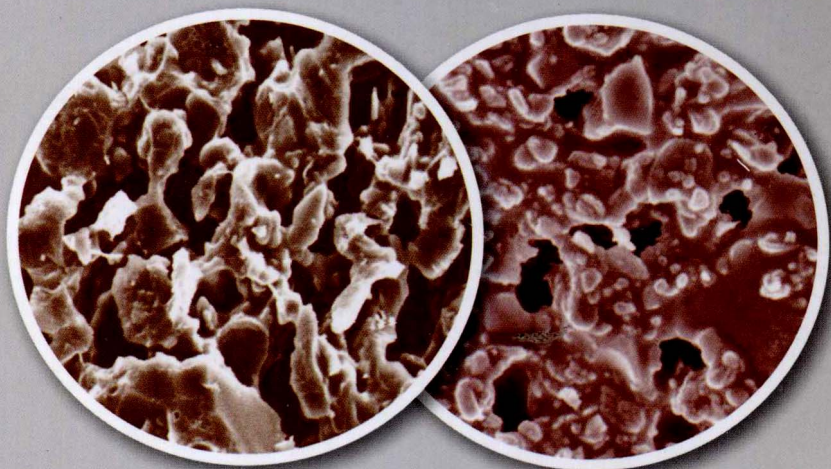




華夏英才基金學術文庫

王黔平 田秀淑 贾 翠 郭琳琳 马雪刚 著

Al_2O_3 系复合微滤膜 制备研究



化学工业出版社



华夏英才基金学术文库

Al_2O_3 系复合微滤膜 制备研究

王黔平 田秀淑 贾 翠 郭琳琳 马雪刚 著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书系统研究了溶胶-凝胶法制备 Al_2O_3 系复合微滤膜的工艺过程及影响因素, 主要研究引入 SiO_2 和 ZrO_2 以及 TiO_2 对 Al_2O_3 膜改性的影响。本书的内容主要来自多年来对 Al_2O_3 系复合膜项目研究的材料、数据和分析, 并以研究生课题的形式进行分题总结。每一章内容都是一个提出问题、分析问题、解决问题的完整体系。

为了便于读者阅读, 本书简要介绍了溶胶凝胶法、微滤过程、陶瓷膜的结构、成膜机理以及膜生长模型等基本概念, 在溶胶-凝胶膜制备方法中, 重点介绍了有机醇盐水解法、无机盐水解法以及微波加热法制备 Al_2O_3 系复合膜的研究。

本书可作为有关陶瓷膜材料的研究开发、生产及科研人员的参考书, 也可作为高等学校材料学等相关专业的研究生及高年级本科生的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

Al_2O_3 系复合微滤膜制备研究/王黔平等编. —北京: 化学工业出版社, 2010.12

ISBN 978-7-122-09596-1

I. A… II. 王… III. 陶瓷薄膜-制备-研究 IV. TQ174.75

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 191534 号

责任编辑: 王 丽

文字编辑: 丁建华

责任校对: 洪雅姝

装帧设计: 周 遥

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 中国农业出版社印刷厂

720mm×1000mm 1/16 印张 10 字数 210 千字 2010 年 11 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686)

售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 58.00 元

版权所有 违者必究

前 言

膜科学技术已经在人类的能源、水资源与环境及传统技术改造等领域发挥关键性作用，并成为推动国家支柱产业发展，改善人类生存环境，提高 21 世纪人们生活质量的重要技术之一。

本书是作者自 2000 年以来根据膜科学技术特点，紧密结合科研实际，在带领研究生和本科生完成毕业课题的基础上，结合自身的科研工作经验逐步整理而成。本书对担载于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 多孔陶瓷管支撑体上的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合陶瓷微滤膜制备机理及过程进行了深入研究；研究重点是 Al_2O_3 系复合膜领域的关键科学问题：首先在无机膜材料创新方面，将不同的陶瓷材料如氧化铝、氧化锆和氧化硅以及氧化钛等复合使膜表面改性，目的在于消除使用过程中高温处理对膜结构的影响以及抑制 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相转变；其次在复合陶瓷膜制备中详细研究了微观结构形成机理与控制方法；最后研究了微波加热法在支撑体上制备无定形 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 的双层复合膜工艺过程。对多次使用后的滤膜进行烧去滤饼残留物处理，以研究膜结构的变化规律。

近十年来，作者投入较大的精力对用于污水处理的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系复合微滤膜的项目进行研究，获得了一些有益的结论。发表相关论文 20 篇，获国家发明专利一项，市级科技进步二等奖一项，培养了 4 名硕士研究生。作者拟在该书中将 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系复合陶瓷微滤膜的项目研究成果进行梳理，将研究过程中的新发现、新观点进行总结，并用自己项目中研究的新材料作为自己科学论点的新论据，围绕该复合膜的专题，将有关知识归纳总结成若干规律并进行系统论述以惠及后人。

本书的材料主要来自于多年来对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系复合膜项目研究的材料、数据和分析，并以研究生课题的形式进行分题总结。每一章内容都是一个提出问题、分析问题、解决问题的完整过程。另外，值得一提的是，作者在主要章节有一些实验分析举例，这样对初进入实验室的本科生和研究生有较强的指导意义和可操作性，这也是本书的特点之一。

在撰写过程中，作者参考了一些国内外有关研究成果，参加本项目学习和工作的研究生和本科生也提供了有益的实验数据和分析以及建议，作者谨表示衷心感谢。

特别要感谢中国矿业大学博士生导师王永刚教授在研究过程中给予的悉心指导和殷切关怀！

本书的出版得到了中央统战部华夏英才基金项目的大力支持，河北省统战部及河北理工大学统战部领导也为该书的顺利出版提供了大量的帮助，在此一并表示衷心感谢。

本书由河北理工大学王黔平、石家庄铁道大学田秀淑、北京科技大学贾翠、沧州师范学院郭琳琳、河北理工大学马雪刚撰写。参与撰写工作的还有吴卫华、刘淑贤、黄转红和张家生等。

限于作者水平有限，加之编写时间仓促，书中疏漏和不妥之处在所难免，敬请广大读者批评指正，不吝赐教。

作者

2010年8月

目 录

第 1 章 Al_2O_3 系复合膜分离技术导论	1
1.1 引言	1
1.2 微滤过程及滤膜传递模型	4
1.2.1 微滤过程及应用	5
1.2.2 微滤过程的孔模型	7
1.3 Al_2O_3 系多孔复合陶瓷膜	7
1.3.1 Al_2O_3 系复合陶瓷膜	7
1.3.2 陶瓷膜的结构	8
1.3.3 Al_2O_3 系陶瓷膜孔径的研究	9
1.4 溶胶-凝胶膜制备方法	13
1.4.1 溶胶-凝胶法的基本概念	13
1.4.2 溶胶-凝胶法过程及原理	14
1.4.3 有机醇盐水解法	15
1.4.4 无机盐水解法	15
1.4.5 微波加热法	16
1.4.6 不同方法的比较	17
1.5 溶胶的稳定性机理	17
1.6 成膜机理	18
1.6.1 两种成膜机理	19
1.6.2 浸渍法成膜动力学分析	19
1.6.3 凝胶的形成	20
1.6.4 成膜的影响因素	20
1.7 膜生长的分形表征	22
1.7.1 分形理论	22
1.7.2 膜生长的模型	22
1.8 国内外研究现状及存在问题	23
1.8.1 陶瓷膜的发展历史	23
1.8.2 存在的问题及发展方向	24
1.9 主要研究目标和内容	26
第 2 章 膜制备装置及主要测试方法	27

2.1	主要试剂	27
2.2	主要仪器	27
2.3	溶胶-凝胶过程分析	28
2.3.1	溶胶的判定	28
2.3.2	溶胶性能的表征方法	28
2.3.3	凝胶差热分析	29
2.3.4	凝胶的红外光谱分析	29
2.3.5	凝胶的 X 射线衍射分析 (XRD)	29
2.4	膜管及复合膜性能分析	30
2.4.1	膜管孔径和显气孔率的测定	30
2.4.2	膜管相对硬度测试	30
2.4.3	抗折强度的测试	31
2.4.4	膜的渗透通量的测试	31
2.4.5	膜的耐酸碱性能测试	31
第 3 章	有机醇盐水解法制备 Al_2O_3 系复合微滤膜的研究	32
3.1	$\text{AlOOH-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 复合溶胶的制备	33
3.2	涂膜、干燥和焙烧	34
3.3	污水过滤实验及结果	34
3.3.1	过滤方式	34
3.3.2	污水过滤实验结果	35
3.4	膜制备过程及复合膜性能研究	35
3.4.1	制备 AlOOH 溶胶的影响因素	35
3.4.2	制备 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 溶胶的影响因素	43
3.4.3	制备 $\text{AlOOH-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 溶胶的研究	47
3.4.4	成膜分析	52
3.4.5	干燥和烧成的分析	59
3.4.6	复合膜的 DTA 分析	62
3.4.7	复合膜的 IR 分析	65
3.4.8	复合膜热处理过程中的物相转变分析	68
3.4.9	复合膜的微观形貌分析	71
3.5	小结	72
第 4 章	无机盐水解法制备 Al_2O_3 系复合微滤膜的研究	74
4.1	$\text{AlOOH-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合溶胶的制备	74
4.1.1	AlOOH 溶胶的制备	74
4.1.2	$\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 溶胶的制备	74
4.1.3	复合溶胶的制备	75

4.2	复合膜的污水过滤试验及结果	75
4.2.1	复合膜对水中含铁的过滤	75
4.2.2	复合膜对水中大肠菌群的过滤	76
4.2.3	复合膜对水中其他介质的过滤	76
4.3	膜制备过程及复合膜性能研究	77
4.3.1	AlOOH 溶胶的制备过程研究	77
4.3.2	无机盐和醇盐前驱体制备铝溶胶的比较	82
4.3.3	重复浸渍-干燥-煅烧的制膜方式研究	83
4.3.4	复合膜的表征	83
4.4	小结	92
第5章	Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂-TiO₂ 复合微滤膜的研究	94
5.1	研究内容和流程	94
5.2	膜制备过程及复合膜性能研究	95
5.2.1	正硅酸乙酯 (TEOS) 的水解与硅溶胶的制备研究	95
5.2.2	氧氯化锆水解与锆溶胶的制备研究	100
5.2.3	钛酸丁酯的水解与钛溶胶的制备研究	100
5.2.4	SiO ₂ -ZrO ₂ -TiO ₂ 复合溶胶的制备与研究	104
5.2.5	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -ZrO ₂ -TiO ₂ 四组分复合溶胶的制备研究	107
5.2.6	四组分膜的相结构分析	110
5.3	污水处理测试及分析	110
5.4	小结	112
第6章	微波加热法制备复合微滤膜的研究	114
6.1	微波加热原理	114
6.2	微波加热与传统加热的比较	115
6.3	微波制非水溶胶的稳定机理	116
6.4	复合溶胶的制备及影响因素分析	116
6.4.1	微波加热制备勃姆石溶胶	117
6.4.2	微波加热制备四组分复合溶胶	118
6.4.3	溶胶的稳定性分析	118
6.4.4	干凝胶的 DTA 结果分析	121
6.4.5	干凝胶的物相分析	122
6.5	支撑体的双层复合膜的涂覆	122
6.5.1	支撑体的处理	123
6.5.2	无定形 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -ZrO ₂ -TiO ₂ 双层复合膜制备	123
6.5.3	第一层无定形 SiO ₂ 膜对支撑体的影响	123
6.5.4	第二层 Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -ZrO ₂ -TiO ₂ 复合膜制备	124

6.6	微波干燥工艺的确定	128
6.6.1	凝胶膜干燥原理	128
6.6.2	实验与测试	129
6.6.3	结果与讨论	129
6.7	膜的烧结研究	131
6.7.1	膜烧结的动力学研究	131
6.7.2	结果与讨论	132
6.8	复合陶瓷膜性能测试	134
6.8.1	陶瓷膜分离性能表征	134
6.8.2	耐酸、碱性能测定	134
6.8.3	污水处理测试	136
6.9	小结	140
第7章	Al₂O₃ 系复合微滤膜制备研究成果及展望	142
7.1	有机醇盐水解法 Al ₂ O ₃ 系复合膜的制备	142
7.2	无机盐水解法 Al ₂ O ₃ 系复合膜的制备	143
7.3	无机盐水解法 Al ₂ O ₃ 系四组分复合膜的制备	143
7.4	微波加热法 Al ₂ O ₃ 系复合膜的制备	144
7.5	本研究的创新性成果	144
7.6	本研究的展望和建议	145
参考文献		146

第 1 章

Al₂O₃ 系复合膜分离技术导论

1.1 引言

膜科学技术是材料科学和过程工程科学等诸多学科交叉结合、相互渗透而产生的新领域。膜分离技术能够广泛用于石油化工、煤化工、环境、水质净化、食品、医药、生物工程等行业，已成为现代工业实现可持续发展战略的重要组成部分。特别是在人类赖以生存的能源、水资源与环境等领域，膜科学技术可以发挥关键性作用，能成为改善人类生存环境，提高 21 世纪人们生活质量的重要技术之一。

膜分离技术的研究虽然有百余年历史，但由于制膜技术发展所限，在工业中得到应用仅有 50 年左右的时间，因此它是一类新兴的高效节能的先进分离技术。按照膜的分离性能不同，将对应的分离技术划分为微滤、超滤、反渗透、透析与电渗析等技术。例如采用反渗透技术进行海水淡化，与蒸发法相比能耗大大降低，目前每吨饮用水的成本已降到 4~5 元左右；而在工业气体分离及净化中，利用膜分离进行 H₂ 的回收、空气分离、CO₂ 富集等技术也得到很大发展，已在工业中成功应用；再如采用微滤、超滤技术对水质进行深度净化，可清除大肠杆菌、有机污染物等损害健康的物质，使其达到饮用水标准；而在工业污水的处理中，采用微滤技术可大大降低 COD，此外，在中药有效成分分离、化工中的渗析蒸发精馏、人体透析等诸多方面，膜分离技术也发挥着越来越重要的作用。

膜分离技术的发展取决于膜材料和其制备技术，而制备能够耐高温、适应 pH 值范围广、稳定性好、性价比高的液体过滤无机膜是近二十年来制膜技术的重要发展方向。因此，以陶瓷材料为原料的制膜技术成为当前该领域所关注和发展的关键技术。

据报道^[1]，我国涉及 7 亿人的饮用水大肠杆菌超标，涉及 1.7 亿人的饮用水被有机物所污染，水质型缺水已成为影响我国人民健康的重要问题。如果采用膜技术处理受到污染的水，可使大肠杆菌、有机物污染减小到饮用水标准；但是，被分离浓缩的细菌和有机污染物常常聚集在膜表面，须采用高温氧化法使其进一步降解，以避免造成二次污染。因此采用无机陶瓷膜可使水质净化、污染物高温

氧化在一套系统内分时段完成,简化了污染物反冲洗、浓缩、再处理等过程,具有节能、洁净、工艺简单等优点。

本研究^[2~4]以中水处理后铁含量、氟化物及大肠菌群为指标,以使其达到国家生活饮用水卫生标准为主要目的,围绕成膜材料与膜结构控制方法以及变温稳定性与膜结构变化关系等关键科学问题,通过多种实验方法研究担载于 α -Al₂O₃ 陶瓷管支撑体上的 Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ 系复合膜制备机理及过程,并反复进行水质净化、高温燃烧去除聚集污染物等实验以验证复合膜性能的变化规律,为制备高性能复合膜奠定理论基础和技术基础。

如前所述,无机膜的优异性能已在食品、药物等液体分离领域得到应用,并在高温气体分离、膜催化反应和环境保护等领域有巨大的应用潜力^[5]。但由于材料本身的性能缺陷或制备过程中存在一些实际问题,单一无机膜材料一般不能满足实际需要,因此无机复合膜的研究和制备受到广泛关注并得到迅速发展。

就单一膜材料来说,最成功的无机膜是氧化铝膜。近年来,氧化铝膜的应用占到无机膜的一半以上。然而,随着膜反应器的出现和膜污染与清洗方面的深入研究,人们对氧化铝膜的耐高温性提出了越来越高的要求。在这些应用中, γ -Al₂O₃ 在高温下能否维持其性质(包括平均孔径、孔径分布和颗粒表面的化学性质)是至关重要的。普通的 γ -Al₂O₃ 膜,在温度高于 600℃ 时,遇酸或碱性介质时易破裂^[6],而且 K. L. Yeung 等^[7]也证明了 γ -Al₂O₃ 膜在 800℃ 以下微观结构稳定,随温度升高,出现 δ -Al₂O₃ 和 θ -Al₂O₃ 过渡相,到 1200℃ 全部转化为 α -Al₂O₃,从而引起体积变化和表面化学结构的一些变化。这些研究结果表明,高温应用时的不稳定性使得氧化铝膜的应用受到了一定的限制。因此,提高 Al₂O₃ 膜的热稳定性,将不同的陶瓷材料复合使薄膜表面多样化,消除高温处理对膜结构的影响以及抑制 γ -Al₂O₃ 向 α -Al₂O₃ 的相转变成为广大膜科学工作者所关注的重要问题。

相比于单一膜,复合膜能够在更苛刻的条件下使用。目前复合膜改性用于气体分离的研究较多^[8~12],如用 Al₂O₃-SiO₂ 复合膜多步对微孔改性并引入钡离子;相比于纯 Al₂O₃ 膜和 ZrO₂ 膜,复合 ZrO₂-Al₂O₃ 膜热震性更好等;但复合膜的表面形貌及表面改性用于水处理等液体分离方面的应用研究还不多^[13~15]。

Qunyin Xu 等^[16]发现添加 20% 的 ZrO₂ 到 TiO₂ 凝胶中会提高微孔的热稳定性,抑制热处理和结晶引起的颗粒长大或孔隙率下降;在纯 ZrO₂ 凝胶中加入 10% 的 TiO₂,也使它的热稳定性得到改观。由此可见,双组分膜的热稳定性比单组分高,其原因可能是形成不同的晶相得到了更好的热稳定性。O. V. Cantfort 等^[17]成功地合成了 Al₂O₃-SiO₂ 气凝胶,K. N. P. Kumar^[18]制备了 Al₂O₃-TiO₂ 复合膜,这些复合膜都具有优异的微观结构及分离效果。曾智强等^[19]研究出的 Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ 复合溶胶,得到的复合薄膜孔径范围在 1~10nm 之间,孔隙率约为 35%,其层状表面形貌使它具有极大的表面改性潜力。

掺镧、硼以提高氧化铝膜高温热稳定性的研究均已见报道^[20~22]，但这些掺杂的元素价格昂贵不便于大规模工业应用。掺杂 15%（摩尔分数）氧化硅的氧化铝膜在经 1200℃ 处理后也未发现孔结构的变化。另外，向氧化铝膜中引入锆也可提高它的热稳定性^[23]。

王黔平等^[2]对 Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 复合膜的制备进行了研究。在研究溶胶-凝胶技术制备 Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 复合膜的过程中，向氧化铝膜前驱体中引入 ZrO_2 目的是提高氧化铝膜的热稳定性，可以在一定程度上抑制氧化铝相变的发生，而且高温烧结处理的含氧化锆多孔膜，在 $\text{pH}=0\sim 14$ 的范围内有较好的稳定性^[24~28]；引入 SiO_2 是因为无定形 SiO_2 具有丰富的表面改性特性，它能改变 Al_2O_3 陶瓷膜的表面性能从而提高气体的选择透过率，同时以 SiO_2 作为提高膜与支撑体结合度的元素，这是因为担载膜通常是以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 多孔陶瓷管为支撑体，故需考虑到膜与支撑体的结合程度。而谢灼利等^[29]通过负载在多孔氧化铝陶瓷管上的 SiO_2 膜的红外光谱图推测出 SiO_2 在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷膜管上可能形成了新的化学键，K. T. Kang 等^[32]根据实验现象给出了 SiO_2 与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 分子在膜层间形成的化学结构示意图，如图 1-1 所示。这表明 SiO_2 膜与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷膜管的结合是牢固的。

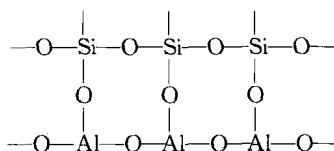


图 1-1 SiO_2 与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 分子在膜层间形成的化学结构示意图^[32]

Fig. 1-1 The schematic of chemical structure combined by SiO_2 and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ between two membranes

在无机膜材料创新方面，本研究首先将不同的陶瓷材料如氧化铝、氧化硅和氧化锆以及氧化钛复合使膜表面多样化，目的在于消除使用过程中高温处理对膜结构的影响以及抑制 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相转变；其次在复合陶瓷膜制备中详细研究了微观结构形成机理与控制孔径大小的方法以及传统水浴法和微波加热法的不同特点；另外，还研究了微波加热法在支撑体上制备无定形 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ - SiO_2 - ZrO_2 - TiO_2 的双层涂膜工艺过程。对多次使用后的滤膜进行烧去滤饼遗留物处理，未发现结构有大的变化。

溶胶凝胶法由于具有工艺设备简单、成本低廉、化学成分可控、可在相对低温下制备高纯、小孔径的陶瓷膜等优点，被普遍认为是制备复合陶瓷膜的最有效的方法之一。因为金属醇盐的水解要比金属盐的水解更容易控制，所以传统的溶胶凝胶方法常以醇盐为前驱体，可制成粒子小的溶胶，故成为有关试验的首选方法。但对于采用醇盐法制备多化学组分的膜材料的凝胶前驱体，在制备过程中有

可能会形成双相凝胶,其材料化学计量、相组成不易保证,而且较高的成本使醇盐法制备复合陶瓷膜也具有局限性^[30~31],故本研究在实验中同时采用醇盐和较为廉价的无机盐法两条路线进行研究以便比较。

溶胶的制备方法、涂膜制度、干燥制度、烧成制度也是制备复合膜的重要工艺条件,它们对膜的孔径及孔径分布等结构参数有很重要的影响。因此本研究对上述过程进行研究以控制膜的孔径,使膜的孔径更均匀,以提高滤膜的过滤精度、选择渗透性、渗透性及热化学稳定性。

使用微波技术制备气体分离复合膜的相关尝试^[32],为膜材料的快速制备开辟了一条新途径。本研究也特别对微波法制备复合膜对液体分离进行了较深入探讨,发现采用微波加热的方法制备勃姆石溶胶可以不受 Al(NO₃)₃ 溶解度的限制,得到浓度高达 4mol/L 的 AlOOH 溶胶,用激光粒度仪测试发现微波制 AlOOH 溶胶胶粒平均粒径 0.0668 μ m,且粒径分布集中;以无水乙醇为溶剂,将 AlOOH 溶胶、正硅酸乙酯、氧氯化锆和钛酸丁酯四种原料按一定比例混合,置于微波炉中可以制备出四组分的复合溶胶,制备方法简单、快捷;利用微波干燥可以快速将溶剂从溶胶中蒸发出来,形成良好的凝胶层,与自然干燥方法相比,不仅大大缩短了干燥的周期,而且形成的凝胶层更均匀;实验中还研究了硅酸钠水溶液与四组分复合溶胶的双涂层工艺。可能由于硅酸钠中氧化钠的助熔烧作用,无定形 SiO₂/Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂-TiO₂ 的双层涂膜烧结状态好于单层的,尤其是对有缺陷的膜修复方面可以借鉴。经过测试,复合陶瓷膜的耐酸、碱侵蚀的性能良好。通过对焙烧后的膜进行扫描电镜观察,发现膜完整均匀,无开裂,孔径可达到 1~3 μ m,而且分布更均匀。

1.2 微滤过程及滤膜传递模型

无机分离膜种类很多,按孔径大小及分离功能,可分为微滤(microfiltration,简写为 MF)(孔径范围为 0.02~10 μ m)膜、超滤(ultrafiltration,简写为 UF)膜(孔径范围为 0.001~0.02 μ m)、纳滤(nanofiltration,简写为 NF)膜及反渗透(RO)膜[膜的孔径小于 2nm,由薄的致密皮层(厚度小于 1 μ m)和多孔亚层(厚度 $\approx$ 50~150 μ m)组成,孔径范围为 0.0001~0.001 μ m]。

“膜”是指分隔两相,并以特定的形式限制和传递各种化学物质的界面。它可以是均相的或非均相的;对称型的或非对称型的;固体的或液体的;中性的或荷电性的^[33]。其厚度可以从几微米(甚至到 0.1 μ m)到几毫米。每种膜都是一类过滤元件,与通常的过滤分离过程一样,要求被分离的混合物中至少有一种组分几乎可以无阻碍地通过膜,而其他的组分则不同程度地受到阻滞。

1.2.1 微滤过程及应用

(1) 微滤过程

许多文献中将膜定义为两相之间的选择性屏障。膜分离的物质可以从颗粒到微观粒子,大致来说,膜的分离过程可用图 1-2^[34]表示。

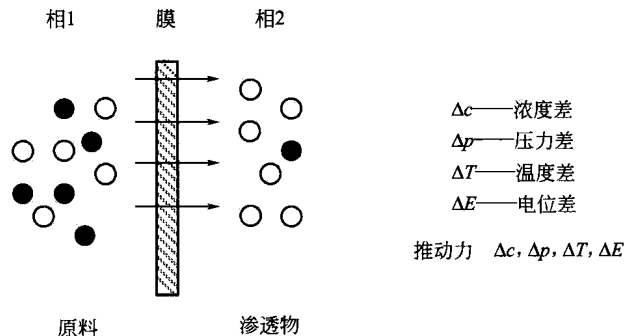


图 1-2 被膜分开的两相系统示意图

Fig. 1-2 Schematic diagram of two-phase system separated by membrane

当膜两侧存在某种推动力时,原料侧组分选择性地透过膜以达到分离、提纯的目的。通常不同的膜过程,使用的膜不同,其推动力也不同。本研究主要制备用于中水(污水处理厂的出水)的深度净化复合陶瓷微滤膜,以压力差为推动力。

微滤(微孔过滤)又称为精过滤,微孔过滤是以压差为推动力,利用膜的“筛分”作用进行分离的膜过程。微孔滤膜(微滤膜)具有比较整齐、均匀的多孔结构,在压力差的作用下,小于膜孔的粒子通过滤膜,而比膜孔大的粒子则被阻拦在滤膜面上,使大小不同的组分得以分离,操作压力为 $0.7 \sim 7\text{kPa}$,其作用相当于“过滤”。

一般认为微滤的分离机理为筛分机理,膜的物理结构起决定性作用。此外,吸附和电性能等因素对截留也有影响。微滤膜的截留机理引起结构上的差异而不尽相同。叶凌碧等^[35]通过电镜观察认为,微孔滤膜截留作用大体可分为两大类。

① 膜表面层截留 见图 1-3(a)。

- 机械截留作用 指膜具有截留比它孔径大或孔径相当的微粒等杂质的作用,此即过筛作用。

- 物理作用或吸附截留作用 如果过分强调筛分作用就会得出不符合实际的结论。因此除了要考虑孔径因素之外,还要考虑其他因素的影响,其中包括吸附和电性能的影响。

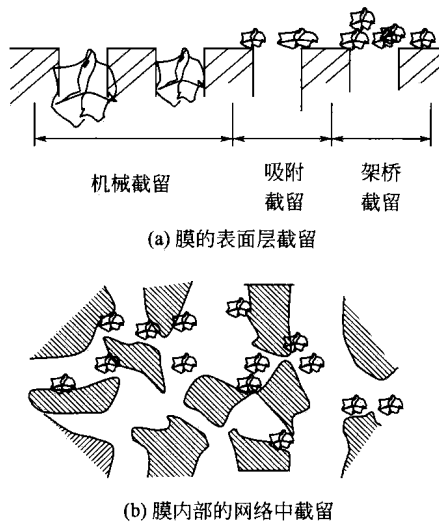


图 1-3 微滤膜各种截留作用示意图^[7]

Fig. 1-3 Schematic diagram of various retention of microfiltration membrane

• 架桥截留作用 通过电镜可以观察到，在孔的入口处，微粒因为架桥作用也同样可被截留。

② 膜内部截留 见图 1-3(b)。

(2) 陶瓷微滤膜主要用途^[36]

① 在电子工业中，MF 用于纯水及超纯水的终端处理，脱出生产过程中产生的新的污染，如可能进入水中的离子交换树脂的微粒，设备管道壁产生的粒子以及细菌、胶体等。

② 在医药微生物业中，MF 用于制备无菌液体。目前，MF 已用于组织液培养、抗生素、血清、血浆蛋白质等多种溶液的灭菌。

③ MF 用于生物和微生物的检查分析。在生物化学和微生物研究中，常利用不同孔径的微滤膜收集细菌、酶、蛋白、虫卵等以提供检查和分析，利用滤膜进行微生物培养时，可根据需要，在培养过程中，更换培养基，以达到多种不同目的，并可进行快速检验，因此这种方法已被用于水质检验，临床微生物标本的分离，食品中细菌的监察。

④ MF 用于酒的精制。用孔径小于 0.5μm 的微滤膜对啤酒和酒进行过滤后，可脱除其中的酵母、霉菌和其他微生物，经处理的产品清澈透明，存放期长，且成本低。

⑤ MF 用于润滑油的精制。可脱除废油中的水分和碳，进行废润滑油的再生。

1.2.2 微滤过程的孔模型

孔模型是用来描绘微孔过滤和超滤等过程的^[36]。它是以传递机理为基础。在压力差为推动力的传递情况下,按不同孔径来选择分离溶液中所含微粒或大分子。溶剂的渗透速率取决于膜的孔隙率、孔径、溶液的黏度、溶剂在膜中的扩散曲折因子、膜厚和膜上下游压力差,可表达为:

$$J_v = \frac{\epsilon r^2}{8\eta\tau L} \Delta p \quad (1-1)$$

式中, J_v 为渗透速率, m/s; ϵ 为孔隙率, %; r 为孔径, m; η 为溶液的黏度, Pa·s; τ 为曲折因子; L 为膜厚度, m; Δp 为膜上下游压力差, Pa。

除了孔模型外,描绘微孔过滤的模型还有微孔扩散模型和优先吸附-毛细管流动模型。它们都是以假定的传递机理为基础的。在这里就不一一赘述。

1.3 Al₂O₃ 系多孔复合陶瓷膜

Al₂O₃ 系多孔复合陶瓷膜是目前最具有应用前景的一类无机膜。它具有陶瓷膜材料所拥有的两个最大的优点:一是耐高温,大多数陶瓷膜可在 1000~1300℃ 高温下使用;二是耐腐蚀(包括化学的及生物的),陶瓷膜一般比金属膜更耐酸腐蚀,而且与金属膜的单一均匀结构不同,多孔陶瓷膜根据孔径的不同,可有多层、超薄表层的不对称复合结构。正如上述原因,多孔陶瓷膜代表了无机膜的发展方向,而 Al₂O₃ 系多孔复合陶瓷膜正是当前最重要的一类无机膜材料。

1.3.1 Al₂O₃ 系复合陶瓷膜

无机陶瓷多孔膜按物质组成划分,可分为氧化铝膜、氧化锆膜、氧化钛膜、沸石膜及二氧化硅膜。在多孔膜中,Al₂O₃ 膜的研究和应用占一半以上,且其在 20 世纪 80 年代中期到 90 年代初已得到迅猛发展。以往的研究结果表明,微孔 Al₂O₃ 膜具有耐高温,耐腐蚀和不易生物降解的优点,在过滤、分离和催化反应等领域有着极大的应用前景。然而由于单一膜所特有的缺陷,针对 Al₂O₃ 系复合陶瓷膜的研究目前已广泛展开。

Al₂O₃ 主要包含两种变体^[37] (同质多晶现象): α -Al₂O₃ 和 γ -Al₂O₃。 α -Al₂O₃ 的密度 3.99~4.0g/cm³; γ -Al₂O₃ 的密度 3.42~3.47g/cm³。 γ -Al₂O₃ 可以在 450℃ 左右,通过加热氢氧化铝制得,而 α -Al₂O₃ 则可以通过将 γ -Al₂O₃ 或水合氧化铝煅烧到一定温度脱水的方法而制得。 γ -Al₂O₃ 可再吸水变回氢氧化铝或水合氧化铝。 α -Al₂O₃ 属于三方晶系,单位晶胞是一个尖的菱面体,它的结构最紧密。 γ -Al₂O₃ 结构类似于尖晶石 (AB₂O₄) 结构,在 γ -Al₂O₃ 结构中 O²⁻

是按面心立方紧密堆积方式排列, Al³⁺ 分布在 8 个 A²⁺ 和 16 个 B³⁺ 所占有的位置上, 但是有 1/9 的位置空着。因此, 在 γ -Al₂O₃ 的晶胞中, 只有 $21\frac{1}{3}$ 个 Al³⁺ 和 32 个 O²⁻, 因此它的密度较小; 而由于 γ -Al₂O₃ 是松散的结构, 具有发达的比表面积和丰富的活性中心, 故又称活性氧化铝。因此常将其作为分离用 Al₂O₃ 膜的主要成分。但是氧化铝不耐强酸, γ -Al₂O₃ 超滤膜在高于 500℃ 的高温条件下不很稳定^[21], 而且随温度升高, 形成过渡态的氧化铝。过渡态的氧化铝是介稳相, 在 1000℃ 左右会相变生成 α -Al₂O₃ 相, 相变过程中会发生 7% 的体积变化。稳定介稳相的氧化铝主要在于抑制 α -Al₂O₃ 的成核。如果介稳相氧化铝的基本粒子的粒径小于 α -Al₂O₃ 成核的临界粒径, 相变就不会发生。即使其粒径大于临界粒径, 如果没有合适的成核位, 其相变也不会发生。因此, 介稳相的氧化铝的热稳定性就取决于这些粒子的形貌和一些晶体结构上的特征, 例如粒子的表面。显然, 要提高结构上的稳定性就必须通过结构上的改性复合来获得^[24~25, 38~41]。

研究表明^[42], 复合膜的透过率比单组分膜的透过率低, 这是因为复合膜的孔径、孔隙率都或多或少的低于单组分薄膜。但由于不同组分表面吸附等性能的组合, 使分离系数又有较大提高。而且, 通过调节体系成分 (即组分相对含量), 就可以在透过率和分离系数之间作出均衡。虽然复合陶瓷膜本身的表面吸附量较小, 但它具有极大的表面改性潜力。

1.3.2 陶瓷膜的结构

陶瓷膜按有无支撑体又可分为担载膜和非担载膜。担载膜在结构上属非对称膜, 是以多孔陶瓷管等为支撑体进行涂膜得到的, 其断面的形态呈不同的层次结构。即为结构不对称的“复合”。其典型断面结构如图 1-4^[43] 所示。其断面由支撑体层、中间过渡层和过滤层三层结构构成。支撑体层的微孔孔径较大、厚度较厚; 过渡层的微孔孔径介于支撑体层和过滤层之间且有一定厚度; 过滤层的微孔孔径很小且厚度很薄。设计多层结构的目的是为了形成微孔孔径的梯度变化, 以减少过滤时的压力损失, 真正起过滤分离作用的是过滤层 (即陶瓷膜)^[44]。陶瓷膜提高了多孔支撑体层的选择透过性, 而多孔支撑体保证了陶瓷膜必要的机械强度。中间层的作用就是使构成分离层的悬浮物不至透入支撑体层的孔洞中, 并且不会引起跨越分离层的压力梯度产生大幅度的降低^[45]。

广义上说, 复合薄膜有两种基本复合模式^[13], 见图 1-5。

第一种可称为“层状复合”, 既不同材料逐层叠加而形成复合体系。但要注意膜层之间的相容性, 特别是在温度变化较大的场合, 热膨胀系数的差异会导致复合薄膜的破坏。

与层状复合相对应的另一种复合膜式可称为“整体复合”。薄膜是由不同的