

膜信息荟萃

COLLECTION OF MEMBRANE INFORMATION

第五集

《综合篇Ⅲ》



中国科学院膜技术应用推广中心技术情报部

大连

1993. 10

膜 信 息 荟 萃

第 五 集

《综合篇Ⅲ》

中 国 科 学 院

膜技术应用推广中心技术情报部

大 连 1993.10

编 者 的 话

本集《综合篇Ⅲ》共分四部分,主要选编了近来有关膜的进展与评述,研究与开发,以及膜污染方面的专题信息和私人通讯。其中,私人通讯系新开辟的栏目,试图通过它进一步加强科研和生产单位的业务联系,欢迎广大读者广为利用,并提出宝贵的建议和要求,共同把这个栏目办好。

技术情报部

1993年10月

责任编辑: 王从厚

助 理: 刘 迪 高 行

目 录

进展与评述

高分子膜材料的研究概况	(1)
无机陶瓷膜的制备、评价及应用	(9)
无机分离膜	(22)
新型催化—分离膜反应器的结构分析	(35)
纳米化学研究进展	(44)

研究与开发

富氮膜及其装置的现状与用途开发状况	(50)
应用日广的超薄型薄膜的研究与发展	(69)
膜过程的几个研究开发热点	(71)
新颖过滤设备	(73)
太阳光咸水净化装置	(74)
从头发制得高分子薄膜的新技术	(75)
新型富氧膜	(76)
高浓度 CO 气中微量氧净化技术简介	(77)
1992 年美国前 50 家化学品公司排序表	(78)

专题信息

编者按	(81)
超滤膜分离技术的应用及膜污染问题	(82)
超滤法浓缩果胶的膜污染与清洗	(88)

国产平板膜超滤机的清洗效果研究	(90)
超滤在反渗透预处理工艺中的应用研究	(90)
蛋白质在超滤过程中的膜污染和膜清洗	(93)
蛋白质及其混合物在超滤膜上的污染	(94)
阴离子表面活性剂对降低超滤膜污染的影响	(95)
膜的污染与清洗方法的研究	(97)
精密烧结 PE 管加助滤剂降低水污染指数的研究	(98)
NK—Ⅲ型除铁锰装置及其在浙江应用前景	(100)
引进 Osmonics RO 装置的清洗保养	(101)

私人通讯

编者按	(104)
某电化厂有关氢气回收与提浓的来信	(105)
大连化物所对其来信的回复	(106)
氢气中微量一氧化碳净化技术简介(大化所)	(108)
某水处理设备厂需开发荷正电膜	(109)
天津纺织工学院膜技术公司对其问题的回复	(110)
西安压缩机厂愿与国内外膜公司加强合作	(112)
青海省西宁市某中学希望协助解决富氧膜	(112)
“有问必答,有信必回,广交朋友”	
—中科院膜技术应用推广中心技术情报部 ...	(113)

高分子膜材料的研究概况

高分子膜虽然很早就出现了,但是对它进行较系统的研究还是近年来才开始的.在20年代,由于石油工业的发展促进了三大合成材料品种的不断增多,高分子膜的应用范围也在逐渐扩大.由包装膜开始,到30年代已将纤维素膜应用于超滤分离;40年代则出现了离子交换膜和电渗析分离法;50年代出现了反渗透法膜分离技术;60年代由加拿大和美国学者分别成功地制造出了高效能膜和超过滤膜.总之,国外高分子膜技术的发展是十分迅速的.近年来,我国的科技工作者也开始重视这方面的研究,膜的种类及应用领域在不断扩大,其中用量最大的是选择性分离膜,如离子交换膜、微孔过滤膜、超过滤膜、液膜、液晶膜等.目前已应用的领域有核燃料及金属提炼、气体分离、海水淡化、超纯水制备、污废处理、人工脏器的制造、医药、食品、农业、化工等各个方面.

随着研究的深入,对膜的结构和性能间的关系也开始进行探讨,如温度、膜厚、化学结构与透气性等都有文献报道.本文简要介绍高分子膜材料的分类、研究方法及应用,并对近年来的研究概况进行综述.

一. 高分子膜材料的分类和研究方法

目前高分子膜材料的种类繁多,而且分类方法也不同,具体分

类列于表1.

表1 高分子膜的不同分类法

分类法	膜的名称	应用范围
从应用 出发	导电性膜	太阳电池、长寿命电池、心脏起搏器
	光电导性膜	电子照明
	感光、电、 γ 射线膜	照像制板、金属精密加工、集成电路
	耐放射线膜	原子反应堆用绝缘材料
	水溶质透过膜	海水淡化、超纯水制备、废水处理
	气体透过膜	富氧膜、氢分离、 CO_2 分离、人工肺
	离子交换膜	食盐电解、铀浓缩、纸浆废液处理
	酵素、微生物用膜	氨基酸和糖的制造、传感器
从化学 成分出 发	光化学反应膜	水的光分解或氢的制造
	尼龙膜、天然和合成橡胶膜、纤维素膜、 聚烯烃、聚碳酸酯、聚酯、聚乙烯醇、聚 丙烯腈膜	气体的分离
	醋酸丁酯纤维素、赛璐酚、聚丙烯、聚氯 乙烯、聚对二甲苯膜	有机液体的分离
从结构因 素出发	聚乙炔膜	导电材料
	对称膜 非对称膜	沿膜的厚度方向结构相同 沿膜的厚度方向结构不同

关于高分子膜材料的研究方法一般包括两方面：一是膜的制备方法，二是膜的性能测定方法，两者结合起来可以探讨膜的性能与合成条件之间的关系，从而达到有目的地合成性能优异的膜材料。目前一般常用的合成方法有溶液铸膜法、水面展开法、紫外光照射接枝法、熔融压膜法等。选用哪种合成方法合适，主要由研究目的决定，如欲制得极薄的膜时，用水面展开法为好。在膜的性能中，透过或分离性能最为重要，其分离特性与孔径大小有很大

关系,所以测定孔径大小有泡压法、滤速法、气体渗透法、压泵法、吸附法、电子显微镜法等。直接测定透过性的方法有压力法(高真空、低真空)、体积法、色谱法。另外,像红外光谱法、DSC、TG、正交偏光显微镜、解偏振光强法等,在某些研究中也有应用。随着膜材料的发展,其研究方法和手段也在更新和发展。

二. 高分子膜材料的研究和发展概况

1. 高分子膜的性能研究

(1) 膜的透过性

表2 几种高分子的透过性

膜的名称	透过性 ($\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$)
高分子超薄膜 ¹	$J_{O_2} : 2.25 \times 10^{-7}$
有机硅交联共聚膜 ¹	$J_{O_2} : 2.57 \times 10^{-7}$
D ₂ 等离子体聚合膜 ¹	$J_{O_2} : 3.37 \times 10^{-7}$
酞侧基聚芳醚酮膜 ¹	$J_{H_2} : 2.1 \times 10^{-12}$
聚酰亚胺膜 ¹	$J_{H_2} : 7.5 \times 10^{-14}$

表中数据充分说明高分子膜材料具有良好的气体透过性,利用它对各种气体的透过性不同可以达到分离的目的。为了更有效地控制膜的透过性,许多研究者对影响膜透过性的因素进行了探讨。实验结果表明,膜的透过性与温度、膜厚度、化学组成、制备工艺条件以及膜的微观结构形态有着密切的关系。对甲基硅橡胶、乙丙橡胶、低密度聚乙烯及天然胶膜的氧、氮透过率研究结果发现,膜的透过率对温度的依赖性仅与膜的组成材料有关。而聚-4-甲基-1-戊烯(PMP)膜在不同温度下气体透过性随温度升高而

增大(表3略).在同一温度下,厚度小于 $20\mu\text{m}$ 的PMP膜的 PO_2 、 PN_2 值较厚度大于 $45\mu\text{m}$ 膜的值高,而 $\alpha\text{O}_2/\alpha\text{N}_2$ 值则偏低.这说明膜的厚度与透过性也有一定关系.

膜的化学组成对透过性的影响,既是普遍存在也是可以理解的现象,如用聚乙烯醇(PVA)接枝膜做人工肾的血液透析膜时,其溶质透过性、透水性都比铜玢膜和PVA膜好,破裂强度与PVA膜接近.聚二甲基硅氧烷(PDMS)的氧氮分离数较聚乙烯醇膜低2.0左右,且膜的强度也较差,若在高分子主链中引入异氰酸酯结构,这两种性能均可得到改善,用分子量在 10^2 - 10^3 的双端氨基PDMS与异氰酸酯进行加缩聚反应,所得聚合物膜的气体透过性、分离系数、机械强度都有所提高.

成膜的工艺条件对膜性能的影响,通过对聚氯乙烯超滤膜的铸膜液蒸发工艺讨论的结果证明,蒸发时间是影响PVC超滤膜性能的主要因素.随着蒸发时间的延长,总的趋势是引起膜的水通量增大,而截留率下降.随成膜厚度的增大,膜的水通量下降,凝胶介质的温度对PVC超滤膜的性能也有影响.

(2)膜的蒸馏性

膜蒸馏是近年来发展起来的新型分离技术,它是以蒸气压差为动力的膜分离过程,其特点是在常压下和适当温度下可以处理高浓度的溶液.如在水溶液的膜蒸馏过程中,憎水的微孔膜把不同温度的水溶液隔开,而暖侧的水蒸气在蒸气压差作用下,不断通过膜孔进入冷侧而冷凝,从而达到膜蒸馏目的.如当聚偏氟乙烯膜的孔径为 $0.1\mu\text{m}$,温差为 30°C (暖侧 50°C ,冷侧 20°C),盐水浓度 0.3mol ,盐水流量 10ml/s ,蒸馏通量为 55 - $65\text{kg/m}^2\cdot\text{d}$,截流率近于100%.

(3)膜的电性能

高聚物大部分是不导电的材料,所以它能在电器工业上作绝

缘材料使用.随着膜材料研究的发展,具有各种良好电性能的膜也相继出现.如聚吡咯(PPY)就是具有高导电率的材料,但因它有难溶、难熔、难加工的缺点使其实用受到很大的限制.目前有许多研究工作是通过聚吡咯与其他柔性高聚物在分子水平上进行复合,而获得具有高的力学性能和导电功能的高分子复合材料.PPY/PVC分子复合膜的导电性能、结构、形态以及力学性能的研究结果表明,该复合膜比导电率在 10^{-3} - 10^{-4} s.cm⁻¹.SEM观察PPY/PVC膜断面形态不同于PVC基体膜,它形成柱状而又互相连接的网络结构,与PPY/naflon复合膜的岛屿结构形态也不相同.其模量温度谱与PVC膜也不同,模量随温度的变化有个较平缓的变化区,温度到80℃时仍保持一定模量值,这说明该膜有较大的刚性和较好的耐热性.还有文献报导电聚合聚苯胺膜具有良好的电极电色效应,它的循环伏安曲线有三对峰分别对应于黄绿色,绿色和蓝绿色之间的颜色互变,因此可作为变色电极材料.

2. 新型成膜及改性方法

(1) 诱导成膜

丙烯酰胺(AM)可以用诱导成膜聚合制成品态聚丙烯酰胺膜.将AM明胶及光敏剂的混合透明水溶液涂布于玻璃表面上,由于明胶分子的诱导作用,AM分子、水分子或两者的缔合分子可均匀分布于玻璃面上,AM于室温下成膜并结晶,可得到直径达数厘米的球状晶体,经紫外光照射聚合后,小晶片失去其明显的棱角呈粒状.用正交偏光显微镜观察诱导成膜聚合的PAM球晶时,发现它具有光学异性效应.该膜经沸水处理便得到具有一定强度,孔隙分布较均匀的大球晶薄膜材料,它是比较理想的光学薄膜.

(2) 完全蒸发成膜

以二甲基甲酰胺(DMF)和四氢呋喃(THF)混合液为溶剂,乙二

醇为致孔剂,聚氨酯(PU)为基材,应用完全蒸发法可制得PU多孔膜。实验结果表明,膜的结构与性能和蒸发速率常数密切相关,如改变铸膜液组成和制膜工艺条件可制得各种不同要求的多孔膜,临床试验结果证明此膜是良好的皮肤代用品材料。

(3) 等离子体聚合表面改性

聚氯乙烯与液晶N-对乙氧基苯叉对丁基苯胺(EBBA)的共混体系(70/30)有良好的相容性,并可使膜的透气率大幅度提高。但存在液晶挥发流失问题。利用氟碳化合物有较好的厌氧性能,用等离子聚合法在累积复合膜表面进行改性可提高其氧氮分离系数。实验结果表明,氟碳聚合物在膜表面的沉积厚度主要取决于沉积时间,其交联度随单体流入质量的输入能值增加而增加,在单体流速较小和沉淀时间短的条件下,可获得 α 值较高的改性累积复合膜。

(4) 电晕处理

对LDPE薄膜的电晕处理是在密闭真空系统中进行的,然后用X射线光电子能谱检测处理后LDPE膜表面化学组成的变化。在氧气氛中处理只引入含氧极性基团($-\text{CHO}$ 、 $=\text{C}=\text{O}$ 、 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$);在 N_2 气氛中处理引入含氮极性基团($-\text{NH}_2$ 和 $-\text{NO}$);在Ar气氛中处理也引入上两种含氮极性基团;但在空气中处理引入的是 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{ONO}_2$,ESR结果证实,空气 O_2 、 N_2 及Ar气氛下的电晕处理均使LDPE表面产生自由基,且在处理后自由基数量随放置时间而增加。通过SEM观察,处理后LDPE表面粗糙度增加,说明电晕处理使LDPE表面分子发生了降解,从而使LDPE膜粘合强度大大增加。

3. 新型材料的研究

(1) 导电聚乙炔膜

由于新型导电材料聚乙炔的稳定性差限制了它的实际应用。杨慕杰等采用稀土络合催化剂于室温下将乙炔聚合后,其稳定性

有所提高,另外在聚乙炔中添加抗氧剂也是有效方法.在研究中他们将 $[\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3]$ 络合催化剂和含有抗氧剂的甲苯溶液加入乙炔聚合体系,得到具有金属光泽的银灰色膜.实验结果表明抗氧剂对稀土络合物催化乙炔聚合无阻聚和缓聚作用.AM 是聚乙炔膜的有效抗氧剂,它不仅能提高聚乙炔膜的耐氧化性,延缓聚乙炔的异构化过程,而且不影响膜的电性能及其它性能.

(2) 中空纤维膜

武秀阁等以全氟磺酰氟为原料,以熔融法纺丝制成中空纤维膜,并通过化学反应转化为K型、Na型、H型膜.吸收实验表明:水在H型膜中的扩散速度最快,扩散系数也最大,其次是Na型,最小的是K型.这可能和中空纤维膜中的阳离子半径有关,离子半径愈小,其原子的电负性愈大,对水的吸附也越强烈,所以扩散系数也愈大.H型聚合物主链聚四氟乙烯亲油,而支链带的磺酸基亲水,这种聚合物倾向于形成两相特性,极性的离子族可吸附,传递极性分子水和乙醇等,故可由透过蒸发作用将极性不同的物质分离开,如它能将甲苯和醇的混合液浓缩为99%的甲苯溶液.

(3) 镶嵌离子交换膜

它是由阴、阳离子交替排列而成的,为了使两者不互相接触而造成电中和,需要在阴、阳离子层中间加一中性区域的介电层.Weistein等实际观察了用阴、阳离子顺序镶嵌在硅橡胶上所制成的镶嵌膜中的负渗透现象及选择透过现象.Leitz 等报道了用“胶乳-聚电解质”法制的镶嵌膜在压渗析中的应用,随着高分子材料科学及膜分离技术的发展,镶嵌膜的性能将得到进一步地提高和完善.

(4) 液晶复合光电性能膜

液晶膜是一种稳定的自支撑膜,作显示器时无需玻璃夹板、易加工成任意形状、更易超薄化和大面积连续化生产,具有重量

轻和空间利用率高，进行电光转化时电力损耗低及电压驱动低等优点。栟山千里用水面展开法制备的70DOBAMBC/PVC液晶膜，当对膜施加电场时，由于液晶分子取向发生变化，用偏光显微镜观察时产生明暗交替的图像。如果液晶膜中的液晶与高分子发生相分离，液晶态的强烈光散射使膜呈混浊状态；当对膜施加垂直于膜平面的电场，液晶分子长轴将沿电场方向排列，混浊的液晶膜立刻变成透明膜，光可以顺利通过，这种电光转换效应是完全可逆的。总之作为一种大面积超薄化记忆光控膜和信息显示膜是液晶膜的一个发展方向。

三、高分子膜材料的应用及发展远景

各种不同类型的高分子膜已经在许多方面得到广泛应用。目前应用范围最广的是分离膜，包括气体分离、液体分离、气体富集、金属的富集及盐水脱盐等。如交联型含呋喃环磺化聚醚功能膜对有机水溶液和无机水溶液有很好的分离功能，其中PEC-1000反渗透复合膜已经首次实现了工业规模的一级海水淡化。聚乙烯吡咯烷酮膜具有较高的化学稳定性、生物相容性的亲水性，在医学和医药上已被广泛应用。聚氨酯多孔膜作为皮肤代用品复盖创面，无刺激性、无毒、有弹性、创面渗液较少，且对创面还有保护作用、所以可用于供皮区和浅Ⅱ度烧伤。

反渗透技术作为一种重要的化工分离方法已得到日益广泛的应用，其核心是反渗透膜的功能化。现已合成一种含六元氮杂环的多元醇液晶分子BM。它与糠醇反应制成的膜同时具有比较高的脱盐率和透水通量，是一种新型反渗透复合膜。

膜蒸馏分离技术由于具有设备简单，对压力，温度，溶液浓度等条件无苛刻要求，它有可能利用太阳能、海洋能、地热及温热的工业废水等廉价的能源解决化学物质的分离、回收和废水处理

等问题,并可望成为大规模低成本生产超纯水的手段.该过程也为高温不稳定物质溶液的浓缩和易结晶物质的回收提供了简单有效的方法.

随着科学技术的不断发展,迫切需要耐化学性能和耐热性能优良的分离膜来满足生物工程,食品及有机化工等领域的要求.近年来合成的聚芳醚酮微孔滤膜,由于结构特殊,不仅具有优异的热稳定性,而且力学性能、电性能也很好.在上述领域可望得到广泛应用.磺化聚砜是一种亲水性阴离子聚电解质,具有强度好,耐酸碱、抗细菌侵蚀等优点.由它制得的膜可望在海水淡化,有机共沸物分离等方面得到广泛应用.具有良好应用前景的膜还有LB膜,在生物膜模型、微电子器件、非线性光学传感器方面也有很大的潜在应用价值.此外,用等离子体表面改性的液晶复合富氧膜在节约能源,环境保护和医药卫生等方面都有着广泛的应用前景.

摘自 耿奎士等《合成树脂及塑料》,

1993,10(2),52-56

无机陶瓷膜的制备、评价及应用

近年来,无机膜材料的研究和开发已引起人们的普遍关注.其中,致密金属Pd膜不仅用于纯氢分离,而且也较多地用于催化加氢及脱氢反应研究之中.Gryazov等经过系统研究指出,由金属Pd与VIB至VIIIB金属制成的合金膜,其性能更佳.同时指出,致密金属膜通量小、成型难及费用高而降低了其工业应用价值.为了克服这些缺点,相继研究开发了多孔金属膜及负载型金属膜等.

无机陶瓷膜具有(1)耐高温(-1000K);(2)抗腐蚀(化学、生物)

等特点,因此,它将在涉及高温及腐蚀过程(如食品加工、催化反应等)中有着更为重要的作用.目前在食品加工过程中的应用已进入工业生产阶段;而催化反应过程中的应用仍处在探索、开发阶段,主要是有许多最基本问题还未得到很好的解决.本文将着重总结、介绍近年来无机陶瓷膜制备评价及应用等方面研究工作的最新进展情况.

一. 无机陶瓷膜的制备

无机陶瓷膜主要分致密陶瓷膜和多孔陶瓷膜.致密陶瓷膜具有较高渗透选择性、但其渗透通量很低.如,致密 ZrO_2 膜对 O_2 由于其渗透通量小而只能用于传感材料研究中.多孔陶瓷膜的制备方法主要有:

1. 化学提取(蚀刻)法

将无机固体材料进行某种处理使之产生相分离,其中一相可由化学试剂(蚀刻剂)提取(蚀刻)除去,剩下一个内部相互连接相而制得多孔陶瓷膜.这是一个广义的描述,其中处理步骤可以是高温热处理、也可以是电化学阳极极化、甚至还可以是核辐射处理等.

(1)多孔玻璃膜 将硼硅酸盐玻璃管拉成 $50\mu m$ 左右的丝,经热处理分相--硼酸盐相和富硅相,其中硼酸盐相可由强酸提取除去,从而制得富硅中空玻璃丝膜,其流程如图1所示,多孔玻璃膜的

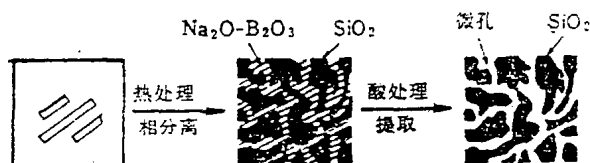


图1 化学提取法制备多孔玻璃膜

微孔结构可由玻璃组成及处理条件控制.孔径为150-400nm; 并可在含氟等离子体中蚀刻加以改善.

(2)阳极氧化铝膜 将高纯铝箔在室温下酸介质中进行阳极氧化处理再用强酸提取除去未被氧化的金属铝, 而制得具有均匀孔径分布及直孔氧化铝膜. 其微孔结构与所用电解质性质密切相关. Diggle等指出, 当电解质分别为硫酸、草酸及磷酸时, 氧化铝膜孔径分别为100、200及300Å.

(3)云母陶瓷膜 当核辐射粒子穿过绝缘材料时, 其留下的轨迹经适当蚀刻后, 可得所需微孔结构的直孔陶瓷膜. 其孔径与蚀刻时间成正比; 单位面积密度与辐射在单位表面上的粒子数有关; 孔长与膜片厚度有关. 该法适用于各种理论研究. 其优点是: (1)孔径可在6nm- 6×10^5 nm范围内调节; (2)单位面积(cm^2)孔密度可在 10^{-10} 范围内调节; (3)孔径分布、孔长度及孔取向均一等.

(4)负载型二氧化钛膜 硼硅酸盐玻璃经高温分相及酸处理除去可溶相后, 再用 TiCl_4 气处理, 然后浸入水中使 TiCl_4 转化为 TiO_2 , 最后高温烧结便可制得多孔玻璃负载的二氧化钛膜. 其孔径在3nm左右; 孔隙率低于35%.

2. 固态粒子烧结法

将处理成很细的无机粉粒分散在溶剂中制成悬浮液(适当加入无机粘接剂等); 然后成型制得未干燥粉粒堆积层; 最后, 干燥及高温焙烧使粉粒间接触处烧结而相互连接在一起形成多孔无机陶瓷膜或膜载体. 其流程示如图2.

由该法制备的陶瓷膜微孔结构与无机粉粒大小、悬浮液组成以及烧结温度等密切相关. 其孔径范围为0.01-10 μm , 适用于微孔过滤.

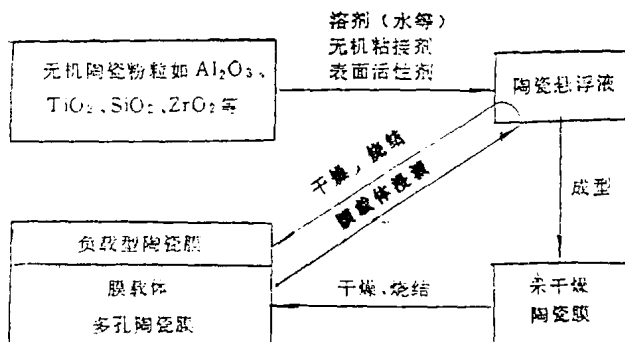


图2 固态粒子烧结法制备多孔陶瓷膜及膜载体流程图

Day等应用火焰水解法制备了粒度为4-50nm的超微 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 及 ZrO_2 等无机陶瓷粉末，并且以此为原料通过固态粒子烧结法制得了平均孔径为14-18nm的多孔无机陶瓷膜。

我们用球磨法制得的 Al_2O_3 粉粒通过改变悬浮液组成及烧结温度等来控制多孔氧化铝膜微孔结构。结果，悬浮液组成对氧化铝膜孔径大小及分布有着至关重要的影响。由图3看出随相对烧结温度升高，氧化铝膜平均孔径增大、孔隙率降低。由此可见，改变粉粒大小、悬浮液组成及烧结温度即可制得所需微孔结构的无机陶瓷膜。

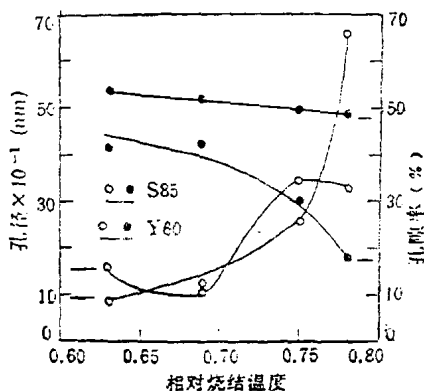


图3 烧结温度对氧化铝膜孔径及孔隙率的影响