

聚乙烯醇辅助的抗污染高通量 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷复合超滤膜制备

卫晶茹^{1,2}, 陈国础¹, 陈献富¹, 柯威¹,
邱鸣慧¹, 蔡大牛³, 陈杰³, 范益群^{1*}

(1. 材料化学工程国家重点实验室 南京工业大学 化工学院, 南京 211816;
2. 清源创新实验室, 泉州 362801; 3. 泉州师范学院, 泉州 362000)

摘要: 陶瓷膜因孔径分布窄、亲水性强等优势在含油废水处理方面备受关注。为开发抗污染高通量陶瓷膜,本研究采用具有高亲水性的 Fe_2O_3 作为膜层材料,结合聚乙烯醇(PVA)的空间位阻效应,在大孔 Al_2O_3 载体上制备完整无缺陷的 Fe_2O_3 膜层。系统考察了PVA添加量对溶胶及膜层的影响。结果表明,当PVA添加量为1.0%(质量分数)时,获得了完整的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷复合超滤膜,其截留分子量约为450 kDa,对应的 Stokes 尺寸约为26 nm,纯水渗透率高达6800 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa}$)。接触角及表面张力测试结果表明,该复合膜具有优异的抗污染性能和亲水性能。在1000 mg/L 水包油乳液过滤分离中,该复合膜对油滴去除率接近100%,通量稳定在430 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$)左右,是 Al_2O_3 微滤膜通量的2倍。经纯水简单冲洗后,复合膜通量即可恢复至70%左右,表现出良好的可清洗性与抗污染性能。本研究所制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷复合膜在油水处理中展现出了潜力,有望为工业化应用提供技术参考。

关键词: 氧化铁; 陶瓷复合膜; 聚乙烯醇; 抗污染; 油水分离

中图分类号: TQ174 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)01-0067-11

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.01.007

含油废水处理是环境治理的关键环节,对生态保护、水资源高效利用和可持续发展具有重要意义。膜分离技术因分离效率高、能耗低等优势,在含油废水处理中得到了广泛的研究^[1-2]。然而,在油水分离过程中油滴会积聚在膜表面,导致滤饼层的形成。部分粒径较小的油滴甚至可能会进入和堵塞膜孔,

导致膜孔内污染^[3]。陶瓷膜具有孔径分布窄、亲水性强等特点,在油水乳液分离体系中呈现出较好的抗污染性能^[4]。但在处理高含油复杂物料体系时,仍然会面临膜污染的问题。如何进一步提升陶瓷膜材料的抗污染性能,拓展其在复杂物料体系中的应用,近年来得到了越来越多的关注。

收稿日期: 2025-07-18; 修改稿收到日期: 2025-09-02

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFB3805001); 清源创新实验室重大项目(00122003); 吉安市“揭榜挂帅”项目(pzzy-wtht-20220117014)

第一作者简介: 卫晶茹(1999-),女,山西运城人,硕士研究生,主要研究方向为分离膜的制备与应用。* 通讯作者, E-mail: yiqunfan@njtech.edu.cn

引用本文: 卫晶茹,陈国础,陈献富,等. 聚乙烯醇辅助的抗污染高通量 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷复合超滤膜制备[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(1): 67-77.

Citation: Wei J R, Chen G W, Chen X F, et al. Preparation of anti-fouling and high-flux $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ceramic composite ultrafiltration membranes with the aiding of polyvinyl alcohol[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(1): 67-77.

提高陶瓷膜的表面亲水性是提升其分离效率、抗污染能力及使用寿命的主要手段。这主要是由于膜表面亲水性的提升有利于减少油滴等污染物在膜表面的黏附和沉积,有效减缓了膜污染的形成^[5-7]。相较于常见的 Al_2O_3 和 TiO_2 等陶瓷膜材料, Fe_2O_3 具有更强的亲水性^[8]。因此,近年来越来越多的研究关注于利用 Fe_2O_3 进行膜表面亲水修饰或改性^[9-13]。构筑新的膜层进行改性,与表面修饰最大的区别是形成了新的分离层,在提升亲水性的同时对孔径进行优化。溶胶-凝胶法常用于制备抗污染复合膜,该方法可通过调控制备出平均粒径在几纳米至几百纳米的溶胶,进而形成孔径小且分布均匀的膜层。虽然国内外已有研究通过此方法进行 Fe_2O_3 膜层的制备,但 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶粒径的精确调控仍是一个难点^[14]。

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶常用铁盐水解法制备,但铁盐在水中反应迅速,尤其在碱性条件下极易生成不溶性的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀而非溶胶。因此,要制备稳定的铁氧化物溶胶,必须严格规避强碱性条件,转而通过加入酸来构造酸性环境进行缓慢水解。此外, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶粒子之间存在强烈的氢键和静电相互作用,容易发生团聚,难以获得单分散体系。特别是在高浓度或高温条件下更易絮凝。为此,需要引入强络合剂或稳定剂来延缓水解速率、调控粒子生长并维持胶体稳定性^[15]。

聚乙烯醇(PVA)作为一种水溶性高分子聚合物,其分子链较长,在体系中能占据一定的空间,有效防止颗粒发生聚集且显著增加溶液的黏度,具有良好的成膜性^[16-17]。Li 等^[18]以 PVA 为添加剂,采用溶胶-凝胶法在陶瓷膜表面制备了一种新型的二氧化钛薄膜。研究表明 PVA 能够有效改善溶胶黏度和提升其成膜性能,这主要归因于 PVA 的空间位阻效应及增稠作用^[19-20]。当 PVA 的添加量为 0.8% (质量分数) 时,所制备的膜层厚度均一旦完整无缺陷,平均膜厚约为 $0.55 \mu\text{m}$ 。同时,PVA 的添加还一定程度上起到了造孔剂的作用,提升膜层的孔隙率,使得所制备的陶瓷膜孔径分布均匀,纯水通量高达 $255 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

因此,本研究提出一种新型抗污染 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷复合膜的制备策略,即选择大孔 Al_2O_3 微滤膜为载体,通过 PVA 的添加来强化 Fe_2O_3 超滤膜层的制备。系统考察了 Fe_2O_3 膜层涂覆前后

的表面性质、过滤性能和抗污染能力。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

本研究所采用的支撑陶瓷膜为南京膜材料产业技术研究院提供的多层非对称 Al_2O_3 陶瓷膜。该膜通过干压成型制备,呈片式结构,直径 30 mm,厚度约 2.5 mm,平均孔径为 100 nm。其孔隙率较高(35%~40%),纯水渗透率可达 $6\ 200 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 左右,显示出较好的通量性能。聚乙烯醇(1788,醇解度 87.0%~89.0%)、三氯化铁六水合物(99%)均由上海麦克林有限公司提供;大豆油(精炼一级)由金龙鱼粮油食品股份有限公司提供;吐温 80(Tween 80,化学纯)购自国药集团化学试剂有限公司;去离子水(电导率 $\leq 10 \mu\text{S}/\text{cm}$)、葡聚糖标准溶液均由实验室自制。所有化学试剂均直接使用,无需纯化。

1.2 片式 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合膜制备

首先是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶涂膜液的制备:准确称量 3.4 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到 50 mL 去离子水中超声 5 min 使其充分溶解。然后,逐滴加入到已经预先沸腾的去离子水中油浴加热,反应持续进行 3 h 后降温至 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 。随后,取一定量的 8% (质量分数) PVA 溶液逐滴加入到上述溶液中,作为黏结剂^[21],并保持在温度下继续加热反应 20 min。最后,自然冷却至室温,得到溶胶。

采用经典的浸渍提拉法制备 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷复合膜。在浸渍涂覆之前,将溶胶在脱泡搅拌机中以 $2\ 000 \text{ r}/\text{min}$ 搅拌 3 min,再以 $2\ 200 \text{ r}/\text{min}$ 脱泡 5 min。随后,将平均孔径为 $0.1 \mu\text{m}$ 的陶瓷膜载体置于 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶涂膜液中浸渍 1 min。浸渍完成后,将陶瓷膜载体从涂膜液中取出,室温自然晾干 12 h,接着依次置于烘箱中 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h、 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h。最后,将涂覆后的陶瓷载体转移至马弗炉(WN-13,南京维能窑炉科技有限公司)中,于静态空气气氛下 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 烧成 2 h,其升温速率和降温速率均为 $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。将 Al_2O_3 陶瓷膜基底标记为原膜,而不同 PVA 添加量(质量分数 0%、0.25%、0.5%、1.0%)制备的样品分别标记为 P0、P0.25、P0.5、P1.0。上述制备流程如图 1 所示。

1.3 陶瓷膜表征

采用纳米粒度和 Zeta 电位分析仪(Nano-ZS90, Malvern, 英国)测试 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶粒径分

布。采用微型旋转黏度计 (DV2T, Brookfield, 美国) 测试溶胶黏度。热重 - 差热同步热分析仪 (TG-DSC, STA449F3, NETZSCH, 德国) 用来分析 Fe(OH)₃ 溶胶的热力学性质。场发射扫描电子显微镜 (FESEM, S-4800, Hitach, 日本) 用来表征陶瓷膜的微观形貌, 其加速电压是 3 kV, 电流是 10 mA。能量色散光谱仪 (EDS, Oxford Xplore50, 英国) 用于表征膜表面的元素分布情况。采用接触角仪

(OCA25, Dataphysics, 德国) 测试膜表面与水滴接触角。X 射线光电子能谱 (XPS, K - Alpha+, Thermo, 美国) 用于表征铁元素化学价态。电感耦合等离子体发射光谱 (ICP, Optima7000, PerkinElmer, 美国) 用于测试酸性和碱性溶液中目标离子的浓度。采用表面张力仪 (DCAT25, Dataphysics, 德国) 测试油滴与膜表面动态接触过程。

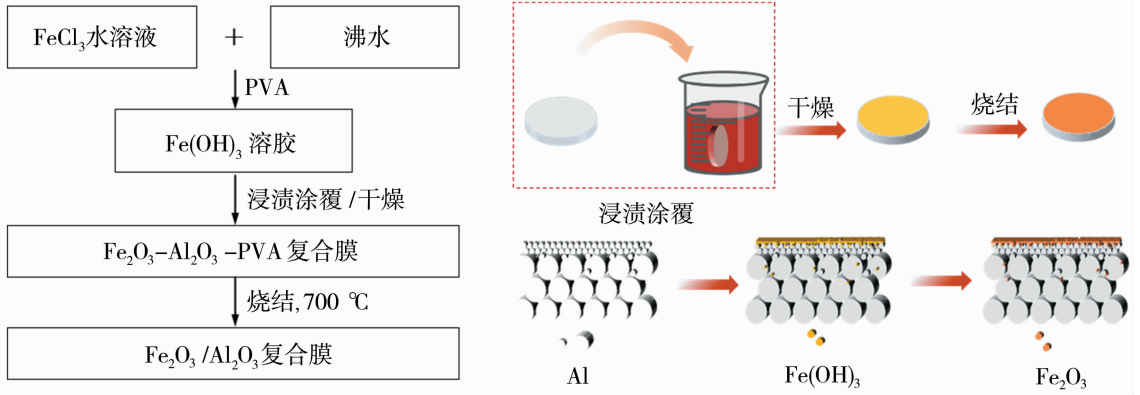


图 1 Fe₂O₃/Al₂O₃ 陶瓷复合膜的制备流程

Fig. 1 Preparation process of Fe₂O₃/Al₂O₃ ceramic composite membrane

采用实验室自制的错流过滤测试装置, 测定原膜和复合膜的渗透性能以及在油水体系中的分离性能。过滤纯水的操作条件为 25 °C、0.1 MPa、1 m/s, 过滤时间 1 h, 之后根据式(1)计算得到纯水渗透率:

$$P = \frac{V}{A \times \Delta p \times t} \quad (1)$$

式中: P 为渗透率, L/(m² · h · MPa); V 为渗透液的体积, L; Δp 为过滤压力, MPa; A 为膜的有效过滤面积, m²; t 为过滤时间, h。

配制葡聚糖标准溶液, 错流过滤操作条件为 25 °C、0.2 MPa、1 m/s, 过滤时间 1 h。通过凝胶渗透色谱 (GPC, 1515, Waters, 美国) 测试结果得到膜对葡聚糖分子的截留曲线。取葡聚糖分子截留率达到 90% 时对应的分子量为膜的截留分子量 (MWCO)。溶质的斯托克斯 (Stocks) 尺寸根据式(2)计算:

$$a = 0.066 \times M_w^{0.46} \quad (2)$$

式中: a 为溶质的 Stocks 直径, nm; M_w 为膜的截留分子量, Da。

1 000 mg/L 乳化液的制备是通过小试型高剪切分散乳化机 (FM300, FLUKO, 中国) 高速搅拌大豆油、乳化剂以及去离子水的混合物 15 min, 其中大豆油与乳化剂的质量比是 10 : 1。错流过滤操作

条件为 25 °C、0.1 MPa、1 m/s, 过滤时间 1 h。通过总有机碳分析仪 (Analytik Multi N/C 3100, Analytik Jena, 德国) 来测定原料侧及渗透侧中总的有机碳 (TOC) 含量。并根据式(3)计算得到截留率 R :

$$R = (1 - \frac{C_p}{C_f}) \times 100\% \quad (3)$$

式中: C_p 为渗透侧中有机物的总含量, mg/L; C_f 为原料侧中有机物的总含量, mg/L。

为了评价陶瓷膜在应用过程中的再生性能, 在每次分离实验进行 1 h 后使用去离子水对陶瓷膜进行反向冲洗 30 min。反向冲洗时陶瓷膜放置方向与分离实验时相反, 以至于较容易地去除沉积在膜表面上的有机物。通量恢复率 (FRR)、总污染率 (R_t)、不可逆污染率 (R_{ir}) 以及可逆污染率 (R_r) 根据以下方程计算:

$$FRR = \frac{J_2}{J_0} \times 100\% \quad (4)$$

$$R_t = \frac{J_0 - J_1}{J_0} \times 100\% \quad (5)$$

$$R_r = \frac{J_2 - J_1}{J_0} \times 100\% \quad (6)$$

$$R_{ir} = \frac{J_0 - J_2}{J_0} \times 100\% \quad (7)$$

式中： J_0 为陶瓷膜初始阶段纯水通量， $L/(m^2 \cdot h)$ ； J_1 为 1 h 分离实验后的纯水通量， $L/(m^2 \cdot h)$ ； J_2 为去离子水反冲 0.5 h 后的纯水通量， $L/(m^2 \cdot h)$ 。

2 结果讨论

2.1 PVA 添加量对 $Fe(OH)_3$ 溶胶性质的影响

首先考察不同 PVA 添加量对 $Fe(OH)_3$ 溶胶粒径和黏度的影响，结果如图 2 所示。随着溶胶中 PVA 含量占比的增加，溶胶粒子的水合粒径在逐步增大。未添加 PVA 时， $Fe(OH)_3$ 溶胶粒径分布在 70 nm 左右，小于基膜的平均孔径。添加 PVA 后，溶胶的表观粒径随着 PVA 添加量的增大而增大：当 PVA 添加量(质量分数)为 0.25% 和 0.5% 时，溶胶粒径主要分布在 90 nm 左右；而当添加量增至 1.0% (质量分数) 时，粒径显著增大至约 140 nm。这归因于 PVA 分子链的“架桥效应”增强，使其有更高的概率同时吸附到多个 $Fe(OH)_3$ 粒子上，从而显著促进了粒子的聚集与絮凝，使得游离分散的 $Fe(OH)_3$ 粒子减少，同时溶胶黏度提升至 $2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。

黏度的适度提升和粒子聚集状态的改变，有助于促进溶胶成膜性能的改善。特别地，当 PVA 添加量为 1.0% (质量分数) 时，溶胶平均粒径略大于基膜孔径，其比值约为 1.4。这表明溶胶粒子能够有效沉积在基膜表面，减少因内渗而产生的界面缺陷，有助于形成完整的膜层。

接着对 $Fe(OH)_3$ 干凝胶热处理过程中的物理化学变化进行分析，结果如图 3 所示。从 TG 曲线可以看出，未添加 PVA 的 $Fe(OH)_3$ 粉末在加热过程中质量损失为 20% 左右，且在 700 °C 以后质量不再改变。而 PVA 添加量为 1.0% (质量分数) 时，其质量损失为 75% 左右，这与按照化学计量数计算出的结果相一致，表明 PVA 已完全分解，且 $Fe(OH)_3$ 完全转变为 Fe_2O_3 。DSC 曲线显示，未添加 PVA 的样品在 300 °C 和 500 °C 附近存在两个放热峰，分别对应于 $Fe(OH)_3$ 受热分解转变为 Fe_3O_4 (或中间相) 及 Fe_2O_3 的过程。而当 PVA 添加量为 1.0% (质量分数) 时，500 °C 左右的放热效应明显增强，同时伴随着较快的质量损失，这是由于此时的温度达

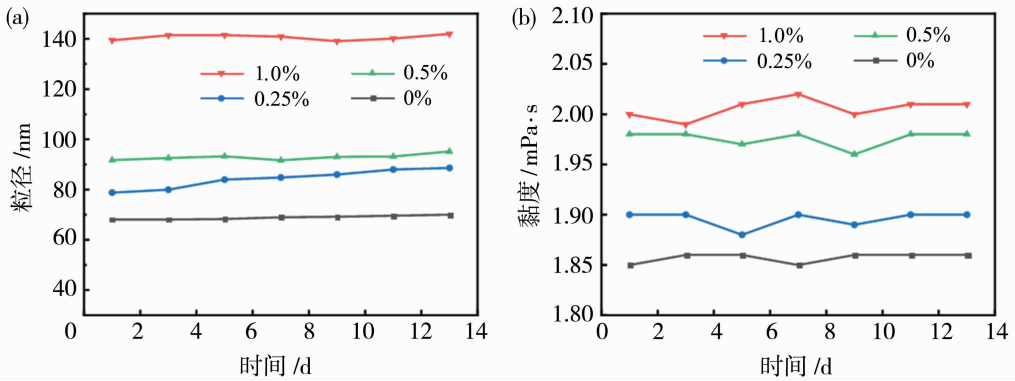


图 2 不同 PVA 添加量对 $Fe(OH)_3$ 溶胶粒径(a)和黏度(b)的影响

Fig. 2 Effect of different PVA addition levels on particle size (a) and viscosity (b) of $Fe(OH)_3$ sols

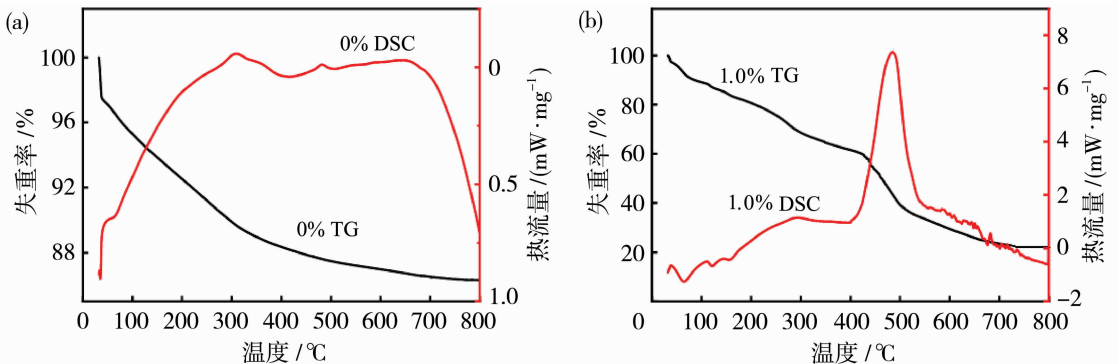


图 3 不同 PVA 添加量下 $Fe(OH)_3$ 溶胶的 TG-DSC 分析结果: 0% (a); 1.0% (b)

Fig. 3 TG-DSC analysis results of $Fe(OH)_3$ sols with different PVA addition levels: 0% (a) ; 1.0% (b)

到了 PVA 烧失放热效应的最大值^[22]。鉴于 700 °C 后样品的质量基本恒定,将煅烧温度设定为 700 °C 以有效去除膜层中的结合水和有机物。

2.2 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜表征

采用扫描电子显微镜对不同 PVA 添加量下膜表面的微观形貌进行表征,结果如图 4 所示。当 PVA 添加量为 0.25% (质量分数) 时[图 4(c)、4(d)],膜表面附着有少量 Fe_2O_3 颗粒,但未能形成连续膜层。这主要是由于较低的 PVA 添加量导致溶胶黏度和粒径不足, Fe_2O_3 颗粒仅能作为表面修饰物存在。当 PVA 添加量增至 0.5% (质量分数) 时[图 4(e)、4(f)],膜表面开始形成新的膜层结构,但其表面仍不平整。进一步将 PVA 添加量提高至 1.0% 时,形成了完整且均匀覆盖的 Fe_2O_3 膜层。从膜层的断面电镜照片[图 4(h)]中可见, Fe_2O_3 膜层与基膜之间结合紧密,膜厚均匀,其平均厚度约为

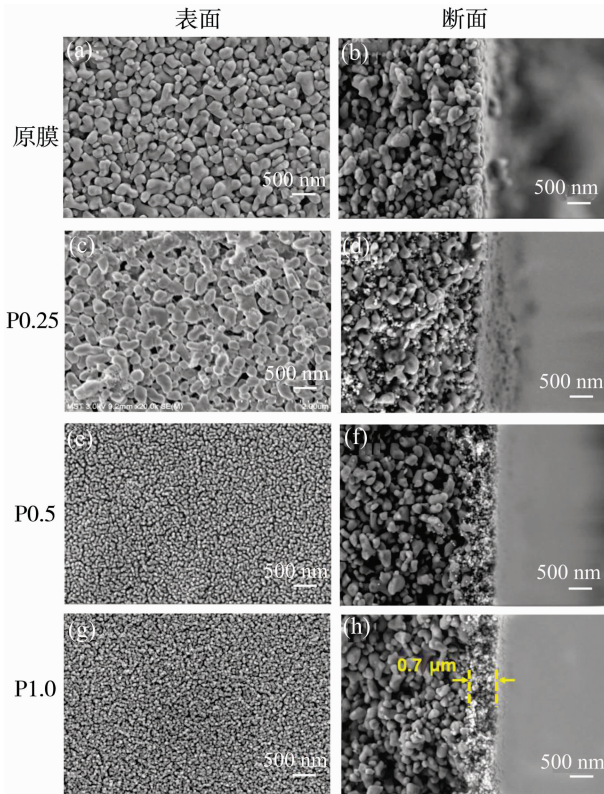


图 4 不同 PVA 添加量的陶瓷膜表面和断面 FESEM 图: 原膜[(a)、(b)];P0.25[(c)、(d)];P0.5[(e)、(f)]; P1.0[(g)、(h)]

Fig. 4 Surface and cross-section FESEM images of ceramic membranes with different PVA addition levels: original [(a),(b)];P0.25 [(c),(d)];P0.5 [(e),(f)]; P1.0 [(g),(h)]

0.7 μm 。同时使用 X 射线能谱仪对 P1.0 表面元素组成与分布进行分析,测试结果如图 5 所示。从 EDS 能谱图可以看出 Fe 元素成功附着于膜表面且分布均匀,无聚集现象发生。使用 EDS 能谱半定量分析元素含量,铁元素含量占比 26.31% (质量分数),铝元素含量占比 28.84% (质量分数)。电子束的穿透深度及 X 射线的激发范围大于 Fe_2O_3 膜层厚度,导致信号来源于复合膜层和部分 Al_2O_3 基底。

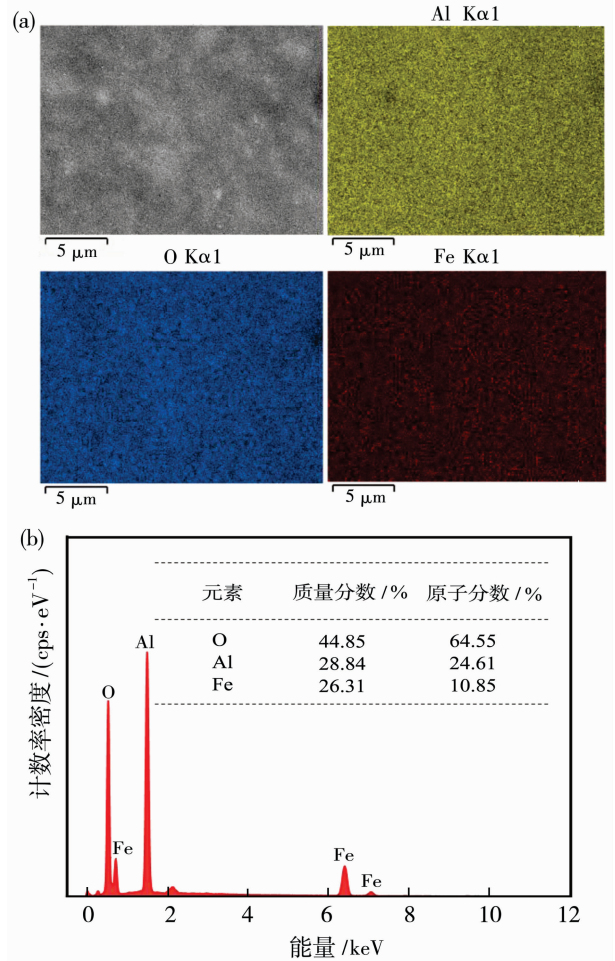


图 5 P1.0 膜表面的元素分析
Fig. 5 EDS elemental analysis of the P1.0 membrane surface

对不同 PVA 浓度下制备的膜材料的纯水渗透性能进行表征,结果如图 6(a)所示。P0.25 膜的渗透率较原膜略有降低,这主要是由于膜表面存在 Fe_2O_3 颗粒的聚集体,造成了部分膜孔堵塞,增大了传质阻力。P0.5 膜的渗透率进一步降低,这主要是由于形成了完整的 Fe_2O_3 膜层,进一步增加了膜层阻力。然而,进一步增大 PVA 添加量所获得的

P1.0膜,其纯水渗透率反而略有增大,这主要是由于PVA一定程度上起到了造孔剂的作用,增大了膜层的孔隙率。该特性增强了液滴在膜表面的毛细渗透作用,从而提升了渗透性能。这一结论在图6(b)的接触角变化曲线中得到了进一步支持。P1.0复合膜水滴初始接触角(20°)明显小于原膜(28°),且水滴被膜表面完全吸收所需要的时间(480 ms)也显著小于原膜(800 ms)。因此,相较于原膜,无论是从初始接触角还是膜表面完全被水润湿的速率来看,复合膜都展现出更强的亲水能力。综上分析,采用1.0%(质量分数)作为合适的PVA添加量,且获得的Fe₂O₃/Al₂O₃陶瓷复合膜的截留分子量约为450 kDa[图6(c)],根据式(2)可得对应的Stocks尺寸约为26 nm,达到了超滤精度。然而,得益于复合

膜优异的亲水性,其纯水渗透率甚至略高于孔径较大的基膜,达到了6 800 L/(m²·h·MPa)。

由于膜表面的化学性质主要取决于其构成材料,在排除孔隙结构等因素后,材料粉末的荷电行为可有效反映膜表面的变化趋势。为此,测试了Fe₂O₃粉末与Al₂O₃粉末在不同pH下的Zeta电位,其结果如图6(d)所示。Fe₂O₃粉末的等电点(pH_{pzc})在5.7附近,而Al₂O₃的等电点(pH_{pzc})为9。这一结果表明,在Al₂O₃基膜表面构筑的Fe₂O₃改性层,其表面等电点相较于原始Al₂O₃膜表面显著降低。由于油水体系具有较强的荷负电性,具有Fe₂O₃改性层的陶瓷膜表面有更强的净负电荷,增强膜表面与油滴之间的静电斥力,进而强化陶瓷膜的抗污染性能,减轻膜污染。

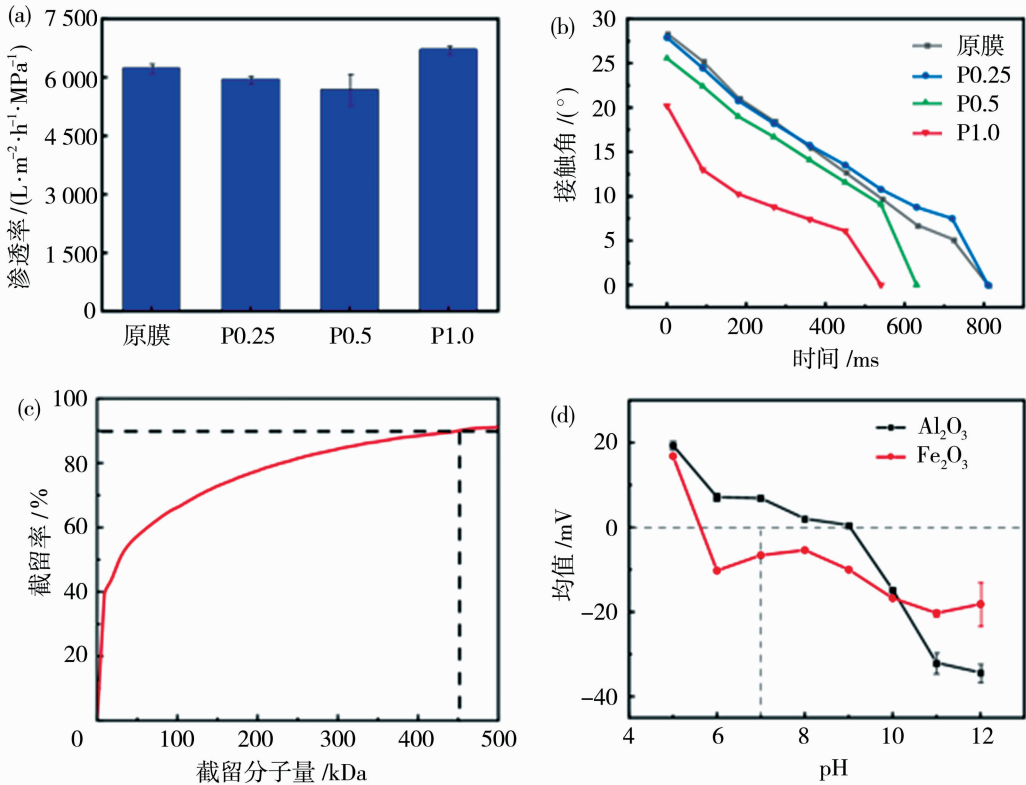


图 6 不同 PVA 添加量的陶瓷膜的纯水渗透性能对比(a);陶瓷膜表面水滴接触角随时间的变化(b); Fe₂O₃/Al₂O₃ 复合超滤膜葡聚糖分子截留曲线(c);Fe₂O₃ 与 Al₂O₃ 粉末的 Zeta 电位随 pH 值的变化(d)

Fig. 6 Comparison of pure water permeance of ceramic membranes with different PVA addition levels (a); variation of water contact angle on the surface of ceramic membranes with time (b); the dextran molecular retention curve of Fe₂O₃/Al₂O₃ composite ultrafiltration membrane (c); Zeta potential of Fe₂O₃ and Al₂O₃ powders versus pH (d)

使用 XPS 光电子能谱对 Al₂O₃ 原膜及 Fe₂O₃/Al₂O₃ 复合膜表面元素化学状态进行分析,其结果如图 7 所示。复合膜的全谱图[图 7(a)]中可见 Fe 元素相应的特征峰。而在图 7(b)的高分辨谱图中,

710.38 eV 和 723.98 eV 处的特征峰分别对应于 Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2} 轨道,同时在 718.28 eV 处还出现了卫星峰。这些结果均表明 Fe 元素以 Fe³⁺ 的化学态存在,其 XPS 谱图特征与 α-Fe₂O₃ 的标准谱一

致^[23-24]。

复合膜的稳定性对后续的应用过程有很大影响。为评估 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合膜在不同酸碱环境下的化学稳定性,将其置于不同 pH 的溶液中进行为期两周的探究,取上清液测试酸性和碱性溶液中目标离子的浓度,ICP 测试结果如图 8 所示。 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合膜在较强酸环境 (pH=1~3) 中

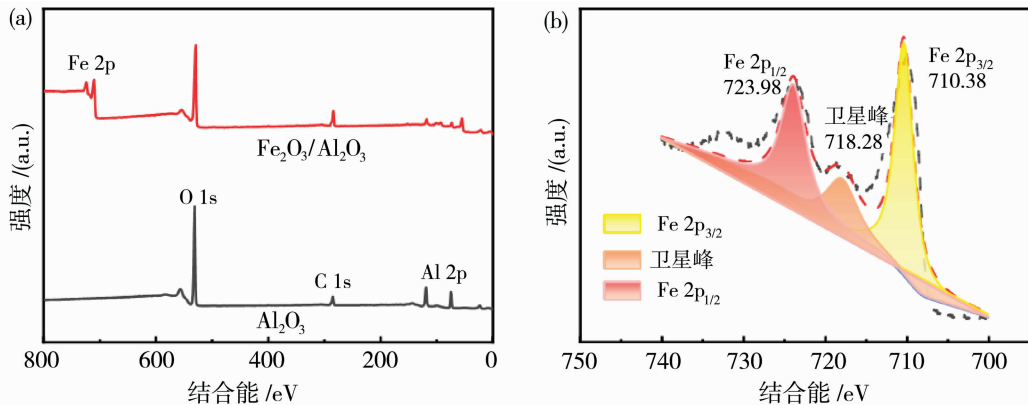


图 7 膜材料的 XPS 分析:不同膜的全谱图(a);Fe 2p 精细谱(b)

Fig. 7 XPS analysis of membrane materials: full spectrum of different membranes (a); high-resolution spectrum of Fe 2p (b)

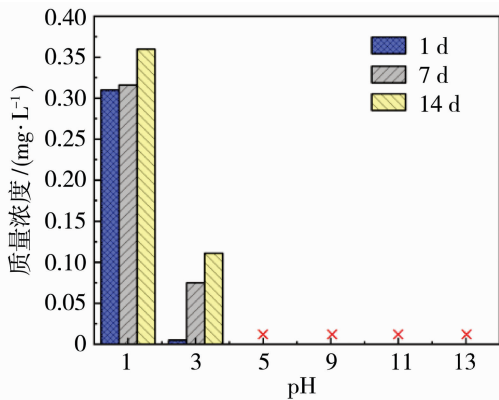


图 8 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合超滤膜

在不同 pH 条件下的耐酸碱腐蚀性能

Fig. 8 Acid and alkali corrosion resistance performance of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite ultrafiltration membrane under different pH conditions

2.3 复合膜的抗污染性能评价

为评价陶瓷膜在油水体系中的抗污染性能,在水相环境中,分别采用大豆油和乙酸乙酯作为不同黏度的油相代表,对原膜及复合膜开展了水下油接触角与黏附力测试,其结果如图 9 所示。复合膜的水下大豆油接触角从原膜的 155° 提升至 162° [图 9(a)]。接触角值的增大表明油滴更难与膜表面接触及润湿膜表面。类似地,复合膜的水下乙酸乙酯

存在一定程度的 Fe 元素溶出,且溶出量随着浸泡时间增加而上升,说明其在该条件下的稳定性有限;但在弱酸至碱性环境中 (pH=5~13) 未检出溶出的 Fe 元素,表现出较好的化学稳定性,这主要是由于所制备的 Fe_2O_3 具有良好的晶型,其有序晶体结构有效抑制了 Fe 元素在水合作用下的溶出。因此,该复合膜适合在弱酸至碱性条件下使用。

的接触角由原膜的 151° 提升至 163° ,展现出了更高的抗油液润湿特性[图 9(b)]。这是由于 Fe_2O_3 膜的强亲水表面通过氢键牢固吸附水分子,形成致密水化层,产生强大的排斥力,有效降低油滴的吸附倾向。此外在测试复合膜材料水下油接触角过程中发现,油滴难以从针头脱落并转移至复合膜表面,表明复合膜与油滴间的黏附力极低。为了量化分析膜材料与油滴之间黏附力的大小,使用表面张力仪对两种膜进行测试^[25],其测试流程为:先操作样品台使膜表面与油滴接触,接着最大限度挤压油滴,最后操作样品台使膜表面脱离油滴,并记录脱离过程中所需的最大拉脱力,即为膜/油界面的黏附力。为了保证结果的可靠性,测试过程中对原膜及复合膜使用相同的仪器参数,其结果如图 9 (c)所示。 Al_2O_3 基膜表面黏附了微量小油滴,而 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合膜表面则未见明显油滴黏附。定量结果显示, Al_2O_3 基膜与油滴间的最大黏附力为 0.159 mN,而 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合膜仅为 0.075 mN,黏附力显著下降了 53%。这主要是由于致密均匀的 Fe_2O_3 膜层降低了表面能,削弱了油滴与膜表面间的非特异性范德华力。上述结果表明 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷复合膜较 Al_2O_3 基膜具有更优异的抗油滴污染能力。

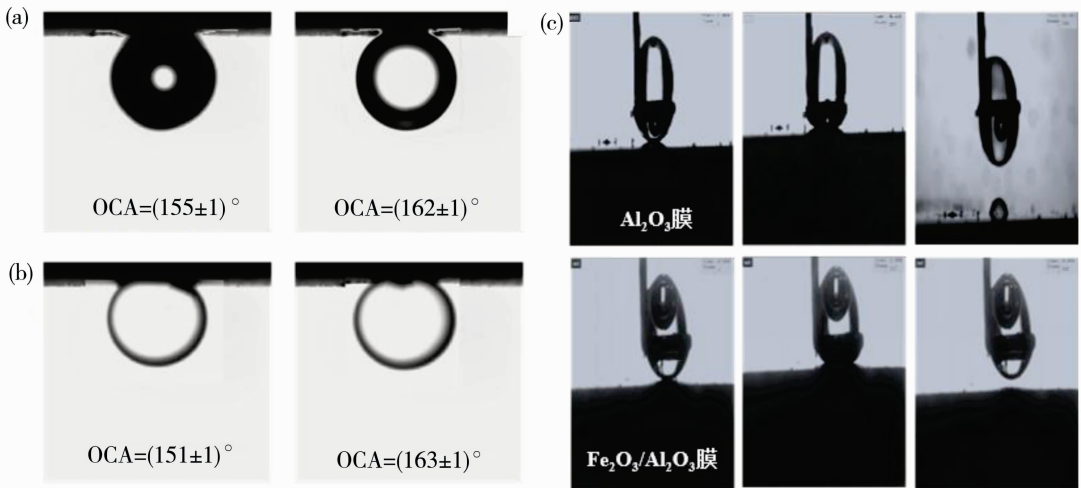


图 9 改性前后陶瓷膜在油水体系中的抗污染性能对比:大豆油中接触角的变化(a); 乙酸乙酯中接触角的变化(b);油滴在膜表面的黏附力变化(c)

Fig. 9 Comparison of anti-fouling performance of ceramic membranes in oil/water systems before and after modification: change of contact angle in soybean oil (a); change of contact angle in ethyl acetate (b); change of adhesion of oil droplets on the surface of the membrane (c)

2.4 复合膜的分离性能

在乳化油分离过程中,不同膜材料的通量变化趋势存在一定差异。通过对乳化油的粒度进行测量[图 10(a)],可以发现主要集中于 1 000 nm 附近,但整体分布范围较宽。因此,本研究选择相对较窄孔径的陶瓷膜,以确保对不同尺寸油滴的有效截留。以广泛应用的氧化锆(ZrO_2)膜材料作为参照,对比分析了不同膜材料在乳化油分离过程中的通量变化趋势,其结果如图 10(b)所示。陶瓷膜渗透通量衰减主要发生在前几分钟,随后趋于平稳。这主要是由于渗透作用和表面黏附作用导致的浓差极化及膜污染现象,在错流冲刷作用下达到了平衡。而其中 Fe_2O_3/Al_2O_3 复合膜的初始通量最高,稳定后的通量下降率约为 14%; ZrO_2 膜的初始通量较低,且稳定后通量下降率较大,为 30%;氧化铝通量下降约 42%。在此过程中,三种膜对浊度的去除率均接近 100%,表明乳化液中的油滴被有效去除。然而,它们对 TOC 的去除率略低于浊度去除率,分别约为 92%(Al_2O_3)、96%(ZrO_2)和 96%(Fe_2O_3/Al_2O_3)。这主要是由于油水乳化液中存在少量游离的乳化剂,其尺寸较小且较好地溶解于水中,未能在浊度测试中体现出来。这些游离的乳化剂未能被陶瓷膜完全截留,一部分转移至了渗透液中,导致 TOC 的去除率未能达到 100%。然而, Fe_2O_3/Al_2O_3 、 ZrO_2 膜材料较 Al_2O_3 基膜具有更小的孔径,对游离乳化剂

也具有更高的截留率,因而其对 TOC 的去除率也有所提升。

为分析膜污染情况,对以上三种不同陶瓷膜进行了纯水清洗实验,结果如图 10(c)所示。相较于 Al_2O_3 、 ZrO_2 膜材料具有较强的荷负电性,静电排斥作用阻碍了带负电油滴在膜表面及孔道内的吸附^[26]。 Fe_2O_3/Al_2O_3 复合膜和 ZrO_2 孔径相近,而其通量相较于 ZrO_2 提高了将近 42%,且通量恢复率也保持在了较高的水平,约为 70%。这是由于该复合膜具有更好的亲水性,其表面能形成水合层,减少了油滴与膜表面的直接接触机会^[27]。它还具有较低的表面粗糙度,光滑连续的表面结构避免了油滴在粗糙缺陷处的黏附,大大削弱了范德华力等作用。因此,所制备的复合膜具有良好的通量稳定性与抗污染性能。不同膜材料分离乳化液的原料液及渗透液照片如图 10(d)所示。可以清晰地看出原料液呈现乳白色,而渗透液清澈透明。同时采用光学显微镜分析了原料液和渗透液中油滴的状况,渗透液中几乎看不到任何油滴,与 TOC 测试结果一致。

3 总结

以平均孔径 100 nm 的片式 Al_2O_3 微滤膜作为陶瓷基底,借助 PVA 的空间位阻效应及增稠作用,同时对溶胶粒径与基底的匹配性进行调控。当 PVA 添加量为 1.0%(质量分数)时,可成功制备出

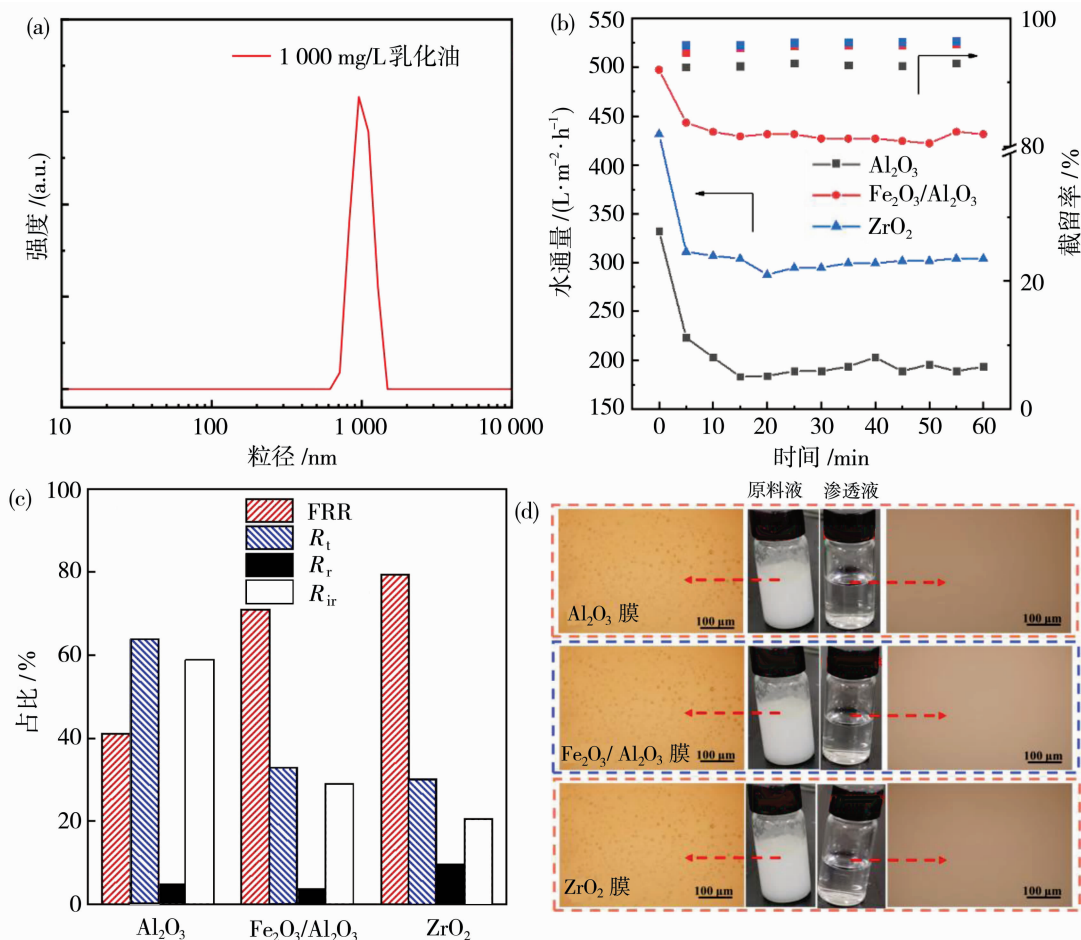


图 10 改性前后陶瓷膜处理 O/W 乳液的分离性能对比: 1 000 mg/L 乳化油的粒径分布变化(a); 通量和截留率随时间的变化(b); 通量恢复率和污染阻力对比(c); 乳液过滤前后的光学显微照片(d)

Fig. 10 Comparison of separation performance of O/W emulsion treated by ceramic membrane before and after modification: change in particle size distribution of 1 000 mg/L emulsified oil (a); changes of flux and rejection rate with time (b); comparison of flux recovery rate and fouling resistance (c); photomicrographs of the emulsion before and after filtration (d)

完整无缺陷的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷复合膜, 膜层厚度约为 $0.7 \mu\text{m}$, 截留分子量约为 450 kDa, 纯水渗透率高达 $6\,800 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 。接触角及表面张力测试结果显示, 该复合膜具有优异的亲水性能及抗污染性能。在油水分离性能测试中, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合膜对 1 000 mg/L 水包油乳化液中的液滴去除率接近 100%, 稳定通量可达 $430 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 与 ZrO_2 超滤膜相比, 本研究制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷复合膜表现出更高的稳定通量, 在油水体系中展现出良好的应用前景。然而, 考虑到该材料在强酸环境中存在稳定性问题, 该复合膜仅适合在弱酸性至碱性的环境中使用。

参考文献:

[1] Lin Y M, Song C, Rutledge G C. Functionalization of

electrospun membranes with polyelectrolytes for separation of oil-in-water emulsions [J]. *Adv Mater Interfaces*, 2019, 6(23): 1901285.

[2] Salhi B, Baig N, Abdulazeez I, *et al.* High flux polyaniline-coated ceramic membrane for effective separation of emulsified oil-in-water [J]. *Ceram Int*, 2022, 48(17): 25246-25253.

[3] Asif M B, Zhang Z. Ceramic membrane technology for water and wastewater treatment: A critical review of performance, full-scale applications, membrane fouling and prospects [J]. *Chem Eng J*, 2021, 418: 129481.

[4] 古其林, 李军佑, 仲兆祥, 等. 油水高效分离用碳化硅膜的研究进展 [J]. *膜科学与技术*, 2024, 44(6): 145-157.

[5] Chen M, Heijman S G J, Rietveld L C. State-of-the-art ceramic membranes for oily wastewater treatment;

- modification and application[J]. *Membranes*, 2021, 11 (11): 888.
- [6] Wang D, Huang L, Sun H, *et al.* Enhanced photogenic self-cleaning of superhydrophilic $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GO-TiO}_2$ ceramic membranes for efficient separation of oil-in-water emulsions[J]. *Chem Eng J*, 2024, 486: 150211.
- [7] Chen J, Ren J, Yang C, *et al.* Enhanced antifouling durability of zwitterionic polymer brush grafted ceramic membrane for sustainable oil/water separation applications[J]. *Sep Purif Technol*, 2025, 362(P3): 131963.
- [8] Lu D, Cheng W, Zhang T, *et al.* Hydrophilic Fe_2O_3 dynamic membrane mitigating fouling of support ceramic membrane in ultrafiltration of oil/water emulsion[J]. *Sep Purif Technol*, 2016, 165: 1-9.
- [9] Rezakazemi M, Dashti A, Riasat Harami H, *et al.* Fouling-resistant membranes for water reuse [J]. *Environ Chem Lett*, 2018, 16: 715-763.
- [10] Miller DJ, Dreyer DR, Bielawski C W, *et al.* Surface modification of water purification membranes [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(17): 4662-4711.
- [11] Poli A, Sfeir R, Santos A F, *et al.* Backwashable dynamic membrane made of anchored CNT on SiC microfiltration membranes applied to oil in water emulsion filtration[J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 278: 119566.
- [12] Paiman S H, Rahman M A, Uchikoshi T, *et al.* In situ growth of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ on $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ hollow fiber membrane for oily wastewater[J]. *Sep Purif Technol*, 2020, 236: 116250.
- [13] Barati N, Husein M M, Azaiez J. Modifying ceramic membranes with in situ grown iron oxide nanoparticles and their use for oily water treatment[J]. *J Membr Sci*, 2021, 617: 118641.
- [14] 严强, 陈奕山, 邱鸣慧, 等. 超声辅助的溶胶-凝胶法制备 ZrO_2 纳滤膜[J]. *膜科学与技术*, 2018, 38 (6): 90-96.
- [15] Rezaei M, Mirkazemi S M, Alamolhoda S. The role of PVA surfactant on magnetic properties of MnFe_2O_3 nanoparticles synthesized by sol-gel hydrothermal method[J]. *J Supercond Nov Magn*, 2021, 34(5): 1397-1408.
- [16] 马娟, 程从密, 刘琪, 等. 低成本多孔非对称陶瓷过滤膜的制备与性能研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2022, 41(10): 3634-3646.
- [17] Dai C, Sun W, Chen X, *et al.* Preparation of hydrophobic PTFE/ceramic membranes featuring a tight and uniform pore size distribution through the solid-state sintering of PTFE nanoparticles[J]. *Sep Purif Technol*, 2024, 339: 126668.
- [18] Li Y X, Li P, Wu Y Z, *et al.* Preparation and antifouling performance of thin inorganic ultrafiltration membrane via assisted sol-gel method with different composition of dual additives[J]. *Ceram Int*, 2021, 47 (2): 2180-2186.
- [19] Li A, Wang M, Sang H, *et al.* Enhancing anti-fouling performance of ceramic membranes through iron oxide modification for the separation of oil-containing fermentation broth[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(19): 35993-36003.
- [20] Wang Y, Chen Z, Zhu Y, *et al.* An ultrathin Al_2O_3 ceramic membrane prepared by organic-inorganic blending with solvent evaporation and high-temperature sintering for highly efficient oil/water separation [J]. *J Water Process Eng*, 2025, 70: 107116.
- [21] 戴永刚, 陆成龙, 张银凤, 等. 聚乙烯醇对溶胶-凝胶法氧化铝陶瓷膜制备的影响[J]. *中国陶瓷*, 2022, 58 (7): 53-59.
- [22] Mikhaylov V I. Optical and thermal properties of sol-gel $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Fe}(\text{OH})_3\text{-PVA}$ composite films[J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2019, 92: 282-292.
- [23] Yan C, Cheng Z, Wei J, *et al.* Efficient degradation of antibiotics by photo-Fenton reactive ceramic membrane with high flux by a facile spraying method under visible LED light[J]. *J Clean Prod*, 2022, 366: 132849.
- [24] Zou X, Gu S, Lu X, *et al.* Electroreduction of iron (III) oxide pellets to iron in alkaline media: a typical shrinking-core reaction process [J]. *Metall Mater Trans B*, 2015, 46(3): 1262-1274.
- [25] 王勇利, 陈亚飞, 王方建. 纳米 Fe_2O_3 改性聚丙烯纤维膜的制备及油水分离性能研究[J]. *当代化工研究*, 2023(13): 171-173.
- [26] Wang X, Sun K, Zhang G, *et al.* Robust zirconia ceramic membrane with exceptional performance for purifying nano-emulsion oily wastewater [J]. *Water Res*, 2022, 208: 117859.
- [27] Luan W, Nie C, Chen X, *et al.* Effective construction of anti-fouling zwitterion-functionalized ceramic membranes for separation of oil-in-water emulsion based on PDA/PEI *co*-deposition[J]. *J Environ Chem Eng*, 2022, 10(5): 108396.

Preparation of anti-fouling and high-flux $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ceramic composite ultrafiltration membranes with the aiding of polyvinyl alcohol

WEI Jingru^{1,2}, CHEN Guowei¹, CHEN Xianfu¹, KE Wei¹,
QIU Minghui¹, CAI Daniu³, CHEN Jie³, FAN Yiqun¹

(1. State Key Laboratory of Chemical Engineering for Materials, School of Chemical Engineering and Technology, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China; 2. Qingyuan Innovation Laboratory, Quanzhou 362801, China; 3. Quanzhou Normal University, Quanzhou 362000, China)

Abstract: Ceramic membranes have attracted much attention in the treatment of oily wastewater due to their advantages such as narrow pore size distribution and high hydrophilicity. To develop anti-fouling and high-flux ceramic membranes, Fe_2O_3 with high hydrophilicity was used as the membrane layer material in this study. By combining the steric hindrance effect of polyvinyl alcohol (PVA), an intact and defect-free Fe_2O_3 membrane layer was prepared on a macroporous Al_2O_3 support. The effects of PVA addition level on the sol and membrane layer were systematically investigated. The results showed that an intact $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ceramic composite ultrafiltration membrane was obtained when the PVA addition level was 1.0% (mass fraction), with a molecular weight cut-off of about 450 kDa, a corresponding Stock size of about 26 nm, and a high pure water permeance of 6 800 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa}$). The test results of contact angle and surface tension showed that the composite membrane had excellent anti-fouling performance and hydrophilic properties. In the filtration and separation of 1 000 mg/L oil-in-water emulsion, the removal rate of oil droplets by the composite membrane was close to 100%, and the flux was stable at about 430 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$), which was almost twice of the flux of Al_2O_3 microfiltration membrane. After simple rinsing with pure water, the flux of the composite membrane could be restored to about 70%, indicating its excellent cleanability and anti-fouling performance. The $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ceramic composite membrane prepared in this study shows potential in oily wastewater treatment, and is expected to provide technical reference for industrial application.

Key words: iron oxide; ceramic composite membrane; polyvinyl alcohol; anti-fouling; oil-water separation

(上接第 47 页)

properties of PVDF/PEI membranes were investigated. It was found that the membrane of alkyl contained quaternary ammonium behaved better hydrophilicity and antibacterial performance, but the antifouling property was worse due to the strong absorption of protein. The PVDF/PEI membrane containing quaternary ammonium and zwitteric ion, the excellent hydrophilic, antifouling and antibacterial properties were realized simultaneously. Basing above results, it could be primarily concluded that in situ quaternization and zwitterionization of PEI in casting solution provide an ideal and applicable choice for preparation of antifouling and antibacterial blend UF membranes.

Key words: poly(vinylidene fluoride); poly(ethylene imine); ultrafiltration membrane; in-situ reaction; antifouling; antibacterial