfer coefficient are investigated. An optimal operation condition is determined by orthogonal design. Results show that, outlet gas-phased CO_2 concentrations decrease with the increase of liquid flowrates but increase with the increase of gas flowrates; overall mass transfer coefficients increase with the increase of liquid flowrates but effects of gas flowrates on overall mass transfer coefficient are inconspicuous. Overall mass transfer coefficients increase with the increase of absorbent concentrations and gas CO_2 contents. The optimum operation condition obtained by the orthogonal design is liquid flowrate at 70 mL·min^{-1}, gas flowrate at 0.6 L·min^{-1}, with MEA concentration of 2.0 mol·L^{-1} and CO_2 content of 10%. Herein, the overall mass transfer coefficient is 2.86×10^{-4} m·s^{-1}.

Key words　membrane contactor; CO_2; monoethylamine; operation optimization