

## 无机分离膜的发展演变及其选择渗透性测试技术的介绍

济南兰光机电技术有限公司

### 1 前言

膜分离在自然界和现代工业中有着广泛的存在和举足轻重的作用,比如动植物对水和养分的吸收,工业中物质的浓缩提纯……分离的介质统称分离膜,较早应用于工业分离的材料多为有机膜,虽制备工艺简单成熟,选择渗透性也较好,但热稳定性差、易阻塞、不耐高温、不耐腐蚀等致命缺陷促使人们转向无机分离膜的领域探索。

无机膜以陶瓷膜为主,它是以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、或 $\text{SiO}_2$ 等无机陶瓷材料经特殊工艺制成的多孔膜。根据膜结构的不同,陶瓷膜分为对称陶瓷膜和非对称陶瓷膜。对称膜一般具有柱状孔结构,由于孔隙率小,不适用于工业分离。非对称膜由具有一定机械强度的大孔陶瓷为支撑体,以及较小孔径的中间层和分离层构成。经实际验证,陶瓷膜在机械强度、化学稳定性能、耐热性、可清洗性、分离性等方面较有机膜有了大幅的提升。正因如此,陶瓷膜已在食品工程、石油化工、生物制药领域获得成功,随着分离领域从液态物质延伸到气态物质,小孔径适用于气体分离的陶瓷膜成为现今研究的重点方向。

### 2 无机膜的发展演变

针对应用领域及研究重点的改变,陶瓷膜围绕提升自身的选择渗透性而进行了一系列的技术革新,主要从缩小微孔孔径和改变膜的物理化学性能两个方面进行。

#### 2.1 陶瓷修饰膜

起初陶瓷膜多为较大孔径的粗孔膜,如孔径大于 $5\mu\text{m}$ 的过滤膜。这种分离膜是采用一种名为“悬浮粒子烧结法”的工艺制得,陶瓷粒子在介质中分散形成稳定的悬浮液,将多孔支撑体浸渍其中,分散介质水在毛细血管的作用下进入支撑体,而陶瓷粒子则堆积在支撑体表面成膜,经高温粒子烧结使膜具有一定的孔隙率、孔径和机械强度。经过进一步试验研究,采用多次覆盖的方法和提高烧结温度可以有效修饰制得的陶瓷膜,减

小孔径、消除其他缺陷。曾有人利用此法制得平均孔径 100~200nm 的微滤膜。

另一种溶胶-凝胶法 (Sol-gel) 也可以对粗孔膜的孔径起到良好的修饰作用。它通过水解醇盐或无机盐得到各种尺寸和结构的溶胶粒子, 对大孔径陶瓷膜进行涂膜处理, 由此得到孔径更小的微滤膜 (孔径 50~500nm)、超滤膜 (孔径 2~50nm), 甚至可制得小于 1nm 的微孔膜, 如 Goldsmith 等人用此法在 4nm 的氧化铝管状陶瓷膜表面制得了孔径小于 0.5nm 的 SiO<sub>2</sub> 修饰膜。

## 2.2 复合陶瓷膜

复合陶瓷膜的出现, 将陶瓷膜带入了新的发展阶段。虽然无机陶瓷膜机械强度高、稳定性好, 不易阻塞, 适用于现今大多数的工业分离流程, 但其仍有自身无法克服的缺点, 比如成本高、抗污染能力差、构成成分无机氧化物无法在碱性条件下使用等等。考虑到最早使用的有机分离膜在上述问题上具有互补的优势, 因此人们采用溶胶-凝胶法、接枝聚合法、化学气相沉积法等方法, 创造性的将无机和有机材料复合成膜, 展示了优良的性能。

在与有机材料复合的基础上, 人们又开启了无机材料复合的研究之路。一般陶瓷膜由单组分氧化物构成, 不同材质构成的陶瓷膜表面性质对物质的选择渗透性有着很大的影响。于是采用了两种或多种氧化物均匀成膜, 这种复合材料兼具了构成组分的表面性质, 具有优异的分效率。

## 2.3 陶瓷膜的金属改性以及多孔金属膜

在陶瓷膜表面涂覆上一层金属, 使膜表面的选择渗透性发生变化。比如涂覆带有 Pd 分子、镍分子或 MgO 的溶液, 可以提升对某些物质的选择性, 或起到减少孔径的作用。

除了对陶瓷膜表面进行金属改性之外, 更多的研究集中在支撑体的金属化方面。采用多孔金属为基体, 金属、金属氧化物、合金为膜材的无机膜也叫做多孔金属膜, 与有机膜和陶瓷膜相比具有四大优点: 1) 机械强度高、耐高压, 因此可以通过增大压差来提高物质的渗透率; 2) 由于金属材质的缘故, 具有良好的热传导性; 3) 密封性能好;

4) 应用效果好, 如吸附量大、支撑性好, 利于在线清洗等。

20 世纪 90 年代, 美国研制成功了一种以多孔不锈钢为支撑体的 $\text{TiO}_2$ 金属膜。 $\text{TiO}_2$ 膜作为分离层, 其颗粒微细、孔径小, 具有不错的分离效果。多孔不锈钢作为支撑体赋予这种膜较之陶瓷膜更高的机械强度, 由此开始了分离膜领域新的研究分支。

### 3 无机分离膜气体选择渗透性的测试技术

基于目前研制的陶瓷膜和金属膜孔径, 气体渗透分离多以 knudsen 扩散和表面扩散为主。当膜孔径小于气体分子的平均自由程时, 气体分子触碰孔壁会先于彼此碰撞, 由于孔壁凹凸不平, 气体分子在来回碰撞间得以分离。这就是所谓的 knudsen 扩散。由于膜壁两侧总存在一定的压差和浓度差, 因此从微观的角度来看, 高浓度侧的气体分子碰撞到膜壁表面, 发生吸附, 在浓度梯度的作用下通过膜孔扩散, 于膜低浓度侧脱附而出。过程中, 具有较强吸附能力的气体由于浓度差的推动, 较之弱吸附的气体扩散快, 不同组分的气体由此分离, 此为表面扩散。

无机分离膜的作用取决于它的选择渗透性, 主要包括渗透速率和分离率。在以上扩散过程中, 无机分离膜的气体渗透速率和分离率是决定该膜选择渗透性优劣的重要因素, 这与分离膜的平均孔径、孔隙率等参数关系密切。纵观如今气体分离膜的研究方向, 孔径日趋变小, 分离率大幅提高。但随着分离性的增加, 渗透率迅速降低, 二者始终是一个难以调和的矛盾。因此, 无机分离膜的气体渗透速率和分离率的测控技术逐渐发展起来, 作为工业生产中必不可少的质量控制手段, 对成品膜的选择渗透性和工艺参数的合理性提供了客观科学的评价。

由于无机气体分离膜是近年新兴的产业, 相应的测试技术起步较晚, 而测试仪器更是缺乏专业的配置, 基本以分离膜生产企业自行设计为主, 精确性无法保证。2011 年, 济南兰光公布了一项最新的研究成果, 找到了一种可定性定量测量单一或混合试验气体各组分在分离膜中的渗透速率和分离率的方法, 即压差法气体渗透和色谱分析相结合的测试技术, 并由此研制了相关的仪器。该种测试技术分为两个阶段: 气体渗透过程和分离分析过程。

### 3.1 气体渗透过程

利用分离膜将渗透腔隔成两个独立的空间, 利用辅助压力设备先将其抽真空, 后向其中一侧充入  $0.1\text{MPa}$  的多组分气体 (该侧命名为高压侧), 而另一侧 (命名为低压侧) 仍保持真空状态。如此分离膜两侧形成了  $0.1\text{MPa}$  的气体压差, 在压力差的作用下, 多组分气体渗透通过分离膜由高压侧进入低压侧, 如图 1、图 2。

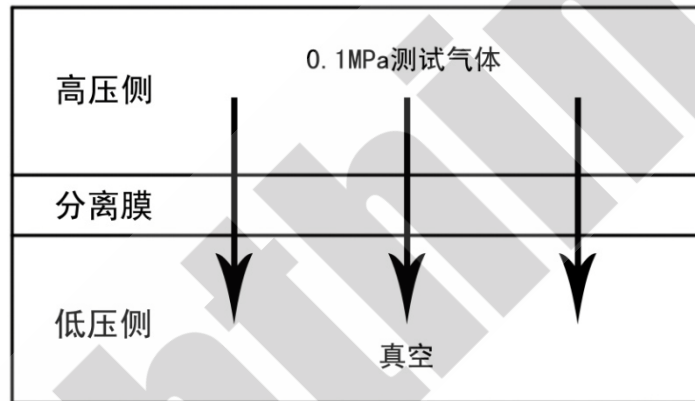


图 1. 压差法气体渗透原理图

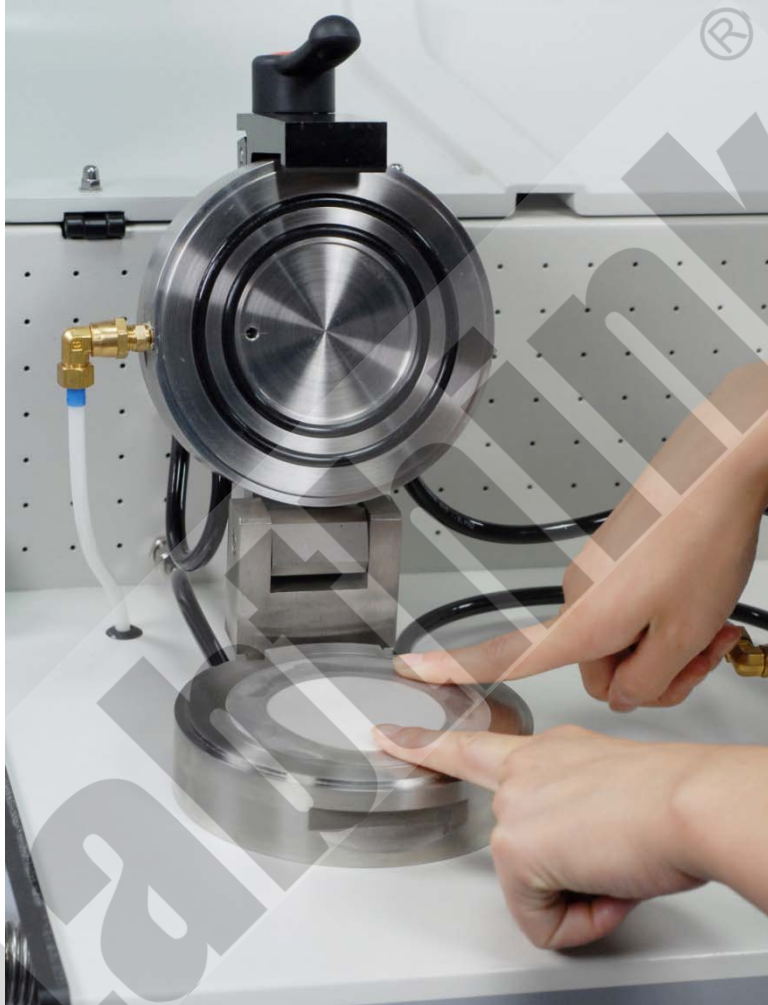


图 2.膜分离测试分析仪之气体渗透

### 3.2 分析分离过程

该阶段将要完成对多组分气体的分离、分析工作。低压侧的多组分气体顺着管路进入气相色谱分析仪,由于气体中各组分在色谱柱中的气相和固定液液相间的分配系数不同,进入的多组分气体被载气带入色谱柱中运行时,组分就在其中的两相间进行反复多次的分配(吸附-脱附或溶解-释放),由于固定相对各组分的吸附或溶解能力不同(即保留作用不同),因此各组分在色谱柱中的运行速度就不同,经过一定的柱长后,便彼此分离,顺序离开色谱柱进入检测器,经检测后转换为电信号送至分析系统绘出色谱

济南兰光机电技术有限公司

中国济南无影山路 144 号 (250031)

总机: (86) 0531 85068566

传真: (86) 0531 85062108

E-mail: [marketing@labthink.cn](mailto:marketing@labthink.cn)

网址: <http://www.labthink.cn>

图, 如图 3、图 4。



图 3. 膜分离测试分析仪之色谱分析

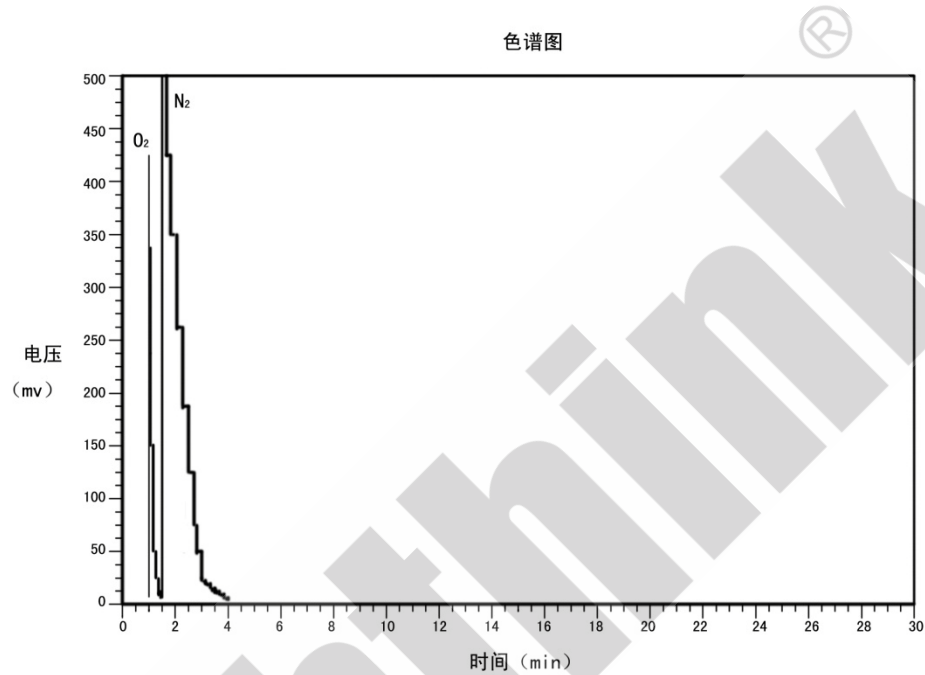


图 4. 色谱图

色谱图由一个个色谱峰组成, 代表的是每个组分的电信号。当多组分气体进入检测器后, 检测器对进入的每个组分给出一个相应的电信号。自多组分气体与载气混合时起, 至检测器给出各组分对应的最大电信号 (即色谱峰值) 所经历的时间为各组分的保留时间。在同样的条件下, 不同组分的保留时间是一定的, 据此可反推各组分的所属物质为何。而色谱峰所覆盖的面积则对应的是各组分的渗透量。最后, 根据各组分的渗透量计算出各组分的分离率和渗透速率。

笔者曾采用以上方法测试一份多孔不锈钢为支撑体的TiO<sub>2</sub>金属膜氧气和氮气的渗透率和分离率, 结果见表 1:

气体名称	渗透量 (ml)	分离率 (%)	渗透速率 (ml/min)
O <sub>2</sub>	11.000000	32.352940	47.142853
N <sub>2</sub>	23.000000	67.647057	98.571426

表 1 试验结果

注: 渗透速率=渗透量/渗透时间, 本次试验渗透时间为 14s。

#### 4 结语

随着分离技术和应用领域的日益发展, 在每个领域个性化需求的推动下, 分离膜由有机材料发展到以陶瓷膜为主的无机材料, 又步步演化为陶瓷修饰膜、复合陶瓷膜、陶瓷膜金属改性和多孔金属膜。每一次的演变都将在原有材料的基础上, 或缩小膜孔径或增强支撑体的强度, 但分离膜的气体渗透性和分离性却长久以来是一对矛盾体, 制约着进一步的革新。采用压差法气体渗透技术和色谱分析技术作为分离膜研发生产的质量控制手段, 能快速准确的获取分离膜气体渗透率和分离率等数据, 对于分离膜的技术革新有着重大的意义。