

中空纤维膜气体分离器的数学模型

贺高红* 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 本文建立了中空纤维膜气体分离器的微分数学模型, 对其数值解进行了实验验证, 又将其简化的代数模型同文献上的模型进行了比较, 指出了各种模型适宜的使用条件, 并研究确定了气体膜分离过程中较适宜的丝内径、丝长度和操作压力的范围。

关键词 中空纤维膜 气体分离器 数学模型

1 引言

随着膜科学技术的不断发展, 以及能源、污染问题的日益突出, 气体膜分离在工业中的应用越来越广泛。气体膜分离器有中空纤维式、卷式和平板式等; 其中, 因中空纤维式的装填膜面积较大, 耐压性较好, 在工业化的气体分离器中占很大比重。由于设计计算和研制的需要, 相继有许多研究者建立起各种数学模型^[1~3], 但这些模型均未进行较严格的实验验证, 有的还进行了大量简化, 使之在应用上存在一定局限性, 无法满足中空纤维膜分离器进一步发展的需要。因此, 建立描述中空纤维膜气体分离器更为完善的数学模型, 是十分必要的。

2 微分形式的数学模型

2.1 数学模型与求解

中空纤维膜分离器结构示意图如图1, 一般原料气和渗透气的流向多采用逆流。

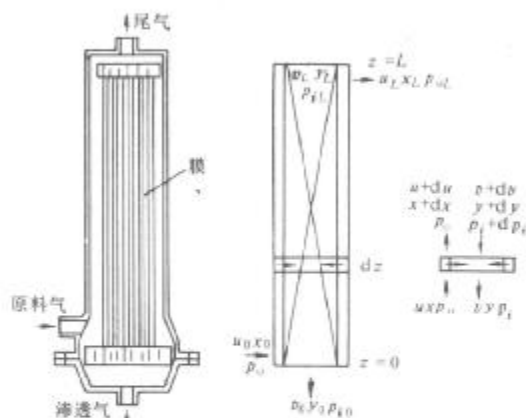


图1 中空纤维膜分离器的结构
及流型示意图

Fig. 1 Structure and flow pattern of
hollow fiber membrane separator

在目前工业上使用的中空纤维膜气体分离器的条件下, 作以下假设是可行的: (1) 丝外的气体压降忽略不计; (2) 丝内外气体径向浓度梯度皆为零; (3) 不考虑丝内外气体的纵向扩散; (4) 不考虑浓差极化及组分间对渗透系数的相互影响。根据以上假设, 多组分体系同双组分体系数学模型的基本方程相似, 为了求解和实验验证方便, 在本文中, 仅讨论双组分体系。文中以渗透系数大的气体为组分1, 当取分离器相距 dz 的任意两截面间的小微元体时, 有下列基本方程:

物料平衡方程

$$u + du + v = v + dv + u$$

即

$$du = dv \quad (1)$$

1993-06-01收到初稿, 1993-11-26收到修改稿。

* 通讯联系人。

组分 1 物料平衡方程

$$(u + du)(x + dx) + vy = (v + dv)(y + dy) + ux$$

忽略高阶无穷小, 得

$$udx + xdu = vdy + ydv \quad (2)$$

组分 1 的渗透方程

$$JA(p_0x - p_1y)dz/L = ux - (u + du)(x + dx)$$

即

$$JA(p_0x - p_1y)dz/L = -udx - xdu \quad (3)$$

组分 2 的渗透方程

$$JA[p_0(1-x) - p_1(1-y)]dz/(La) = u(1-x) - (u + du)(1-x-dx)$$

即

$$JA[p_0(1-x) - p_1(1-y)]dz/(La) = udx - (1-x)du \quad (4)$$

丝内压降方程。Thorman 等^[4]综合前人的研究结果, 认为丝内压降服从 Hagen - Poiseuille 方程

$$dp_i/dz = 128RTK_{\mu v}/(N\pi p_i D_i^4) \quad (5)$$

有的研究者^[2,3]认为丝内压降可以忽略不计, 但是随着气体分离膜的发展, 进一步的研究表明: 当丝内径较小, 丝长较长, 渗透系数较大时, 丝内压降是不可忽略的, 尤其是低压操作时, 丝内压降更是不可忽略; 丝内压降所占入口推动力的比例随原料气压力的减小而增大, 式(5)在现有的膜及操作条件下适用于描述丝内压降^[5]。

式(1)~式(5)经过整理, 可以得到下列方程组

$$dv/dz = du/dz \quad (6)$$

$$du/dz = -JA(p_0x - p_1y)/L - JA[p_0(1-x) - p_1(1-y)]/(La) \quad (7)$$

$$dx/dz = -JA(p_0x - p_1y)(1-x)/(Lu) + JAx[p_0(1-x) - p_1(1-y)]/(La u) \quad (8)$$

$$dy/dz = -JA(p_0x - p_1y)(1-y)/(Lv) + JAy[p_0(1-x) - p_1(1-y)]/(La v) \quad (9)$$

$$dp_i/dz = 128RTK_{\mu v}/(N\pi p_i D_i^4) \quad (10)$$

其边界条件为

$$z=0 \text{ 时} \quad x=x_0, u=u_0, p_1=p_{10}, p_0=p_0$$

$$z=L \text{ 时} \quad v=0, p_0=p_0$$

$$y = y_L = (p_0x_L - p_{1L}y_L)/\{(p_0x_L - p_{1L}y_L) + [p_0(1-x_L) - p_{1L}(1-y_L)]/\alpha\} \quad (11)$$

上述方程(6)~(11)即为描述中空纤维膜气体分离器的微分数学模型, 该模型具有普遍的适用性, 不仅对逆流流程适用, 对并流流程亦适用。但是该方程组无法求得解析解, 本文采用 Euler 法或 Runge - Kutta 法对上述方程组进行计算机数值求解。

2.2 模型的实验验证

在模型的验证实验中, 使用长 2.5m、丝外径 0.434mm、内径 0.135mm、102 根丝、 $J_{H_2} = 8 \times 10^{-5}$ 、 $\alpha_{H_2/N_2} = 25$ 的 I 号分离器, 该分离器的丝内压降不可忽略不计; 另外还使用了长 0.55m、丝外径 0.445mm、内径 0.135mm、60 根丝、 $J_{H_2} = 4 \times 10^{-5}$ 、 $\alpha_{H_2/N_2} = 72$ 的 II 号分离器, 该分离器的丝内压降极小, 可以忽略不计; 用 N_2 与 H_2 的混合气进行实验, 组成由色谱分析仪

表 1 实验结果与微分形式数学模型计算结果的比较

Table 1 Comparison of experimental data with calculated results of differential mathematical model

实验号	分离器	工况 ($p_{i0}=0$)			$v_0/\text{ml} \cdot \text{s}^{-1}$		$y_0/\%$		$u_L/\text{ml} \cdot \text{s}^{-1}$		$x_L/\%$	
		p_0^*/MPa	$u_0/\text{ml} \cdot \text{s}^{-1}$	$x_0/\%$	实测值	计算值	实测值	计算值	实测值	计算值	实测值	计算值
1	I	0.60	73.38	51.25	26.11	26.20	87.00	86.84	47.28	47.19	31.50	31.63
2	I	0.41	77.15	52.65	14.83	16.01	89.00	88.10	62.32	61.14	44.00	43.43
3	I	0.74	83.55	54.55	31.14	31.20	89.00	88.00	52.41	52.11	34.00	34.04
4	II	0.17	9.43	71.54	1.24	1.29	98.10	98.70	8.18	8.14	67.50	67.26
5	II	0.43	9.28	72.12	3.40	3.47	98.30	98.92	5.00	5.01	57.00	56.27
6	II	1.02	9.23	73.20	6.31	6.40	97.60	98.21	2.92	2.83	20.50	18.77

* 本文中的压力均为表压。

测得。部分实验结果与模型计算结果的比较见表 1, 从表 1 可知实验数据均与计算结果吻合很好, 最大偏差小于 10%。

3 微分模型的简化

上述微分形式的模型能比较好地描述气体分离过程, 并具有普遍适用性, 但计算比较复杂, 迭代次数多, 计算时间较长, 因此有必要将上述微分模型简化。取丝外气体平均浓度 $\bar{x}=(x_0+x_L)/2$, 丝内气体的平均浓度 $\bar{y}=(y_0+y_L)/2$, 经过大量实验数据的归纳, 对于原料气走丝外的逆流操作, 丝内气体的平均流量为 $\bar{v}=v_0/3$, 并计算丝内压力的平均值, 考虑整个分离器, 则方程(1)~(5)与方程(11)相应地变为下列方程

$$v_0 = u_0 - u_L \quad (12)$$

$$v_0 y_0 = u_0 x_0 - u_L x_L \quad (13)$$

$$v_0 y_0 = AJ(p_0 \bar{x} - \bar{p}_i \bar{y}) \quad (14)$$

$$v_0(1 - y_0) = AJ[p_0(1 - \bar{x}) - \bar{p}_i(1 - \bar{y})]/\alpha \quad (15)$$

$$\bar{p}_i^2 = 256RTK\bar{v}\mu L/(N\pi D_i^4) + p_{i0}^2 \quad (16)$$

$$y_L = (p_0 x_L - \bar{p}_i y_L)/\{(p_0 x_L - \bar{p}_i y_L) + [p_0(1 - x_L) - \bar{p}_i(1 - y_L)]/\alpha\} \quad (17)$$

式(12)~式(17)组成的代数方程组, 即为微分形式的数学模型简化而成的代数形式的数学模型, 将方程组中变量 v_0, y_0, p_i, y_L 消元, 最后余下 2 个关于 x_L 和 u_L 的代数方程, 即可非常易用 Newton-Raphson 法求解, 只需迭代几次, 计算量较微分形式的数学模型大大减少, 其计算结果仍与实验数据比较吻合, 偏差最大不超过 10%, 如表 2。

4 本文代数形式模型与文献中模型的比较

当忽略丝内压降时, 即将本文代数形式数学模型中的方程(16)以 $\bar{p}_i = p_{i0}$ 代替, 可得到文献[3]中的模型; 再进一步忽略丝内气体轴向浓度的变化, 即将方程(17)以 $y_L = y_0$ 代替, 可得到文献[2]中的模型。

将表 1 中的工况数据用文献[2]和文献[3]中的模型重新计算, 其计算结果亦列入表 2。将表 2 中文献模型和本文模型的计算值同实验值加以对比, 可以得到结论, 无论在丝内压降可否忽略的情况下, 本文模型都可以较好地描述分离过程; 但文献[2,3]中的模型, 在丝内压降不可忽略时, 即丝较长, 操作压力较低时, 其计算误差非常严重; 当丝内压降可以忽略不计

表 2 实验结果与本文及文献中代数形式数学模型计算结果的比较
Table 2 Comparison of experimental data with calculated results of the algebraic mathematical models in this paper and references

实验号	$v_0/\text{ml} \cdot \text{s}^{-1}$				$y_0/\%$			
	实测值	计 算 值			实测值	计 算 值		
		本文	文献[2]	文献[3]		本文	文献[2]	文献[3]
1	26.11	24.57	37.57	38.95	87.00	86.63	88.43	88.99
2	14.83	14.15	27.78	28.20	89.00	86.68	91.34	91.53
3	31.14	29.22	44.88	46.04	89.00	88.46	89.93	90.28
4	1.24	1.28	1.34	1.34	98.10	98.70	98.75	98.75
5	3.40	3.41	3.55	3.55	98.30	98.88	98.91	98.91
6	6.31	6.19	6.28	6.29	97.60	98.12	98.09	98.10

实验号	$u_L/\text{ml} \cdot \text{s}^{-1}$				$x_L/\%$			
	实测值	计 算 值			实测值	计 算 值		
		本文	文献[2]	文献[3]		本文	文献[2]	文献[3]
1	47.28	48.81	35.82	34.43	31.50	33.43	12.25	8.54
2	62.32	63.00	49.37	48.95	44.00	45.00	30.88	30.25
3	52.41	54.32	38.67	37.51	34.00	36.22	13.38	10.58
4	8.18	8.15	8.08	8.08	67.50	67.27	67.02	67.02
5	5.88	5.87	5.74	5.74	57.00	56.57	55.50	55.51
6	2.92	3.04	2.95	2.94	20.50	22.37	20.24	19.83

注:本表实验号与表 1 相对应。

时,几种模型的计算结果差别不大,文献[2]中的模型最简单,比文献[3]还多一个简化条件,但从物理意义上讲,由于丝内压降与丝内浓度变化对分离过程起相反的作用,同时不考虑这两个因素时,实际总误差反而降低,因此该文献的模型计算结果比文献[3]的好,所以当丝内压降较小时,为了计算较简便,文献[2]中的模型为最佳选择。

5 丝内径、丝长度和操作压力对分离过程的影响

使用本文的微分数学模型,用计算机模拟,固定其它参数,分别改变丝内径、丝长度和操作压力,以研究它们对分离过程的影响,为气体膜分离器的设计开发提供理论依据。

5.1 丝内径的影响

从图 2 可看出,由于丝内压降对丝内径极为敏感,渗透气量和浓度均随丝内径的减小而急骤减小。因此在不影响分离器装填面积和耐压性能下,丝内径应尽量加大。

5.2 丝长度的影响

由于丝内压降的存在,在膜面积不变的情况下,渗透气量和浓度均随丝长增大而减小,如图 3。在综合考虑分离器的制作和压力容器长径比的要求后,一般认为分离器长度应在 1~3m。

5.3 操作压力的影响

因丝内压降和丝内外分压差的共同作用,在 $z=0$ 处的内外压差一定时,分离过程存在最佳 $z=0$ 处的丝内压力,如图 4。对目前使用的氮氢膜分离器,最佳压力一般在 0.4~1MPa。

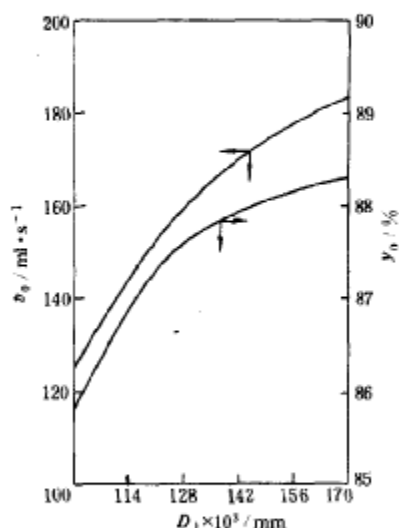


图 2 中空纤维膜丝内径对分离过程的影响

Fig. 2 Effect of inside diameter of hollow fiber on separation process

($p_0 - p_{i0} = 2 \text{ MPa}$, $p_{i0} = 0.4 \text{ MPa}$, $u_0 = 400 \text{ ml/s}$,
 $x = 50\%$, $L = 3 \text{ m}$, $D_0 = 0.434 \text{ mm}$,
 $J_{H_2} = 8 \times 10^{-5}$, $\alpha = 25$)

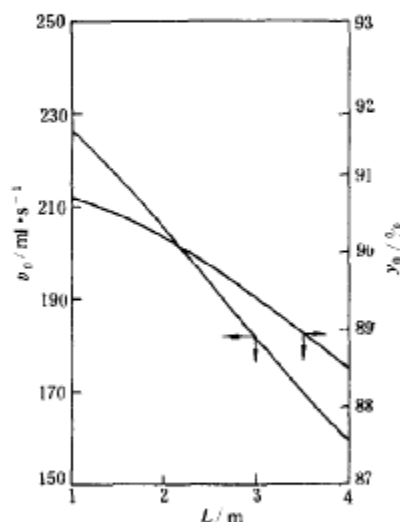


图 3 中空纤维膜丝长度对分离过程的影响

Fig. 3 Effect of length of hollow fiber on separation process

($p_0 - p_{i0} = 3 \text{ MPa}$, $p_{i0} = 0.4 \text{ MPa}$, $u_0 = 600 \text{ ml/s}$,
 $x = 50\%$, $D_0 = 0.434 \text{ mm}$, $D_i = 0.135 \text{ mm}$,
 $J_{H_2} = 8 \times 10^{-5}$, $\alpha = 25$)

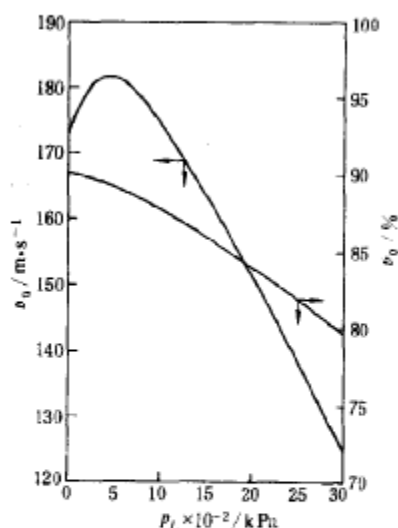


图 4 操作压力对分离过程的影响

Fig. 4 Effect of operation pressure on separation process

($p_0 - p_{i0} = 3 \text{ MPa}$, $u_0 = 400 \text{ ml/s}$, $x = 50\%$, $D_0 = 0.434 \text{ mm}$, $J_{H_2} = 8 \times 10^{-5}$, $\alpha = 25$)

6 结论

1. 本文建立了中空纤维膜气体分离器微分形式的数学模型, 并通过实验在较大操作范围内对该模型的计算机数值解进行了验证, 最大偏差不超过 10%。

2. 为了计算简便, 本文在微分形式数学模型的基础上, 在文中所述条件下, 建立了代数形式的简化模型, 此模型仍能较好地描述分离过程, 最大偏差小于10%。

3. 将本文代数形式数学模型, 与文献上发表的模型的计算结果进行了比较, 当丝内压降不可忽视时, 文献模型的误差相当大, 这时应采用本文的数学模型; 当丝内压降可以忽略, 各种模型计算结果相差不大, 应选用计算较为简便的模型。

4. 通过研究丝内径、丝长度和操作压力对分离过程的影响, 发现存在最佳的操作压力, 为确定分离过程中最佳的丝内径、丝长度和操作压力范围, 提供了理论依据。

符 号 说 明

A ——膜面积, cm^2	T ——温度, K
D_i, D_o ——分别为丝内、外径, mm	u ——丝外标准状态下的气体流量, ml/s
J ——标准状态下组分1渗透系数, ml/($\text{cm}^2 \cdot \text{cmHg} \cdot \text{s}$)	v ——丝内标准状态下的气体流量, ml/s
标准状态下 $1\text{ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{cmHg} \cdot \text{s})$ $= 7.5 \times 10^{-6} \text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$	x ——丝外组分1的摩尔分率, %
K ——单位换算常数	y ——丝内组分1的摩尔分率, %
L ——丝长度, m	z ——距原料气入口距离, m
N ——分离器中丝的根数	α ——分离系数 ($\alpha_{ij} = J_i/J_j$)
p_i ——丝内压力(表压), Pa	μ ——气体粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$
p_o ——丝外压力(表压), Pa	
R ——气体常数 ($R = 8.31\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$)	

下角标

0—— $z=0$

L —— $z=L$

参 考 文 献

- 1 Pan C Y. AIChE J, 1983, 29(4): 545~552
- 2 Zhu B, Jiang L. J Chem Ind and Eng (China), 1988, 3(2): 196~214
- 3 曹义鸣, 王仁文. 膜科学与技术, 1992, 12(1): 42~47
- 4 Thorman J M, Rhim H, Hwang S. Chem Eng Sci, 1975, 30(7): 751~754
- 5 贺高红, 邹越, 徐仁贤等. 膜科学与技术, 1993, 13(2): 22~28

MATHEMATICAL MODEL FOR HOLLOW FIBER MEMBRANE GAS SEPARATOR

He Gaohong, Xu Renxian and Zhu Baolin

(Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Dalian 116012)

Abstract A differential mathematical model for hollow fiber membrane gas separator including a gas pressure drop equation in hollow fibers was established and reduced to an algebraic one in order to simplify the calculations. The two models were tested experimentally and compared with the models in references. The models in this paper give better results than those in references when the pressure drop in hollow fiber can not be neglected. The models in this paper are very useful in design, calculation and development of hollow fiber membrane gas separator. The influences of inside diameter and length of hollow fiber and operating pressure on the separation process were studied. The optimum pressure of permeated gas in hydrogen and nitrogen separation process was about 0.4~1.0 MPa.

Keywords hollow fiber membrane, gas separator, mathematical model