

中空纤维膜 N_2-H_2 分离器

朱葆琳 蒋国樑

(大连化学物理研究所)

一、膜分离技术的开拓

从海水中制取淡水,从空气中获得富氧等过程,对于工业面貌的改变,人民生活的改善都有重要的意义。但过去,只能采用蒸发、吸附等方法,效率低,设备庞大,难以普遍推广。材料科学的兴起,具有分离功能的高分子材料的出现,为一种新型的分离技术——膜分离过程的形成与发展,奠定了基础。

尽管早在十八世纪中叶,人们就发现了膜分离技术,然而,由于单膜技术存在某些难以克服的缺点,很长一段时期内这一技术难以向工业生产推广。1974 年, M. S. Henis and M. K. Tripodi 巧妙地应用了复合膜的概念,即在非对称膜的聚砜膜表面,涂上一层渗透率大而分离性能很低的硅氧烷,它既可将表皮层中微孔堵死,又不明显的增加渗透阻力,使聚砜膜的分离特性得到充分发挥,因而研制出适合于气体分离用的具有高渗透率、高选择性的复合膜,成功的开创了气体膜分离的新技术。1979 年美国 Monsanto Co. 采用这一技术研制成功的 Prism 装置,广泛的被应用于各个方面,仅以从合成氨装置的弛放气中回收氢为例,可净增氨 4.5%,经济效益十分明显。从 1979 年至今,已销售出 90 多套,遍及世界各国。

二、组织科技攻关,我院研制成功工业规模的 N_2-H_2 膜分离器

自 1983 年以来,我国先后引进 14 套为大化肥厂配套、3 套为中化肥厂配套的 Prism 膜分离装置,花耗外汇近千万美元。然而,关于生产膜分离器的关键技术,仍为 Monsanto Co. 专有,不予转让。鉴于此项技术的先进性和在国民经济建设中的重要作用,我院将 N_2-H_2 膜分离器的研制列为“六·五”科技攻关项目,责成大连化学物理研究所在原有合成膜及膜分离技术方面的科研成果积累的基础上,于“六·五”期间研制成工业规模的 N_2-H_2 膜分离器,性能力求达到 Prism 装置的水平。

虽然我国已引进十多套 Prism 装置,但未能观察到它的内部结构,更谈不上解剖它所使用的中空纤维复合膜。从操作参数和发表的资料分析, N_2-H_2 膜分离器犹如列管式的换热器,它的关键技术可归纳为(一)中空纤维膜的纺制;(二)复合膜的制备;(三)封头的粘结;(四)分离器的组装。

中空纤维膜的纺制是研制膜分离器的技术核心。根据它所具有的渗透速率、分离系数和膜两侧承受的压差,要求我们必须纺制出致密层薄、孔隙率小、中空纤维同心度好、并具有一定的内外径比的底膜。通过大量探索和反复试验获得了较为理想的纺丝液配方和浓度,控制好了纺丝环境与后处理的条件,以及通过改良喷丝头的结构和它的加工工艺等,现已能纺制出致密层在 1500\AA 、表面孔隙率在 10^{-6} 的较稳定的中空纤维膜。复合膜制备的技术关键在于尽可

能的将底膜上微孔全部堵死、又要使涂复层尽可能的薄,还要求底膜与涂复层之间的亲和力强、使用寿命长。我们先后采用了超薄层复盖法、表面溶(熔)法、无机盐共沉淀法和表面浸渍法等多种方法,终于选择出合适的涂层方式和操作条件。封头相当于换热器的花板,在 100 公斤/厘米² 以上的压差作用下,要求它的密封性非常好,并能承受 40℃ 的操作温度。分析了封头的受力情况、不同配方的环氧树脂特性、环氧树脂与金属膨胀系数之间的差别以及环氧树脂渗入到纤维之间的流动性后,我们已把树脂的配方、封头的结构与浇注方式三者统一起来,研制成功符合使用要求的花板。一个 $\phi 100$ 毫米 \times 3,000 毫米的膜分离器,需要将 16,000—25,000 根纤维组装在一起,纤维的总长度有 5—7 万米,纤维上出现几个小眼,就会降低整个膜分离器的性能。我们提出了提高分离器的成功几率的方法,确定了最合适的中空纤维膜的填充率,解决了分离器中的气流分布和芯子轴向力等问题。

突破膜分离装置的技术关键之后,我们制成了 $\phi 25$ 毫米 \times 1,000 毫米, $\phi 500$ 毫米 \times 1,000 毫米的膜分离器并通过了中间试验。在一系列研制工作的基础上,终于在 1985 年将三个 $\phi 100$ 毫米 \times 3,000 毫米工业规模分离器与吴泾化工厂引进的 Prism 装置在完全相同的条件下进行了对比试验。经 1,800 小时的运转,表明主要指标极为接近:

装置类型 性 能	Prism 装置 (1981 年 Monsanto Co. 制造)	我所研制的 $\phi 100$ 毫米 \times 3,000 毫米装置
氢的回收率(%)	89.2	87.8—90.6
渗透气中氢浓度(%)	87.2	86.8

到目前为止,中空纤维复合膜的寿命试验已运转二年,保持性能稳定。

1985 年 11 月,中空纤维膜 N_2-H_2 分离器的研制成果通过了院级鉴定,其结论是:

(一) 该装置基本性能与引进的 Monsanto Co. 1981 年出厂的 Prism 装置相接近;(二)建立了分离器的分离性能的设计计算方法与程序,为我国膜分离器的设计和制造提供了科学依据;(三)国产装置成本只有引进装置的 1/3,并可节省大量外汇。

在前不久,我院首届科技进步奖评选中,该项成果被评为特等奖。

三、广阔的开发应用前景

N_2-H_2 膜分离器的研制是应国家建设之需而提出来的一个应用性非常强的科研项目,因此,在各项工作进程中应始终注意研究与开发相结合。我们把目标放在研制成具有一定水平的工业规模装置上,每一个工作环节都考虑到为工业生产提供必要的技术资料和经济分析;中试是科研成果推广到工业规模生产不可缺少的中间环节,我们及时建立了中试车间,为膜分离器的制造和使用提供工艺技术资料;通过与上海吴泾化工厂协作,还对膜分离器进行了现场考察,为开发工作奠定了一定的基础。正是由于注意了边研究边作开发的准备,成果一经鉴定即有偿转让给与之协作的吴泾化工厂,迅速地为一科研成果的开发利用打响了第一炮。

除化肥生产之外, N_2-H_2 膜分离器在其它许多工业领域都有广泛的应用前景。由于这种分离器的制造是脑力密集与体力密集相结合的技术,而我国劳动力价格低廉,产品价格远低于国外同类产品,因此,完全有条件在国内推广应用,与国外产品竞争。目前,我们正在或准备在

下列几方面进行开发利用:

(一) 从中小型合成氨厂的弛放气中回收氢

我国中型化肥厂有 50 多家, 生产规模在 5~10 万吨/年。我所与黑龙江化工厂签订了协议, 为它提供全套工艺流程、膜分离器和控制点, 处理量为 1,000 标准米³/小时, 建成后每年可增产氨 2,000 吨, 装置投资 60 万元, 10 个月即可收回, 而同类引进装置需 40 万美元。

我国还有上千家小化肥厂, 生产规模在 1.5~3 万吨/年, 技术水平与管理水平较低, 工艺流程不一。我所与旅顺化肥厂签订了协议, 先将其间歇排氨改造为连续排氨, 然后安装一套处理量为 400 标准米³/小时的膜分离装置, 总投资 18 万元, 估计一年即可收回。

(二) 将膜分离装置与变压吸附相结合, 开发高回收率、高浓度氢的新流程

过去, 高浓度氢来之于电解水, 耗电量太大。我所与上海吴淞化肥厂签订了共同开发协议, 在变压吸附装置前面, 安装一套膜分离装置, 不增加动力设备和耗能, 可使氢总收率从 60~65% 提高到 75% 以上。膜分离装置投资 15 万元, 8 个月即可收回。

(三) 从含氮天然气中回收氮

我国天然气中氮浓度在 0.2% 左右, 采用深冷——吸附法制取纯氮, 能耗大, 成本高, 限制了它的应用面。我所与威远天然气化工厂签订了协议, 在天然气输送管道上安装膜分离装置, 利用井口原有压力, 在不降低管路压头情况下先将氮提浓到 2—20%, 然后再与深冷——吸附结合制纯氮, 这就有可能大幅度降低其成本, 年底可获得试验结果。

(四) 从空气中制取 95% 的富氮

氮气可作为水果、蔬菜的保鲜, 港口仓库、油船、粉末冶金装置中易烧物、化学品的惰性保护气。经实测表明, 我们的装置制氮性能与 Prism 装置接近, 而成套装置成本仅为引进装置的 1/4。

(五) 油田气中 CO₂ 的分离

采用膜分离法分离油田气中 CO₂, 再将 CO₂ 注入油井, 循环使用, 这是利用超临界萃取原理提高三次采油率的新技术。对于提高我国某些老油井的采油率是值得考虑的。美国已有四套大型装置投入现场试验。

采用膜分离法还可以除掉油田气和沼气中的 CO₂, 使精制的甲烷作为高热值的燃料提供居民使用。

(六) 膜分离与低温精馏法相结合, 提取合成氨弛放气中稀有气体

大气中的氩、氦、氙的浓度很低, 经化学转化后, 合成氨弛放气中它们的浓度可提高 10 倍, 再经膜分离器回收氢后, 可使氩达到 10%, 氦为 40ppm, 氙为 4ppm。利用原有压力膨胀急冷, 低温精馏, 即可获得高纯度产品。据估计, 若以合成氨弛放气量 1,500 标准米³/小时为例, 全年可得氩 150 万米³, 氦 300 米³, 氙 40 米³。若用于电光源, 产值可达 2,000 万元, 而投资不到它的一半。

(七) 石油化工装置中废气氢的回收

随着石油加工深度的提高, 石油化工厂对氢的需求量越来越多, 国内许多大厂正准备从催化裂化干气和加氢废气中回收氢气。据国外提出的报价单, 处理量在 10,000 标准米³/小时的回收装置, 均在 200~300 万美元。我所现有的膜分离器的性能已达到使用要求, 关键在于原料气的预处理, 并先要通过现场中试。