



观众参观“膜技术污水处理器”
视觉中国供图

编者按 新材料产业是支撑我国经济发展和产业结构转型升级的基础性、先导性、战略性新兴产业。近年来,我国新材料产业发展不断加快。“十四五”时期,新材料的发展更是被提上了日程。为此,本报推出系列报道,带你走近新材料,了解它们的技术发展,展望它们的产业前景。

打破“膜”咒,释放更多中国“膜”力

聚焦新材料①

◎本报记者 金凤

这两天,江苏久吾高科技股份有限公司项目经理柯振宇,正蹲在南通能达水务有限公司进行技术优化。经由一道道膜的过滤,制浆、造纸废水里滤出盐酸和烧碱……

这些废水,来自江苏王子制浆公司(以下简称王子制浆)。9年前,也是在这里,时任江苏省

省长助理兼科技厅厅长的徐南平,带领团队用膜技术,帮王子制浆化解了危机、顺利开工。如今,这里每天过滤浓缩的制浆废水达3.2万吨,造纸尾水的日处理量约达1万吨。

“十三五”以来,我国膜产业总产值的年均增速在15%左右;2019年,我国膜产业总产值已达2773亿元,较“十二五”末翻了一番。

除了水处理,我国膜产品大量应用于制药、食品等行业,也出口到东南亚、德国、美国等地区或国家。“南京工业大学膜科学技术研究所、国家特种分离膜工程技术研究中心教授范益群告诉记者。

范益群介绍,超滤膜的孔径一般在0.1微米以下,可以过滤水中的细菌、病毒、胶体、大分子,可以在食品加工中,例如,过滤、拦截豆制品加工后液体中的大豆蛋白。微滤膜的孔径大多在0.1微米以上,多用来处理水中的悬浮物,降低水体的浊度,还可以过滤水中的细菌,一般在河道的净化中多有使用。纳滤膜顾名思义,膜内的过滤孔径可以达到0.002微米,除了可以过滤水中的腐殖酸、农药化肥残留等大分子物质,还能过滤钙镁离子,软化水体,但又可以保留一部分矿物质。

过滤孔径最小的是反渗透膜。“反渗透膜孔径非常小,只有水分子可以透过。它利用膜两侧的静压差作为推动力,实现液体混合物的分离,广泛应用于海水淡化以及高纯水生产中。”范益群说。

多个领域都离不开这张膜

目前,在海水淡化、工业废水处理、工业用水处理、市政污水再生处理、市政自来水提质改造、家用净水器市场等领域,膜技术大显身手。

该技术的应用,曾一度为王子制浆一项陷入绝境的大项目力挽狂澜。

2012年,王子制浆打算在江苏启东修建一条制浆废水排海管道,消息传开后,世代以渔业为生的启东老百姓,开始担心造纸制浆废水会影响生态和近海渔业养殖。

关键时刻,中国工程院院士、中国膜科学973项目首席科学家徐南平主动请缨,带领南京工业大学膜科学研究所的40多位研发人员,开始攻克造纸制浆废水“零排放”的世界性难题,提出了成套设计工艺,打消了民众顾虑,帮助地方

与企业走出了困局。

9年过去,科研团队再次进行技术升级。柯振宇告诉科技日报记者:“以前制浆废水过滤后析出的盐有很多杂质,甚至还有一些腐蚀性固体废弃物。此次技改工艺,将反渗透产生的浓盐水分离成高氯化钠浓盐水和高硫酸钠浓盐水,再将高氯化钠浓盐水通过新增的膜电解单元,制成低浓度的酸、碱水用于生产,替代部分外购药剂。高硫酸钠浓盐水进入蒸发结晶系统后,则生产出工业级元明粉,可作产品销售。”目前,他们正在做项目的试生产运行,预计今年下半年可以建成投产。

除了废水处理,以膜技术为核心的新型水处理技术,已经成为提高水环境的利器。

2019年,深圳盐田区建成深圳市首个自来水直饮示范区,采用臭氧—活性炭、超滤膜等深度处理工艺,提高出厂水水质,实现自来水直饮全覆盖。

重要的是,包括芯片在内的精密电子器件的生产,也离不开膜技术。“目前芯片的集成度要求

加强原始创新能力应对挑战

中国膜产业现阶段还需突破产品种类偏少、应用领域偏窄的局限。例如膜产品主要集中在水处理领域,占膜市场的85%。面向医药、能源和物料分离领域应用的特种功能膜产品品类较少。“膜产品处于产业链的顶端,而膜材料成了膜产品向高端发展的瓶颈,因此需要加强基础研究,强化原始创新,加大关键技术研发。”中国膜工业协会理事长郑根江告诉记者。

膜与膜材料原始创新能力较弱,是我国膜产业现阶段面临的挑战之一。郑根江指出,这主要表现在3个方面:一是制膜用化工原材料要求高,一般的化工原材料难以达到制膜要求,需要进行大量的优化、改性研究。二是成膜机理、膜配方、膜工艺和制膜设备这四大关键技术,互为支撑、密切度高、匹配性强,需

“十四五”膜产业总值或达5000亿元

2019年的膜工业总产值,主要由膜与膜材料、膜设备、膜工程和膜配套设备、膜贸易与服务四大部分构成。其中,膜工程与膜配套设备板块占我国膜产业总产值的27%;膜设备板块产值占26%;膜与膜材料板块的产值占15%。这意味着,膜与膜材料领域增长空间较大。

“膜技术的发展,让膜的原材料层出不穷。从几元钱一公斤的PVC,到几百元一公斤的聚四氟乙烯,从粉煤灰到高纯度氧化铝,不同原材料制得的膜,应用场景不同,大家也在尝试一些新材料,例如陶瓷膜。”范益群说。

“不过,原材料的生产和制造工艺越复杂,成本越昂贵。”范益群举例说,去除氧化铝杂质的成本很高,99%纯度的氧化铝,市场售价约1万元每吨,而99.95%纯度的氧化铝售价则高达100万元每吨。

“此外,原材料的均匀度、可重复性,生产工艺的控制精度和水平,生产中监控仪器的精度和灵敏度,都会决定膜的质量高低。”范益群说,大

来越高,这要求晶体管之间不能有离子,以确保器件之间不会有电磁干扰,而生产制作这些晶体管,都需要使用超纯水冲刷,确保芯片性能稳定。在制备超纯水方面,膜技术提供了有力支撑。”范益群说。

要系统性创新。三是由于膜的应用场景不同,每种膜的配方、结构、制作工艺及性能要求也不同,制膜设备及工艺针对性强,技术难度大,这些膜核心技术的原始创新亟待加强。例如,氢燃料电池质子交换膜、太阳能光伏背板膜等新能源用膜,高性能医用膜以及高精度分离膜等一些高端膜产品的制膜关键设备国产化率偏低,部分关键设备仍需要进口。

郑根江建议,应以发展先进装备制造业为目标,围绕膜装备的重大共性关键技术和绿色、高效、智能制造等开展系统研发,强化机械装备模块化、智能化、机电一体化和零部件的通用化、标准化、集成化。“还要多开发高端产品,例如能用于物料精准分离的超滤膜和纳滤膜,在极端工况下应用的耐高温高压、抗污染的膜。”

批量的膜生产,膜表面不能有缺陷,一张几十平方米的膜,只要有一个头发丝粗细的孔,过滤时就会让杂质漏过去;生产过程中,如果不慎有灰尘掉落在膜上,也可能在膜上留下一个孔洞;这些都会影响过滤效率。

面向“十四五”,郑根江对中国的膜产业充满信心,他表示:“近几年,全球膜市场需求快速增长。2018年,全球膜与膜装备总产值达到950亿美元。未来几年,随着科技水平、产品质量、工程技术水平和国际市场运作能力的不断提升,中国膜产业将快速融入全球市场,国际市场占有率将大幅提升。”

对于未来,郑根江充满期待。他分析,2025年中国膜产业总产值或将达5000—6000亿元。其中工业废水资源利用、城镇污水再利用、城镇自来水提质改造、医用膜、家用净水器市场的产值将占据较大市场份额。“膜产业也将通过关键共性技术,带动3D打印、医学、光学、能源等领域的发展。”郑根江说。

碳基技术有望取代硅基技术

中国科学院院士、北京大学教授彭练矛表示,随着芯片制造工艺逼近2纳米,硅基芯片材料的潜力已基本被挖掘殆尽,无法满足行业未来进一步发展的需要,启用新材料是公认的从根本上解决芯片性能问题的出路。

彭练矛指出,碳纳米管拥有完美的结构、超薄的导电通道、极高的载流子迁移率和稳定性,未来有望取代传统的硅基集成电路技术。面向后摩尔时代,中国现已基本解决碳纳米管面临的挑战,实现了整套的碳纳米管集成电路和光电器件制备技术,同时也在碳纳米管的无掺杂技术研究方面取得重大突破,使得我国在碳基芯片的基础研究方面迈入全球发展前列。

畅想未来,彭练矛认为碳基技术有望全方位影响现有半导体产业格局。我国应抓住这一历史机遇,从材料开始,总结过往经验,通过发展碳基芯片,实现中国芯片的弯道超车。现有研究已证明,碳基集成电路拥有超越硅基的潜力,亟待解决的则是产业领域的工程性问题,实现技术的落地与实用化。

先进热障涂层材料 能耐1600摄氏度超高温

科技日报(记者赵汉斌)记者4月19日从昆明理工大学了解到,该校金属先进凝固成形及装备技术国家地方联合工程实验室涂层材料设计与应用团队,在超高温钨酸盐热障涂层技术领域取得重要突破,将先进热障涂层材料最高使用温度提高至1400摄氏度,且最高可达1600摄氏度,将隔热降温梯度提高100摄氏度至500摄氏度,使我国的热障涂层技术在国际上达到领先水平。

据团队负责人介绍,热障涂层材料作为航空发动机及燃气轮机高温部件的热防护涂层,可改善高温部件的服役条件、延长服役寿命、节约燃料。目前使用最多的热障涂层材料是氧化锆基材料,其在达到1200摄氏度左右的高温时会发生相变,导致涂层脱落失效,使用寿命会呈指数级下降。随着航空发动机及燃气轮机的使用要求不断提高,未来航空发动机的工作温度可能达到2000摄氏度。

经过持续探索和验证,该团队充分利用了我国在稀土方面的资源优势,成功研发了新型稀土钨酸盐高温铁氧体陶瓷材料,建立了一套从材料发现、基本性质确定到最后应用的完整材料体系,申请超过100项发明专利及4项国际发明专利。同时使我国在新型稀土钨酸盐陶瓷涂层领域拥有自主知识产权。

该成果是世界上目前唯一能在1400—1600摄氏度长期稳定工作的高温热障涂层。目前,团队已与陕西天璇涂层科技有限公司等企业合作生产这种涂层材料,产品将供应给国内多个大中型研究单位或应用单位。由于该材料优异的综合性能,未来将广泛应用于航空、航海等国民经济重要领域。

科学家提出 分级孔金属有机骨架制备新法

科技日报(记者吴长锋)记者4月20日从中国科学技术大学获悉,该校刘波教授课题组提出了氨气气相蚀刻的方法,在羧酸配位的微孔金属有机骨架(MOF)中生成介孔,制备出分级孔MOF。相关研究成果于日前发表在《德国应用化学》上。

MOF因其高比表面积和结构的可调控性在诸如吸附、分离、气体存储、催化剂载体等方面展现出重要的应用价值。微孔MOF由于有限的孔道尺寸,客体分子在其中的扩散运动受到严重限制。在已经报道的8万多种MOF中,介孔MOF的比例还不到1%,同时多数介孔MOF的稳定性严重不足。分级孔MOF(HP-MOFs)同时含有微孔和介孔,且两者协同作用,既具有高比表面积和活性位点,又有利于快速的传质过程,特别对大分子的吸附、分离、催化性能有重要影响。

作为气相蚀刻剂的氨首先被均匀地吸附于微孔MOF中,确保了MOF晶体内的均匀蚀刻。科研人员在加热的条件下,利用氨气与金属的强配位作用,切断羧基—金属配位键制备介孔。研究发现,介孔尺寸受蚀刻温度控制,而介孔体积可以通过改变氨气的压力来调节,这一策略能够在不影响晶体形貌的情况下精确控制介孔的尺寸和体积。由于MOF晶体的各向异性不同晶面的稳定性不同,这一策略进一步实现了晶面定向蚀刻。根据蚀刻程度的不同,得到三角形或矩形的介孔。更为重要的是,生成的介孔可以使用MOF前驱体溶液进行修复,从而将被吸附的分子(亚甲基蓝)包覆其中。该蚀刻—修复过程如同对微孔MOF实施了分子尺度的外科手术。

这一基于气相蚀刻的分子尺度外科手术式策略,实现了微孔MOF中介孔性质的精准调控,为我们提供了一个定制和调控分级孔MOF材料性能的强大工具。

高温超导材料 3D打印技术取得突破

科技日报(记者周又和)记者从中国科学院金属研究所了解到,该所研究人员在保持超导性的前提下,制备出更轻质的超导材料是这类应用追求的一个主要目标。

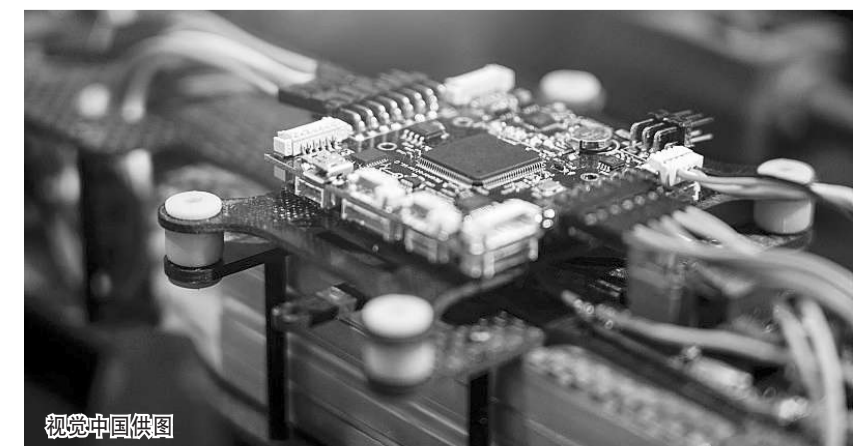
记者4月18日从兰州大学获悉,该校周又和教授团队提出了绿色环保的YBCO超导材料高精度直接书写式3D打印方法,解决了非牛顿流体陶瓷浆料配比和流变控制难题,并采用低温冷铸微结构调控策略,克服了超导块材烧结收缩开裂的问题,实现了复杂多尺度多层级、超轻超导块材的高效可控制备,通过性能表征,获得了最佳性能的工艺过程参数。

这一新工艺过程采用可食用有机材料辅助生成了绿色浆料,展现出了优良的流变特性,实现了精细化的复杂可控结构YBCO块材的制备。为了解决现有3D打印陶瓷材料中面临的高收缩率问题,低温冷铸策略实现了3D打印超导材料高保型性,为YBCO超导块材的高精度制备奠定了基础。同时,这一新工艺的烧结与补氧耗时均较传统工艺大为缩短,提高了超导材料的制备效率。

据介绍,周又和团队采用3D制备出的多孔、多尺度、多层结构的YBCO块材的质量密度仅为每立方厘米1.38克,为目前国际最低值,约为传统冷压烧结工艺制备样品的1/3。

团队还提出一种技术先进且具有工业化应用潜力的3D打印YBCO超导陶瓷坯体巧妙制备方法,用这种方式制备的超导体能够在航天工业中用作导航辅助设备。相关研究成果发表在《先进功能材料》上。

(邸金 杜英)



视觉中国供图