

膜信息荟萃

COLLECTION OF MEMBRANE INFORMATION

第六集

《膜技术的开发与应用汇编》



中国科学院膜技术应用推广中心技术情报部

大连

1994. 1

膜信息荟萃

第 六 集

《膜技术的开发与应用汇编》

中 国 科 学 院

膜技术应用推广中心技术情报部

大 连 1994.1

编者的话

本集《膜技术的开发与应用汇编》共分六部分,概括地介绍了近年来膜材料及膜技术在石油和化工、天然气净化、水质净化、空气净化和生物与医药等方面的开发与应用情况。在选编过程中,还编入了少量与分离和净化相关的其他技术信息,以便读者在看到膜技术发展的同时,也能够借鉴其他技术的进步。

由于时间所限,有许多内容尚未编进来,分类也欠合理,因此缺点和错误在所难免,敬希读者批评指正。

技术情报部

1994年1月

责任编辑:王从厚

助理:刘迪

目 录

一、新型膜材料集锦	(1)
有机无机复合多层膜的开发	(2)
在多孔玻璃中嵌入化合物的溶胶—凝胶法	(2)
新型氢分离合金膜	(3)
超级过滤膜	(4)
开发高吸油树脂的新用途	(4)
聚酰亚胺膜在气体分离方面的应用	(5)
生产氮用的聚酰亚胺膜	(9)
加热膜法提高分离效率	(9)
二、在石油和化工中的应用	(12)
利用薄膜技术回收气流中的液烃	
——在美考察 GRACE 膜系统公司专述	(13)
日本与中东共同开发膜分离精制技术	(20)
膜分离技术用于氨合成回路氨分离	(21)
分离氨的小型膜分离装置	(22)
新型 PSA 制氮装置投入运行	(23)
制取氢气新技术	(23)
高效低成本制氢新方法	(24)
日本研制成新的高效制氢催化剂	(25)
串联膜法提氢技术	(25)
炼厂用氢生产趋向	(26)

从催化干气中回收氢的膜分离技术通过鉴定 ...	(26)
利用大分子膜有效地分离 CO_2	(27)
Sulfa Treat 法脱除 H_2S 和 RSH	(28)
结构紧凑的 SO_2 隔膜吸收器	(28)
不用化学药品处理污水的微过滤法	(29)
廉价的废水脱酚新方法	(30)
用疏水催化剂脱除废水中挥发性有机物	(30)
杂化膜系统解决了分离难题	(31)
获奖的废物回收新技术	(32)
液膜结晶技术分离高纯对二氯苯	(32)
聚氯乙烯螯合微孔分离膜	(33)
专用聚乙烯分离膜	(34)
正电荷型超过滤分离膜	(35)
 三、在天然气净化中的应用	 (36)
膜分离技术在天然气净化中的应用现状	(37)
天然气中酸性气体脱除的新方法—膜分离法 ...	(46)
从天然气中脱除酸性气体的膜工艺	
I. 工艺配置及操作条件的最佳化	(54)
II. 操作条件、经济学参数及对膜性能的影响 ...	(54)
拓宽天然气脱硫工艺的适用性	(55)
用 CA 膜脱除天然气中酸性气体的研究	(59)
富氧克劳斯工艺模型计算结果及其应用	(67)
H_2S 、 CO_2 在环丁砜—甲基二乙醇胺水溶液中	
溶解度特性	(78)
H_2S 选择性催化氧化技术进展	(79)

用复合吸收剂同时脱除天然气中的硫化氢和水	(81)
国内简讯	(83)
四川东部发现天然气构造	(83)
川东地区已建成我国最大的天然气田	(83)
南海气田的开发和利用	(83)
渤海西部发现高产油气构造	(84)
贵州赤水钻出高产天然气井	(84)
我国天然气制乙炔的国产化装置一次试车成功	(84)
四、在水质净化方面的应用	(86)
反渗透膜及膜分离装置	(87)
膜吸附法净化废水	(88)
采用超细纤维的水净化装置	(88)
新型净水材料—PFS 的快速生产方法	(89)
电子水垢清除仪	(90)
可净化污水的辣木	(91)
国产卷式中空纤维式 RO 和 UF 膜组件的生产 和应用	(91)
五、在空气净化方面的应用	(101)
空气净化器的开发与市场	(102)
大楼病与通风	(103)
空气净化除菌超滤膜	(105)
新型室内空气净化剂—二氧化氯	(106)

六、在生物与医药等方面的应用 (110)

在牵伸板上合成高性能仿真膜 (111)

血液净化用高分子膜 (111)

艾滋病病毒的过滤 (113)

有助于药物释放的微孔纤维 (115)

水生贝壳类动物可抑制水果的腐烂 (116)

可调控便携导管式制氧器 (117)

尿素增效护氮剂 (118)

一. 新型膜材料集锦

有机无机复合多层膜的开发

在多孔玻璃中嵌入化合物的溶胶--凝胶法

新型氢分离合金膜

超级过滤膜

开发高吸油树脂的新用途

聚酰亚胺膜在气体分离方面的应用

生产氮用的聚酰亚胺膜

加热膜法提高分离效率

有机无机复合多层膜的开发

钟渊化学工业公司开发了一种光电材料用的多功能有机无机复合多层膜，它是由光照射时可生成电子和空穴的有机物和只能通过电子的无机物组合而成，并交互重叠而制成厚度为数nm级的薄膜。

这项开发研究是受科学技术厅的委托，课题名称为“无机复合物和有机化合物智能化材料的基础研究”。该多层膜采用酞菁铜（有机物）与氧化钛（无机物）组合，用多离子束射线（ICB）喷镀而得。这种复合多层膜不仅是一种光电材料，而且具有特殊功能，当接受光照时，酞菁铜膜上可形成电子和空穴，而在膜的界面上只有电子能移到氧化钛一侧，由此可成功地看到在界面上分离两种电荷的现象。

以往大都局限在有机物或无机物的各自范围内进行开发，而这种有机无机复合材料却打破了这个界限，由此可能发展成新型的基本材料。

育辰 摘译自《化学工业日报》（日）

1992-09-21

在多孔玻璃中嵌入化合物的溶胶—凝胶法

以色列的Hebrew大学在多孔玻璃中嵌入化合物的研究已达到商业化的阶段。这一技术可应用于分析传感器和催化剂载体等领域。

溶胶—凝胶玻璃是通过硅、铝、钛或其他元素的醇盐水解和缩聚形成的。随聚合继续进行，单体溶液稠化，变成凝胶，凝胶干燥时慢慢收缩，变成硬质无定形物质。

该大学已在世界范围申请此技术的专利，专利申请的范围很宽包括约100个专利申请要点。这些专利要点一般都涉及有机化合物

酶在溶胶—凝胶玻璃内包封,同时保留化合物的化学活性。

用溶胶—凝胶法制造的陶瓷型玻璃是多孔高表面积玻璃,可在室温下制造,在模制时可嵌入化合物,使用时,此玻璃可让外面的物质(如待分析的物质)通过。

这种包封法可延长用作各种生物化学过程中的催化剂和通常不稳定并对热敏感的酶的生命。不同的化合物固定在溶胶—凝胶玻璃中,可形成性能优良的传感器,能用来检定物质中的特定成份。它们特别适用于检测空气和水的污染物质与用于医疗的用途。

其他的应用领域包括光学和电子光学,已研制成光致变色玻璃,试制滤光用新型玻璃,利用金属离子指示剂和pH指示剂,可能进行微量元素光度分析,此外,溶胶—凝胶玻璃可在陶瓷和金属表面上加工成膜状涂层,因此还可能开拓其他用途。

目前,该大学的Yissum 研究开发公司正在征求以下三种用途的溶胶—凝胶玻璃的技术引进方:(1)用于环保等方面的化学传感玻璃;(2)用作生物传感器或生物技术的酶活性玻璃;(3)内包封催化剂的载体用玻璃。

摘译自 《C & EN》,1992-07-20,22

新型氢分离合金膜

日本科技厅金属材料技术研究所开发了一种能得到7N的超高纯氢的新型氢分离合金膜。超高纯氢主要用于半导体和光纤生产过程中的加热和还原,其需要量正在迅速增长。目前,分离用的金属膜采用钼系合金,但它在300℃以下,氢透过率不充分,钒分离氢的效果优异,即使在300℃以下,也具有高的氢透过率,但由于透过氢时会变脆

或表面形成皮膜,所以难达到实用化。新开发的膜通过在钒中添加10-30%的镍、钴和钼等,不仅可大幅度改善氢脆性,并且对通过在钒合金的表面电镀钼,还可防止因表面形成皮膜而使氢透过率降低。

张应焯 摘译自《化学と工业》,1991,44(1),105

超 级 过 滤 膜

日本富士写真胶片公司开发出一种超级过滤膜,其过滤净化率达到100亿分之一,即每过滤100亿个微生物或微颗粒,“漏网者”不超过1个。

这种超级过滤膜用工程塑料聚砜膜制成,其内部结构包括3层,各层精细微孔的孔径不一,第一层孔径为数微米,第二层孔径仅0.2-0.45微米,第三层孔径比第一层大一些。液体逐层过滤后,由于出口部分孔径较大,因此很少有杂质堵塞的情况发生。

过滤膜是利用内部和外部的压力差来去除杂物的,在过滤过程中,因杂质逐渐堆积,液体渗透性能减弱,这时就须将电压稍微提高一些。(林平)

开发高吸油树脂的新用途

日本触媒公司开始开发高吸油树脂“オレオソープ”的新用途。除主要用作废油处理外,将发展作为功能材料,计划4年后1000吨/年的装置全负荷开车。

オレオソープ是自膨润型高吸油性树脂,日本触媒1992年4月在姬路厂的1万吨/年生产装置上正式投产。产品主要用于吸附水中的油,吸附泄漏的油和废油,据称需要量在逐渐扩大。今后还将开发的用途有:消臭基材,农药、引诱剂,忌避剂基材等各种缓释基材和油性改性剂、表面活性剂等各种添加剂。

现有的オレオソープ有80%作废油处理用,今后还将开发为功能材料,到1996年装置将全负荷生产。

京译自《化学工业日报》(日),1992,10,9

聚酰亚胺膜在气体分离方面的应用

一. 聚酰亚胺气体分离膜的种类

聚酰亚胺的气体分离膜具有渗透性高,抗化学药剂和耐高温等优点。

表1 聚酰亚胺分离膜的种类

用 途	聚合物类型	中空纤维状	使用范围 温度(°C)	压 力 kg/cm ² G
H ₂ , He, H ₂ O	A(分离程度高)	膜薄, 直径中等	150	50
H ₂ , He, CO ₂	B(渗透速度快)	”	150	50
H ₂ O		膜厚, 直径小	120	150
H ₂ O(除湿)	B(渗透速度快)	膜薄, 直径大	120	20
H ₂ O(有机蒸汽 脱水)	C(重视抗化学药 剂性)	”	150	10

二. 聚酰亚胺气体分离膜的应用

1. 氢的分离

石油精制工业中,已建成了从催化重整废气回收氢的装置,回收能力为7500Nm³/h,配有两套膜分离器,分离压力为20kg/cm²,回收氢的浓度达73.1vol%(目前可根据用户需要,达到更高的纯度)。

在化工及其它部门,可利用膜分离或精制氢,如从煤部分氧化法合成气浓缩CO,CO浓度可达90vol%以上,同时可回收85.2vol%H₂(表2)。又如可调整甲醇分解制合成气的CO/H₂比(达到1.0)(表3)。再如利用三级膜分离器,在不用压缩机的情况下,从氨合成原料的氢气中制得高纯氢,以干基计,氢纯度可达5个9以上。这种高纯氢可用于氢的精制过程。

表2 浓缩一氧化碳实例

流体名称	原料气	膜渗透气体(富含H ₂)	非渗透气体(富含CO)
流量(V)	100	55.1	44.9
压力(kg/cm ² G)	20	0.1	19
组成(V%)			
H ₂	49.4	85.2	5.4
CO	48.5	13.5	91.4
其它	2.1	1.3	0.2

表3 将CO/H₂比调整至1.0的实例

流体名称	原料气	膜渗透气体(富含H ₂)	非渗透气体 (调整CO/H ₂ 比率)
流量(V)	100	55	45
压力(kg/cm ² G)	8	1	7
组成(V%)			
H ₂	64.9	88.8	45.4
CO	26.5	3.4	45.4
CO ₂	4.2	2.8	5.3
甲醇,醚等	4.4	5.0	3.9

2. 氮的分离

同氢一样,氮对聚酰亚胺膜具有非常容易渗透的性质,所以分离和浓缩天然气中的氮以及精制混在空气的氮都可利用这种膜.采用二级膜分离器,可将氮从5.9vol%浓缩至92vol%;氮回收率计达95%.精制混入空气中的氮的实例示于表4.

表4 氮的精制实例

流体名称	原料气	膜渗透气体(富含氮)	非渗透气体(富含空气)
流量(Nm ³ /H)	70	88.85	3.15
压力(kg/cm ² G)	30	0.1	28
He回收率(%)	—	95.7	—
组成(V%,干基)			
He	95	99.26	4.4
N ₂	3.95	0.28	81.8
O ₂	1.05	0.45	13.9

3. 二氧化碳气体的分离

分离膜在二氧化碳分离方面的利用主要是从原油第三次回收中产生的井口气的回收和再利用二氧化碳;从天然气及沼气中除去二氧化碳,从沼气中除去二氧化碳气,制取民利煤气的实例见表5.

表5 由沼气分离二氧化碳的实例

流体名称	原料气	膜渗透气体(富含CO ₂)	非渗透气体(富含CH ₄)
流量(V)	100	45.1	54.9
压力(kg/cm ² G)	28	0.1	27
组成(V%)			
CH ₄	54.9	22.8	93.8
CO ₂	40.9	73.8	1.0
其它	4.2	3.4	5.2

4. 压缩空气的除湿和干燥

宇部兴产开发了小容量的压缩空气除湿装置并于1988年4月上市.膜组件可在不足10kg/cm²G的压力下使用,为塑料容器.作为市售

品,主要有组件单元,膜干燥机(装有小型组件的组合装置),只要供给加压空气,就可获得干燥空气),以及干燥装置系统(配有压缩机的系统)三种。

使用膜的压缩空气除湿装置的概要如下:

特点:不需要维护保养,没有粉尘,烟雾,噪音和振动。

规格:使用压力,2-9kg/cm²G

除湿干燥能力,从数标准升/分 到数百标准升/分。

干燥程度,大气压露点0-40℃,也可任意调节。

用途:用于精密仪器,医疗仪器,仪表和测量仪器的除湿干燥。

5. 有机蒸汽的脱水

宇部兴产公司在实验工厂中利用聚酰亚胺膜进行醇类脱水的实例示于表6。

表6 在实验工厂中进行的醇类脱水

例1 乙醇的脱水(操作温度120℃)

流体名称	供给气体	渗透气体(富H ₂ O)	非渗透气体(富含EtOH)
压力(kg/cm ² G)	2.0	71 torr	2.0
流量(kg/h)	48.11	12.07	36.04
组成(wt%)			
EtOH	80.20	23.71	99.11
H ₂ O	19.80	76.29	0.89
EtOH回收率(%)	—	—	92.6

例2 异丙醇的脱水(操作温度120℃)

流体名称	供给气体	渗透气体(富H ₂ O)	非渗透气体(富IPH)
压力(kg/cm ² G)	2.0	58 torr	2.0
流量(kg/h)	39.88	5.35	34.53
组成(wt%)			
IPAH	86.35	2.95	99.26
H ₂ O	13.65	97.05	0.74
IPA 回收率(%)	—	—	99.5

随着聚合物工艺的进步,近几年已完成了大量的分离膜研究工作,目前的开发是针对提高分离膜的性能和扩大膜的利用领域而开展的.气体分离膜实用化的时间不长,且市场还有限,但今后将会继续推广应用,可以期待聚酰亚胺膜会发挥其应有的作用.

摘自 何德芬 译《化学经济》(日),35(7),20-25(1988)

生产氮用的聚酰亚胺膜

宇部兴产公司不久将销售一种装有自己开发的聚酰亚胺基中空纤维膜的生产氮气装置.这种新型装置所要的维修成本,比含有活性炭的吸收型装置低些,且生产过程既无尘土又无噪音.

该装置通过压缩机将空气压缩后,经聚酰亚胺膜分离出氮气.由此得到的氮,纯度高达95-99%.

该公司计划将这种新产品提供给食品机械的制造商,并将它出口到亚洲国家.它的预定计划是向日本三家公司——日本最大的氧气生产厂—提供有关膜的元件,并实现几年以后达到10亿日元(8.3百万美元)的联合销售目标.

译自《Japan Chemical Week》,33(1996),1992.10.15

加热膜法提高分离效率

膜全蒸发过程目前获得补充能力.用电加热的膜表面有可能更

好地控制温度梯度。德国 GKSS 研究中心的研究化学家卡尔·W. 博德克在美国化学会旧金山全国大会的工业和工程化学分部会议上介绍了一项独特的加热膜分离法。

高沸点有机溶质被从稀释的含水溶液中选择性地脱除，并由此通过弹性体（疏水性）聚合物膜的全蒸发进行富集。这些具有高活性系数化合物的选择性由聚合物中有机物的优选吸着表现在膜中，这便助长了膜的溶胀。

博德克考虑的有机溶质为（苯）酚和 4-羟基癸酸内酯。膜是嵌段-弹性体聚醚酰胺嵌段共聚物（PEBA）。聚醚酰胺嵌段共聚物膜对有机溶质的渗透性是高度敏感于障壁厚度，但对水的渗透性则随着厚度的增加而明显地下降，这提示了厚膜将增加选择性，并在苯酚/水分离中得到证明，如对于聚醚酰胺膜厚度在 $50-100\ \mu\text{m}$ 之间来说，（苯）酚富集因子增加 100 倍。

提高有机物浓度导致膜溶胀增加，并引起膜的失稳。这可以通过在厚聚合物膜渗透侧近旁安装一种织物而予以弥补。合适的织物包括合成布（聚酯类和聚酰胺类）、玻璃纤维垫和金属丝网。如果使用金属丝网，则存在用电加热丝网的附加可能性。

这样的一种全蒸发装置是用加热的不锈钢丝而制成，丝的直径为 $50\ \mu\text{m}$ ，散开面积占 71%。所用的膜是一种具有等量厚度为 $112\ \mu\text{m}$ 的不对称流延聚醚酰胺嵌段共聚物材料，上述厚度是通过对所用聚合物加以增强而获得的。整机是恒温的，且动力是直流发电机供应的，提供的功率密度为 $0-0.5\ \text{W}/\text{cm}^2$ 膜面积。

大体上，渗透速率随着热的供应而增加，但高沸点有机物的渗透速率增加更快，从而提供了较大的分离作用。对于用加热增加分离作用也有一个限度。

在惯用的全蒸发室内，进料是唯一的热载体，由此决定起始温度和补偿热损失（由渗透物蒸发而引起的）。在水/（苯）酚分离场合下，