

XH 型平板式痕灌专用膜材料

马炳荣

(上海名列新材料有限公司, 上海 200092, 苏州名列膜材料有限公司)

1 痕灌的原理

痕量灌溉技术的核心是通过特制的控水头, 利用毛细管力原理, 结合膜过滤技术, 在一定的外力和毛细管力的作用下将灌溉水转化成极细小的水流, 并以每小时1至200毫升的极微小流速, 均匀不间断地直接输送到植物根系。达到既满足植物生长对灌溉的要求, 又最大程度地节约水资源的目的。

2 痕灌膜的要求

由于农业生产的特殊性, 因此痕灌用膜需要达到如下要求: ①良好的耐候性, 在高纬度地区的大田使用中, 需要膜在有水状态下经受冻结-融化而不损坏即膜孔径和透水性基本不变化的考验; ②低或不吸附性, 农业灌溉以不预处理和就地取水为主, 因此水源中如有机物、生物、硬度、其它各种阴阳离子等复杂成分, 为提高使用效率和寿命, 膜的吸附性必须非常低, 抗污染的能力非常强; ③耐广泛的 PH 值和灌溉添加物质的腐蚀, 由于地区差别和可能添加如肥料、农药等物质, 因此膜的 PH 适应性、耐极性和溶剂性能需良好; ④耐微生物侵蚀和不利于微生物滋生, 农业用水源中有着大量的微生物, 如果微生物能够侵蚀膜则膜的寿命会很短, 如果微生物容易滋生则膜的透水性很快降低; ⑤良好的孔径分布和高的透水性, 良好的孔径分布有利于均匀的布水, 而高的透水性, 则有利于降低膜的使用面积节约使用成本; ⑥优异的永久的亲水性, 充分亲水并且这种亲水性应不受地域、环境、过滤介质、使用时间的影响; ⑦良好的可加工性, 由于农业的低成本要求, 因此膜的后加工以热熔工艺加工为主选, 结构材料以耐用又廉价的聚乙烯为主, 因此要求膜与聚乙烯的热熔焊接性好; ⑧性价比要高, 膜的采购成本应该低廉, 使用寿命需要长远。

因此, 设计一种适合上述要求的痕量灌溉专用膜有利于痕灌技术的发展, 具有必要性。

3 专用膜的设计

3.1 材料选择

膜材料: 聚四氟乙烯微孔膜, 支撑材料: 聚乙烯-聚酯无纺布。

聚四氟乙烯 Polytetrafluoroethylene, 结构简式为 $[-CF_2-CF_2-]_n$, 具有优良的化学稳定性、耐腐蚀性, 能耐除熔融金属钠和液氟外的其它一切化学药品, 广泛应用于各种需要抗酸碱和有机溶剂的场合。具有密封性、高润滑不粘性、电绝缘性和良好的抗老化能力, 耐温优异, 能在+250℃至-180℃的温度下长期工作。聚四氟乙烯本身对人没有毒性。

聚乙烯 polyethylene, 是乙烯经聚合制得的一种热塑性树脂。聚乙烯无臭, 无毒, 手感似蜡, 具有优良的耐低温性能(最低使用温度为-70~-100℃), 熔点范围为112-135℃。化学稳定性好, 能耐大多数酸碱的侵蚀, 常温下不溶于任何已知溶剂中, 吸水性小, 电绝缘性能优良。

聚酯 Polyethylene terephthalate, 是对苯二甲酸(PTA)和乙二醇(EG)经过缩聚生成的聚合物。聚酯的玻璃化温度69℃, 软化范围230~240℃, 熔点255~260℃, 具有良好的成纤性、力学性能、耐磨性、抗蠕变性、低吸水性以及电绝缘性能。

因此, 专用膜选择使用的上述材料在耐候性、耐化学品、耐温性、后加工性、机械强度等方面性能是优异的。

3.2 组合方式和制造工艺选择

聚四氟乙烯微孔膜和支撑无纺布采用热熔复合工艺方法组合。

聚四氟乙烯膜采用膨化拉伸工艺制造, 所形成的膜孔隙率达到90%以上, 是相转化工艺制造膜的150%左右, 膜结构为几乎完全对称结构, 即使膜表面有明显磨损也不会产生过滤失效, 并且膜孔呈栅状结构, 在几何结构上有抵抗污染物的优势。

支撑材料采用聚乙烯为皮、聚酯为芯的皮-芯纤维成网工艺制造, 所形成的支撑无纺布既有聚乙烯与聚四氟乙烯膜和聚乙烯结构件十分容易热熔焊接的优点, 又有聚酯挺度好、机械强度高、耐温性优异的特色。

3.3 孔径的选择

作为灌溉用膜, 膜孔径的选择主要考察被过滤水源中的颗粒状态、污染物组成和后续灌溉用水量对膜透水-限流平衡能力的要求。从水质状态来说, 灌溉用水希望水中的有机质、微生物、肥料、各种离子等对植物有用的物质全部通过而只截留可能引起毛细管堵塞的较大的颗粒, 因此膜的过滤精度(孔径)应该选择大于1微米(μm), 这样膜的透水性会比较大; 另一方面膜又承担着响应毛细管对水吸力的平衡作用, 因此过分大的透水量特别是不能对毛细管吸力具有明确的响应, 那么自动灌溉和痕量灌溉的先进性就会丧失。

毛细管的吸引力—液柱上升高度 $h=2\gamma\cos\theta/(\rho gr)$, 式中: γ —表面张力, θ —接触角, ρ —液体密度, g —重力加速度, r —细管半径。根据此方程式, 理论上半径100 μm 的毛细管中水可以上升14cm, 而半径10 μm 的毛细管中水可以上升140cm。如果以140cm水柱的毛细管吸引力作为膜的泡点压力(实际上亲水膜透水不需要这样高的压力)为计算依据(这是一种估测, 实际情况要复杂得多), 膜的最大孔径应该控制在5 μm 以下。

因此, 膜孔径以选择1-5 μm 为适合, 考虑到所有膜都有一个孔径分布, 优选的膜孔径为2-4 μm 。

3.4 孔形貌的选择

膜孔形貌的选择主要考虑的是膜应该有高的透水能力、长的使用寿命和良好的抵抗污染水平。采用膨化拉伸工艺制造的聚四氟乙烯膜具有高的孔隙率、几乎完全对称的组织结构和呈栅

状的膜孔几何形态；另外由于聚四氟乙烯材料具有高韧性的特点，因此膜厚度可以制造得比较薄，使过滤过程服从“孔板模型”，有利于透水性和抗堵塞性的提高。

3.5 亲水处理的方法和特点

聚四氟乙烯膜因为它的化学惰性，因此永久亲水处理是业界的一个难题。一般技术是用物理的方法如涂覆表面活性剂处理，这种产品在使用中亲水性不断下降直至完全丧失。上海名列化工科技有限公司利用具有自主知识产权的“分子结构设计-拓扑结构设计-超微反应器原理”膜改性理论体系对聚四氟乙烯膜进行永久亲水改性，改性后的产品表面具有“荷叶现象”，表面微观的拓扑结构（微米-纳米分级结构）和表面宏观的亲水—“疏水”现象，使膜呈现出既高度亲水又有低的水滚动角的综合性能，因此膜具有良好的过滤和自洁能力，使用时滤饼层疏松且容易去除，膜孔微观表面的吸附性极小，抵抗污染的能力非常高，使用寿命大大延长。改性膜可在-20~200℃下使用、耐除强碱外的几乎所有溶剂。

4 专用膜的性能验证

痕灌专用膜已经形成系列产品，孔径规格有0.6~1.0、1.0~2.0、2.0~5.0μm 三种。

痕灌专用膜的验证以标称孔径2μm 膜为基础，型号定义为 XH4200。

4.1 膜的流量

XH4200膜温度/压力-纯水流量关系如图1、2。由图可见膜的透水量与温度、压力基本呈线性关系，在温度5℃时，纯水流量约为 6ml/cm².mim@2kPa，在压力3kPa 时，纯水流量为 12ml/cm².mim@6℃左右，与其它同孔径相转化膜的透水性相比高50%以上。

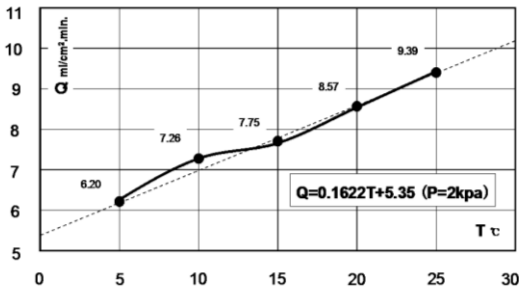


图1 温度-纯水流量关系图

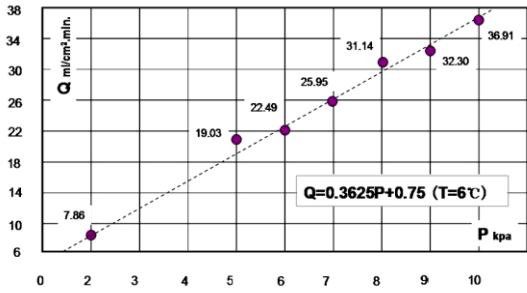


图2 压力-纯水流量关系

4.2 膜的孔径

膜的孔径-泡点关系如表1，XH4200膜的实测第一泡点范围为8.0-12kPa，均匀泡点为20.0-30.0 kPa，因此膜的最大孔径为2.0-3.0μm，较小孔径为1.0μm，公称孔径为2.0μm。

表1 孔径-泡点关系

型 号	4060	4100	4120	4200	4300	4500
孔 径 (μm)	0.65	1.0	1.2	2.0	3.0	5.0
无水乙醇第一泡点压力 (kPa)	50.0	30.0	25.0	12.0	8.0	5.0

4.3 膜的过滤效率

膜的泡点-过滤效率关系验证如表2，XH4200膜的实测第一泡点为7-10 kPa，均匀泡点为17.0-22.0 kPa，膜对2.0μm 粒子滤除率最低为99.17%，因此 XH4200膜过滤效率比较高，孔径定义为2.0μm 是正确的。

表2 泡点-过滤效率关系

规 格	XH4200 110512-05					XH4200 110607-02				
无水乙醇第一泡点压力（kPa）	9	10	8	8	10	7	9	10	9	10
无水乙醇均匀泡点压力（kPa）	20	18	20	17	18	18	22	20	18	22
2.0μm 粒子滤除率（%）	99.77	99.31	99.41	99.27	99.17	99.58	99.87	99.82	99.72	99.95

4.4 膜的孔形貌

膜表面以聚合物结点为中心的连续相纤维状网络孔为主，纤维纵横交错，呈宏观栅状结构。表面孔在每个平方厘米亿个数量级，开孔率达到90%以上，无脱落现象。网络层层叠加，孔之间相互充分贯通。因此过滤时膜有效通道充分，纳污量大，流速下降缓慢，过滤精度高，结构强度好，使用时膜不破损，过滤精度不降低。XH4120膜表面孔形态如图3、4。

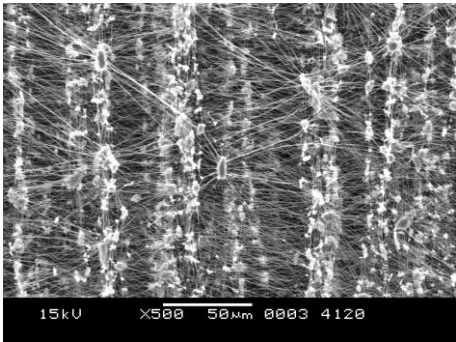


图3 XH4120表面500倍电镜照片

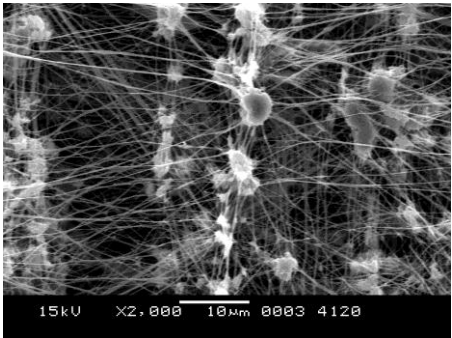


图4 XH4120表面2,000倍电镜照片

4.5 膜的电位

XH4200 膜的表面 zeta 实测电位为-15.49~-19.04mV，平均值为-17.45mV，带弱负电性，并且改性功能基团与水源中的有机物、生物质如胞外聚合体、腐植酸、细菌等物质在某种结构上具有相似性，以此形成超低吸附性能。

表 3 膜的电位

zeta 电位							
平均值(mV)	标准偏差(mV)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
-17.45	±1.45	-16.51	-16.66	-19.04	-15.49	-18.95	-18.07

4.6 膜的亲水性

XH4200膜改性前与水的接触角为125.3°, 改性后与水的接触角为80.5°, 水的前进角为95.6°, 水与膜接触时膜瞬间湿润并且水能迅速渗透, 水在膜面上能够成珠状滚动。这种特殊的现象得益于膜孔表面拓扑结构(微米-纳米分级结构—二元结构)的构架, 使膜具有十分优异的抗污染性能和透水能力, 改变了仅仅利用因亲水性形成表面水膜保护层达到抗污染的传统一元机制。

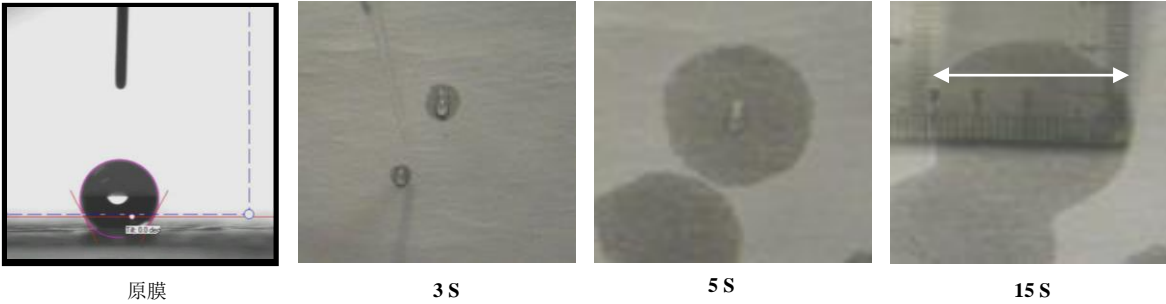


图 5 XH4200 膜表面水渗透特征变化

4.7 膜的耐热性

膜的 TGA 曲线见图6, 膜体的开始分解温度为353.03℃, 因此具有良好的耐热性。

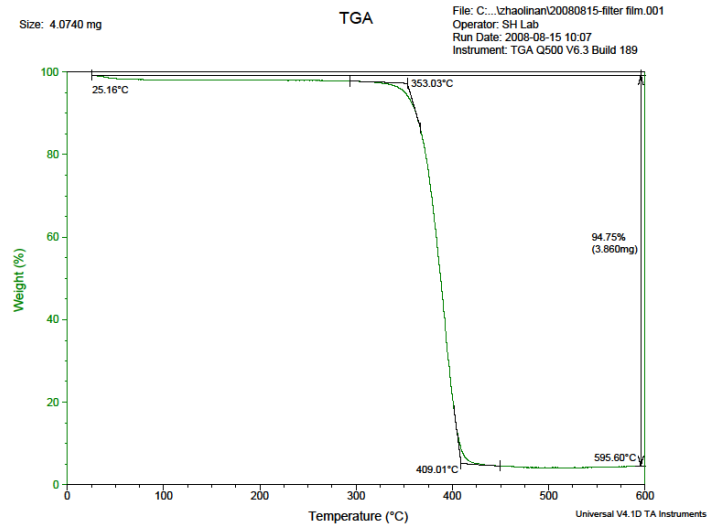


图 6 XH4200 膜的 TGA 曲线

4.8 膜耐化学品性能

用十种常见化学品进行浸泡试验, 结果见表4。由表4可见, 膜耐化学品性能非常优越。

表 4 膜耐化学品性能

化学物质	耐受性	化学物质	耐受性
99.5% 乙醇	无变化	2% 氢氧化钠	基本无变化
99.5% 丙酮	无变化	30% 硫酸	无变化
99% 乙酸乙酯	有微小变化	3% 次氯酸钠	无变化
99% 二甲基酰胺	基本无变化	36% 甲醛	无变化

注: 上述结果是XH4200膜在常温下浸泡300小时试验获得, 耐受性包括外观、乙醇泡点、水通量等技术指标

4.9 膜对药物的吸附性

表5是 Sartorius 实验室对不同材料的滤膜所做的吸附试验数据, 单位为 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。由此可见, 聚四氟乙烯材料 (PTFE) 对蛋白的吸附量比聚偏氟乙烯 (PVDF)、尼龙 (Naly)、聚砜 (PS) 要低得多。

表 5 膜对蛋白的吸附能力

膜材料	PTFE	CA	PVDF	Naly	PS
γ - globulin	8	19	21	152	202
Bovine serum albumin	—	2.5	14.2	56.3	58.5

注: γ - globulin— γ 球蛋白, Bovine serum albumin, 一牛血清白蛋白

按 2005 版《中国药典》无菌检查法, 采用与 XH4200 具有同样表面结构的 ZF4140 膜对大肠埃希菌、金黄色葡萄球菌悬液进行过滤试验, 滤过膜后用纯水冲洗再在琼脂基上培养, 考察菌落生长情况。表6 数据表明: 菌落生长良好, 说明膜对试验药品的吸附量不足于抑菌, 可定义为非常小。

表 6 膜对抗生素的吸附能力

供试品名称	规 格	冲洗水量(ml)	培养时间(h)	菌落生长
硫酸庆大霉素注射液	2ml / 8万单位	200	18	+
乳酸环丙沙星氯化钠注射液	100ml / 0.2g	300	18	+
注射用青霉素钠	0.96g / 160万单位	500	18	+
头孢曲松钠	1.0g	300	18	+
头孢噻肟钠	1.0g	700	18	+

4.10 膜的抗污染性能

采用与 XH4200 具有同样表面结构的 ZF4140 膜处理生活废水的应用实例说明。

污水 MLSS 浓度为 10,500~12,300mg/L, 膜采用 ZF4140, 对比膜分别采用国外著名公司的 PTFE 和 PVDF, 同池同工艺条件下运行。

表 7 膜材料基本参数对比

膜材料	ZF	PTFE	PVDF
平均孔直径, μm	0.30	0.25	0.22
泡点最大孔直径, μm	0.51	0.45	1.35
水流量@50kPa, $\text{ml}/\text{cm}^2/\text{min}$	16.0	14.0	8.6

由图 7 和表 8 可知: ZF4140 膜 TMP (跨膜压力差) 上升速度缓慢, 即使出水流速达到 $1.2\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$, TMP 上升速度仍较平稳, 而对比膜已无法运行。

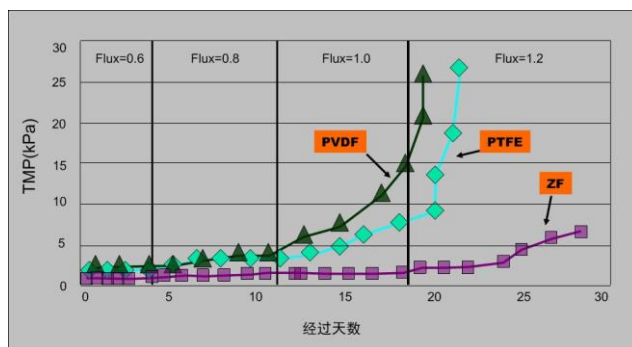


图 7 流速-阻力变化对比

表 8 TMP 上升速度 (kPa/d) 对比

Flux(m³/m²/d)	ZF	PTFE	PVDF
0.6	0.06	0.21	0.25
0.8	0.08	0.22	0.28
1.0	0.04	0.73	1.56
1.2	0.65	4.67	5.63

4.11 温度对膜孔径和流量的影响

将 XH4200膜浸泡水中并于零下6℃冷冻24小时处理，再冷水融化，考察膜孔径和流量的变化，结果如表9所示，处理前后膜泡点的变化率为 - 3.85~1.92%，水流量的变化率为0.968%，说明 XH4200膜能经受水冷冻过程中体积膨胀的考验。

表9 冷冻处理对膜性能的影响

项 目	冷冻处理前	冷冻处理后	变化率 (%)
无水乙醇第一泡点压力 (kPa)	13.0	12.5	- 3.85
无水乙醇均匀泡点压力 (kPa)	26.0	26.5	1.92
水流量@2kPa, ml/cm²/min	7.23	7.30	0.968

5 结语

农业是中国的最基础产业，农业节水是水资源利用的最重要篇章，而痕灌技术的实施，不仅是最大程度的节水措施，更可以让不毛之地变成郁郁葱葱的可居家园，俨然用技术手段解决了一个重大的政治课题。名列公司有一些膜方面的技术和经验，提供上面这些数据和观点，仅仅是抛砖引玉，为推动痕灌技术发展尽一份绵薄之力。

2012.3.30