

# 无机膜技术及其应用

黄仲涛 曾昭槐 钟邦克

庞先燊 王乐夫

编著

中国石化出版社

# 无机膜技术及其应用

黄仲涛 曾昭槐 钟邦克 编著  
庞先棠 王乐夫

中国石化出版社

## 内 容 提 要

本书较系统地总结和介绍了国内外近年来无机膜科学与技术的研究和实际应用成果,评述了无机膜技术进一步发展需要解决的若干问题,也展望了开拓无机膜应用新领域的良好前景。

本书内容涉及无机膜技术的各个方面,包括无机膜的制备、表征,无机膜在微滤、超滤及气体分离中的应用,无机膜催化技术和无机膜反应器等。

本书可供从事化工、炼油、食品、饮料、生物制品、制药、水质处理和环境工程等方面工作的科研和工程技术人员,以及高等院校相关专业师生阅读参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

无机膜技术及其应用/黄仲涛等编著. —北京:中国石化出版社, 1998

ISBN 7-80043-752-3

I. 无… II. 黄… III. 膜, 无机-分离-化工过程  
IV. TQ028. 8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 21462 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)64241850

金剑照排厂排版

北京京丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

\*

850×1168 毫米 32 开本 18 印张 484 千字 印 1—2000

1999 年 3 月第 1 版 1999 年 3 月第 1 次印刷

定价:32.00 元

## 前 言

无机膜科学与技术，是材料科学的新领域，也是化学工程学发展的一个前沿阵地，自 70 年代以来，受到科技界广泛关注。早在 40 年代初，以  $ZrO_2$  为基质的无机膜，应用于铀的同位素分离就达到工业化的规模。在当时的美国和法国，都建造了工业规模的无机膜分离工厂。由于二战的特定环境和军事目的，战后这项高科技未得到相应的发展。70 年代以来，因两次能源危机的冲击，欧洲共同体几个国家，以法国、荷兰为代表，将二战中发展原子弹所积累的无机膜分离 Know-How(专有技术)，用于发展民用原子能工业，使分离用无机膜取得了快速发展。80 年代初，用于液体微滤的不对称无机膜工业装置在法国建成投产，其后，在农产品食品加工、生物制品、制药、饮料等工业部门，得到了大规模的应用。无机膜的其他应用，包括高温气体分离、纳米滤膜和膜反应、膜反应器等，也都在实验室规模进行多方面的开发。预计在不久的将来(约 10 年左右)也会实现工业化的应用。

我国无机膜的研究与开发起步较晚，目前与国际先进水平存在明显的差距。基于此，国家自然科学基金委员会于 90 年代初设立专项重点基金，从事无机膜的应用基础研究，以期加速其发展。本书作者是参与承担一部分研究课题的成员，为了促使我国无机膜科学与技术的研究和应用开发，编写了这本书。本书覆盖了无机膜的主要领域和国内外的研究应用概况。本书的第一，六，八章分别概述了无机膜的发展简史、类型和特征，无机膜催化反应和膜催化剂，无机膜技术的展望，由黄仲涛教授执笔。第二和第三章分别介绍了无机膜的制备与表征，由庞先荣教授执笔。第五章为用于液体过滤和分离的无机滤膜及其传递特征，由曾昭槐教授执笔。第四章为无机膜在高温气体分离中的应用，由钟邦克教

授执笔。第七章为无机膜催化反应器及其应用，由王乐夫教授执笔。本书的附录简介了国外无机膜的主要品种及生产厂家。

由于篇幅所限，无机膜蒸馏、膜萃取和无机膜生化应用等领域未能涉及。也限于我们的业务水平，书中肯定会存在不少不妥乃至错误之处，敬请读者指正。

本书的编写得到国家自然科学基金委员会的大力支持，也得到闵恩泽院士的关心和帮助，在此表示衷心感谢。

编著者

1997.5

# 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	1
第一节 无机膜发展概况 .....	1
第二节 无机膜的类型 .....	3
第三节 无机膜的特征 .....	4
第四节 无机膜的应用领域 .....	8
参考文献.....	14
<b>第二章 无机膜的制备</b> .....	15
第一节 引言 .....	15
一、无机膜的多层不对称结构 .....	16
二、无机膜组件的构型 .....	18
第二节 无机膜材料 .....	19
一、致密材料 .....	19
二、微孔材料 .....	21
第三节 无机膜的制备方法 .....	24
一、固态粒子烧结法 .....	24
二、溶胶-凝胶法 .....	34
三、薄膜沉积法 .....	58
四、阳极氧化法 .....	75
五、相分离-沥滤法 .....	80
六、热分解法 .....	85
七、水热法 .....	88
八、其他方法 .....	91
第四节 无机膜的修饰 .....	91
一、浸渍法 .....	92
二、修饰溶胶法 .....	96

三、其他方法 .....	99
参考文献 .....	100
<b>第三章 无机膜的表征</b> .....	104
第一节 无机膜的形貌及元素组成的表征 .....	105
一、多孔无机膜微观结构的表征 .....	105
二、表征膜形貌的同时进行元素分析 .....	108
三、无机膜的分形表征 .....	110
第二节 无机膜的孔结构表征 .....	115
一、无机膜孔结构的分类及孔结构参数 .....	115
二、无机膜孔径和孔径分布的测定 .....	117
三、无机膜孔隙率及其测定 .....	142
第三节 多孔无机膜传递及分离特性的表征 .....	145
一、过滤速率、渗透速率、渗透系数及其测定 .....	145
二、截去值、分离因子及其测定 .....	147
第四节 无机膜的稳定性与机械性能 .....	151
一、无机膜的稳定性 .....	151
二、无机膜的机械性能 .....	155
参考文献 .....	159
<b>第四章 无机膜在气体分离中的应用</b> .....	162
第一节 气体膜分离的两个基本要求： 高通量和高选择性 .....	162
第二节 高温高压下无机膜中气体的 传递特性与分离模型 .....	165
一、Knudsen 扩散 .....	165
二、表面扩散 .....	168
三、基于多层扩散和毛细管凝聚的气体分离模型 .....	172
四、基于分子筛分和分子筛膜的气体分离模型 .....	175
第三节 致密膜 .....	177
第四节 无机膜在气体分离中的应用 .....	179
一、无机膜在煤的气化中的应用 .....	179

二、用无机膜调整合成气组成 .....	179
三、用无机膜分离二氧化碳 .....	181
四、分离含氮、含硫等有害气体 .....	182
五、低碳烃组分的分离 .....	183
六、烃类的分离 .....	184
七、氢的分离 .....	184
八、稀有气体氮的回收 .....	187
第五节 渗透气化 .....	187
第六节 近期展望和动向 .....	190
参考文献 .....	194

## 第五章 无机膜在液体过滤和分离中的

特性和应用 .....	197
第一节 引言 .....	197
第二节 膜过滤中影响渗透通量和分离的现象 .....	198
一、浓差极化 .....	199
二、吸附 .....	200
三、膜表面特性 .....	201
四、总包传质阻力 .....	202
第三节 微滤 .....	205
一、传递模型 .....	206
二、截留机理 .....	208
三、微孔滤膜 .....	209
第四节 超滤 .....	210
一、渗透模型 .....	211
二、渗透通量特性 .....	213
三、溶质截留性质 .....	214
四、超滤膜 .....	219
第五节 错流膜过滤 .....	225
一、一般特性 .....	225
二、低剪切错流过滤 .....	228



三、高剪切错流过滤 .....	230
四、错流与旋转体系渗透通量的比较 .....	233
第六节 操作参数对膜过滤和分离效能的影响 .....	234
一、膜孔尺寸 .....	235
二、料液预处理 .....	235
三、错流速度和剪切速率 .....	236
四、膜压差 .....	238
五、温度 .....	238
六、pH值和离子强度 .....	239
第七节 膜反冲洗与再生 .....	241
第八节 操作模式和设计要求 .....	245
一、间隙式操作 .....	245
二、连续式操作 .....	246
三、设计要求 .....	249
第九节 无机膜在食品和生物技术中的应用 .....	250
一、在乳品工业中的应用 .....	251
二、在果汁澄清中的应用 .....	268
三、澄清发酵醇类饮料 .....	275
四、无机膜与生物技术应用 .....	285
第十节 无机膜在水处理和工业过滤中的应用 .....	291
一、饮用水生产 .....	292
二、非含油废水处理 .....	296
三、含油废水处理 .....	299
四、在加工工业过滤中的应用 .....	306
参考文献 .....	315
<b>第六章 无机膜催化反应和膜催化剂</b> .....	<b>325</b>
第一节 引言 .....	325
第二节 膜催化脱氢——乙苯脱氢综合分析 .....	326
一、乙苯膜催化脱氢制苯乙烯 .....	327
二、乙苯膜催化脱氢的模拟 .....	336

三、乙苯膜催化脱氢的综合数学模型 .....	349
第三节 低分子饱和烷烃的膜催化脱氢 .....	356
一、乙烷膜催化脱氢和活性吹扫气偶联脱氢 .....	357
二、丙烷膜催化脱氢和脱氢的环芳化 .....	362
三、丁烷、异丁烷的膜催化脱氢 .....	369
第四节 IGCC 工艺中氨的膜催化分解 .....	379
一、膜催化分解的必要条件分析 .....	379
二、氨分解膜反应器操作的理论分析 .....	380
三、膜反应器中氨分解的实验研究 .....	381
第五节 天然气馏分中硫化氢的膜催化脱除 .....	384
一、金属膜反应器中硫化氢的热分解 .....	384
二、硫化氢的热分解与氢燃烧的膜偶联 .....	388
第六节 甲烷膜催化水蒸气重整制氢、合成气 .....	390
一、过程开发的背景和目的 .....	390
二、含金属分散的 $Al_2O_3$ 膜及其应用 .....	391
三、非对称 Pd 膜和 Pd-Ag/多孔 SS 膜的应用 .....	393
第七节 膜催化氧化、OCM 反应的综合分析 .....	394
一、无机膜用于 OCM 反应的研究 .....	394
二、无机膜反应器的 SOCM 研究 .....	396
三、导体钙钛矿型膜反应器的 OCM 研究 .....	399
四、致密膜反应器中 OCM 反应的模拟分析 .....	402
五、用于 OCM 的陶瓷工业膜反应器 .....	411
第八节 甲烷膜催化氧化制合成气 .....	420
一、催化剂固定床偶联陶瓷膜反应器的合成工艺 .....	421
二、用类钙钛矿型膜反应器遇到的问题分析 .....	425
三、流化床膜反应器的合成工艺 .....	429
第九节 甲烷膜催化氧化制甲醇 .....	432
一、研究的背景和目的 .....	432
二、固定床膜反应器合成甲醇研究 .....	433
第十节 其他的膜催化反应研究 .....	442

一、膜反应器中三相床液相加氢的应用研究 .....	442
二、膜反应器用于能量储存(MTH 计划)的催化反应 .....	448
参考文献 .....	452
<b>第七章 无机膜催化反应器</b> .....	<b>455</b>
第一节 引言 .....	455
第二节 无机膜催化反应器的基本概念 .....	456
第三节 无机膜催化反应器的特性 .....	457
一、反应和分离的结合 .....	457
二、反应物的控制加入 .....	458
三、反应的偶联 .....	459
四、高温的适用性 .....	460
第四节 无机膜催化反应器的研究现状 .....	461
一、在金属膜反应器上的反应 .....	461
二、在固体电解质膜反应器上的反应 .....	474
三、在多孔膜反应器上的反应 .....	487
第五节 钌基膜催化反应器的模拟和设计 .....	501
一、钌基膜的渗氢性质 .....	501
二、钌基膜催化反应器的模拟 .....	513
三、钌基膜反应器的设计 .....	519
第六节 无机膜催化反应器的工程和操作问题 .....	521
第七节 结论 .....	524
参考文献 .....	529
<b>第八章 无机膜技术的展望</b> .....	<b>539</b>
第一节 引言 .....	539
第二节 膜材质和制膜技术 .....	540
一、新型的无机膜材料 .....	540
二、有机高聚物膜的特点及其与无机材料的复合 .....	542
三、新的制膜技术 .....	543
第三节 膜分离的研究与展望 .....	545
一、液体分离的无机滤膜的技术进展 .....	545

二、气体无机膜的传递特征和分离技术进展 .....	546
第四节 高温膜反应器的研究与开发 .....	547
一、已取得的成就 .....	548
二、存在的主要问题 .....	549
第五节 无机膜工业化应用的展望 .....	551
参考文献 .....	552
附录一 国外多孔无机膜商品 .....	554
附录二 国外无机膜厂商名录 .....	556

# 第一章 绪 论

## 第一节 无机膜发展概况

无机膜的研究和应用始于本世纪 40 年代。在第二次世界大战期间，欧美等国家为了获得核裂变原料 $^{235}\text{U}$ ，从天然铀矿中以  $\text{UF}_6$  的形式将铀提出。天然铀元素由两种同位素 $^{238}\text{U}$ 和 $^{235}\text{U}$ 组成，前者占 99.3%，是不可裂变的；后者占 0.7%，是可裂变的原料。因为  $\text{UF}_6$  是可气化的，利用气体扩散分离技术，借助于孔径为 6~40nm 无机膜，经分子扩散将 $^{235}\text{UF}_6$ 中的 $^{235}\text{U}$ 含量富集到近 3%。当时美国的橡树岭国家研究实验中心和法国的原子能研究中心，都秘密地建造了微孔无机膜多级分离 $^{238}\text{U}$ 和 $^{235}\text{U}$ 的气体扩散工厂。这是历史上首次采用无机膜实现工业规模的气体混合物分级分离的实例。由于军事保密的需要，在 40 年代至 50 年代期间，有关无机膜的研究与生产，各国都是秘密进行的，绝无公开的交流。这就是无机膜发展的第一个阶段。

70 年代后，由于国际上出现两次能源危机，比利时、法国、意大利和西班牙等几个欧洲国家，共同决定在法国兴建用于发展核电站的气体扩散分离工厂。由于军转民的需要，无机膜管，尤其是无机载体膜管生产受到新的重视。6 年之内，生产出可供 90 个核反应堆运转所需的核裂变原料，相当于输出 900MW 级的核电能。尽管如此，各国很快就认识到，仅靠建立核动力装置发展无机膜管及无机膜分离材料是难于持久的。不久就导致了无机膜仅依附于核能时期的终结。

无机膜研究应用的第二个发展阶段，始于工业无机膜超滤和微滤技术的创立与发展，是在本世纪 80 年代初至 90 年代，由于

以下三方面的因素促成的：(1)在生产核裂变原料过程中，为了提高气体扩散分离富集的效率，对无机膜的制造累积了相当的 Know-How；(2)利用高聚物膜开发的超滤技术，作为一种工业过程早已出现；(3)高聚物膜的应用受到温度、压力和使用寿命的局限。故在1980~1985年期间，曾从事无机膜于核能工业的公司，都积极投资于无机滤膜的研制与开发，先后出现了多种商品无机滤膜。例如，美国 UCC 公司的商品名为 Ucarsep 的无机膜，载体基膜为多孔炭，外涂一层非烧结的陶瓷氧化锆层，可供超滤膜管用。美国 Alcoa/SCT 公司开发的商品名为 Membralox 的陶瓷膜管，可承受反冲，可采用错流(Cross Flow)操作。此膜管系多孔道管(多至 19 孔道)，孔壁内侧涂有一层选择分离层，孔径4~5000nm，为  $Al_2O_3$  膜。美国 Norton 公司开发的商品名为 Ceraflo 的  $\alpha-Al_2O_3$  膜管，多为单管型，主要用于微滤，孔径为200~2000nm。可用蒸汽消毒及反冲洗涤。此外，还有一些大学的研究室也参与了无机膜的研制与开发。由于这些商品的问世及应用，已在水质处理、乳制品、饮料等工业中部分取代了有机高聚物膜。

80年代中期，值得一提的是无机膜的制备技术有了新的突破。荷兰 Twente 大学的 Burggraf 等人，采用溶胶-凝胶(Sol-Gel)技术研制出具有多层不对称结构的微孔陶瓷膜，其孔径可达3nm以下，孔隙率超过50%。这种膜已达到气体分离的等级，成为有机高聚物膜的有力竞争对手。溶胶-凝胶技术的出现，将无机膜，尤其是陶瓷膜的研制推向一个新的高潮。

90年代以后，无机膜的研究与应用进入了第三个发展阶段，即以气体分离应用为主和陶瓷膜分离器-反应器组合构件的研究阶段。陶瓷膜在气体分离方面的应用，包括自空气中的氧、氮分离，合成氨排放气中的氢、氮分离，天然气中脱除水汽，自碳氢化合物中回收氢、除去水、硫化氢、二氧化碳等，还有合成气( $H_2/CO$ )组成比例调配。一般而言，膜分离所能提供的气体纯度并不高，较之传统分离空气所采用的深冷分离或变压吸附(PSA)分离的纯度低得多，但其成本和能耗通常较低，受到推崇。无机膜气

体分离用的材质主要是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基、碳分子筛(M. S. C)基、 $\text{SiO}_2$  基和多孔质 Vycor 玻璃基膜管。为此各公司或厂家都推出了各自的气体分离膜管，其中日本 NGK 公司开发的多孔道(19 孔道)膜组件最具有实用前景。此外，一些大学的研究所和大公司的工业研究实验室，着力开发新的分离涂层，包括添加催化剂和调变助剂等，以提高分离效能。

无机分离膜可以与反应器组合成统一的反应分离单元，即所谓的膜反应器(Membrane Reactor)。组合的方式可以是膜与反应器分开，也可以是膜作为反应器的一部分，膜可由催化剂活性组分或载体构成，此称为催化膜(Catalytic Membrane)。无论哪种组合形式，这种膜反应器都能促使反应产率和选择性的提高。分离膜有时可使产物之一选择性地除去，促使平衡的转化，提高产率。也可能由于膜的渗透选择性，使反应物纯化或控制反应物的进入，或控制中间产物的移去，达到提高反应选择性的目的。这种膜反应器兼具反应及分离的双重功能，可突破热力学平衡的限制，提高转化率，再加上膜材质本身的优越性能，故这种膜反应器深具发展潜力，将会给反应工程和分离技术带来新的突破。

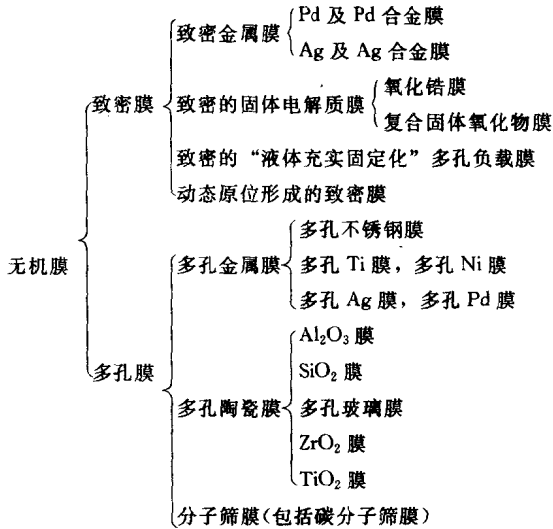
## 第二节 无机膜的类型

无机膜就其表层结构可分为多孔膜和致密膜两大类。表 1-1 列出了目前研制出的无机膜的种类及其代表。

致密膜的特点是具有高的选择透过性。例如，Pd 膜和 Pd 合金膜只允许  $\text{H}_2$  渗透；Ag 膜和 Ag 合金膜只允许  $\text{O}_2$  渗透。又如  $\text{ZrO}_2$  膜，尤其是以  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、CaO 稳定化的致密  $\text{ZrO}_2$  膜，只允许  $\text{O}_2$  以晶格  $\text{O}^{2-}$  离子形式从膜的一侧渗透到另一侧，具有很高的氧渗透选择性。致密膜的缺点是渗透通量太低，制造成本太高，使其在大规模应用上受到限制，需要今后的研究加以克服。

多孔膜的渗透率较致密膜要高，但选择性却较低，它们各具特点，相辅相成，各适用于不同的场合。

表 1-1 无机膜的类型



近年来, 分子筛膜成为研究的热点, 在多孔材料上再复制超薄分子筛, 或在载体上原位合成厚度仅为纳米级的笼形分子筛。由于分子筛的孔径在 1nm 以下, 使得分子筛膜在分离上可达到反渗透的要求, 气体分离的选择性大大提高。若再将催化活性组分经离子交换引入, 便可使之在分子水平上同时具有分离和催化的双重功能, 这种双功能型分子筛膜若能合成并推向商品化, 将会展现灿烂的前景。

### 第三节 无机膜的特征

无机膜的功能与应用, 紧密地关联到它们的微结构面貌, 即其孔径、孔径分布、孔形、孔隙率、孔道曲率和表面积与表面形貌等。这些微结构特征又是取决于各种不同的制备方法和加工成型条件(在本书第二、第三章中将专门论述)。无机膜与有机高聚



物膜相比较所显示的优点，例如高温热稳定性好，抗化学侵蚀和抗微生物降解，易清洗，耐压降高和机械稳定性好等，也是与这些微结构面貌有关的。这里拟简介商品无机膜的微结构面貌。

目前，商业上销售的无机膜多系多孔的陶瓷膜管，其构型设计成多孔道型。在工业规模的应用中，多为  $ZrO_2$  或  $Al_2O_3$  基质膜管，也有采用炭质或不锈钢多孔管做载体的。用于分离的膜管的结构常为三明治式的，顶层为微孔分离膜层，极薄，一般为  $10\sim 20\mu m$ ，也有薄到  $5\mu m$  的；载体层较厚，约几个毫米，以提供必要的机械强度，孔径较大，增加膜管的渗透通量；中间为过渡层，可以是一层或多层，位于顶层和载体层之间，厚  $20\sim 50\mu m$ 。整个膜管的孔径分布由载体管到顶层逐渐减小，形成不对称的分布。

孔径分布是决定无机膜的渗透率和渗透选择性的关键因素。由于这类膜在高压下的结构稳定性，使之能够经受传统的压汞分析和氮吸附脱附分析。压汞分析能提供的孔径分布数据在  $3.5nm$  至  $7500nm$  之间，这对表征载体和过渡层结构是有用的。氮吸附脱附法可测量  $3.5nm$  以下的膜孔，但不很成功，可以采用氦代替氮的吸附脱附法，也可以采用近几年发展起来的核磁共振(NMR)自旋-晶格松弛测量法。这最后一种方法，可以测量很宽的孔径分布，从接近于  $1nm$  过渡到  $10000nm$  的范围。最后，还有一种流动-权重孔径分布法，也是在 90 年代初提出的，它是基于气体的传递，而不是基于吸附脱附。将一种混合气体(如  $N_2$  与  $CCl_4$ )压入孔中使之毛细管凝集，然后逐步减压测量气体流量，压降到不再有流量变化为止。在每次压降下测出相对应的流量，再将压差间的流量变量经 Kelvin 方程关联到孔径分布。这种方法能测出的孔径小到  $1.5\sim 2.0nm$ ，大到近  $1000nm$ ，恰好是 Kelvin 方程可适用的范围。图 1-1 给出了一种商品  $Al_2O_3$  膜四层结构的孔径分布。

无机膜表面结构的完整性对其功能和应用具有重要的意义。如若表面结构中出现裂缝和/或生成针孔，都将导致结构完整性的破坏。造成裂缝出现和针孔生成的原因是多方面的，干燥和焙烧过程中升温速率的快慢对成膜的完整性影响很大。以制备  $\gamma$ -