



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115253706 B

(45) 授权公告日 2023. 12. 22

(21) 申请号 202210924758.9

B01D 61/24 (2006.01)

(22) 申请日 2022.08.02

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 114159983 A, 2022.03.11

申请公布号 CN 115253706 A

US 2012273409 A1, 2012.11.01

(43) 申请公布日 2022.11.01

CN 102600730 A, 2012.07.25

(73) 专利权人 盐城师范学院

CN 104998551 A, 2015.10.28

地址 224007 江苏省盐城市希望大道南路2号

CN 110465204 A, 2019.11.19

US 2019/0291054 A1, 2019.09.26

审查员 张超

(72) 发明人 吴永会 吴军 胡小艳 叶宏成

(74) 专利代理机构 南京业腾知识产权代理事务

所(特殊普通合伙) 32321

专利代理师 周姗姗

(51) Int. Cl.

B01D 69/04 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

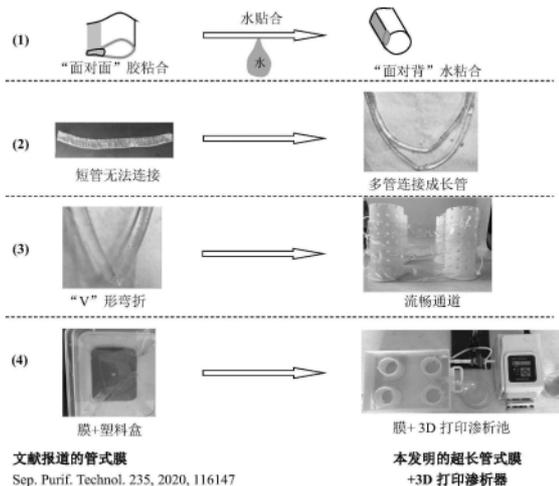
权利要求书2页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

一种通过水粘合制备超长管式膜的制备方法及应用

(57) 摘要

本发明公开了一种通过水粘合制备超长管式膜的方法,并将超长管式膜安装在3D打印渗析池中进行扩散渗析分离含酸或含碱料液,具体是先制备涂膜液,涂覆挥发干后形成平板薄片,再剪裁成短尺寸和长尺寸的多根矩形条,将长尺寸矩形条卷在圆柱支撑体上,向矩形条的一侧边涂覆水使其恢复粘性,粘合另一侧边后形成管,多根管再通过短尺寸矩形条连接,热处理后得到超长管式膜;将超长管式膜安装在含有四个多孔圆柱的3D打印渗析池中,应用于扩散渗析过程分离含酸或含碱料液,超长管式膜具有表面积大、拉伸强度高、不渗漏液体的特点,超长管式膜安装在3D打印渗析器中,具有质量轻、装填密度高、处理量大的优势。



1. 一种通过水粘合制备超长管式膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1、将聚乙烯醇溶解在水中,形成质量浓度为5~7%的聚乙烯醇溶液,聚乙烯醇溶液可以直接作为涂膜液,或保持聚乙烯醇溶液温度为50~70℃,按照组分A与聚乙烯醇的质量比为0.05~0.5:1向聚乙烯醇溶液内滴加组分A,0.5~1.5h滴加完毕,继续保温搅拌6~24h,得到涂膜液,完成涂膜液的制备;

S2、将步骤S1所得的涂膜液在玻璃板上均匀涂膜,然后在通风环境下干燥,获得均一的平板薄片,将所得平板薄片裁剪成长尺寸和短尺寸的矩形条,将长尺寸的矩形条卷在聚四氟乙烯管上,形成长管状,长管状内层和外层重叠区宽度为1~1.5cm,在重叠区外层表面涂水使其表面润湿,通过按压外层贴合内层,使两层重叠区发生粘合,形成单管,如此重复制备多根单管;

S3、取步骤S2所得的两根单管,每根单管的一端套在同一根聚四氟乙烯管上,使两端对齐靠紧;用短尺寸的矩形条将两端完全包裹,形成两端的内层和矩形条的外层,在外层涂水使其表面润湿,通过按压矩形条贴合内层,使两层发生粘合,如此两根单管通过矩形条连接在一起,形成更长的管;如此重复,将多根单管连接形成超长管,对超长管进行热处理,在120~130℃保温2~6h,即获得超长管式膜;

所述组分A为四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、胺丙基三乙氧基硅烷、铵化聚苯醚杂化液、氢型磺化聚苯醚杂化液或多硅共聚物。

2. 根据权利要求1所述的一种通过水粘合制备超长管式膜的制备方法,其特征在于:步骤S2中所述长尺寸的矩形条的长度为30~90cm,宽度为5~9cm;所述短尺寸的矩形条的长度为5.5~9.5cm,宽度为3~5cm。

3. 根据权利要求1所述的一种通过水粘合制备超长管式膜的制备方法,其特征在于:步骤S2和S3中涂水的量控制在每涂覆面积为15~25cm²消耗1mL水,涂水的温度控制在15~65℃。

4. 根据权利要求1所述的一种通过水粘合制备超长管式膜的制备方法,其特征在于:步骤S3中所述超长管包括3~8根的所述单管相互连接。

5. 一种基于权利要求1-4中任一项所述的制备方法制备得到的超长管式膜。

6. 一种根据权利要求5所述的超长管式膜在3D打印渗析池中的应用,其特征在于:通过Rhino 7和Shapr3D软件设计渗析池的尺寸和模型,3D打印渗析池包括一个长方体的渗析池主体和四个空心多孔圆柱,渗析池主体包括一个进口和一个出口,底部活动安装有多孔圆柱,数个所述多孔圆柱将超长管式膜固定在渗析池内,进行扩散渗析分离含酸或含碱料液。

7. 根据权利要求6所述的超长管式膜在3D打印渗析池中的应用,其特征在于:所述渗析池主体的体积为4~10L,所述多孔圆柱的直径为4~8cm、高度为10~18cm。

8. 根据权利要求6所述的超长管式膜在3D打印渗析池中的应用,其特征在于:所述超长管式膜固定在渗析池内的方法是将所述超长管式膜盘绕悬挂在所述多孔圆柱外,然后将所述多孔圆柱安装在渗析池底部,将料液或水通入管式膜内,并通过进口向渗析池内通入相应的水或料液作为母液,超长管式膜浸没在母液中,处理完成后,收集超长管式膜内液体和母液,得到残液和回收液。

9. 根据权利要求6所述的超长管式膜在3D打印渗析池中的应用,其特征在于:所述扩散渗析包括静态、半动态或动态;

当为静态扩散渗析时,超长管式膜的两端口不输入和输出液体,管内液体和渗析池内母液均不流动;

当为半动态扩散渗析时,超长管式膜的一端口输入液体,另一端口输出液体,渗析池内母液不流动;

当为动态扩散渗析时,超长管式膜的一端口输入液体,另一端口输出液体;
渗析池内母液从进口流入,从出口流出。

一种通过水粘合制备超长管式膜的制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及膜技术领域,具体为一种通过水粘合制备超长管式膜的制备方法及应用。

背景技术

[0002] 扩散渗析是利用膜两侧浓度差作为驱动力来分离料液的一种膜过程。初始时,膜一侧为高浓度的料液,另一侧为水。在浓度差的驱动下,料液中的活性组分如 H^+ 或 OH^- 离子能选择性的透过膜进入水的一侧,一段时间以后,料液侧中的活性组分得到分离,形成残液;而水侧回收了活性组分,得到回收液。根据扩散渗析的原理,膜材料的结构设计是提高分离性能的关键,目前使用的高分子膜一般呈平板状,研究的主要方向是改进膜的化学结构和成分,优化膜的分离能力。在分离时,将平板膜装入传统的静态扩散渗析器或动态扩散渗析器中,通过多种配件如隔板、垫片、隔网、螺母等,一方面固定了平板膜,另一方面在膜两侧形成了料液和水的两种流道,达到分离的目的。例如,山东天维公司生产的商业阴膜DF-120、TWDD系列平板膜,均通过安装在板框式扩散渗析器中走向实际应用。

[0003] 中国专利ZL201210206572.6发明了一种利用溴化聚苯醚(BPPO)和聚乙烯醇(PVA)制备平板阴膜的方法,平板阴膜可应用于静态扩散渗析过程分离 $HCl/FeCl_2$ 溶液,膜传递酸的速度快,且选择性高。但由于平板膜组装在静态扩散渗析器内,除膜以外,扩散渗析器还包括有机玻璃池、垫圈、螺母和搅拌器等配件,不仅重量高、成本大,也限制了膜的有效面积,膜在静态扩散渗析器中的重量比仅有0.042%(重量为1.28kg的静态扩散渗析器中仅含有一片重量为0.54g的平板膜),处理料液的速度非常缓慢。

[0004] 中国专利ZL201710256743.9公布了一种利用PVA和烷氧基硅烷制备非荷电平板膜的方法并应用于动态扩散渗析过程,膜具有较低的亲水性,将多张平板膜组装入动态扩散器中,能有效的分离草甘膦酸化液内的 HCl 组分,动态扩散渗析过程中水渗透较低。但动态扩散渗析器内除膜以外,还包括两块厚重的有机玻璃板、垫圈、隔网、螺母等配件,这些配件占据了主要成本和重量。7片膜在动态扩散渗析器内的重量比也仅有0.6%,处理料液量的速度仍然不足。

[0005] 《膜科学杂志》(Journal of Membrane Science, 563, 2018, 142-148)采用了山东天维膜公司生产的TWDDA型阴膜,装入动态扩散渗析器中,可以从含有金属离子的料液中脱除 F^- 和 Cl^- 离子。报道中所使用的商业膜在结构上均匀平整,膜只能装入传统的扩散渗析器中。虽然变化料液和水的流速可以调节回收液的成分,但由于膜结构单一,不能从根本上改变分离时的通量和选择性。

[0006] 《分离与纯化》(Separation and Purification Technology, 235, 2020, 116147)以浓缩粘稠的胶水,即15wt%聚乙烯醇溶液为粘合剂,将平板膜的两边进行粘合,制备了长度为30~60cm的管式膜,膜具有适当的亲水性,在扩散渗析过程中可以分离含 HCl 的草甘膦酸化液。但胶水粘合的管式膜在制备和应用过程中存在四方面的缺陷,(1)胶水粘度大,在膜片上难以涂覆均匀,涂覆速度慢且用量大,因此粘合层不均匀且易发生褶皱,增加了粘合层

的厚度。在粘合时,平板膜两侧边采用“面对面”式粘合在一起,造成粘合层在扩散渗析过程中无法接触管内溶液,失去了分离能力。更严重的是,由于粘合层不均匀且“面对面”粘合,粘合的部位机械性能不足,当压力较大或使用一段时间后,粘合的部位会发生漏液现象,造成整根管式膜失效。(2)管式膜的长度短,由于缺少连接的方法,长度限制在30~60cm,因此膜面积不足,难以应用于实际分离领域。(3)管式膜内装入液体后,在弯折程度过大时会呈现“V”形,阻碍了管内液体的流动;(4)管式膜缺少合适的渗析器,只能随机无序的弯曲在普通塑料盒中进行扩散渗析,因此膜的装填密度不足,单位体积的分离能力小。当管内液体密度较小时,管式膜就会漂浮在塑料盒内液体,即母液的液面上,降低了分离能力。

发明内容

[0007] 为克服现有技术的不足之处,本发明提供一种通过水粘合制备超长管式膜的方法以及超长管式膜所需的3D打印渗析池的设计方法。本发明超长管式膜具有致密无孔的结构,但宏观物理形状上呈长管状,能代替传统的平板膜,安装在3D打印渗析池中应用于扩散渗析过程,分离含酸或含碱料液。

[0008] 为实现上述目的,本发明提供如下技术方案:一种通过水粘合制备超长管式膜的制备方法,包括以下步骤:

[0009] S1、将聚乙烯醇溶解在水中,形成质量浓度为5~7%的聚乙烯醇溶液;聚乙烯醇溶液可以直接作为涂膜液,或保持聚乙烯醇溶液温度为50~70℃,按照组分A与聚乙烯醇的质量比为0.05~0.5:1向聚乙烯醇溶液内滴加组分A,0.5~1.5h滴加完毕,继续保温搅拌6~24h,得到涂膜液,完成涂膜液的制备;

[0010] S2、将步骤S1所得的涂膜液在玻璃板上均匀涂膜,然后在通风环境下干燥,获得均一的平板薄片,将所得平板薄片裁剪成长尺寸和短尺寸的矩形条,将长尺寸的矩形条卷在聚四氟乙烯管上,形成长管状,长管状内层和外层重叠区宽度为1~1.5cm,在重叠区外层表面涂水使其表面润湿,通过按压外层贴合内层,使两层重叠区发生粘合,形成单管,如此重复制备多根单管;

[0011] S3、取步骤S2所得的两根单管,每根单管的一端套在同一根聚四氟乙烯管上,使两端对齐靠紧;用短尺寸的矩形条将两端完全包裹,形成两端的内层和矩形条的外层,在外层涂水使其表面润湿,通过按压矩形条贴合内层,使两层发生粘合,如此两根单管通过矩形条连接在一起,形成更长的管;如此重复,将多根单管连接形成超长管,对超长管进行热处理,在120~130℃保温2~6h,即获得超长管式膜。

[0012] 优选的,步骤S1中所述组分A为四甲氧基硅烷(TMOS)、四乙氧基硅烷(TEOS)、胺丙基三乙氧基硅烷(A1100)、铵化聚苯醚杂化液(BPP0(+)/SiO₂)、氢型磺化聚苯醚杂化液(SPP0-H/SiO₂)或多硅共聚物。

[0013] 优选的,步骤S2中所述长尺寸的矩形条的长度为30~90cm,宽度为5~9cm;短尺寸的矩形条的长度为5.5~9.5cm,宽度为3~5cm。

[0014] 优选的,步骤S2和S3中所述涂水的量控制在每涂覆面积为15~25cm²消耗1mL水,涂水的温度控制在15~65℃。

[0015] 优选的,步骤S3中所述超长管包括3~8根的所述单管相互连接。

[0016] 本发明还公开了一种3D打印渗析池的设计方法,以安装超长管式膜进行扩散渗

析,包括如下步骤:

[0017] 通过Rhino 7和Shapr3D软件设计渗析池的尺寸和模型,3D打印渗析池包括一个长方体的渗析池主体和四个空心多孔圆柱,渗析池主体含有一个进口和一个出口,底部可活动安装多孔圆柱,多孔圆柱可以将超长管式膜固定在渗析池内,进行扩散渗析分离含酸或含碱料液。

[0018] 优选的,渗析池主体的体积为4~10L,多孔圆柱的直径为4~8cm、高度为10~18cm。

[0019] 优选的,所述超长管式膜固定在渗析池内的方法是将超长管式膜盘绕悬挂在多孔圆柱外,然后将多孔圆柱安装在渗析池底部,将料液或水通入管式膜内,并通过进口向渗析池内通入相应的水或料液作为母液,超长管式膜浸没在母液中;处理完成后,收集超长管式膜内液体和母液,得到残液和回收液。

[0020] 优选的,所述扩散渗析包括静态、半动态或动态三种形式;

[0021] 当为静态扩散渗析时,超长管式膜的两端口不输入和输出液体,管内液体和渗析池内母液均不流动;

[0022] 当为半动态扩散渗析时,超长管式膜的一端口输入液体,另一端口输出液体,渗析池内母液不流动;

[0023] 当为动态扩散渗析时,超长管式膜的一端口输入液体,另一端口输出液体。渗析池内母液从进口流入,从出口流出。

[0024] 与现有技术相比,如图1所示,本发明的有益效果:

[0025] 1、本发明利用水涂覆在平板膜的一边,使膜表面恢复粘性,再粘合另一边形成管状。由于水的粘度小,能均匀涂覆,涂覆速度快,且不增加膜层的厚度,能保证粘合层均匀,不发生泄漏的现象。而现有的两层膜复合技术是采用热压、涂膜液胶水粘合、喷涂等方法,存在操作复杂、增加厚度、速度慢、不易均匀、粘合不紧密的缺陷。

[0026] 2、本发明利用聚四氟乙烯管作为支撑体,将平板膜长条卷曲在管上先形成管状,再粘合长条的两边。这种粘合方式让长条膜两面产生了“面对背”式的贴合,贴合层虽然厚度增加了近一倍,但在扩散渗析过程中仍能接触管内和管外溶液,具有分离的效果。更重要的是,这种贴合方式能大大增强管式膜抗拉伸能力,防止了粘合层的破裂。而报道的管式膜在贴合过程中未采用支撑体,只能产生“面对面”式的贴合,贴合层在扩散渗析过程中没有分离的能力,在压力或腐蚀作用下会产生破裂现象。

[0027] 3、本发明由于采用了水粘合的方法,可以将多根管进行连接,形成超长管式膜,使膜面积达到实际应用的需求。而报道的平板膜需要多张并联才能达到所需的面积,而并联多张膜片需要使用厚板、垫圈、隔网、螺母等配件。

[0028] 4、本发明针对超长管式膜的安装需求,设计了3D打印渗析池,克服了管式膜“V”形弯折的现象,提高了管式膜的装填密度,并可以方便的进行静态、动态、半动态扩散渗析。虽然3D打印膜分离设备在其他应用领域已有研究,但在扩散渗析领域尚未见有相关报道。

附图说明

[0029] 附图用来提供对本发明的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与本发明的实施例一起用于解释本发明,并不构成对本发明的限制。

[0030] 在附图中:

[0031] 图1是本发明超长管式膜与文献报道的管式膜 (Sep. Purif. Technol. 235, 2020, 116147) 对比图;

[0032] 图2是本发明水粘合制备超长管式膜的过程并组装入3D打印渗析器中的流程图;

[0033] 图3是本发明利用Rhino 7和shapr3D软件设计的3D打印渗析池的尺寸结构的结构示意图;

[0034] 图4是本发明超长管式膜的粘合层和连接层的SEM图和数码照片图。

具体实施方式

[0035] 以下结合附图对本发明的优选实施例进行说明,应当理解,此处所描述的优选实施例仅用于说明和解释本发明,并不用于限定本发明。

[0036] 实施例1:水粘合制备2m长的PVA管式膜在3D打印渗析池中分离酸液

[0037] (1) 涂膜液的制备:将PVA固体溶解在95℃的水中,形成质量浓度为5wt%的PVA溶液。

[0038] (2) 单管的制备:将500mLPVA溶液涂覆在35×75cm大玻璃板上,通风环境下自由挥发干,获得均一的平板薄片,从玻璃板上揭下,剪切成4根尺寸为50×6.5cm的矩形长条,以及3根尺寸为7×4cm的矩形短条。取一根50×6.5cm的矩形长条,卷在外径为1.6cm的聚四氟乙烯管上,形成长管状,管状内层和外层重叠区宽度为1.3cm。在重叠区外层表面涂水使其表面润湿,产生粘性,涂水的量控制在每涂覆面积为20cm²消耗1mL水,立即按压外层贴合内层,使两层重叠区发生粘合,形成了长度为50cm的单管。用同样的方法,再制备三根长度为50cm的单管。

[0039] (3) 超长管式膜的制备:取步骤(2)所得的两根单管,每根单管的一端套在同一根聚四氟乙烯管上,使两根单管的两端对齐靠紧。用尺寸为7×4cm的矩形短条将两端完全包裹,形成双层结构,内层是两根单管的两端,外层是矩形短条。在外层涂水使其表面润湿,涂水的量控制在每涂覆面积为20cm²消耗1mL水,通过按压矩形条贴合内层,使两层发生粘合,如此两根单管通过矩形短条连接在一起,形成长度为100cm的管。如此重复,将另外2根单管继续连接在100cm的管上,形成长度为200cm的超长管,从聚四氟乙烯管上取下后,置于烘箱中,1h内从60℃升温至130℃,并在130℃保温4h,获得长度为200cm(即2m)的超长管式膜。将超长管式膜浸泡在水中保存,在扎带帮助下,两端连接上塑料管,有效长度变为195cm。

[0040] (4) 通过Rhino 7和Shapr3D设计渗析池的尺寸和模型:如图2所示,渗析池包括一个长方体的主体和四个多孔圆柱,渗析池主体尺寸为200×250×150mm,含有一个进口和一个出口,底部含有八个卡槽,卡槽可以活动固定四个空心多孔圆柱。多孔圆柱的直径为60mm即6cm,高度为128mm即12.8cm。

[0041] (5) 扩散渗析分离酸:在扎带的帮助下,将超长管式膜盘绕悬挂在多孔圆柱外,然后将多孔圆柱安装在渗析池的底部。将0.5L H₂SO₄/FeSO₄酸液通入管式膜内,酸液内H⁺离子浓度为3.1mol L⁻¹(M)、Fe²⁺离子浓度为0.26M。并通过进口向渗析池内注入4L的水作为母液,超长管式膜浸没在母液中,运行6h。当采用静态扩散渗析时,超长管式膜的两端口不输入也不输出液体,管内液体和渗析池内母液均不流动,每隔1h收集一次母液,得到回收液;当采用半动态扩散渗析时,超长管式膜的一端口输入酸液的速度是96、150或196±1mL h⁻¹,

另一端口输出残液,每隔1h收集一次残液,母液不流动。

[0042] 测试管式膜的各种物理尺寸,以及水含量和线性膨胀系数,水含量和线性膨胀系数的测试方法参考文献 (Separation and Purification Technology, 184, 2017, 1-11),对管式膜的粘合层、以及两单管连接层拍摄数码照片,并截取断面测试扫描电镜 (SEM)。同时取样进行抗腐蚀性测试,即将样品浸泡在40℃ $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{FeSO}_4$ 酸液中4天。

[0043] 测试结果表明,超长管式膜的水含量为95.7%,线性膨胀系数为18%,非粘合区域的湿态厚度为0.10-0.12mm,粘合区域的厚度为0.20-0.23mm,管横截面的内径为1.65cm,有效表面积为980 cm^2 ,管容量为500±8mL,远高于以前管式膜的表面积和容量(122~324 cm^2 ,40~75mL);湿态膜在渗析池中的重量百分比为3.6%,远高于传统平板膜在扩散渗析器中的重量百分比(0.4~1.7%) (参考文献 Separation and Purification Technology, 235, 2020, 116147)。

[0044] 数码照片和SEM如图4所示,包括(a)腐蚀前的粘合层断面,(b)腐蚀后的粘合层断面,(c)腐蚀后的粘合层表面,以及(d)腐蚀后的两管连接层表面,膜腐蚀的环境是在40℃ $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{FeSO}_4$ (1.5+0.26M)溶液中4天;SEM图显示通过水粘合的两层断面平整均一,无明显的空隙,经过腐蚀后,断面仍然保持致密的状态,说明水粘合的两层已经完全结合在一起,微观上无界面层。数码照片显示腐蚀后的粘合层表面仍然保持紧密,无脱落分层的现象,对于两单管连接层也是如此。因此,水粘合显示了粘合紧密和抗腐蚀的效果。

[0045] 静态扩散渗析4h后, H^+ 离子的回收率达到70.7%, Fe^{2+} 离子的截留率为87.9%;6h后, H^+ 的回收率为80.7%, Fe^{2+} 离子的截留率为80%。半动态扩散渗析过程中,随着时间的延长,管内流出的残液中 H^+ 离子浓度先快速下降,随后逐渐稳定,而 Fe^{2+} 离子浓度下降缓慢。随着流速的增加,残液内的酸浓度变大。当流速为96 mL h^{-1} 时,6h后残液内 H^+ 离子浓度为0.89M,回收率高达91.2%,截留率为86.1%;当流速为196 mL h^{-1} 时,6h后残液内 H^+ 离子浓度为1.65M,回收率为50.0%,截留率为95.4%。

[0046] 为了对比文献报道的胶“面对面”粘合 (Separation and Purification Technology, 235, 2020, 116147) 与本发明水“面对背”贴合的效果,我们按照文献粘合的方式制备了管式膜,并与本发明的超长管式膜进行机械性能测试,采用深圳智能有限公司生产的SC-1000拉力试验机对样品进行拉伸测试。截取宽度d为1cm的环状样品管,拉伸速度为105 mm min^{-1} ,记录样品的厚度h,起初长度 l_1 和后来长度 l_2 ,并记录拉力F随着时间的变化,按下式计算拉伸强度TS和断裂伸长率 E_b :

$$[0047] \quad \text{TS (MPa)} = F / (2 \times d \times h)$$

$$[0048] \quad E_b (\%) = (l_2 - l_1) / l_1$$

[0049] 测试表明,按照文献胶“面对面”粘合的方式所制备的管式膜, E_b 为220%,TS为4.4MPa,而本发明水“面对背”贴合所制备的超长管式膜, E_b 为306%,TS可达16.8MPa,拉伸强度相当于文献报道值的四倍,说明本发明极大的提高了管式膜的抗压能力,防止了管内漏液现象。

[0050] 实施例2:水粘合制备3.2m长的PVA管式膜在3D打印渗析池中分离碱液

[0051] 本实施例管式膜的制备过程与实施例1类似,区别在于步骤(2)和(3)中,将1000mL PVA溶液涂覆在玻璃板上,通风环境下自由挥发干后揭下,剪切成4根尺寸为80×7cm的矩形长条,以及3根尺寸为7×4cm的矩形短条。将80×7cm的矩形长条通过水粘合的方法制成长

度为80cm的单管,再通过7×4cm的矩形短条将单管连接在一起,热处理后,形成长度为3.2m的管式膜。

[0052] 将本实施例所得的超长管式膜安装在3D打印渗析池中,应用于半动态扩散渗析分离NaOH/NaCl碱液(1.69/1.79M),为了和实施例1进行对比,控制管式膜浸泡在母液内的有效长度为195cm,料液的流速为178.8mL h⁻¹。每隔1h测定一次回收液和残液的浓度,并计算回收率和截留率,结果如下表所示。数据表明,超长管式膜对NaOH/NaCl料液具有一定的分离效果,不过由于Cl⁻离子体积也较小,截留率要明显低于实施例1中对酸中Fe²⁺离子的截留率。

[0053] 水粘合法制备的PVA管式膜通过3D渗析器分离NaOH/NaCl料液的结果表

时间		1	2	3	4	5	6
回收率/ %		19.8	32.5	46.1	53.7	62.0	70.0
截留率/ %		92.8	86.6	79.2	75.0	69.7	63.5
[0054] 回收液	OH ⁻	0.086	0.142	0.203	0.238	0.278	0.316
浓度/ M	Cl ⁻	0.035	0.066	0.103	0.125	0.152	0.185
残液	OH ⁻	0.900	0.598	0.513	0.513	0.520	0.563
浓度/ M	Cl ⁻	1.455	1.263	1.158	1.130	1.125	1.130

[0055] 实施例3:热水粘合制备PVA/TMOS超长管式膜在3D打印渗析池中分离碱液

[0056] (1) 涂膜液的制备:将PVA固体浸泡在室温水10h,开启搅拌,从50℃开始升温至92℃,每小时升温15℃,最后在92℃保温4h,得到质量浓度为6wt%的PVA溶液。保持PVA溶液的温度为65℃,按质量比为四甲氧基硅烷(TMOS):PVA=0.3:1,向PVA溶液内滴加TMOS,即将8.82mL TMOS在0.5h内滴加入500mL PVA溶液中,同时搅拌,滴加完毕后,再继续在65℃搅拌24h,得到涂膜液。

[0057] (2) 单管的制备:将步骤(1)所得的涂膜液在玻璃板上均匀涂膜,在通风环境下自然干燥,获得均一的平板薄片;揭下后,剪裁成3条尺寸为7.5×75cm的矩形长条和2条尺寸为8×5cm的矩形短条。将矩形长条卷在外径为2cm的聚四氟乙烯管上,形成长管状,管状内层和外层重叠区宽度为1.2cm。在重叠区外层表面涂65℃水使其表面润湿,涂水的量控制在每涂覆面积为16cm²消耗1mL水,通过按压外层贴合内层,使两层重叠区发生粘合,形成长度为75cm的单管。如此重复,得到三根单管。

[0058] (3) 超长管式膜的制备:取步骤(2)所得的两根单管,每根单管的一端套在同一根聚四氟乙烯管上,两端对齐靠紧。用一条尺寸为8×5cm的矩形短条将两根单管的两端完全包裹,形成两端的内层和矩形短条的外层,在外层涂65℃水使其表面润湿,涂水的量控制在每涂覆面积为16cm²消耗1mL水,通过按压外层矩形短条贴合内层,使两层发生粘合,如此两根单管通过矩形短条连接在一起,形成长度为150cm的管。如此重复,再连接第三根单管,形成长度为225cm的超长管,将超长管置于烘箱中,从60℃开始升温,每小时升10℃直至130℃,并在130℃保温4h,得到PVA+TMOS超长管式膜。

[0059] (4) 超长管式膜在3D打印渗析池中的静态扩散渗析:将PVA+TMOS超长管式膜安装在3D打印渗析池中,渗析池的设计如实施例1。对三种料液进行低温(10℃)下的静态扩散渗析,滴定溶液浓度的变化,根据膜面积、渗析时间和体积,计算渗析系数和分离因子,计算的方法参考文献(Journal of Applied Polymer Science,37,2017,1-11)。

[0060] 对超长管式膜进行性能测试,结果表明,本实施例中超长管式膜的水含量为

73.7%，在65℃水中8天后溶胀度为161.6%，损失率为15.0%，浸泡在65℃0.8M_{H₂SO₄}溶液中2天后的溶胀度为219.9%。静态扩散渗析表明，当料液为0.8M_{H₂SO₄}乙醇水溶液时（乙醇与水的体积比为1:1），H⁺离子渗析系数为0.000446m h⁻¹。当料液为H₂SO₄/FeSO₄时（0.8/0.25M），H⁺离子渗析系数为0.0011m h⁻¹，分离因子为15.7。当料液为NaOH/NaCl时（1.3/0.5M），OH⁻离子渗析系数为0.00095m h⁻¹，分离因子为2.4。

[0061] 实施例4：水粘合制备PVA/PP0超长管式膜在3D打印渗析池中分离酸液

[0062] (1) 涂膜液的制备：5wt%的PVA溶液制备同实施例1，铵化聚苯醚杂化液（BPP0(+)/SiO₂）制备方法同中国专利ZL201210206572.6中实施例1。将含有15g溶质的铵化聚苯醚杂化液装入恒压滴液漏斗中，1.5h滴入65℃900mL PVA溶液中，滴加完毕后，65℃继续搅拌24h，得到涂膜液；

[0063] (2) 单管和超长管式膜的制备：方法同实施例1，但粘合时水温选择30-35℃（水温有波动），最终制备成PVA/PP0超长管式膜（2m），将超长管式膜保存在水中，两端连接上塑料管。

[0064] (3) 超长管式膜在3D打印渗析池中的半动态扩散渗析：3D打印渗析池的设计同实施例1，将PVA/PP0超长管式膜盘绕悬挂在多孔圆柱外，然后将多孔圆柱安装在渗析池底部。将H₂SO₄/FeSO₄酸液通入管式膜内，母液起初为4L水，每隔1h收集一次超长管式膜内流出的液体（残液），并取样母液，即回收液。

[0065] 当管内酸液的流速为96mL h⁻¹时，4h后管内流出的残液中H⁺离子浓度降低至1.0M，H⁺离子回收率为79.7%，Fe²⁺离子截留率为78.1%；当管内酸液的流速为150mL h⁻¹时，4h后管内流出的残液中H⁺离子浓度降低至1.20M，H⁺离子回收率为50.6%，截留率为88.6%。说明随着流速的增大，酸的回收率下降，而Fe²⁺离子截留率升高。

[0066] 最后应说明的是：以上所述仅为本发明的优选实例而已，并不用于限制本发明，尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明，对于本领域的技术人员来说，其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分技术特征进行等同替换。凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包括在本发明的保护范围之内。

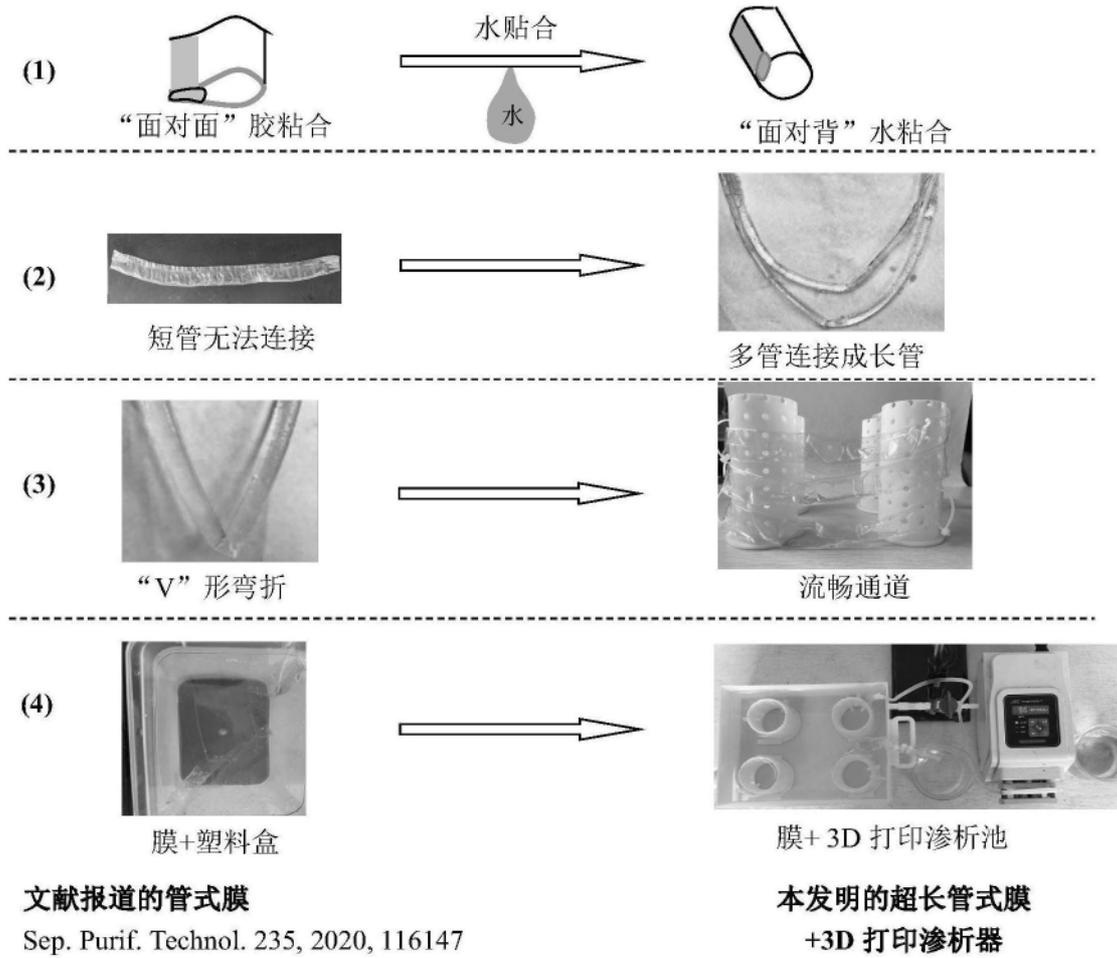


图1

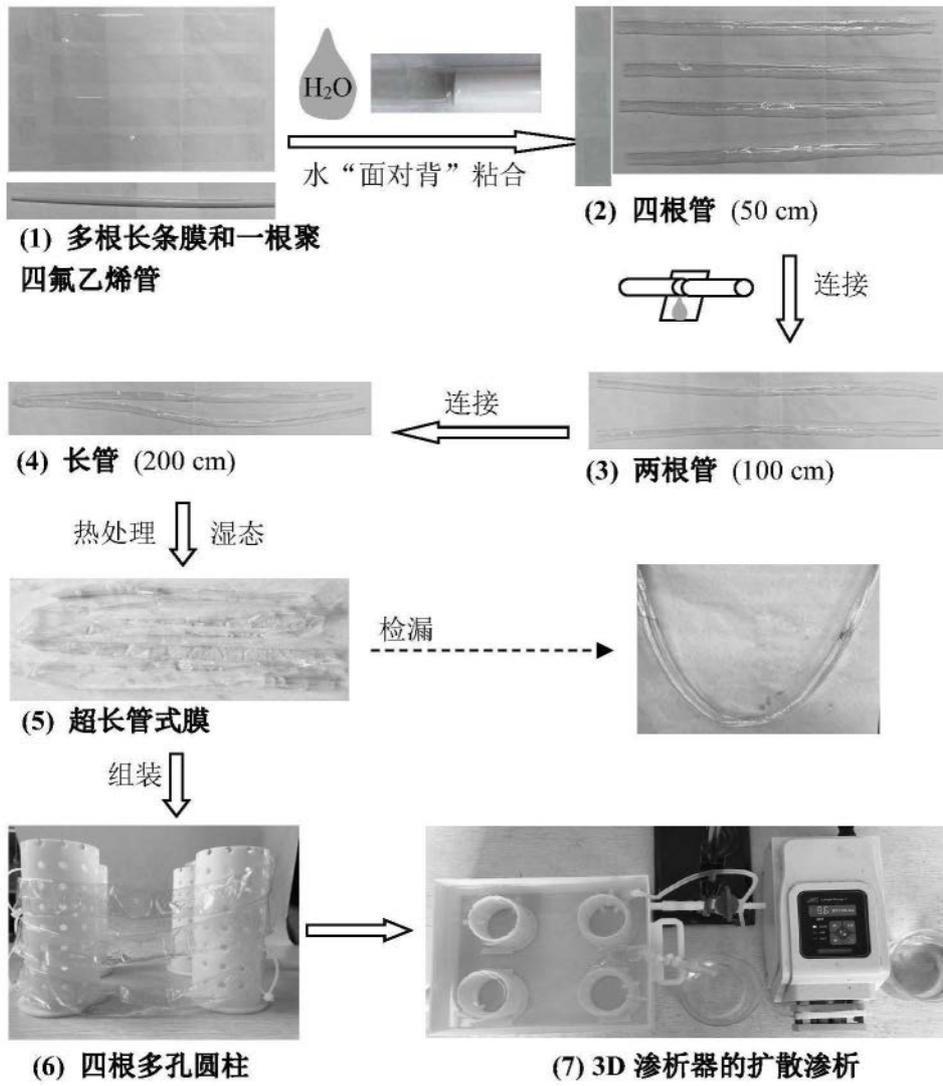


图2

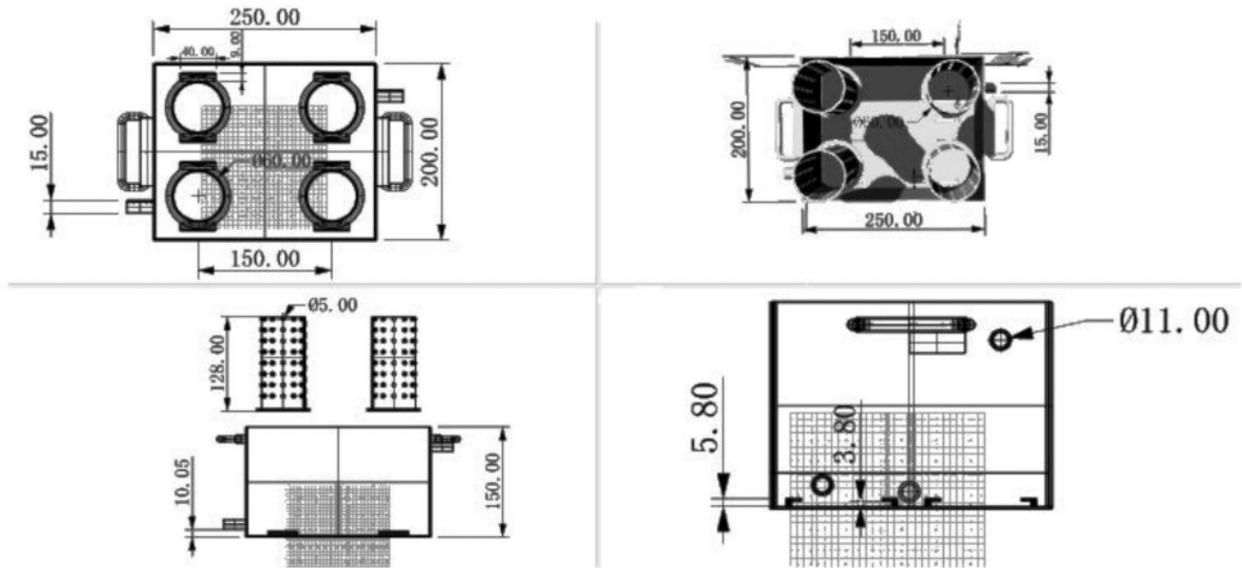


图3

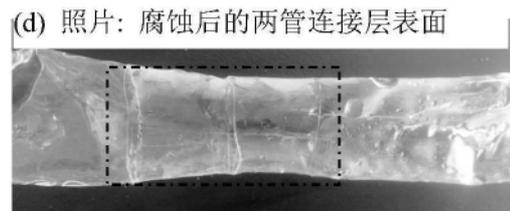
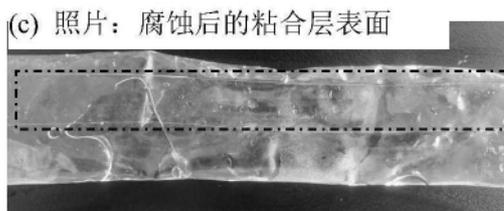
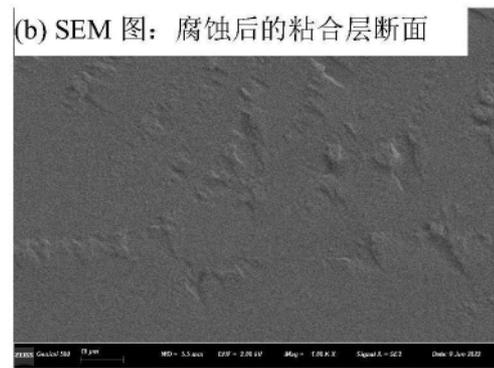
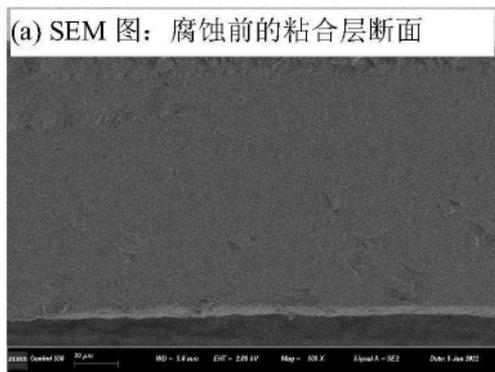


图4