

ICS 71.120
J 77

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5540—2019

管式 A 型 (NaA) 分子筛透水膜

Tubular dehydration A-type (NaA) zeolite membrane

2019-12-24 发布

2020-07-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国分离膜标准化技术委员会（SAC/TC382）归口。

本标准起草单位：中国科学院大连化学物理研究所、大连海斯特科技有限公司、江苏九天高科技股份有限公司、浙江汇甬新材料有限公司、南京工业大学、武汉智宏思博环保科技有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司、大连理工大学、天津膜天膜工程技术有限公司。

本标准主要起草人：朱广奇、杨维慎、胡子益、相里粉娟、李砚硕、顾学红、周志辉、陈赞、杨建华、杨依柠、刘洋。

管式 A 型 (NaA) 分子筛透水膜

1 范围

本标准规定了管式 A 型 (NaA) 分子筛透水膜元件 (以下简称为分子筛膜) 的分类、要求、试验方法、检验规则、标识、包装、运输和贮存。

本标准适用于渗透气化 (包括蒸气渗透) 脱水用单通道和四通道 A 型分子筛膜, 其他种类的分子筛膜可参考执行。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件, 仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件, 其最新版本 (包括所有的修改单) 适用于本文件。

GB/T 191 包装储运图示标志

GB/T 9056 金属直尺

GB/T 9174 一般货物运输包装通用技术条件

GB/T 14436 工业产品保证文件总则

GB/T 34243—2017 渗透气化透水膜性能测试方法

3 术语和定义

GB/T 34243—2017 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。为便于使用, 以下重复列出了 GB/T 34243—2017 中的部分术语和定义。

3.1

A 型 (NaA) 分子筛 A-type (NaA) zeolite

一种晶胞组成为 $[\text{Na}_{12}^+(\text{H}_2\text{O})_{27}]_8[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]_8$ 、孔道尺寸为 $0.42\text{ nm} \times 0.42\text{ nm}$ 的 LTA 型沸石分子筛材料。

3.2

管式膜 tubular membrane

外形为管状、直径为 $6\text{ mm} \sim 24\text{ mm}$ 的膜。

[GB/T 34243—2017, 定义 3.5]

3.3

管式 A 型 (NaA) 分子筛透水膜 tubular dehydration A-type (NaA) zeolite membrane

载体为管状多孔陶瓷或其他材料、表层为连续致密的 A 型分子筛薄层、优先透过水分子的复合膜。

3.4

抗折强度 rupture strength

弯曲强度 bending strength

材料受到弯曲载荷的作用断裂时的应力。

注：用弯曲力矩与断裂处的弯曲模量的比值表示，单位为帕（Pa）或兆帕（MPa）。

3.5

渗透通量 permeation flux

单位时间内渗透过单位膜面积的物质的质量，单位为千克每平方米小时 $[\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ 。

[GB/T 34243—2017，定义 3.8]

3.6

分离系数 separation factor

膜对不同组分的分离程度。

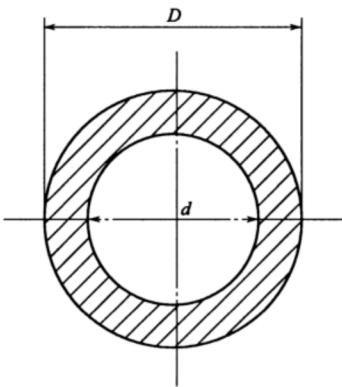
[GB/T 34243—2017，定义 3.9]

4 分类

分子筛膜按载体通道数的不同分为单通道（又称单管）分子筛膜（见图 1）和多通道分子筛膜两类，后者以四通道分子筛膜（见图 2）最为常见，见表 1。

表 1 分子筛膜按载体通道数分类

分子筛膜类别	通道数	特 点
单通道分子筛膜	1	分子筛薄层位于膜管外表面
四通道分子筛膜	4	分子筛薄层位于通道内表面

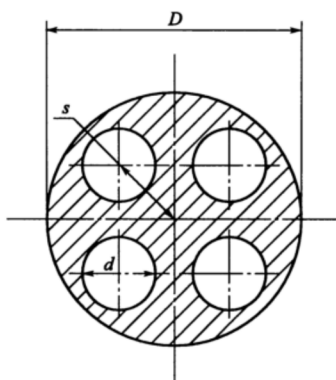


说明：

D ——外径；

d ——内径。

图 1 单通道分子筛膜截面



说明：

D ——外径；

d ——内径；

s ——通道圆心至膜管圆心的距离。

图 2 四通道分子筛膜截面

5 要求

5.1 外观

表面应无肉眼可见的凸起、杂质、污物、缺损和裂纹，端口应均匀平整。

5.2 外形尺寸偏差

分子筛膜的长度宜为 800 mm~1000 mm，偏差应不大于 ± 2.0 mm；外径宜为 10 mm~20 mm，内、外径的偏差应不大于 ± 0.30 mm；弯曲度应不大于 0.3%；两端的椭圆度应不大于 4.0%。

5.3 抗折强度

分子筛膜的抗折强度应大于 39 MPa。

5.4 分离系数和渗透通量

分子筛膜的脱水性能用分离系数和渗透通量表示。使用质量分数为 90% 的乙醇水溶液作为原料液，分子筛膜的分离系数和渗透通量应符合表 2 的规定，测试条件见 6.4.2。

表 2 分子筛膜脱水性能指标

分子筛膜类别	分离系数	渗透通量/[kg/(m ² ·h)]
单通道分子筛膜	≥ 80	≥ 0.30
四通道分子筛膜	≥ 80	≥ 0.25

6 试验方法

6.1 外观

在自然光或光照强度不低于 400 lx 的日光灯下用目测法检查分子筛膜，结果应符合 5.1 的规定。

6.2 外形尺寸偏差

6.2.1 长度偏差

将分子筛膜用 V 形铁架起，使用精度为 1 mm 的卷尺测量分子筛膜的长度，然后沿同一方向每旋转约 120°测量 1 次，共测量 3 次。分别计算测量值与标称值的偏差，结果应符合 5.2 的规定。

6.2.2 外径偏差

使用精度不低于 0.02 mm 的游标卡尺测量分子筛膜两端端口、1/4 管长和中心处 5 个位置的外径数值。分别计算测量值与标称值的偏差，结果应符合 5.2 的规定。

6.2.3 内径偏差

将分子筛膜用 V 形铁架起。对于单通道分子筛膜，用游标卡尺分别测量通道两端端口竖直方向的内径，然后沿通道同一方向每旋转 60°测量 1 组内径数值，共测量 3 组；对于四通道分子筛膜，每个通道的内径均需按照上述方法测量。分别计算测量值与标称值的偏差，结果应符合 5.2 的规定。

6.2.4 弯曲度

采用符合 GB/T 9056 规定的金属直尺作靠尺。用目测法找到分子筛膜外表面与靠尺之间缝隙最大的区域，在此处间隔 10 mm 选取 3 个~5 个位置，用塑料塞尺分别测量其间隙值。将最大间隙值除以长度得到的百分数即为分子筛膜的弯曲度，结果应符合 5.2 的规定。

6.2.5 椭圆度

将分子筛膜用 V 形铁架起，用游标卡尺分别测量两端端口垂直方向的外径，然后分子筛膜沿同一方向每旋转 30°测量 1 组外径数值，共测量 6 组。按公式 (1) 分别计算分子筛膜两端的椭圆度，结果应符合 5.2 的规定。

$$E = \frac{2 \times (D_{\max} - D_{\min})}{D_{\max} + D_{\min}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

E ——椭圆度，以 % 表示；

D_{\max} ——外径最大值的数值，单位为毫米 (mm)；

D_{\min} ——外径最小值的数值，单位为毫米 (mm)。

6.3 抗折强度

6.3.1 测试装置与仪器

测试所用装置与仪器如下：

——抗折强度测试装置：示意图见附录 A 图 A.1；

——抗折强度试验机或材料试验机：测力误差不大于 1%，加荷及支撑刀口直径为 10.0 mm±0.1 mm；

——天平：精度 0.1 g。

6.3.2 测试步骤

测试步骤如下：

- a) 将长度不小于 120 mm 的分子筛膜样品置于 110 °C 烘箱中烘干至恒重，随后放入干燥器中冷却至室温；

- b) 分别测量分子筛膜的外径和内径，并计算其平均值；
- c) 调节抗折强度测试装置的两个支撑刀口（图 A.1 中 3）在同一平面且相互平行，间距（即跨距 L ）为 100 mm，将分子筛膜安放在支撑刀口（图 A.1 中 3）上，使其中心位于两个支撑刀口（图 A.1 中 3）中心的正上方，并使加荷刀口（图 A.1 中 1）位于样品中心的正上方；
- d) 根据 5.3 的规定，计算分子筛膜的测试最大载荷 F ，具体方法见附录 B；
- e) 开启抗折强度试验机，以 10 N/s 的速度施加载荷直至最大载荷 F ，并维持 10 s，观察分子筛膜是否断裂。

6.3.3 测试结果

测试结果应符合 5.3 的规定。

6.4 分离系数和渗透通量

6.4.1 测试装置与仪器、仪表

测试所用装置与仪器、仪表如下：

- 脱水性能测试装置：示意图见附录 A 图 A.2；
- 天平：精度 0.1 g；
- 气相色谱仪：乙醇质量分数的测量误差不大于 0.5%；
- 真空压力表：准确度 1.6 级；
- 温度计：分度值 0.1 °C；
- 流量计：准确度 2.5 级。

6.4.2 测试条件

测试条件如下：

- 原料液：乙醇水溶液的体积不少于 10 L，其中乙醇的质量分数为 90%；
- 有效膜面积：0.01 m²~0.10 m²；
- 测试温度：50 °C；
- 原料液膜面流速：不低于 0.1 m/s；
- 渗透侧压力：绝对压力 0.7 kPa~1.5 kPa。

6.4.3 测试步骤

测试步骤如下：

- a) 配制乙醇质量分数为 90% 的乙醇水溶液作为原料液，放置于原料罐（图 A.2 中 1）中；
- b) 将分子筛膜样品封装在膜组件（图 A.2 中 4）中，计算分子筛膜与原料液接触的有效膜面积 A ；
- c) 开启循环泵（图 A.2 中 2），使原料液以不低于 0.1 m/s 的流速流经膜表面后返回原料罐（图 A.2 中 1），通过加热器（图 A.2 中 3）调节原料液温度，使膜组件（图 A.2 中 4）的温度保持在 50 °C；
- d) 渗透侧由真空泵（图 A.2 中 10）抽真空，收集器（图 A.2 中 6）置于液氮或温度低于 -10 °C 的冰盐浴冷阱（图 A.2 中 7）中收集渗透物；
- e) 装置稳定运行 20 min 后开始收集渗透物取样，间隔 10 min~20 min 切换收集器（图 A.2 中 6），连续取样 3 次，对收集器中的渗透物进行称重，并检测水和乙醇的质量分数；
- f) 装置运行期间每 10 min 对原料液取样一次，检测水和乙醇的含量，保持原料液的组成不变。

6.4.4 计算方法

6.4.4.1 分子筛膜的分离系数按公式 (2) 计算:

$$\alpha = \frac{Y_W/Y_E}{X_W/X_E} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

α ——分离系数;

Y_W ——渗透物中水的质量分数;

Y_E ——渗透物中乙醇的质量分数;

X_W ——原料液中水的质量分数;

X_E ——原料液中乙醇的质量分数。

6.4.4.2 分子筛膜的渗透通量按公式 (3) 计算:

$$J = \frac{M}{At} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

J ——渗透通量的数值, 单位为千克每平方米小时 [$\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$];

M ——渗透物的质量的数值, 单位为千克 (kg);

A ——有效膜面积的数值, 单位为平方米 (m^2);

t ——操作时间的数值, 单位为小时 (h)。

6.4.5 测试结果

计算 3 组渗透物样品对应的分离系数和渗透通量的平均值, 结果应符合 5.4 的规定。

7 检验规则

7.1 检验分类

分子筛膜的检验分为出厂检验和型式检验。

7.2 组批规则

在一个生产周期相同工艺条件下制备的分子筛膜组成一批。

7.3 出厂检验

7.3.1 检验项目和抽样方案

出厂检验项目和抽样方案按表 3 的规定执行。分离系数和渗透通量的检验应在所有项目的最后进行。

表 3 出厂检验项目和抽样方案

序号	检验项目	要求	试验方法	抽样方案
1	外 观	5.1	6.1	全检
2	长 度	5.2	6.2.1	每批抽测数量不低于 5%
3	外 径	5.2	6.2.2	每批抽测数量不低于 5%
4	内 径	5.2	6.2.3	每批抽测数量不低于 2%
5	弯 曲 度	5.2	6.2.4	每批抽测数量不低于 5%
6	椭 圆 度	5.2	6.2.5	每批抽测数量不低于 5%
7	抗折强度	5.3	6.3	每批抽测数量不低于 2%
8	分离系数	5.4	6.4	每批抽测数量不低于 20%
9	渗透通量	5.4	6.4	每批抽测数量不低于 20%

7.3.2 判定规则

若检验项目全部合格，则该批次产品判为合格。若有任意项目不合格，应按原抽测比例的 2 倍重新取样对不合格项进行复检，复检合格则该批次产品判为合格；若复检不合格，则对该批次产品进行逐个检测判定。

7.4 型式检验

7.4.1 检验条件

有下列情况之一时，应进行型式检验：

- a) 试制新产品时；
- b) 生产设备和工艺有较大变动时；
- c) 原料来源有较大变化时；
- d) 停产半年以上再生产时；
- e) 正常生产 1 年进行 1 次；
- f) 出厂检验结果与上次型式检验有较大差异时；
- g) 质量技术监督部门提出型式检验要求时。

7.4.2 检验项目和抽样方案

型式检验项目和抽样方案按表 4 的规定执行。分离系数和渗透通量的检验应在所有项目的最后进行。

表 4 型式检验项目和抽样方案

序号	检验项目	要求	试验方法	抽样方案
1	外 观	5.1	6.1	全检
2	长 度	5.2	6.2.1	每批抽测数量不低于 20%
3	外 径	5.2	6.2.2	每批抽测数量不低于 20%
4	内 径	5.2	6.2.3	每批抽测数量不低于 10%
5	弯 曲 度	5.2	6.2.4	每批抽测数量不低于 20%
6	椭 圆 度	5.2	6.2.5	每批抽测数量不低于 20%
7	抗折强度	5.3	6.3	每批抽测数量不低于 10%
8	分离系数	5.4	6.4	全检
9	渗透通量	5.4	6.4	全检

7.4.3 判定规则

若检验项目全部合格，则该批次产品判为合格。若有任意项目不合格，应按原抽测比例重新取样对不合格项进行复检，复检合格则该批次产品判为合格；若复检不合格，则对该批次产品进行逐个检测判定。

8 标识、包装、运输和贮存

8.1 标识

分子筛膜的标识宜包含以下内容：

- a) 产品名称和类型；
- b) 产品规格和数量；
- c) 生产日期和批次号；
- d) 生产厂家及联系方式。

8.2 包装

分子筛膜应采用符合 GB/T 9174 规定的箱类包装，填充减震材料将分子筛膜固定在箱体中。包装箱中应装有装箱单和产品保证文件，产品保证文件的编写应符合 GB/T 14436 的规定，包装箱外的图示标志应符合 GB/T 191 的规定。长期存放的分子筛膜宜采用密封包装。

8.3 运输

运输时应防止撞击、抛掷、挤压、日晒、雨淋和污损。

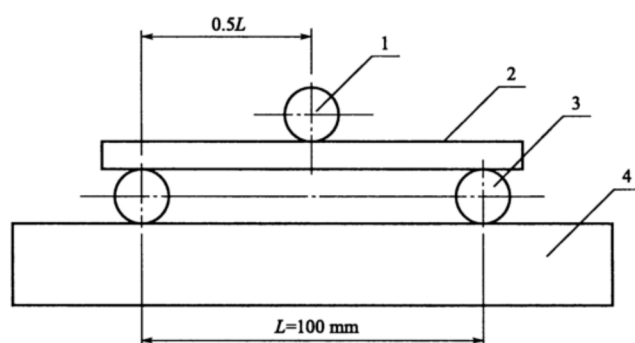
8.4 贮存

贮存仓库应洁净、干燥、通风，温度不应低于 5℃。产品包装箱不宜叠放，不宜直接接触地面，避免阳光直射，不应与危险化学品或其他污染物混放。

附录 A
(规范性附录)
测试装置示意图

A.1 抗折强度测试装置

抗折强度测试装置示意图见图 A.1。



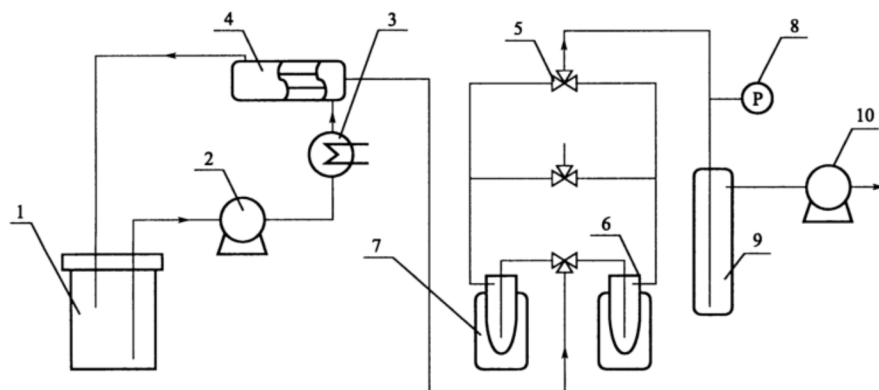
说明:

- 1——上加荷刀口;
- 2——分子筛膜样品;
- 3——下支撑刀口;
- 4——底座。

图 A.1 抗折强度测试装置示意图

A.2 脱水性能测试装置

脱水性能测试装置示意图见图 A.2。



说明：

- 1——原料罐；
- 2——循环泵；
- 3——加热器；
- 4——膜组件；
- 5——三通阀；
- 6——收集器；
- 7——冷阱；
- 8——真空压力表；
- 9——缓冲罐；
- 10——真空泵。

图 A. 2 脱水性能测试装置示意图

附 录 B
(规范性附录)
最大载荷的计算方法

B.1 采用三点法测试抗折强度，最大载荷按公式 (B.1) 计算：

$$F = \frac{4Z\sigma}{L} \quad \dots\dots\dots (B.1)$$

式中：

F ——最大载荷的数值，单位为牛 (N)；

Z ——弯曲模量 (又称抗弯截面系数) 的数值，单位为立方米 (m³)；

σ ——抗折强度的数值，单位为帕 (Pa) 或兆帕 (MPa)；

L ——跨距的数值，单位为米 (m)。

B.2 对于单通道分子筛膜，按公式 (B.2) 计算最大载荷：

$$F = 0.125\pi D^3 \left[1 - \left(\frac{d}{D} \right)^4 \right] \frac{\sigma}{L} \quad \dots\dots\dots (B.2)$$

式中：

F ——最大载荷的数值，单位为牛 (N)；

D ——分子筛膜外径的数值，单位为米 (m)；

d ——分子筛膜内径的数值，单位为米 (m)；

σ ——抗折强度的数值，单位为兆帕 (MPa) (取 $\sigma = 39$)；

L ——跨距的数值，单位为米 (m)。

B.3 对于通道结构对称的四通道分子筛膜，按公式 (B.3) 计算最大载荷：

$$F = 0.125\pi [D^4 - 4d^2(d^2 + 16s^2)] \frac{\sigma}{DL} \quad \dots\dots\dots (B.3)$$

式中：

F ——最大载荷的数值，单位为牛 (N)；

D ——分子筛膜外径的数值，单位为米 (m)；

d ——分子筛膜内径的数值，单位为米 (m)；

s ——通道圆心至膜管圆心的距离 (见图 2)，单位为米 (m)；

σ ——抗折强度的数值，单位为兆帕 (MPa) (取 $\sigma = 39$)；

L ——跨距的数值，单位为米 (m)。

参 考 文 献

- [1] GB/T 20103—2006 膜分离技术 术语
 - [2] HY/T 063—2002 管式陶瓷微孔滤膜元件标准
 - [3] HY/T 064—2002 管式陶瓷微孔滤膜测试方法
-