

聚丙烯中空纤维膜分离混合气中氨的研究

于伯杉 王国莲

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

摘要 以 H_2SO_4 溶液为吸收液, 用聚丙烯中空纤维研究了 N_2 、 NH_3 混合气中分离氨的传质过程. 该过程中, 氨的分离为一级动力学过程, H_2SO_4 和 $(NH_4)_2SO_4$ 浓度对氨的分离没有明显影响. 实验结果表明, H_2SO_4 的平均利用率为 99% 以上, $(NH_4)_2SO_4$ 的生产能力为 $147.7 kg/m^2 \cdot d$.

关键词 中空纤维膜 聚丙烯 氨的分离

1 前言

在合成氨工业生产中, 合成原料气除主要成份 N_2 、 H_2 外, 还含有少量杂质气体, 如 CO 、 CO_2 、 NH_3 等, 在进入合成塔之前, 首先进入铜洗再生塔除去 CO 、 CO_2 , 因 NH_3 可使铜洗液“中毒”, 因此混合气进入铜洗再生塔之前, NH_3 需预先被除去.

混合气中除 NH_3 , 通常采用(软)水洗法, 少数厂矿采用中和法. 前者操作方便, 效果可靠, 但产生大量难以处理的稀氨水, 国内大多数厂矿将其排入江河, 不仅造成资源(氨、软水)浪费, 而且污染了江河的水质; 后者因使用强酸, 存在着设备酸腐蚀等技术问题.

微孔膜吸收法分离气体, 具有一些传统分离方法不具备的特点, 预计在气体纯化, 特别是除去混合气中某一有害成份有较好的发展前景.

本文以自配 N_2 、 NH_3 混合气为原料, H_2SO_4 为吸收液, 采用聚丙烯中空纤维膜组件对 NH_3 的分离、吸收过程进行了研究.

2 基本原理

2.1 传质过程

当 N_2 、 NH_3 混合气体通过疏水性微孔中空纤维膜内腔, 作为吸收液的 H_2SO_4 溶液通过中空纤维膜的外侧(图 1 所示), 气体分子 NH_3 通过膜孔扩散到 H_2SO_4 溶液中, 并与 H_2SO_4 发生反应, 生成不可逆扩散的 NH_4^+ .



而 N_2 既不溶解在水中, 也不与 H_2SO_4 发生反应, 因而完成了 N_2 、 NH_3 分离的膜过程.

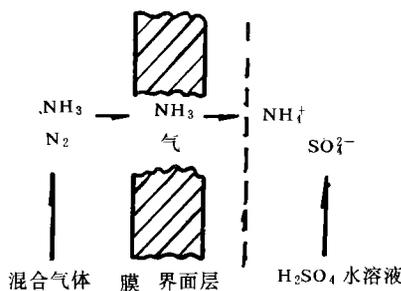


图 1 气体吸收分离膜过程示意图

2.2 过程的驱动力

过程的驱动力是被分离的气体组份分压力与该组份在吸收液液面上的蒸气压之间的差值。在本实验体系中， H_2SO_4 溶液液面上氨的蒸气压很小，可近似认为零，所以过程驱动力近似被认为是氨组份的分压值。

2.3 膜材料

作为该过程的膜材料应具备下述两个条件：(1)疏水性；(2)微孔。

3 实验部分

3.1 工艺流程

膜吸收法从 N_2 、 NH_3 混合气中分离 NH_3 的工艺流程如图 2。

其中膜组件为自制，120 根聚丙烯中空纤维并联装入有机玻璃管内，两端用粘结剂固定，上、下两端为混合气的进出口，侧壁的两个支管为 H_2SO_4 溶液的进出口，中空纤维内径 $3.81 \times 10^{-2} cm$ ，有效长度 20cm，组件的有效膜面积为 $287.27 cm^2$ 。

3.2 实验条件

N_2 、 NH_3 混合气体自配，初始比例约 1 : 1，体积为 200L，通入膜组件流量为 20.3L/min；吸收液是 H_2SO_4 溶液，浓度 1N，体积为 5000ml，通入膜组件流量为 215 ml/min，操作温度为室温。

3.3 计算公式

$$K_G = -\frac{u_G}{a \cdot L} \ln \left(1 - \frac{V_G}{Q_G \cdot t} \ln \frac{P^0}{P^t} \right) \quad (1)$$

其中， K_G —传质系数 (cm/s)； Q_G —气体流量 (cm^3/s)； V_G —气体体积 (cm^3)； u_G —气体流速 (cm/s)； a —单位体积的膜表面积 (cm^2/cm^3)； P^0 —被吸收气体组份初始分压力 (Pa)； P^t —运行 t 时间被吸收气体组份的分压力 (Pa)。

4 结果与讨论

4.1 NH_3 的分离

4.1.1 动力学曲线

公式(1)经数学整理可得到下述形式：

$$\ln \frac{P^0}{P^t} = \frac{Q_G \cdot t}{V_G} \left(1 - e^{-\frac{aLK_G}{u_G}} \right) \quad (2)$$

若实验装置和工艺条件确定后， Q_G 、 V_G 、 u_G 、 a 、 L 、 K_G 为常数，式(2)可简化为：

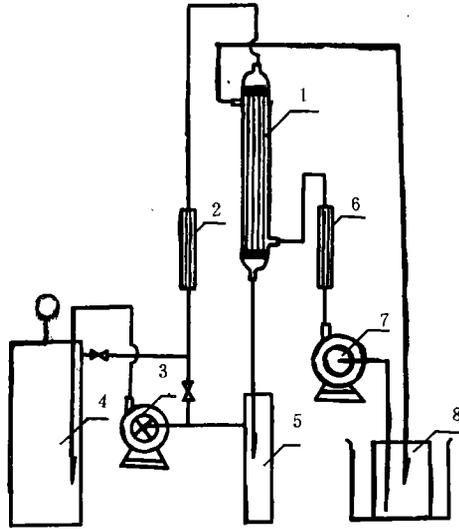


图 2 气体吸收膜过程工艺流程示意图

- 1. 膜组件 2. 气体流量计 3. 输气泵
- 4. 气柜 5. 缓冲瓶 6. 液体流量计
- 7. 输液泵 8. H_2SO_4 溶液储瓶

$$\ln \frac{P^0}{P^t} = mt \quad (3)$$

m 为常数. 简化式(3)表明, $\ln \frac{P^0}{P^t}$ 与 t 呈线性关系并通过原点, 以 H_2SO_4 溶液为吸收液的实验结果证实了氨的分离为一级动力学过程, 实验结果绘于图 3.

图 4 是以 H_2O 作为吸收液分离氨的动力学曲线, 表明氨的分离不是一级动力学过程. 其原因是, 水吸收氨是根据氨在水中有较大溶解度的物理性质, 当运行时间增加, 水中溶解的氨也增加, 氨水水面上氨的蒸气压也随之增加, 过程的驱动力减小.

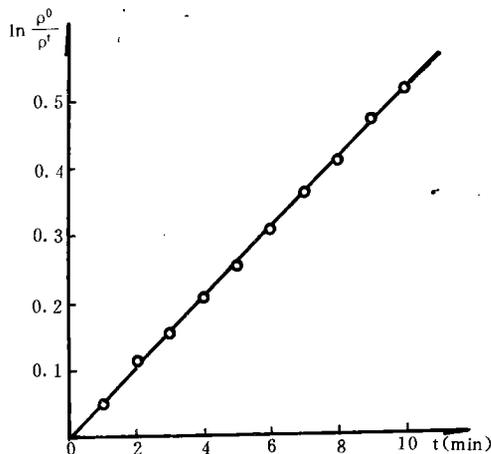


图 3 $\ln \frac{P^0}{P^t}$ 与 t 的关系

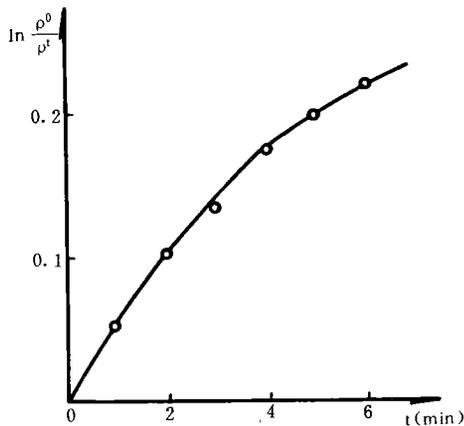


图 4 $\ln \frac{P^0}{P^t}$ 与 t 的关系

由上可知:

(1) 化学吸收法从混合气体分离氨是一级动力学过程. 因此可将混合气中氨分离到指定的水平, 直到氨含量接近零.

(2) 物理吸收法从混合气中分离氨不是一级动力学过程.

4.1.2 重现性

七次实验, 重现性较好, 实验结果见表 1.

表 1 重现性实验

t (min)	$\ln \frac{P^0}{P^t}$						
	1	2	3	4	5	6	7
1	0.057	0.055	0.051	0.066	0.054	0.057	0.058
2	0.111	0.111	0.108	0.107	0.104	0.100	0.103
3	0.164	0.145	0.159	0.143	0.155	0.158	0.158
4	0.215	0.205	0.208	0.202	0.205	0.209	0.207

4.2 吸收液对 NH_3 分离的影响

为观察吸收液对 NH_3 分离过程的影响, 本节实验采用外压式, 使用 NH_3 纯组份气体.

4.2.1 吸收液种类

本实验选用 H_2SO_4 、 H_3PO_4 两种溶液作为吸收液,图 5 的实验结果表明, H_2SO_4 溶液对 NH_3 的分离速度大于 H_3PO_4 溶液.

4.2.2 H_2SO_4 和 $(NH_4)_2SO_4$ 浓度

开始运行时, H_2SO_4 浓度较大, $(NH_4)_2SO_4$ 浓度为零,随着运行时间的增加, H_2SO_4 被消耗,其浓度逐渐减小,而产物 $(NH_4)_2SO_4$ 浓度逐渐增加, H_2SO_4 、 $(NH_4)_2SO_4$ 浓度对 NH_3 的分离是否有影响是人们关心的问题,实验结果表明,它们对 NH_3 的分离均无明显影响(表 2—3).

4.2.3 H_2SO_4 溶液流速

H_2SO_4 溶液流速增大,膜与 H_2SO_4 溶液的界面层厚度变小,浓度梯度增大, NH_3 的分离速度增大,实验结果见表 4.

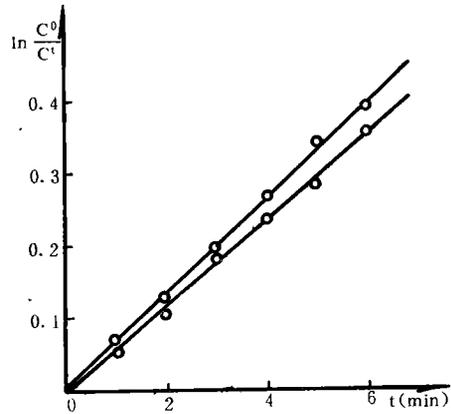


图 5 $\ln \frac{C^0}{C^t}$ 与 t 的关系

表 2 H_2SO_4 浓度对 $\ln \frac{C^0}{C^t}$ 影响

H_2SO_4 浓度	0.5N	1.2N	1.8N	2.8N	3.9N
$\ln \frac{C^0}{C^t}$	0.101	0.124	0.123	0.093	0.113

表 3 $(NH_4)_2SO_4$ 浓度对 $\ln \frac{C^0}{C^t}$ 的影响

$(NH_4)_2SO_4$ 浓度	0	0.5M	1.0M	1.5M	2.0M
$\ln \frac{C^0}{C^t}$	0.124	0.121	0.107	0.110	0.122

表 4 H_2SO_4 溶液流速对 $\ln \frac{C^0}{C^t}$ 的影响

u (cm/s)	9.75	12.18	16.48	21.56	31.07
$\ln \frac{C^0}{C^t}$	0.124	0.128	0.135	0.152	0.196

4.3 膜的传质阻力

图 1 所示的传质过程可知,过程的总传质阻力来自气体侧、溶液侧和膜本身:

$$\frac{1}{K_0} = \frac{1}{K_g} + \frac{1}{K_m} + \frac{H}{K_a} \quad (4)$$

其中, K_0 —过程的总传质系数(cm/s); K_g —气体侧的传质系数(cm/s); K_m —气体通过膜的传质系数(cm/s); K_a —吸收液侧的传质系数(cm/s); H —亨利常数.

气体的扩散是很快的, 气体侧的传质阻力与总传质阻力相比是很小的, 可忽略不计, 公式(4)可简化为下式:

$$\frac{1}{K_0} = \frac{1}{K_m} - \frac{H}{K_a} \quad (5)$$

吸收液与欲分离的气体组份的反应通常是快速的、不可逆的, 吸收液侧的传质阻力较小(但不能忽略), 因此过程的总传质阻力主要来自膜本身的传质阻力. 文献[1]报道了聚丙烯膜吸收氨过程中, 膜的传质阻力在总传质阻力中约占 85%.

由于膜在 NH_3 分离过程中起着控制作用, 这就不难理解 H_2SO_4 浓度、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度对 NH_3 分离没有明显影响的原因.

聚丙烯膜从稀氨水以铵盐的形式回收氨的过程中, 总传质阻力主要来自稀氨水侧, 其次来自膜本身^[2]:

$$\frac{1}{K_0} = \frac{1}{K_f} + \frac{1}{K_m} \quad (6)$$

K_f —原料液侧传质系数(cm/s).

实验结果表明, 膜传质阻力在总传质阻力中占 25—30%, 而稀氨水侧的传质阻力却占 70%以上. 因此聚丙烯中空纤维膜从混合气中分离氨的传质速度要比从稀氨水中分离氨大得多.

传统的填料塔操作是气、液两相直接接触, 传质阻力较小. 与填料塔相比, 该过程气、液两相以膜为界, 引入了膜传质阻力.

4.4 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的制备

从膜组件制取的饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液, 经蒸发浓缩、冷却结晶、分离、干燥等操作, 可制备 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 固体. 经十次实验, 硫酸的平均利用率为 99.38%, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的生产能力为 $147.7 \text{ Kg/m}^2 \cdot \text{d}$. 实验结果列于表 5.

表 5 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的制备

序号	H_2SO_4			$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 理论重量 (g)	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 生成重量 (g)	H_2SO_4 的利用率 (%)
	浓度 (N)	体积 (ml)	重量 (g)			
1	8.9935	200	88.1363	118.6	116.1	97.89
2					119.4	100.67
3					117.6	99.16
4					115.8	97.16
5					119.4	100.67
6					118.8	100.17
7					117.9	99.41
8					117.1	98.74
9					119.2	100.51
10					117.2	98.82
平均					—	99.38

4.4.1 产品纯度

膜不具有选择性,混合气体的选择性分离主要取决于吸收液.在本实验中, N_2 在水中的溶解度很小,且不与 H_2SO_4 发生反应,它们不会通过膜进入吸收液,所以不会影响 $(NH_4)_2SO_4$ 纯度.

4.4.2 生产能力

制备 $(NH_4)_2SO_4$ 的操作时间平均为40分钟,由此可计算出每天每平方米膜面积 $(NH_4)_2SO_4$ 的生产能力为147.7Kg.

结 论

5.1 聚丙烯中空纤维从 N_2 、 NH_3 混合气中分离氨为一级动力学过程, H_2SO_4 、 $(NH_4)_2SO_4$ 浓度对氨的分离没有明显影响,经 $(NH_4)_2SO_4$ 的十次制备实验, H_2SO_4 平均利用率为99%以上, $(NH_4)_2SO_4$ 的生产能力为 $147.7Kg/m^2 \cdot d$,工艺是可行的.

5.2 本过程与聚丙烯中空纤维膜从稀氨水分离氨过程相比,具有较大的传质速度;本过程气、液两相以膜为界,各行其路,操作方便,气、液两相可各自以任意流速运行,甚至相差两个数量级都能正常运行,消除了填料塔的“液泛”、“沟流”等现象,但与填料塔相比,其缺点是引入了膜传质的阻力.

参 考 文 献

- [1] Zhang Qi and E. L. Cussler, *Journal of Membrane Science*, 1985, 23:321-345
[2] Yu Boshan, Zhang Qi, Bai Jinhua and Yao Zhanli, *Water Treatment* 1991, 6(3):367-377

Study on Separating Ammonia From Mixed Gas By Polypropylene Hollow Fiber Membrane

Yu Boshan and Wang Guolian

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008)

ABSTRACT

In this paper, the mass transfer process for separating ammonia from $N_2 \cdot NH_3$ in mixed gas was studied with polypropylene hollow fiber membrane using H_2SO_4 as absorbent solution. The separation of ammonia is the first order kinetic process and the effect of concentration of H_2SO_4 , and $(NH_4)_2SO_4$ on Separating ammonia is unremarkable in this process. The experimental results indicated that the utilization rate of H_2SO_4 is more than 99% and every square meter of the hollow fiber has a capacity of producing 147.7Kg of $(NH_4)_2SO_4$ per day.

Keywords Hollow fiber membrane, Polypropylene, Separating ammonia