

膜信息荟萃

COLLECTION OF MEMBRANE INFORMATION

第 四 集

《膜法富氧—助燃篇》

赵宝泉 王从厚 编



中国科学院膜技术应用推广中心技术情报部

大 连 1993. 6

膜信息荟萃

第 四 集

膜法富氧—助燃篇》

赵宝泉 王从厚 编

中 国 科 学 院

膜技术应用推广中心技术情报部

大 连 1993.6

前 言

本世纪六十年代以来,膜法分离技术得到了飞速的发展。作为其分支之一的膜法气体分离技术也崭露头角,已在化工、金属冶炼、玻璃熔炼、水产养殖、医疗保健和食品保鲜等许多领域得到了应用,并取得了很好的经济效益,预计到 1995 年气体分离装置的销售额将达 2.55 亿美元;分离提浓氧气的膜销售额将达 5 千万美元。

我国膜法分离过程用于气体混合物分离的研究工作始于 1982 年,虽然起步较晚,但经过 10 多年的努力,在某些方面已达到国际八十年代中期的水平,特别是我国自行研制并已大面积推广应用的卷式膜空气分离组件及装置,中空纤维膜氮—氢分离器及装置等就是这方面的典型代表。

目前卷式膜空气分离组件及装置已在全国 20 多个玻璃厂成功地用于富氧助燃,并取得了较好的经济效益和社会效益,已引起社会各方面的关注,时常收到来自全国各方面的信件和电话,有的希望把膜法富氧助燃技术用于汽车发动机或船用发动机,有的希望用于水泥窑炉的改造,当然还有越来越多的玻璃厂家希望尽快采用这种高新技术。为了满足社会各方面的需求,以便联合起来把富氧助燃技术在更多的领域推广应用,我们编写了“膜法富氧——助燃篇”这本小册子,献给对膜和膜过程特别是对富氧助燃感兴趣的读者。今后,我们还将继续编写出版膜法富氧技术在医疗保健、水产养殖以及中空纤维膜在氮氢分离,化工分离和富氮等方面的分册,希望得到大家的支持,以推动我国膜法气体分离工程的发展。

在资料的搜集过程中,曾得到有关专家和领导的大力支持,提供了许多宝贵的资料,为本书的编写奠定了基础,在此表示感谢。

由于我们的水平有限,时间紧迫,又不能把参考文献中的许多重要内容概括进去,缺点和错误在所难免,敬希广大读者批评指正。

中国科学院膜技术应用推广中心

1993 年 6 月

目 录

第一章	膜法气体分离生产富氧	(1)
1.	历史的回顾与展望	(1)
2.	膜法分离气体的概念	(5)
3.	一些高分子膜的气体分离性能	(8)
4.	气体分离膜的分类	(11)
5.	各种气体分离方法的对比	(15)
第二章	富氧助燃的节能机理	(19)
1.	提高熔化区内的火焰温度	(20)
2.	加快燃烧速度,促使燃烧完全	(22)
3.	降低燃料的燃点温度	(22)
4.	减少燃烧后的排气量	(23)
5.	增加热量利用率	(24)
6.	降低空气过剩系数	(24)
第三章	膜法富氧助燃技术在玻璃池炉上的应用	(27)
1.	富氧助燃技术在国外工业中的应用	(27)
2.	在燃油或天然气池炉上的应用	(30)
3.	在燃发生炉煤气玻璃池炉上的应用	(37)
第四章	国产卷式膜空气分离组件及装置	(42)
1.	成果鉴定及获奖情况	(42)
2.	产品规格及性能	(45)
3.	已推广的玻璃厂家名录	(46)

4.	有关厂家的经济评估和效果的报告	(48)
5.	膜法富氧助燃系统的安装使用和维护保养 ...	(62)
第五章 富氧助燃技术在冶金工业中的应用		(65)
1.	在炼钢用转炉上的应用	(66)
2.	在铜冶炼中的应用	(67)
3.	在化铁炉上的应用	(70)
第六章 膜法富氧技术用于柴油机增氧的试验研究 ...		(76)
参考文献		(78)

第一章 膜法气体分离技术生产富氧

1. 历史的回顾与展望

膜法气体透过性的研究早在1829年就开始了, 人们在对膜和膜过程的研究开发中走过了漫长的历史. 1831年, J. K. Mitchell系统地研究了天然橡胶的透气性, 发表了用高聚物膜分离氢和二氧化碳混合物的报告. 1846年, C. Schonbein发明了第一张半合成膜—硝化纤维素膜. 1866年, T. Graham提出了气体透过橡胶膜的机理(溶解-扩散-蒸发), 在解释渗透过程方面迈出了重要的步骤. T. Graham还证明了用天然橡胶膜能够把大气中的氧从21%富集到41%, 以及增加无针孔膜的厚度会减少渗透速率, 但不会影响选择性, 为膜的气体分离过程奠定了理论基础. 1950年, S. Weller和W. A. Steiner用厚度为 $25\mu\text{m}$ 的乙基纤维素平膜, 从空气中分离出含氧32.6%的富氧空气. 由于膜的透量小, 膜组件制造困难等原因, 没有得到重视, 另外, 联碳公司也曾试图用板框技术分离氢, 因其通量太低而无工业意义. 1954年, P. Mears进一步研究了玻璃态聚合物的透气性, 拓宽了膜材料的选择范围. 1960年, Loeb和Sourirajan开发出第一张整体皮层非对称膜. 这种膜不能马上用于气体分离, 因为在选择层中出现了由于干燥和多重损害而塌陷的多孔底层.

虽然, 上面的进展尚不能把渗透过程用于大规模气体分离, 但科学家们并没有灰心. 在70年代, 渗透性异常高的硅酮橡胶的发现鼓舞了通用电机公司(GE)的一个小组, 他们开发出一种新颖的以硅酮橡胶或硅酮橡胶/聚碳酸酯共聚物为基础的超薄膜过程. 他们把多层薄膜压在一起, 从而解决了单层膜上出现针眼的问题, 并在支撑的微孔底层上形成 $1000\text{\AA}$ 的分离层. 把这种膜封装成板框式, 得到的组件生产能力要比上面提到的联碳公司的高. GE的这一研究为后来发展成复合膜打下了基础. 美国的富氧公司开始采用GE的研究成果生产家庭医用富氧空气系统, 并连续提供了以该技术为基础的产品, 不过这种技术没有发展成工业上生产富氧空气, 因为这种膜的制造方法和

系统的性能不适合大规模和低成本使用。

在1970年, U. Merten 等开发出把非对称醋酸纤维膜干燥并用于气体分离的过程, 但没有继续做下去。这个领域直到1977年, 当 Du Pont 公司的一个小组采用熔融纺丝技术为高压氢的应用生产出内径为 $36\mu\text{m}$ 的聚脂中空纤维时才得到发展。该公司通过减少膜的厚度来增加通量的研究, 得到了难以置信的面积密度, 大约 $10,000\text{ft}^2/\text{ft}^3$, 从而弥补了通量的不足。

在70年代, Du Pont公司的一篇专利还发现许多玻璃状高聚物材料具有异常高的渗透能力。这些材料为非对称膜形式, 他们要比熔融制成的中空纤维在气体的渗透率方面具有更大的潜力, 这在今天仍然是有吸引力的。这种技术在1979年是保密的, 因为当时 Du Pont 正致力于反渗透方面的工作。

与 Du Pont公司推进气体分离相一致的是 Monsanto公司提出了“稳定复合”(resistance composite)或“塞孔膜”(caulked membrane)的革命性概念。这种方法包括巧妙地用薄的涂层覆盖, 或用真空方法把硅酮橡胶吸在非对称中空纤维表面的缺陷上, 从而消除了逐渐损害皮层固有的溶解—扩散选择性的 Knudsen 和粘流。Monsanto公司选用了标准的聚砜研究, 因为它是现成的, 性能合适并容易加工。恰在这时, 由于“能源危机”, Monsanto公司积极地投入了氢分离领域。最初, 是用来从氨弛放气, 炼厂气和石油化学排放气中回收氢, 并于1979年开发成功“Prism”中空纤维 N_2/H_2 分离器, 在全世界引起很大反响。

目前, 世界上可提供气体膜分离装置的厂商就有20多家(详见表1.1), 并与气体公司成立了新的联合体, 如:

1. L'Air Liquid公司与 Du Pont公司建成的 Medal L. P. 公司(世界最大工业气体公司);

2. BOC(PLC)的 Airco 公司与 Dow Chemical 公司建成 Generon 公司;

3. Air Product and Chemical 公司与荷兰 AKZO 公司(世界最

大制膜企业)建成的合作开发机构:

4. AGA公司与A/G工艺公司建成的膜装置开发机构:

5. 联碳公司已自建IMS,并积极投入膜技术的研究开发工作.

6. 孟山都公司为了在竞争中不落后,与日本和英国的有关公司签订了联合协议. 为的是促进膜技术的发展和在膜市场竞争中立于不败之地.

表1.1 气体膜分离器的主要供应厂家

公 司	CO ₂	H ₂	O ₂	N ₂	其他*	组件类型**
A/G Technology(AVIR)	x		x	x		HF
Air Products(Separex)	x	x			x	SW
Asahi Glass(HISEP)			x	x		
Cynara (Dow)	x					HF
Dow (Generon)				x		HF
Du Pont	x	x		x		HF
GKSS		x			x	PF
Grace Membrane Systems	x	x			x	SW
Membrane Tech.& Resch.					x	SW
Monsanto	x	x		x	x	HF
Nippon Kokan						
Osaka Gas			x			
Oxygen Enrichement Co.			x			PF
Perma Pure					x	HF
Techmasheexport			x			PF
Teijin Ltd.			x			
Toyobo			x			HF
Ube Industries		x			x	HF
Union Carbide(Linde)		x		x		HF
UOP/Union Carbide		x				

* 包括溶剂回收,脱湿和/或氮回收

** SW=卷式, HF=中空纤维, PF=板框

表1.2 膜基气体分离的最新发展和应用

混合气体	应 用	短评和关键技术问题
H ₂ /N ₂ H ₂ /CH ₄ H ₂ /CO	从合氨弛放气中回收氢气 从加氢过程中回收H ₂ 调节合成气的比例	是成功的,但要除掉可凝结的H ₂ O或NH ₃ . 是成功的,不过可凝结的烃对膜是致命的 是成功的,不过要除掉可凝结的甲醇
O ₂ /N ₂	富氮惰性介质 家庭医用富氧 富氧炉气 高富氧(>90%)气体	实用的为95%.以后生产出具有更高选择性的膜,使氧的浓度达98%以上,其富氧的状况将与PSA相媲美. 在技术上不存在大的问题,但市场小. 高温炉需要设计.可满足经济上的需要,因新制的膜具有调整生产的能力. 高聚物膜的选择性太低,如要实现高富氧,需要 $\alpha=6.0$ 的膜
酸性气体/ 烃	从生物气中回收CO ₂ 从井口气回收CO ₂ 从天然气中脱除H ₂ S	是成功的.在消除可凝结的有机物方面可与PSA法相媲美;为防止污染可用来净化擦洗水;生产能力需要调整. 是成功的,但要除掉可凝结物和提高生产能力,并需要耐老化. 没有现成的设备,不过现行的膜可以使用
H ₂ O/烃 H ₂ O/空气	天然气脱水 必要的空气去湿	是有效的,不过烃要或多或少地流失到渗透质中. 对中等露点是有效的.问题是渗透质的浓差极化.
烃/空气 烃(CH ₄)/N ₂	控制污染和回收溶剂 提高BTU气体的等级	对氯化过的烃分离是成功的.渗透质趋向富氧,真空系统的设计是奇特的. 现有膜的选择性不足以防止甲烷过量损失在渗透质中.
He/烃 He/N ₂	从气井回收氦 从潜水的气体混合物中回收氦	低浓度的氦原料需多级操作;市场小. 可行,市场小.

译自 R.W.Baker et al, Membrane Separation Systems, 1991, P208

据不完全统计, 世界上从事膜和膜过程研究的主要科学家就有1600多人(1990年), 其中美国473名, 日本202名. 发表的文章和专利与日俱增, 仅日本在1980-1989年间公布的专利就达1340多篇.

随着各种新型膜材料和工艺过程不断涌现, 应用领域日益拓宽, 经济效益与社会效益与日俱增. 从美国膜装置的销售来看, 到1988年膜分离技术已发展成具有7.5亿美元产值的产业. 另据 Du Pont公司的预测, 到1995年气体分离膜装置可望达到 15亿美元. 膜基气体分离的最新发展和应用概况示于表1.2.

从上面的概述不难看出, 膜法气体分离技术在许多领域已日趋成熟, 并正在成为化工分离领域中的一个新家族. 任何技术的发展都离不开理论的指导, 特别是一种新概念的建立尤为重要, 膜法分离技术也不例外, 下面仅就膜法气体分离的概念做一简介.

2. 膜法分离气体的概念

一般来说, 所有的高分子膜对一切气体都是可渗透的, 只不过不同气体渗透速度各不相同, 人们正是借助它们之间在渗透速度上的差异, 来实现对某种气体的浓缩和富集.

气体透过高分子膜是一种复杂的过程, 比较一致的说法为溶解-扩散机理, 即气体分子首先被吸附并溶解于膜的高压侧表面, 然后借助浓度梯度在膜中扩散, 最后从膜的低压侧解吸出来(见图1.1). 溶解-扩散膜没有连续的通道, 而是靠聚合物母体上链段

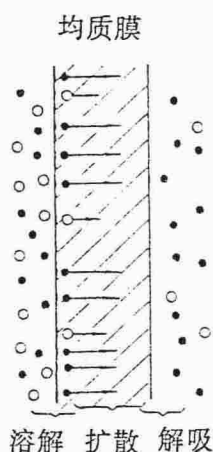


图1.1 气体透过高分子均质膜的分离机制

的热挠动产生瞬变渗透通道(transient penetrant - scale gaps), 而让气体从膜的上表面扩散到下表面. 渗透质可以在膜内进行自由转移, 不过由于它们在上游表面上的浓度高于下游的, 而使扩散流动向着下游表面进行.

虽然, 人们可以通过改变聚合物的化学性质, 来调节自由产生的通道大小分布, 以延缓一种组分的运动, 而让另一种组分更多地通过. 这就是所说的流动选择性(mobility selectivity)机理. 不过, 从表 1.3 所列的数据表明, 仅靠流动选择性, 不可能无限地实现

表 1.3 各种渗透物的最小动力学(筛分)直径*

渗透物	He	H ₂	NO	CO ₂	Ar	O ₂	N ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄
动力学直径(Å)	2.6	2.89	3.17	3.3	3.4	3.46	3.64	3.76	3.8	3.9

渗透物	Xe	C ₃ H ₈	n-C ₄	CF ₂ Cl ₂	C ₃ H ₆	CF ₄	i-C
动力学直径(Å)	3.96	4.3	4.3	4.4	4.5	4.7	5.0

* 摘自 Breck, D.W., Zeolite Molecular Sieves, 1974

筛分的目的. 令人奇怪的是已有报道, 超微孔和溶解-扩散两种膜对氮的流动选择性超过甲烷2000, 而他们的最小尺寸仅差1.2Å. 这说明流动选择性机理不是确定膜操作的唯一因素. 决定膜选择性的另一

个因素是“溶解选择性”(solubility selectivity).也就是说膜的选择性不仅由分子A和B的相关变动频率,而且由可以变动的相关浓度来确定.这些浓度是由气体A和B在无孔聚合物或在超微孔网状物中的相关吸附性所确定的.通常把两种气体的相关溶解度的大小用他们的相应沸点来表示.例如,氮和氮的正常沸点分别为4K和112K,这表明氮不容易浓缩,而且和氢相比,他在高聚物和超微孔介质中的吸附较低.由于膜材料和气体之间相互作用的影响是微妙的,在许多情况下是小的,可以忽略不计.

影响膜选择性的另一个重要因素是膜的操作温度.因为操作温度提高,会使聚合物部分的运动明显增加,引起扩散速率呈指数增加,从而提高了膜的渗透性.不过同时会使聚合物中的空隙增大,空隙差别变小而降低其选择性.

流动选择性和溶解选择性是可以互为补充或彼此相反的.如上面提到的聚合物材料对氮的流动选择性超过甲烷2000,而氮相对于甲烷的溶解选择性仅为1/16,以致这两种物质的最后选择性为前者比后者高100以上.再如,二氧化碳和甲烷的流动选择性和溶解选择性都是前者比后者大.这是因为二氧化碳分子更小并比较容易凝结.

上面从流动选择性和溶解选择性两个方面概述了溶解-扩散的基本概念,实际上衡量各种选择性分离膜功能的特性指标主要有下面几项:

(1) 渗透系数, P (cm^3 STP $\text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$)

它表示气体通过膜的难易程度,是体现膜性能的重要指标.高分子膜对气体的渗透系数因气体的种类,膜材质的化学组成和分子结构而异.当同一种气体透过不同的高分子膜时,渗透系数主要取决于气体在膜中的扩散系数,而同一种高分子膜对不同气体进行透过时,透过系数的大小则主要取决于气体对膜的溶解系数.

(2) 扩散系数, Q (cm^3 STP/s)

对实际应用的膜来说,仅从渗透系数进行评价是不够的,还需要有较高的透过速率 Q ,即渗透气体在单位时间内透过膜的气体体积.

当气体在分子膜中的透过达到稳定时，它与P的关系如下：

$$P = \frac{QL}{A(P_1 - P_2)}$$

A: 膜的面积 (cm^2)

P_1, P_2 : 气体在膜的高压侧和低压侧的分压 (cm Hg)

P: 渗透系数，它随膜和气体种类的不同差别很大，通常为 $10^{-7} - 10^{-14}$

L: 膜的厚度 (cm)，对一些非对称膜来说，由于无法准确估算，它的致密层厚度，通常不予考虑。因此，P的单位为 $\text{cm}^3 (\text{标准}) / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ 。

(3) 分离系数， α

各种膜对混合气体的分离效能，一般可用分离系数 α 来表示，它标志膜的分离选择性能，一般可用下式表示：

$$\alpha_{a/b} = \frac{[a \text{ 组分的量} / b \text{ 组分的量}] \text{ 透过气}}{[a \text{ 组分的量} / b \text{ 组分的量}] \text{ 原料气}} = \frac{P_a}{P_b} = \frac{(1 - P_a' / P_a)}{(1 - P_b' / P_b)}$$

其中： P_a', P_b' ：a, b组分在透过气中的分压；

P_a, P_b ：a, b组分在原料气中的分压。

通常，当原料气（高压侧）的压力高于透过气（低压侧）的压力时，两组的渗透系数之比将等于分离系数，即 $\alpha = P_a / P_b$ ，所以只要知道各组分离气体的渗透系数，就可以求出其分离系数。

3. 一些高分子膜的气体分离性能

随着高分子材料的不断出现，人们先后对650多种新材料的膜分离性能进行了考察，希望得到透过系数大和分离系数高的膜材料，或对现有的膜材料进行改性，使其适合用于气体分离。下面仅

将其中的一部分汇集于表1.4.

表1.4 某些高分子膜的气体渗透系数P与分离系数 α

膜 材 质	$P \times 10^{-10} (\text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$				α		
	H_2	CO_2	O_2	N_2	H_2/N_2	CO_2/N_2	O_2/N_2
二甲基硅氧烷	390	1.120	352	181	2.15	6.19	1.94
聚苯醚(PPO)	112.8	75.7	15.8	3.81	29.6	19.9	4.15
天然橡胶	49.2	154	23.4	9.5	5.18	16.2	2.46
聚丁二烯	42.1	138	19.0	6.45	6.52	21.4	2.95
乙基纤维素	26.0	113	14.7	4.43	5.87	25.50	3.32
聚乙烯(低密度)	13.5	12.6	2.89	0.97	13.92	12.99	2.98
聚丙	13.0	6.9	1.1	0.18	72.22	38.33	6.11
聚碳酸酯	12.0	8.0	1.4	0.3	40.0	26.67	4.67
醋酸纤维	3.80	15.9	0.43	0.14	27.14	113.57	3.07
聚氯乙烯	8.0	0.149	0.044	0.0115	695.62	12.96	3.83
聚乙烯(高密度)	—	3.62	0.41	0.143	—	25.31	2.87
聚丙烯腈	—	0.012	0.0081	0.0009	—	13.33	2.0
聚乙烯醇	0.009	0.00048	0.00052	0.00045	20.0	1.07	1.16
联苯四羧酸聚酰胺			0.47	0.0427			11
聚奎恶琳			2.1	0.28			7.6
聚乙烯醇缩(对二甲胺)			2.8	0.4444			6.3
苯甲醛							
含氨基聚醚酯聚合物			0.09	0.0141			6.4
芳香族聚酯			71	0.0887			6.3
含氟醚类聚合物			300	25			12
莎伦(偏二氯乙烯)			0.0052	0.00094			5.5
与氯乙烯共聚物*							
聚酯(Mylar)			0.022	0.005			4.4
尼龙-6			0.038	0.010			3.8
聚三氟氯乙烯			0.56	0.13			4.3

续

膜 材 质	$P \times 10^{-10} (\text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$				α		
	H_2	CO_2	O_2	N_2	H_2/N_2	CO_2/N_2	O_2/N_2
氯化橡胶M			0.54	0.14			4.0
醋酸纤维素 P-82			0.78	0.28			2.8
丁腈橡胶			0.96	0.24			4.0
氨基甲酸酯橡胶			1.5	0.49			3.0
聚乙烯			3.0	1.3			2.3
聚全氟乙丙烯			6.2	2.0			3.1
乙醇纤维素			9.6	2.8			3.4
聚苯乙烯			6.4	2.2			2.9
天然橡胶			30	12			2.7
腈基橡胶			81	21			3.4
聚丁二烯			19	6.5			2.9
苯基硅橡胶			140	40			3.5
硅橡胶			600	260			2.3
膜 材 料			$\text{PO}_2 (\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$				O_2/N_2
聚硅氧烷-聚醚酯			$2.0-2.2 \times 10^{-8}$				2.0-2.4
聚对羟基苯乙炔-聚硅氧烷			$3-4 \times 10^{-8}$ 或 $1-1.5 \times 10^{-8}$				2.1-2.3 2.9-
聚乙基-三甲基硅烷			4.5×10^{-8}				3.1 3-4
聚二甲基硅氧烷(交联)			5×10^{-8}				2.0
含氟醚类聚合物			3×10^{-8}				1.2
聚-甲基戊烯-1			3.5×10^{-8}				2.9

* 以上为室温下测得的结果, 以下为30℃下的结果

一般来说, 均聚的高分子膜其 PO_2 较大的, 往往 $\alpha \text{O}_2/\text{N}_2$ 却较低, 或 $\alpha \text{O}_2/\text{N}_2$ 较大的, 而 PO_2 较低. 此外, $\alpha \text{O}_2/\text{N}_2$ 为2.0时, 富化空气中氧的浓度可达30%; $\alpha \text{O}_2/\text{N}_2$ 为2.7时, 氧的浓度可达40%; 要想得到90%的富氧空气, 需要 $\alpha \text{O}_2/\text{N}_2$ 为6.0. 因此, 在选用膜时, 需根据实际

情况而定。

4. 气体分离膜的分类

(1) 按膜材质的分类

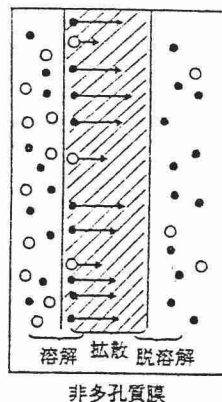
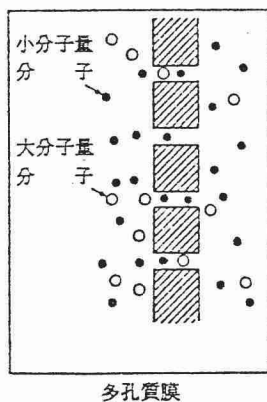
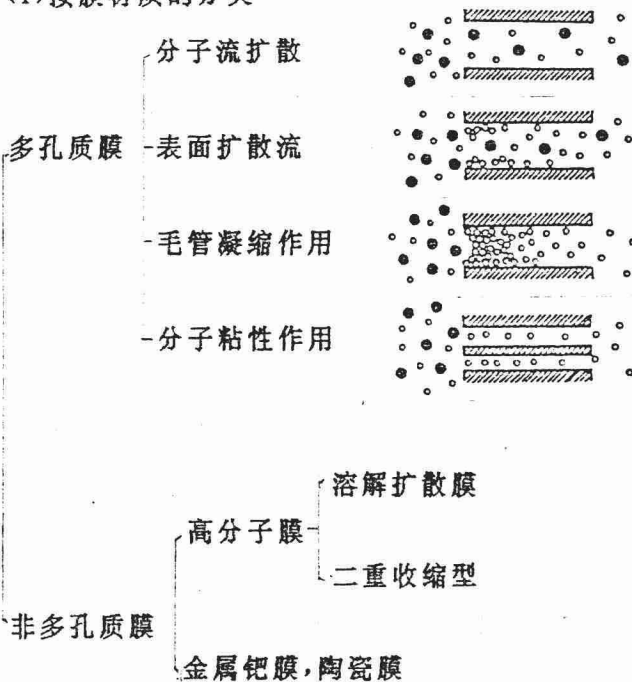


图1.2 多孔质膜和非多孔质膜的气体分离机制