

中空纤维膜接触器烟气脱硫壳层传质的研究

储鑫,王成鹏,屠东梁,陈若愚,钟■*

(常州大学石油化工学院,江苏省绿色催化材料与技术重点实验室,江苏常州213164)

摘要:采用自制聚丙烯中空纤维膜接触器对模拟烟气进行脱硫,主要研究脱硫过程中膜接触器壳层传质情况。用SO₂和N₂配制模拟烟气,以NaOH溶液为吸收液,气体走管程,液体走壳层,考察了壳层空隙率、吸收液流量和摩尔浓度、气体流量等操作条件对脱硫过程中壳层传质的影响。研究发现,在空隙率较大的情况下,壳层传质系数随吸收液的浓度或吸收液流量的增大而增大;而在空隙率较小的情况下,随着膜丝分布不均的出现会导致死区和沟流的存在,对壳层传质有一定阻碍作用。气体流量的改变对壳层传质几乎没有影响。

关键词:中空纤维膜接触器;烟气脱硫;壳层传质;壳层空隙率

中图分类号:X701.3;TQ028.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)07-0116-04

Mass transfer performance in shell side of hollow fiber membrane contactor for flue gas desulfurization

CHU Xin, WANG Cheng-peng, TU Dong-liang, CHEN Ruo-yu, ZHONG Jing*

(Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: A self-made polypropylene hollow fiber membrane contactor has been developed for flue gas desulfurization and the mass transfer properties through the membrane contactor are studied. The effects of void fraction of shell side, absorption liquid flow and concentration, and flue gas flow on mass transfer behavior are investigated by using the mixture of SO₂ and N₂ as model flue gas, sodium hydroxide solution as absorption liquid. In this study, the model flue gas and absorption liquid flow through the inner side of the contactor and the shell side, respectively. The results show that under a high void fraction, the mass transfer coefficient increases with increasing the concentration and the flow rate of the absorption liquid. While under a low void fraction, the dead zone and the channeling caused by the mal-distribution of the membrane lead to a decrease in the mass transfer coefficient. In addition, the gas flow rate has little effect on the mass transfer coefficient.

Key words: hollow fiber membrane contactor; flue gas desulfurization; mass transfer; void fraction of shell side

在石油炼制、煤炭燃烧等过程中会产生大量烟气,其中SO₂是烟气中一种最为普遍的污染物。据国家环保部门统计,2012年SO₂排放量达2 217.6万t,高居世界第一位。有研究机构预测,2020年我国SO₂排放量将达到3 500万t,远远超过我国空气质量二级标准中SO₂浓度的环境容量的1 200万t^[1]。所以,SO₂的治理已成为大气污染治理工作中的重中之重^[2]。100多年来已开发出大概200多种烟气脱硫技术^[3],国内工业应用的主要是湿式脱硫中的石灰石-石膏法,其生成物较难处理,存在设备腐蚀性严重且庞大等问题。20世纪90年代以后,膜吸收法烟气脱硫工艺应运而生。与传统的石灰石-石膏湿法相比,中空纤维膜吸收技术克服了传统吸收过程中存在的雾沫夹带、液泛、设备庞大等操作条件

的限制,吸收塔费用降低70%,总投资减少30%以上^[4-5]。

虽然中空纤维膜吸收技术在烟气脱硫领域显示出良好的性能,但目前烟气脱硫中空纤维膜吸收过程传质性能的研究远不能满足工程应用的要求。文献报道的传质模型多是基于三相阻力串联模型建立的^[6]。在膜相和管程的研究上,学者们的观点基本达成一致。但壳程流体传质研究上观点并未统一。杨毅等^[7]通过模拟研究发现,在较低的填充密度下,膜接触器壳程有明显的对流作用,有利于减少死区。增加填充密度有利于提高接触面积,但会降低对流在传质中的作用。Yang等^[8]发现壳程膜丝装填的不均匀性使壳程流体由层流变为轴向和径向返混的复杂流动,使膜丝的传质表面不断更新;而当膜

收稿日期:2014-01-19

作者简介:储鑫(1989-),男,硕士生;钟■(1972-),女,博士,教授,主要从事膜分离和分子模拟等研究,通讯联系人,0519-86330330, zjwyz@

cczu.edu.cn。

组件的填充密度较大时,由于膜丝之间排布紧密,容易引起壳程偏流现象。陈迁乔^[1]则认为烟气脱硫时 SO_2 和 NaOH 的反应为瞬间反应,液相在壳层的传质阻力非常小,通常可以忽略,因此不考虑壳层传质阻力。

正由于学者们对壳层传质的观点各不相同,所以本文中基于空隙率等操作条对膜接触器烟气脱硫过程中壳层传质进行研究,为后期壳层传质方程的开发提供基础数据。

1 理论推导

1.1 中空纤维膜烟气脱硫传质模型

烟气脱硫过程的三相传质模型是基于双膜理论得出的,总传质系数表达式^[6]为:

$$1/K_G = 1/k_g + 1/k_m + 1/H_{\text{SO}_2} k_L \quad (1)$$

式中, K_G 为总传质系数; k_g 为气相分传质系数; k_m 为液相分传质系数; k_L 为膜相分传质系数; H_{SO_2} 为 SO_2 的溶解度系数。

1.2 总传质系数、气相传质系数、膜相传质系数的计算方法

总传质系数由亨利定律和热质比原理推导得到^[9]:

$$K_G = (Q_g/A) \ln(C_{g,\text{in}}/C_{g,\text{out}}) \quad (2)$$

式中, Q_g 为气体流量; A 为总传质面积; $C_{g,\text{in}}$ 为膜丝内气相进口浓度; $C_{g,\text{out}}$ 为膜丝内气相出口浓度。

在层流状态下,管程传质关联式可用 Graetz-Leveque 式^[10]来表示:

$$Sh_g = k_g d_i / D_G = 1.615 [(d_i/L) Re / Sc]^{1/3} \quad (3)$$

式中, d_i 为膜丝内径; L 为膜丝有效长度; D_G 为溶质在气体中的扩散系数; Re 为雷诺数, Sc 为施密特数。

膜相传质系数通常采用 Fick 定律来表达,其数学表达式为^[11]:

$$k_m = D_M \varepsilon / \delta \tau \quad (4)$$

式中, δ 为膜厚度; D_M 为溶质在膜孔中的扩散系数; ε 为膜孔隙率; τ 为膜曲折因子。

1.3 壳层传质研究

研究者对壳程进行大量研究发现,壳程流体的

传质阻力绝大多数情况下不能忽略,而且有时是主要的传质阻力。本文中主要考察空隙率等条件对壳层传质的影响。

膜组件的空隙率可以表达为:

$$\Phi = 1 - N_f (d_o / D_i)^2 \quad (5)$$

式中, Φ 为空隙率; N_f 为膜丝根数; d_o 为膜丝外径; D_i 为膜接触器内径。

壳层传质系数计算表达式:

$$1/H_{\text{SO}_2} k_L = 1/K_G - 1/k_g - 1/k_m \quad (6)$$

2 实验部分

2.1 实验材料及流程

本实验所使用实验仪器及实验流程如图 2 所示。

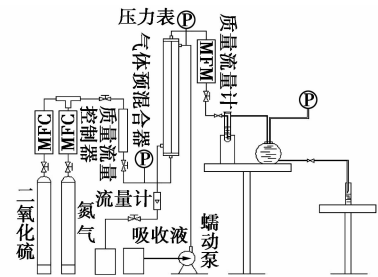


图 2 膜接触器模拟烟气脱硫的工艺流程图

膜接触器中的聚丙烯中空纤维膜丝是天津蓝十字公司生产的,具体的参数见表 1。聚丙烯中空纤维膜丝被封装在膜组件后,膜组件的上下两端为气相出入口,而膜组件两侧则为液相出入口。气体走管程,液体走壳层。气体为模拟烟气 (SO_2 和 N_2), 吸收液为 NaOH , 气体通过膜孔与吸收液接触,从而达到脱硫的目的。

表 1 聚丙烯中空纤维膜丝参数

参数	膜丝内径/mm	膜丝外径/mm	孔隙率/%	平均孔径/ μm
数值	0.38	0.55	0.6	0.15

图 3(a) 为自制空隙率 $> 85\%$ 的膜接触器膜丝,可见膜丝平行均匀分布;图 3(b) 为空隙率 $< 85\%$ 的膜接触器,可见膜丝随机非均匀分布。

(上接第 115 页)

[5] 赵艳娜. 瓜尔胶改性及在造纸工业中的应用[J]. 造纸化学品, 2007, 26(5): 41-44.

[6] 王军利, 陈夫山, 刘忠. 瓜尔胶及改性瓜尔胶的性质及应用[J]. 纸和造纸, 2003, 1(1): 59-60.

[7] 赵艳娜. 相转移催化法制备阳离子瓜尔胶[J]. 江苏化工, 2007, 35(1): 29-31.

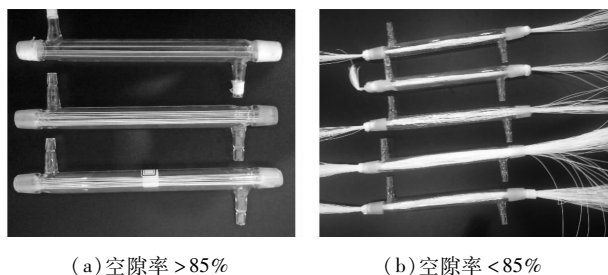
[8] 施晓旦, 李丽. 阳离子瓜尔胶及其制备方: CN, 101077892A

[P]. 2007-11-28.

[9] GB/T 22427.10-2008. 淀粉及其衍生物含氮量测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009-03-01.

[10] 邢其毅, 徐瑞秋, 周政, 等. 基础有机化学(上册)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000.

[11] Daniela Risica, Mariella Dentini, Vittorio Crescenzi. Guar gum methyl ethers. Part I. Synthesis and macromolecular characterization[J]. Polymer, 2005, 45: 1224-1225. ■



(a) 空隙率 > 85%

(b) 空隙率 < 85%

图 3 自制不同规格膜接触器

实验条件:①模拟烟气中二氧化硫的质量分数为 2.1%;②实验中气体流速 0.193 ~ 0.867 mL/s;③液相流速 234.64 ~ 455.37 mL/min;④配置氢氧化钠吸收液的摩尔浓度分别为 0.1、0.5、1.0 mol/L;⑤尾气吸收液的摩尔浓度为 2 mol/L。

2.2 分析方法

移取吸收管内的吸收液,加入显色剂,在恒温水浴下恒温 20 min,再移适量的吸收液到比色皿中,用分光光度计测定吸光度。由测得的吸光度经线性回归算得 SO_2 的浓度,如下式:

$$Y = 0.04574X + 0.0256 \quad (7)$$

式中, Y 为吸光度; X 为二氧化硫含量, $\mu\text{g}/10 \text{ mL}$ 。

$$C_{\text{SO}_2} = (7.5 \times X \times N_i \times 10^{-9} \times 22.4 \times T_1 P_0) / VMP_1 T_0 \quad (8)$$

式中, N_i 为稀释倍数; M_{SO_2} 为分子质量; V 为量取的水体积; T_0 、 P_0 、 T_1 、 P_1 为标准及操作状态下的温度和压力。

2.3 实验结果计算方法

(1)总传质系数计算方法:由测得的吸光度经线性回归可以分别求得脱硫前后 SO_2 的浓度,带入总传质系数方程式(2),算出总传质系数。

(2)壳层传质系数计算方法:将实验操作条件代入到管程传质方程式(3)和膜相传质方程式(4)分别求出膜相传质系数和气相传质系数。最后将算得的数据代入到式(1)中求得壳层传质系数。

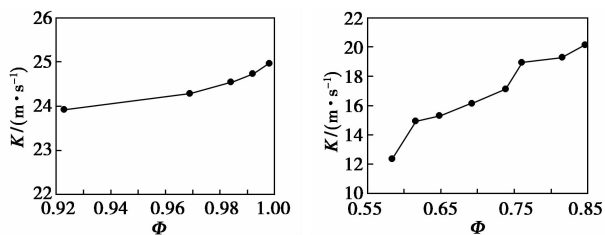
3 结果分析

3.1 空隙率对总传质系数及壳层传质的影响

3.1.1 空隙率对总传质系数的影响

图 4 为均匀分布高空隙率(a)及非均匀分布低空隙率(b)膜接触器对总传质系数的影响变化图。当空隙率较大时,膜丝均匀分布,不存在死区和沟流,总传质系数随空隙率的变化不很明显;而当空隙率较小时,总传质系数随空隙率的变化较明显,而且均匀分布的较非均匀分布的膜丝总传质系数较大。分析原因可能是由于低空隙率非均匀分布的膜接触

器内存在死区、沟流的影响,导致总传质系数随壳层传质系数的降低而降低。



(a) 均匀分布高空隙率

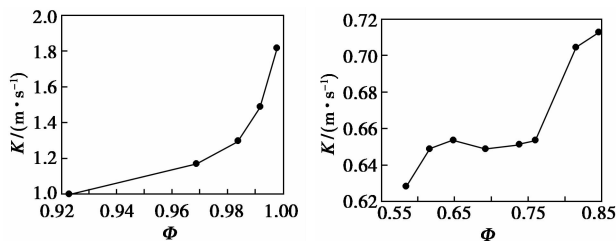
(b) 非均匀分布低空隙率

25℃,常压,气体流量 0.6 mL/s,0.5 mol/L,液体流量 367.3 mL/min

图 4 均匀分布高空隙率及非均匀分布低空隙率膜接触器对总传质系数的影响

3.1.2 空隙率对壳层传质系数的影响

图 5 为均匀分布高空隙率(a)及非均匀分布低空隙率(b)膜接触器对壳层传质系数的影响变化图。可以发现,随着膜丝的增多,空隙率的减小,不均匀性增加,传质阻力增加,壳层传质系数减小。图 5(a)中膜丝均匀分布,曲线较平滑,不存在死区、沟流的影响,流体主要是横向流,随着空隙率的减小,壳层传质系数减小。图 5(b)中可以看到曲线不是很平滑,有起伏状,分析原因可能是随着膜丝的增多,空隙率的减小,膜丝无法均匀分布导致沟流和死区的存在,从而阻碍壳层传质。另外,在 65% ~ 74% 区间有个小幅增加可能是由于表面更新的存在,会使质量传递系数增加,不同布局将会提供不同程度横向流穿过膜丝。从图 5 中可以发现非均匀分布的膜接触器壳层传质系数较均匀分布的膜接触器还是有一定的差异的,所以后期还需进一步研究基于空隙率及分布均匀性的新壳层传质关联式,使其适用范围更广。



(a) 均匀分布高空隙率

(b) 非均匀分布低空隙率

25℃,常压,气体流量 0.6 mL/s,0.5 mol/L,液体流量 367.3 mL/min

图 5 均匀分布高空隙率及非均匀分布低空隙率膜接触器对壳层传质系数的影响

3.2 吸收液浓度及流量对总传质系数和壳层传质系数的影响

由于现在中空纤维膜接触器在工业应用中中大

多采用低空隙率非均匀排布,所以下面的研究以填充 200 根膜丝的低空隙率膜接触器为例进行实验。由图 6 可知,当吸收液为 0.1 mol/L 时,提高吸收液流量,增加了壳程流体的流动,脱硫率升高,减弱了沟流、死区对传质过程的影响,壳层传质系数增大,总传质系数增大。当 NaOH 溶液浓度增至 0.5 mol/L 时,脱硫率增加,壳层传质阻力减小,总传质阻力减小,总传质系数和壳层传质系数增加。当浓度增至 1.0 mol/L 时,总传质系数基本不变,且在相同的浓度下,增大液速对脱硫率也没有很大影响。这说明由于 NaOH 溶液浓度增大,化学反应过程增强,壳层传质阻力减小。当吸收液浓度 > 0.5 mol/L 时,壳层传质阻力只占总传质阻力的很小一部分,再提高吸收液浓度,传质系数没有显著提高。

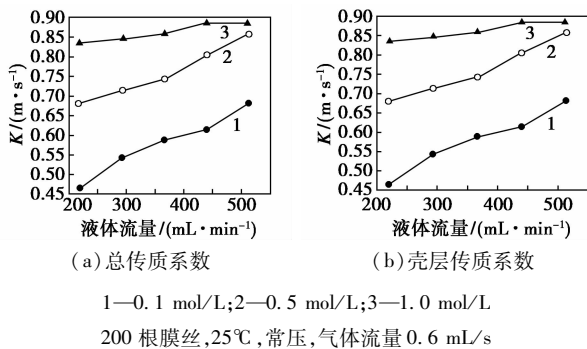


图 6 吸收液浓度及液体流量对总传质系数和壳层传质系数的影响

3.3 气相流量对总传质系数及壳层传质的影响

在研究气体流量对传质的影响时同样采用的是 200 根膜丝的低空隙率膜接触器。由图 7 可知,总传质系数随气体流量的增大而增大,因为气体流量增大,气相传质阻力减小,使总传质系数增大。气相流量增大,气相在膜组件内的停留时间缩短,所以气体出口处 SO₂ 的浓度升高。增大进料气体流量能够减小气相边界层厚度,提高气相传质系数;但随着气

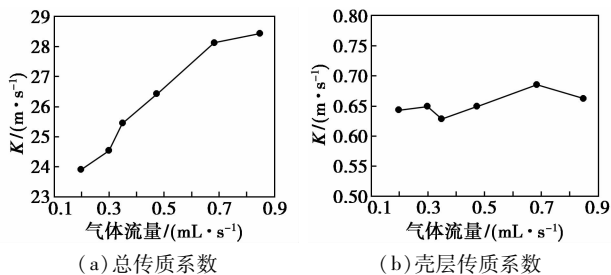


图 7 气体流量对总传质系数及壳层传质系数的影响

相阻力的减小,其对总传质系数的影响也不断削弱,导致 SO₂ 在膜孔内的传质阻力占主导地位。所以,在实际操作中,并非气体流量越大,其传质效果越好。气体流量对壳层传质几乎没有影响。

4 结论

(1) 在空隙率较高的时候,膜接触器壳层几乎不存在死区、沟流的影响,流体主要是横向流,随着空隙率的减小,壳层传质减小。当空隙率较低,膜丝无法均匀分布导致沟流和死区的存在,从而阻碍壳层传质。后续研究中还需进一步考察分布不均对传质的影响及探究新的传质关联式应用到壳层研究中。

(2) 气体流量对壳层传质几乎没有影响。

(3) 当吸收液的摩尔浓度从 0.1 mol/L 增至 0.5 mol/L 时,壳层传质阻力增大;当吸收液摩尔浓度 > 0.5 mol/L 时,壳层传质阻力较小,再提高吸收液浓度,传质系数没有显著提高。

参考文献

- [1] 陈迁乔. 膜吸收法烟气脱硫及对流传质强化的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2012.
- [2] 杨建峰. 烟气脱硫技术现状及存在的主要问题[J]. 科技风, 2009, (22): 184-191.
- [3] 钟秦. 燃煤烟气脱硫脱硝技术及工程实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [4] 钟秦, 王娟, 陈迁乔, 等. 化工原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [5] 关毅鹏, 刘国昌, 张招财, 等. 膜吸收法海水烟气脱硫中试试验[J]. 膜科学与技术, 2013, 33(5): 73-76.
- [6] 高坚. 膜吸收过程传质性能的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2006.
- [7] 杨毅, 王保国. 中空纤维膜接触器的计算流体力学模拟[J]. 天津工业大学学报, 2008, 1(3): 32-35.
- [8] Yang X, Wang R, Fane A G, et al. Membrane module design and dynamic shear-induced techniques to enhance liquid separation by hollow fiber modules: A review[J]. Desalination and Water Treatment, 2013, 51(16/17/18): 16-18.
- [9] 崔振东. 膜吸收法浓海水烟气脱硫试验研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010.
- [10] Kreulen H, Versteeg G F, Smolders C A, et al. Determination of mass transfer rates in wetted and non-wetted microporous membranes[J]. Chem Eng Sci, 1993, 48(11): 2093-2100.
- [11] Sujatha K, Sirkar K K. Gas absorption studies in microporous hollow fiber membrane modules[J]. Ind Eng Chem Res, 1993, 32(4): 674-684. ■