

膜分离空气制氮(二)

陈志远 上海工程技术大学 (上海, 200061)

吴光治 南京摄山电炉总厂 (南京, 210034)

4 中空纤维膜分离器

目前, 薄膜空分制氮装置分离器中所采用的膜大都是中空纤维膜。

4.1 中空纤维膜

中空纤维膜是以高分子聚合物为材料, 经特殊加工制成厚度只有几nm, 结构呈蜂窝状的薄膜, 然后再拉成中空纤维细丝, 便制成中空纤维膜。这是一种特殊的复合膜, 它的底丝是以聚砜为材质的多孔层。为了填补其表面上大孔, 采用硅橡胶做涂料, 包覆多孔底丝的外表面, 图2为膜截面的微观结构。

在气体渗透过程中, 起分离作用的主要是聚砜致密层。

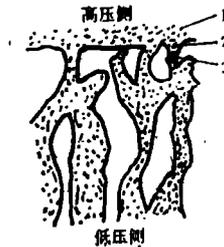


图2 Prism膜截面的微观结构

1. 表面涂层 2. 涂层堵死的孔 3. 多孔层

作为气体分离膜, 中空纤维膜的选择性比较优异, 透过率高, 使用寿命长, 此外, 与其他膜相比, 杂质的容许量也比较高。在0~25℃温度范围内, 正常运转压力比较高, 最高

触辊监测, 具有良好的密封性^[3]。

炉子退火能力为5 000kg/h, 退火总时间15h, 能耗天然气约43Nm³/t, 天然气发热量31 835kJ/Nm³。保护气体采用92% N₂, 8%的CO和H₂的氮基气氛。退火钢丝盘圆最大外圆直径为1 300mm, 高1 700mm, 盘条直径5~32mm。盘条退火后, 无钢丝表面脱碳现象, 节材省能。该炉还可用于钢丝的复碳处理。

5.1.2 高效节能罩式退火炉

奥地利Ebner-Industrie-Ofenbau GmbH公司研制出HLCON/H₂型高效节能罩式退火炉。有燃煤气及电加热两种, 用于普碳、高合金钢(含轴承钢)钢丝成卷球化或再结晶光亮退火。特点是用氢气作保护气氛, 退火时间短, 能从氧化物中还原铁, 提高了退火质量^[4]。

5.2 沸腾粒子层等温淬火炉

比利时Le Four Industrie Belge公司建成一座30线钢丝沸腾粒子层等温淬火炉。特点是用砂子作为淬火介质, 煤气通过烧嘴将砂子加热至550℃, 并在煤气与燃烧生成物的压力下使之沸腾。与铅浴淬火相比, 其优点是:

1) 淬火质量好, 拉拔断线次数少; 2) 钢丝运行速度可超过铅浴淬火时的极限值, 产量增加12%。

参考文献

- 1 一木. 电接触加热热处理机组的自动化. 金属制品, 1991(3):50
- 2 谢崇峻. 钢丝变形处理的等离子加热. 金属制品, 1991(3):50~51
- 3 Peter H Ebner. Annealing of ball bearing wire under a protective atmosphere. Wire world International, 1983(3):98~100
- 4 王厚威. 国外金属制品生产新设备. 金属制品, 1991(4):46~48

可达14~15MPa。

4.2 膜分离器

膜分离器是薄膜空分制氮的心脏，一般设计成圆筒形结构（见图3）。分离器圆筒内装有无数根中空纤维膜丝，沿轴线方向组成纤维束。压缩空气通入中心输气管，经管上的配

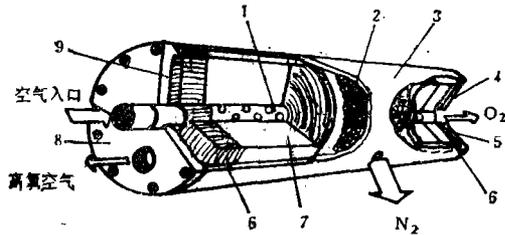


图3 中空纤维膜分离器

1. 中心输气管 2. 塑料网 3. 外壳 4. 8. 端板
5. 9. 环氧树脂封头 6. O形圈 7. 中空纤维膜丝

气孔，均匀分散到周围的中空纤维膜中去。渗透率大的气体如O₂、CO₂、水蒸气等很快地透过膜壁沿着中空小管流向分离器的两端，并排入大气，所排出的富氧浓度约26%~32%，而渗透率小的气体如N₂，其渗透时间长，N₂大部分保留不透过膜壁，并保留在膜壁外，从圆筒侧面接头输出，所获得产品氮气纯度达96%~98%、露点为-10~-60℃，含CO₂为5~25ppm、压力约0.5MPa。

Prism Alpha分离器（如图4所示）是由

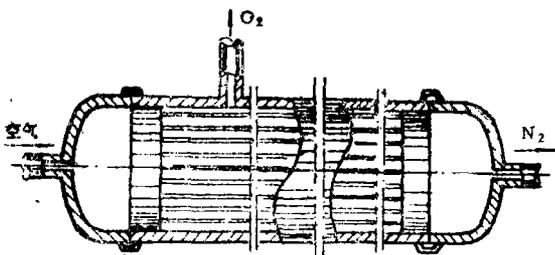


图4 Prism Alpha分离器

多束半渗透性薄膜组成微小中空纤维管，每个分离器含有数以千计的纤维管，提供了最大限度的分离面积。分离的动力是由气流在中空纤维内外的压力差产生。当压缩空气流入中空

纤维管时，渗透速率快的气体（O₂、H₂O、CO₂）渗过纤维壁，压力亦已减低。未渗透气体（N₂）仍保留于分离器之顶部，并能保持与输入时之压力相同。表3列出了几种膜分离器的性能。

表3 几种膜分离器的性能

分离器	Separex	Prism	Ube 气种分离器	Gennron
公司	Separex	Permea	Ube Industroes	DOW Chemical
材料	醋酸纤维素	聚砜	聚酰亚胺	聚烯烃
膜	非对称	非对称复合膜	非对称复合膜	熔融纺丝致密壁
组体	卷式	中空纤维	中空纤维	中空纤维
操作温度/℃	60	100	150	45
操作极限压力/MPa	8	11	14	0.75
O ₂ /N ₂	5	5	-	4

5 薄膜空分制氮

5.1 工艺流程

如上所述，薄膜空分制氮是利用空气中的O₂和N₂通过中空纤维膜时的不同渗透率（渗透系数），把空气分离为富氮和富氧的两股气流。

薄膜空分制氮装置由膜分离器、空压机及冷冻箱等所组成，其工艺流程见图5，它包括

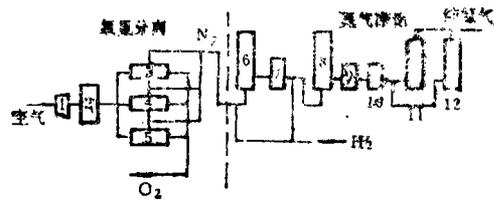


图5 薄膜空分制氮及氮气净化流程

1. 空压机 2. 冷冻箱 3. 4. 5. 中空纤维分离器 6. 8. 催化除氧器 7. 9. 水冷却器 10. 冷冻箱 11. 12. 干燥器

空分制氮和氮气净化两部分。在空分制氮流程中，设置冷冻箱目的是为了冷却压缩空气，保证原料空气恒温进入膜分离器，以延长膜的使用寿命。空压机以选无油式为好。在氮气净化

流程中,采用二级除氧(加氢催化)流程和多层结构的除氧器,使得催化剂温升始终低于 100°C ,有效地延长除氧催化剂的使用寿命。同时,设置水冷却器和冷冻箱,以获得最佳的冷凝干燥效果,最后用5A分子筛再生干燥,保证产品氮气的纯度和露点要求。

DOW化学公司以中空纤维膜分离器制造的薄膜空分制氮装置,产气量达 $8\sim 425\text{m}^3/\text{h}$,产品氮气纯度达 $95\%\sim 99\%$,压缩空气压力为 $0.63\sim 0.77\text{MPa}$ (推荐采用 0.63MPa),温度为 $10\sim 40^{\circ}\text{C}$ (一般 $15\sim 25^{\circ}\text{C}$)。

5.2 运转特性

5.2.1 纯度与产量的关系

在原料空气(压缩空气)的温度和压力不变情况下,产品氮气纯度和产量之间呈反比关系。产量增加,纯度下降,两者之间关系如图6所示,曲线表示在 25°C 时单个中空纤维分离

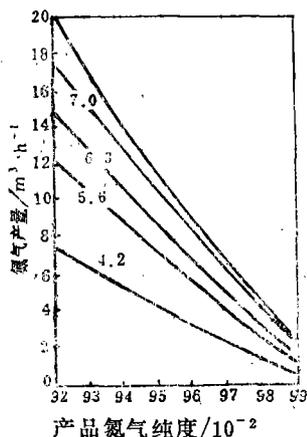


图6 氮气产量和纯度关系曲线

器的特性。为了产品氮气纯度,必须增大分离膜两面的压力差,以提高 O_2 的渗透率。透过分离膜的 O_2 越多,产品氮气的含氧量越少,从而提高产品的氮气纯度。

增加膜壁两面的压力差的方法有二:一是提高输入空气压力,以增大透过分离膜 O_2 的渗透率;另一是调节流量阀,限制产品氮气流量,以提高压力差。

在薄膜空分制氮装置设计中,应使分离出来的氮气达到最低的容许纯度,最高的氮气产量,并且尽量降低对输入空气压力的要求。

5.2.2 温度与流量关系

输入空气的温度会影响薄膜空分制氮装置的性能。在空气压力和产品氮气纯度不变的情况下输入空气的温度越高,则输入空气的流量必须越大。由于输入空气温度上升,空气随之膨胀,为了保持一定的氮气产量,就必须提高输入空气的流量。

输入空气温度对分离膜材料性能有影响,输入空气的温度过高,将缩短分离膜的使用寿命。关于输入空气温度与输入空气流量的关系见图7,曲线代表在压力为 0.63MPa 和氮气纯度为 95% 条件下单个中空纤维分离器的特性。

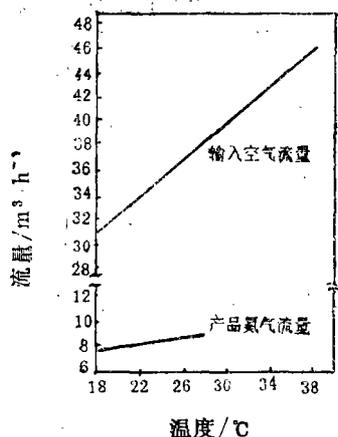


图7 温度与流量关系曲线

为了控制输入空气的温度,在流程中采用冷却器。实践表明,增加一台冷却器,要比采用容量较大的空压机更为经济。

设计装置时,按最高的输入空气温度确定所需输入空气的最大流量,或者采用冷却器控制输入空气的温度。

5.2.3 露点

产品氮气的露点与输入空气中的含水量,以及产品氮气的纯度等有关。如果输入空气处于饱和状态,则产品氮气中的含水量约为 50ppm ,露点为 -31°C ,大气露点为 -48°C 。如果采用冷却器,则露点可达 $-40\sim -57^{\circ}\text{C}$,含水量约为 15ppm 。当产品氮气纯度提高,则它的含水量随之减少,露点将进一步降低。

输入空气中的含水量与温度和压力有关。如果降低输入空气的压力,则产品氮气的露点

将略为升高。如果提高输入空气温度，产品氮气的露点也将随之升高。采用冷却器控制输入空气温度，可减少露点的波动。

实践表明，在输入空气压力为0.63MPa，温度为25℃，产品氮气的纯度为95%的条件下，产品氮气中CO₂低于200ppm，而此时输入空气中的CO₂约为300~325ppm。

6 膜分离制氮技术动态与展望

作为一种新型空分制氮技术，和深冷空分法、分子筛（PSA）空分法相比较（见表4）

表4 三种空分方法综合比较

空分方式	深冷	变压吸附	膜分离	
原理	分离机理 相变化	低温精馏 有	吸附—解吸 无	溶解—扩散 无
设备情况	设备状态 运动部件 工艺流程 生产规模 占地面积	固定式 有 复杂 >2000m ³ /h 大	固定/移动 有 简单 ≤2000m ³ /h 中	移动 无 简单 ≤400m ³ /h 小
操作维修情况	原料气要求 产品气纯度 启动时间 随时开/停车 长期运转稳定性 无人操作 再生工艺 能耗 200Nm ³ /h 维修情况	脱水、脱油 >99.5% >360min 不可 不好 不可 不需 0.6kW·h/Nm ³ 需要	脱水、脱油 97% ~99.5% ≤30min 宜 好 可以 需要 0.55kW·h/Nm ³ 需要	脱油 95%~99% <1min 可 很好 容易 不需 0.4kW·h/Nm ³ 不需

有其特色，比较适合于中小规模（400m³/h以下）用氮部门采用，产品氮气纯度一般在95%~99%之间，经净化可使含氧量降到10ppm以下。

国外在工业领域内采用膜分离技术制氮大约从80年代开始，最近几年发展迅速。除前述的研制单位外，还有列于表5。

表5 国外膜分离制氮设备研制者

公司名称	膜材料	膜类型	商品名称
AlGechnology	乙基纤维素	中空纤维	AVIR
Asahi Glass	聚砜等	平板	HISEP
Union Carbide	磺化聚砜	中空纤维	NITROGEN

据预测，在本世纪末氧和氮的生产工艺将由低温流程向非低温流程或组合流程发展。如美国APCL CO.（世界四大工业气体公司之一）已拥有膜分离与深冷空分法相结合的空分制氮组合流程专利（USP4595405），英国专利（B.P.2160439）也报导了一项双塔PSA与膜分离结合的组合空分制氮工艺。

我国从80年代初开始了中空纤维N₂-H₂分离系统研究，在此基础上进行了膜分离制氮工艺技术研究，目前已能制造产气量在400m³/h以下的薄膜空分制氮装置。

膜分离技术是一门正处于迅速发展时期的综合性边缘学科，各国竞相研究，近年来有了长足的进展，并已获得令人满意的成果，如Monsanto的Prism Alpha.DOW Chemicals的Generon膜分离器已经商品化，而且这一新技术还在继续发展，如近来出现的非对称改性膜、促进传递膜等。当前在国内，降低膜分离器的制造成本是推广和应用薄膜空分制氮新技术要解决的主要问题。随着膜分离制氮技术的不断完善、发展，膜分离器制造成本的不断降低，其分离性能的不断改善和提高以及组合流程（膜—深冷、膜—PSA、膜—化学催化等）的开发，薄膜空分制氮技术将会得到愈来愈广泛的应用。

—完—

