

膜分离空气制氮 (一)

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)

【摘要】介绍了膜分离技术; 气体膜分离技术的开发和原理; 中空纤维分离器及薄膜空分制氮工艺流程和运转特性; 最后对这种新型制氮技术的动态和发展作了展望。

关键词 膜 中空纤维 空气分离 制氮设备

【Abstract】 This paper introduces the principle and technology of air separating by membrane filtering and developed products, hollow fibrous separator and the process of nitrogen making by air separating. At last the paper gives a prospect on the future of such a technology.

【Key words】 membrane, hollow fibre, air-separating, nitrogen-making equipment

众所周知, 氮气来源是发展和推广氮基气氮热处理这一节能型新工艺首要解决的关键问题。随着经济发展和氮气应用扩大, 又促使新的制氮技术的开发和制氮工业的发展。

膜分离空气制氮具有流程简单、装置小巧、能耗低、投资省、易操作、寿命长和安全可靠等优点而受到青睐。

虽然膜分离技术早已用于气体分离, 但用于空气分离制氮还是在无微孔聚合膜之后。现在国外已有定型产品, 主要有美国Monsanto (牌号为Prism Alpha) 和DOW 化学公司 (牌号为Generon), 每个Generon单元可生产99%纯度的氮气 $8\text{m}^3/\text{h}$, 其能耗约为 $0.25\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ 氮。80年代中期这一新型空分制氮技术已臻成熟, 国外相继推出薄膜空分制氮系统。国内对膜分离制氮技术的研究已经起步, 中科院大连化学物理研究所在完成 N_2 - H_2 膜分离技术的基础上, 已开始进行膜分离制氮技术的研究, 薄膜空分制氮机的问世, 将为工业界对氮气来源提供了新的选择。

1 膜分离技术

膜分离法是新型的混合流体分离技术。按

所用分离膜的类型, 它又可分为固膜分离和液膜分离两大类, 表1中列出了膜分离方法的基本原理和特点。

膜分离过程是利用混合物的组分在化学位和电化学位梯度的作用下, 通过特定的界面一膜面进行传递, 由于不同组分在膜中具有不同的渗透能力, 从而达到组分的分离目的。

组分通过膜的传递能力 (渗透能力) 决定于组分分子的大小、形状、化学性质、聚合物膜的物理化学性质以及膜和渗透组分之间的相互作用等因素。

膜分离过程的关键是膜, 它必须具有良好的选择透过性, 同时渗透组分透过膜的传递速率要足够高, 此外还要有很好的化学稳定性和一定的机械强度。

膜分离技术已在技术先进国家的许多领域中得到广泛的应用, 包括气体或液体混合物分离, 水处理及食品和医药工业等部门。但是由于这是一门正在迅速发展中的综合性边缘学科, 理论上的一些问题尚有待进一步研究和完善, 包括膜传递理论, 过程设备及其优化, 膜结构和物理化学性质及有效的材质改性方法等。

表1 各种膜分离方法

类型	名 称	推 动力	分离中需 要的能	原 料 相	产 品 相	应 用
固 膜 分 离	气体膜分离 (气体渗透)法	分压差	机械能	气 体	气相	空气中的氧氮分离等
	渗透蒸发	分压差		液 体	蒸气	水溶液中微量有机脱除, 醇水混合物分离等
	反渗透法	压力差 (1~10MPa)		液 体	液体	海水淡化等
	超过滤	压力差 (0.1~1MPa)		高分子或 胶体溶液	液体	废水处理、蛋白质浓缩等
	渗 析	浓度差	机械能 与化学能	液 体	液体	人工肾、人造纤维、工业中NaOH回收等
	电 渗 析	电位差	电 能	液 体	液体	海水淡化、高纯水制备
液 膜 分 离	液膜法	浓度差	机械能与	液 体	液体	水处理
	固定液膜法	浓度差	化学能	液体或气体	液体 或气体	气体CO ₂ 脱除, 医学上血液供氧

2 气体膜分离技术的开发

气体膜分离技术是膜分离技术的分支。人类对气体膜分离方法的探索, 大约在100多年以前就开始了; 然而, 真正开始工业化应用还只是最近10年的事情。

众所周知, 被誉为现代气体分离技术支柱的Prism中空纤维膜分离器的问世, 在世界上引起了震动, 其后, 气体膜分离技术相继取得了空前的发展。特别是近几年来, 国内外竞相进行气体膜分离方面的开发研究, 性能优异的新膜材料不断涌现, 产值与效益迅猛增高。

到目前为止, 几乎所有通用型高分子材料对O₂和N₂的透过系数都已测出, 对数十种高分子材料的成膜工艺和对O₂、N₂的分离性能都进行了较详细的研究, 其中以聚乙烯基三甲基硅烷, 聚硅氧烷、聚碳酸酯超薄膜以及聚4-甲基戊烯-1超薄均相平膜的透氧性能比较突出。随着气体膜分离技术的发展, 美国Monsanto公司最早开发了气体分离用膜—聚砜类膜, 简称“Prism”。最近又研制成功聚苯醚类膜, 它的氧氮分离效率是聚砜类膜的两倍。

1979年Monsanto公司用聚砜类膜研制成功Prism中空纤维复合膜气体分离系统, 1986年该公司正式销售氧氮分离装置, 商品牌号为“Prism Alpha”, 它成为世界上第一个大规模商品化的气体膜分离公司。由于其产品的经济效益显著, Prism分离装置在很短时间内遍及世界各地, 并在许多领域内推广应用。此间, 美国DOW化学公司也提供了聚烯烃类膜空分装置, 每个薄膜组体的制氮生产能力为8.5m³/h, 产品氮气纯度为95%~99%, 装置的商品牌号为“Generon”。1986年日本丰田汽车公司的研究中心开发出一种高效分离O₂和N₂等气体的含硅聚合物膜, 此膜非常薄, 系采用等离子聚合物在多孔基材上形成的。

聚砜类气体分离膜的开发, 激励了美国许多公司(DOW chemical, Separex, Envirogenics, W R Grase和Ube等)加速自己的气体膜分离器的商品化, 他们采用的气体分离膜的材质不同, 例如, Separex分离器是醋酸纤维素, Ube分离器是聚(酰亚胺), DOW chemical分离器是PMP聚(4-甲基戊烯-1)。表2列出了这些聚合膜的性质。

表2 聚合膜材质的物理性质

物 理 性 质		聚 砜	聚4-甲基戊烯-1	醋酸纤维素	聚 酰 亚 胺
熔点 (℃)	晶 体	—	230~240	230~300	—
	无定形	190~230	29~40	—	285
热弯曲温度 (℃)		170~203	41	41~91	—
线膨胀系数 $\alpha \times 10^{-6} (^\circ\text{C}^{-1})$		52~56	117	110~170	21
相对密度 d		1.24~1.37	0.83	1.28~1.34	1.39
吸水量 (%)		0.22~0.43	0.01	1.7~7.0	1.3

3 气体膜分离原理

分离混合气体用的高分子膜,目前主要是均质膜(或称无孔膜)。一般来说,所有薄膜对所有气体都是可以渗透的,只不过渗透的程度不同而已。

气体透过中空聚合物薄膜是一个复杂的过程,其透过机制一般是气体分子首先被吸附到膜的表面溶解,然后在膜中扩散,最后从膜的另一侧解吸出来,见图1。

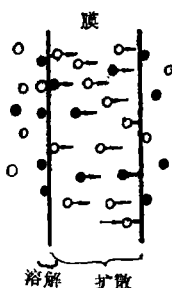


图1 气体透过高分子均质膜示意图

气体在膜内的扩散传递可用下式表示:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

式中 J ——渗透气体在单位时间内通过单位面积的扩散速度, $\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$

D ——在定温下渗透气的扩散系数, cm^2/s

C ——渗透气在膜中的浓度, cm^3/cm^3

x ——薄膜厚度方向的坐标, cm

在稳定状态下,膜内各部分的传质速度应恒定,则浓度梯度应写成:

$$\frac{dc}{dx} = -\frac{c_1 - c_2}{\delta} = \text{常数} \quad (2)$$

式中 c_1 、 c_2 ——分别为渗透气在高压侧和低压侧膜表面的浓度, cm^3/cm^3

δ ——膜的厚度, cm

将式(2)代入式(1),得:

$$J = D(c_1 - c_2)/\delta \quad (3)$$

根据式(3),渗透气在单位时间内透过面积 F 的气量可写成:

$$q = DF(c_1 - c_2)/\delta \quad (4)$$

式中 q ——渗透气在单位时间内透过面积为 F 的气量, cm^3/s

F ——膜面积, cm^2

当渗透气的溶解度很低时,按照 Henry 定律,浓度与压力可写成:

$$C = SP \quad (5)$$

式中 S ——溶解度系数, $\text{cm}^3/(\text{cm}^3 \cdot \text{Pa})$

P ——渗透气压力, Pa

气体通过薄膜的渗透可以用溶解扩散模型来表示,在稳定状态下,处理气体透过膜的量服从以下关系式:

$$q = A F t (p_1 - p_2)/\delta \quad (6)$$

式中 q ——气体透过膜的量, cm^3

A ——渗透系数, $(\text{cm} \cdot \text{cm})/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$

p_1 、 p_2 ——分别代表膜两侧气体压力, (Pa)

t ——渗透时间, s

δ ——膜的厚度, cm

渗透系数表示气体渗透的难易程度,是膜

《工业加热》杂志第三届编委会组成

主任委员：杨永森

副主任委员：昂桂兰 穆尚聪 罗诚阳 俞国华

委员：贾士贵 叶立华 陶文铨 汤景明 刘复堡 吴光英 陈志远 朱国强 黄明浩
曾绍祥 郭茂先 冯学禹 王文福 高仲龙 俞近新 周名正 张汝学 黄国靖

秘书：徐建和

编委单位：长春电炉厂 西安重型电炉厂

无锡电炉厂 天津市电炉制造总厂

上海电炉厂 上海实验电炉厂

北京电炉厂 江西电炉总厂

福建电炉厂 南京摄山电炉总厂

南京电炉厂 湘潭电机厂电炉厂

株洲电炉厂

性能的重要指标。在渗透气透过的全过程中，气体在膜内扩散即渗透速率的大小取决于扩散的快慢。 A 值随膜和气体种类的不同差别很大，通常为 $10^{-7} \sim 10^{-14}$ 。

高分子膜对气体的分离效能，可用分离系数 α 表示：

$$\alpha_{a/b} = \frac{A_a}{A_b} = \left(1 - \frac{p'_a}{p_a}\right) / \left(1 - \frac{p'_b}{p_b}\right) \quad (7)$$

式中 p_a 、 p_b ——分别为a、b组分在原料气中的分压，Pa

p'_a 、 p'_b ——分别为a、b组分透过气的分压，Pa

一般来说，当原料气（高压侧）的压力远高于透过气（低压侧）的压力时，渗透系数将等于分离系数。所以只要知道各组分气体的渗透系数，便可预估出分离系数。对于混合气体来说，两系数均是极重要的参数。

用于膜分离的高分子材料及其渗透装置，通常应具备以下条件：

①对所分离的气体渗透系数 A 值要大，则产量高；

② A_a/A_b 比值（即 α ）越大越好，即高选择性；

③物化性能和力学性能好，使用寿命长；

④堆积密度（指单位体积的膜面积）尽可能大；

⑤容易成型，加工制造简便；

⑥膜材质与装置耐热性能好。

为了使分离用膜充分发挥其分离作用，目前国外正在大力开展膜材质本身及其组装形式的研究。迄今，膜分离法在工业上大规模推广应用的主要障碍是现有薄膜的气体渗透系数和分离系数还不够高。

为了提高气体的选择透过性，可以提高 $(p_1 - p_2)$ ，增加渗透系数 A 及膜面积 F 和减少 δ 的方法来实现。近年来，在增加渗透系数 A 方面，进行了膜的可塑化，促进输送膜的研究；在减少膜的厚度 δ 方面，进行了超薄膜化以及使膜呈非对称结构的尝试。在增加单位体积膜的面积 F 方面，研究成功半渗透性薄膜形成中空纤维管，这是一种十分理想的气体分离膜。

—待续—