

膜分离技术在 H₂ 回收中的应用

李可彬¹, 李玉凤¹, 李可根², 林燕峰²

(1. 四川理工学院材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000; 2. 成都科特瑞兴科技有限公司, 成都 610091)

摘要:结合成都科特瑞兴科技有限公司利用 PRISM 膜从合成氨驰放气、炼厂气以及甲醇驰放气和焦炉煤气中的 H₂ 回收技术,阐述了膜分离技术在 H₂ 回收领域中的重要应用,同时系统的介绍了膜的类型与选择依据,膜回收 H₂ 相关工艺流程, H₂ 回收过程中应密切关注的问题等,并提出了相关的应对措施。

关键词:气体分离技术; H₂ 回收; 分离膜

中图分类号: TU375

文献标志码: A

引言

膜分离是在 20 世纪初出现,20 世纪 60 年代后迅速崛起的一门分离新技术。膜分离技术由于兼有分离、浓缩、纯化和精制的功能,又有高效、节能、环保、分子级过滤及过程简单、易于控制等特征,因此,目前已广泛应用于食品、医药、生物、环保、化工、冶金、能源、石油、水处理、电子、仿生等领域,产生了巨大的经济效益和社会效益,已成为当今分离科学中最重要的手段之一。

膜在大自然中,特别是在生物体内是广泛存在的,但我们人类对它的认识、利用、模拟直至现在人工合成的历史过程却是漫长而曲折的。我国膜科学技术的发展是从 1958 年研究离子交换膜开始的;60 年代进入开创阶段,1965 年着手反渗透的探索,1967 年开始的全国海水淡化会战,大大促进了我国膜科技的发展;70 年代进入开发阶段,这时期,微滤、电渗析、反渗透和超滤等各种膜和组器件都相继研究开发出来;80 年代跨入了推广应用阶段,同时又是气体分离和其它领域新膜开发阶段^[1]。

最近 30 年,膜分离技术作为一项新型的的高分离、浓缩、提纯及净化技术得到广泛应用。新材质的膜过程不断的得到开发研究,如渗透气化、膜蒸馏、支撑液膜、膜萃取、膜生物反应器、控制释放等过程的研究工作不

断深入。目前膜分离技术的发展正处于从微滤、超滤、纳滤、反渗透、膜电解、扩散渗析及透析等第一代膜过程向气体分离、蒸汽渗透、全蒸发、膜蒸馏、膜接触、扩散渗析等第二代膜过程过渡的时期。膜法分离气体技术是当今世界竞相发展的高新技术,气体分离膜开始应用于合成氨驰放气、甲醇驰放气、炼厂气和其他石油化工排放气中含氢混合气体的分离回收,开创了气体分离膜大规模工业应用的时代^[2]。

1 气体分离膜技术基础与特点

气体分离膜一般是非多孔质的均质膜,分离原理是以压力为推动力,依靠膜的选择性,将待分离混合物中的组分进行分离;可用溶解—扩散机理来解释气体的透过,即气体透过膜分三步实现:气体吸附溶解于膜表面、扩散透过、在膜的另一侧解析^[3]。两种或两种以上的气体混合物通过高分子聚合物(通常是聚酰亚胺或聚砜)薄膜来选择“过滤”进料气,而达到分离的目的。当两种或两种以上的气体混合物通过聚合物薄膜时,各气体组分在聚合物表面上吸附能力不同以及在膜内部溶解—扩散系数的差异,导致其渗透通过膜壁的速率不同。由此,可将气体分为“快气”(如 H₂O、H₂、He 等)和“慢气”(如 N₂、CH₄ 及其它烃类等)。当混合气体在驱动力一

膜两侧相应组分分压差的作用下,渗透速率相对较快的气体优先透过膜壁而在低压渗透侧被富集,而渗透速率相对较慢的气体则在高压滞留侧被富集,从而达到混合气体分离的目的。各气体渗透量可表示为:

$$Q_i = \frac{P}{l} \times A \times (Px_i - py_i)$$

式中, Q_i : 气体组分 i 的渗透量

(P/l) 气体组分 i 的渗透系数

A : 膜面积

P : 原料气压力

p : 渗透气压力

x_i : 气体组分 i 在原料气中的体积分数

y_i : 气体组分 i 在渗透气中的体积分数

可以看出:膜的分离选择性(各气体组分渗透量的差异)、膜面积和膜两侧的分压差构成了膜分离的三要素。其中,膜分离的选择性取决于制膜材料及制备工艺,是决定膜分离系统性能和效率的关键因素^[3]。

膜分离系统的核心部件是构型类似于管壳式换热器的膜分离器,数万根细小的中空纤维丝浇铸成管束而置于承压管壳内。混合气体进入分离器后沿纤维的一侧轴向流动,“快气”不断透过膜壁而在纤维的另一侧富集,通过渗透气出口排出,而滞留气则从与气体入口相对的另一端非渗透气出口排出。

膜分离技术用于 H_2 回收具有技术先进、工艺设计合理、占地少、膜寿命长、维护及运行费用低等优点, H_2 回收系统的性能稳定、连续开工率高。多年来的实践经验表明,采用膜分离回收 H_2 技术的投资少、投资回收期短,经济效益极为显著。

2 气体分离膜的类型与选择

目前回收 H_2 的气体分离膜主要有聚酰亚胺和聚砜类高分子中空纤维膜。

聚酰亚胺是目前已经工业化的高分子材料中耐热性最高的品种,具有卓越的耐高温、耐溶剂、耐化学品等综合性能。聚酰亚胺薄膜是一类环链化合物,是由芳香族或脂环族四酸二酐和二元胺经缩聚得到的芳杂环高聚物,包括均苯型聚酰亚胺薄膜和联苯型聚酰亚胺薄膜两类。有突出的耐高温、耐辐射、耐化学腐蚀和电绝缘性能,可在 $250 \sim 280 \text{ }^\circ\text{C}$ 空气中长期使用。玻璃化温度分别为 $280 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $385 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上。 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 时拉伸强度为 200 MPa , $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 时大于 100 MPa 。聚砜膜材料力学性能优异,硬度和冲击强度高,无毒、耐辐射耐热耐寒性耐老化性好,并具有自息性可在 $-100 \sim 175 \text{ }^\circ\text{C}$ 下长期使

用。耐无机酸碱盐的腐蚀,但不耐芳香烃和卤化烃。尽管聚砜类膜材料有着突出的分离性能,但在性能上还存在不足,如抗污染性差、对某些有机溶剂的抗溶剂性不理想等^[4]。

聚酰亚胺膜为第二代膜材质,聚砜膜是第一代膜材质,因为提氢使用第二代膜在渗透量及分离系数上都比第一代膜优越,用聚砜膜分离 H_2 分离系数为 80 左右,聚酰亚胺膜则超过 120 。所以,膜法分离回收 H_2 优先选择聚酰亚胺膜。

科特瑞兴科技有限公司所用气体分离膜是从美国进口的高性能普里森(PRISM)膜,它是中空纤维复合膜,材料为聚酰亚胺。

3 气体分离膜的应用

近年来膜技术在气体分离方面的应用越来越受到密切关注且应用范围越来越广^[5]。其中为大家所熟知的膜分离制氮技术($0.8 \sim 1.0 \text{ MPa}$ 压缩空气通过膜组件,可以得到纯度为 $93\% \sim 99.0\%$ 的氮气)已应用到矿山、码头等场合,装置已实现全自动,无人操作和移动式作业;因部分地方天然气中含有较多的二氧化碳、水份而不能满足贮运使用要求,膜分离技术应用于天然气领域可就近采用气体分离膜组件对天然气进行脱碳,同时将其露点温度降低至 $-20 \sim -30 \text{ }^\circ\text{C}$,满足管输送要求,该技术已应用到天然气开采现场。除以上常见应用外,气体分离膜在 H_2 回收中还有重要应用^[6]。

3.1 从合成氨弛放气中回收 H_2

合成氨弛放气是指分离液氨时溶解在液氨中的 H_2 、 N_2 、 CH_4 和 Ar 等气体,当压力降低时从液氨中解吸出来气体。每生产一吨 NH_3 ,平均要排出 150 m^3 左右的弛放气(根据各工厂的工艺和技术水平不同而不同),根据有关资料和我们国家中、小化肥的技术水平,平均每生产一吨液 NH_3 ,排放的弛放气中大约含有 $120 \sim 156 \text{ kg}$ 的 H_2 。目前,用气体分离膜回收合成氨弛放气中的 H_2 越来越被认可,国内绝大部分化肥厂用膜分离装置回收合成氨弛放气中的 H_2 ,回收的 H_2 经压缩后重返氨合成系统,提高了合成氨产量,收到了可观的经济和社会效益^[6]。

普里森膜的性能优异,对 CH_4 、Ar 和 H_2 分离系数高,特别是渗透气中 CH_4 、Ar 含量低,此优点是其他膜无法比拟的,是合成氨系统节能降耗的关键。否则,原料气会在合成系统内循环往复做废功,而使合成塔产氨量下降。同时它可使合成氨系统压力下降 $3 \sim 6 \text{ MPa}$,使每生产一吨 NH_3 节能效果非常明显。

科特瑞兴科技有限公司采用美国进口的高性能普里森膜,配以自行设计完善的工艺流程,对合成氨厂传统工艺中合成氨放空气及氨罐弛放气中的氢气进行回收,再返回生产合成氨系统或可进一步提纯为高纯氢,达到增产降耗的目的和作为加氢产品,其中所得氢气纯度达到 90% ~ 99.9%。

相关工艺流程为:合成弛放气先经洗氨塔回收 NH₃ 后,送到膜分离器回收 H₂,其余气体送到锅炉燃烧。经过洗氨塔洗氨后得到的合格原料气体,经气水分离器后送套管加热器(原料气走管程,蒸气走壳程)加热到一定温度(比露点高 10 ~ 15 °C),经切断阀进入膜分离器组件进行 H₂ 分离。原料气沿 PRISM 膜分离器的长度方向流动时,更多的 H₂ 溶解扩散进入中空纤维内部,高浓度 H₂ 从膜分离器渗透侧汇聚后输出,返回合成系统,含有大量 CH₄ 和部分未被回收 H₂ 气的剩余尾气在非渗透侧汇聚后由调节阀减压至所需压力后送出界区。

H₂ 含量约占 30% ~ 55% 的合成氨弛放气,经过该膜装置后其中氢气的纯度和回收率均能达到 90% 以上。

3.2 石油化工及炼厂气中的氢回收

PRISM 膜系统可以从石油化工及炼厂各种含氢弛放气中回收 85% ~ 95% 的 H₂,纯度达 92% ~ 98%,例如炼油厂加氢尾气可以利用 PRISM 膜系统把 H₂ 含量从 60% ~ 80% 左右提高到 98% 或更高,这对改善工厂的氢气平衡有重大意义。在某些情况下,PRISM 膜系统可以增浓氢气,比如在 90% 左右提高到 98% 或更高,以满足某些工艺的特殊需要。在某些情况下,PRISM 氢膜分离器系统和 PSA 系统配合,可以提高整个系统的回收率。

3.3 甲醇弛放气和焦炉煤气中的氢回收

甲醇厂用气体分离膜装置可以从甲醇弛放气中回收 H₂、CO₂ 和残留的 CH₃OH。回收的 H₂ 和 CO₂ 返回用作合成气的原料气,以达到增产、降耗、优化指标的目的。近年来,从冶金工业产生的焦炉煤气中回收 H₂ 越来越引起人们的注意。PRISM 膜分离器系统可以根据原料的组成,采用先净化后回收氢的办法来回收高纯度的 H₂,以供各种化工过程的使用。气体分离膜回收氢装置,所得氢气回收率达到 85% ~ 90%;氢气纯度达到 90% ~ 99.9%^[7]。

3.4 气体分离膜技术的其他应用

用膜分离装置将富含 H₂/CO 的混合气体在一定压力下进行膜分离,可以使气体中一氧化碳纯度提高至 95% ~ 99.0%。与变压吸附提纯 CO 相比,该装置运行费用低,操作简便,技术成熟可靠,主要应用于精细化工、醋酸生产及需 CO 产品的厂家。

4 气体分离膜回收 H₂ 需重点解决的问题

4.1 预防膜组件污染

虽然气体分离膜具有一定的抗污染性,但预防中空纤维膜的污染对气体分离效果和延长分离膜的使用寿命至关重要。轻微程度的污染就可使膜的渗透性降低,分离效率下降,膜的使用寿命减短;纤维膜被污染后便不可清洗再生,从而失去性能而报废^[1,6,8]。

气膜回收 H₂ 流程中要严禁膜分离器进入含氨及醇等有害液体,而造成纤维膜结构改变及部件的损坏,导致分离性能下降,尾气中的 H₂ 浓度上升,H₂ 回收率下降。

采用水洗流程,可保证水洗后原料气中的氨含量小于 5 ppm。由界外送来的高压放空气经减压后以适宜的压力,适宜的温度进入高压水洗塔进行水洗,软水由高压水泵打入高压水洗塔塔顶喷淋净化气体。同时为了防止原料气在膜分离器中产生冷凝的液滴,将合格的洗后气体,经高效气水分离器后除去雾沫后经套管式加热器将气体过热(10 ~ 15 °C)。严格控制原料气中的氨含量低于 5 ppm,同时对水洗塔及气液分离器液位控制,防止带液入膜分离器组。

同理对甲醇弛放气膜回收氢也采用类似办法进行预处理。

4.2 温度和压力的控制

分离器中的膜组件是由高分子聚合物制成,它的耐压、耐高温性能有一定的限制,过高的温度和压差会造成封头的破坏和中空纤维丝膜失效,因此,要求原料气与渗透气之间的压差不能大于 10 MPa(针对高压差膜而言)低压差膜不能大于 4 MPa(针对低压差膜而言),因此在系统中设计了温度高高低低联锁,在膜分离两侧设计了膜压差高高低低联锁;并且任何时候绝对不允许反压差产生,即不允许渗透气压力大于原料气入口压力。

4.3 严格执行规范化操作

在实际生产过程中特别是开车、停车时,操作的规范性与否,对气体分离膜会产生极大影响。气体分离膜价格昂贵且膜的损坏具有不可逆性,因此要把培养员工的操作规范性放在首要位置。同时要谨记以下规则:

开车时,在操作条件稳定之前,不要使用 H₂ 产品,因此氢气产品截止阀在系统正常工作之前应保持关闭。然后慢慢打开气体分离膜进口端阀门给膜分离器升压,控制升压速度 ≤ 0.3 MPa/min,以防因升压速率过快或气体流量过大而造成膜分离器的损坏,继续升压到规定要求后,先打开非渗透气出口阀门,然后再缓慢打开渗

透气出口阀门。

联锁停车时,则先关闭原料气阀门,缓慢打开渗透气出口阀门给膜分离器降压,最后依次关闭非渗透气出口阀门,以减小停车过程中因气流和压力的波动对膜分离器的冲击。

正常投产运行后,要密切关注膜分离器中气体的流量、温度和压力以及产品 H_2 的纯度,作为分析膜分离器性能的依据。同时要定期对膜分离器进行维护与保养,使膜分离器的分离性能达到最优。

由此可见,膜分离装置的检测与自控系统非常重要。我们设计的装置其自控系统由 DCS 控制,对水洗塔压力,渗透气压力,软水流量、氨水液位,放空气排量及加热温度等均实行自控操作,同时对超液位,超压差、超温、低软水流量等实行自动报警与联锁停车,停车后膜分离装置可自动进入自我保护状态。

5 气体分离膜技术未来的发展方向

(1) 开发新的气体分离膜材料

气体分离膜材料的发展方向是开发高渗透量、高选择性、耐高温、抗化学腐蚀的膜材料^[2-5]。

(2) 制膜理论与方法的研究

丰富完善成膜理论,研究膜的制备条件,利用现有的膜材料制备出高渗透量、高选择性的膜,如超薄皮层的无缺陷、非对称或有超薄皮层的复合膜,是制膜研究的重要方向。

(3) 渗透性能与膜材料的研究

以往对聚合物结构和渗透性能的关系只能作定性描

述,难以定量。计算机模拟技术期望能够提供一种描述结构与性能关系的研究思路。最近 D. R. Paul 等人对 He 、 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 和 CO_2 等,在大量玻璃态聚合物中的渗透性能进行综合分析,运用自由体积方法,对玻璃态聚合物结构与气体渗透性能的关系,作了更为准确的预测。

(4) 流程和系统的优化

有时由于气体分离膜分离系数低,一级分离往往得不到足够高浓度的产品,就要用多级分离。如何组织流程,将极大的影响分离效果,需要进行优化设计。

参考文献:

- [1] 李建广.采用膜分离技术回收合成氨驰放气[J].新技术新工艺,2003(8):45-46.
- [2] 冯 磊.膜分离的工程与应用[M].北京:中国轻工业出版社,2006.
- [3] 王 湛.膜分离技术基础[M].北京:化学工业出版社,2006.
- [4] 李广庆,岳瑞红,侯振革.膜分离技术的工业应用[J].石油化工设备,2005,34(4):45-46.
- [5] 杨 玲.用于造纸废水处理的膜分离技术研究进展[J].四川理工学院学报:自然科学版.2005,18(2):61-65.
- [6] 张永增.合成氨放空气及驰放气中氨的回收[J].河北化工,1994(4):44-47.
- [7] 于丁一,宋澄章,李航宇.膜分离工程及典型设计实例[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [8] 冷士良,陆 清,宋志轩.化工单元操作及设备[M].北京:化学工业出版社,2007.

Application of Membrane Separations Technology on Recovering H_2

LI Ke-bin¹, LI Yu-feng¹, LI Ke-gen², LIN Yan-feng²

(1. School of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China;
2. Chengdu Kottoration Tech. Co., Ltd., Chengdu 610091, China)

Abstract: The membrane separations technology has an important application in the field of recovering H_2 from refinery gas, methanol synthesis releasing gas, coke oven gas and purge gas from ammonia synthesis loop on the basis of PRISM membrane used by Chengdu Kottoration Tech co., LTD. The working principle of gas separation membrane is discussed systematically; driving force on the difference of mixed components' partial pressure on bilateral, dependence on the difference of adsorption capacity on Polymer surface and diffusion-dissolution coefficient in the membrane, the different components of gas mixture diffuse through the membrane as different rate, and separated from each other. The different types of gas separation membrane, the basis of selecting membrane and the technological process of recovering H_2 are also discussed. The problems that should be paid attention to are analyzed and the solutions are raised.

Key words: gas membrane separations technology; recovering H_2 ; membrane