

天然气膜基吸收脱硫微孔膜筛选试验研究

李 辉, 张元秀, 蔡 培, 王树立, 赵会军

(江苏工业学院江苏省油气储运技术重点实验室, 江苏 常州 213016)

摘 要:为考察膜基吸收技术在天然气脱硫净化工业上的可行性, 拟筛选出性能良好的膜进行脱硫实验。从膜的透气量、传质系数、膜污染程度和价格四方面, 对聚丙烯 (PP)、聚偏氟乙烯 (PVDF) 和陶瓷三种常用微孔膜的性能进行了比较和评估。结果表明, 聚丙烯膜的综合性能最好, 可以用来进行膜基吸收脱硫实验。

关键词:膜基吸收; 天然气; 脱硫; 微孔膜; 筛选

文章编号: 1006 5539(2007)05 0037 03

文献标识码: B

以 MDEA (甲基二乙醇胺) 作为脱硫剂的湿法脱硫是目前世界上应用最为广泛的天然气脱硫净化技术^[1]。该法技术成熟, 但也存在着诸如设备投资高、脱硫剂流失量大、回收脱硫剂的能耗高、操作成本高等问题。相比较而言, 膜基气体吸收法在传质效率、能耗、操作性能等方面具有明显的优势^[2~3]。目前在天然气净化方面, 膜基吸收技术主要被应用在脱除天然气中的 CO₂ 上, 专门针对天然气脱除 H₂S 的研究文献还未见报道。

为考察膜基吸收法在天然气脱硫工业生产中的应用前景, 拟选择膜组件进行实验研究。为选择一种脱硫效率高、耐污染和价格便宜的脱硫微孔膜, 从膜的透气量、传质系数、膜污染程度和价格四个方面, 对聚丙烯 (PP)、聚偏氟乙烯 (PVDF) 和陶瓷三种常用的微孔膜的性能进行了比较和评估。试验选用 PP 膜和 PVDF 膜作为评估对象是不难理解的, 因为两者是目前最常用的微孔膜。由于陶瓷膜具有耐高温和耐酸碱腐蚀的优良性能, 在油气处理中有很好的应用前景^[4], 为此本文也选择了陶瓷膜作为评估对象。

1 实验部分

1.1 实验仪器及材料

实验所用膜均市场采购, 三种膜材料和组件的

基本参数见表 1。膜透气量测定仪, 上海复旦大学研制; JPB-607 型溶解氧测定仪, 上海雷磁仪器厂; 牛血清蛋白溶液, 实验室自配; 实验装置由本实验组组装。

表 1 三种膜材料和组件的基本参数

	纤维直径 /mm	纤维有效 长度 /cm	填充根 数 根	膜面积 /cm ²	组件外型 /mm (内径×长度)
PP	0.35~0.4	18	500	1 272	2.5×23
PVDF	0.6	18	160	910	2.5×23
陶瓷	4	18	19	430	4×18

1.2 膜透气量

膜透气量越大, 表明单位时间内可以处理的原料气就越多, 所以膜透气量是表征微孔膜性能的一个重要指标。采用膜透气量测定仪测定了三种膜的透气量, 测定结果见表 2。

结果显示, 三种膜中, 聚偏氟乙烯膜的透气量最大, 陶瓷膜次之, 聚丙烯膜则为最小。

表 2 膜透气量

膜种类	PP	PVDF	陶瓷膜
透气量 L s ⁻¹ m ⁻² 0.01 MPa ⁻¹	1.75	3.15	2.45

1.3 传质速率

传质速率是衡量脱硫效率的重要参数。由于 H₂S 具有很强的毒性, 考虑到安全方面的原因, 实验

收稿日期: 2006 12 28

基金项目: 江苏省高校自然科学基金, 资助项目 (04KJB440030)

作者简介: 李 辉 (1983), 男, 江苏徐州人, 油气储运专业在读硕士生。研究方向: 天然气膜脱硫技术研究。

©1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

没有采用 H_2S 作为介质,而是采用了水对空气中的氧的吸收速率对三种膜进行评价。实验装置如图 1 所示。

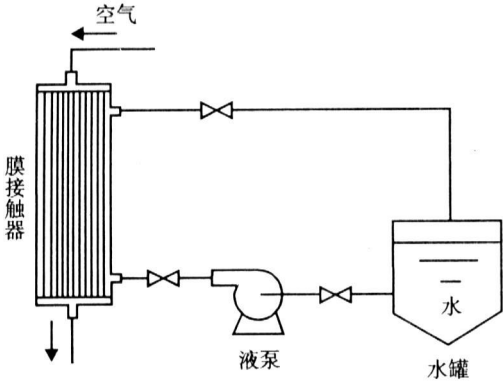


图 1 实验流程图

实验开始后,每隔一定时间测定水中氧的浓度,用 $\ln[C_t/C_0]$ 对时间 t 作图,图中直线的斜率 B ,即为传质速率。水中溶解氧的浓度采用 JPB-607 型溶解氧测定仪测定。实验测得的数据见表 3 和图 2。

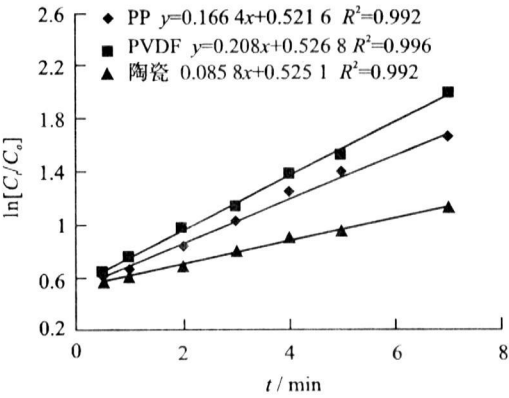


图 2 $\ln[C_t/C_0]$ 和 t 的关系图

表 3 氧浓度测定有关数据

时间 /min	0	0.5	1	2	3	4	5	7
$\ln[C_t/C_0]$	PP	0.631	0.642	0.833	1.030	1.224	1.386	1.649
	PVDF	0.618	0.739	0.952	1.148	1.377	1.553	1.982
	陶瓷	0.562	0.601	0.708	0.791	0.881	0.939	1.124

应用同样方法,测定出其他两种膜的氧传质速率。两种微孔膜的氧传质速率 B 的测定结果见表 4。结果显示,三种膜中 PVDF 膜的 B 值最大,PP 次之,陶瓷膜最小。

表 4 三种膜的 B 值

膜材质	PP	PVDF	陶瓷
$B/(\text{m}^2 \cdot \text{m} \cdot \text{in}^{-1})$	0.166	0.208	0.0858

1.4 膜污染

膜污染是膜分离技术的主要缺陷之一,如何避免或减轻操作中膜的污染问题始终是膜分离技术的一个重大课题^[5]。在天然气中含有焦油等有机物质,这些物质非常容易污染膜。选择一种耐污染的膜是关系到膜脱硫技术能否实现工业化应用的关键因素之一。

考虑到在脱硫过程中,吸附是膜污染的主要形式,因此,本试验采用以牛血清白蛋白(BSA)为吸附溶质,采用测定 Flundlich 等温吸附曲线方程的方法来比较三种膜材料的抗污染性能。

$$q_e = X A = a c_e^{1/n}$$

式中, q_e 为吸附容量,即单位膜面积吸附剂所吸附的溶质重量, g/cm^2 ; X 为膜所吸附的溶质(吸附质)的重量, g ; A 为膜面积, cm^2 ; a 和 $1/n$ 是与某些环境因素相关的常数; c_e 是吸附质在溶液中的平衡浓度。

测试方法为:配制 500 ml 浓度在 0.1~1 mg/ml 间的牛血清蛋白溶液 4 份,按浓度顺序,依次置于图 1 装置中进行试验。每种浓度的试样在装置中连续循环 2 h 用恒温水浴维持溶液温度的恒定。然后,分别测定循环前后试样中牛血清蛋白的量,计算出膜的吸附量,求出等温吸附方程。

牛血清蛋白的浓度采用考马斯亮蓝染色法测定。实验测得的聚丙烯膜等温吸附方程的相关数据见表 5 其余两种膜的测定记录与之相似。

图 3 是根据实验数据得到的三种膜的等温吸附曲线,曲线呈现良好的线形关系,表明三种膜对牛血清白蛋白的吸附都符合等温吸附的规律。由图 3 中三条曲线的斜率,计算所得的三种膜的等温吸附曲线方程分别是: $0.380 C_e^{1.4085}$ (PP 膜), $1.024 C_e^{0.6879}$ (PVDF 膜), $0.809 C_e^{0.4984}$ (陶瓷膜)。

表 5 聚丙烯膜吸附容量和蛋白质浓度的关系

起始光密度 Z_0 OD ₅₉₅	起始浓度 C_0 mg·mL ⁻¹	平衡光密度 Z_e OD ₅₉₅	平衡浓度 C_e mg·mL ⁻¹	表观吸附量 x mg	累积吸附量 X mg	吸附容量 X/A mg·m ⁻²	lnCe	ln(X/A)
0.285(×1)	0.100	0.277	0.097	1.53	1.53	12.00	-2.33	2.48
0.312(×2.5)	0.275	0.294	0.258	8.38	9.91	77.91	-1.35	4.35
0.300(×5)	0.549	0.291	0.510	8.58	18.49	145.36	-0.67	4.98
0.226(×10)	0.773	0.221	0.754	9.54	28.03	220.36	-0.28	5.39

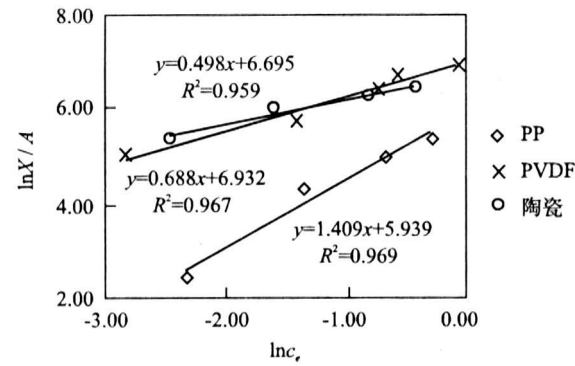


图 3 三种膜的吸附容量与平衡浓度间的关系

假设吸附质的平衡浓度都是 $0.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 分别代入三个吸附方程中, 得到各自的吸附容量分别是: PP膜 $14.8\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$, PVDF膜 $210\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$, 陶瓷膜 $256.77\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ 。显然, PP膜的耐污染性能明显优于其它两种膜。

1.5 价格

根据生产商提供的数据, 每平方米 PP膜、PVDF膜和陶瓷膜的价格分别是: 100 200和 500元。另外, 根据表 1数据计算得到三种膜单位组件体积有效膜面积分别是: $35.39\text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$ (PP膜), $25.32\text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$ (PVDF膜), $5.97\text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$ (陶瓷膜)。

上述两组数据说明, 在满足相同传质需求的条件下, PP膜的价格最便宜, PVDF膜次之, 陶瓷膜最贵。

2 结论

根据实验研究数据, 从膜的透气量、传质速率、膜污染和价格四个方面, 对聚丙烯膜 (PP)、聚偏

氟乙烯膜 (PVDF)和陶瓷膜这三种常用的微孔膜的性能进行了比较和评估。基本结论为:

a 聚偏氟乙烯膜的透气量最大为 $3.15\text{ L}\cdot\text{s}^{-1}\cdot 0.01\text{ MPa}^{-1}$, 陶瓷膜为 $2.45\text{ L}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot 0.01\text{ MPa}^{-1}$, 聚丙烯膜最小为 $1.75\text{ L}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot 0.01\text{ MPa}^{-1}$;

b 聚丙烯膜的氧传质速率最大为 $9.09\times 10^{-4}\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$, 聚偏氟乙烯膜为 $6.60\times 10^{-4}\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$, 陶瓷膜最小为 $5.43\times 10^{-4}\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$;

c 当溶液中溶质平衡浓度为 $0.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 聚丙烯膜的吸附最小为 $14.8\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$, 聚偏氟乙烯膜为 $210\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$, 陶瓷膜最大为 $256.77\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$;

d 聚丙烯膜的价格最低 $2.82\text{ 元}\cdot\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$, 聚偏氟乙烯膜为 $7.90\text{ 元}\cdot\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$, 陶瓷膜最高 $83.75\text{ 元}\cdot\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$ 。

综上所述, 在三种受试微孔膜中, 聚丙烯膜的综合性能最好, 最适宜应用于天然气膜基吸收脱硫过程; 聚偏氟乙烯膜和陶瓷膜则都需要进一步改善其性能, 方能适用于气液膜吸收过程。

参考文献:

[1] 于 淼, 周 理. 天然气中 H_2S 的脱除方法——发展现状与展望 [J]. 天津化工, 2002 (5): 18 20.

[2] 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 59.

[3] 黄冬兰, 王金渠, 贺高红, 等. 膜接触器的研究进展 [J]. 膜科学与技术, 2005 25(1): 63 68.

[4] 黄维秋, 钟 秦. 油气回收技术分析比较 [J]. 化学工程, 2005 33(5): 53 65.

[5] 任建新. 膜分离技术及其应用 [M]. 化学工业出版社, 2002.