

科研与开发

金属-聚乙烯醇-二醋酸纤维素 共混复合亲水超滤膜的制备

邱运仁¹ 张启修²

(1. 中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410083;

2. 中南大学冶金分离科学与工程实验室, 湖南 长沙 410083)

摘要:在大孔径金属纤维毡上制备了金属-聚乙烯醇-二醋酸纤维素(金属-PVA-CA)共混复合超滤膜及金属-NaCl 改性 PVA-CA 共混复合超滤膜。该复合超滤膜在操作压力为 0.25~0.45 MPa, 处理质量浓度为 1 000 mg/L 的含油乳化液, 可获得 40~70 L/(m²·h) 的透液通量, COD 截留在 90% 以上。研究还表明金属-NaCl 改性 PVA-CA 共混复合超滤膜的综合性能略优于金属-PVA-CA 共混复合超滤膜。

关键词:复合膜; 共混; 超滤; 改性; 聚乙烯醇

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)09-0026-04

Preparation of metal-PVA-CA blend composite hydrophilic ultrafiltration membrane

QIU Yun-ren¹, ZHANG Qi-xiu²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Metallurgical Separation Science and Technology Laboratory, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The metal-(polyvinyl alcohol)-(cellulose diacetate) blend composite ultrafiltration membrane and metal-NaCl modified (polyvinyl alcohol)-(cellulose diacetate) blend composite ultrafiltration membrane were prepared for the first time based on felt-metal. These membranes were used to treat 1 000 mg/L O/W kerosene emulsion under the pressure from 0.25 to 0.45 MPa, the permeate flux was about 40 to 70 L/(m²·h), the rejection of COD was more than 90%, and the properties of the latter are slightly superior to those of the former.

Key words: composite membrane; blend; ultrafiltration; modification; polyvinyl alcohol

超滤广泛应用于胶体悬浮物(如蛋白质、细菌、无机氧化物等)以及含油乳化废水的处理^[1-4], 目前用于超滤的膜主要有有机膜和无机陶瓷膜^[3-7]。有机膜柔韧性好, 选择性高, 但其机械强度小; 无机膜具有热稳定性、化学稳定性好, 抗微生物侵蚀能力强, 不易老化, 寿命长, 但存在选择性较差、加工困难等缺点。因此人们希望能将两者的优点结合起来, 制备有机-无机复合膜, 使之既具有无机膜的强度与稳定性, 又具有有机官能团所赋予的表面特性^[8-11]。金属纤维毡因具有机械强度高、孔隙率高、流体阻力小, 可作为基础过滤介质, 但其孔径过大, 很难加工成小孔径金属膜, 因而限制了其更广泛的应用。笔者通过对金属纤维毡进行表面亲水改性处理, 采用特殊的工艺, 制备了具有较好性能的金属-聚乙烯醇(PVA)-二醋酸纤维素(CA)复合亲水

超滤膜, 目前该膜尚未见类似的报道。

1 实验部分

1.1 主要原料

金属纤维毡, 平均孔径 10 μm, 材质为 316 L 不锈钢, 长沙矿冶研究院; 聚乙烯醇, 平均聚合度 1 750, 醇解度 99.8%, 北京北利化学品开发中心; 二醋酸纤维素(CA), 结合醋酸 54.5%~56.0%, 中国医药(集团)上海化学试剂公司; 冰醋酸, AR, 湖南师范大学试剂厂。

1.2 乳化液的制备

实验所用 O/W 型乳化液质量浓度为 1 000 mg/L, 取 1 000 mL 蒸馏水加入 1 000 mg 煤油和 4 mg Tween-20, 用 JRJ-300-1 型高速剪切乳化搅拌机(上海模具厂)在 10 000 r/min 下搅拌 2 min。

收稿日期: 2004-05-19

作者简介:邱运仁(1966-), 男, 博士, 副教授, 主要从事传质分离等研究, 0731-8836309, qiu_yunren@yahoo.com.cn; 张启修(1938-), 男, 大学, 教授, 博士生导师, 主要从事分离科学与工程等领域的研究。

1.3 膜性能评价

采用死端式过滤膜器测定膜性能。

纯水通量即为一定操作压力下,单位时间通过单位膜面积的水的体积。

滤液通量为在一定操作压力下处理乳化液时,单位时间通过单位膜面积的透过液的体积,采用前5 min 滤液通量的平均值表示。

截留率采用式(1)表示:

$$R = (1 - \frac{C_p}{C_f}) \times 100\% \quad (1)$$

式中 C_f 、 C_p 分别表示进料液与透过液中的含油量,此处用测得的 COD_{Cr} 表示。

2 复合超滤膜的制备工艺研究

2.1 金属纤维毡表面相转化成膜工艺

根据先前的研究,用涂敷法制备金属-PVA 复合膜的综合性能尚有待提高^[10]。相转化法是制备超滤膜的常用方法,本文结合先前所作的研究,对如何在金属纤维毡表面实施相转化制膜进行了进一步探索,其流程如图1所示。

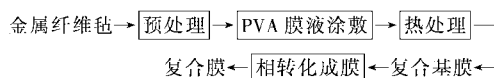


图1 金属基复合超滤膜制备流程

为了探索铸膜液在不同基膜上的成膜情况,分别用12% (质量分数,下同)的PVA铸膜液对经预处理后的金属纤维毡进行了不同次数的涂敷处理(每次涂敷后都进行热处理),得到复合基膜,并测定复合基膜的泡压;然后再用较佳组成的PVA-CA膜液(膜液组成为11.5% PVA,1.1% CA,50%乙酸,其余为水)在复合基膜上进行流延,在一定条件下进行相转化成膜^[11],并用所制备的复合膜处理1 000 mg/L的O/W型模拟含油乳化液,结果见表1。

表1 不同复合基膜上进行相转化成膜所得复合膜的性能

n	复合基膜		金属-PVA-CA 共混复合膜		
	Δp / MPa	铸膜液流延	操作压力/ MPa	J/ $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$	R/ %
1	< 0.010	渗漏严重	0.001	2300.8	< 4.0
2	0.021	渗漏较严重	0.100	316.6	8.0
3	0.100	渗漏较小	0.300	148.5	24.3
4	0.310	渗漏很小	0.300	28.4	90.2

注:n表示在基膜上用12%质量分数的PVA膜液进行涂敷的次数, Δp 为泡压,J为在一定操作压力下处理质量浓度为1 000 mg/L的O/W乳化液的滤液通量,R为相应条件下的 COD_{Cr} 的截留率。

根据以上实验结果可知,为了获得一定的乳化液截留率,复合基膜的孔径不能太大,否则所成的膜

截留性能较差。但如果基膜孔径太小,如泡压超过0.30 MPa,则所得到的复合膜滤液通量太小。因此须进一步考察在其他孔径基膜上的成膜情况。表2为前3次均用12% PVA膜液涂敷,第4次分别用3%、6%、9%、10%进行涂敷后,得到复合基膜的泡压在0.1~0.3 MPa(w_4 表示第4次涂敷所用膜液的质量分数)。

表2 在不同复合基膜上进行流延所得复合膜的性能

w_4 / %	复合基膜		金属-PVA-CA 共混复合膜		
	Δp / MPa	铸膜液流延	操作压力/ MPa	J/ $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$	R/ %
3	0.20	渗漏较小	0.3	108.0	48.8
6	0.22	渗漏较小	0.3	81.2	62.4
9	0.27	渗漏很小	0.3	64.4	70.5
10	0.29	渗漏很小	0.3	36.2	86.2

通过以上实验可知,用相转化方法在金属纤维毡表面成膜并未获得理想的结果,其原因主要是存在膜液渗漏。由于复合基膜存在毛细管力作用,上面膜液在自身重力以及毛细管力的作用下必然会发生孔渗,使支撑层的传质阻力增大。要在金属纤维毡上用相转化法制备复合超滤膜必须解决膜液的渗漏问题。

2.2 金属纤维毡表面相转化成膜工艺的改进

解决铸膜液在复合基膜上的渗漏问题是成功进行相转化制膜的关键,如果在大孔基膜上预填填充剂,可以有效的防止膜液在成膜过程中的渗漏。在流延成膜后去除基膜里的填充剂,那么支撑层的大孔不会被堵塞,从而保持其高空隙率,就不会导致支撑层过滤阻力的增加,具体制膜工艺如图2所示。

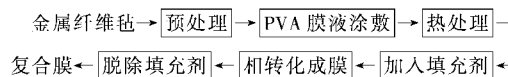


图2 金属基复合超滤膜制备改进工艺

把金属纤维毡预处理后,用12%质量分数的PVA膜液涂敷,并进行热处理,再用填充剂(该填充剂为碳原子数为14~30的烃、醇、酯、有机酸或者以上物质的混合物)对基膜进行填充,然后用较佳组成的相转化膜液在复合基膜上采用相转移法制备复合超滤膜。选用两种较优组成的膜液PVA-CA膜液(组成同上)和添加NaCl的PVA-CA膜液(质量分数分别为PVA 11.5%,CA 1.1%,NaCl 1%,50%乙酸,其余为水)^[11]。

为了得到较好的制膜工艺,对不同基膜上的成膜所得复合超滤膜性能进行了比较,结果见表3和

表 4。由表 3 与表 4 可知,尽管复合基膜的泡压不同,采用改进工艺所制备的复合膜的截留性能一样,基膜泡压较大时,滤液通量减小。这主要是复合膜的支撑层阻力增加所致。控制复合基膜的泡压在 0.1 MPa 内对表面进行相转化成膜,复合膜的通量与截留性能大致相同。

表 3 PVA-CA 膜液在不同基膜上成膜所得复合膜的性能

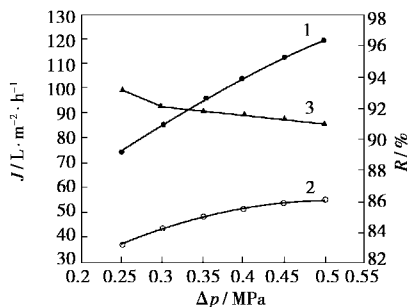
复合基膜		金属-PVA-CA 共混复合膜		
<i>n</i>	$\Delta p/\text{MPa}$	操作压力/MPa	$J/\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	<i>R</i> /%
0	0	0.3	41.6	93.5
1	< 0.01	0.3	41.4	93.5
2	0.02	0.3	40.6	93.5
3	0.10	0.3	38.0	93.5
4	0.31	0.3	21.5	93.5

表 4 NaCl 改性 PVA-CA 膜液在不同基膜上成膜所得复合膜的性能

复合基膜		金属-PVA-CA 共混复合膜		
<i>n</i>	$\Delta p/\text{MPa}$	操作压力/MPa	$J/\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	<i>R</i> /%
0	0	0.3	43.2	92
1	< 0.010	0.3	43.0	92
2	0.021	0.3	42.0	92
3	0.100	0.3	40.0	92
4	0.310	0.3	22.0	92

3 复合超滤膜性能

将进行预处理后的金属纤维毡用 12% 质量分数的 PVA 膜液涂敷一次,进行热处理后,基膜中加入填充剂,然后再用较佳组成的铸膜液在复合基膜上采用相转化法制备复合超滤膜,最后脱除基膜中的填充剂即得复合超滤膜。笔者用 PVA-CA 膜液和 NaCl 改性 PVA-CA 膜液进行相转化制膜,分别得到金属-PVA-CA 共混复合超滤膜和金属-NaCl 改性 PVA-CA 共混复合超滤膜,在死端式膜器中对其性能进行了测定,结果如图 3 至图 6 所示。图中 Δp 为膜两侧压力,MPa; R_m 为膜阻, m^{-1} 。



1—水的通量;2—0.1% O/W 乳液通量;3—截留率

图 3 金属-PVA-CA 共混复合超滤膜的膜性能

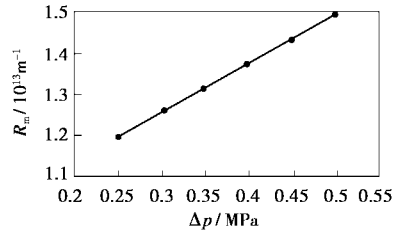
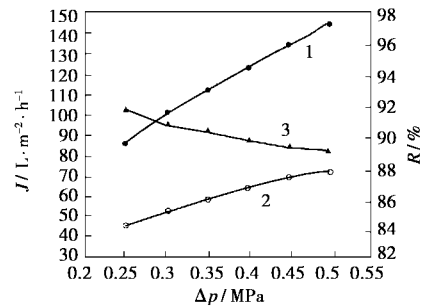


图 4 金属-PVA-CA 共混复合超滤膜阻



1—水的通量;2—0.1% O/W 乳液通量;3—截留率

图 5 金属-NaCl 改性 PVA-CA 共混复合超滤膜的膜性能

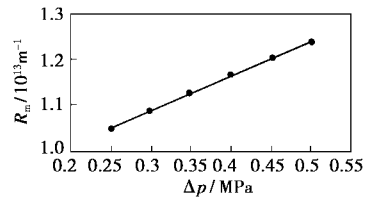


图 6 金属-NaCl 改性 PVA-CA 共混复合超滤膜的膜阻

由图 3 至图 6 可知,用改进工艺制备金属-PVA-CA 共混复合超滤膜在 0.30 MPa 下处理 1 000 mg/L 的 O/W 型煤油乳化液,透液通量均在 40 mg/L 以上,截留率在 90% 以上。在同样操作压力下、处理同样浓度的乳化液,金属-NaCl 改性 PVA-CA 共混复合膜的透液通量稍高于金属-PVA-CA 共混复合膜的透液通量,但两者的截留性能基本不变,且截留率均能维持 90% 以上的水平。这是因为添加少量 NaCl 的共混膜浸入水中时,其中的 NaCl 会溶解并扩散进入水中,从而在膜的表面或内层留下微细孔,因而透水量增加,但微细孔的增加不会导致乳化油珠透过,因而膜的截留性能可保持基本不变。但当 NaCl 含量较大时,如质量分数大于 1.5% 时,在相转移成膜过程中会产生 NaCl 的结晶,较大的结晶体溶解进入水中后,会留下相应较大的空隙,如果结晶体在表层则会导致超滤皮层形成缺陷,从而使透液通量急剧增加,截留性能也随之恶化^[11]。

4 金属支撑层与有机超滤层结合性考察

为了考察相转化膜与基膜的结合是否紧密,笔者把用不同基膜所制的复合膜在蒸馏水中浸泡 3 天,然后在 0.40 MPa 下以蒸馏水作介质进行反向过滤,即施加反向压力。结果没用 PVA 膜液进行预处理的膜经过 20 min 后水流量突然加大,停止操作后,可看到有机层存在脱落现象,说明直接在金属纤维毡上进行相转化成膜结合力欠佳。而经过 PVA 膜液预处理的基膜(即复合基膜)所制备的复合膜流量一直较为稳定,说明复合层结合牢靠。

经过 PVA 膜液涂敷后,覆盖在金属纤维表面的 PVA 经过热处理后,与金属纤维间的结合力明显加强,再进行相转化成膜后,改性 PVA 分子不是直接与裸露的金属纤维接触,而是通过牢牢裹在纤维表面的 PVA 分子与金属毡结合为一体,因而结合紧密。

综合考虑复合膜阻力以及与相转化超滤膜之间的结合力,对金属纤维毡进行 1 到 2 次涂敷处理即可。

5 结语

本文提出了在大孔金属纤维毡上制备复合超滤膜的新工艺,解决了制备复合超滤膜过程中金属纤维毡的孔堵现象和复合基膜的孔渗问题,并成功制

备了 2 种复合超滤膜,其中金属-NaCl 改性 PVA-CA 共混复合超滤膜的综合性能稍优于金属-PVA-CA 共混复合超滤膜。实验得出复合超滤膜的膜阻随操作压力的增加而增加的结论。

参考文献

- [1] Müller C H, Agarwal G P, Melin Th, *et al.* [J]. *J Membr Sci*, 2003, 227 (1-2): 52-69.
- [2] Hu Xianguo, Bekassy-Molnar E, Vatai G. [J]. *Desalination*, 2002, 149 (1-3): 191-197.
- [3] Wu Jeffrey Chi-Sheng, Lee En-Hsien. [J]. *J Membr Sci*, 1999, 154(2): 251-259.
- [4] 徐南平. [J]. *化工进展*, 2000, 19(4): 5-9.
- [5] Ghosh R, Cui Z F. [J]. *J Membr Sci*, 2000, 167(1): 47-53.
- [6] Sivakumar M, Malaisamy R, Sajitha C J, *et al.* [J]. *European Polymer Journal*, 1999, 35(9): 1647-1651.
- [7] Gholami M, Nasser S, Feng C Y, *et al.* [J]. *Desalination*, 2003, 155 (3): 293-301.
- [8] Okazaki I, Ohya H, Semenova S, *et al.* [J]. *J Membr Sci*, 1998, 141 (1): 65-74.
- [9] Bottino A, Capannelli G, Comite A. [J]. *Desalination*, 2002, 146(1-3): 35-40.
- [10] Qiu Yun-ren, Zhang Qi-xiu. [J]. *J Cent South Univ Technol*, 2003, 10 (2): 117-121.
- [11] Zhang Qi-xiu, Qiu Yun-ren. [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2003, 13(4): 994-997. ■

《全国粉体加工设备购销指南》(第二版)征订

粉体工业是一个跨行业的领域,涉及化工、医药、冶金、矿山、建材、精细陶瓷、农业等多个行业,其加工过程涉及到的设备种类很多。为了给粉体加工企业购买设备和设备选型提供便利,中国化工信息中心《现代化工》编辑部和中国粉体工业信息网于 2001 年联合编辑出版了第一版《全国粉体加工设备购销指南》。

第二版《全国粉体加工设备购销指南》于 2003 年底出版,在第一版的基础上进行了核实更新,收录企业由原来的 1041 家增加到 1651 家,同时收录了 100 多家日本相关企业的产品信息,涉及的粉体加工设备包括粉碎、筛分、研磨、分级、固液分离、混合、选料、过滤、乳化、包覆、干燥、成型、

烧结、送料、送料、输送、收尘、包装、环保及其他辅助设备。企业按照地区划分编排次序,并附有产品索引。每本定价 100 元人民币。

户名:北京中化信深达信息技术有限责任公司

账号:230101040001610

开户行:农行亚运村支行营业室

联系人:杨瑞影

单位:中国化工信息中心《现代化工》编辑部

地址:北京安外小关街 53 号(100029)

电话:010-64444095、64444090 转分机 842

传真:010-64437104