

文章编号: 1001-2486 (2000) 04-0038-03

低压电场驱动下膜分离 CO₂ 的研究*

陈一民, 谢凯, 盘毅, 许静, 雍成纲

(国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要:以离子交换膜为基础,进行预处理和化学改性。研究了不同预处理条件、化学改性方法及低压电场的电压对离子交换膜的 CO₂ 分离效率的影响。结果表明,改进处理条件、施加低压电场及在膜中加入亲水物质可明显地增加离子交换膜的二氧化碳通量。

关键词:CO₂; 通量; 离子交换膜

中图分类号:TQ630 **文献标识码:**A

A Study of the Membrane Separation of Dioxide Carbon Driven by Electric Field with Low Voltage

CHEN Yi-min, XIE Kai, PAN Yi, XU Jin, YONG Cheng-gang

(College of Aerospace and Materials Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Ionic exchange membrane is treated and chemical modified. Then, the effect of treatment condition, chemical modification method and the voltage of electric fields on ionic exchange membrane separation efficiency of dioxide carbon are studied. The result shows that the dioxide carbon flux through ionic exchange membrane can be evidently increased by improving treatment condition, exerting electric fields with low voltage and adding hydrophilic materials into membrane.

Key words: dioxide carbon; flux; ionic exchange membrane

航天空间站内的空气净化是一个重要的问题,而空气净化的主要任务之一是收集和清除 CO₂,利用气体分离膜有望达到这一目的。从现有国内外气体分离膜的研究现状来看,其研究工作主要集中在工业性生产和应用中。虽然分离膜的品种繁多,但用于 CO₂ 分离膜的品种,主要集中于聚砜、聚酰亚胺、聚苯氧改性和硅橡胶等材料制成的膜,即使对 CO₂ 渗透速率最高的硅橡胶膜(膜厚 2.54×10^{-5} cm),渗透系数虽然高达 300×10^{-9} cm³(STP)·cm/s·cm²·cmHg,但 CO₂/O₂ 和 CO₂/N₂ 的分离系数仅分别为 5 和 11,不能满足空间站特殊环境条件下分离 CO₂ 以制备人造空气的要求^[1]。

国外从 20 世纪 60 年代末开始研究高分子固载化液膜,如多孔醋酸纤维支撑液膜。用 HCO₃⁻/CO₃²⁻ 溶液的液膜,能非常有效地从 CO₂, N₂, O₂ 混合气体中除去 CO₂,膜渗透系数为 214×10^{-9} cm³(STP)·cm/s·cm²·cmHg,且 CO₂/O₂(25℃)的分离系数高达 1500。如果在液膜中加入催化剂,如亚砷酸钠,则 CO₂/O₂ 的分离系数可增加到 4100^[2]。HCO₃⁻/CO₃²⁻ 高分子固载液膜分离 CO₂ 技术可以除去载人飞船密封舱中 1%~95% 的 CO₂,已被成功地应用于空间技术,并被美国《工业研究》杂志评选为 1968 年工业研究中 100 项最重大发明之一。但由于水分的蒸发,高分子固载化液膜的分离性能会发生变化,其稳定性差。这方面的改进至今仍在继续。

20 世纪 80 年代初,国外开始研究离子交换膜用于 CO₂ 的分离,Way 等^[3]用全氟磺酸离子交换膜作为固载体对 CO₂/CH₄ 分离体系作了深入的研究,CO₂ 的渗透速率达到 5.7×10^{-8} g/cm²·s,分离系数达到 551。这类膜的突出优点是,能获得很高浓度的传输载体,且由于静电作用,载体不易流失,有较长的使用寿命。因此离子交换膜具有除去载人飞船密封舱中 1%~95% 的 CO₂ 的实际可能性。显然离子交换膜用于 CO₂ 的分离,水的存在是必不可少的,但由于在抽真空进行分离时,膜中的水分会在真空下蒸发掉,从而降低膜的 CO₂ 渗透速率,因此存在膜的水保留及膜稳定性问题。所以适用于空间站的低分压

* 收稿日期: 1999-12-27

基金项目: 国家 863 高技术项目资助(863-2)

作者简介: 陈一民(1963),男,副教授,硕士。

CO₂ 膜分离技术还在不断的探索之中。

本文采用以低压电场驱动与离子交换膜相结合来分离低分压 CO₂, 同时结合复合膜制备技术, 改善分离系统的持久性, 以进一步提高现有膜分离体系的效率。

1 实验

1.1 原料

气体: CO₂/N₂/O₂ 混合标准气由长沙特种气体化工厂提供。

处理溶液: 以水为溶剂, 加入有机胺类化合物、表面活性剂和酸性化合物。

分离膜: 以浙江化工厂的离子交换膜为基础, 经氢离子充分交换, 并经多元胺和多元醇处理, 形成亲水复合膜。

1.2 分离装置及气体分离流程图

CO₂ 膜分离装置及分离流程图分别如图 1 和图 2 所示。在膜的两侧装上网状电极, 密封, 形成分离装置。使用时在膜的两侧施加低压直流电压(2~8V), 在进气室中膜的一侧连续注入低 CO₂ 分压的空间站混合标准气体(N₂: 79%、O₂: 21%、CO₂ 的浓度不大于 5mmHg), 在另一侧(排气室)采用真空泵抽真空, 约为-0.96MPa 的真空。经一定时间后测定进气室的 CO₂ 的含量。

1.3 气体的分析和检测

混合气体中 CO₂ 含量测定采用上海分析仪器厂产的 103 气相色谱分析仪。

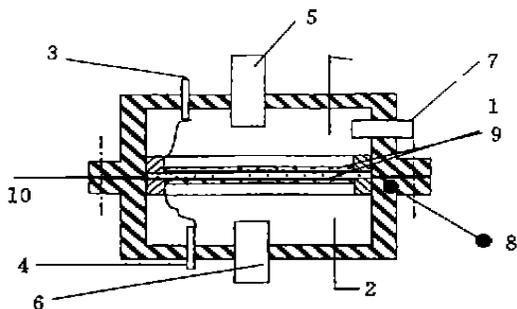


图 1 分离装置示意图

Fig. 1 Diagram of separation equipment

- 1 进气室 2 排气室 3 负电极 4 正电极
- 5 进气口 6 抽真空口 7 出气口 8 外壳
- 9 铜网电极 10 复合分离膜

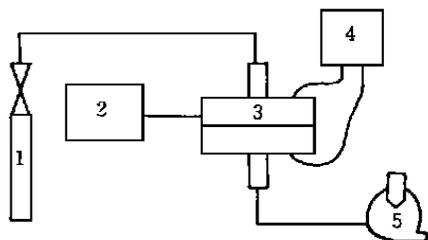


图 2 气体分离流程图

Fig. 2 Flow diagram of gas separation

- 1 混合气体 2 气体检测设备 3 气体分离装置
- 4 电压控制装置 5 真空泵

2 结果与讨论

在复合分离膜及低压电场驱动的实验中, 所涉及的实验影响因素较多, 为证明其不同的分离效果, 安排了一系列的实验分别进行普通分离膜、复合分离膜及低压电场驱动复合体系的对比实验。从实验中得到如下的实验现象及结论。

2.1 不同的处理条件的离子交换膜对膜的 CO₂ 分离效率的影响

采用不同的膜预处理工艺方案, 然后采用真空脱附 CO₂ 的方式, 分别测定不同情况下的膜 CO₂ 分离效率。实验结果见表 1。

由上述实验可以看出, 膜的预处理条件对膜的 CO₂ 分离效率影响较大。当膜中的离子交换不充分时, 膜的 CO₂ 分离效率明显偏低, 只有使膜中的离子交换达到比较充分的情况下, 膜的分离效率才比较稳定。初步实验表明, 单纯有机膜的 CO₂ 的通量为 $1.78 \times 10^{-8} \text{ g/s} \cdot \text{cm}^2$, 较文献报道的通量有较大的差距。分析原因, 主要有: 国内工业化生产的离子交换膜的交换容量较低, 与国外文献报道的水平有较大的距离, 导致单位面积膜中与 CO₂ 的有效交换传递速率降低; 其次是膜的分子结构及分子组成与国外报道的也有一定的区别; 第三, 膜的预处理工艺条件有待进一步的改进。总之, 在进一步改善上述条件的

情况下,有可能进一步提高原膜的 CO₂ 通量。

表 1 不同处理条件下普通膜的 CO₂ 分离情况

Tab. 1 CO₂ through ion exchange membrane treated in different condition

No.	处理情况	分离效果(与理想分离通量的比值*)
1	活化处理	0.155
2	直接离子交换处理	0.068
3	增加活化处理浓度	0.187
4	延长活化处理时间	0.185

* 此为实际分离通量/理想分离通量的比值

2.2 低电压电场驱动对膜的 CO₂ 分离效率的影响

采用处理好的离子交换膜,在膜的两侧施加低的直流电压,通过在排气侧抽真空脱附膜中 CO₂。由于在实验中在分离膜的两侧施加低的直流电压,导致膜中的碳酸根离子在电场下加速向膜的另一侧迁移。通过改变电压的高低来观察其对 CO₂ 通量的影响。从实验可知,加上直流电压后,膜分离系统的 CO₂ 通量(Q)有了明显的提高,且随着电压的增加而增加(见图 3,图 4 中 a),最高通量(Q)值达到 $3.18 \times 10^{-8} \text{ g/s} \cdot \text{cm}^2$,比不施加电场时要提高近一倍。同时,从图 3 的变化中可知,在低压(4V)电场的情况下,进气室中 CO₂ 的浓度随时间增加而基本呈线性下降,即在单位时间内 CO₂ 透过膜的量是一定的,从而说明,分离体系的分离通量在一定的时间内基本不随时间的变化而变化,仅与膜的最初的状态有关。但电压变化的影响规律有所不同,在较低的电场存在的情况下,膜分离体系的效率迅速提高,而当电压达到 8V 以后,再增加电压,对 CO₂ 通量的提高影响不大。这进一步说明在低压电场下对膜中离子的迁移有较大的影响,而在较高的电场存在的情况下,可能发生了电解等副反应,而使 CO₂ 的通量降低。

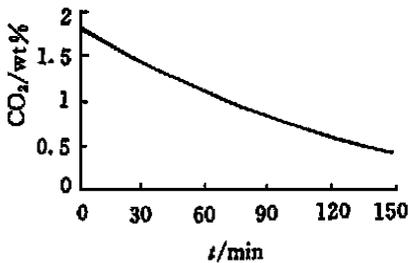


图 3 进气室的 CO₂ 浓度
与分离时间的关系

Fig. 3 Relation between concentration
of CO₂ and separation time

* 膜两侧施加电压为 4V

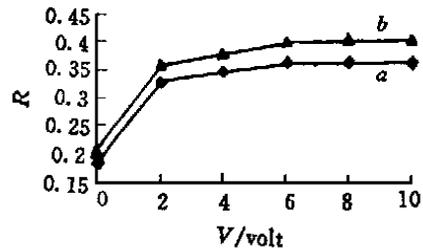


图 4 不同的低压电场下膜的分离比值

Fig. 4 Separation ratio of membrane in
electric fields of different voltage

* 膜的分离比值(R) = 实际分离通量/理想分离通量

a: 离子交换膜 b: 含亲水物质的离子交换复合膜

2.3 低压电场驱动/离子交换膜/亲水物质的组合对复合膜分离体系的分离效率的影响

由于离子交换膜分离 CO₂ 的机理为 CO₂ 溶解在载体里的液膜中形成可交换的离子,因此气体中的低分压 CO₂ 在膜表面的溶解速度是进一步提高膜分离系统效率的关键,所以我们在实验中以一定方式在膜中复合一定数量的亲水基团或物质,然后在膜两侧施加低电压和在排气室侧真空脱附膜中 CO₂ 方式进行分离实验。实验的结果表明:在离子交换膜中复合加入亲水物质形成复合膜后,膜的 CO₂ 通量有了进一步的提高,其最高 CO₂ 的通量 Q 达到 $3.51 \times 10^{-8} \text{ g/s} \cdot \text{cm}^2$,如图 4 中 b 所示,较单纯离子膜的情况有一定的改善。这是由于加入亲水物质后,膜的保水能力增加,有利于 CO₂ 溶解及膜中 CO₂ 的渗透。虽然复合膜的 CO₂ 通量与施加电压的关系与前述的实验相类似,但复合膜的静态电阻较普通膜有明显的降低,从 300Ω 左右降至 90Ω 左右。但在实验中我们发现,复合膜的亲水物质的种类及工艺(主要影响膜的厚度和结构)对膜的影响较大,有时可能出现破坏离子交换膜对 CO₂ 分离效能的情况,需要做进一步细致的工作。同样,当所施加的外电场电压达到 8V 以后,再增加电压,膜的 CO₂ 通量基本不变。

(下转第 56 页)

该公式的误差为: 0.09509156

另外还发现两个公式:

公式 2: $Y_2 = 6.639005246 + 10.47187751x^3$, 误差为 0.29077。

公式 3: $\text{sqrt}(Y_3) = 0.92690791 + 1.221648810e^x$, 误差为 0.18251。

6 结束语

基于算子空间的公式发现算法不论从发现公式的复杂度, 公式形式以及公式的数量上都比 BACON 和 FDD 系统有明显的进步, 同时简化算子规则, 增加误差规则, 导数规则和终止规则, 有利于算法的实现。从发现公式的误差来看, 其也要比 FDD 要好。另外改进了搜索树的搜索方法, 避免了盲目剪枝。

算子空间的范围和算子的定义根据具体问题的不同而不同, 如在二进制上定义算子空间, 则可能是 {and, or, xor}。另外一个问题可以应用不同的算子空间进行公式发现。

实例 3 共发现三个公式, 其中两个公式有相同的发展趋势, 另外一个公式从表现图上来看, 有和其它两个不同的特性, 这正说明了应用该方法的有效性, 能够发现不同类型的公式。

参考文献:

- [1] Langley P W. BACON: A Production System that discovers Empirical Laws [J], IJCAI 1977.
- [2] 王福明等. 应用数值计算方法 [M]. 北京: 科学出版社, 1992.
- [3] 陈文伟. 智能决策技术 [M]. 北京: 电子工业出版社, 1998.
- [4] Michalski R S 等. 机器学习-实现人工智能的途径 [M]. 北京: 科学出版社, 1992.
- [5] 陈文伟等. 可视化机器发现的研究 [J]. 国防科技大学学报, 增刊, 1995.
- [6] 张维明等. 信息系统建模技术 [M]. 北京: 电子工业出版社, 1998.

(上接第 40 页)

综上所述, 通过进一步提高离子交换膜的交换容量, 改善复合膜的工艺条件, 有望进一步提高膜分离体系的效率。实验的三种膜分离情况的汇总如图 5 所示。可以看出本方案在提高高原分离膜的分离效率方面有较明显的作用, 即当膜的分离效率较低时, 可提高分离通量; 在膜的分离效率较高时, 可大幅度降低膜分离体系的分离膜面积。

3 结论

经过上述研究可以得到以下结论:

- (1) 利用离子交换膜是分离低分压 CO_2 混合气体中 CO_2 气体的一种有效的方法。
- (2) 离子交换膜的处理工艺条件对其 CO_2 的分离性能有很大的影响。
- (3) 含有亲水物质的离子交换复合膜可提高膜的 CO_2 通量。
- (4) 低电压电场驱动可较大幅度地提高离子交换膜的 CO_2 通量。

参考文献:

- [1] Vorob'ev A V, Khim T O. Recent advance in CO_2 separation [J]. Technol., 1985; 19 (4) : 544.
- [2] Ward W J. Recent Developments in Separation Science [M]. Vol. 1 1972, N. N. Li ED., CRC Press, Cleveland.
- [3] Way J D, Noble R D. Facilitated transport of CO_2 in ion exchange membranes [J]. ALChE Journal, 1987, 33 (3): 480-484.

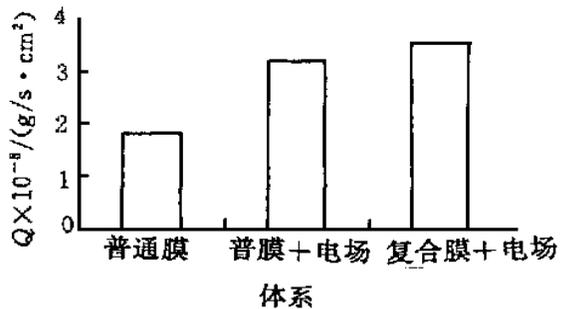


图 5 三种分离方式的改进效果比较
Fig. 5 Comparison of three separation methods