

技术进展

大规模膜法空气分离技术应用进展

黄美荣 李新贵 董志清

(同济大学材料科学与工程学院混凝土材料研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要:富氧空气、氧气、氮气以及其他一些空气分离产品应用领域的增加,极大地推动了空气分离新技术的大规模发展。膜法空气分离以其节能、便利、安全等优异特性在空气分离产品的工业生产中展现出了极大的发展潜力。综述了现有膜材料的氧氮分离性能、制氧装置和制氮装置的研究开发及其在柴油发动机富氧燃烧等方面的应用研究,分析了膜法空气分离大规模商业化必须克服的技术障碍,从新型高性能膜材料的合成与制备方面提出了实现大规模膜法空气分离应用应采取的措施。

关键词:膜法空气分离;气体分离膜;应用

中图分类号:TQ028.8;TQ028.1

文献标识码:A

Application of large-scale air separation by membranes

HUANG Mei-rong, LI Xin-gui, DONG Zhi-qing

(State Key Laboratory of Concrete Materials Research, College of Materials Science & Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The increments in application field of oxygen-enriched air, oxygen, nitrogen and other air-separation products have significantly pushed toward the development of air separation technology on large scale. Membrane-based air separation shows a huge development potential because of many features, such as low energy consumption, facility, safety and so on. Separation performance of the available materials for oxygen enrichment, research and development of oxygen and nitrogen generator, and their application in oxygen-enriched combustion air for diesel engines are summarized. Technical hurdles that must be overcome before successful commercialization are analyzed. Measures that must be taken are put forward for the application of large-scale membrane-based air separation technology from the viewpoint of synthesis and formations of new high performance membrane materials.

Key words: membrane-based air separation; gas-separation membrane; application

随着氧气、氮气和其他一些空气分离产品应用的增加,大规模空气分离技术得到了迅速发展。目前已形成了基于低温冷冻精馏分离技术的大规模的空气分离工厂,并通过输送管道提供给用户^[1]。其氧气单管生产能力已达到 3 000 ~ 4 000 t/d 的规模,还常常伴有副产品氮气和氩气。该技术因可在大型或特大型空分装置中进行且氧气产品纯度可高达 99.999% (体积分数,下同),因而具有成本低、纯度高的优势。相对而言,变压吸附是一种现代化的分离技术,由变压吸附法空气分离装置生产的氮气产量已达 20 ~ 6 000 m³/h (标准状态,下同);它也以产品纯度高、产气量大而占据优势。膜法空气分离是

最近几年来发展起来的空气分离技术,目前在产品纯度和产气量上不如上述两种技术,如新近商业化的膜法氧氮分离器 Prism[®],其产氮量为 0.26 ~ 5 000 m³/h,氮气纯度为 99.9%,富氧纯度为 30% ~ 42%。然而,膜法空气分离却以节能、快捷、安全、便利等优势而蕴藏着巨大的发展潜力^[2,3]。如何抓住这一发展契机,在加强自身优势、克服自身不足的同时,推动大规模膜法空气分离的进程,值得每位膜科学工作者深思^[2]。笔者根据近年来膜法空气分离领域的研究与开发现状,列举了现有富氧膜材料的性能,总结了目前的膜法空气分离研究应用现状及面临的问题,阐明了实现大规模膜法空气分离应采取的措施,

收稿日期:2002-05-31

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20174028)

作者简介:黄美荣,女,1963年生,硕士,副教授,从事气体分离功能高分子膜研究。

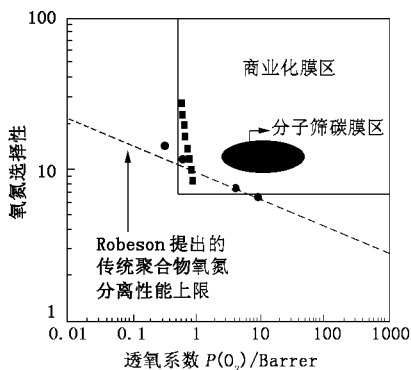
以期推动膜法空气分离的大规模应用。

1 现有的空气分离膜材料

在膜法空气分离中,首先遇到的问题就是膜材料的选择。实际分离过程中,膜的选择是非常复杂的。除了分离效率、生产效率这两个基本指标外,其他性能如成膜性、耐久性、稳定性、操作条件下的机械完整性、经济成本等都必须考虑,这些性能需要综合权衡考虑。分离操作越有效,达到给定的分离要求的推动力(压力差)越低,那么整个膜系统的操作费用就越低。另一方面,透过速率越大,所需膜的表面积就越小,于是膜系统的投资花费就越少。到目前为止,人们选择了许多材料,研究了它们的空气分离性能,现详述如下。

1.1 聚合物膜

大多数传统聚合物都具有一定的富氧性能,表1列举了一些氧氮分离系数大于2.5、透氧系数 $P(O_2) > 1.0$ Barrer 的聚合物膜材料^[4~6](1 Barrer 是指每秒钟每厘米汞柱压力差下每平方厘米膜面积中透过1厘米厚的膜的气体在标准状态下的毫升数的十亿分之一, $1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$, 其中 $1 \text{ cmHg} = 1333 \text{ Pa}$)。将它们用于空气分离操作,均获得了较好的分离效果。当然,这些膜材料未能超过 Robeson 提出的富氧膜材料的性能上限^[7],见图1。



• 为4,4'-(六氟异丙基)苯二甲酸酐(6FDA)/均苯四胺(TAB)聚吡咯膜或摩尔比为90/10、75/25、50/50的[均苯四甲酸酐(PMDA)/6FDA]/TAB共聚吡咯膜;■为体积分数为10%~90%的沸石4A与Matrimid®聚合物基体形成的混合基质膜

图1 膜法空气分离的上限及一些膜材料的氧氮分离性能范围

1.2 载体促进输送膜

促进传递膜除了简单的渗透物溶解与扩散之外,还会发生一个可逆的络合反应:在膜的上游侧络合,沿着它自身的浓度梯度下降的方向扩散,再在

表1 一些聚合物膜氧氮分离性能^[4~6]

聚合物	$P(O_2)/$ Barrer	氧氮分离 系数
聚二(三甲硅基)富马酸酯	8000	2.8
聚特丁基三甲硅基富马酸酯	2300	3.8
聚苯基二甲基乙烯基硅烷	7400	4.4
聚乙烯基三甲硅烷	300	4.0
聚甲基苯基硅氧烷	30	3.1
氟化聚三甲硅基丙炔	1963	4.75
聚特丁基乙炔	300	3.0
聚4-甲基戊烯-1	32.3	4.0
聚丁二烯	19	3.0
聚2,6-二甲基对苯醌	17	4.8
纤维素三硝酸酯	1.0	5.2
乙基纤维素	15	3.43
聚苯乙烯	2.63	6.28
低密度聚乙烯	2.93	3.02
聚碳酸酯	1.48	5.3
四溴聚碳酸酯	1.4	7.5
四甲基聚碳酸酯	5.6	5.1
四溴六氟聚碳酸酯	9.7	5.4
聚砒	1.3	6.7
二甲基硅氧烷接枝乙基纤维素共聚物		
接枝率为65%(质量分数)时	188	2.95
接枝率为40%(质量分数)时	44	3.93
聚2,6-二甲基对苯醌接枝二甲基硅氧烷共聚物	46	4.1
聚4-甲基戊烯-1接枝4-乙烯基吡啶共聚物	26.4~35.6	7.5~11.1
4-乙烯基吡啶等离子体喷涂硅氧烷	115	4.9
4-乙烯基吡啶等离子体喷涂天然橡胶	13.6	5.8
4-甲基苯乙烯/1,2-二甲基硅烷共聚物	1.2	14.4
4-乙烯基吡啶/聚三甲硅基丙炔	12.2	8.5
聚酯碳酸酯	1.4	8.0
羟基苯乙烯-二甲基硅氧烷-砒三嵌段共聚物	440	2.68

下游侧解络合,从而实现混合物的分离。现有的载体促进输送膜主要有钴络合物膜、硝酸盐的熔盐膜以及氧载体接枝乙烯基类高聚物膜。这类膜的高选择性来自其中的高效氧载体,它具有极高的输送氧气的的能力。表2列举了一些典型的载体促进输送膜的富氧性能^[8~11]。

表 2 一些典型的载体促进输送膜的富氧性能

膜材料	温度/ ℃	$P(O_2)/$ Barrer	氧氮分离 系数
PA66/Co(3-MeOsaltmen)/吡啶衍生物	-10	580	26.4
硝酸锂熔盐膜	502	7700	320
硝酸钠熔盐膜	525	1110	79

可见,它们的氧氮分离系数异常高,用它们几乎可以富集到纯氧。这类膜可以制造出多种形式:固定液膜、溶胀的聚合物膜或者含有反应功能团的固体聚合物。但这类膜的一个最主要的缺点就是膜的稳定性差,随着时间延长,膜会因为干化或失去载体而使性能大大劣化。另外,有些载体促进输送膜还必须在 400℃ 的高温形成熔盐膜后才有分离作用。这既加大了能耗投资,又增加了组件的制作难度和费用。因此,载体促进输送膜目前还未能大规模应用于空气分离。

若将氧载体通过简单的共混技术加入到普通聚合物中,材料的富氧性能也会提高。如在聚碳酸酯中加入 3% (质量分数) 的钴络合物氧载体 Co(SalPr),所得膜材料的氧氮分离系数将从 5 增加到 6.92,同时,透氧系数也从 1.50 增加到 1.65^[8]。添加剂使氧氮分离系数和透氧系数同时增加,这种情形是不多见的。

1.3 分子筛膜

相对于聚合物,分子筛是另一种材料。它们主要依靠分子尺寸差别来达到分离的目的。这类膜具有超细的微孔,这些孔小到足以排斥某些分子,而只让别的分子通过。在实验室范围内,这些膜表现出了极为吸引人的透过性能。例如分子筛碳膜就具有比高聚物膜高得多的空气分离性能,它能够落在商业化膜区域内^[2],见图 1。更为值得一提的是,这些

膜还是刚性膜,在恶劣的条件下如高温、高压、出现高吸收组分时不会丧失稳定性,而在同样的条件下,聚合物膜早就塑化了。现今分子筛膜能够制得的可用的最小有效厚度为 0.5 μm ,与聚合物膜实际厚度接近。但是,这类膜难以加工、易碎、制造费用高,因此除了特殊场合,目前在商业上的应用并不多见。

1.4 离子输送膜

这类膜是由离子输送物质构成,主要是固体氧化物或陶瓷膜^[2,12]。它们可以输送传导氧离子,有些离子输送膜还可以传导电子。

氧气在离子输送膜中的渗透过程包括 3 个传质过程:在两侧气膜界面处膜表面上的电化学反应和在膜本体内部发生的氧离子输送。这类膜主要组分是一种叫 perovskit 的氧化物,其通式是 ABO_3 ,其中 A 是带有 12 个配位数的较大的阳离子,B 是与氧离子配位的带有 6 个配位数的较小的阳离子。当上述离子处于混合价态的时候,若低价态的其他金属阳离子部分取代 A 的位置,则经常会形成氧空位。为保持电中性,B 离子的价态将发生改变,这样,在膜表面上通过电化学还原反应产生的氧离子将会迁移到膜本体内部的氧空位中,然后在膜的下游侧界面处通过氧化反应形成分子氧,从而完成了氧离子的输送过程。与聚合物膜相比,这类膜的选择性极高,流量也大,从空气中可获得高纯度的氧气。它还可以在高达 70℃ 的温度下工作。然而,如果大规模生产这种膜材料组件,还有一些技术上的问题需要解决,除了对导致膜破裂的温度变化比较敏感外,如何封闭端口也是一个棘手的问题^[2]。

2 膜法空气分离应用现状

在世界上大量生产的化工产品中, O_2 和 N_2 分别排在第 3 位和第 5 位,这两种气体主要都是从空

(上接第 9 页)

几个方面的原因:产品本身就具有低成本的竞争优势,价格比较便宜,这是客观方面的原因;一些出口企业由于急于成交,在对进口国市场行情和价格水平真正掌握时,报价较低;有的企业由于缺乏对进口国消费者要求的调查研究,不重视款式、包装等方面的改进和创新,好产品买不出好价;有时出口企业削价竞争,导致出口商品价格大幅下跌。例如,高锰酸钾对美国出口额仅 30 余万美元,所占比例也不大,由于价格过低,也遭指控。我国出口产品在适当增

加数量的基础上,应努力提高质量、增加花色品种、改进包装装潢,提高售后服务质量,根据市场情况及时调整价格。

我国对外国产品进行反倾销调查,说明我国正奋力保护本国的产业。为了有效地扼制外国化工产品在我国倾销,我国的企业要正确运用 WTO 的有关规则,善于识别外国产品的倾销行为以及由此而带来的产业伤害。产业界要同心协力,勇于申诉。认真研究和利用 WTO 保障措施的有关规定,维护我国石油和化工产业安全。■

气的低温精馏法来生产的。现在,氧气的市场主要是由蒸馏法(纯度 99.999%)和变压吸附法(纯度 95%)所占据^[2]。目前的膜法分离还不能制造出商业生产所需要的纯度,只是在低纯度的有限几个方面的应用还可以由聚合物膜来提供。将来如果能让膜的氧氮分离系数提高到 4~6,氧气的透过性能达到 250 Barrer,同时膜的生产费用和目前相近,那么氧氮分离膜还是很有吸引力的。

对于工业和商业应用中许多不需要超高纯度氧气的场合,膜法基本上是可以胜任的。实际上,膜法生产的富氧空气拥有许多用武之地。如富氧燃烧、富氧医疗、富氧保健、富氧养殖等都已展示了很好的应用前景。如富氧燃烧,尤其内燃机的富氧燃烧就显示出了诱人的应用前景。过去,为保证内燃机燃烧完全,提高动力性能,经常采用废气涡轮增压技术,涡轮 15 000 r/min 以上的高转速非常容易使设备产生故障,还存在额外的动力损耗。若采用富氧空气燃烧技术,由于氧气浓度升高,内燃机一方面可以提高燃料的燃烧效率,提高动力性能,另一方面可大大减少排气量,减少外流的热损失。更为值得一提的是,内燃机使用膜法富集氧气无需像一般锅炉的富氧燃烧那样需额外地提供膜两侧的压差,而只需利用内燃机中活塞自上止点向下运行时所产生的真空抽吸力就可以进行氧气的富集,无需增加任何加压或抽真空设备。

最近有人进行了膜法富氧空气用于火车头柴油发动机富氧燃烧的研究^[13],在给定的汽缸峰值压力下,将该发动机在不同氧含量富氧空气操作下的总输出功率、净输出功率与高冲击的涡轮发动机的总输出功率、净输出功率进行比较,发现在汽缸峰值压力增加 4%,吸入的富氧空气的氧含量为 28%时,发动机的净功率大约可增加 13%,燃料添加的时间可延缓 4 成。而在涡轮发动机中,同样的汽缸峰值压力增加值,仅仅能提高 4%。显然,这是由于富氧空气可以获得较大的燃烧焓,从而导致功率提高。这样,用空气分离膜富氧燃烧使发动机所提供的功率完全可以满足要求。同时,富氧空气燃烧伴随着较高的燃烧温度,减少了微粒和可见烟尘的释放,有利于环境保护。然而,此时的 NO 释放量也有所增加,当富氧空气的氧含量为 26%时,NO 的释放量增加 3 倍。因此,如果要通过膜法富氧空气燃烧来经济有效地提高火车头柴油发动机的性能,NO 气体的后处理以及热量的回收利用是必须考虑的。

氧氮分离装置也在不断的研究与开发中,有的

已经或即将步入商业化领域^[12,14]。比如由美国孟山都公司(Monsanto Co.)开发的使用硅橡胶复合膜的氧氮分离器 Prism[®],可从空气中同时分离出纯度为 99.9%的氮气和纯度为 30%~42%的富氧气体。目前,空气产品和化学品公司(Air Products and Chemicals Inc.)和 Ceramtec 公司正在开发一种商标为 SEOSTM 的氧气发生器,它是一种由电力驱动的小规模制氧装置,对氧氮分离而言,这在全球市场都将产生强大的冲击^[12]。

令人感兴趣的是,膜法分离制造高纯氧也显示了令人振奋的产业化前景。这得益于一种能够在高温下传导氧离子的离子输送膜,它由陶瓷材料制成。该操作需高温,在综合考虑能量循环利用后,这种离子输送膜用于从空气中分离出高纯氧具有很大的潜在优势。将其应用于高温合成氨的生产,它对于减少从原料气体到产品液体的生产工厂投资和氢气的回收分离都是很有潜力的。离子输送膜技术的成功应用将使大规模膜法化工分离获得大幅度的提高。当然,这需要长期的大量的努力,且有一定的风险,对离子输送膜材料的性能也提出了更高的要求。目前,空气产品和化学品公司联合美国能源部、Ceramtec 公司和其他一些合作伙伴正在一起致力于发展这一新技术,以促成其产业化。

3 膜法空气分离大规模应用面临的阻碍及挑战

目前膜法空气分离技术所面临的最大阻碍主要来自 3 个方面^[2]:①现有膜材料的性能指标——透氧系数和氧氮分离系数不能完美地匹配,即不能同时达到最高值。因此,在至少维持目前相同的生产率的同时,如何获得更高的选择分离性就成为膜法分离大规模应用的一个首要挑战。②膜性能的稳定性较差,尤其是一些性能优异的氧氮分离膜,寿命极短,且还需特殊保存护理。因此,在膜的使用、存放过程中如何保持膜性能稳定不变就成为第二个挑战。③现有高性能膜材料合成或制膜成本太高,如何降低经济成本使其有实力与其他分离技术抗衡就成为了第三个挑战。

实际上,上述诸因素是相辅相承的,经济成本和前二者密不可分。如果能廉价获得性能优异稳定的分离膜,则膜法分离就具有极大的竞争能力。因为膜法气体分离在低能耗、低投资、操作便利等方面是具有很大优势的。就目前情形而言,无机膜如沸石分子筛和碳材料或许具有较大的竞争实力,它可以

给出比传统的聚合物膜高 5~10 倍的选择透过性能,而且这类膜似乎更能耐受进料的不良影响,但目前还不太清楚这类无机膜是否真正具有大规模应用的价值。其最大的障碍在于陶瓷、玻璃、沸石以及其他无机膜单位膜面积上的加工费用要比聚合物膜法高出 1~3 个数量级。高的成本不适合于大宗品种,但对于某些高附加值的特殊分离、传感器等还是极为适合的。

4 实现大规模膜法空气分离技术的应用的措施

膜材料是膜组件的心脏部件,是决定膜性能优劣的关键因素。因此,要实现膜法空气分离产业化,首要采取的措施就是寻求高性能氧氮分离膜。这可以从以下几个方面入手。

4.1 合成新的膜材料

研制新型高效空气分离膜是实现膜法空气分离产业化的最根本措施。以往,新膜材料的研制主要是靠反复实验或直观感受来评估材料的性能。随着分子科学的发展,新型膜材料能通过气体在膜中的透过机理来设计合成,并能从一级分子结构预示膜材料的分离性能。

目前研究较多的是由 4,4'-(六氟异丙基)苯二甲酸酐(6FDA)和/或均苯四甲酸酐(PMDA)和均苯四胺(TAB)合成的聚吡咯膜。它们都落在了有吸引力的商业化膜区域(见图 1),是一种很有发展潜力的高聚物膜。笔者还发现大分子链上含有芳杂环氮原子或与芳环共轭的氮原子的高分子固膜都具有较高的氧氮分离系数,详见表 3^[6,7]。

表 3 具有高氧氮分离系数的几种含氮聚合物膜

高分子膜	$P(O_2)/\text{Barrer}$	氧氮分离系数	缺点
聚苯胺	0.15	10~15	$P(O_2)$ 过低
聚三唑	1.2	9	合成困难
聚 4-乙烯吡啶	28	12	脆性
聚吡啶	7.9	6.5~8	单体难得
聚酰亚胺	7.9	5~7.5	成本较高

一般常见高分子固膜的氧氮分离系数只有 2~4,而表 3 中所列的高聚物膜可达 10 以上。当然,就目前而言,这些高聚物膜还存在某些不足,例如聚 4-乙烯吡啶膜,尽管其氧氮分离系数较高,但它在常温下呈现脆性,聚三唑虽然拥有很好的成膜能力和膜强度,但是其 $P(O_2)$ 仅 1.2 Barrer。如果能克服上述不足,它们将很有潜力发展成为一类高性能空气分离膜。在普通聚合物中添加含芳香氮的物质也有助

于富氧性能的提高。如在乙基纤维素中添加 3%~5%(质量分数)的 2,2'-联吡啶,在富氧空气流量基本不变的情况下,其富氧纯度可提高 9% 左右。添入苯胺/邻甲苯胺共聚物、液晶态小分子或聚合物也都有助于富氧性能的提高^[15,16]。

4.2 交联聚合物膜

将现有的聚合物进行交联改性是提高膜稳定性的有效措施,交联聚合物能够在所给环境中保持性能不变。而且,可以从传统的非交联聚合物直接制得。因此,它们是非常吸引人的。显然,经交联的聚合物膜结构稳定、不易塑化,这样就提高了物质的热化学稳定性,克服进料气体侵蚀而保持膜性能不变。同时,交联也能够综合原有物质的优良性能,提高材料的本征参数。

4.3 有机无机共混基质膜

在聚合物基体中加入微米级的分子筛如沸石、碳分子筛等组分,构成一种有机无机共混基质(mixed-matrix)膜,它能够将聚合物的易操作性与无机分子筛的良好分离性结合起来,且随着分子筛加入量的增多,该膜的选择分离性能显著增加,而透氧系数几乎不减少^[2](图 1)。例如,将沸石 4A 加入到聚醋酸乙烯酯中,当沸石体积分数增加到 20%~40% 时,得到具有商业吸引力的共混基质膜。已有人预言,如果将体积分数 10%~90% 的沸石 4A 加入到当今工艺水平最高的、商标为 Matrimid® 聚合物基体中,所形成膜的氧氮分离性能将会大大超过现有聚合物的上限值。由碳分子筛与硅橡胶所得到的共混基质膜,也预示出了极好的改善效果,当碳分子筛的体积分数为 40%~60% 时,可以获得具有商业吸引力的分离性能。然而,目前这类膜的制作费用较高。将来也许会制造出与传统聚合物膜花费差不多的有机无机共混基质膜,真正开拓出商业化应用市场。

从实际角度出发,仿制分子筛的聚合物材料也是一条行之有效的途径。最近报道比较多的聚吡咯酮的共聚物就是这样一种材料。将具有分离功能的吡咯酮连接到极硬的主链上,即可获得结构类似于分子筛的聚合物材料。这一类材料的性能与传统的聚合物材料性能上限相同或有所超出,是一种很有市场潜力的膜材料。

5 结束语

膜法空气分离是一种很有潜力大规模应用的分离方法。然而,所有这一切都取决于膜材料的分离

性能。根据现有的膜材料来看,膜法空气分离的大规模应用还不容乐观。尽管我们有很多机会来扩展膜的应用市场,但是,现有膜材料、膜结构和成膜工艺却还不足以完全把握好这些机会。膜的应用场所不同,人们对它的具体性能指标要求也就不同,而且像分离效率、生产效率和耐久性这样的重要性能,还必须与制作成本一起权衡考虑。市场中最根本的竞争是性能与价格比的竞争,膜法空气分离要击败对手争得更大的市场还有许多工作要做。

参考文献

- [1] Castle W F. Large-scale air separation systems: Cryogenic, PSA and membrane methods[C]. The 1998 Conference on Cryogenics and Refrigeration, Hangzhou, China, 1998. 85 ~ 92
- [2] Koros W J, Mahajan R. Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies [J]. Journal of Membrane Science, 2000, 175: 181 ~ 196
- [3] Hinchliffe A B, Porter K F. Comparison of membrane separation and distillation[J]. Chemical Engineering Research and Design, Transactions of the Institute of Chemical Engineers, Part A, 2000, 78(2): 255 ~ 258
- [4] Koros W J, Story B J, Jordan S M, et al. Material selection considerations for gas separation processes[J]. Polymer Engineering and Science, 1987, 27(8): 603 ~ 610
- [5] Huang M R, Li S X, Dong Z Q, et al. Oxygen enrichment from air through multilayer thin low-density polyethylene films [J]. J Appl Polym Sci, 2002, 83: 3013 ~ 3021
- [6] Li X G, Huang M R. Multilayer ultrathin-film composite membranes for oxygen enrichment[J]. J Appl Polym Sci, 1997, 66: 2139 ~ 2147
- [7] Robeson L M, Burgoyne W F, Langsam M, et al. High performance polymers for membrane separation[J]. Polymer, 1994, 35(23): 4970 ~ 4978
- [8] Ryaan R C, Chen S H, Lai J Y. Oxygen/nitrogen separation by polycarbonate/Co(SalPr) complex membranes[J]. Journal of Membrane Science, 1997, 135: 9 ~ 18
- [9] 李新贵, 黄美荣. 高富氧载体促进输送膜的研究[J]. 水处理技术, 1994, 20(2): 99 ~ 104
- [10] 黄美荣, 李新贵. 超高性能富氧膜[J]. 化学工业与工程, 1994, 11(4): 15 ~ 20
- [11] Guido P P, Richard T C. Molten salt facilitated transport membranes. Part I. Separation of oxygen from air at high temperatures[J]. Journal of Membrane Science, 1992, 65: 21 ~ 30
- [12] Dyer P N, Richards R E, Russek S L, et al. Ion transport membrane technology for oxygen separation and syngas production[J]. Solid State Ionics, 2000, 134(1/2): 21 ~ 33
- [13] Poola R B, Sekar R, Assanis D N, et al. Study of using oxygen-enriched combustion air for locomotive diesel engines[C]. American Society of Mechanical Engineers, Internal Combustion Engine Division, New York, 1996, 27-4: 115 ~ 125
- [14] 张可达, 刘南安, 田禾. 小型富氧器的研制[J]. 膜科学与技术, 1992, 12(3): 49 ~ 53
- [15] Li X G, Huang M R, Gu G F, et al. Actual air separation through poly(aniline-co-toluidine)/ethylcellulose blend thin-film composite membranes[J]. J Appl Polym Sci, 2000, 75: 458 ~ 463
- [16] Li X G, Huang M R, Hu L, et al. Cellulose derivative and liquid crystal blend membranes for oxygen enrichment[J]. European Polymer Journal, 1999, 35: 157 ~ 166

矿化型全降解塑料

本公司长期从事“全降解塑料”项目研究开发生产, 现可提供各种全降解塑料农地膜、包装袋、垃圾袋、一次性餐饮具等产品的技术转让及建厂服务。备有电视台专题报道及已接产厂家生产现场介绍录像带, 定价为 48 元/套。

“熊熊火”新型固体酒精

本公司燃料厂专业从事各种高中低档固体酒精生产及技术转让, 现推出新一代“熊熊火高能环保固体酒精”, 欢迎订货及转让技术。接产者免费安排食宿, 专车接送, 敬请实地考察。

若需了解上述项目详情, 请直接点击网站 <http://www.cxhb.com>

单位: 重庆创新环保技术有限公司(原名重庆龙人环保科技有限公司)

电话: 023-68634489 68883652 地址: 重庆市高新区渝州路 50 号 邮编: 400039