

浸渍提拉法制备 TiO_2 / 不锈钢中空纤维复合膜及其应用

高佳明¹, 马晓华^{1*}, 汤初阳¹, 许振良¹, 庄黎伟^{1,2}, 魏永明¹,
杨虎¹, 李金荣¹, 宋振¹, 郑鹤立¹

(1. 西陇科学股份有限公司, 汕头 515000;
2. 化学工程国家重点实验室, 华东理工大学 膜科学与工程研发中心, 上海 200237)

摘要: 大孔无机膜基底的表面改性,一般采用溶胶-凝胶法以求表面均匀性.但该法合成工艺复杂,控制因素较多,限制了其在工业领域的应用.利用悬浮液体系改性不锈钢中空纤维膜,采用浸渍提拉法在不锈钢膜表面涂覆25 nm的 TiO_2 粒子,通过500 °C的高温烧结制备了 TiO_2 /不锈钢中空纤维复合膜.研究了聚乙烯醇(PVA)和 TiO_2 浓度对不锈钢中空纤维膜的形貌,孔径,纯水通量和抗污染性能的影响.结果表明,所制备的 TiO_2 功能层具有超亲水和水下超疏油性,对BSA的截留率达到90%,油水乳液分离率超过99%,并且具有良好的分离性能和抗污染性能.

关键词: 不锈钢复合膜; 二氧化钛; 浸渍提拉法; 油水分离

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2020)03-0055-10

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2020.03.008

不锈钢膜作为陶瓷膜的一种重要补充,以其独特的热稳定性、机械强度以及可焊接密封性越来越受到研究人员的重视^[1-4]. 不锈钢中空纤维膜作为支撑层而言,其表面粗糙,孔径大,容易造成缺陷,导致其顶层分离性能无法满足要求. 因此对不锈钢基膜的表面改性就显得尤为重要. 多孔无机膜的涂膜工艺是复合膜制备过程中的关键因素,浸渍提拉法作为一种非常普遍的表面制备技术,已广泛应用于无机膜的制备过程中. 氧化铝^[5-6]、二氧化硅^[7-8]、氧化锆^[9-10]和二氧化钛^[11-12]等材料已被广泛用于在无机膜表面制备无机功能层^[13-17]. 其中,二氧化钛因其较高的热稳定性、化学稳定性、催化性和光催化行为^[11,17]等独特特性而受到广泛关注. Guo等^[18]

在自制的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 支撑体上制备了 $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ 陶瓷纳滤膜. 系统研究了 $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ 溶胶的制备过程,对复合膜的孔径、水通量和截留率等方面进行了表征,制备的 $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ 陶瓷膜在400 °C和500 °C下具有非晶态相,热稳定性高. Fu等^[19]通过引入中空介孔微球夹层制备了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中空纤维复合纳滤膜,并将其应用于典型离子或聚乙二醇溶液的分离. 采用自组装微球(SAMS)混合物和勃姆石溶胶,通过浸涂法在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基体上连续形成中间层和顶层. 其中,由PSA微球和勃姆石胶粒组成的SAMS可以阻止勃姆石溶胶渗透到载体的内孔中. 然后,对复合膜进行煅烧,去除有机组分,并在600 °C下将氢氧化铝分解2 h. 结果表明, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

收稿日期: 2019-11-26; 修改稿收到日期: 2020-03-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(21406060)

第一作者简介: 高佳明(1994-),男,陕西西安人,硕士研究生,研究方向为不锈钢金属膜的制备与应用研究等. *通讯作者, E-mail: xiaohuama@ecust.edu.cn

引用本文: 高佳明,马晓华,汤初阳,等. 浸渍提拉法制备 TiO_2 /不锈钢中空纤维复合膜及其应用[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(3): 55-64.

Citation: Gao J M, Ma X H, Tang C Y, et al. Preparation and application of TiO_2 /stainless steel hollow fiber composite membrane by dip-coating method [J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2020, 40(3): 55-64.

复合纳滤膜具有 $264 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 的纯水渗透性, 对多价阳离子的截留率高, 单价阳离子的截留率低。Chen 等^[20]采用 TiO_2 掺杂溶胶-凝胶法在管状氧化铝载体上制备了介孔 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜。与不添加二氧化钛的纯 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜相比, 该膜的分离性能和渗透性能同时得到提高。加入 TiO_2 可以提高 Al_2O_3 膜的分离性能。当 TiO_2 加入量为 10%, 热处理温度为 1 050 °C 时, 得到良好的介孔 Al_2O_3 膜, 平均孔径约为 9.8 nm, 纯水通量约为 $2\ 330 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 。

早期研究采用真空辅助法将大尺寸的 TiO_2 粒子装填到不锈钢表面孔内, 达到减小孔径, 平整表面的作用^[21]。本文在之前研究的基础上, 采用浸渍提拉法将 25 nm 的 TiO_2 粒子涂覆在不锈钢膜支撑体表面, 之后在 500 °C 的最优温度下烧结, 得到形貌可控的 TiO_2 /不锈钢中空纤维膜 ($\text{TiO}_2/\text{SS-HFM}$)。与真空辅助法不同, 无机层的固定除了 PVA 的固定之外^[22], 还有少量悬浮液的渗入, 也正因为少量 TiO_2 粒子的渗透, 使得改性层与支撑体之间结合的更加牢固。

1 实验部分

1.1 材料

9 μm 粒径的不锈钢粉 (SSP), 浙江海宁飞达冶金粉末有限公司; 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP k90), 巴斯夫有限公司; 聚丙烯晴 (PAN)、N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc)、聚乙烯醇 (PVA, $M_n=1\ 750$) 和十二烷基磺酸钠, 国药集团化学试剂有限公司; 二氧化钛 (TiO_2 , 25 nm, 金红石型), 上海巷田纳米材料有限公司; 牛血清蛋白 (BSA, $M_n=68\ 000$), 广州赛国生物科技有限公司; 泵油, 上海伟德真空设备有限公司; 去离子水, 实验室自制。

1.2 不锈钢中空纤维膜的制备

不锈钢基膜的制备, 参考文献[13], 具体操作步骤如下: 将一定量的 PVP-K90 和 PAN 溶解于 DMAc 中, 在三口烧瓶中 60 °C 加热搅拌, 直至聚合物完全溶解于溶剂中, 呈淡黄色。在一定的时间内, 将不锈钢粉末分批次加入到三口烧瓶中, 高速搅拌一定时间, 直至铸膜液体分散均匀, 静置待用。将静置一段时间的铸膜液倒入纺丝装置中, 真空脱气 30 min 后, 打开氮气瓶压力为 0.1 MPa, 打开计量泵通入芯液去离子水, 纤维经氮气挤压后通过纺丝

头, 经过 2 cm 的空气间隔后, 进入去离子水中, 使纤维内外完全凝胶化, 得到不锈钢纤维前驱体。纺丝装置如图 1 所示。

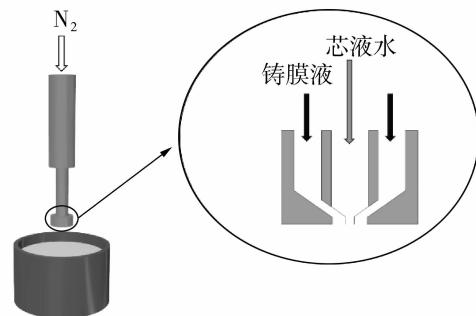


图 1 纺丝装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of spinning device

纺丝得到的不锈钢纤维前驱体在烘箱中 60 °C 烘干一晚上再放入气氛炉中烧结, 从室温开始以 1 °C/min 的速率升至 100、250 和 350 °C, 这 3 个阶段皆保温 1 h, 使得不锈钢膜中的聚合物热分解烧尽, 这一过程是在惰性气体氛围内完成。然后以 5 °C/min 的速率升至 1 100 °C, 并保温 2 h, 这一段是在真空环境下烧结的, 高温使得聚合物完全烧尽, 并让不锈钢粒子黏结成膜。烧结过后的膜通过多次碱洗和水洗, 60 °C 烘干后待用。

1.3 浸渍提拉法涂膜改性

称取一定量的 TiO_2 粒子分散在去离子水中, 持续超声 1 h。同时在去离子水中溶解一定量的 PVA, 95 °C 加热溶解 2 h。将分散均匀的 TiO_2 悬浮液缓慢加入到 PVA 溶液中, 搅拌一段时间, 得到均匀分散的涂覆液。涂覆液组成见表 1, 其中 SPTX-Y, X 表示 TiO_2 粒子的质量分数, Y 表示 PVA 的质量分数。将配制的涂覆液脱泡处理后, 倒入 100 mL 试管中。将不锈钢基膜两端用生料带密封, 防止涂覆液进入内壁。采用浸渍提拉法将不锈钢基膜浸渍在 TiO_2 悬浮液中 30 s, 以适当的速率提拉出来, 在室温下晾干 24 h。将晾干的膜放入马弗炉中, 500 °C 高温烧结^[21]。自然冷却后, 去离子水冲洗, 晾干待用。

1.4 不锈钢中空纤维膜性能表征

场发射扫描电镜 (SEM): 使用日本公司的 JSM-6380LV 场发射扫描电镜观察不锈钢膜表面和断面结构, 分析膜的表面特征。

泡压法测孔径: 采用泡压法^[23] 测量不锈钢中空纤维膜的孔径分布。首先将不锈钢中空纤维膜浸泡在去离子水中一晚上, 使其充分浸润。然后调节孔径

表1 涂覆液中各组分的组成

Table 1 The compositions of the coating solutions with different TiO₂ and PVA contents

膜编号	TiO ₂ /%	PVA/%	H ₂ O/%
SPT3-3	3	3	94
SPT3-5	3	5	92
SPT3-7	3	7	90
SPT6-3	6	3	91
SPT6-5	6	5	89
SPT6-7	6	7	87
SPT9-3	9	3	88
SPT9-5	9	5	86
SPT9-7	9	7	84

注:均为质量分数.

分析仪的参数,利用分段升压的方式,测定不锈钢中空纤维膜的孔径分布.

纯水通量测试:使用实验室自制的去离子水,调节测试压力为 0.1 MPa, 测试时间为 15、30 和 45 min, 取三者的平均值作为该膜的纯水通量.

牛血清蛋白(BSA) 截留率测试: 测试方法同纯水通量测试, BSA 溶液浓度为 300 mg/L, 之后用紫外-可见光分光光度计(Model UV-1800, 日本 Shimadzu 公司) 测量截留前后 BSA 的浓度, BSA 最大吸收波长为 280 nm.

傅里叶变换红外光谱(FTIR) 测试: 使用美国 PerkinElmer 公司生产的 Spectrum100 对 PVA 和 PVA/TiO₂ 溶液进行红外光谱分析, 表征涂覆液中可能存在的化学键.

油水乳液分离测试: 使用泵油制备了水包油乳液, 在 1 000 mL 去离子水中加入 4 g 的泵油和 0.2 g 的十二烷基磺酸钠, 将混合物高速搅拌一晚上, 形成稳定的水包油乳液. 分离测试过程中, 首先在 0.05 MPa 下测得纯水通量 J_0 (稳压 30 min), 在同样的压力下, 分离油水乳液, 稳定 30 min 后, 每 10 min 测量通量 J_1 , 之后用去离子水清洗膜 30 min, 在 0.05 MPa 下, 获得稳定 30 min 的纯水恢复通量值 J_2 .

膜的抗污染性能一般采用通量恢复率(FRR) 来表征^[24], 计算公式为:

$$FRR = \frac{J_2}{J_0} \times 100\% \quad (1)$$

用紫外-可见光吸光度计测定波长为 290 nm 的泵油的浓度. 则截留率 R 可表示为:

$$R = \frac{C_F - C_P}{C_F} \times 100\% \quad (2)$$

式中: C_F 为进料液的浓度, C_P 为渗透液的浓度.

2 结果与讨论

2.1 复合膜的微观形貌

根据功能层的微观形貌, 不同的 TiO₂ 含量其连续性、均匀性以及烧结情况表现出比较大的差异. 当 TiO₂ 质量分数为 3% 时, 即 SPT3-Y 系列膜, 以 SPT3-3 的表面和断面形貌为例进行说明, 如图 2 所示. 首先看表面形貌, 大量凹凸不平不锈钢基膜表面裸露在外面, 凹陷处有明显的 TiO₂ 粒子分布在表面孔周围, 表面无明显的烧结开裂现象. 通过断面照片可以清楚地看到, TiO₂ 粒子发生了严重的渗透, 不锈钢基膜的孔道中分布了大量的 TiO₂ 粒子, 堵塞了基膜的孔道结构. 3%PVA 的涂覆液通过浸渍提拉法, 在不锈钢中空纤维基膜表面形成了厚度为 1.5 μm 的不连续且不均匀的 TiO₂ 涂层.

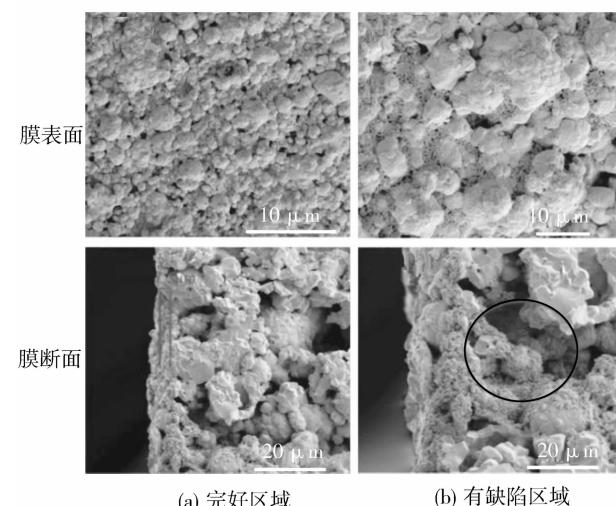


图 2 SPT3-3 膜的表面和断面形貌

Fig. 2 Surface and section morphology of SPT3-3 membrane

当 TiO₂ 质量分数为 6% 时, 即 SPT6-Y 系列膜, SPT6-Y 系列膜的表面和断面结构如图 3 所示. 首先对比 SPT3-3 和 SPT6-3, TiO₂ 含量的上升, 功能层的形貌发生了质的变化, 表面变得均匀且连续, 只有少部分大的不锈钢凸起裸露在外面, TiO₂ 粒子均匀分布, 形成了一层连续涂层. 断面结构显示, 不锈钢基膜孔道内 TiO₂ 粒子的渗透现象得到了显著的抑制, 无机层的厚度刚好填满表面大孔, 形成厚度约为 5 μm 的 TiO₂ 分离层.

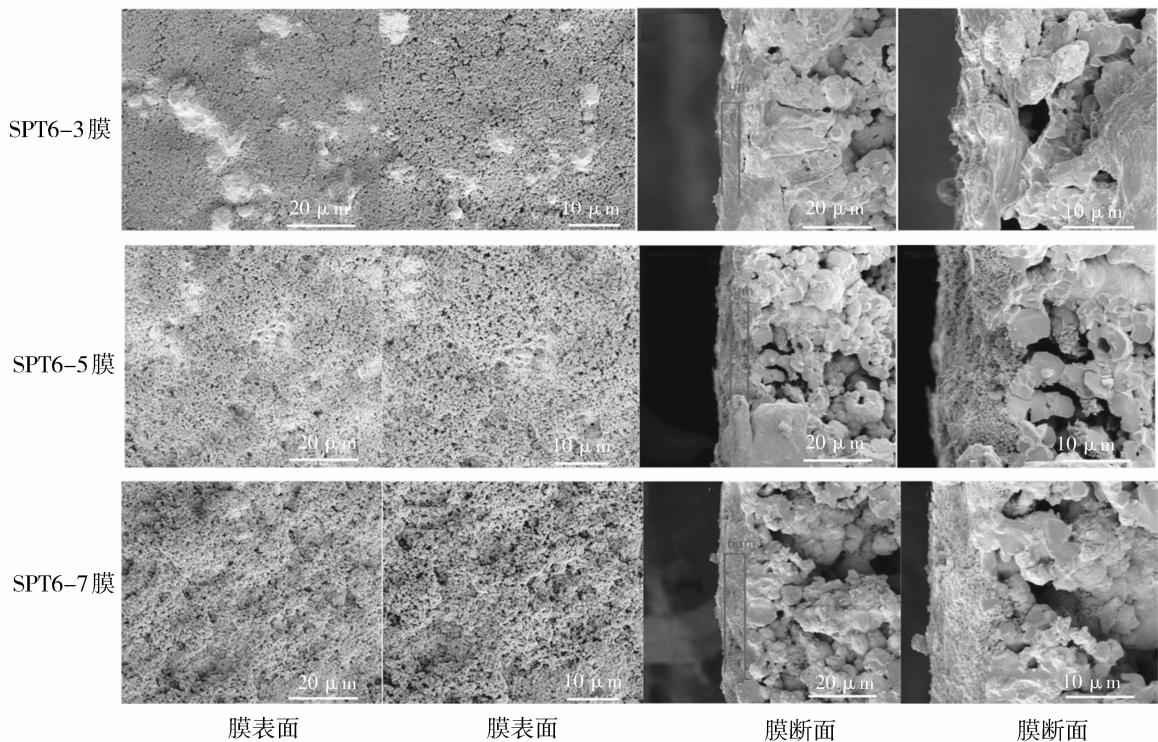


图 3 SPT6-3, SPT6-5 和 SPT6-7 膜的 SEM 图

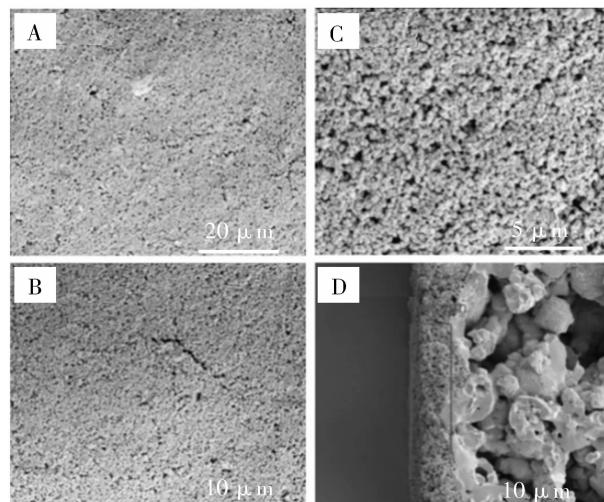
Fig. 3 SEM images of SPT6-3, SPT6-5 and SPT6-7 membrane

当 TiO_2 含量固定, 比较 PVA 含量对功能层对形貌的影响。随着 PVA 含量的上升, 表面功能层越来越厚, 逐渐完全覆盖住不锈钢基膜, 当 PVA 质量分数为 7% 时, 表面已经看不到不锈钢支撑体, 断面结构可以清楚看到, 功能层的厚度有小幅的增加, 不锈钢膜孔道内的 TiO_2 粒子也越来越少, 有效地抑制了涂覆层渗透现象。但是, 当膜的厚度超过不锈钢支撑体的表面凸起之后, TiO_2 粒子之间的烧结变得越来越松散, 表面也变得越来越不平整, 出现 TiO_2 粒子的烧结收缩和坍塌现象, 直接表现为不锈钢膜表面的 TiO_2 层出现“浮粉”现象, 经过多次去离子水冲洗之后, 有所改善。

当 TiO_2 质量分数为 9% 时, 即 SPT9-Y 系列, 以 SPT9-3 的表面和断面形貌图为为例进行说明, 如图 4 所示。高浓度的 TiO_2 使得功能层表面致密且平整, 表面放大后观察, TiO_2 之间烧结均匀, 孔道收缩均匀, 具有良好的分离潜力。但是部分表面区域出现少量的龟裂现象, 这是因为, 升温程序在 250 °C 之后, 是以 5 °C/min 的速率升温, 高浓度的涂覆液此时只剩下 TiO_2 的聚集体, 过快的升温速率使得热量来不及传递而发生龟裂。断面结构显示, TiO_2 层致密均匀, 渗透现象抑制的更加明显, 孔道内鲜有

TiO_2 粒子的聚集体。

涂覆液中, TiO_2 和 PVA 的含量对功能层形貌的影响机理不同。这涉及到 TiO_2 和 PVA 之间的相互作用, 聚合物体系的抗流挂性以及涂膜工艺等方面。总而言之, 通过改变涂覆液配方能够在不锈钢基膜表面制备形貌可控的无机功能层。



A、B、C 为表面形貌, 放大倍数依次增大; D 为断面形貌

图 4 SPT9-3 膜的表面和断面形貌

Fig. 4 Surface and section morphology of SPT9-3 membrane

2.2 红外图谱分析

纯 PVA 和 PVA/TiO₂ 体系的 FTIR 光谱如图 5 所示。纯 PVA 的红外光谱中,3 251 cm⁻¹ 处的峰代表 PVA 体系的 O—H 伸缩振动和氢键,2 941 和 2 905 cm⁻¹ 代表 C—H 的拉伸运动,1 413 cm⁻¹ 表示 CH—CH₂ 弯曲振动,1 236 和 1 085 cm⁻¹ 表示 C—O 的伸缩振动,915 和 836 cm⁻¹ 处的峰可能与 C—C 拉伸有关,比较意外的是,在 1 654 和 1 560 cm⁻¹ 处出现了 C=C 的伸缩振动峰,这可能是高温溶解 PVA 时,PVA 大分子上的—OH 和相邻碳上的一 H 结合脱水,形成双键。由图 5 PVA/TiO₂ 体系的红外光谱图可以明显看到 O—H 的特征峰出现了偏移,同时其强度降低,这是因为 TiO₂ 的加入,使得 TiO₂ 表面的羟基和 PVA 中的羟基形成氢键,从而影响了 O—H 的振动频率。对比 PVA 与 PVA/TiO₂ 的红外谱图,可以明显看到,1 654,1 560 以及 1 236 cm⁻¹ 处的峰在 PVA/TiO₂ 体系中消失,同时 PVA/TiO₂ 体系中出现了新的峰 1 419 cm⁻¹,这是因为 TiO₂ 中的 Ti—OH 除了和 PVA 中的—OH 形成氢键外,二氧化钛纳米粒子表面的 Ti—OH 还有可能和聚乙烯醇分子的—OH 之间发生了脱水缩合反应,生成了新的化学键 C—O—Ti 键^[25]。

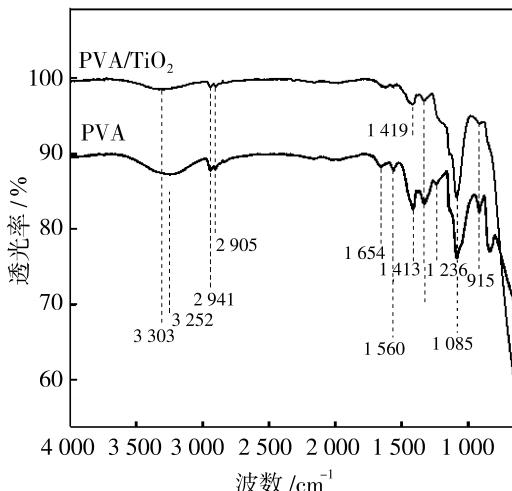


图 5 PVA 和 PVA/TiO₂ 体系的红外图谱

Fig. 5 ATR-FTIR spectras of PVA and PVA/TiO₂

PVA/TiO₂ 体系中氢键和 C—O—Ti 键的存在,使得 TiO₂ 纳米粒子周围均匀包裹着 PVA 分子,形成了均匀分散的三维网络结构,如图 6 所示。红外谱图证明了 TiO₂ 纳米颗粒与聚合物基体之间具有良好的相容性/相互作用。

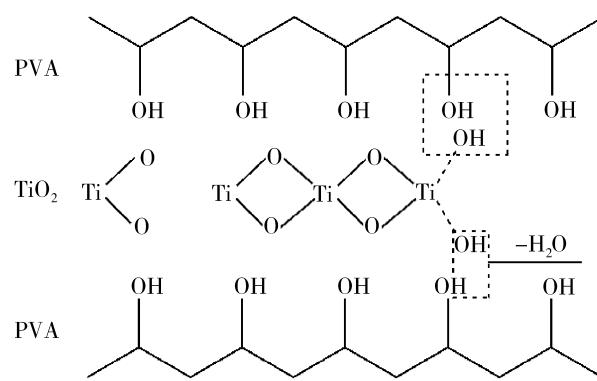


图 6 PVA 和 TiO₂ 纳米粒子之间可能的相互作用^[26]

Fig. 6 The possible interaction between PVA and TiO₂ nanoparticles

2.3 不锈钢复合膜的孔径分析

当 PVA 一定时,讨论了二氧化钛含量对孔径的影响。SPTX-3 系列膜的孔径变化如图 7 所示。随着 TiO₂ 含量的升高,复合膜的孔径逐渐下降,这是因为 TiO₂ 含量越高,表面功能层越致密,孔径也随之下降,这一点可以从电镜图中明显看到,SPT3-3 膜表面 TiO₂ 分散的比较松散,渗透现象严重,表面功能层坍塌的比较严重,导致孔径很大。SPT6-3 表面功能层已经逐渐平整连续,到 SPT9-3 已经可以看到十分致密的 TiO₂ 功能层。

TiO₂ 层的致密性也可以通过孔径分布图表现出来。随着 TiO₂ 含量的升高,孔径分布越来越窄,最可几孔径也越来越小,说明 TiO₂ 功能层越来越致密,很多小孔也烧结收缩,使得孔径分布变窄。

当 TiO₂ 含量一定时,讨论了 PVA 含量对孔径的影响。SPT6-Y 系列膜的孔径变化如图 8 所示。随着 PVA 含量的上升,复合膜的孔径先下降再逐渐趋于平稳。一般而言,聚合物浓度越高,其厚度越厚,导致膜越致密,孔径也就越小。而在本文的体系中,PVA 只是起到黏结剂锚定的作用,在高温烧结之后,表面只剩下二氧化钛功能层,PVA 也是通过影响二氧化钛的表面分布,从而间接影响复合膜的孔径。SPT6-3 到 SPT6-5 实现了表面二氧化钛功能层连续性的过渡,所以,复合膜的孔径出现了较大幅度的下降。比较 SPT6-5 和 SPT6-7 膜,其表面分布已经连续,但是 PVA 含量越高,二氧化钛之间的连接越弱,表面二氧化钛层越松散,高温烧结过程中越容易出现坍塌现象。SPT6-7 的电镜图中可以明显看到局部缺陷,从而导致孔径变大,孔径分布不均匀,出现两个比较明显的峰值。

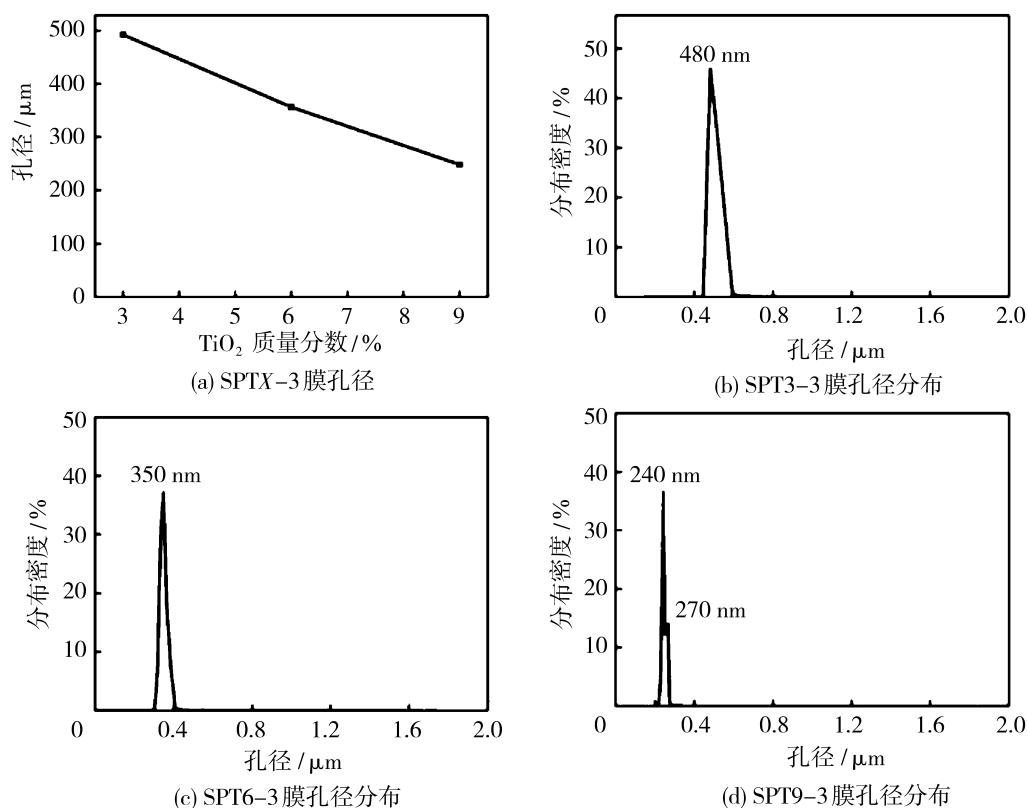


图 7 SPTX-3 系列膜的孔径变化

Fig. 7 Pore size change of SPTX-3 membrane

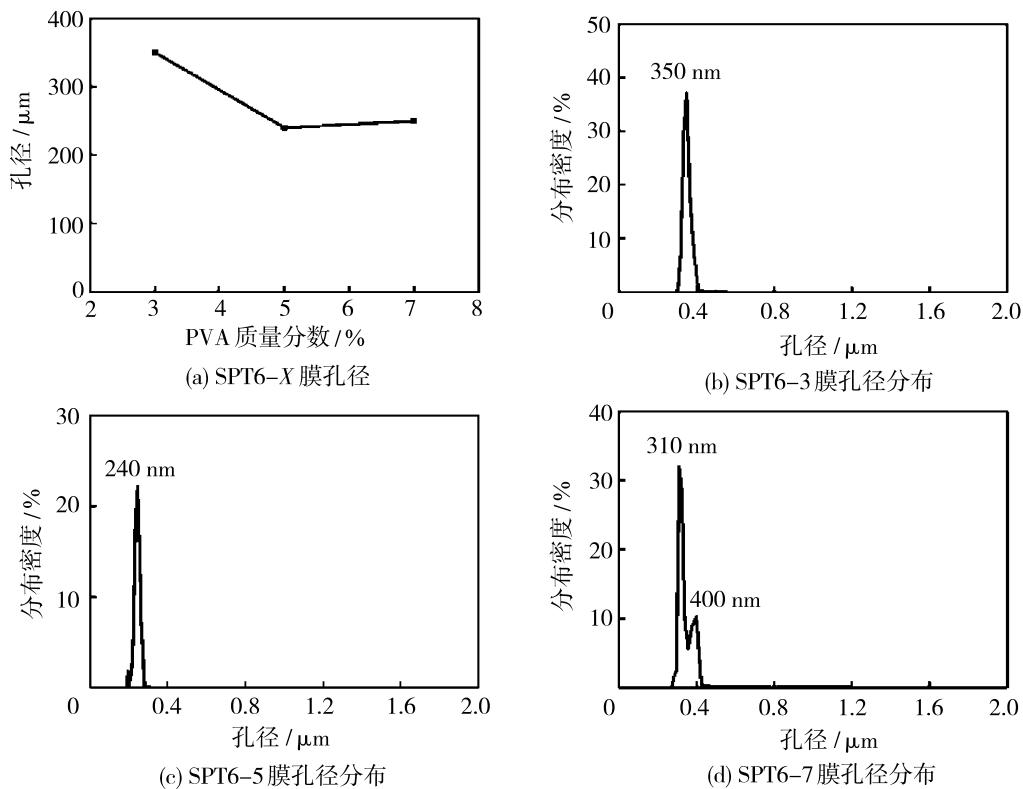


图 8 SPT6-Y 系列膜的孔径变化

Fig. 8 Pore size change of SPT6-Y membrane

2.4 纯水通量和 BSA 截留测试

因为 SPT3-Y 系列膜出现比较严重的渗透现象, SPT6-7 出现塌陷现象以及 SPT9-5 和 SPT9-7 烧结之后出现皮层干裂, 所以, 本文选择 SPT6-3, SPT6-5 和 SPT9-3 考察其纯水通量和 BSA 截留性能。纯水通量是复合膜渗透性能的直观表示, BSA 测试可以用来评价分离膜的分离性能。

SPT6-3, SPT6-5 和 SPT9-3 的纯水通量和 BSA 截留率, 如图 9 所示。比较 SPT6-3 和 SPT6-5 膜, 因为后者的表面形貌更加连续, 已经几乎完全覆盖不锈钢支撑体, 相对于前者而言, 水通量阻力加大, 因而有所下降。SPT9-7 膜的表面功能层约为 10 μm, 厚度是 SPT6-5 的两倍, 而且因为单个 PVA 分子对应的二氧化钛量急剧增加, 使得表面功能层十分致密, 从而导致纯水通量下降很大。BSA 作为一种蛋白质, 其分子大小只有几纳米, TiO₂/不锈钢中空纤维复合膜对于 BSA 的截留主要归因于 TiO₂ 功能层的吸附^[24], 所以可以用来进行 BSA 的截留。本文制备的复合膜其孔径筛分作用对 BSA 的截留基本没有影响, 由于吸附特性, 理论上, 表面二氧化钛的负载量越多, 其截留效果越好。SPT6-5 相对于 SPT6-3 因为 PVA 含量的上升, 二氧化钛负载量有所增加, 导致 BSA 的截留轻微上升, 直到 SPT9-3, 二氧化钛含量显著上升, BSA 的截留也出现了比较明显的增加趋势。总的来说, 所制备的 TiO₂/不锈钢中空纤维复合膜对 BSA 的截留率维持在 90% 左右, 具有较大的应用价值。

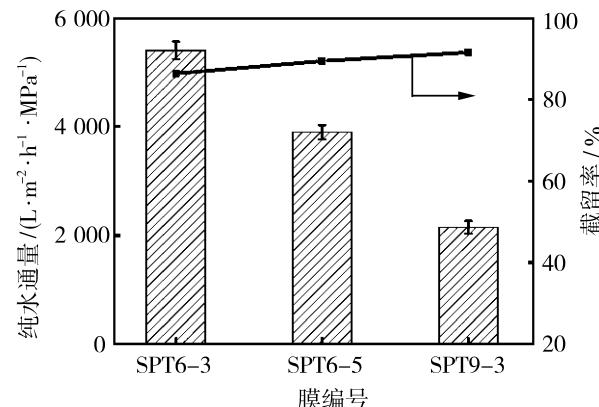


图 9 SPT6-3, SPT6-5 和 SPT9-3 膜的纯水通量和 BSA 截留率

Fig. 9 The flux and BSA rejection of SPT6-3, SPT6-5 and SPT9-3 membrane

2.5 油水分离和接触角测试

在油水乳液分离过程中, 除了孔径的筛分作用外, 膜的亲水性是影响油水乳液分离的一个重要因素。超亲水的膜表面能够有效提高膜的抗污染能力, 保证膜长久有效的运行。复合膜的水接触角测试过程如图 10 所示。水滴刚接触膜表面时, 在膜表面的停留时间很短, 第一秒的接触角只有 12°, 之后迅速减小到 0°。水滴完全消失。水接触角数据证明 TiO₂/SS-HFM 具有超亲水的特性, 为证明其在油水分离中的耐污染性质, 测试了复合膜的水下油接触角, 如图 11 所示。水下油接触角的测试是一个有趣的过程, 油滴在测试过程中经历了 4 个过程: 接触, 挤压, 上升, 脱离。挤压油滴时针头发生偏斜, 然而油滴都

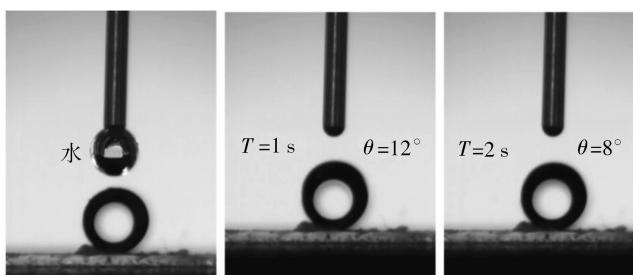
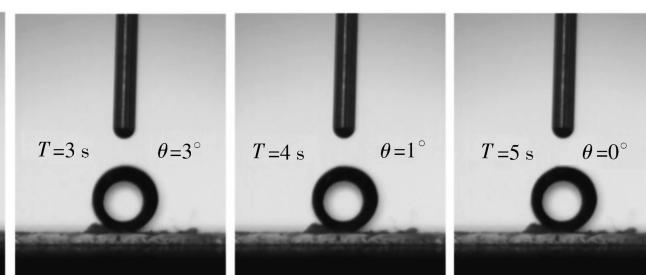


图 10 复合膜的水接触角测试过程

Fig. 10 Photographs of water contact angle measurement process of composite membrane

没有被复合膜吸附, 这说明不锈钢复合膜在水下具有超疏油特性。总而言之, 不锈钢支撑体表面的二氧化钛分离层具有超亲水和水下超疏油特性, 在油水分离领域具有很大的应用潜力。

如图 12(a)所示, 复合膜在油水乳液分离实验中通量和截留率随时间的变化。测试循环分为 4 个



阶段: 纯水通量测试, 油水乳液分离测试, 纯水清洗(图中未显示), 清洗后的纯水通量测试。操作压力维持在 0.05 MPa, 压力过大导致乳液破乳, 压力过小会降低渗透通量。可以看到, 油水乳液分离过程的通量普遍低于水通量, 且清洗之后的水通量较初始值有所下降, 但两个循环之后, 复合膜的水通量值均

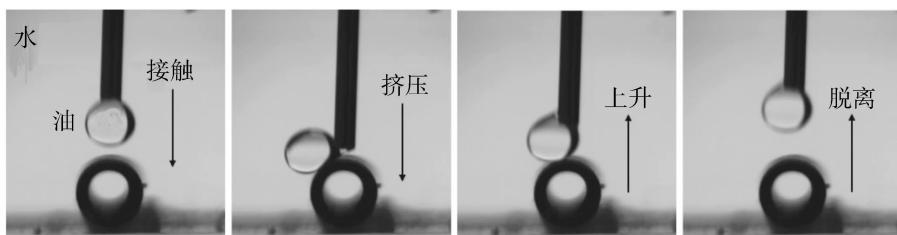


图 11 复合膜的水下油接触角测试过程

Fig. 11 Photographs of underwater oil contact angle measurement process of composite membrane

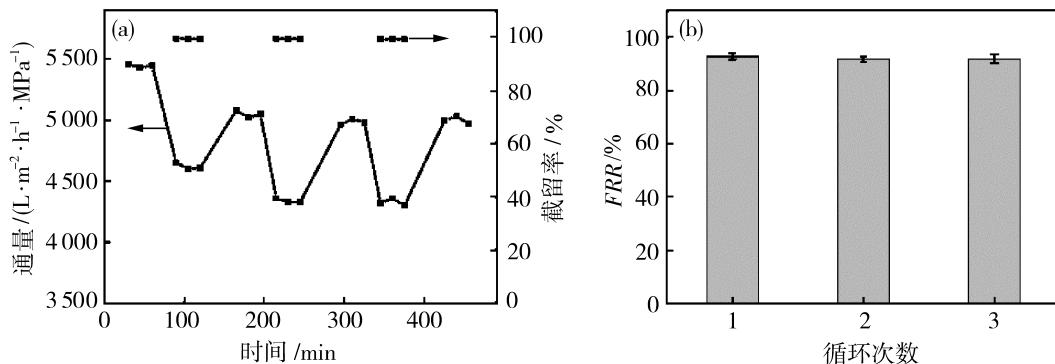


图 12 SPT6-3 膜在油水乳液分离中通量和截留率的变化(a)以及不同循环的 FRR 变化(b)

Fig. 12 Time-dependent flux and rejection of SPT6-3 (a) and the change of FRR for different cycles in oil-water separation process (b)

保持在一个固定的水平。复合膜对油水乳液的分离效果都超过 99%，但是两者在操作过程中的通量值和耐污染性能有所不同。SPT-500 的纯水通量和分离通量都低于 SPT6-3，这是因为 SPT6-3 的孔径(350 nm)要大于 SPT-500(320 nm)。此外，真空辅助法在操作过程中极易将小尺寸的纳米粒子吸入孔道，减小支撑体的孔道体积和复合膜的孔隙率，导致了 SPT-500 在通量上不如浸渍提拉法制备的 SPT6-3。FRR 是油水乳液分离过程中，膜抗污染性能的直观表示，测试过程中不同循环的 FRR 变化，如图 12 所示。SPT6-3 的通量恢复率始终维持在 90% 左右，这说明超亲水和水下超疏油的 TiO₂ 层赋予了不锈钢复合膜优异的抗污染性能，在油水乳液分离领域有很大的应用潜力。

3 结论

通过浸渍提拉法在不锈钢膜支撑体上制备了二氧化钛分离层，考察了不同组成浓度对不锈钢复合膜形貌和孔径的影响，通过纯水通量测试、BSA 截留和油水乳液分离测试，表征了复合膜的分离性能和抗污染性能。

1) 讨论了 PVA 和 TiO₂ 的浓度对复合膜形貌

的影响。SPT3-Y 系列膜均出现严重的涂覆液渗透现象，SPT6-Y 系列膜能够在支撑体表面形成连续的 TiO₂ 层，SPT9-Y 系列膜表面的功能层致密且连续，但是 SPT9-5 膜和 SPT9-7 膜高温烧结后出现严重的龟裂现象。

2) 随着 TiO₂ 含量的升高，膜表面功能层越来越致密，膜的最可几孔径变小，分布变窄。对于 PVA 而言，需要保持一个合适的 PVA/TiO₂ 比例，能够使二氧化钛和 PVA 之间的相容性更好，使得表面 TiO₂ 功能层更加致密。

3) SPT6-3 膜纯水通量 5 400 L/(m² · h · MPa)，BSA 截留率 88%；SPT6-5 膜纯水通量 3 900 L/(m² · h · MPa)，BSA 截留率 89%；SPT9-3 膜纯水通量 2 100 L/(m² · h · MPa)，BSA 截留率 91.5%。其中纯水通量主要取决于复合膜的孔径和分离层厚度，BSA 的截留主要归因于 TiO₂ 粒子的吸附特性。

4) TiO₂/SS-HFM 水接触角只有 18°，具有良好的亲水性；复合膜对水下油滴没有吸附性，根本无法让油滴在表面附着，具有良好的水下疏油性。因此，TiO₂/SS-HFM 具有优异的超亲水和水下超疏油特性。

5) SPT6-3 膜具有优异的超亲水和水下超疏油特性,赋予了复合膜优良的抗污染性能,待稳定之后,SPT6-3 膜的油水乳液通量维持在 4 300 L/(m²·h·MPa),通量恢复率为 90%左右,截留率超过 99%。

参考文献:

- [1] Kayvani A F, Mckay G, Buekenhoudt A, et al. Inorganic membranes: Preparation and application for water treatment and desalination[J]. Materials, 2018, 11(1): 74.
- [2] Wang J W, Li N X, Li Z R, et al. Preparation and gas separation properties of Zeolitic imidazolate frameworks-8 (ZIF-8) membranes supported on silicon nitride ceramic hollow fibers[J]. Ceram Int, 2016, 42(7): 8949–8954.
- [3] Wang M, Huang M L, Cao Y, et al. Fabrication, characterization and separation properties of three-channel stainless steel hollow fiber membrane[J]. J Membr Sci, 2016, 515: 144–153.
- [4] Wang M, Zhong Q F, Xu Z L, et al. Modification of porous stainless steel hollow fibers by adding TiO₂, ZrO₂ and SiO₂ nano-particles [J]. J Porous Mater, 2016, 23(3): 773–782.
- [5] Jones C D, Fidalgo M, Wiesner M R, et al. Alumina ultrafiltration membranes derived from carboxylate-alumoxane nanoparticles[J]. J Membr Sci, 2001, 193(2): 175–184.
- [6] Defriend K A, Wiesner M R, Barron A R. Alumina and aluminate ultrafiltration membranes derived from alumina nanoparticles[J]. J Membr Sci, 2003, 224(1): 11–28.
- [7] Nishiyama N, Dong H P, Koide A, et al. A mesoporous silica (MCM-48) membrane: preparation and characterization[J]. J Membr Sci, 2001, 182(1): 235–244.
- [8] Hao S, Lin T, Ning S, et al. Research on cracking of SiO₂ nanofilms prepared by the sol-gel method[J]. Mater Sci Semicond Process, 2019, 91: 181–187.
- [9] Wu J C S, Cheng L C. An improved synthesis of ultrafiltration zirconia membranes via the sol-gel route using alkoxide precursor[J]. J Membr Sci, 2000, 167(2): 253–261.
- [10] Van Gestel T, Hauler F, Bram M, et al. Synthesis and characterization of hydrogen-selective sol-gel SiO₂ membranes supported on ceramic and stainless steel supports[J]. Sep Purif Technol, 2014, 121: 20–29.
- [11] Wu L Q, Huang P, Xu N, et al. Effects of sol properties and calcination on the performance of titania tubular membranes[J]. J Membr Sci, 2000, 173(2): 263–273.
- [12] Gunatilake U B, Bandara J. Efficient removal of oil from oil contaminated water by superhydrophilic and underwater superoleophobic nano/micro structured TiO₂ nanofibers coated mesh[J]. Chemosphere, 2017, 171: 134–141.
- [13] Tang W, Peng Z, Li L, et al. Porous stainless steel supported magnetite crystalline membranes for hexavalent chromium removal from aqueous solutions[J]. J Membr Sci, 2012, 392(s392/393): 150–156.
- [14] Li Z, Qiu N, Yang G. A sol-gel-derived α -Al₂O₃ crystal interlayer modified 316L porous stainless steel to support TiO₂, SiO₂, and TiO₂-SiO₂ hybrid membranes[J]. J Mater Sci, 2011, 46(9): 3127–3135.
- [15] Lu D, Cheng W, Zhang T, et al. Hydrophilic Fe₂O₃ dynamic membrane mitigating fouling of support ceramic membrane in ultrafiltration of oil/water emulsion [J]. Sep Purif Technol, 2016, 165: 1–9.
- [16] Liu R, Raman A K Y, Shaik I, et al. Inorganic microfiltration membranes incorporated with hydrophilic silica nanoparticles for oil-in-water emulsion separation [J]. J Water Process Eng, 2018, 26: 124–130.
- [17] Lee K, Lee N H, Shin S H, et al. Hydrothermal synthesis and photocatalytic characterizations of transition metals doped nano TiO₂ sols[J]. Mater Sci Eng B (Solid-State Mater Adv Technol), 2006, 129(1/3): 109–115.
- [18] Guo H, Zhao S, Wu X, et al. Fabrication and characterization of TiO₂/ZrO₂ ceramic membranes for nanofiltration[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2018, 260: 125–131.
- [19] Fu W, Zhang X, Mao Y, et al. A novel γ -Al₂O₃ nanofiltration membrane via introducing hollow microspheres into interlayers for improving water permeability[J]. Ceram Inter, 2018, 44(13): 15824–15832.
- [20] Chen X, Zou D, Lin Y, et al. Enhanced performance arising from low-temperature preparation of α -alumina membranes via titania doping assisted sol-gel method [J]. J Membr Sci, 2018, 559: 19–27.
- [21] 高佳明 王 明, 马晓华, 等. 烧结温度对 TiO₂/不锈钢中空纤维复合膜结构和性能的影响[J]. 化工学报, 2018, 69(11): 4879–4886.
- [22] Ping L, Feng W, Gao X, et al. Immobilization of TiO₂ nanoparticles in polymeric substrates by chemical

- bonding for multi—cycle photodegradation of organic pollutants[J]. J Hazard Mater, 2012, 227/228(227): 185—194.
- [23] Baker R W. Membrane technology and applications [M]//Edition., Wiley, 2012: 72—89.
- [24] Wang M, Cao Y, Xu Z L, et al. Facile fabrication and application of superhydrophilic stainless steel hollow fiber microfiltration membranes[J]. Acs Sustainable Chem Eng, 2017, 5(11): 10283—10289.
- [25] Chen X. Preparation and property of TiO₂ nanoparticle dispersed polyvinyl alcohol composite materials[J]. J Mater Sci Lett, 2002, 21(21): 1637—1639.
- [26] Hdidar M, Chouikhi S, Fattoum A, et al. Influence of TiO₂ rutile doping on the thermal and dielectric properties of nanocomposite films based PVA[J]. J Alloys Compd, 2018, 750: 375—383.

Preparation and application of TiO₂/stainless steel hollow fiber composite membrane by dip-coating method

*GAO Jiaming¹, MA Xiaohua¹, TANG Chuyang¹, XU Zhenliang¹,
ZHUANG Liwei^{1,2}, WEI Yongming¹, YANG Hu¹, LI Jinrong¹,
SONG Zhen¹, ZHENG Heli¹*

(1. Xilong Science Co., Ltd, Shantou 200237, China; 2. State Key Laboratory of Chemical Engineering, Membrane Science and Engineering R&D Lab, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The surface modification of the microporous inorganic membrane substrate is usually carried out by sol—gel method. However, the sol-gel synthesis process is complex and controlled by many factors, which limits its application in industry. In this study, the suspension system was used to modify stainless steel hollow fiber membranes. Titanium dioxide particles of 25 nm were coated on the surface of stainless steel membranes by dip-coating method. The composite membranes of TiO₂/stainless steel hollow fiber were prepared by high temperature sintering at 500 °C. The effects of polyvinyl alcohol and TiO₂ concentration on the morphology, pore size, pure water flux and anti-pollution properties of stainless steel hollow fiber membranes were studied. The results showed that the TiO₂ functional layer was super-hydrophilic and underwater super-hydrophobic. The rejection of BSA was 90%, and the rejection of oil-water emulsion was over 99%, which had good separation and antifouling properties.

Key words: stainless steel composite membrane; TiO₂; dip-coating; oil-water separation

南工大研制出新型纳米蛛网仿生膜口罩

南京工业大学化工学院膜科学技术研究所开发出一种新型过滤材料——纳米蛛网仿生膜，并应用到高性能膜法口罩生产中。这种纳米蛛网仿生膜材料因其孔隙率高、孔径小、过滤阻力低、过滤精度高的特点，无需加静电，通过筛分作用截留污染物，有效拦截各种固体气溶胶、飞沫和病毒，无需担心遇液体过滤效率降低的问题，所以可以重复使用。

据介绍，传统熔喷材料本身孔径较大，需要采用添加静电的方式提高过滤效率，而静电受环境中温度湿度等影响，在短时间内就会失效，因而过滤效率急速降低，所以市场上用传统熔喷布生产的医用口罩只能一次性使用。

南京工业大学化工学院膜科学技术研究所仲兆祥教授团队在已有科技成果基础上，研发出高性能空气净化膜材料。该材料具有由纳米纤维构成的三维类蜘蛛网结构，形成的微孔尺寸可控制在0.1~0.5 μm范围内，能有效过滤99%以上的非油性颗粒，有效拦截各种固体气溶胶、飞沫和病毒，同时具有良好的透气性，不会产生呼吸不适感。

(《膜科学与技术》编辑部 供稿)