

二氧化硅制备超滤和纳滤膜的研究进展

杨 斌, 吴文标, 黄 威

(西南大学食品科学学院, 重庆 400715)

摘 要:主要介绍了二氧化硅膜在国内外的研究现状。分别从二氧化硅膜自身存在的特性, 以及二氧化硅的资源状况, 说明了它的优势所在, 并简单介绍了它的制备过程。着重阐述了目前研究的趋势和所采用的制备方法, 同时分析了目前存在的问题和未来研究的建议。

关键词:超滤, 纳滤膜, 二氧化硅, 膜分离

Research progress in preparing ultrafiltration and nanofiltration membranes using SiO_2

YANG Bin, WU Wen-biao, HUANG Wei

(College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: This paper reviewed the current research situation of silica membrane. It showed many advantages of silica membrane in aspects of its characteristic, its preparing techniques and resources compared with other materials. This article emphatically summarized the recent trends in research and preparation technique of silica membrane. At the same time, the problem still existed at the present time had been discussed and proposals of future research had been made.

Key words: ultrafiltration; nano-filtration membranes; silica; membrane separation

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2010)12-0397-04

超滤(UF)和纳滤都是利用筛分原理,以压力差为推动力的膜分离过程。即在一定压力(0.1~0.25 MPa)条件下,使比膜孔径小的溶剂或小分子量的物质透过,使比膜孔径大的分子不能透过而被截留下来,从而达到分离纯化物质的目的。孔径在0.001~0.02 μm 的为超滤膜,孔径最小的超滤膜可截留分子量为5000 Da以上大分子物质或微细颗粒。超滤膜在食品工业水处理、污水治理、生物技术、医药和治疗、电泳涂漆等方面具有广阔的应用前景。其中食品工业中,主要应用在果蔬汁、酒精饮料的灭菌与澄清,蛋白质的分离,纯化和浓缩方面。孔径在0.0005~0.005 μm 的为纳滤膜,孔径最小的纳滤膜可截留分子量为150 Da以上的物质或微细颗粒。纳滤膜在食品工业、饮料行业中也有应用;主要用来对加工过程中的料液进行浓缩、脱盐、调味、脱色和去除杂质。此外,在各种气体等小分子的分离中亦具有广泛的应用前景。

1 二氧化硅膜的优势

同有机膜相比较,无机膜有着耐高温、抗腐蚀、机械强度大、易清洗等优点^[1]。二氧化硅膜是无机膜之一,除了具有无机膜的一般优点以外,它还具有选

择性好、膜孔径可控制变化幅度大、资源丰富、成本低等优点。它不仅在大分子物质的分离和纯化方面具有广阔的应用前景,而且在吸附和催化方面亦有很大的潜力和研究价值。例如,用溶胶-凝胶法制备的 SiO_2 膜,不但能使膜孔径小于2 nm,而且能够在900℃时,仍为热稳定的无定形态,容易在膜上结合或分散催化剂的微粒,在膜催化方面的应用中比其它膜有着更好的优越性。

2 二氧化硅的资源状况

我国硅质原料资源储量十分丰富,如天然石英砂,其它砂岩等,储量有几十亿吨。利用天然水晶、硅砂、石英砂等硅资源,通过不同的工艺和技术,深加工制得的二氧化硅,也已具有一定规模。石英岩矿多分布于青海及辽宁、陕西等地;石英砂岩矿多分布于四川、湖南、江苏、浙江及山东等地;石英砂矿主要分布于福建、广东、广西的南部和海南西北部及山东北部这些沿海地带,还有西辽河东部、黄河中游及鄱阳湖、骆马湖畔;脉石英矿则散布于四川、黑龙江、湖北等地的变质岩区。目前可用于制作超滤或纳滤膜的粗加工产品,主要是以水玻璃为主。

3 二氧化硅膜的框架结构形式

制备二氧化硅超滤和纳滤膜多采用不对称膜,分为支撑层和分离层。

3.1 支撑膜的选择和制备

支撑层的制备是超滤和纳滤膜制作的重要一

收稿日期:2009-07-29

作者简介:杨斌(1984-),男,在读硕士,主要从事现代食品加工技术与理论研究。

步。支撑体的通量决定超滤和纳滤过程中滤清液能否迅速排出,膜管的孔径、孔隙率和孔的形态等因素的综合表现就取决于通量。此外支撑体还为分离层提供机械支撑,如果支撑体膜的机械性能不好,那么附着其上的很薄的分离层就很容易受压开裂破损。所以选用纯水通量高,机械性好的陶瓷膜作为支撑体,有利于在降低成本的同时,保证优良的性能。一般说来,工业生产中常用挤出成型法制备陶瓷膜支撑体^[2],该法的关键是坯料的制备。该法将粉体骨料与一定的胶粘剂、成孔剂、增塑剂混合均匀,真空炼泥,陈化,真空挤出成型,经干燥、烧结而制成。

3.2 分离膜的选择和制备

分离层的制备是超滤膜的最关键部分,也是至今超滤膜制作研究的重点。分离层的质量好坏决定超滤技术能否应用于食品加工工艺当中。因而制备的超滤膜,要满足孔隙率高,孔的大小一致和分布均匀的要求,使孔径达到适用于食品分离纯化的要求。以二氧化硅为材料制备分离膜,主要存在有两种制备方式,一种是制备二氧化硅-有机复合膜,另一种就是制备单一的SiO₂膜。

4 二氧化硅分离膜的研究趋势

4.1 已报道的二氧化硅-有机复合膜的制备

由于有机膜自身较差的耐溶性、耐腐蚀性和耐高温性,而单纯的无机膜又易裂易碎,不易加工。因而制备一种兼具两者优点的膜是当前研究的热点之一。有机-无机杂化膜是在有机网络中引入无机质点,通过改善网络结构,来增强膜的机械性能,提高热稳定性;并且通过改善和修饰膜孔的结构和分布,来调节孔隙率和调整亲水-疏水平衡,提高膜的渗透性和分离选择性。例如:纳米SiO₂颗粒在复合膜中可以起到致孔剂的作用,使膜的孔隙率增大、纯水通量增大,在截留率变化极微的情况下使杂化膜的水通量提高1倍多。因而,现阶段国内外对制备二氧化硅-有机杂化膜有大量的研究报道。

采用溶胶-凝胶法^[3-4]制备的聚酰亚胺(PI)/二氧化硅杂化膜^[5-7],表现出较强的吸湿性使其热分解温度较低,适合于介电材料的制备。通过相转化法制备的纳米SiO₂-聚乙烯醇(PVA)复合膜,所制膜即保留了PVA的亲水性,又保留了SiO₂纳米陶瓷材料的强度和韧性,弥补了PVA湿膜强度低,不耐压的缺陷。对膜的性能检测表明,该膜具有较强的抗污染能力、高的水通量及较好的保留特性^[8]。Cornelius等人^[9]制备了一系列聚酰亚胺/SiO₂杂化膜。由6FDA-6FpDA-DABA聚酰亚胺生成的杂化膜,具有较好的气体透过性和选择性,而由6FDA-6FpDA聚酰亚胺形成的杂化膜,由于醇盐形成了分散的、非渗透性的SiO₂结构,无机组分和有机相间几乎不交联,明显降低了膜对气体的溶解性。Honma等人^[10]制备的二氧化硅(SiO₂)/改性聚环氧乙烷(PEO)的杂化膜,用3-异氰氧基丙基三乙氧基硅烷作为偶联剂与PEO反应,用苯基三甲氧基硅烷作为无机前驱体,再通过溶胶-凝胶反应形成杂化膜。

采用原位聚合法制备的有:Mauritz等人^[11]通过

碱催化原位聚合法制备了高氟树脂(Nafion)/SiO₂杂化膜。Nunes等人^[12]研制了用稀盐酸催化,在聚乙醚酰亚胺(PEI)中原位生成纳米二氧化硅(SiO₂)的杂化膜。Kim等人^[13]通过原位聚合法制备了聚酰胺基-6-b-环氧乙烷(PEBAX)/SiO₂杂化膜。Smaih等人^[14]制备的聚二酰亚胺/SiO₂杂化膜,选用胺基丙基三甲氧基硅烷(APrTMOS)和胺基丙基乙基二乙氧基硅烷(APrMDEOS)分别作为偶联剂。Joly等人^[15]制备的芳香聚酰亚胺/二氧化硅杂化膜,与纯的高聚物膜比较,它对于气体H₂、O₂、N₂、CH₄、CO₂具有较高的渗透性,同时对H₂的选择性也略有提高。还有就是添加甲基三乙氧基硅烷(MEOS)和硅烷偶联剂KH-550,对二氧化硅表面进行改性^[16-17],以及溶胶-凝胶法制备的ZrO₂-SiO₂膜^[18]等,对膜的热稳定性都有很好的提高。这些都是近几年来研究得较多和较深入的几个方面。

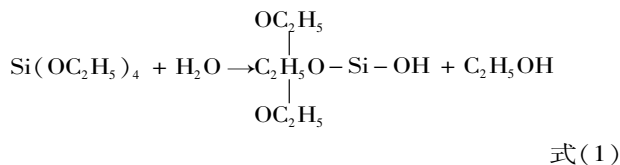
4.2 已报道的单一SiO₂膜的制备

现在研究最多,也较为成熟的是溶胶-凝胶法制备SiO₂溶胶。二氧化硅膜的主要制备过程:制备硅溶胶-浸涂-干燥-热处理(采用一次涂膜一次烧结法)-性能表征的测定。制的膜孔径小、孔径分布狭窄,水通量也较大。不过,鉴于单一膜由于收缩而导致膜易裂易碎的问题,目前普遍采用的主要方式有:一种是引入一些干燥控制化学添加剂(DCCA),如甲酰胺等,来减小干燥过程中的毛细管力,控制凝胶收缩;一种是采用烷基化试剂来进行疏水改性,避免在干燥过程中,由于凝胶表面羟基间相互缩合而引起的不可逆收缩;另外,也可以通过多次浸涂-干燥,一次涂膜一次烧结法来填充膜内部的缺陷,使得膜表面结构比较完整。同时,控制浸涂时间和温度,调节干燥时的环境,对防止膜开裂也有一定的作用。

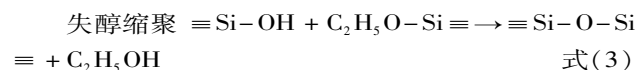
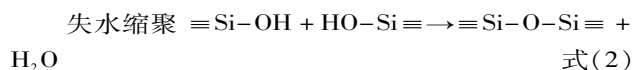
4.2.1 硅溶胶的制备 硅溶胶的制备是制造SiO₂超滤膜的关键步骤之一,根据采用的原料的不同,可分为以下几种:

4.2.1.1 醇盐制硅溶胶 a.醇盐的水解原理。醇盐水解产物通过进一步水解、缩聚与聚合,即混合物由溶液形成稳定的溶胶,溶胶经颗粒聚集固化为凝胶。如正硅酸乙酯(TEOS)的基本反应如下^[19]:

第一步,水解反应,见式(1)。



第二步,缩聚反应,见式(2)、式(3)。



其中,式(1)还可以继续水解,式(2)、式(3)则以一维缩聚成链,二维缩聚成网,三维缩聚或聚合成絮状结构。在反应中相同的产物能在基底上形成不致密的无序网络,该网络经干燥及热处理,除去可挥

发性物质(如水、醇等),脱去羟基,氧化分解烷氧基。使得凝胶体积收缩,气孔弥合,结构致密强化,从而转变为透明玻璃薄膜。

b.醇盐制备溶胶的过程。以正硅酸乙酯(TEOS)为前驱体,氨水或 HCl 为催化剂,分别在碱性和酸性条件下制备 SiO_2 溶胶^[20]。考虑到正硅酸乙酯与水的互溶性较差,所以使用无水乙醇作为溶剂,形成三元互溶体系,有助于水解和缩聚反应的进行。碱性催化溶胶的配制过程是将 TEOS、氨水(pH12)和无水乙醇按照一定的物质的量之比混合搅拌均匀后,放置在稳定环境(20℃,相对湿度 20%)下静置老化一段时间,溶胶呈现淡蓝色乳胶状。将老化后的碱性溶胶在 80℃下回流数小时,除去溶胶中的催化剂氨,以防止溶胶进一步水解缩聚。酸性催化溶胶的配制过程同上,只是将氨水(pH = 12)换成了盐酸标准溶液(pH1)。 SiO_2 溶胶制备完成后均放置在 4℃的冰柜中存贮,以保持溶胶的相对稳定。

c.醇盐制备 SiO_2 膜时的影响因素。醇盐形成凝胶时的影响因素主要表现在^[22]: pH 对无机膜溶胶稳定性的影响, H_2O 对孔径分布的影响,另外凝胶的干燥速度控制剂的添加也对膜的开裂有显著影响。

4.2.1.2 硅酸盐水溶液制硅溶胶 目前使用的硅酸盐水溶液主要是指含钠或钾的水玻璃溶液,即泡花碱。

a.硅溶胶的形成原理。用水玻璃制备硅胶,包括乙酸乙酯,各种酸或酸式盐和水玻璃反应。

乙酸乙酯法^[21]:在一定条件下,各种形式的硅酸根离子间存在一定的平衡关系,但这种平衡会受到体系中温度、碱度和 SiO_2 浓度改变的影响,进而影响到各组分的含量。以工业水玻璃为原料,乙酸乙酯作为潜伏酸试剂,水玻璃溶液中加入乙酸乙酯时,乙酸乙酯在碱性条件下发生水解反应,使体系的碱度降低并从而诱发硅酸根的聚合反应,使体系中以胶态粒子形式存在的高聚态硅酸根离子粒径不断增大,形成 SiO_2 溶胶和凝胶。反应体系中乙酸乙酯的水解与硅酸根的聚合是相互促进协同的,一方面乙酸乙酯的水解反应促进硅酸根的聚合反应,另一方面它又受制于硅酸根的聚合反应。

硫酸法:它是目前主要采用的方法,即通过水玻璃和硫酸反应生成硅酸,硅酸分子之间缩合形成多聚硅酸,硅酸聚合为多聚硅酸的溶胶。硅溶胶经胶凝后便成为硅胶。如图 1 所示。胶凝过程最初包含硅酸分子的缩合作用,形成二聚硅酸或多聚硅酸,而多聚硅酸与硅酸或多聚硅酸之间在酸性溶液中发生不同程度的聚合,并以 Si-O-Si 链为单位继续进行三维空间的联链和支链键合,形成许多多孔而连续的结构。其反应如下:



硅酸在酸性介质中极不稳定,立即凝成硅凝胶:
 $\text{mH}_4\text{SiO}_4 \rightarrow \text{mSiO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O} + (2\text{m}-\text{n})\text{H}_2\text{O} (\text{pH} = 2)$

b.硅溶胶的制备基本过程。在水玻璃中加入一定量的去离子水稀释,而后加入酸并调节 pH,磁力搅拌器搅拌均匀后,放在室温下静置成为湿凝胶,然

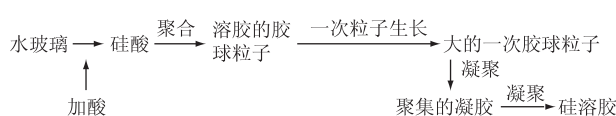
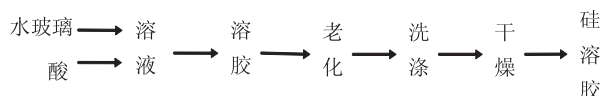


图1 硅溶胶形成过程示意图

后再经洗涤干燥,过程如下所示:



c.硅酸盐水溶液制备 SiO_2 膜时的影响因素。其影响因素主要表现在:加入去离子水的量,即水玻璃稀释的程度, pH 对凝胶的影响,溶胶老化因素的影响等。

SiO_2 膜制备是个经验性很强的技术,影响最终所得膜性能的因素非常多,如溶胶制备条件、支撑体性质、陈化条件、涂膜方式和环境以及干燥和烧结工艺等,而且其中的大部分因素又互相影响、制约,这也正是无机膜制备过程的难点所在。

5 目前仍然存在的问题及未来研究建议

目前 SiO_2 膜的研究仍然面临很多问题需要解决。例如:成膜过程中容易发生破裂,膜孔容易堵塞,形成的膜很难将高选择性和高的通量同时兼顾,稳定性也不高,虽然用反复涂膜来缩小孔径的方法,可以有效减少裂缝、针孔等缺陷,提高膜的选择性,但却是以增加流动阻力,降低渗透通量为代价的;另外薄膜在基体上附着力差。所以,这些问题都将随着研究工作地不断深入而逐渐克服。

同时,根据现在的研究状况,以价格相对昂贵的正硅酸乙酯或正硅酸甲酯为原料制备 SiO_2 膜的研究较多,但以廉价的水玻璃为先驱体制备 SiO_2 膜的研究还很少。总的来说,同等性能下,原料成本的降低对于工业化生产有着重要的推动作用,不过后者的研究还不够深入全面,制备工艺也不够成熟,对于成膜的影响因素的研究还有待进一步探索。此外,也可以通过改变涂膜方法等方式,来提高膜的性能,缩短制膜周期,以便以后得到更为广泛的应用。

参考文献

- [1] Anderson M A, Gieselmann M J, Xu Q. Titania and alumina ceramic membranes[J]. Journal of Membrane Science, 1988, 39: 243-259.
- [2] 徐南平. 面向应用过程的陶瓷膜材料的设计、制备与应用[M]. 2005.
- [3] 洪伟良, 刘剑洪, 田德余, 等. 有机-无机纳米复合材料的制备方法[J]. 化学研究与应用, 2000, 12(2): 132-136.
- [4] 罗仲宽, 刘剑洪, 田德余, 等. 溶胶-凝胶法制备抗原子氧涂层及性质研究[J]. 无机材料学报, 2004, 19(2): 367-372.
- [5] Zhang Yihe, Li Yan, Fu Shaoyun, et al. Synthesis and cryogenic properties of polyimide-silica hybrid films by sol-gel process[J]. Polymer, 2005, 46(19): 8373.
- [6] 黄剑锋. 溶胶凝胶原理与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [7] 刘卫东, 朱宝库. 聚酰亚胺/二氧化硅杂化膜和复合膜的

制备与结构研究[J].山东师范大学学报:自然科学版,2007,22(3):65-68.

[8]姜云鹏,王榕树.纳米二氧化硅-聚乙烯醇复合超滤膜的制备与表征[J].化学工程,2003,31(2):38-41.

[9] Cornelius C J, Marand E. Hybrid silica polyimide composite membranes: gas transport properties [J]. Journal of Membrane Science, 2001, 202(1-2): 97-118.

[10] Honma I, Hirakawa S, Yamada K, et al. Synthesis of organic/inorganic nanocomposites protonic conducting membrane through sol-gel processes [J]. Solid State Ionics, 1999, 118: 29-36.

[11] Mauritz K A, Payne J T. [Perfluorosulfonate ionomer]/silicate hybrid membranes via base-catalyzed in situ sol-gel processes for tetraethylorthosilicate [J]. Journal of Membrane Science, 2000, 168(1-2): 39-51.

[12] Nunes S P, Peinemann K V, Ohlrogge K. Membranes of poly(ether imide) and nanodispersed silica [J]. Journal of Membrane Science, 1999, 157: 219-226.

[13] Kim J H, Lee Y M. Poly(ethylene oxide-co-epichlorohydrin) membranes for carbon dioxide separation [J]. Journal of Membrane Science, 2001, 193: 209-225.

[14] Smaih M, Schrotter J C, Lesimple C. Gas separation properties of hybrid imide-siloxane copolymers with various silica contents [J]. Journal of Membrane Science, 1999, 161: 157-170.

[15] Joly C, Goizet S, Schrotter J C, et al. Sol-gel polyimide-

silica composite membrane: gas transport properties [J]. Journal of Membrane Science, 1997, 130: 63-74.

[16] 解小玲, 郭睿劼. KH-550 改性纳米二氧化硅的研究 [J]. 太原理工大学学报, 2008, 39(1): 26-28.

[17] 李玉亭, 张尼尼. 改性二氧化硅溶胶的制备及成膜过程 [J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(2): 107-110.

[18] 黄永前, 郑昌琼. ZrO_2 - SiO_2 膜的制备和结构研究 [J]. 功能材料, 2000, 31(2): 204-206.

[19] 李晓生, 钟萍. 溶胶-凝胶法制备 SiO_2 薄膜 [J]. 齐齐哈尔轻工学院学报, 1997, 13(4): 75-79.

[20] 肖轶群, 谢志勇. 溶胶-凝胶工艺制备 SiO_2 薄膜的结构控制和稳定性研究 [J]. 强激光与粒子束, 2006, 18(8): 1303-1305.

[21] 李中军, 贾汉东. 水玻璃-乙酸乙酯体系的成胶特性及 SiO_2 凝胶粉末的制备 [J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(1): 77-79.

[22] 邱国民, 王兴利. 溶胶-凝胶法制备 SiO_2 无机膜的影响因素 [J]. 辽宁石油化工大学学报, 2006, 26(2): 19-22.

[23] 韦奇, 王大伟, 张术根. 溶胶-凝胶法制 Al_2O_3 - SiO_2 复合膜的微观结构分析 [J]. 硅酸盐学报, 2001, 29(4): 392-396.

[24] 周耀, 陈永英, 迟玉兰, 等. 溶胶-凝胶法制备的 SiO_2 膜的结构与性质 [J]. 无机材料学报, 1994(4): 429-436.

[25] 王丽, 高振楠. Sol-gel 法制备微孔 SiO_2 分离膜的研究进展 [J]. 天津化工, 2003, 17(5): 10-13.

[26] 王剑华, 郭玉忠, 刘荣佩. 溶胶-凝胶法制 SiO_2 薄膜的研究 [J]. 材料科学与工艺, 1999, 7(3): 1-5.

(上接第 396 页)

200510041706.2005-10-19.国家知识产权局.

[14] 孙杰, 左志军, 胡万里. 重金属废水无害化处理新工艺研究 [J]. 武汉科技学院学报, 2002, 15(3): 4-7.

[15] 李艳红, 郑重, 于广军, 等. 几种除砷剂除砷效果比较 [J]. 内蒙古地方病防治研究所, 1994, 19(增刊): 72.

[16] 浙江工商大学. 用植酸降低贝类蒸煮液中重金属的方法 [P]. 中国, 200710066983.9.2008-8-8.国家知识产权局.

[17] 高鸣远. 螯合剂处理重金属污水实验研究 [J]. 江苏环境科技, 2004, 17(4): 3-5.

[18] 韩怀芬, 陈小娟, 褚淑神, 等. 交联阳离子淀粉螯合剂用于重金属离子的处理 [J]. 水处理技术, 2005, 31(4): 45-47.

[19] 刘翠霞. 龙口褐煤对废水中 Cr(VI) 的吸附与还原 [J]. 化工环保, 1996, 16(6): 337-341.

[20] 邓昌亮, 等. 龙口褐煤对 Ni^{2+} , Mn^{2+} , Hg^{2+} 等重金属离子的吸附特征 [J]. 环境化学, 1996, 18(4): 178-182.

[21] 张怀成, 等. 褐煤经磺化及碱化处理对重金属离子吸附性能研究 [J]. 环境化学, 1999(5): 482-486.

[22] 赵立杰, 王丽华. 淀粉黄原酸酯去除重金属废水中 Pb^{2+} 的研究 [J]. 齐齐哈尔大学学报, 2006, 22(6): 32-33.

[23] 王霆, 宋冶, 郑秀丽, 等. 淀粉基重金属捕集剂对铅的去除规律 [J]. 东北林业大学学报, 2005, 33(2): 68-69.

[24] 王振东. 壳聚糖对含 Hg^{2+} , Bi^{2+} 废水的吸附研究 [J]. 武汉科技学院学报, 2001, 14(2): 6-11.

[25] 胡艳海. 活性沸石对重金属离子的吸附及再生性研究 [J]. 无机盐工业, 1997(2): 5-6.

[26] 张晖, 周明达, 张利民, 等. 改性沸石处理水中砷的研究 [J]. 贵州化工, 2006, 31(2): 7-9.

[27] 彭荣华, 李晓湘. 酸改性膨润土吸附去除镍镉离子的研究 [J]. 材料保护, 2006, 39(1): 65-67.

[28] 张秀英. 天然及改性膨润土对重金属废水处理效果的实验研究 [J]. 中国矿业, 2006, 15(9): 82-83.

[29] 青海康普生物科技股份有限公司. 离子交换法减除沙棘果汁原料中重金属铅含量的方法 [P]. 中国, 200710050726.6.2008-5-14.国家知识产权局.

[30] 浙江大学. 降低畜禽、水产品重金属残留的纳米饲料添加剂制备方法 [P]. 中国, 02111101.4.2002-20-2.国家知识产权局.

[31] 暨南大学. 双壳贝类体内重金属的净化方法 [P]. 中国, 20051003601.X.2006-2-22.国家知识产权局.

[32] 四川大学. 利用菌处理高富集重金属植物的技术 [P]. 中国, 200710049529.2.2008-2-27.国家知识产权局.

[33] 中国海洋大学. 一种脱重金属残留的多糖配合物 [P]. 中国, 200710084282.8.2008-9-3.国家知识产权局.

[34] 四川省劳动卫生职业病防治研究所. 防治重金属中毒的保健食品、饮料及加工方法 [P]. 中国, 93110903.5.1993-11-10.国家知识产权局.