第13卷 第2期 膜科学与技术 Vol.13 No.2
1993年6月 MEMBRANE SCIENCE AND TECHNOLOGY Jun. 1993

中空纤维气体分离膜丝内压降规律的研究

贺高红 邹 越 徐仁贤 朱葆琳

（中国科学院大连化学物理研究所，大连，116012）

摘 要 本文通过对现在实际使用的中空纤维气体分离膜丝内压降的理论分析，认为其规律基本服从微分的Hagen-Poiseuille方程；并将Hagen-Poiseuille方程与渗透方程联立，得到了计算丝内压降的一般方程式；最后经大量的实验，验证了上述论点和公式的正确性。

关键词 中空纤维膜，气体分离，丝内压降

1 引言

气体膜分离是一种新型的气体分离技术。自70年代末Monsanto公司研制出高选择性、高透量的非对称复合中空纤维膜气体分离器——Prism装置[1]后，气体膜分离技术得到了广泛地应用和发展。现在，Monsanto，Du Pont，Dow和日本宇部等公司相继开发的中空纤维膜分离器已成功地应用于氢气分离、氮气回收，从空气中制取富氧以及烟道气中回收二氧化碳用于三次采油等方面[2][3]。欧共体也正在投入大量的财力进行进一步开发[4]。由于中空纤维膜分离装置具有单位分离器体积所装填的中空纤维膜面积大，设备、流程简单，能耗低，操作灵活，占地面积小等优点，呈现出广泛的应用前景，并成为化工原理中一个新的单元操作。

中空纤维气体膜分离是以中空丝两侧气体分压差为推动力的。早期的Prism装置主要用于从合成氨释放气中回收氢，释放气的压力一般高达二三百大气压，分离器主要在高压下操作，这时要求纤维具有较高的耐压性能，而丝内压降相对于丝两侧的压差是可以忽略不计的[5]。目前中空纤维气体膜分离已广泛应用于从空气中制取富氮，从炼厂气中回收氢等过程，原料气压力不高，分离时一般需要经过压缩，因受压缩费用的限制，分离器一般都在较低的压力下操作，这时丝内压降相对于丝两侧的压差就显得十分重要。另外，由于膜结构和膜材料的不断改进，使膜的透量增大，这样丝内压降也随之增大；为了增加分离器单位体积内的膜面积也要求中空纤维丝直径小一些，丝内压降也必然会相应变大。因此，丝内压降规律已成为设计中空纤维气体膜分离器不可缺少的部分。

本文通过理论分析，得到计算丝内压降的一般方程式，并用纯气H_2，N_2，O_2，CH_4，Ar及CO_2进行实验研究，验证了该方程的正确性。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2　理论分析

中空纤维气体分离膜丝内压降是一个气体流经可渗透管变流的压降问题。

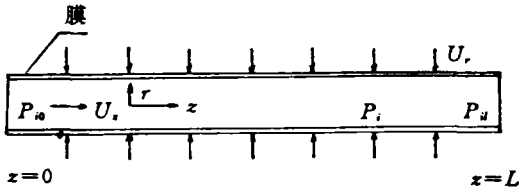

图 1　气体在丝内的变流流动

不可压缩流体在可渗透管中的流动，由于其在火箭冷却中的应用，早在 1953 年就引起了 Berman[6]的注意，随后又有许多人进行了这方面的研究[7~10]。其中 Yuan 等[7]使用层流，不可压缩二维 Navier-Stokes 方程及连续性方程对有均匀恒定渗透率的圆管进行了理论研究，采用微扰法，求得低渗透雷诺数 R_{cw} 时的解析解：

$$\frac{dP_i}{dz} = -\frac{32\mu U_{zb}}{D_i^2} \cdot k_1 \cdot \left(\frac{1}{k_2} - \frac{8R_{cw} \cdot z}{R_{cz} \cdot D_i}\right) \tag{1}$$

其中　$k_1 = 1 - \frac{3}{4}R_{cw} - \frac{11}{270}R_{cw}^2 \cdots$

$k_2 = 1 + \frac{1}{18}R_{cw} + \frac{83}{5400}R_{cw}^2 \cdots$

$R_{cw} = \frac{R_i U_R \cdot \rho}{\mu}$　　$R_{cz} = \frac{D_i U_{zb} \cdot \rho}{\mu}$

U_R 为在内壁处的径向速度，即 $U_r|_{r=R_i} = U_R$，定义 U_r 方向与半径方向一致，即向外渗透(suction)时为正，与半径方向相反，即向内渗透(injection)时为负。对粘性可压缩气体在不可渗透管中流动，Schwartzberg 等[11]的研究有以下结果：

$$\frac{dP_i}{dz} = \frac{32\mu U_{zb}}{D_i^2}\left(\frac{1}{4R_{cz} \cdot \mu U_{zb}/3D_iP_i - 1}\right) \tag{2}$$

括号中分母的第一项为气体膨胀引起压降变化因子。

根据方程(1)、(2)，Thorman 等[12]用一阶微扰得到了可压缩流体在渗透管中流动的压力梯度方程：

$$\frac{dP_i}{dz} = -\frac{32\mu U_{zb}}{D_i^2}\left[k_1\left(\frac{1}{k_2} - \frac{8R_{cw} \cdot z}{R_{cz} \cdot D_i}\right) - \frac{1}{4R_{cz} \cdot \mu U_{zb}/3D_iP_i - 1} - 1\right] \tag{3}$$

并用 N_2，He，CO_2 等气体，在硅橡胶均质中空纤维膜上对丝内压降进行了实验研究[12][13]，认为方程(3)中所有含 R_{cw} 项及气体膨胀引起压降变化项均可忽略，即丝内压降可用微分的 Hagen-Poiseuille 方程描述。

$$\frac{dP_i}{dz} = -\frac{32\mu U_{zb}}{D_i^2} \tag{4}$$

但他们所用的丝透量小 $J < 1.50 \times 10^{-5} cm^3/cm^2 \cdot s \cdot cmHg$(STP)、实验压力范围小 $P_{io} \sim P_o < 0.25MPa$，且只进行了气体由丝内向丝外渗透(suction)的实验。这些都与实际生产情况相偏离。

目前工业上使用的气体分离中空纤维膜性能以及分离装置操作参数的范围如表 1。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表1 工业上气体分离中空纤维膜性能以及分离装置操作参数的范围

丝长 L(m)	1～3
丝内径 D_i(mm)	0.1～0.3
丝外径 D_o(mm)	0.3～0.6
丝外压力 P_o(MPa)	1～10
丝内出口压力 P_{iL}(MPa)	0.2～2.5
渗透率 J_{H_2}(STP)cm³/cm²·s·cmHg	5×10^{-5}～5×10^{-4}

由此得出 R_{ew}在正负0.2之间，气体膨胀引起的压降变化因子远远小于1，应用方程(4)带来的相对误差在10%左右，而且这是端点条件，实际使用时误差要小得多。作为工业设计应用，仍可认为中空纤维气体分离膜丝内压降服从微分的 Hagen-Poiseuille 方程

假设气体为理想气体，为了方便起见，将方程(4)中的速度用分离器丝内的摩尔流率 G 代替，则方程(4)变为：

$$\frac{dP_i}{dz}=-\frac{128RT\mu}{N\pi D_i^4}\frac{G}{P_i} \tag{5}$$

现在工业上用的多半是非对称膜，透量一般以外表面为基准，于是有渗透方程：

$$\frac{dG}{dz}=N\pi D_o\cdot J_m\cdot(P_o-P_i) \tag{6}$$

方程(5)(6)即为理论计算丝内压降的一般方程。(5)(6)两式合并为一个非线性二阶常微分方程：

$$P_i\cdot P''_i+P_i'^2+\frac{128RT\mu}{D_i^4}\cdot D_o\cdot J_m\cdot(P_o-P_i)=0 \tag{7}$$

设 $\lambda=\frac{128RT\mu}{D_i^4}\frac{D_o\cdot L^2\cdot J_m}{P_{iL}}$，当 $\lambda\ll1$ 时

用微扰法可以得到近似的解析解：

$$\frac{P_{io}}{P_{iL}}=1+\frac{P_r-1}{2}\lambda-\frac{(3P_r+2)(P_r-1)}{24}\lambda^2 \tag{8}$$

式中 P_r 为无因次量 $P_r=P_o/P_{iL}$

3 实验

实验使用的是自制的聚砜非对称中空纤维膜，外涂硅橡胶，其几何尺寸和渗透性能见表2，其中丝内外径是用显微镜多次测量后，取平均值而得到的。实验用分离器的结构如图2。

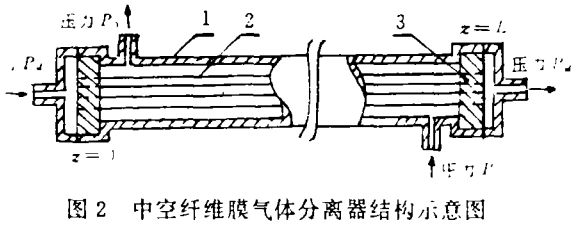

图2 中空纤维膜气体分离器结构示意图

1 不锈钢分离器壳体 2 中空纤维膜 3 环氧封头

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 2　所用分离器及膜参数表

项目	1 号器	2 号器	3 号器	4 号器
壳体钢管	$\phi 14\times 2$	$\phi 14\times 2$	$\phi 14\times 2$	$\phi 14\times 2$
中空丝型	Ⅰ	Ⅱ	Ⅰ	Ⅰ 型底缘
有效丝长(m)	2.50	2.00	1.50	1.50
丝外直径(mm)	0.434	0.551	0.431	0.430
丝内直径(mm)	0.135	0.278	0.132	0.134
器中丝根数	102	73	56	67
丝渗透系数 J $cm^3/cm^2\cdot s\cdot cmHg$	injection27℃ $J_{N_2}=2.68\times 10^{-6}$ $J_{O_2}=9.04\times 10^{-6}$ $J_{H_2}=8.8\times 10^{-5}$	injection27℃ $J_{N_2}=3.8\times 10^{-6}$ $J_{CH_4}=6.2\times 10^{-6}$ $J_{Ar}=8.3\times 10^{-6}$ $J_{O_2}=1.5\times 10^{-5}$ $J_{CO_2}=6.2\times 10^{-5}$ $J_{H_2}=1.16\times 10^{-4}$	injection20℃ $J_{H_2}=8.4\times 10^{-5}$ suction20℃ $J_{H_2}=8.3\times 10^{-5}$ suction30℃ $J_{H_2}=1.0\times 10^{-4}$	injection20℃ $J_{O_2}=4.8\times 10^{-4}$ $J_{H_2}=1.45\times 10^{-3}$ suction20℃ $J_{O_2}=4.5\times 10^{-4}$ $J_{H_2}=1.4\times 10^{-3}$

原料气均使用钢瓶装气体，纯度>99.9%。实验中渗透雷诺数范围 $-0.17<R_{ew}<0.16$。实验过程中，无论原料气走丝外还是走丝内，均采用原料气与渗透气逆流流程，实验流程如图 3 所示。

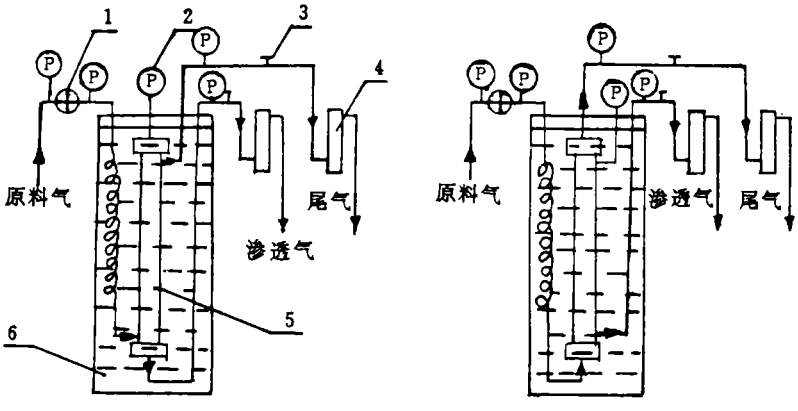

图 3　实验流程示意图

1　稳压阀　2　标准压力表　3　针形阀　4　流量计　5　膜分离器　6　恒温水浴

4　结果与讨论

图 4 至图 7 为丝内压降计算值与实验值的比较，图中实线为计算值，“0”“×”为实验值。由图中可以看出，在本实验的范围内，无论对 Ⅰ 型、Ⅱ 型还是 Ⅰ 型底丝，也无论原料气走丝外还是丝内，计算值与实验值吻合良好，相对误差一般小于 5%。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

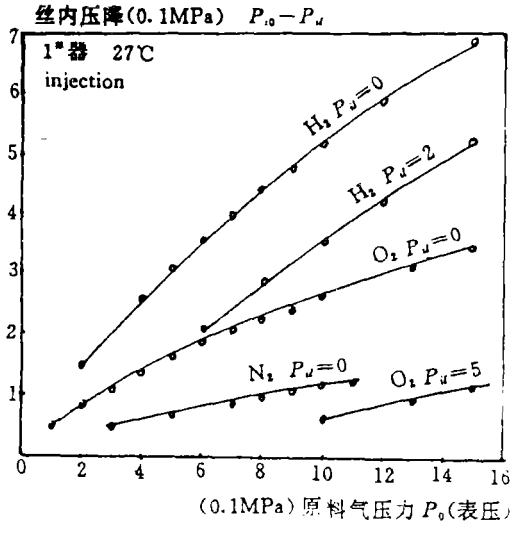

图 4　丝内压降实验值与计算值的比较

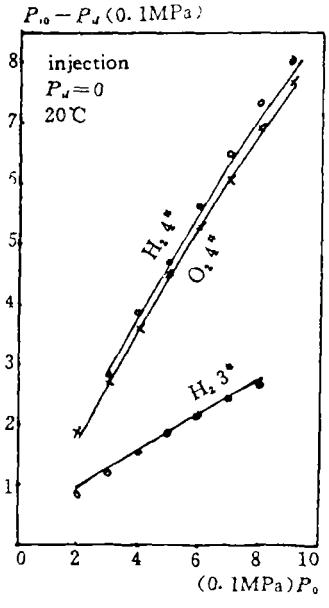

图 6　底丝丝内压降计算值与实验值的比较

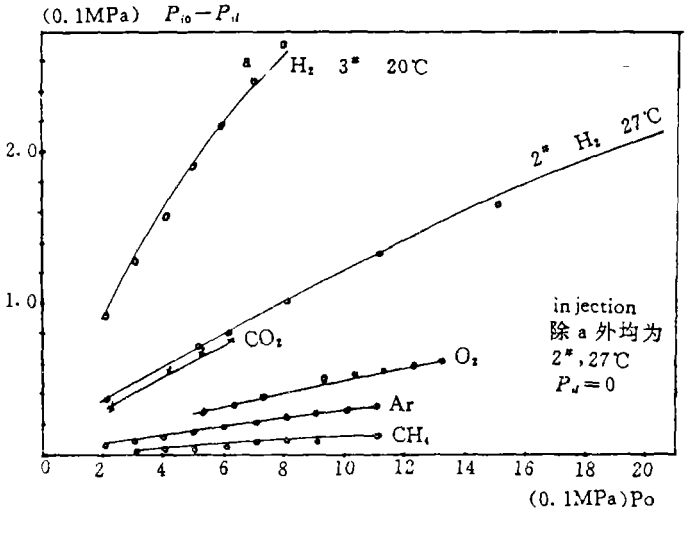

图 5　各种气体丝内压降计算值与实验值的比较

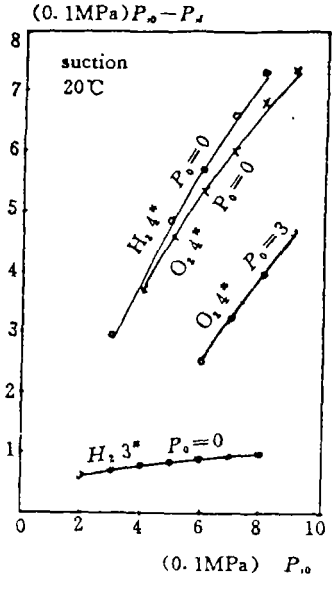

图 7　suction 丝内压降计算值与实验值的比较

由于丝内压降沿轴向的变化率与内径的四次方成反比，因此丝内压降对内径变化极为敏感。图 5 中，2#器与 3#器 H_2 曲线清楚地说明了这一点。

图 6 和图 7，反映出透量对丝内压降的影响。

5　结论

1）　中空纤维气体膜分离过程由于受压缩动力费用的限制，操作压力不能太高，丝内压降

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

对于设计气体膜分离器显得十分重要。通过对目前工业上使用的中空纤维气体分离膜的性能以及分离器装置的操作参数的分析，认为丝内压降的规律仍服从微分的 Hagen-Poiseuille 方程。

2） 联立 Hagen-Poiseuille 方程和渗透方程，得到了求丝内压降的一般公式。

3） 实验验证了在现有的膜及其使用条件下微分 Hagen-Poiseuille 方程的适用性，同时证了计算丝内压降一般公式的正确性。

符 号 说 明

D_m——中空纤维丝的内直径，m

D_o——中空纤维丝的外直径，m

G——分离器丝内气体的摩尔流率，mol/s

J——膜的渗透率(SPT)，$cm^3/cm^2 \cdot s \cdot cmHg$

J_m——膜的摩尔渗透率，$mol/m^2 \cdot s \cdot Pa$

$1(STP)cm^3/cm^2 \cdot s \cdot cmHg = 7.5 \times 10^{-6}(STP)$ $m^3/m^2 \cdot s \cdot Pa = 3.3 \times 10^{-3} mol/m^2 \cdot s \cdot Pa$

L——丝的有效长度，m

N——分离器中丝的根数

P_i——丝内的压力，Pa

P_{ij}——$z=j$ 时的丝内压力，Pa

P_o——丝外侧的压力，Pa

r——柱坐标中的径向坐标

R_i——丝内半径，m

R_{rw}——丝壁的渗透雷诺数，$R_{rw} = \frac{U_R R_i \rho}{\mu}$

R_{zz}——轴向雷诺数，$R_{zz} = \frac{D_i U_{zb} \rho}{\mu}$

U_r——径向速度，m/s

U_R——$r=R_i$ 时的径向速度，m/s

U_z——轴向速度，m/s

U_{zb}——轴向平均速度，m/s

z——轴向坐标

ρ——气体密度，kg/m^3

μ——流体粘度，Pa · s

参 考 文 献

1 C. E. News. 1979;26:26～27

2 化学工程手册. 第 18 篇，薄膜过程，化学工业出版社，1987

3 坂田胜. 化学装置[日]. 1985;11～94

4 Gecille, Li; Future industrial prospect of memfrane process; Toussaint-London; Elsevier Applied Science(1989)

5 Zhu Baolin and Jiang Guoliang; J. chem. Ind and Eng. (China), 1988;3(2):196～215

6 Berman, Abraham, S. ; J. Appl. Phys, 1953;24(9):1232～1235

7 Yuan, S. W. and Finkelstein, A. B. , Transactions of the ASME, 1956;78:719～724

8 White, F. M. , J. Appl. Mech. , 1962;29:201～204

9 Terrill, R. M. and Thomas, P. W. ; Appl. Sci. Res. , 1969;21:37～67

10 Quaile, J. P. and Levy, E. K. , Transaction of the ASEM 1975;97:66～71

11 Schwartzberg, H. G. and Gurevich, M. , A. I. Ch. E. J. , 1970;16:762～766

12 Thorman, J. M. and Hwang, S. , Chem. Eng. Sci. , 1978;33:15～20

13 Thorman, J. M. and Hwang. S. , Chem. Eng. Sci. , 1975;30:751～754

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

A Study on Pressure Drop in Hollow-Fiber Membrane for Gas Separation

He Gaohong, Zhou Yue, Xu Renxian, Zhu Baolin
(Dalian Lnstitute of Chemical Physics, Academia Sinica, Dalian, 116012)

Abstract

With Developing of the hollow-fiber membrane in gas separation, pressure drop in hollow-fiber membrane becomes more and more important than the past. A theoretical study on the characteristics and parameters of the hollow-fiber membrane used in the industry recognized that the Hagen-Poiseuille's equation can still be applied to describe the pressure in the hollow-fiber membrane. Combination of the Hagen-Poiseuille's equation with the permeation equation, a general equation for calculating the pressure drop in hollow-fiber membrane has been obtained. The theoretical results are good in agreement with the experimental results with maximum error less than 5%.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net