纳米硅酸钙修饰膜的构建与油水分离性能研究

郑细鸣 范荣玉

(绿色化工技术福建省高等学校重点实验室,武夷学院生态与资源工程学院,武夷山 354300)

摘 要 为了赋予聚丙烯微孔膜(MPPM)油水分离能力,采用仿生矿化技术在膜表面构建了纳米硅酸钙涂层。通过红外光谱、扫描电镜和能谱对矿化膜进行表征,发现矿化后膜表面形态并未发生明显变化,仅在膜表面覆盖了一层分布均匀的纳米硅酸钙颗粒。静态水接触角、水下油接触角及纯水通量研究结果显示,矿化膜具有优异的亲水性及水下疏油性,透水能力强,在 0.10MPa 跨膜压力下,水通量高达 6043L/(m^2·h)。油水分离结果表明,矿化膜能有效分离油水混合物和油水乳液,在 0.10MPa 跨膜压力下,油水乳液水通量高达 3201L/(m^2·h),油截留率可保持在 99.98%以上,且膜表面的油污容易用水冲洗除去。

关键词 聚丙烯微孔膜,仿生矿化,油水分离,亲水性,硅酸钙

Construction of nano calcium silicate-decorated membrane and its oil/water separation performance

Zheng Ximing Fan Rongyu

(Key Laboratory of Green Chemical Technology of Fujian Province University, School of Ecology and Resource Engineering, Wuyi University, Wuyishan 354300)

Abstract To endow the oil/water separation capability of microporous polypropylene membrane (MPPM), nano calcium silicate modified layers were fabricated on MPPM surface by biomineralization-inspired technique. The mineralized membranes were characterized with fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The results confirmed that the surface morphology of membranes did not change obviously after mineralization, and only a uniform distribution of nano calcium silicate particles was covered on the membrane surface. The results of static water contact angle, underwater oil contact angle and pure water flux indicated that the membranes had excellent superhydrophilic and underwater superoleophobic characteristic, and showed excellent water permeability with high pure water flux (up to 6043L/(m^2·h) under 0.10MPa transmembrane pressure). The oil/water separation ability of membranes was also investigated. It was found that the membranes could effectively separate oil-water mixture and oil-water emulsion, water flux of oil-water emulsion was up to 3201L/(m^2·h), and oil retention rate can be maintained at more than 99.98% under 0.10MPa. Moreover, the oil attached to the membrane surfaces could be easily removed by water.

Key words microporous polypropylene membrane, biomineralization, oil/water separation, hydrophobicity, calcium silicate

含油废水中含有许多有毒物质,严重影响了水质安全。发展简单、有效的技术进行含油废水的分离已引起广泛的关注[1-3]。油水分离的本质是界面问题,即如何将油和水的界面有效区分开。因此,设计具有超疏油或者超亲水表面无疑是提高材料油水分离性能最有效的手段[4]。

超亲水材料对水的亲和力大,可将大量水分子吸附在材料表面形成致密水层,有效降低油相和材料的直接接触面积,使材料在水下呈现超疏油性[5-7]。近年来,研究者们采用超亲水的无机纳米颗粒 SiO_2[7]、$CaCO_3$[8]、TiO_2[9]和 Al_2O_3[9]等对高表面能分离膜进行改性,获得具有超疏油特性

基金项目:福建省自然科学基金(2015J01602 和 2014J01056)

作者简介:郑细鸣(1970-),男,博士,教授,主要研究方向为分离材料的制备与表面修饰。

的高分子分离膜。但高分子膜在使用过程中由于受长时间跨膜压力的影响，会发生“压实”效应，通量严重减小，分离效率降低，维护成本提高[10]。因此，发展亲水性好、耐压能力强的高分子分离膜具有重要的意义。纳米硅酸钙($CaSiO_3$)颗粒具有超亲水性、高强度和耐酸碱性能好等优点，是一种理想的油水分离膜构建材料。孙鹏志[11]采用层层自组装的方法制得具有超亲水性的聚电解质纳米水化硅酸钙复合膜；王毅等[12]采用溶胶-凝胶相转化法制得亲水性好、耐酸碱能力强的聚氯乙烯/硅酸钙共混超滤膜。

纳米无机颗粒复合膜的构建有共沉积[7]、静电自组装[11]、共混[12]和仿生矿化[8,13]等方法。与其它方法相比，仿生矿化法具有操作简单、环境友好、涂层易控等特点，近年来在复合材料的制备中受到广泛的关注[8,13-15]。本方法采用仿生矿化技术在聚丙烯微孔膜(MPPM)表面构建了纳米硅酸钙涂层。采用红外光谱、扫描电镜和能谱对膜进行了表征，通过静态水接触角、水下油接触角及纯水通量等对矿化膜的亲水性进行了考察，通过渗透过程中水通量的稳定性变化考察了矿化膜的耐压性能，并对矿化膜的油水分离能力进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚丙烯微孔膜(MPPM)，德国 Membrana 公司，平均孔径 0.2μm，孔隙率约 75%；盐酸多巴胺(DPA)，阿拉丁试剂有限公司；三(羟甲基)氨基甲烷、丙酮、盐酸、氢氧化钠、无水乙醇、九水硅酸钠、无水氯化钙、二氯甲烷，均为分析纯，国药集团化学试剂有限公司；混合磷酸盐、四硼酸钠、邻苯二甲酸氢钾，均为分析纯，上海雷磁剑益仪器仪表有限公司；苏丹兰Ⅱ(分析纯)，阿法埃莎(天津)化学有限公司。

红外光谱仪(FT-IR，AVATAR 330 型)，Thermo Nicolet 公司；环境扫描电子显微镜(SEM，XL30 型)，FEI 公司；紫外可见分光光度计(UV-2550 型)，日本岛津公司；接触角测定仪(JGW-360 型)，承德市成惠试验机有限公司。

1.2 MPPM 表面纳米硅酸钙涂层的制备

取一定量 DPA 溶解于 0.01mol/L 三(羟甲基)氨基甲烷-盐酸缓冲液中，配制成 pH＝8.5、浓度为 2.0g/L 的溶液。将经过丙酮清洗的 MPPM 浸于上述溶液中，25℃下恒温振荡反应 24h。取出膜，用去离子水反复清洗至水无明显的黄色，40℃真空干燥至恒重，得到表面涂覆有聚多巴胺(PDPA)的 MPPM，称之为聚多巴胺涂覆膜(MPPM-PDPA)。

采用仿生矿化技术进行 MPPM 表面纳米硅酸钙涂层的构建。将 MPPM-PDPA 用超纯水充分润湿后，依次置于 0.05～0.25mol/L $CaCl_2$ 溶液中静置吸附 30s、超纯水中洗涤 30s、0.05～0.25mol/L Na_2SiO_3 溶液中静置沉淀 30s、超纯水中洗涤 30s，以上操作重复若干个循环后，即可在膜表面得到不同矿化率的纳米硅酸钙涂层。矿化率(MD，%)按式(1)计算：

$$MD = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中，W_0 和 W_1 分别为矿化前后膜的质量，g。

1.3 性能测试

将待测膜用双面胶固定于载玻片上，室温下将 2μL 去离子水滴于膜表面，用摄像机记录液滴形状，通过软件计算水接触角的数值。

将待测膜用双面胶固定于载玻片上，放入装有水的透明水槽中，在室温下滴加 5μL 二氯甲烷于膜的表面上，用摄像机记录液滴形状，通过软件计算膜水下油接触角的数值。

将膜装入死端过滤模具内，在跨膜压力 0.10MPa 下测定膜的纯水通量，每隔 10min 测 1 次数据。纯水通量(WF，L/(m²·h))按式(2)计算：

$$WF = \frac{V}{A \cdot \Delta t} \quad (2)$$

式中，V 为透过膜的水体积，L；A 为膜的有效过滤面积，m²；Δt 为渗透时间，h。

取适量二氯甲烷与水混合，添加少量苏丹蓝Ⅱ，搅拌均匀，装入 50mL 针筒中，接上装有待测膜的过滤模具。施加一定的压力，使油水混合液透过膜，过滤后用去离子水对膜表面的蓝色油渍进行冲洗。根据过滤液的颜色及冲洗前后膜颜色的变化考察膜的油水分离能力。

以吐温-80 为乳化剂，二氯甲烷为油液，配制 1∶100 的油水乳液，往油水乳液中加入适量苏丹蓝Ⅱ，充分搅拌后在跨膜压力 0.10MPa 下进行油水乳液渗透测试，按式(2)计算膜的油水乳液水通量。每隔 10min 取 1mL 进料液或滤液用 3mL 二氯乙烷萃取，采用紫外可见分光光度计(UV-2550 型)测定萃取液在 672nm 处的吸光值，对照标准曲线计算进料液和滤液对应的苏丹蓝Ⅱ浓度 C_0(g/L)和 C_1(g/L)，截留率(RR，%)按式(3)计算。

$$RR = (1-\frac{C_1}{C_0}) \times 100\% \quad (3)$$

2　结果与讨论

2.1　膜表面纳米硅酸钙矿化率的影响因素分析

研究发现,矿化液浓度和交替浸渍次数是影响膜表面纳米硅酸钙矿化率的两个重要因素,分别考察两者对其矿化率的影响,结果如图 1 所示。由图 1(a)可知,在交替浸渍次数保持在 15 次时,膜表面纳米硅酸钙的矿化率随着矿化液浓度的增加而增大;由图 1(b)可知,保持矿化液浓度为 0.15mol/L 不变,膜表面纳米硅酸钙的矿化率随着交替浸渍次数的增加而增大。因此,可通过改变矿化液浓度或交替浸渍次数对膜表面纳米硅酸钙的矿化率进行调控。

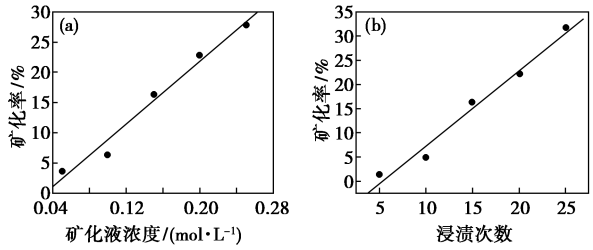

图 1　矿化液浓度(a)和交替浸渍次数(b)对膜表面纳米硅酸钙矿化率的影响

2.2　膜的表面成分与形态分析

图 2 为试样的 FT-IR 谱图。由图可知,与 MPPM 相比,MPPM-PDBA 在 1600 和 1508cm^{-1}处增加了两个吸收峰,归属于苯环的碳骨架伸缩振动吸收峰;矿化修饰后的 MPPM-$CaSiO_3$(16.3%,矿化率,下同),于 1043 和 866cm^{-1}处出现了 Si—O—Si 的伸缩振动吸收峰,661cm^{-1}处的吸收峰为 Si—O 的不对称伸缩振动频率引起的,表明硅酸钙成功负载到 MPPM 表面。

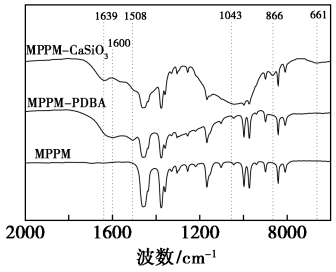

图 2　膜的 FT-IR 谱图

MPPM 和 MPPM-$CaSiO_3$(16.3%)的 SEM 图如图 3(a)和图 3(b)所示。由图可知,MPPM 膜表面较为光滑;矿化修饰后,膜表面形态并未发生明显变化,仅在膜孔表面覆盖一均匀的纳米硅酸钙涂层。

采用 EDX 对膜表面钙元素的分布进行了分析,结果如图 3(c)所示,图中亮点分布的位置和密度对应于膜表面钙元素的位置和分布。由图可知,硅酸钙矿物在膜表面分布非常均匀。

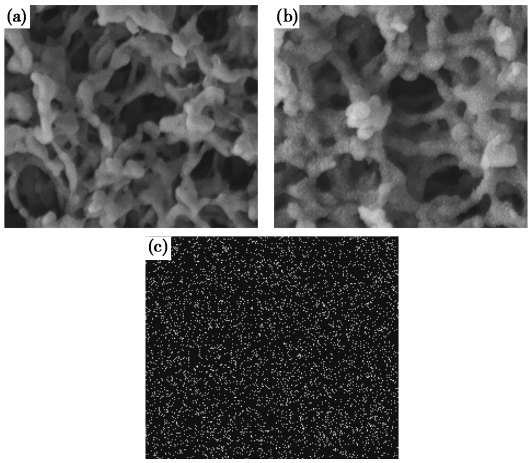

图 3　MPPM(a)和 MPPM-$CaSiO_3$(16.3%)(b)的 SEM 图及 MPPM-$CaSiO_3$(16.3%)(c)的钙元素分布图

2.3　膜的亲水疏油性分析

图 4 显示了矿化前后膜的表面水接触角变化情况。由图可知,未矿化 MPPM 的水接触角高达 142°,水滴很难在膜表面扩展和渗透。粘附 PDPA 后,水接触角大幅降低至 38°,说明膜的表面亲水性明显改善,水滴容易在膜表面扩展和渗透,有利于膜在水性体系中的进一步修饰。表面负载纳米硅酸钙后,膜的表面亲水性进一步改善,在矿化率仅为 6.3%时,表面水接触角就降到 20°;矿化率提高到 16.3%时,水滴一旦接触到膜表面就迅速扩展并渗入膜中,难于准确测出膜的表面水接触角,说明表面负载纳米硅酸钙的矿化膜具有优异的亲水性能。

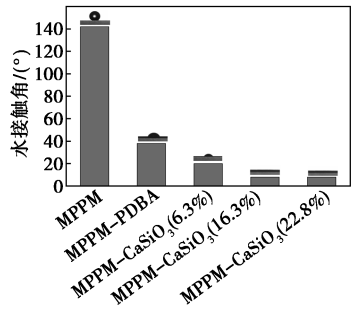

图 4　膜的表面水接触角变化情况图

以二氯甲烷为油液,考察了膜的水下油接触角,结果如图 5 所示。由图可知,在水下,油滴接触到 MPPM 时,立即在膜表面扩展并迅速渗入膜中,说

明 MPPM 的疏油性极弱。粘附 PDPA 后，膜的水下油接触角大幅增大到 141°。表面负载纳米硅酸钙后，膜的水下油接触角进一步增大，且随矿化程度的增大而增大，说明硅酸钙矿化膜在水下具有优越的疏油性能，且矿化膜的水下疏油性能随矿化率的增大而增强。

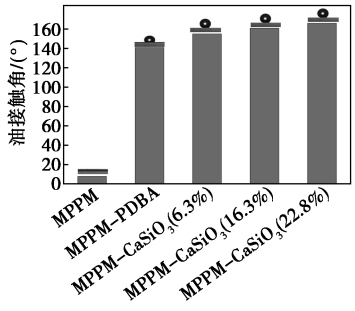

图 5 膜的表面油接触角变化情况图

2.4 矿化膜的水通量、耐压与抗酸碱性能分析

矿化膜的水通量变化情况如图 6 所示。由图可知，在 0.10MPa 的跨膜压力下，MPPM 的纯水通量为 0；粘附 PDPA 后，水可顺利通过膜孔，水通量可达 4021L/(m²·h)；表面负载纳米硅酸钙后，膜的纯水通量进一步增大，且随矿化程度的增大而增大。在矿化率仅为 6.3%时，纯水通量就可达 4583L/(m²·h)，当矿化率增大到 22.8% 时，纯水通量高达 6043 L/(m²·h)。多孔膜在使用过程中由于受到跨膜压力的影响，会产生压实效应，膜孔减小，孔隙率降低，导致水通量随操作时间的延长会缓慢下降。由图还可知，渗透 60min 后，MPPM-PDBA 水通量下降了 25.2%，MPPM-$CaSiO_3$ (6.3%) 下降了 22.7%，MPPM-$CaSiO_3$ (16.3%) 下降到 13.4%，继续提高矿化率，MPPM-$CaSiO_3$ (22.8%) 减小到 10.9%。因此，强疏水性的 MPPM 经过纳米硅酸钙修饰后，可以明显改善膜的透水性能，同时也可明显提高膜的耐压能力。

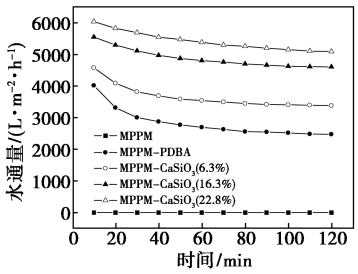

图 6 膜的纯水通量变化情况图

研究还考察了 pH 对 MPPM-$CaSiO_3$ (16.3%) 水通量的影响，结果如图 7 所示。由图可知，分离体系的 pH 对 MPPM-$CaSiO_3$ (16.3%) 的纯水通量虽然会产生一定的影响，但不显著。其在 pH=5 的酸性水溶液中持续渗透 100min，水通量仍能保持在 77%以上；提高溶液的 pH，其水通量下降的更为平缓。说明采用耐酸性好、溶解度低的硅酸钙修饰的膜具有良好的抗酸碱能力。

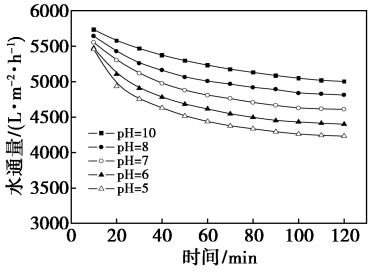

图 7 pH 对 MPPM-$CaSiO_3$ (16.3%) 水通量的影响

2.5 矿化膜的油水分离能力分析

为考察矿化膜的油水分离能力，首先测试了膜对油水混合物(二氯甲烷和水混合物，油液用苏丹蓝Ⅱ标记)的分离情况，发现未经修饰的 MPPM 具有强的亲油性，油液容易在膜孔中扩散、渗透，在外压作用下油和水均能透过膜，无法达到油水分离的目的，且油易与膜材料产生严重的粘附作用(膜明显被染成蓝色)，难以用水冲洗除去。而 MPPM-$CaSiO_3$ (16.3%) 表面具有优异的亲水疏油性，油性液体难于在膜表面扩散、渗透，被截留在进料液中，而水能够在膜孔中快速扩散、渗透，从而实现油水混合物的有效分离，且能有效避免混合液中油对膜的粘附而造成膜污染。

为进一步证实矿化膜的油水分离效果，测试了膜的油水乳液分离能力，结果如图 8 所示。由图可知，未经修饰的 MPPM 油水乳液水通量为 0。经过 PDBA 修饰后膜的油水乳液水通量增加到 2001 L/(m²·h)，渗透 120min 后仍保持在 1200L/(m²·h) 左右。MPPM-$CaSiO_3$ (16.3%) 的油水乳液水通量高达 3201L/(m²·h)，120min 后仍保持在 2400 L/(m²·h) 左右，为 PDBA 修饰膜的两倍，且截油率可保持在 99.98%以上。

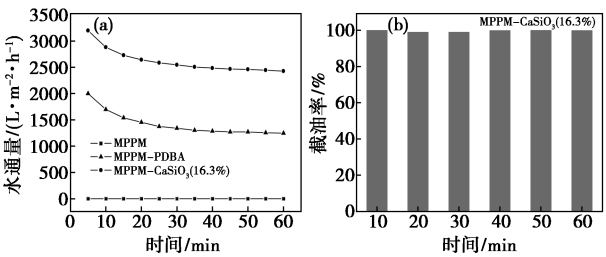

图 8 膜的油水乳液水通量(a)及截油率(b)变化情况图

将使用过的矿化膜用去离子水漂洗后继续用于纯水通量的测定和油水乳液的分离，结果如图 9 所示。由图可知，经过简单的漂洗，膜表面的油污即可除去，纯水通量和乳液水通量分别可恢复到 88%和 94%以上，且对油组分的截油率能保持在 99%以上。说明经纳米硅酸钙修饰的膜可以反复使用。

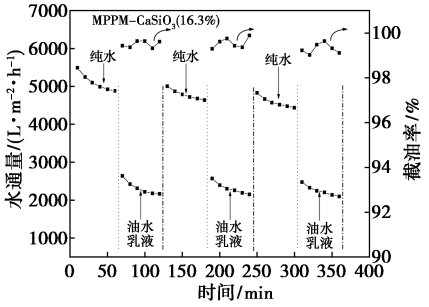

图 9　再生 MPPM-$CaSiO_3$(16.3%)的油水乳液水通量及截油率变化情况图

3　结论

将经过 PDPA 修饰的膜反复在 $CaCl_2$ 和 Na_2SiO_3 水溶液中进行交替浸渍矿化，可以在 MPPM 表面负载一层均匀的纳米硅酸钙涂层，膜表面矿化率可通过改变矿化液浓度和交替浸渍次数进行调控。由于硅酸钙具有较好的耐酸性和较低的溶解度，获得的涂层比较稳定。矿化膜的亲水性由于硅酸钙颗粒固有的润湿性而得到明显改善，获得的矿化膜具有优异的水渗透能力、良好的油水分离能力和强的抗油渍污染能力，且膜表面的油污可用水清洗除去，展现出很好的应用前景。

参考文献

[1] Tao M M, Xue L X, Liu F, et al. An intelligent superwetting PVDF membrane showing switchable transport performance for oil/water separation[J]. Advanced Materials, 2014, 26(18): 2943-2948.

[2] Maguire-Boyle S J, Barron A R. A new functionalization strategy for oil/water separation membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 382(1-2): 107-115.

[3] Gossen L P, Velichkina L M. Environmental problems of the oil-and-gas industry[J]. Petroleum Chemistry, 2006, 46(2): 67-72.

[4] Liu M J, Zheng Y M, Zhai J, et al. Bioinspired super-antiwetting interfaces with special liquid-solid adhesion[J]. Accounts of Chemical Research, 2010, 43(3): 368-377.

[5] Liu M J, Wang S T, Wei Z X, et al. Bioinspired design of a superoleophobic and low adhesive water/solid interface[J]. Advanced Materials, 2009, 21(6): 665-669.

[6] Chen P C, Xu Z K. Mineral-coated polymer membranes with superhydrophilicity and underwater superoleophobicity for effective oil/water separation[J]. Scientific Reports, 2013, 3: 2776-2780.

[7] 郑细鸣，范荣玉，肖启瑞，等. 超亲水 SiO_2 修饰膜的构建及其油水乳液分离性能[J]. 化工学报，2016，67(5)：1957-1964.

[8] Chen P C, Wan L S, Xu Z K. Bio-inspired $CaCO_3$ coating for superhydrophilic hybrid membranes with high water permeability[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(42): 22727-22733.

[9] Yi X S, Yu S L, Shi W X. Estimation of fouling stages in separation of oil/water mulsion using nano-particles Al_2O_3/TiO_2 modified PVDF UF membranes[J]. Desalination, 2013, 319(14): 38-46.

[10] Ochoa N A, Masuelli M, Marchese J. Effect of hydrophilicity on fouling of an emulsified oil wastewater with PVDF/PMMA membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2003, 226(1-2): 203-211.

[11] 孙鹏志. PEI-PSS/水化硅酸钙复合膜的制备及性能研究[D]. 北京：北京工业大学，2014.

[12] 王毅，王枢韦，美华. PVC/硅酸钙共混超滤膜的制备及性能研究[J]. 化工新型材料，2017，45(6)：150-152.

[13] 范荣玉，郑细鸣，李彬彬. 聚丙烯微孔膜的表面矿化修饰及其亲水性能[J]. 化工学报，2015，66(2)：626-634.

[14] Gao Y, Koumoto K. Bioinspired ceramic thin film processing: present status and future perspectives[J]. Crystal Growth & Design, 2005, 5(5): 1983-2017.

[15] Tan Q, Zhang K, Gu S, et al. Mineralization of surfactant functionalized multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) to prepare hydroxyapatite/MWNTs nanohybrid[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(15): 7036-7039.

收稿日期：2017-11-13

赢创扩大辽阳工厂三丙酮胺衍生物产能

赢创工业集团与中国能建东电一公司成立的合资企业——赢创天大(辽阳)化学助剂有限公司(ETL)通过产能升级，其三丙酮胺衍生物的产能提升了 50%，以满足日益增长的市场需求。该工厂扩建工作始于 2017 年，在 2018 年 3 月圆满完成。

三丙酮胺衍生物是生产受阻胺光稳定剂(HALS)的重要前体。在低浓度下使用，该添加剂可改善聚合物在光照、氧气和高温下的稳定性，可使塑料的使用寿命延长 10 倍，广泛应用于汽车和建筑行业，以及农用薄膜生产。赢创预计，三丙酮胺衍生物市场将在未来几年内持续增长。　(新型)