

气体分离膜材料从空气中分离氙气性能研究

陈占营¹, 刘蜀疆¹, 常印忠¹, 盛毓强¹, 王建龙², 黑东炜^{3*}

(1. 禁核试北京国家数据中心和北京放射性核素实验室, 北京 100085;
2. 清华大学 核能与新能源技术研究院, 北京 100084; 3. 西北核技术研究所, 西安 710024)

摘要: 大气放射性氙监测对于核试验检测具有重要意义. 以从空气中分离浓缩氙为应用背景, 实验测试了 N_2 、 O_2 、 CO_2 和 Xe 4 种气体在不同类别膜材料中的渗透性, 评价了不同膜材料对 4 种气体之间的分离性能; 考察了温度、压力等操作条件变化对氙气分离性能的影响. 结果表明, 在聚酰亚胺(PI)、聚苯醚(PPO)和聚砜(PSf)3 类材料中, PI 具有明显优于其他两类材料的氙气分离性能; 温度和压力变化对氙气分离性能的影响均不明显. 上述研究工作对于气体分离膜从空气中分离氙气的实际应用具有重要意义.

关键词: 气体分离膜; 放射性氙; 渗透性能; 分离性能

中图分类号: O484.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)01-0137-09

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.01.015

大气放射性氙监测对于禁止核试验核查具有重要意义^[1-3]. 大气中放射性氙的浓度非常低, 其体积比浓度约为 10^{-24} 量级^[4-5], 无法进行直接测量. 为有效探测大气中放射性氙同位素的活度浓度, 在测量放射性氙同位素以前, 必须从大量的空气中分离富集氙^[6-9]. 吸附法和膜分离法是大气微量氙高效捕集的有效方法. 其中, 气体分离膜材料研究近年来取得了显著进展, 尤其是在新型高分子膜材料和改性技术方面^[10-12]. 20 世纪 60 年代初, 美国学者提出了采用高分子选择渗透性薄膜从空气中分离氮和氙的技术思路^[13-14]; 1976 年 Ohno^[15] 课题组报道了采用膜技术分离稀有气体的研究工作; 21 世纪初, Jensvold^[16], Lagorsse^[17] 和 Schmidt^[18] 课题组均报道过采用膜技术进行氙分离回收及应用的研究结果, 但限于膜材料的性能, 效果均不理想. 大气中氙的体积比浓度约为 10^{-8} 量级^[19-21], 通常采用活性

炭类吸附剂、利用气固吸附分离法从空气中分离浓缩氙^[22-23]. 在此过程中, 水汽、二氧化碳的存在以及氙体积比浓度等因素会影响氙的富集效率^[24-25]. 鉴于气体膜分离技术不仅可以去除空气中的水汽和二氧化碳^[26-27], 而且可以实现对空气中氙的预浓缩^[28], 开展不同气体膜材料从空气中分离浓缩氙的实验和应用研究具有现实意义.

1 气体膜分离技术基本原理

气体膜分离技术的基本原理是利用混合气体中各组分在压力推动下透过膜的渗透速率不同实现各组分之间的分离^[29]. 气体透过膜的分离机理通常有两种, 一是气体透过多孔膜的分子筛分机理; 二是气体透过非多孔膜的溶解-扩散机理^[30-33]. 气体分离膜材料通常包括有机膜和无机膜两大类, 其中有机膜由高分子聚合物制备而成, 主要包括聚酰亚胺

收稿日期: 2024-09-10; 修改稿收到日期: 2024-11-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(1220051626)

第一作者简介: 陈占营(1977-), 男, 河南确山人, 研究员, 博士, 研究方向为禁核试放射性核素核查技术. * 通讯作者, E-mail: 13426135535@163.com

引用本文: 陈占营, 刘蜀疆, 常印忠, 等. 气体分离膜材料从空气中分离氙气性能研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(1): 137-145.

Citation: Chen Z Y, Liu S J, Chang Y Z, et al. Research on the performance of gas separation membrane materials in separating xenon from air[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(1): 137-145.

(PI)、乙酸纤维素(CA)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚砜(PSf)、聚碳酸酯(PC)、聚苯醚(PPO)等^[34-37]。迄今为止,在工业上实际大规模应用于气体分离的膜材料主要是高分子聚合物。

渗透性和选择性是评价气体分离膜性能的两个重要指标。评价渗透性和选择性的物理量分别为渗透系数(P)和分离系数(α_{ij})。二者的计算方法分别见式(1)和式(2)^[28]:

$$P_i = \frac{j_i}{\Delta p_i / \delta} \quad (1)$$

$$\alpha_{ij} = P_i / P_j \quad (2)$$

式中: P_i 是气体组分 i 的渗透系数, Barrer^[1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³ (STP) · cm / (cm² · s · cmHg)]; Δp_i 是组分 i 在膜高压侧与低压侧的压力差, cmHg; δ 是膜厚度, cm; j_i 是组分 i 的渗透通量, 即单位面积膜中气体组分 i 的体积流速, cm³ (STP) / (cm² · s)。膜渗透系数 P 只与膜材料和气体的性质有关。

对于非对称膜或复合膜, 致密皮层厚度难以准确计算和测定, 膜的气体渗透性能不便于用渗透系数 P 来描述, 而使用渗透速率 J 。在实际应用中, 为评价某气体组分 i 在特定膜组件(如中空纤维膜组件)中的渗透速率, 通常根据式(3)进行测量并计算^[38]:

$$J_i = \frac{P_i}{\delta} = \frac{Q_i}{\Delta p \times A} = \frac{q_i}{\Delta p \times t \times n \times \pi \times d \times l} \quad (3)$$

式中: 下标 i 代指某种气体, 如 O₂ 或 N₂; Q_i 为标准状况下气体的体积流速, cm³ / s; Δp 为渗透压差, Pa; A 为膜渗透面积, cm²; t 为测试时间, s; q_i 为测试时间内渗透的气体 i 组分体积, cm³; n 为膜组件中空纤维膜丝根数; d 为中空纤维膜丝直径, cm; l 为中空纤维膜丝的有效长度, cm; J_i 为气体渗透速率, GPU^[1 GPU = 1 × 10⁻⁶ cm³ (STP) / (cm² · s · cmHg) = 7.051 × 10⁻¹³ cm³ / (cm² · Pa · s)]。

大多数高分子聚合物膜都存在渗透性和选择性互为制约的关系^[39], 因此研究开发出兼顾高渗透性和高选择性的新型高分子膜材料已成为目前气体分离膜技术研究的重点^[40-41]。用于气体分离的膜组件绝大多数成型于中空纤维式^[42]。本研究以商业化中空纤维气体分离膜组件为膜材料来源, 实验研究了 3 类 4 种中空纤维膜丝的氙分离性能。

2 实验部分

2.1 材料与试剂

气体分离膜组件及材料类型: ①型号为 NM-

B05A、NM-510F 的气体分离膜, 由日本宇部(UBE)公司生产, 膜材料为聚酰亚胺(PI); ②型号为 PA-4050 的气体分离膜, 由美国普利森(PRISM)公司生产, 膜材料为聚砜(PSf); ③型号为 T-604C 的气体分离膜, 由美国派克(PARKER)公司生产, 膜材料为聚苯醚(PPO)。

气体: 99.995% (体积分数) 氙气、99.999% (体积分数) 氮气、99.999% (体积分数) 氧气和 99.999% (体积分数) 二氧化碳, 北京兆格气体科技有限公司。

2.2 实验样品制备及装置

为开展膜材料的气体渗透性能测试, 首先需制作标准的膜测试样品。方法是将商品膜组件进行拆卸, 任意选取 100 根膜丝, 切除两个端头后的膜丝长度为 700 mm。将膜丝从中部弯曲后, 采用环氧树脂将膜丝孔端进行密封(孔端纤维丝间固化, 保持孔的通气性), 制成如图 1 所示的膜丝标样, 每种膜材料制作标样不少于 3 个。将标样装配制作成如图 2 所示的膜组件; 将膜组件置于渗透评价器中^[43], 整个渗透性能测试的实验装置流程示意于图 3。



图 1 气体渗透性能测试用中空纤维膜丝标准样品
Fig. 1 Standard sample of hollow fiber membrane for gas permeability testing

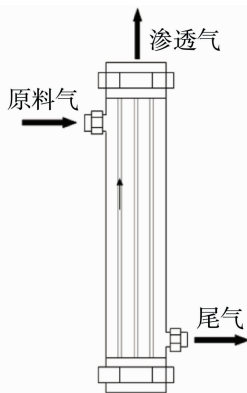


图 2 气体渗透性能测试用中空纤维膜组件示意图
Fig. 2 Schematic diagram of hollow fiber membrane module for gas permeation performance testing

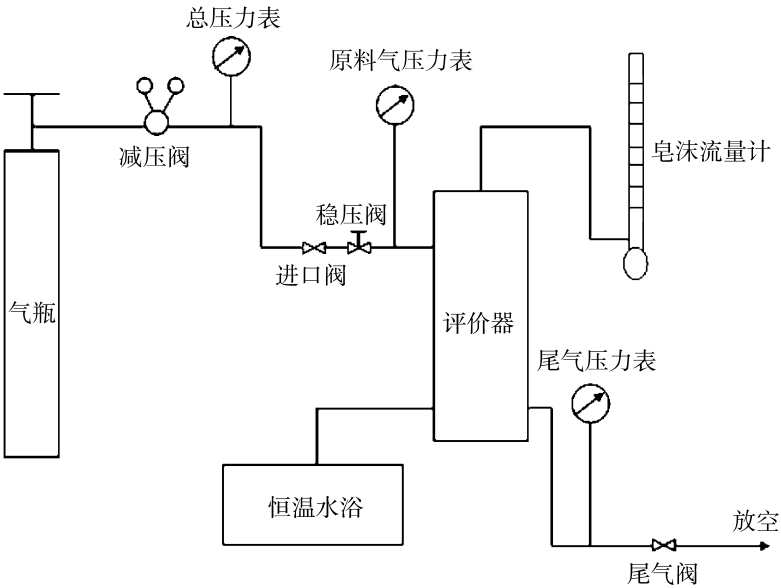


图 3 中空纤维膜气体渗透性测试实验装置流程示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the experimental setup for testing the gas permeability of hollow fiber membranes

2.3 实验内容

每种膜材料制作 3 个平行小样为一组,固定测试温度和纯气渗透压力,测试不同材料的中空纤维膜对 N₂、O₂、CO₂、Xe 气体的渗透性能,计算 O₂/N₂、O₂/Xe、CO₂/N₂ 和 CO₂/Xe 之间的分离系数。

2.4 实验方法及步骤

(1) 将制备好的标准膜组件小样装入图 3 所示的渗透评价器内,打开气瓶阀门吹扫 5~10 遍,直至整个测试系统内全部置换为待测气体。

(2) 设定恒温水浴温度为实验温度,开启恒温水浴预热 30 min,目的是使评价器内部及膜丝表面温度均达到设定温度。

(3) 打开气瓶阀门,通过进口阀、稳压阀和尾气阀调节压力至设定压力并稳压 2 min,使设定的实验条件达到稳定状态。

(4) 通过皂泡流量计测量气体渗透流量,隔每 30 s 记录 1 次读数,直至相邻 2 次读数一致,将该流量读数记录为渗透流量数据。

(5) 关闭进气阀,放空尾气阀,结束该次实验测试,将气体渗透流量换算为标准状况下渗透流量。

(6) 更换膜组件小样或/和实验条件,重复上述步骤。

3 结果与讨论

3.1 膜材料气体渗透性和选择性

在 30 ℃ 的温度条件下,利用 N₂、O₂、CO₂ 和 Xe 的高纯气体,维持高压侧气体压力恒定,测试它们在不同中空纤维膜中的气体渗透性能。在实验结果的处理中,取 3 支小样测试结果的平均值作为每种气体渗透速率的测试结果,列于表 1 中。

表 1 几种气体在不同膜材料中的渗透性能

Table 1 Permeation rate of several gases in different material membranes

膜材料	渗透速率/[cm ³ (STP)·cm ⁻² ·s ⁻¹ ·cmHg ⁻¹]				分离系数			
	O ₂	N ₂	CO ₂	Xe	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	O ₂ /Xe	CO ₂ /Xe
PI-A(UBE) ¹	3.14×10 ⁻⁵	4.46×10 ⁻⁶	1.27×10 ⁻⁴	6.61×10 ⁻⁷	7.0	28	48	192
PI-F(UBE) ¹	3.13×10 ⁻⁵	4.75×10 ⁻⁶	9.59×10 ⁻⁵	4.89×10 ⁻⁷	6.6	20	64	196
PSf(Prism) ²	2.21×10 ⁻⁵	4.20×10 ⁻⁶	9.94×10 ⁻⁵	6.10×10 ⁻⁶	5.3	24	4	16
PPO(Parker) ²	1.07×10 ⁻⁴	2.45×10 ⁻⁵	3.66×10 ⁻⁴	1.63×10 ⁻⁵	4.4	15	7	22

注:1 为纯气高压侧压力 0.7 MPa; 2 为纯气高压侧压力 0.3 MPa。

为直观比较 4 种气体在不同膜中的渗透性大小以及每两种气体之间的分离系数,将表 1 中的数据以柱形图形式呈现,结果分别示于图 4 和图 5。

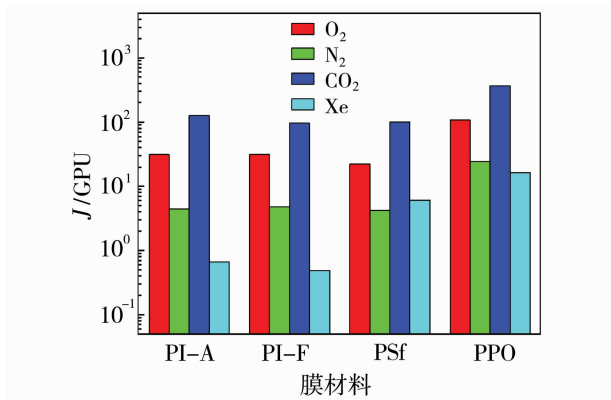


图 4 几种气体在不同膜材料中渗透速率
Fig. 4 Permeation rate of several gases in different material membranes

图 4 表明,在所有 4 种膜材料中, O_2 和 CO_2 的渗透速率明显大于 N_2 和 Xe 的,且 CO_2 的渗透速率大于 O_2 的;对于 PI 的两种膜材料,4 种气体渗透速率的大小关系明显且呈现出很好的一致性,即 $CO_2 > O_2 > N_2 > Xe$,另外二者之间几乎没有差别. 对于 PSf 和 PPO 两类膜材料, CO_2 的渗透速率明显大于 O_2 的, O_2 的明显大于 N_2 和 Xe 的,但 N_2 和 Xe 的差别不大. 就 4 种材料整体而言,4 种气体在 PPO 中的渗透速率均大于其各自在 PI 和 PSf 中的渗透速率. 不同膜材料渗透性的差异可能与聚合物分子结构、链堆砌结构、中空纤维的皮层结构和支撑层结构有一定的关系。

图 5 表明,对于 PI 膜, CO_2/Xe 和 O_2/Xe 的分

离系数明显大于其他两组组分的分离系数,且 CO_2/Xe 和 O_2/Xe 的分离性能远远高于其他两类膜. PI-A 和 PI-F 两种膜对各种气体的分离性能之间的差别不大. 鉴于本研究是从空气中分离浓缩氙,在聚酰亚胺、聚砜和聚苯醚 3 类不同材料的膜中,聚酰亚胺膜更适合于从空气中分离浓缩氙,且聚酰亚胺膜对二氧化碳的分离去除效果明显优于聚苯醚和聚砜。

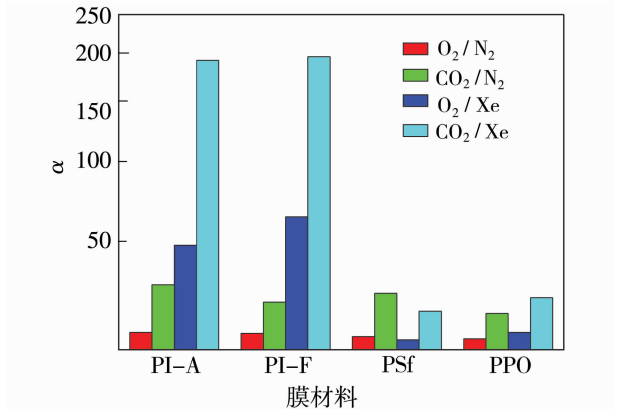


图 5 几种气体在不同膜材料中的分离系数
Fig. 5 Separation coefficient of several gases in different material membranes

3.2 温度和压力的影响

根据 3.1 中实验测试结果,选用 PI-A 中空纤维膜丝开展相关实验测试。

3.2.1 温度和压力对气体组分在膜中渗透性能的影响

根据实际应用场景以及测试小样密封材料工作条件要求,测试温度选择在 $30 \sim 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,高纯气体压力选择在 $0.1 \sim 0.7\text{ MPa}$ 之间,4 种气体的实验测试结果依次呈现于图 6~图 9。

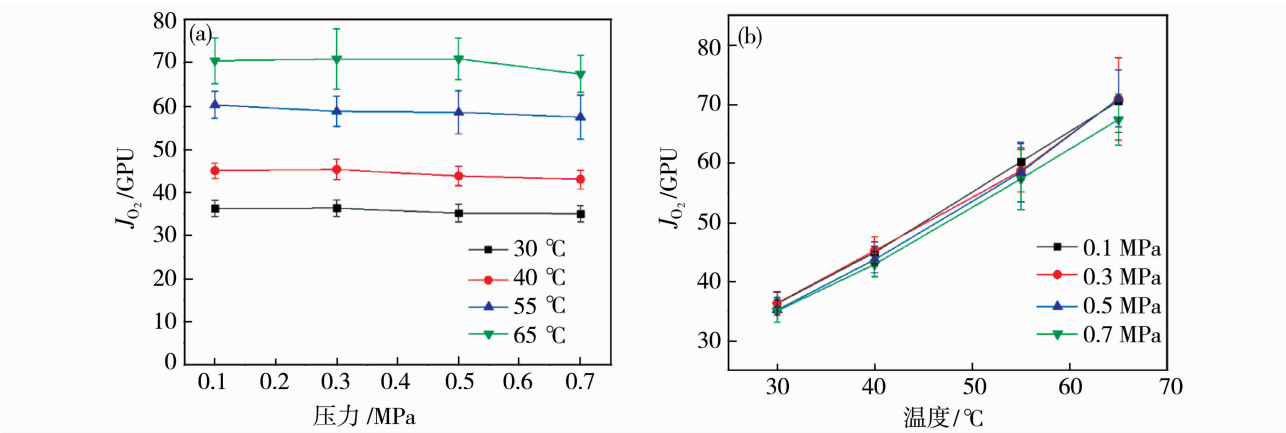


图 6 温度和压力对氧气在 PI-A 膜中渗透性能的影响
Fig. 6 Oxygen permeability dependence on temperature and pressure for PI-A membrane

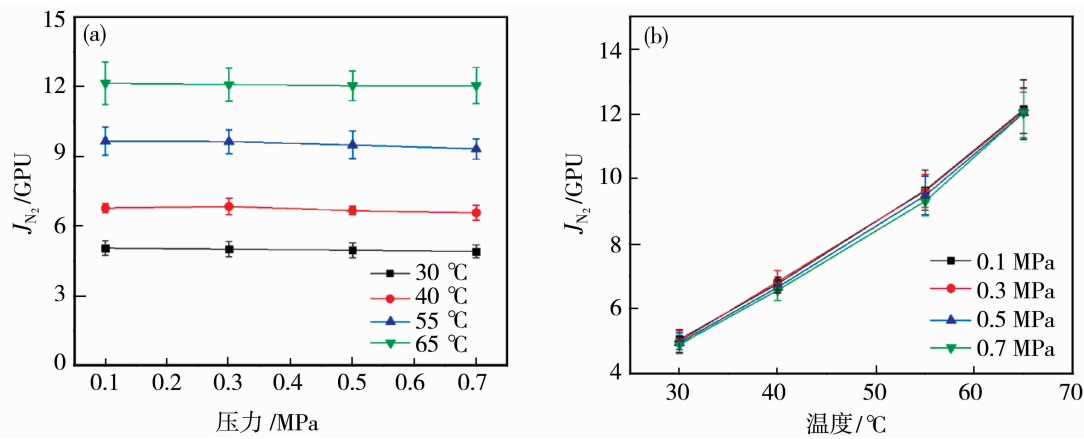


图 7 温度和压力对氮气在 PI-A 膜上渗透性能的影响

Fig. 7 Nitrogen permeability dependence on temperature and pressure for PI-A membrane

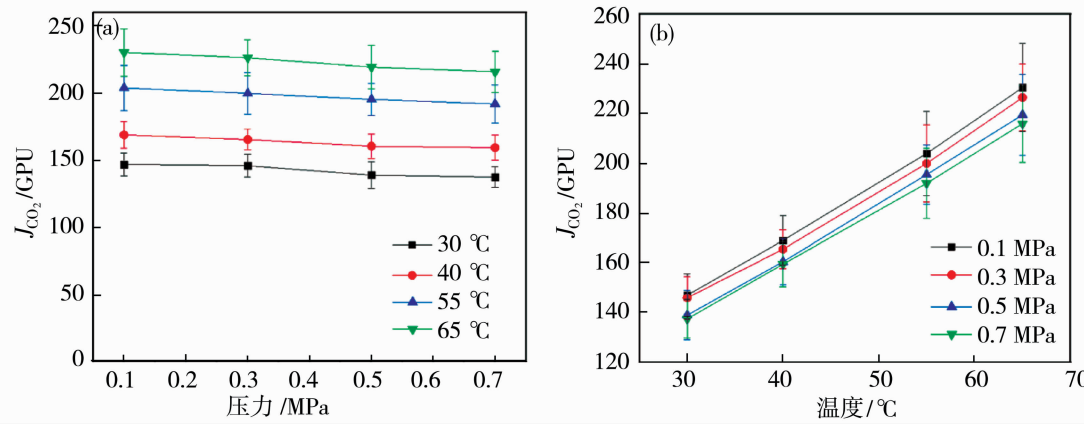


图 8 温度和压力对二氧化碳在 PI-A 膜上渗透性能的影响

Fig. 8 Carbon dioxide permeability dependence on temperature and pressure for PI-A membrane

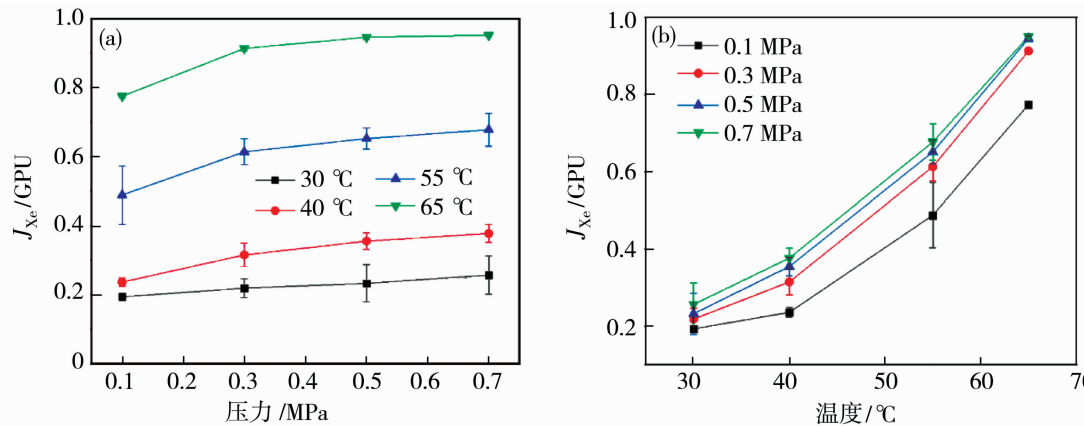


图 9 温度和压力对氙气在 PI-A 膜上渗透性能的影响

Fig. 9 Xenon permeability dependence on temperature and pressure for PI-A membrane

由图 6~图 9 可知:温度的变化对 4 种气体在膜中渗透性能的影响非常显著.在原料气压力一定的条件下,氧、氮、二氧化碳在膜中的渗透速率随膜工作温度的升高线性增加,而工作温度对氙气在膜

中渗透速率的影响更为显著.在固定膜工作温度条件下,氮气和氧气在膜中的渗透速率几乎不随原料气压力的变化而变化.二氧化碳在膜中的渗透速率随原料气压力的增大出现缓慢减小的趋势,而氙气

在膜中的渗透速率随原料气压力的增大出现缓慢增大的趋势(温度大于 30 ℃). 上述实验结果对于深入理解气体分子在聚酰亚胺膜材料中的渗透机制即“溶解-扩散”模型具有重要意义.

氧、氮、二氧化碳的分子尺寸较氙原子的尺寸小, 温度升高会显著提升其扩散系数, 致使它们的渗透速率呈线性增加趋势; 而氙原子尺寸较大(直径约 4.4 Å, 1 Å=10⁻¹⁰ m), 其扩散速率受膜材料微孔尺寸影响较大, 渗透过程主要以活化扩散为主, 温度升高不仅增强分子热运动, 还显著降低了氙气扩散的活化能, 使其扩散速率显著增加, 即氙气渗透速率增加的幅度较其他三种气体的更为明显.

氮和氧较二氧化碳而言, 在聚酰亚胺膜材料

中的溶解度小, 它们的渗透行为主要受扩散过程控制, 因此压力变化对其渗透速率的影响不大; 二氧化碳在聚酰亚胺膜材料中的溶解度较大, 压力增加可能引起材料分子结构堆积发生变化, 阻碍二氧化碳分子扩散, 进而使其渗透速率下降. 氙原子在聚酰亚胺膜材料中的溶解度较氧和氮更小, 压力增加会提升其溶解度, 由此可能引起膜材料的塑化效应, 使其孔道结构尺寸增大, 进而导致其渗透速率增加.

3.2.2 温度和压力对各种气体分离性能的影响

根据 3.2.1 中的实验测试数据, 计算每两种气体的理想分离系数随原料气压力和温度的变化, 结果呈现于图 10~图 12.

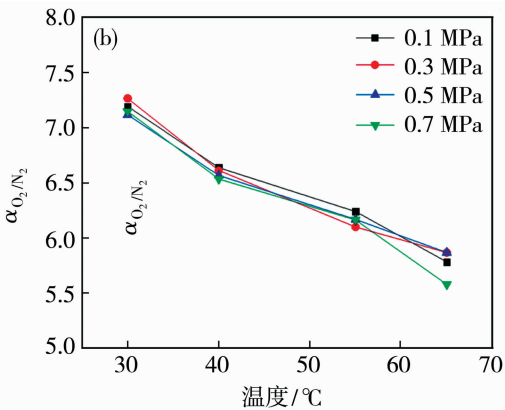
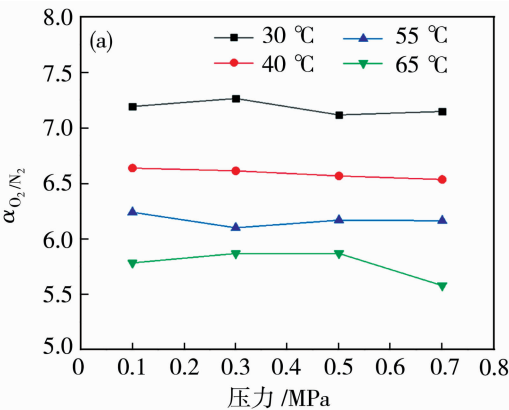


图 10 温度和压力对氧气和氮气分离系数的影响

Fig. 10 O_2/N_2 selectivity dependence on temperature and pressure for PI-A membrane

图 10 表明, 温度的变化对 O_2/N_2 分离系数的影响均非常显著, 即在高压侧气体压力一定的情况下, O_2/N_2 分离系数随膜工作温度的升高显著降低; 在固定膜工作温度条件下, O_2/N_2 分离系数几

乎不随高压侧气体压力的变化而变化. 综合图 10、图 6 和图 7 可知, 温度的变化对渗透速率较小气体组分(N_2)渗透速率影响的剧烈程度大于对渗透速率较大气体组分(O_2)的影响程度.

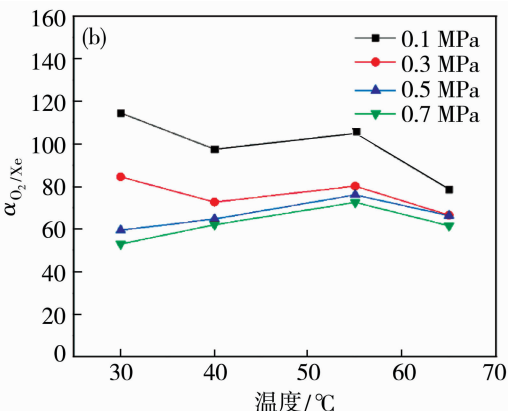
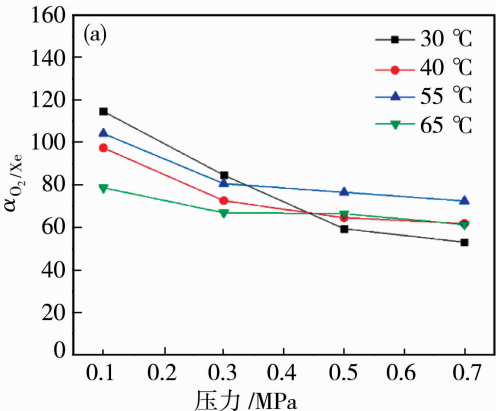
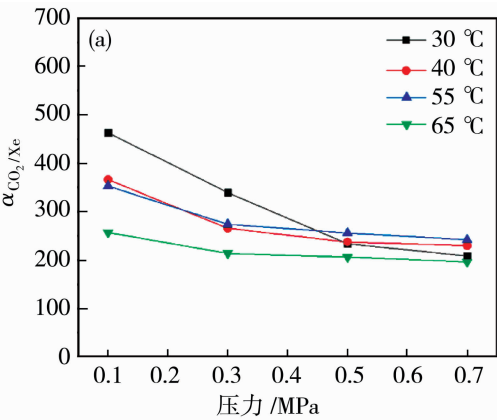


图 11 温度和压力对氧气和氙气分离系数的影响

Fig. 11 O_2/Xe selectivity dependence on temperature and pressure for PI-A membrane

图 11 表明,压力变化对 O_2/Xe 分离系数的影响较为显著,即在温度一定的情况下, O_2/Xe 分离系数随膜高压侧气体压力的升高而降低.但由于空气中 Xe 的浓度极低,高压侧压力的变化对空气中 Xe 的分离影响不大.在膜高压侧气体压力一定情况下, O_2/Xe 分离系数随温度变化的趋势较为复杂:在高压区(≥ 0.5 MPa),温度从 30 °C 升高到 55 °C,



O_2/Xe 分离系数显著上升,在 55 °C 下达到最大值,然后随温度升高而下降;在相对低压区(≤ 0.3 MPa), O_2/Xe 分离系数随温度变化的规律不明显.

图 12 表明,压力的变化对 CO_2/Xe 分离系数的影响显著,即在温度一定的情况下, CO_2/Xe 分离系数随膜高压侧压力的升高而降低;温度对 CO_2/Xe 分离系数的影响规律性不强.

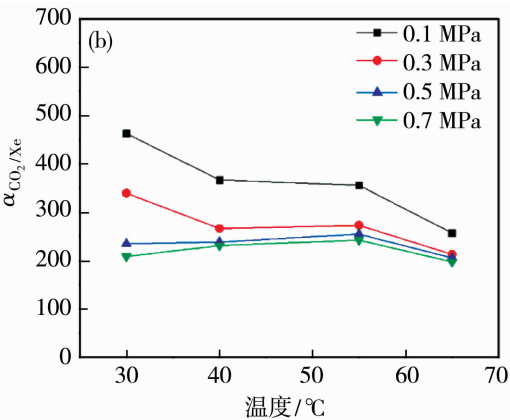


图 12 温度和压力对二氧化碳和氙气分离系数的影响

Fig. 12 CO_2/Xe selectivity dependence on temperature and pressure for PI-A membrane

4 结论

实验测试了 N_2 、 O_2 、 CO_2 和 Xe 4 种气体在 3 类 4 种膜材料中的渗透性能,结果表明,在所有 4 种膜材料中, O_2 和 CO_2 的渗透速率明显大于 N_2 和 Xe 的,且 CO_2 的渗透速率大于 O_2 的;对于 PI 的两种膜材料,4 种气体渗透速率的大小关系明显且呈现出很好的一致性,即 $CO_2 > O_2 > N_2 > Xe$,且二者之间几乎没有差别.对于 PSf 和 PPO 两类膜材料, CO_2 的渗透速率明显大于 O_2 的, O_2 的明显大于 N_2 和 Xe 的,但 N_2 和 Xe 的差别不大;就 4 种材料整体而言,4 种气体在 PPO 中的渗透速率均大于其各自在 PI 和 PSf 中的渗透速率.在 PI 膜中, CO_2/Xe 和 O_2/Xe 的分离系数明显大于其他两类材料,鉴于本研究是从空气中分离浓缩氙,在 PI、PSf 和 PPO 3 类不同材料的膜中,PI 膜更适合于从空气中分离浓缩氙,且 PI 膜对二氧化碳的分离去除效果明显优于 PPO 和 PSf.实验测试了温度和压力两种操作条件变化对 O_2/Xe 和 CO_2/Xe 分离系数的影响,结果表明,压力变化对 O_2/Xe 和 CO_2/Xe 分离系数的影响非常显著,即在温度一定的情况下, O_2/Xe 、 CO_2/Xe 分离系数均随膜高压侧压力的升高而显著降低;温

度变化对 O_2/Xe 和 CO_2/Xe 分离系数的影响规律性不明显.

参考文献:

[1] Perkins R W, Casey L A. Radioxenons: Their role in monitoring a comprehensive test ban treaty[R]. Pacific Northwest National Lab. (PNNL), Richland, WA (United States), 1996.

[2] Bowyer T W, Schlosser C, Abel K H, et al. Detection and analysis of xenon isotopes for the comprehensive nuclear-test-ban treaty international monitoring system [J]. J Environ Radioact, 2002, 59:139–151.

[3] Ringbom A, Axelsson A, Aldener M, et al. Radioxenon detections in the CTBT international monitoring system likely related to the announced nuclear test in North Korea on February 12, 2013[J]. J Environ Radioact, 2014, 128: 47–63.

[4] 周崇阳. 大气样品中氙的富集分离及其在核查技术中的应用研究[D]. 北京: 清华大学, 2011.

[5] 陈占营. 大气中氙膜分离富集及监测技术[D]. 北京: 清华大学, 2017.

[6] 陈占营, 黑东炜, 王建龙. CTBT 大气放射性氙监测技术进展[J]. 现代应用物理, 2018(9): 12–22.

[7] Kunz C. Xe-133: ambient air concentrations in upstate

- New York[J]. *Atmos Environ*, 1989, 23(8): 1827—1833.
- [8] Ehhalt D, Münnich K O, Roether W, *et al.* Artificially produced radioactive noble gases in the atmosphere[J]. *J Geophys Res*, 1963, 68(13): 3817—3821.
- [9] Auer M, Axelsson A, Blanchard X. *et al.* Intercomparison experiments of systems for the measurement of xenon radionuclides in the atmosphere[J]. *Appl Radiat Isot*, 2004, 60(6): 863—877.
- [10] Zou X, Zhu G. Microporous organic materials for membrane-based gas separation[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(3): 1700750.
- [11] Guining C, Guozhen L, Nanping W X. Zeolites and metal-organic frameworks for gas separation: The possibility of translating adsorbents into membranes[J]. *Chem Soc Rev*, 2023, 52(14): 4586—4602.
- [12] Liu Q, Wang T, Liang C, *et al.* Zeolite married to carbon: A new family of membrane materials with excellent gas separation performance [J]. *Chem Mater*, 2006, 18(26): 6283—6288.
- [13] Robb W L. Thin silicone membranes and their permselective properties and some applications[R]. General Electric Company, 1965: 65—031.
- [14] Robb W L. Permeable polymeric membrane gas separation[P]. US Pat: 3274750, 1966.
- [15] Ohno M, Morisue T, Ozaki O, *et al.* Separation of rare gases by membranes[J]. *Radiochem Radioanal Lett*, 1976, 27(5/6): 299—306.
- [16] Jensvold J A, Thomas O J. Membrane for separation of xenon from oxygen and nitrogen and method of using Same[P]. US Pat: 6168649-B, 2001.
- [17] Lagorsse S, Magalhaes F D, Mendes A. Xenon recycling in an anaesthetic closed-system using carbon molecular sieve membranes[J]. *J Membr Sci*, 2007, 301(1/2): 29—38.
- [18] Schmidt K. Retention of noble gases in the exhaled air of ventilated patients by membrane separation[P]. US Pat: 20100031961, 2010.
- [19] Chen Z Y, Chang Y Z, Liu S J, *et al.* Determination of xenon in air by a pulse-discharge helium ionization detector[J]. *Chem Res Chin Univ*, 2012, 28(5): 814—817.
- [20] 陈占营, 刘蜀疆, 王建龙, 等. 直接进样气相色谱-质谱法分析大气中的氦和氙[J]. *分析化学*, 2016, 44(3): 468—473.
- [21] 张海涛, 陈占营, 张利兴, 等. 气相色谱法测定大气中氦和氙[J]. *理化检验(化学分册)*, 2010, 46(7): 717—719.
- [22] Fontaine J P, Pointurier F, Blanchard X, *et al.* Atmospheric xenon radioactive isotope monitoring[J]. *J Environ Radioact*, 2004, 72(1/2): 129—135.
- [23] Le Petit G, Armand P, Brachet G, *et al.* Contribution to the development of atmospheric radioxenon monitoring[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2008, 276(2): 391—398.
- [24] Deng J Y, Zhang H T, Wang Y L, *et al.* Adsorption properties of activated carbon fiber—adsorption law to CO₂, N₂, O₂ and Xe[J]. *Chin J Mater Res*, 2001, 15(3): 303—307.
- [25] Lloyd M H. Adsorption of krypton and xenon by various materials[M]//Oak Ridge National Laboratory, 1961.
- [26] Sasaki S H, Tega E, Shimada A. Basic characteristics of hollow 2010, filament polyimide membrane in gas separation and application to tritium monitors[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2003, 255(1): 91—95.
- [27] 徐仁贤. 气体分离膜应用的现状和未来[J]. *膜科学与技术*, 2003, 23(4): 124—129.
- [28] 李思琪, 赵 丹, 李 晖, 等. 聚酰亚胺膜在稀有气体分离中的性能研究[J]. *膜科学与技术*, 2023, 43(4): 90—98.
- [29] 任建新. 膜分离技术及其应用[M]//北京: 化学工业出版社, 2002.
- [30] Wijmans J G, Baker R W. The solution-diffusion model: A review[J]. *J Membr Sci*, 1995, 107(1/2): 1—21.
- [31] Ho W, Sirkar K. Membrane handbook[M]//Springer Science & Business Media, 2012.
- [32] Mulder M. Basic principles of membrane technology [M]//Springer Science & Business Media, 1996.
- [33] Koros W J, Fleming G. Membrane-based gas separation[J]. *J Membr Sci*, 1993, 83(1): 1—80.
- [34] Baker R W. Future directions of membrane gas separation technology[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2002, 41(6): 1393—1411.
- [35] Bernardo P, Drioli E, Golemme G. Membrane gas separation: A review/state of the art[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48(10): 4638—4663.
- [36] Khulbe K C, Feng C, Matsuura T. Synthetic polymeric membranes: characterization by atomic force microscopy[M]//Springer Science & Business Media, 2007.
- [37] Lloyd D R. Materials science of synthetic membranes [M]//ACS Publications, 1985.
- [38] 王雪松. 气体膜技术[M]//北京: 化学工业出版社,

2010.

[39] Robeson L M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes[J]. J Membr Sci, 1991, 62(2): 165—185.

[40] Ekiner O, Vassilatos G. Polyaramide hollow fibers for hydrogen/methane separation 2010, spinning and properties[J]. J Membr Sci, 1990, 53(3): 259—273.

[41] Kim T, Koros W, Husk G, *et al.* Relationship between gas separation properties and chemical structure in a series of aromatic polyimides[J]. J Membr Sci, 1988, 37(1): 45—62.

[42] 张译霖. 中空纤维膜技术及其应用分析[J]. 化纤与纺织技术, 2022, 51(9): 61—63.

[43] 刘玉花, 尹中升, 俞 锋, 等. 中空纤维膜丝的小样评测方法[P]. 中国:CN 201110417689. 4, 2015-07-22.

Research on the performance of gas separation membrane materials
in separating xenon from air

CHEN Zhanying¹, LIU Shujiang¹, CHANG Yinzhong¹,
SHENG Yuqiang¹, WANG Jianlong², HEI Dongwei³

(1. CTBT Beijing National Data Centre and Radionuclide Laboratory, Beijing 100085, China;

2. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

3. Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China)

Abstract: Atmospheric radioxenon monitoring is of great significance for nuclear test ban verification. Taking the separation and concentration of xenon from air as the application background, this paper tested the permeabilities of N₂, O₂, CO₂ and Xe in various membrane materials, and the separation performances for the gases were compared. The effects of temperature and pressure on the gases permeation and separation were investigated. The results show that among the three types of materials, namely polyimide (PI), polyphenylene ether (PPO) and polysulfone (PSf), PI has a significantly better xenon separation performance than the other two types of materials; the influences of temperature and pressure changes on the xenon separation performance are both not obvious. The above research work is of great significance for the practical application of gas separation membranes in separating xenon from air.

Key words: gas separation membrane; radioxenon; permeation performance; separation performance

(上接第 136 页)

HCO₃⁻. The effect of salt separation in the pilot test of mixed salt solution is obvious. SO₄²⁻ is efficiently intercepted, and HCO₃⁻ shows a negative interception state. In the salt separation test of printing and dyeing wastewater, the rejection rate of nanofiltration device to SO₄²⁻ can reach 97.58%, the rejection rate of HCO₃⁻ can reach—57.07%, and the separation degree can reach 220. The salt separation effect is remarkable. The obtained solid sodium carbonate and sodium sulfate were reused to dye the cloth, and the color difference of the dyed cloth was less than 1. Nanofiltration membrane technology shows feasibility in the treatment of printing and dyeing wastewater and salt resource recovery, but further optimization and in-depth exploration of process operation parameters are still needed.

Key words: nanofiltration; salt separation; sodium carbonate; sodium sulfate; reuse dyed cloth