

PVDF

膜表面改性及其 在水处理中的应用

■ 王海芳 著



國防工業出版社
National Defense Industry Press

PVDF 膜表面改性及其在水处理中的应用

王海芳 著



国防工业出版社

· 北京 ·

内 容 简 介

本书以 PVDF 为基础膜材料,基于超分子化学作用,结合分子间化学交联作用对 PVDF 膜表面进行改性,改性后的膜纯水接触角显著减小,而纯水通量明显增大,对改性膜性能及表面结构进行表征,结果表明,改性后膜表面稳定存在亲水基团,表现出较强的亲水性,且结构稳定,保持了良好的微孔结构。将改性膜应用于低浓度含油废水、微污染源水处理中,处理效果良好。一系列研究成果为 PVDF 膜在水处理中的推广应用奠定了理论基础,提供了实际参考。

图书在版编目(CIP)数据

PVDF 膜表面改性及其在水处理中的应用/王海芳著. —北京:国防工业出版社,2014. 10

ISBN 978-7-118-09689-7

I. ①P... II. ①王... III. ①膜—表面改性—研究
②膜—表面改性—应用—水处理—研究 IV. ①TQ028.8
②X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 224803 号

※

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

国防工业出版社印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 880 × 1230 1/32 印张 5 1/8 字数 135 千字

2014 年 10 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—2000 册 定价 30.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店: (010)88540777

发行邮购: (010)88540776

发行传真: (010)88540755

发行业务: (010)88540717

前 言

国际理论与应用化学联合会(IUPAC)将膜定义为“一种三维结构,三维中的一度(如厚度方向)尺寸要比其余两度小得多,并可通过多种推动力进行质量传递”,该定义强调了维度大小和功能,定义中强调的“三维”与通常所说的两互不相溶液体之间或一种气体和一种液体之间的相界面,或一种气体和一种固体之间的相界面相区别。膜及其相关技术在自然界里扮演着越来越重要的角色。Nollet在1748年就注意到水能自发扩散穿过猪膀胱进入到酒精中的渗透现象,但由于受到人们认识能力和科技条件的限制,直到100多年后的1864年Tranbe才成功研制成人类历史上第一片人造膜——亚铁氰化铜膜。到了20世纪中叶,各种膜分离技术才相继出现和发展。1960年Loeb和Sourirajan共同发明了一种新的制膜技术——相转化法,他们用这种技术制造出了具有高脱盐率和高透水量的醋酸纤维素反渗透膜,引起了学术和工业界的广泛重视。此后的半个世纪,膜分离技术得到了长足的发展。

21世纪,水源的保护将是一重大难题,随着工业的进一步发展,水源污染更为严重,膜分离技术在工业废水处理中的应用已被证明卓有成效,在不少废水处理中它能实现闭路循环,在消除污染的同时变废为宝,取得较大的经济效益和社会效益。

著者近10年来一直从事有机膜表面改性及膜分离技术的应用研究,研究了改性膜的表面性能、传质性能、抗污染性能等,并将改性膜应用于含油废水、微污染水源水及生活废水处理,在国内外期刊发表论文10余篇,本书正是在此基础上进一步整理和总结而成。全书共分6章。第1章为有机膜改性机理研究,结合PVDF膜的性能和

结构特点,主要研究基于超分子化学作用的 PVDF 膜的改性机理;第 2 章为 PVDF 膜改性实验研究,以水通量和亲水性为指标,研究了影响改性膜性能的各因素;第 3 章对筛选出的两种改性膜进行了热稳定性、机械稳定性及孔结构等性能表征,并通过红外光谱、光电子能谱、扫描电镜等进行了改性膜的表面结构表征;第 4 章研究了改性膜的油吸附性、运行特性及抗污染性能;第 5 章在两相流和旋流分离理论的指导下,设计了旋流膜分离器,用于处理含油废水;第 6 章设计了管式膜组件,将改性膜应用于微污染水源水处理中。

本书是一本学术专著,可供相关研究人员、教师、学生进行科研、教学以及学习参考,也可供工程设计人员、污水厂技术人员等指导设计、生产实践之用。

本书的出版得到了国防工业出版社的大力支持,受山西省科技攻关项目、太原市科技项目的资助,在 10 年的研究工作及本书的编著过程中,课题组老师和研究生做了大量的工作。本书出版过程中,出版社有关人员付出了辛勤的劳动,在此一并表示诚挚的谢意。

由于本书涉及范围较广,作者水平有限,书中难免有疏漏和不足之处,敬请读者不吝赐教,批评指正。

王海芳

2014 年 5 月于中北大学

目 录

第 1 章 基于超分子化学作用的膜改性机理	1
1.1 有机膜改性方法	1
1.1.1 物理共混	3
1.1.2 表面活性剂在膜表面的吸附改性	4
1.1.3 等离子体改性	4
1.1.4 光辐照改性	5
1.1.5 高能辐照接枝改性	5
1.1.6 表面化学反应	5
1.2 基于超分子化学作用的膜亲水改性机理研究	6
1.2.1 超分子化学概念	6
1.2.2 超分子化学的研究历史	7
1.2.3 超分子化学作用成膜机理	10
1.3 基于超分子化学作用的 PVDF 膜表面改性机理	13
1.3.1 PVDF 基膜结构及性能特点	13
1.3.2 改性材料的结构和性能特点	14
1.3.3 复合膜成膜机理	14
1.3.4 超分子化学作用与化学交联作用结合的 PVDF 膜表面改性机理	15
参考文献	16
第 2 章 PVDF 膜的表面改性研究	19
2.1 概述	19
2.1.1 有机膜改性方法	19
2.1.2 油水分离膜的亲水改性	22

2.2	膜改性及改性膜性能研究	23
2.2.1	膜改性研究方法	23
2.2.2	改性效果研究方法	24
2.3	膜改性实验研究结果	26
2.3.1	基于氢键作用的 PVDF 膜改性	26
2.3.2	氢键与化学交联共同作用的 PVDF 膜表面改性	29
2.3.3	基于分子间作用的 PVDF 膜表面改性	31
	参考文献	36
第 3 章	改性膜的性能及表面结构表征	39
3.1	改性膜的热稳定性	39
3.1.1	测试及表征方法	39
3.1.2	测试结果	41
3.2	膜的机械稳定性测试	43
3.2.1	测试方法	43
3.2.2	测试结果	44
3.3	膜的孔径分布和截留性能	45
3.3.1	BET 等温吸附方程	45
3.3.2	膜的孔径及孔径分布	47
3.3.3	膜的截留性能	47
3.4	膜的表面分子基团及表面结构表征	49
3.4.1	红外光谱表征膜表面的分子基团	49
3.4.2	膜的元素组成表征	54
3.4.3	FTIR 和 XPS 结果的综合分析	59
3.4.4	膜的表面微观形貌	59
	参考文献	63
第 4 章	改性膜的抗污染性能研究	66
4.1	概述	66
4.1.1	膜污染研究现状	66
4.1.2	膜污染控制技术研究现状	70

4.2	实验研究方法	73
4.2.1	试剂和仪器	73
4.2.2	含油水的配制及油含量测定	73
4.2.3	静态吸附实验	73
4.2.4	膜通量衰减实验	74
4.2.5	膜污染指数实验	74
4.2.6	污染后膜的表面形貌	74
4.3	改性膜的静态吸附性能	74
4.3.1	吸附动力学曲线	74
4.3.2	初始浓度对吸附的影响	75
4.3.3	温度对吸附平衡的影响	76
4.4	改性膜的运行稳定性研究	77
4.4.1	膜通量与渗透物体积的关系	77
4.4.2	膜通量随时间的变化	78
4.5	膜污染指数研究	79
4.5.1	膜污染指数	79
4.5.2	膜污染指数的实验测定	80
4.5.3	改性前后膜对油的吸附性比较	81
4.5.4	吸附后膜表面微观形貌	81
	参考文献	83
第5章	改性膜在处理低浓度含油废水中的应用	85
5.1	概述	85
5.1.1	含油废水的主要来源及处理技术研究现状	86
5.1.2	含油废水的物化性质	87
5.1.3	油类对环境的污染	88
5.1.4	含油废水的处理方法	88
5.1.5	油水分离膜的研究现状	92
5.2	旋流膜分离器分离机理	99
5.2.1	两相流理论	99
5.2.2	旋流分离理论	100

5.2.3	旋流膜分离器分离机理	100
5.3	旋流膜分离器	101
5.3.1	膜组件	101
5.3.2	膜分离器	102
5.4	旋流膜分离器处理含油废水模型	106
5.4.1	过滤速率的准数模型	106
5.4.2	模型的分析讨论	107
5.4.3	膜污染量预测模型	108
5.4.4	模型讨论	109
5.4.5	两个模型的综合分析	109
5.5	旋流膜分离技术处理低浓度含油废水研究	110
5.5.1	旋流膜分离技术处理低浓度含油废水实验 ...	111
5.5.2	含油水油分散性实验结果	113
5.5.3	旋流膜分离技术处理低浓度含油废水的 影响因素分析	114
5.6	旋流膜分离器处理含油废水的膜污染研究	120
5.6.1	旋流膜分离过程中的膜污染分析	120
5.6.2	膜污染实验结果	122
5.6.3	旋流膜分离器处理含油废水的膜清洗研究 ...	123
5.6.4	膜运行稳定性实验	124
	参考文献	125
第 6 章	改性膜在微污染水源水处理中的应用	129
6.1	概述	129
6.1.1	水源的污染现状	129
6.1.2	常规饮用水处理工艺的缺陷	133
6.1.3	微污染饮用水源水的处理技术研究进展	135
6.2	预处理方法的选择	135
6.2.1	微污染水源水水质特点	135
6.2.2	预处理方案比选	136
6.2.3	预处理工艺参数优化	137

6.3	膜分离器的设计.....	140
6.3.1	膜组件选择	140
6.3.2	膜分离设备设计	140
6.3.3	膜处理效果研究	141
6.4	膜运行污染研究.....	145
6.4.1	运行过程的膜污染分析	145
6.4.2	过程的传质动力学研究	150
	参考文献	153

第1章 基于超分子化学作用的膜改性机理

1.1 有机膜改性方法

国际理论与应用化学联合会(IUPAC)将膜定义为“一种三维结构,三维中的一度(如厚度方向)尺寸要比其余两度小得多,并可通过多种推动力进行质量传递”,该定义强调了维度大小和功能,定义中强调的“三维”与通常所说的两互不相溶液体之间或一种气体和一种液体之间的相界面,或一种气体和一种固体之间的相界面相区别。膜及其相关技术在自然界里扮演着越来越重要的角色。Nollet在1748年就注意到水能自发扩散穿过猪膀胱进入到酒精中的渗透现象,但由于受到人们认识能力和科技条件的限制,直到100多年后的1864年Tranbe才成功研制成人类历史上第一片人造膜——亚铁氰化铜膜。到了20世纪中叶,各种膜分离技术才相继出现和发展。1960年Loeb和Sourirajan共同发明了一种新的制膜技术——相转化法,他们用这种技术制造出了具有高脱盐率和高透水量的醋酸纤维素反渗透膜,引起了学术和工业界的广泛重视。此后的半个世纪,膜分离技术得到了长足的发展。

21世纪的膜分离技术将在多学科交叉结合的基础上,形成一门比较完整、系统的膜科学,其发展趋势将集中在以下几方面:

(1) 研究新材料与开发制膜新工艺。为了进一步提高膜分离技术的经济效益,增加竞争能力,扩大应用范围,各种各样对分离膜性能的新要求都在不断提出,除了降低成本、提高性能这个永远存在的要求外,还要求具有更好的耐热、耐压、耐酸、耐碱、耐有机溶剂、抗氧

化、抗污染、易清洗等性能,这些要求成为研究新的膜材料、开发制膜新工艺的持久推动力。今后相当长一段时期内,高聚物仍将是分离膜的主要材料,其发展方向集中在以下几方面:①开发新型功能高聚物膜材料,加强对膜皮层“超薄”和“活化”的研究;②根据现今对膜分离机理的认识,继续合成各种分子结构的功能高分子,制成均质膜,定量地研究分子结构与分离性能之间的关系;③按照一定的分离要求来“组装”、“设计”膜材料;④在膜表面进行化学改性,根据不同的分离对象,引入不同的活化基团,通过改变高分子的自由体积和链的柔软性,改进其分离性能或改变其物理化学性质;⑤发展高分子合金,即用两种或两种以上已有的高聚物混合起来作为分离膜材料,通常制取高分子合金要比通过化学反应合成新材料容易些,它还可以使膜具有性能不同、甚至截然相反的基团,在更大范围内调节其性能;⑥研究新的制膜工艺,进一步发展制造超薄、均匀(无孔或孔分布均匀)、无缺陷的非对称膜皮层技术和工艺。另外就是开发无机膜材料和合成生物膜。无机膜由于存在不可塑、受冲击易破裂、成型差以及价格较贵等弱点,长期以来发展不快,因此,研究无机膜新材料、开发新工艺将是无机膜的主要研究方向。生物膜具有最好的天然传递性能,因此仿生膜是分离膜的奋斗目标。合成生物膜是生物膜与高聚物膜之间的桥梁,将导致高选择性、高渗透性的一代新膜的发展。

(2) 开发集成膜分离技术。任何一种技术都有它的局限性的阶段,膜分离也是如此。因此,当某些膜分离过程发展到了已经比较成熟,并在工业上较广泛地应用之后,在解决一些复杂的分离问题时,为了获得最佳的经济效益,将几种膜分离过程组合应用,或者将膜分离过程与其他分离方法结合应用,将它们各自用在最合适的条件下,发挥其最大效率,形成最合理的工艺流程,称为集成膜分离过程。如在牛奶浓缩制造奶粉的生产中,传统的方法是用蒸法脱水,到浓度很高时,再喷雾干燥。现在采用超滤技术,先将大部分水脱除,待浓度超出超滤应用范围时,再用蒸法除去少量的水,最后喷雾干燥。“超

滤—蒸法—喷雾干燥”工艺比“蒸发—喷雾干燥”工艺能节省能耗 70% ~ 80%。美国 Permea 公司设计的一种飞机上用的分离器,先用膜分离法把空气中氧含量从 21% 浓缩到 40% ~ 50%,再通过吸附进一步分离氧气和氮气。这种方法较之单用吸附法,效率提高 3 倍,设备尺寸也减少了很多。

(3) 开发膜分离与传统分离技术相结合的新型膜分离过程。这种新型膜分离过程是指利用两种分离技术原理发展的新型膜分离过程,这种新的膜分离过程,往往具有原来两种技术的优点,并使原来方法的某些缺点得到一定程度的克服,如将溶剂吸收气体分离与膜分离结合应用的膜吸收分离技术、将液液萃取分离与膜分离结合的膜萃取分离技术等。

膜科学与技术的发展使其应用领域不断扩展,对膜材料的性能也提出了更高的要求,如既要求膜具有较好的选择性、较高的渗透通量,又要求具有足够的机械强度以及优良的化学和热稳定性。例如,目前工业应用最多的是工程塑料类和醋酸纤维素类,工程塑料类膜具有较好的化学稳定性、热稳定性、耐细菌侵蚀性和较好的机械强度,但亲水性差,不易制得水通量,适宜、孔径较小的超滤膜;而醋酸纤维素类可制得亲水性好、高水通量的膜,但其化学稳定性、热稳定性较差,因而限制了它的应用范围。因此有机膜材料的发展方向之一就是対现有膜材料进行表面改性,根据不同分离对象,引入不同的基团,改变高分子材料的自由体积和高分子链的柔软性,并改进其分离性能、物理化学和力学性能等。

1.1.1 物理共混

物理共混是在溶剂中加入能改善材料性能的助溶剂,使两种膜材料的相容性(互溶性)得到改善,诱导一种膜材料在另一种膜材料表面成膜,使界面高分子互相贯穿成网络结构,即形成互穿聚合物网络(IPN)。其关键是选择两种合适的材料,二者能形成互溶的均匀混合凝胶而成膜。由于亲水性材料的加入而使所制备的膜表面性能改变,表现出一定的亲水性。

1.1.2 表面活性剂在膜表面的吸附改性

表面活性剂是由至少两种以上极性显著不同的官能团,如亲水基和疏水基所构成。由于官能团的作用,在溶液与它相接的界面上形成选择性定向吸附,使界面的状态或性质发生显著变化。非离子表面活性剂可以在与它相接的界面即膜面上形成致密的亲水层,从而改善膜表面的亲水性。离子表面活性剂利用带电粒子的静电作用,排斥相同电荷的物质在膜表面的吸附。运用表面活性剂改性膜表面后,膜表面的亲水性得到改善,在一定时间内提高了膜通量。但随着过滤的进行,膜表面吸附的表面活性剂会逐渐脱落,膜通量又会下降,因而在实际应用中受到限制。

1.1.3 等离子体改性

等离子体中含有各种活性粒子,如离子、电子、自由基、激发态原子与分子等,是由这些活性粒子组成的部分电离的气体,可以通过低压辉光放电产生。这些活性粒子能与高分子膜表面进行相互作用,其中一种是利用非聚合性无机气体(如 Ar 、 N_2 、 H_2 、 O_2 等)的等离子体进行表面反应,在膜表面引入特定的官能团,产生表面侵蚀,形成交联结构或生成表面自由基;另一种作用是在膜表面淀积薄膜,主要是利用聚合性有机单体的等离子体聚合法在膜表面形成复合层。

等离子体表面改性有许多优势:①它是一种干式工艺,省去了湿法化学处理中的许多工序,因此具有省能源、无公害等优点;②等离子体表面处理的作用深度仅涉及表面极薄一层,根据电子能谱和扫描电镜的观测结果推断,一般在离表面几十到数千埃范围内,因此尽管膜的表面物性显著改善,而材料体相却不受影响,且处理效果的持续时间也较长。这种膜表面物质的物理、化学变化引起膜表面的亲水性、膜孔大小和孔密度均发生了变化,导致膜的透水性能和分离性能发生变化,并与等离子体处理条件相关,如处理时间、反应腔压力、

自由基数量、放电功率等。

1.1.4 光辐照改性

许多烯类单体在光的激发下,能够形成自由基而聚合。一般用波长较短的紫外光来引发聚合。聚合物在受光辐照时,能否引起分子键的断裂,决定于光能和聚合物链分子键能的相对强弱,共价键离解能为 $160 \sim 600 \text{ kJ/mol}$,要使分子键断裂,光能就必须大于该分子键的离解能。另外,分子键的断裂,可能引起膜材料结构的变化,从而引起膜性能的变化,如膜的强度、稳定性等。可进行紫外光辐照后接枝亲水性单体(如丙烯酸、聚乙二醇、甲基丙烯酸等)增加膜表面亲水性和降低膜污染。

1.1.5 高能辐照接枝改性

辐照接枝法是膜表面改性的一种重要方法,通常将带有苯环的单体(如苯乙烯)接枝在聚烯烃链段上,然后做进一步的化学改性,或者直接接枝具有功能基团的单体,如吡啶、吡咯等。通过高能射线辐照使材料表面产生自由基,引发单体接枝聚合是一种有效的表面改性手段。辐射线可分为 γ 射线、X 射线、 β 射线、 α 射线及中子射线。

1.1.6 表面化学反应

表面化学反应主要是磺化和弗克反应。磺化反应是一种最普通的表面反应,通过引入具有负电荷的 $-\text{SO}_3^-$ 离子来改变膜的亲水性,制得的膜亲水性较好,且抗污染性能有所提高。弗克反应是指用乙烷、氯甲基乙醚等溶液,以弗克催化剂(Al_2O_3 、 SnCl_4 、 ZnCl_2)在芳香环上发生亲电子取代反应,引入 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-(\text{CH}_3)_3\text{SO}_3^-$ 和 $-\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 等亲水性基团进行改性。除这两种主要反应外,还有针对苯环的溴化、甲基化、羧化反应等,以改变膜的亲、疏水性和荷电特性。

1.2 基于超分子化学作用的膜亲水改性机理研究

1987 年 Nobel 化学奖授予了 C. J. Pedersen、D. J. Cram 和 J. M. Lehn, 标志着化学的发展进入了一个新的时代, 发轫于 Pedersen 对冠醚的基本性发现而分别由 Cram 和 Lehn 发展起来的主-客体化学、超分子化学的重要意义也因此被人们真正认识。对以非共价键弱相互作用结合起来的复杂有序且具有特定功能的分子集合体, 即超分子化学的研究, 可以说是共价键分子化学的一次升华、一次质的超越, 称为“超越分子概念的化学”, 它不仅在材料科学和信息科学, 而且在生命科学中也具有重要的理论意义和潜在的广阔应用前景。

随着超分子科学的发展, 人们越来越清楚地认识到, 超分子化学提供了一条用分子聚集体来创造新物质的途径。在超分子化学中, 组装等同于传统化学中的合成, 各种新型的、复杂的、功能集成的组装体都可以通过不同分子间的组装而获得。

作为超分子化学中的一个分支, 层状组装超薄膜的构筑和功能化一直是超分子科学研究中的热点。在对各种超分子组装体系的研究中, 层状组装超薄膜由于其结构简单且容易控制、制备也相对较容易等特点而引起了人们极大的兴趣。

1.2.1 超分子化学概念

超分子化学是基于分子间的非共价键相互作用而形成的分子聚集体的化学。不同于基于原子构建分子的传统分子化学, 超分子化学是分子以上层次的化学, 它主要研究两个或多个分子通过分子之间的非共价键的弱相互作用, 如氢键、范德华力、偶极/偶极相互作用、亲水/疏水相互作用及它们之间的协同作用而生成的分子聚集体的结构和功能。超分子化学的出现使得科学家的研究领域从单个分子拓宽至分子的组装体。超分子科学的出现及发展对于传统的合成化学、材料化学、生命科学和纳米科学与技术产生了深远的影响。同

时,这些学科的发展也对超分子科学的发展起到了积极的推动作用。在超分子化学中,组装等同于传统化学中的合成,各种新型的、复杂的、功能集成的组装体都可以通过不同分子间的组装而获得。关于超分子化学发展的趋势,J. M. Lehn 指出,通过对分子间相互作用的调控,超分子化学逐渐发展成为了一门新兴的分子信息化学,它包括在分子水平和结构特征上的信息存储,以及通过特异性相互作用的分子识别过程实现超分子组装体在分子尺寸上的修正、传输和处理。

超分子化学取决于分子与分子之间的键,就像分子取决于原子与原子之间的键一样,超分子整体可以由组元、组元的空间安排、结构以及连接这些组元的键的性质所决定,具有确定的结构、构象,以及热力学、化学动力学、分子动力学性质。就强度而言,这种分子间的作用力一般弱于共价键,因此,超分子体系在热力学上不如分子稳定,但它的柔性大于分子,因而具有更多的动力学特征,故有人称之为软化学。

1.2.2 超分子化学的研究历史

1987 年,法国化学家 J. M. Lehn 在诺贝尔化学奖获奖报告中正式提出了超分子及超分子化学的定义。超分子是由一种分子和另一种分子之间通过分子间相互作用而形成的新分子,两种分子在一定的条件下,再“结合”成为一种新的“稳定”的分子,可以把它看成是分子层次以上的分子,所以称之为超分子。

在 1992 年已有专门的学术刊物——《超分子化学》(Supramolecular Chemistry)创刊,足见超分子化学在化学中的重要地位。它不仅涉及无机化学、有机化学、物理化学、分析化学和高分子化学,而且涉及材料、信息和生命科学。1996 年,由 Lehn 任总编,J. L. Atwood、J. E. D. Davies、D. D. Macnicol 和 F. Vögtle 任主编,组织世界各国的超分子化学专家共同编著的鸿篇巨著——十一卷本的《超分子化学大全》(Comprehensive Supramolecular Chemistry)的出版面世,进一步推动了超分子化学的发展。