

薄膜空气分离制氮及净化装置

周华明 周东霞 刘春生

(北京市粉末冶金研究所)

〔摘要〕介绍了薄膜空气分离制氮的原理以及薄膜空气分离制氮和净化装置的流程及结构设计原则。产气纯度为: $O_2 < 10 \text{ ppm}$, 露点 -60°C , H_2 (另加): $0 \sim 5\%$ 可调, 余 N_2 。

关键词: 薄膜空气分离方法 制氮方法 净化装置

薄膜空气分离制氮装置, 国外出现于八十年代, 由美国陶氏化学太平洋公司设计制造。其特点是: ①节省能源。当生产氮气纯度为97%时, 每生产1m³氮气耗电0.5kW·h。压缩空气利用率高, 制氮率为1/3.5; ②设备结构简单, 占地面积小。产气25m³/h的设备占地2000×1500mm, 高1600mm; ③操作简单、安全, 维修方便。

与薄膜空气分离制氮装置配套的净化装置为自行设计制造。其特点是: ①采用的二级除氧流程及除氧器的多层结构, 使除氧催化剂的温升低于100℃, 延长了催化剂的使用寿命; ②产气纯度高: $O_2 < 10 \text{ ppm}$, 露点 -60°C , H_2 (另加): $0 \sim 5\%$ 可调, 余 N_2 ; ③耗能低。每净化1m³纯度为96%的氮气, 耗能0.1kWh; ④结构紧凑。25m³/h的净化设备占地2000×1600mm, 高1800mm。

二、薄膜空气分离制氮原理

1. 制粗氮(图1)

薄膜空气分离制氮原理是利用物理方法从空气中分离 N_2 、 O_2 , 然后提取富氮气体。其分离元件是将一种高分子化合物材料经特殊加工后制成几个微米厚的蜂窝状结构的薄膜, 中空纤维细丝。在一定的温度和压力下, 当压缩空气与丝膜表面接触时, 由于空气中各种气体分子大小的不同, 造成对膜的渗透系数不同, 其中 O_2 、 CO_2 和水蒸气的渗

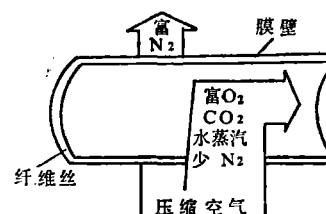


图1 中空纤维丝分离空气示意图

透系数大, 能迅速穿过膜壁, 而 N_2 的渗透系数小, 在一定时间内, 大部分不能穿过膜壁, 从而达到了分离 N_2 和 O_2 , 制取粗氮的目的。

2. 粗氮净化

薄膜空气分离制取的粗氮, 含有 $2 \sim 4\% O_2$, 它不能直接用作粉末冶金制品烧结保护气体, 还需提纯净化。净化原理是加氢除氧、降温和吸附脱水。在催化剂作用下, 氮中的氧与催化剂反应生成中间氧化物, 然后此中间氧化物被氢还原并生成水, 将反应后的气体脱水即得到低含氧低露点的氮基气氛。除氧反应中应加入过量氢, 以有利于除氧反应进行完全。

二、空气分离制氮及净化装置的流程和结构设计原则(图2)

薄膜空气分离装置由空压机、压缩空气冷冻箱、分离模组三部分组成。压缩机是通用机械, 但必须使压缩空气中不含液体, 压

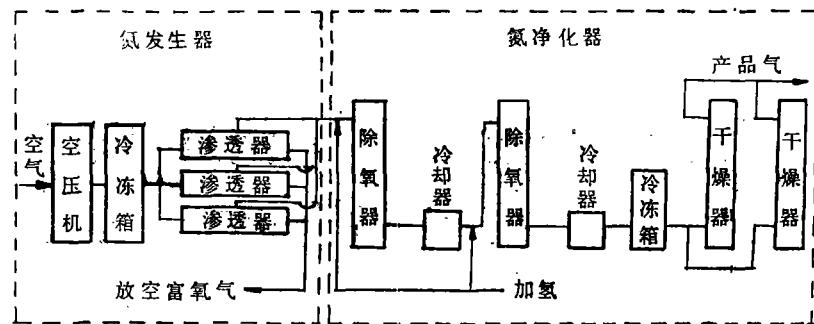


图 2 空气分离制氮及净化流程图

力稳定。冷冻箱也是通用机械，用以降低压缩空气温度和水含量，使气体恒温，从而延长分离元素的使用寿命。分离模组是空分制氮的核心部分。每个模组设计成圆柱体形（图 3）。

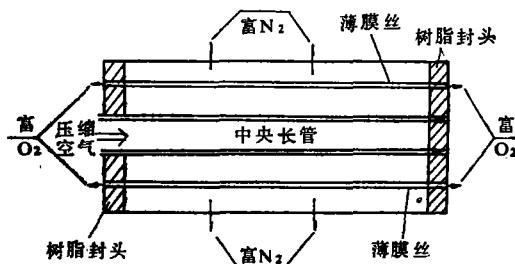


图 3 模组结构示意图

圆筒内装有无数根中空细纤维丝，沿圆筒轴线方向组成纤维丝束。压缩空气通过一条多孔的长管输进圆筒中央，并沿该管均匀分散到周围的空心纤维薄膜中去。富氧气体、二氧化碳、水蒸汽很快透过膜壁，从模组两端低压输出，为含氧量26~32%的富氧气；氮气因需较长透过时间，大部分保留在膜壁外，从圆筒侧面接头输出，为含氮96~98%的粗氮产品。

净化流程设计原则是能连续生产出低含氧、低露点的氨基气氛，为了克服由于粗氮中含氧量高，除氧反应过程产生的高热量（每除1%氧催化剂温升180℃）使除氧催化剂失

效的问题，净化设备设计成二级净化流程。包括：粗氮进入—一次加氢除氧—冷却器脱水—二次加氢除氧—冷却器脱水—冷凝脱水—分子筛吸附深度脱水—产品气输出，除氧器设计成三层结构。最外层通薄膜空分装置的付产品气—富氧气体强制冷却，保证了除氧反应的温度控制在除氧催化剂的失效温度(350℃)以下，约为100℃。次外层装催化剂及通氮氢混合气。最里层为电加热器，活化催化剂时使用，采用这种内加热方式，热效率高，节省电耗，冷却器和冷凝器的脱水均利用降温降湿原理，可降低气体温度至15℃左右。分子筛干燥器设计为双层结构，外层装5A分子筛，内层为电加热器。为了能连续吸附脱水，用二个干燥器交替使用，即一个进行工作，另一个再生待用。通过QRD-1102氢分仪，USI-1微量水分测量仪及铜氨溶液比色法对氨基气氛进行H₂、H₂O、O₂的含量测量，以控制净化过程的工艺参数。

除氧用的加氢系统可由分解氨、甲醇裂解、瓶装氢等装置供给。

三、薄膜空气分离制氮装置国产化前景

该装置已在美国、日本、南朝鲜、新加坡、中国台北等地使用。目前国内尚不能生产。就薄膜材料看，大连物化所等已研制出结构类似的N₂、H₂分离膜，在此基础上，近期我国自己制造薄膜空气分离装置是可能的。