

超亲水/水下超疏油 TA/PVP/CNT 膜的制备及其性能研究

邱春霞^{1*}, 董鑫², 刘宇³, 徐源璐², 范新飞², 宋成文^{2*}

(1. 交通运输部规划研究院, 北京 100028; 2. 大连海事大学 环境科学与工程学院, 大连 116026;
3. 国投曹妃甸港口有限公司, 唐山 063200)

摘要: 各种工业活动排放的含油废水对生态环境及人类健康造成严重威胁,膜分离因具有操作简便、能耗低、选择性高等优点广泛应用于含油废水处理。本研究将碳纳米管(CNT)沉积在醋酸纤维素(CA-CN)膜上构建纳米级孔径,并引入单宁酸(TA)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)形成水凝胶层,制备出纳米粗糙结构的超亲水/水下超疏油 TA/PVP/CNT 复合膜。该复合膜呈现出优异的超亲水/水下超疏油性能,能够高效分离多种油水混合物和表面活性剂稳定的水包油乳液(如正己烷、食用油、十六烷、液体石蜡、异辛烷),其分离效率可达 99.61%。此外,经过 10 次水包油乳液循环过滤后,该复合膜的分离性能仍然保持在高水平,这表明 TA/PVP/CNT 复合膜在长期使用中具有良好的稳定性和抗污染能力。TA/PVP/CNT 复合膜具有优越的分离性能和绿色环保的制备方法,在含油废水处理领域具有广阔应用前景。

关键词: 超亲水/水下超疏油; 碳纳米管; 高效油水分离

中图分类号: R136.3+3; TQ320.72+1 **文献标志码:** A

文章编号: 1007-8924(2025)05-0086-14

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.05.009

随着食品、医药、化工、机械制造等行业的快速发展,含油废水的排放量不断增加。若这种废水未得到妥善处理,将会对环境造成严重危害,不仅会破坏生态平衡,还会对人类健康产生不良影响^[1]。传统废水处理方法,如重力法、浮选法、离心法以及吸附法等,虽然在一定程度上能够有效地处理含油废水,但仍存在能耗高、处理效率低以及适用范围受限等诸多问题^[2-5]。因此,开发更高效、节能且环保的新型含油废水处理技术,已成为应对日益严峻的环境挑战的迫切需求。

近年来,膜分离因其低成本、高效、节能和良好的可控性而得到了广泛应用^[6]。在膜分离技术中,膜材料的开发是实现高效分离的关键因素。其中,聚合物膜凭借其可调节的孔隙度、优异的润湿性能和可变的表面粗糙度等特性,在多种类型的油水分离工作中得到深入研究^[7]。然而,膜分离过程中的膜污染问题依然严峻。膜污染会导致膜通量的急剧下降,增加运行成本,缩短膜的使用寿命,严重影响膜分离工艺的稳定性与可持续性。

受鱼鳞润湿行为的启发,超亲水/水下超疏油性

收稿日期: 2025-04-11; 修改稿收到日期: 2025-06-03

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFC3108300)

第一作者简介: 邱春霞(1979-),女,辽宁东港人,硕士研究生,主要研究方向为油污水膜分离技术。* 通讯作者,邱春霞, E-mail: qiucx@126.com; 宋成文, E-mail: chengwensong@dlmu.edu.cn

引用本文: 邱春霞,董鑫,刘宇,等.超亲水/水下超疏油 TA/PVP/CNT 膜的制备及其性能研究[J].膜科学与技术, 2025,45(5):86-99.

Citation: Qiu C X, Dong X, Liu Y, et al. Preparation and properties of superhydrophilic/underwater superoleophobic TA/PVP/CNT membranes[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(5): 86-99.

能分离膜受到广泛关注,其表面形成的水合层可以有效阻止油滴渗入膜孔,从而极大地缓解膜污染现象^[8-9],为膜分离技术在油水分离领域的长效稳定运行提供了切实可行的解决方案。聚合物表面超亲水改性方法有接枝、等离子体处理、纳米涂层、凝胶改性等^[10],但合成困难、制备繁琐和使用有害物质等因素,限制了其在油水分离领域的应用。因此,通过简便的绿色环保的方法来开发具备亲水化学组分和膜表面微纳米粗糙结构的超亲水/水下超疏油膜是至关重要的。

水凝胶材料因其独特的化学组成与微观结构,成为提升膜亲水性的主要材料之一。水凝胶富含大量的亲水性官能团,这些基团能够与水分子形成氢键作用,从而吸引并固定水分子在其表面和内部网络结构中。当水凝胶用于修饰膜表面时,这些亲水性基团便会改变膜原本的表面性质,使其表面能显著提高,呈现出更强的亲水性。从微观层面来看,水凝胶的三维网络结构为水分子提供了储存和传输的通道,使得水分子能够迅速在膜表面铺展和渗透,形成稳定且连续的水合层,这种水合层能够有效阻止油滴与膜表面的直接接触,减少油滴在膜上的黏附。碳纳米管(CNT)作为一种新型纳米材料,因其出色的耐化学性、易于改性和独特的物理性质被广泛用于构建膜表面的微纳米粗糙结构^[11-13],然而,其在水溶液中溶解度较差这一缺陷对其形成了限制。而单宁酸(TA)作为一种高分子量的多酚化合物,具有良好的水溶性以及完全可生物降解的绿色环保特性,可作为理想的 CNT 分散介质,有效促进 CNT 在溶液中实现均匀、稳定的分散状态。在 TA 存在的特定化学环境下,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)能够与其发生化学反应,进而生成具有超亲水性的水凝胶材料。通过控制 TA/CNT 与 PVP 之间发生的化学交联过程^[14],充分利用 PVP 本身所具备的良好亲水性特质^[15],可制备出具有高亲水性和纳米级孔径的膜。

在本研究中,以混合纤维素膜(CA-CN)作为基底,在 CA-CN 上沉积 CNT 构建纳米级孔径,TA 溶液作为 CNT 的分散液^[16]。在沉积过程中,TA 作为 CNT 的分散液,不仅提高了 CNT 的分散性和相容性,而且对沉积层稳定性的增强起到了关键的促进作用。随后,引入 PVP,进一步增强了复合膜的亲水性和机械强度。PVP 与 TA 的相互作用形

成了水凝胶结构,使得膜的柔韧性和抗污染能力得到了提升。本研究系统探究了该复合膜的微观结构、化学结构、润湿性能和机械性能,并考察了其油水分离性能和抗污染能力。综上所述,本研究通过采用简便易行的沉积法以及绿色环保的材料,成功制备出纳米粗糙结构的超亲水/水下超疏油 TA/PVP/CNT 复合膜。这种新型膜材料利用了碳纳米管的优异力学性能和化学稳定性,融合了超亲水水凝胶的独特润湿性能和微观结构优势,在油水分离领域展现出较好的应用前景。

1 实验

1.1 TA/PVP/CNT 膜的制备

首先,选用孔径 $0.45\ \mu\text{m}$ 、直径 $47\ \text{mm}$ 的 CA-CN 混合纤维素膜(天津市津腾实验设备有限公司)为基底膜,实验前需将基底膜置于去离子水中浸泡 $1\ \text{h}$,去除膜表面杂质。然后,在适量的 CNT(分析纯,江苏先丰纳米材料科技有限公司)中加入一定体积的 TA(分析纯,天津市大茂化学试剂厂)形成混合液,并将其置于水浴超声中 $20\ \text{min}$,随后使用超声波细胞破碎机(40% 功率)对混合液进行 $20\ \text{min}$ 的间断性探头超声破碎(超声 $2\ \text{s}$,休息 $3\ \text{s}$ 模式),从而得到 TA/CNT 悬浮液。最后,将预处理后的 CA-CN 混合纤维素膜放置于抽滤装置(海宁市德滤新材料科技有限公司)上,加入适量的 TA/CNT 悬浮液,通过 $0.09\ \text{MPa}$ 的真空辅助沉积,得到 TA/CNT 膜;然后加入适量不同浓度的 PVP 溶液(K30,分析纯,国药集团化学试剂有限公司),同样通过真空辅助沉积,在膜表面覆盖 PVP 层,制备完成后,将膜取下置于皮氏培养皿中,于阴凉干燥处静置 $3\ \text{h}$,得到 TA/PVP/CNT 膜。另外,为了验证 TA 和 PVP 组分的作用,还制备了仅含有 CNT 涂层的改性膜,命名为(纯)CNT 膜。

1.2 无表面活性剂油水混合液和表面活性剂稳定的水包油乳液的配制

选取了正己烷、食用油、十六烷、液体石蜡、异辛烷五种油类产品,采取水油体积比为 $99:1$ 的比例混合,强磁力搅拌 $6\ \text{h}$ 后,水浴超声处理 $30\ \text{min}$,得到无表面活性剂的油水混合液。配制水包油乳液时,其余条件不变,在水/油体系中加入 $0.5\ \text{mg/mL}$ 的 Tween 80,强磁力搅拌 $6\ \text{h}$,最后得到表面活性剂稳定的水包油乳液。

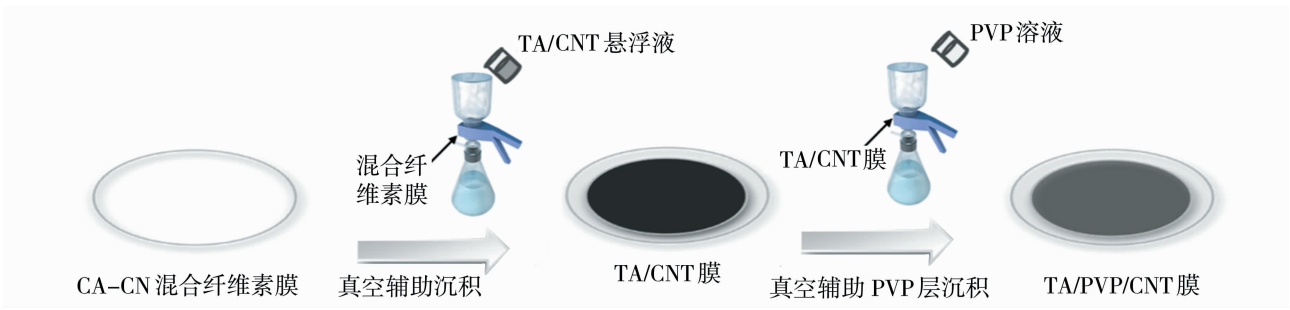


图 1 TA/PVP/CNT 膜的制备过程简图

Fig. 1 Simplified diagram of the preparation process of TA/PVP/CNT membrane

1.3 实验装置构建

传统的抽滤式油水分离装置,在油水分离实验时容易引起膜污染,为了缓解膜污染现象,将传统的抽滤式油水分离装置进行改进,搭建了聚甲基丙烯酸甲酯材料的小型错流装置(图 2),在装置两端可通过连接橡胶管和蠕动泵,实现装置上简单的错流操作。相比于传统的死端过滤,错流过滤可以在一定程度上缓解油滴在膜表面的积聚和膜孔堵塞。在

分离过程中,小粒径油滴可以积聚在膜表面形成油层,这是膜污染形成的主要原因,而错流过滤通过膜表面水流的横向剪切力,将积聚的油滴带走,减缓油滴对膜的污染。

错流装置纵向产出净化水,横向通过未分离的待净化液,从橡胶管回流至待净化液容器中,实现连续处理,后续的油水分离性能等一系列测试均是基于此装置进行。

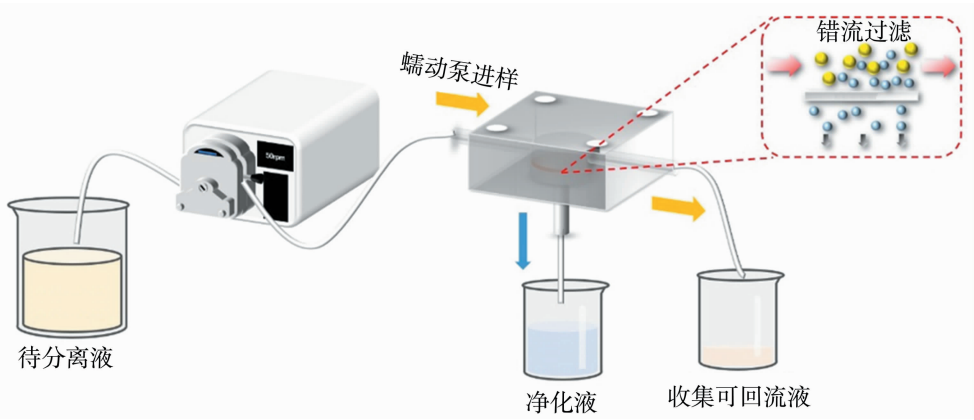


图 2 实验装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the experimental setup

1.4 油水分离性能考察

将实验制备的 TA/PVP/CNT 膜置于构建的实验装置内,在 0.07 MPa 的真空泵压力下进行油水分离实验,计算一定时间内装置中收集的液相体积。实验主要考察膜的渗透通量和分离效率,其计算公式分别如式(1)和式(2)所示。

$$J = \frac{V}{A \times \Delta t} \tag{1}$$

$$\eta = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \tag{2}$$

式中: J 为渗透通量, $L/(m^2 \cdot h)$; V 为一定时间内膜的渗透体积, L ; A 为膜的有效分离面积, m^2 ; Δt

为膜的分离时间, h ; η 为分离效率, %; C_0 为进料液的油质量浓度, mg/L ; C_1 为滤液中的油质量浓度, mg/L , 浓度参数均以总有机碳分析仪测量的 TOC (总有机碳) 数值表示。

1.5 循环测试流程

循环测试以 10 min 为一次循环流程, 经历 5 min 的分离实验后, 暂停分离器和膜组件的运行, 将制备的复合膜从组件中取出, 采用水/乙醇交替冲洗的方式进行膜表面清洁, 历时 2 min, 清洁完毕后, 置于 45 °C 烘箱内烘干 3 min 后, 再进行下一轮油水分离实验。

2 结果与讨论

2.1 TA/PVP/CNT 膜的表面形貌和元素分布

如图 3 所示,原 CA-CN 混合纤维素膜表面结构光滑,松散多孔。膜表面负载上 CNT 后,纯 CNT 膜呈现黑色。其 SEM 图像显示碳纳米管呈层层堆叠状态,相互交织形成的孔隙间隙为纳米级,结合孔径分布表明成功构建了纳米级孔径。当添加 PVP 组分后,TA/PVP/CNT 膜与 CNT 膜的微观形态相

似,TA/CNT/PVP 膜完全覆盖膜表面,形成无缺陷的微孔层,呈现粗糙、多孔的微观结构。

为了进一步考察膜的孔径,对纯 CNT 膜和 TA/PVP/CNT 膜进行了孔径测试,如图 4 所示,测试的平均孔径分别为 (48.29 ± 12.23) nm 和 (40.04 ± 10.95) nm,表明成功在膜上构建了纳米级孔径。TA/PVP/CNT 膜的孔径低于纯 CNT 膜,这是由于添加 PVP 后所形成的水凝胶覆盖了膜孔。

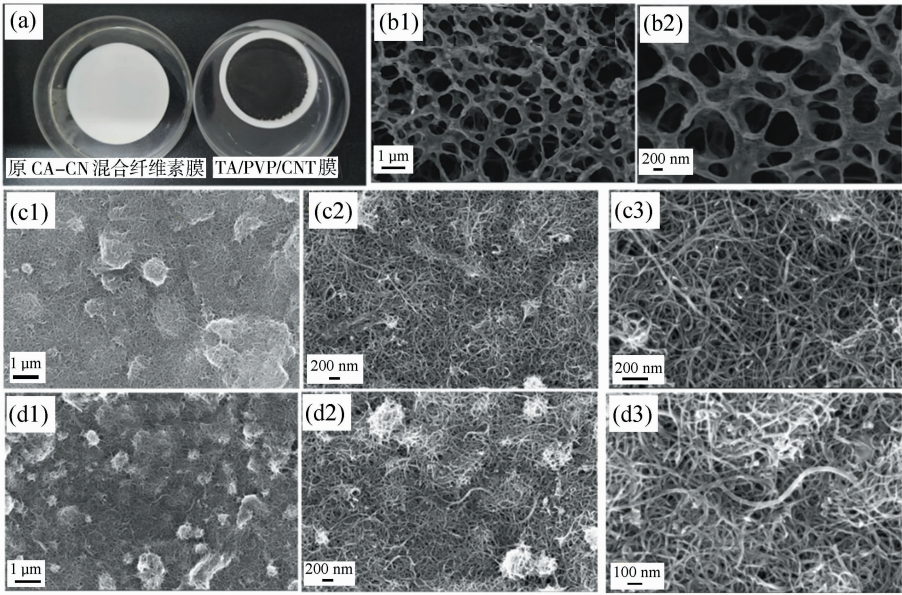


图 3 原混合纤维素膜和 TA/PVP/CNT 膜数码照片(a);原 CA-CN 混合纤维素膜的 SEM 图像(b);纯 CNT 膜(c) 和 TA/PVP/CNT 膜(d)的 SEM 图像

Fig. 3 Digital photos of the original mixed cellulose membrane and TA/PVP/CNT membrane (a); SEM images of the original CA-CN mixed cellulose membrane (b); SEM images of pure CNT membrane (c) and TA/PVP/CNT membrane (d)

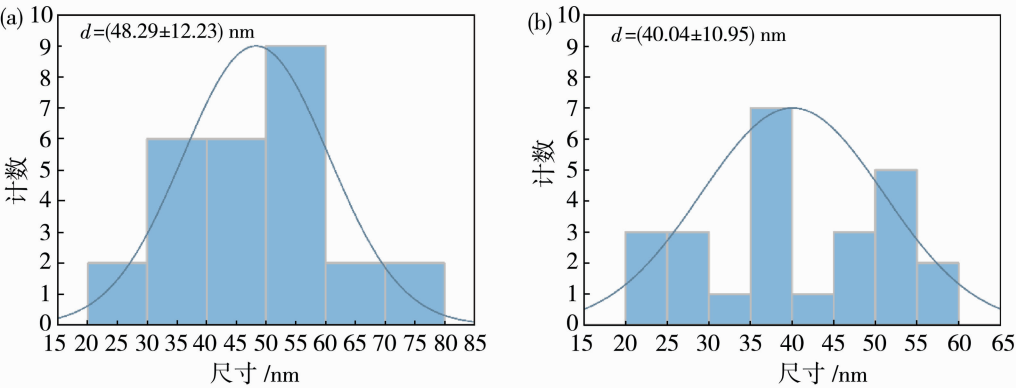


图 4 纯 CNT 膜(a) 和 TA/PVP/CNT 膜(b)的孔径分布图

Fig. 4 Pore size distribution maps of pure CNT membrane (a) and TA/PVP/CNT membrane (b)

图 5 为原 CA-CN 混合纤维素膜,纯 CNT 膜和 TA/PVP/CNT 膜的 EDS 元素分布图,结合表 1 可以看到,在膜上负载 CNT 层后,C 元素的含量提升了约

30 个百分点,N 元素未被检测到,可以看出 CNT 层与基膜结合良好。纯 CNT 膜的主要元素构成为 C 和 O 元素,O 元素主要归因于引入的羧基化 CNT 层。

但从 TA/PVP/CNT 膜的元素分布来看,相比 CNT 膜,C 元素的含量下降了约 15.5 个百分点,N 元素的

含量从 0 提升至 9%,O 元素的含量提升了 6.5 个百分点,这是由引入的 TA 和 PVP 组分导致的。

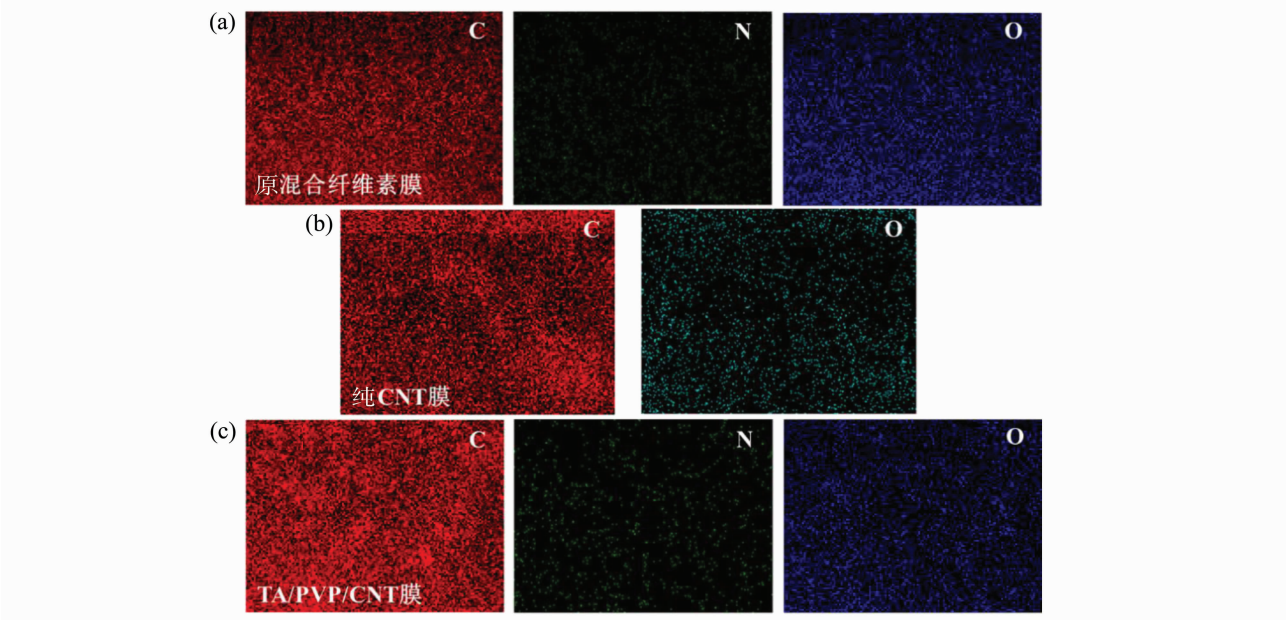


图 5 原混合纤维素膜(a)、纯 CNT 膜(b)和 TA/PVP/CNT 膜(c)的 EDS 元素分布图

Fig. 5 EDS element distribution diagram of the original mixed cellulose membrane (a), pure CNT membrane (b) and TA/PVP/CNT membrane (c)

表 1 原混合纤维素膜、纯 CNT 膜和 TA/PVP/CNT 膜的元素组成

Table 1 Element composition of the original mixed cellulose membrane, pure CNT membrane and TA/PVP/CNT membrane				%
膜种类	C 原子占比	O 原子占比	N 原子占比	
原混合纤维素膜	51.12	39.61	9.27	
纯 CNT 膜	81.15	18.85	—	
TA/PVP/CNT 膜	65.68	25.32	9.00	

2.2 TA/PVP/CNT 膜的粗糙结构

提高膜表面的超亲水性,除了在表面引入亲水化学组分和基团外,基于 Cassie-Baxter 模型理论,

在膜表面引入粗糙结构,可以使得亲水性变为超亲水性。图 6 展示了白光干涉仪(WLI)得到的三种膜的 WLI 粗糙度图像,原 CA-CN 混合纤维素膜和纯 CNT 膜、TA/PVP/CNT 膜相比,拥有相对最低的粗糙度数值,平均粗糙度(R_a)和均方根粗糙度(R_q)分别为 $0.154\text{ }\mu\text{m}$ 和 $0.248\text{ }\mu\text{m}$,纯 CNT 膜的平均粗糙度(R_a)和均方根粗糙度(R_q)分别为 $0.366\text{ }\mu\text{m}$ 和 $0.540\text{ }\mu\text{m}$,而 TA/PVP/CNT 膜的两项粗糙度数值分别为 $0.485\text{ }\mu\text{m}$ 和 $0.715\text{ }\mu\text{m}$ 。纯 CNT 膜与原膜相比,两项粗糙度数值分别提升了 138 % 和 118%,这归因于在原膜上负载的 CNT 组分,这与 SEM 图像中 CNT 的粗糙管状结构覆盖了膜表面的

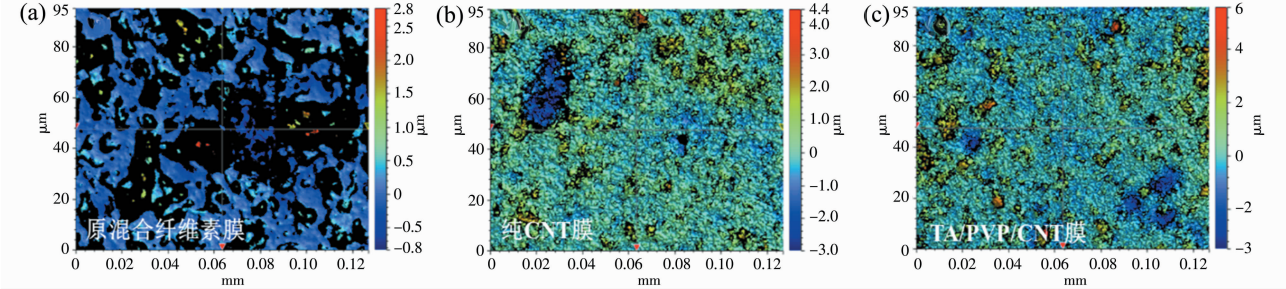


图 6 原混合纤维素膜(a)、纯 CNT 膜(b)和 TA/PVP/CNT 膜(c)的 WLI 粗糙度图像

Fig. 6 WLI roughness images of the original mixed cellulose membrane (a), pure CNT membrane (b) and TA/PVP/CNT membrane (c)

疏松多孔结构相对应。值得注意的是,TA/PVP/CNT膜与纯CNT膜相比,两项粗糙度数值分别提升了32.5%和32.4%。这是由于TA/PVP/CNT膜相比纯CNT膜,拥有TA和PVP组分,且CNT上负载的TA和PVP组分通过水凝胶键合,一方面将CNT组分更强烈地与原CA-CN混合纤维膜结合,另一方面,TA和PVP组分键合生成的水凝胶结构在一定程度上提升了膜表面的粗糙度。

2.3 TA/PVP/CNT膜的官能团与化学结构分析

图7(a)为原混合纤维素膜、纯CNT膜和TA/PVP/CNT膜的FTIR光谱图。与纯CNT膜和原混合纤维素膜相比,TA/PVP/CNT膜有明显的特征峰。TA具有C—O($1\,448\text{ cm}^{-1}$)、C=O($1\,717\text{ cm}^{-1}$)和—OH($3\,341\text{ cm}^{-1}$)的特征峰,而PVP的特征峰有C—N($1\,225\text{ cm}^{-1}$)、C=O($1\,661\text{ cm}^{-1}$)以及C—H($2\,929\text{ cm}^{-1}$)^[17]。而在TA/PVP/CNT膜的表面检测到 $1\,727\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,438\text{ cm}^{-1}$ 以及 $1\,647\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰分别来自TA中的C=O键、C—O键以及PVP中的C=O键。另外, $3\,600\text{ cm}^{-1}\sim 3\,100\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰、 $1\,493\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,461\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰,分别来自于TA中的大量—OH键(酚羟基)和苯环的C=C双键振动^[18-20]。而 $2\,950\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,191\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,069\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰分别来自PVP中的C—H键和脂肪族叔胺的C—N伸缩振动^[21]。原混合纤维素膜红外光谱中, $1\,647\text{ cm}^{-1}$ 处C=O伸缩振动峰尖锐且强度较高,而TA在 $3\,200\sim 3\,500\text{ cm}^{-1}$ 区间的O—H伸缩振动峰呈现宽化特征。膜表面检测到相应峰值与原TA与PVP的特征峰的偏差则是归因于TA与PVP在膜

上通过氢键形成水凝胶结构。当PVP与TA复合形成水凝胶后,PVP的C=O峰向低波数位移至 $1\,647\text{ cm}^{-1}$,同时TA的O—H峰发生明显宽化并向低波数偏移至 $3\,150\text{ cm}^{-1}$,这是典型的氢键形成特征,表明PVP的羰基与TA的羟基间通过氢键相互作用,促使水凝胶性物质的形成^[17,22]。从以上红外分析中可以发现,在TA/PVP/CNT膜表面形成了TA/PVP复合物,且在复合物中并未发现额外的其他物质特征峰,表明通过该简单制备方法形成了凝聚的水凝胶相,没有发生确切的化学反应。

图7(b)为几种膜的XPS图。可以发现纯CNT膜上没有N元素峰,这归因于CNT层的覆盖,而在PVP层覆盖后,N元素峰重现,表明TA/PVP/CNT膜上的N元素来源于PVP层而不是原膜上有的N元素,这与FTIR的结果相对应。随后对TA/PVP/CNT膜XPS光谱的C 1s、O 1s和N 1s区域进行分峰处理,用以分析各元素的分布。对于C 1s区域[图8(a)],可以拟合为四个峰,分别为 288.2 eV (C=O)、 287.0 eV (C—N)、 285.7 eV (C—OH)和 284.6 eV (C=C、C—H和C—C)^[23-24]。对于O 1s区域[图8(b)],可以拟合为三个峰,分别来自于 530.9 eV (C=O)、 532.1 eV (C—O)、 533.4 eV (O—H)^[25-27]。而对于N 1s区域[图8(c)],可以分为两个峰,其中 399.5 eV 处的特征峰来自PVP上的N—C=O键, 400.0 eV 处的特征峰(C—N)同样来源于PVP^[24,28]。从上述XPS的分析结果得知,在TA/PVP/CNT膜上,PVP层较好地与负载有TA组分的CNT层通过氢键作用结合,表明在原CA-CN混合纤维素膜表面有效引入了TA/PVP/CNT层。

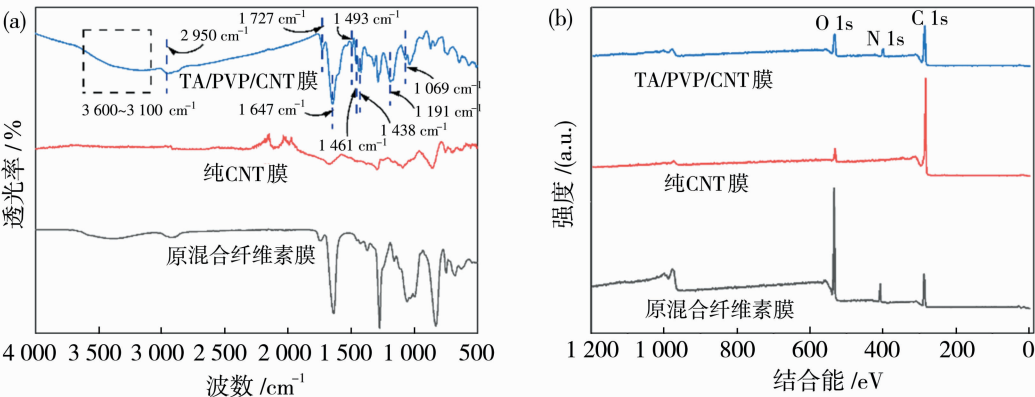


图7 原混合纤维素膜、纯CNT膜和TA/PVP/CNT膜的FTIR光谱图(a)和XPS全光谱图(b)

Fig. 7 FTIR spectra (a) and XPS spectra (b) of the original mixed cellulose membrane, pure CNT membrane and TA/PVP/CNT membrane

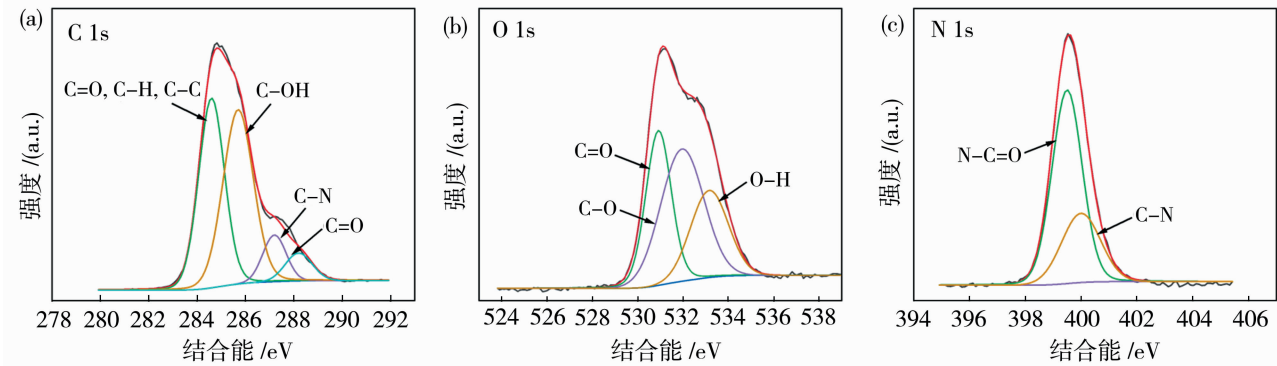


图 8 TA/PVP/CNT 膜的 C 元素高清分辨率图(a), O 元素高清分辨率图(b), N 元素高清分辨率图(c)
Fig. 8 C element HD resolution map (a) ,O element HD resolution map (b) and N element HD resolution map (c) of TA/PVP/CNT membrane

2.4 TA/PVP/CNT 膜的表面润湿性研究

表面润湿性是衡量膜材料亲水性的关键指标,一方面可以影响到油水分离过程中膜污染发生的快慢;另一方面,膜材料的渗透通量和油截留率也由表面润湿性决定。为了研究 TA/PVP/CNT 膜的表面润湿性,通过空气中水接触角(WCA)和水下油接触角(UWOCA)两项指标进行测试(水下油接触角测试所用的油相为四氯乙烯)。

从图 9(a)可以看到,原混合纤维素膜的瞬时水接触角为 37°左右,在引入 CNT 层后,纯 CNT 膜的瞬时水接触角上升至 101°左右。而在负载了 TA 和 PVP 组分后,膜的亲水性大幅提升,TA/PVP/CNT 膜的瞬时水接触角降低至小于 5°,已达超亲水性的标准,且水滴在膜表面的浸润所需时间大幅减小

(35 s→2.5 s)。另外,从图 9(b)可以看出,在完全浸没的水下环境中,TA/PVP/CNT 膜的油滴瞬时接触角为 150. 2°左右,大于纯 CNT 膜和原混合纤维素膜的 131. 6°和 123. 6°,由此可以得出,制备的 TA/PVP/CNT 膜具备水下超疏油性。

并且,针对三种膜的抗油黏附性也进行了研究,通过显微镜观察四氯乙烯液滴在水下对三种膜的黏附情况来进行考察。从图 10(a)和 10(b)可以看出,在接触混合纤维素膜和纯 CNT 膜的表面之后,针头上的四氯乙烯液滴脱落,黏附在膜表面。而四氯乙烯液滴在 TA/PVP/CNT 膜表面遭遇了轻微挤压后,仍能从膜表面移开,说明 TA/PVP/CNT 膜相比于原混合纤维素膜和纯 CNT 膜具备更优异的抗油黏附性。

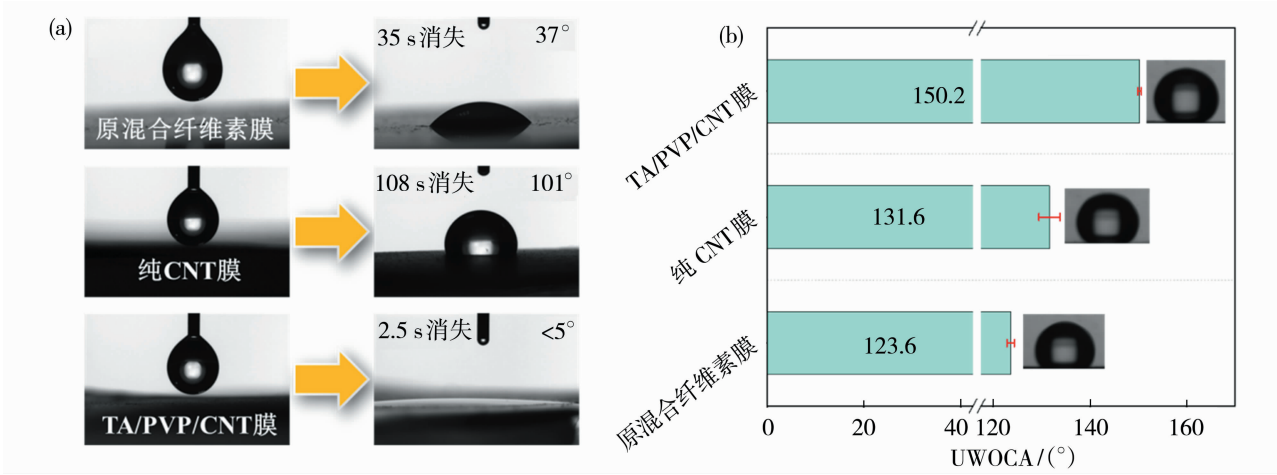


图 9 原混合纤维素膜、纯 CNT 膜和 TA/PVP/CNT 膜的 WCA (a)和 UWOCA (b)
Fig. 9 WCA (a) and UWOCA (b) of the original mixed cellulose membrane, pure CNT membrane and TA/PVP/CNT membrane

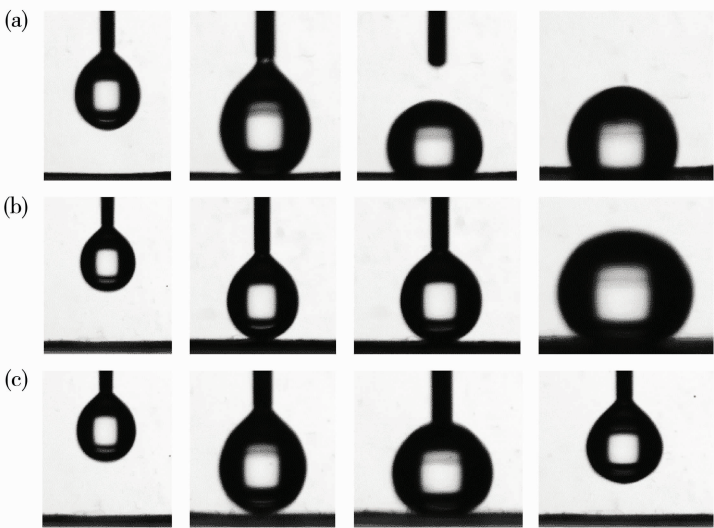


图 10 原混合纤维素膜(a)、纯 CNT 膜(b)和 TA/PVP/CNT 膜(c)的水下油滴黏附实验

Fig. 10 Underwater oil drop adhesion experiment of the original mixed cellulose membrane (a), pure CNT membrane (b) and TA/PVP/CNT membrane (c)

3 TA/PVP/CNT 膜的油水分离性能研究

3.1 TA/PVP/CNT 膜的性能考察

使用表面活性剂 Tween 80 稳定的水包液体石蜡乳液对 TA/PVP/CNT 膜的性能进行考察。从图 11 可以看出,在 TA 因素部分,复合膜的渗透通量和分离效率随着 TA 含量的升高而升高,但在 3 mg/mL 之后,渗透通量提升幅度下降,且膜分离效率也出现了一定程度的下降。这是因为 TA 作为亲水性化学组分,通过超声负载在 CNT 表面,可以有效提升 CNT 的亲水性。但过量的 TA 负载在 CNT 表面,在膜的制备过程中,由于 CNT 的层层堆叠,过量的 TA 组分分使得膜孔堵塞,反而影响油水分离性能。故 3 mg/mL 为 TA 最佳的使用量。在 CNT 因素部分,可以看到,膜的油水分离性能随着 CNT 含量的提升先上升再下降。这是由于刚开始 CNT 的少部分添加,在膜表面构建了纳米孔径,使得油水分离性能提升,但过量的 CNT 在膜表面层层堆叠,一方面会使得渗透通量大幅度下降,另一方面,过量的 CNT 在超声过程中可能分散不够均匀,使膜的性能不稳定,故 0.05 mg/mL 为 CNT 最佳的使用量。

而在 PVP 因素部分,复合膜的油水分离性能随着 PVP 含量的升高而先升高再降低。PVP 组分的引入是膜表面形成水凝胶的关键,膜表面负载着

TA 改性的 CNT,PVP 组分的适当添加,使得膜表面形成部分水凝胶结构,不仅提升亲水性,还可以将易脱落的 CNT 组分稳定在膜表面。PVP 的羰基可与 CNT 表面的羟基通过氢键相互作用,将 CNT 与 PVP 连接起来。同时,PVP 的羰基还能与基膜表面的极性基团形成氢键,增强了两者的相互作用。氢键的存在使 CNT 更牢固地附着在基膜上,从而增加了 CNT 层与基膜的稳定性。但过多的 PVP 添加量同样影响油水分离性能,TA/CNT 层在膜表面的引入已经构建了纳米级孔径,而过量的 PVP 组分会使膜厚度增加且孔隙率降低,从而堵塞膜孔。因此 0.5 mg/mL 为 PVP 最佳的使用量。显然,TA 质量浓度为 3 mg/mL、CNT 质量浓度为 0.05 mg/mL、PVP 质量浓度为 0.5 mg/mL 时,TA/PVP/CNT 膜的效率达到最佳状态[乳液通量(828 ± 7) L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$),分离效率(98.09 ± 0.38)%]。

3.2 TA/PVP/CNT 膜的渗透通量和分离效率

如图 12 所示,TA/PVP/CNT 膜对正己烷-水、食用油-水、十六烷-水、液体石蜡-水和异辛烷-水五种油水混合物的渗透通量分别达到了($2\,760 \pm 265$) L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$)、($3\,800 \pm 287$) L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$)、($4\,310 \pm 414$) L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$)、($1\,597 \pm 64$) L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$)和($2\,875 \pm 349$) L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$),分离效率分别达到了(99.48 ± 0.04)%、(99.30 ± 0.03)%、(99.61 ± 0.14)%、(98.88 ± 0.47)%和(99.34 ± 0.09)%。可以看到,在分离效率方面,TA/PVP/CNT 膜对五种

油都达到了 98.8 % 以上,证明其优异的分水能力。而在渗透通量上的较大差异,是由选取的油类在密度和黏度上的不同导致的。另外,在分离完油水混合物后,还对 TA/PVP/CNT 膜的通量回收率(FRR)进行了采集,可以看到在分离完五种油水混合物后,TA/PVP/CNT 膜的 FRR 维持在

较高水平(>97.5%)。膜的通量回收率计算如式(3)所示。

$$FRR=\frac{J_r}{J_0}\times 100\%$$

(3)

式中:FRR 为通量回收率,%; J_r 为膜再生后的水通量, $L/(m^2\cdot h)$; J_0 为膜初始水通量, $L/(m^2\cdot h)$ 。

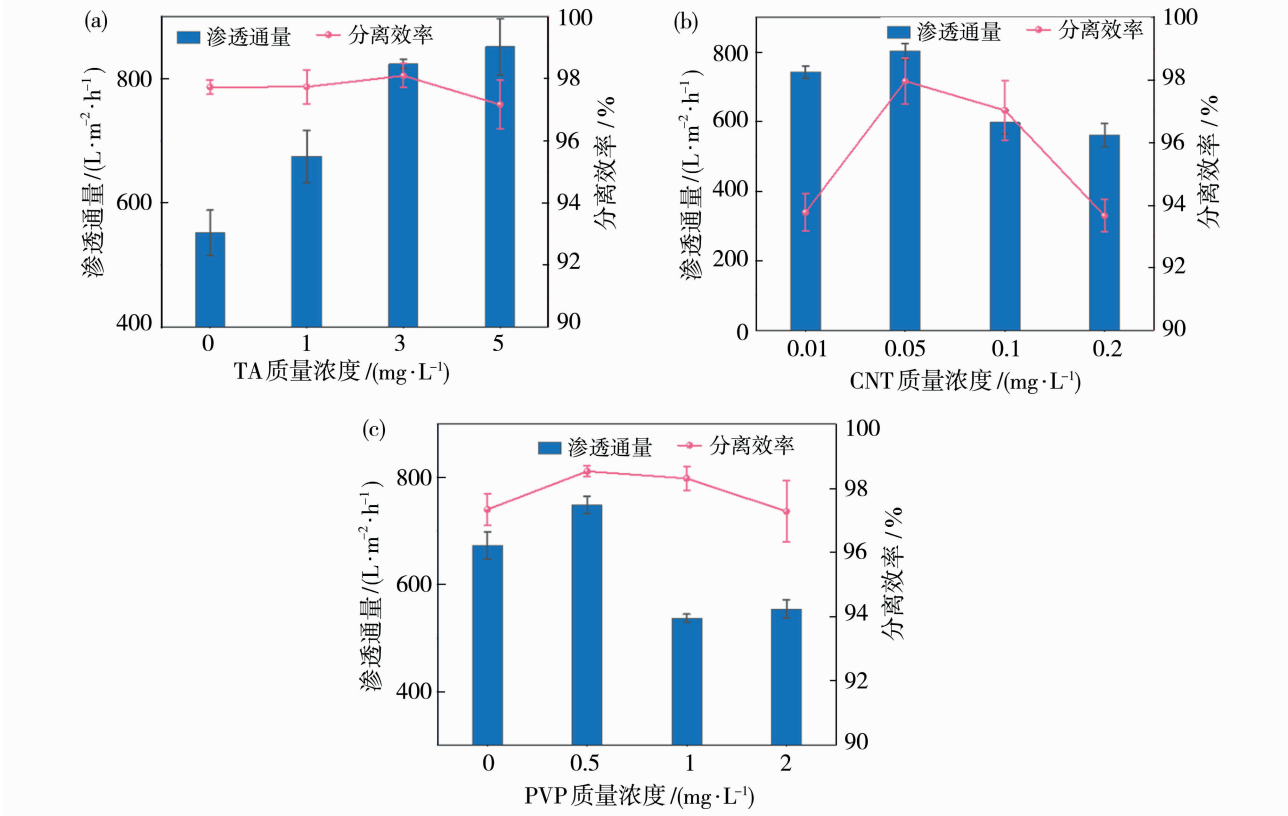


图 11 TA、CNT 和 PVP 的使用量对 TA/PVP/CNT 膜油水分离性能的影响

Fig. 11 The effect of the usage of TA, CNT and PVP on the oil-water separation performance of TA/PVP/CNT membrane

同时,如图 13 所示,与分离无表面活性剂的油水混合物相比,TA/PVP/CNT 膜对几种水包油乳液的渗透通量和分离效率均有所下降。这是因为表面活性剂 Tween 80 在水/油体系中的引入,在高速机械搅拌下,水相和油相的表面张力减小,水和油滴不再以互不溶解的状态继续存在,形成了稳定的水/油乳液体系。因此,在油水分离过程中,水包油乳液在膜分离中具有一定的挑战性,一方面乳化油滴的粒径更小,另一方面乳化油组分的存在加快了膜污染的速度。虽然表面活性剂的引入给复合膜的油水分离性能带来了挑战,但是其仍具备相对优异的乳液渗透通量以及油截留率,在通量回收率上也保持了较高水平(>90%)。

综上所述,最优参数下的 TA/PVP/CNT 膜具有优异的油水分离性能,这归因于膜表面纳米级孔径和超亲水组分的协同作用。一方面,利用 CNT 组分在膜表面构建纳米级孔径,可以对溶液体系中的油滴进行截留;另一方面,亲水组分 TA 和 PVP 的引入增强了膜表面的亲水性,另外膜表面的 CNT 构建了微纳米粗糙结构,有利于膜表面由亲水变为超亲水。溶液中油滴在分离过程中,会被膜表面形成的水化层阻挡,大大降低了油滴与膜基底结构的接触面积,而且在膜表面的油滴积聚产生破乳现象,积聚的油滴或油层可以在物理清洗下被冲走。因此,TA/PVP/CNT 在分离过程中,可有效缓解膜污染的发生。

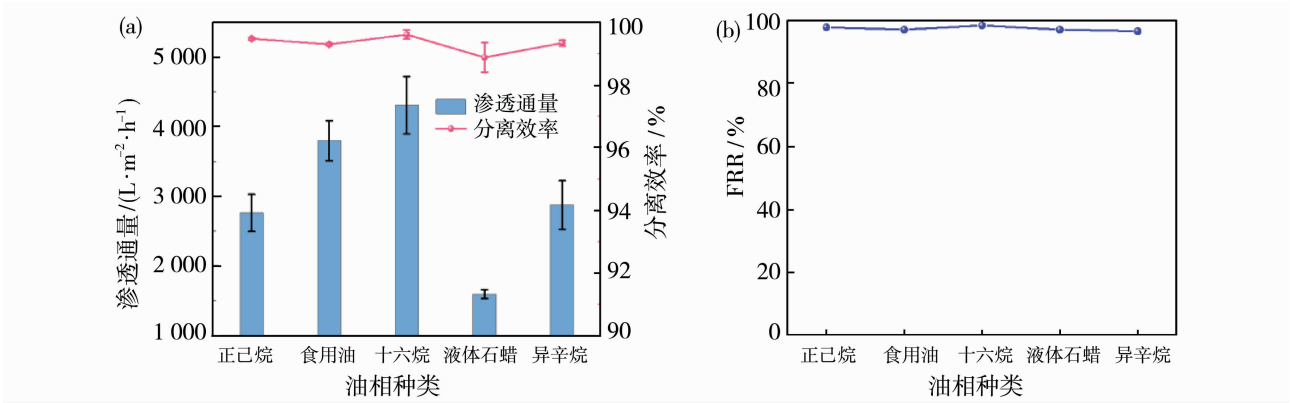


图 12 TA/PVP/CNT 膜的油水分离性能(a)和通量回收率 (b)(油水混合物)

Fig. 12 Oil-water separation performance (a) and flux recovery rate (b) of TA/PVP/CNT membrane (oil-water mixture)

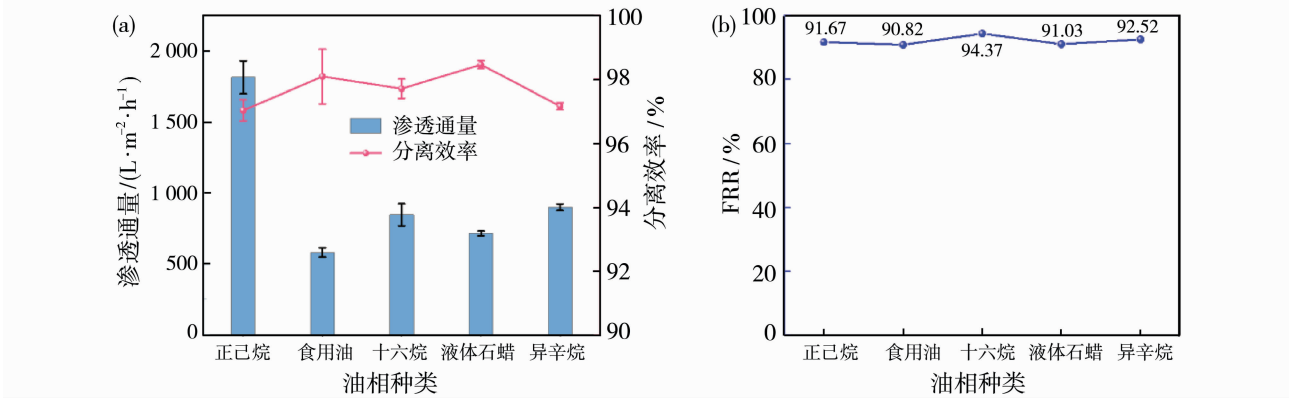


图 13 TA/PVP/CNT 膜的油水分离性能(a)和通量回收率 (b)(水包油乳液)

Fig. 13 Oil-water separation performance (a) and flux recovery rate (b) of TA/PVP/CNT membrane (oil-in-water emulsion)

3.3 TA/PVP/CNT 膜的稳定性考察

如图 14 所示,使用表面活性剂稳定的三种水包油乳液考察复合膜的可重用性,经过 10 次循环分离后,复合膜对三种水包油乳液的分离效率分别维持在 97.19%、95.94%和 97.73%,表明复合膜对水包油乳液具有优异的可重用性。复合膜在可重用性上的优异表现,归因于膜表面的防污“水化层”,复合膜的膜表面在分离过程中虽然产生了破乳现象,并且膜表面产生了积聚的油层或大粒径油滴,但这些都可以在水/乙醇的交替冲洗中被水流带走,清洗完成后,复合膜可以恢复有效的油水分离性能。

将最佳条件的 TA/PVP/CNT 膜分别与纯 CNT 膜以及 TA/CNT 膜(不含 PVP 组分)进行循环分离实验,比较三种材料在循环性能上的差异。如图 15 所示,TA/PVP/CNT 膜渗透通量、分离效率以及分离性能的稳定性,都远远高于另外两种膜。而 TA/CNT 膜的油水分离能力显然高于纯 CNT

膜,这说明随着亲水组分在膜表面的逐渐引入,膜材料的油水分离能力和性能稳定性逐渐提升。对于 TA/PVP/CNT 膜分离前后的电镜图进行了测试,结果如图 16 所示,分离后,膜表面孔隙内未可见明显的污染物截留痕迹,说明该 TA/PVP/CNT 膜在实现高效油水分离的同时维持了稳定的表面形貌。

对原混合纤维素膜和 TA/PVP/CNT 膜的延展性能进行了测试,衡量膜的机械性能。如图 17 所示,随着仪器两侧延伸力的增加,原混合纤维素膜和 TA/PVP/CNT 膜均有一定程度的形变,在作用力逐渐变大之后先后断裂。选取了同样膜上位移 1.5 mm 处,首先是检测到原混合纤维素膜在作用力为 3.83 N 时发生了断裂,接着是 TA/PVP/CNT 膜在作用力为 4.57N 时出现了断裂现象,显然,TA/PVP/CNT 膜的机械强度高于原膜(比混合纤维素膜提升 19.3%),证明了 PVP 与 TA 之间形成了稳定的聚合物,并增强了膜的机械强度。

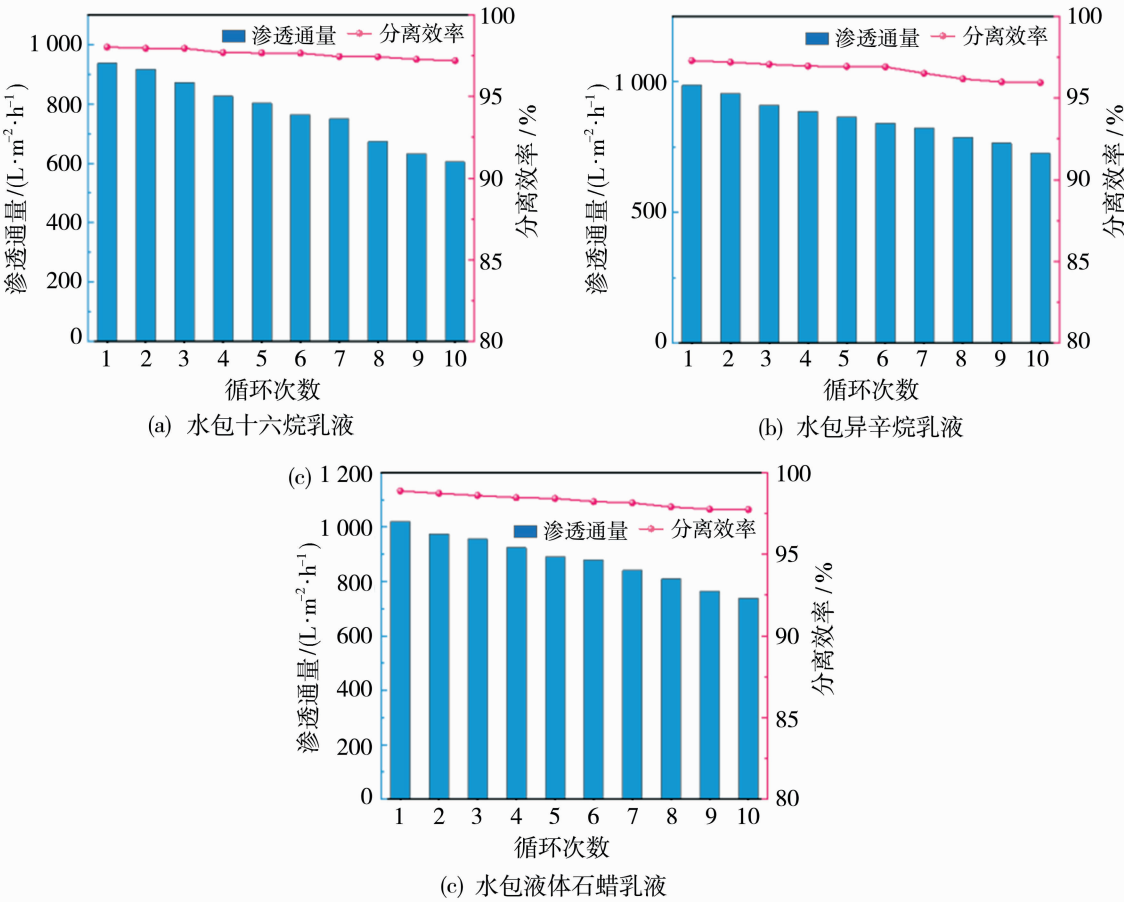


图 14 TA/PVP/CNT 膜的可重用性

Fig. 14 Reusability of TA/PVP/CNT membrane

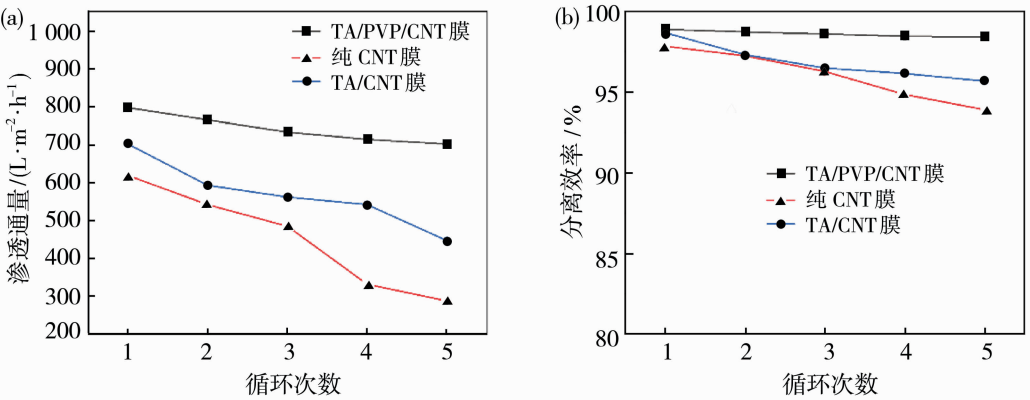


图 15 纯 CNT 膜、TA/CNT 膜和 TA/PVP/CNT 膜的循环性能对比(水包液体石蜡乳液)

Fig. 15 Comparison of cycle performance of pure CNT membrane, TA/CNT membrane and TA/PVP/CNT membrane (liquid paraffin in water emulsion)

4 TA/PVP/CNT 膜的抗污染性能

为了考察 TA/PVP/CNT 膜的抗污染性能,使用了苏丹Ⅳ染色的四氯化碳(CCl₄)对膜表面的抗油黏附性进行了研究。如图 18(a)所示,使用 1 mL 注

射器搭配针头,对放置于水下固定位置的 TA/PVP/CNT 膜表面进行染色油滴的滴加,染色的四氯化碳呈完整的小球状从 TA/PVP/CNT 膜的表面滚落至容器底部。连续 5 min 的测试后,将 TA/PVP/CNT 膜取出观察,对原混合纤维素膜进行相

同的实验进行比对,如图 18(b)。可以发现,原 CA-CN混合纤维素膜表面已经出现了明显的膜污染现象,而 TA/PVP/CNT 膜无污染迹象,验证了TA/PVP/CNT 膜优异的抗污染性能。

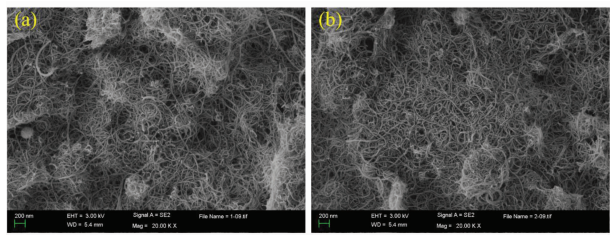


图 16 TA/PVP/CNT 膜分离前(a)、后(b)的 SEM 图
(水包液体石蜡乳液)

Fig. 16 SEM images before (a) and after (b)
TA/PVP/CNT membrane separation
(liquid paraffin in water emulsion)

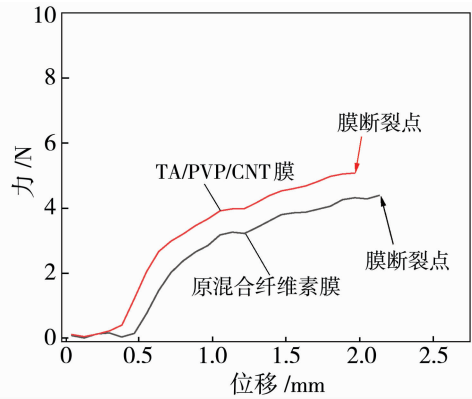


图 17 原混合纤维素膜和 TA/PVP/CNT 膜的
机械性能曲线

Fig. 17 Mechanical performance curves of the
original mixed cellulose membrane and
TA/PVP/CNT membrane

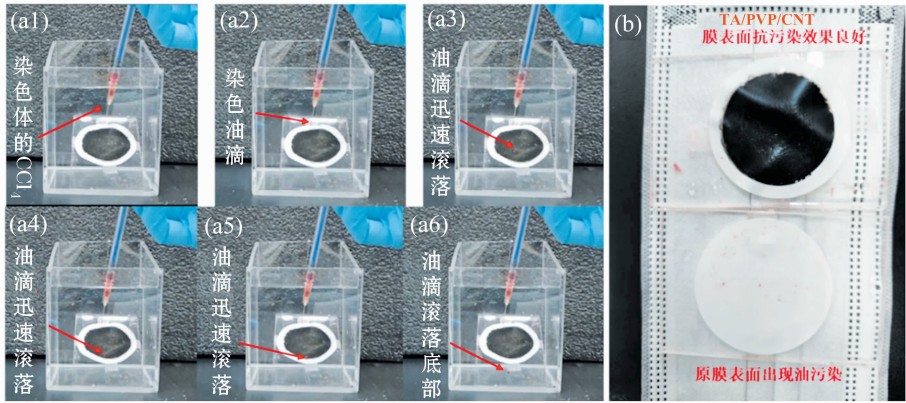


图 18 原混合纤维素膜和 TA/PVP/CNT 膜的抗污染性能

Fig. 18 Antifouling performance of the original mixed cellulose membrane and TA/PVP/CNT membrane

5 结论

本研究利用简便易行的沉积法和绿色环保材料,将 CNT 沉积在 CA-CN 混合纤维膜表面,融合 TA 和 PVP 制备了具有纳米级孔径的超亲水/水下超疏油 TA/PVP/CNT 膜。通过调控膜制备过程中 TA、CNT 和 PVP 的添加量和浓度,测试了复合膜的渗透通量和分离效率,得到了纳米粗糙结构的超亲水/水下超疏油 TA/PVP/CNT 复合膜制备的最佳条件。该复合膜对正己烷、食用油等五种不同的油制备的油水混合物和水包油乳液实现了较高的渗透通量[最高(4 310±414) L/(m²·h)]和分离效率[最高(99.61±0.14)%]。经过 10 次水包油乳液循环分离后,复合膜的分离效率仍维持在较高水平,表明复合膜对水包油乳液具有优异的可重用性。抗污染性能考察实验表明,染色的四氯化碳油滴并未

污染 TA/PVP/CNT 膜的表面,证明 TA/PVP/CNT 膜具备优异的抗污染性能。该研究有望为超亲水膜在油水分离领域提供新的见解。

参考文献:

[1] Zhang N, Qi Y, Zhang Y, *et al.* A review on oil/water mixture separation material[J]. Ind Eng Chem Res, 2020, 59(33): 14546-14568.
[2] Gupta R K, Dunderdale G J, England M W, *et al.* Oil/water separation techniques: A review of recent progresses and future directions[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(31): 16025-16058.
[3] Tapdigov S Z, Ahmad F F, Hamidov N N, *et al.* Increase in the efficiency of water shut-off with the application of polyethylenpolyamine added cement[J]. Chem Probl, 2022, 20(1): 59-67.
[4] Wang Y, Liu X, Lian M, *et al.* Continuous fabrication

- of polymer microfiber bundles with interconnected microchannels for oil/water separation[J]. *Appl Mater Today*, 2017, 9: 77-81.
- [5] 刘 彝,叶向东,郝长青,等. 一种高机械耐久性油水分离网的制备及性能[J]. *塑料工业*, 2023, 51(7): 156-162.
- [6] Miao W, Jiao D, Wang C, *et al.* Ethanol-induced one-step fabrication of superhydrophobic-superoleophilic poly(vinylidene fluoride) membrane for efficient oil/water emulsions separation[J]. *J Water Process Eng*, 2020, 34: 101121.
- [7] Li M, Li Y, Chang K, *et al.* The poly(vinyl alcohol-co-ethylene) nanofiber/silica coated composite membranes for oil/water and oil-in-water emulsion separation[J]. *Com Commun*, 2018, 7: 69-73.
- [8] Deng Y, Peng C, Dai M, *et al.* Recent development of super-wettable materials and their applications in oil-water separation[J]. *J Clean Prod*, 2020, 26: 121624.
- [9] Kang W, Guo L, Fan H, *et al.* Flocculation, coalescence and migration of dispersed phase droplets and oil-water separation in heavy oil emulsion. *J Petrol Sci Eng*, 2012, 81: 177-181.
- [10] 段晓博,杨 彪. 聚合物表面超亲水改性进展[J]. *塑料*, 2014, 43(3): 114-117.
- [11] Liu Y, Zhao X, Zhang C, *et al.* A hydrophilic lignin-based carbon fiber sizing agent assembled with CNTs towards strengthening epoxy resin[J]. *Chem Eng J*, 2023, 476: 146624.
- [12] Sianipar M, Kim S H, Khoiruddin K, *et al.* Functionalized carbon nanotube (CNT) membrane; progress and challenges[J]. *RSC Adv*, 2017, 7(81): 51175-51198.
- [13] 朱晓宇,梁雨苏,李文泽. 碳纳米管增强铜铬基复合材料的制备及其性能研究[J]. *沈阳化工大学学报*, 2023, 37(3): 193-199.
- [14] Mavukkandy M O, Zaib Q, Arafat H A. CNT/PVP blend PVDF membranes for the removal of organic pollutants from simulated treated wastewater effluent [J]. *J Environ Chem Eng*, 2018, 6(5): 6733-6740.
- [15] Qu S, Jiang X, Li Q, *et al.* Developing strong and tough carbon nanotube films by a proper dispersing strategy and enhanced interfacial interactions [J]. *Carbon*, 2019, 149: 117-124.
- [16] Bai Z, Jia K, Zhang S, *et al.* Surface segregation-induced superwetting separation membranes with hierarchical surface structures and internalized gel networks[J]. *Adv Funct Mater*, 2022, 32(45): 2204612.
- [17] Nam H G, Nam M G, Yoo P J, *et al.* Hydrogen bonding-based strongly adhesive coacervate hydrogels synthesized using poly(*N*-vinylpyrrolidone) and tannic acid[J]. *Soft Matter*, 2019, 15(4): 785-791.
- [18] Zhu L, Zhang J, He F, *et al.* (TA-APTES)Plus: A rapid, green and universal coating for membrane modification toward oil-in-water emulsion separation [J]. *J Membr Sci*, 2023, 680: 121741.
- [19] Lee S Y, Kim J T, Chathuranga K, *et al.* Tannic acid-enriched poly (vinyl alcohol) nanofibrous membrane as a UV-shielding and antibacterial face mask filter material[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(16): 20435-20443.
- [20] Sun F, Li T T, Zhang X, *et al.* In situ growth polydopamine decorated polypropylene melt-blown membrane for highly efficient oil/water separation[J]. *Chemosphere*, 2020, 254: 126873.
- [21] 何建川,张 波,邵 阳. 傅里叶变换红外光谱分析 [J]. *中国临床医学*, 2011, 18(2): 147-149.
- [22] Fan H, Wang L, Feng X, *et al.* Supramolecular hydrogel formation based on tannic acid [J]. *Macromolecules*, 2017, 50(2): 666-676.
- [23] Yang X, He Y, Zeng G, *et al.* Bio-inspired method for preparation of multiwall carbon nanotubes decorated superhydrophilic poly(vinylidene fluoride) membrane for oil/water emulsion separation[J]. *Chem Eng J*, 2017, 321: 245-256.
- [24] Xing R, Wang W, Jiao T, *et al.* Bioinspired polydopamine sheathed nanofibers containing carboxylate graphene oxide nanosheet for high-efficient dyes scavenger [J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2017, 5(6): 4948-4956.
- [25] Wang G, Zhang J, Lin S, *et al.* Environmentally friendly nanocomposites based on cellulose nanocrystals and polydopamine for rapid removal of organic dyes in aqueous solution[J]. *Cellulose*, 2020, 27(4): 2085-2097.
- [26] Xu Y, Zhu Y, Song C, *et al.* Bioinspired SiO₂/PDA/PTFE membrane with high corrosion-resistance for long-term efficient oil/water separation[J]. *Polymer*, 2023, 281: 126143.
- [27] Zhao X, Cheng L, Jia N, *et al.* Polyphenol-metal manipulated nanohybridization of CNT membranes with FeOOH nanorods for high-flux, antifouling and self-cleaning oil/water separation[J]. *J Membr Sci*, 2020, 600: 117857.

[28] Yang Z, Fang W, Wang Z, *et al.* Dual-skin layer nanofiltration membranes for highly selective Li⁺/Mg²⁺ separation [J]. J Membr Sci, 2021, 620: 118862.

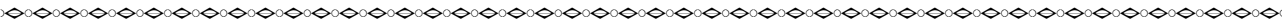
Preparation and properties of superhydrophilic/underwater superoleophobic TA/PVP/CNT membranes

QIU Chunxia¹, DONG Xin², LIU Yu³, XU Yuanlu²,
FAN Xinfei², SONG Chengwen²

- (1. Transport Planning and Research Institute Ministry of Transport, Beijing 100028, China;
2. School of Environmental Science and Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China;
3. Guotou Caofeidian Port Co., Ltd., Tangshan 063200, China)

Abstract: Oily wastewater discharged from various industrial activities poses a serious threat to the ecological environment and human health. Membrane separation is widely used in the treatment of oily wastewater due to its advantages of simple operation, low energy consumption and high selectivity. In this paper, carbon nanotube (CNT) was deposited on cellulose acetate (CA-CN) membranes to construct nanoscale pores, and tannic acid (TA) and polyvinylpyrrolidone (PVP) were introduced to form a hydrogel layer, preparing a nanorough-structured superhydrophilic/underwater superoleophobic TA/PVP/CNT composite membrane. This composite membrane exhibited excellent superhydrophilic/underwater superoleophobic properties, capable of efficiently separating various oil-water mixtures and oil-in-water emulsions stabilized by surfactants (such as *n*-hexane, edible oil, cetane, liquid paraffin, isooctane), with a separation efficiency of up to 99.61%. Furthermore, after 10 cycles of oil-in-water emulsion filtration, the separation performance of this composite membrane remained at a high level, which indicates that the TA/PVP/CNT composite membrane has good stability and anti-pollution ability during long-term use. The TA/PVP/CNT composite membrane demonstrates superior separation performance and a green and environmentally friendly preparation method, indicating broad application prospects in the field of oily wastewater treatment.

Key words: superhydrophilic/underwater superoleophobic; carbon nanotubes; efficient oil-water mixtures separation



广 告 目 次

中科瑞阳膜技术(北京)有限公司	(封 面)	山东招金膜天股份有限公司	前插 4
沃顿科技股份有限公司	(封 二)	利得膜(北京)新材料技术有限公司	前插 5
北京碧水源膜科技有限公司	(封 三)	上海湛信科技发展有限公司	前插 6
常州冀德环保科技有限公司	(封 四)	大连卡瑞博纳科技有限公司	前插 7
海南立昇净水科技实业有限公司	前插 1	科沃滤(上海)分离技术有限公司	前插 8
绵阳市聚合新材料有限公司	前插 2	蓝星工程有限公司	前插 9
自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所	前插 3	天邦膜技术国家工程研究中心有限责任公司	前插 10