

# HNTs/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PDA-PVDF 复合膜的制备及其油水分离性能

毛修龙<sup>1\*</sup>, 周嘉华<sup>2</sup>, 陈桂娥<sup>2</sup>

(1. 上海乐镁钠瑞科技有限公司, 上海 201599;  
2. 上海应用技术大学化学与环境工程学院, 上海 201418)

**摘要:**以聚偏氟乙烯(PVDF)为基膜,高岭土纳米管(HNTs)与氧化铁(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)复合纳米颗粒(HNTs/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)为改性材料,通过多巴胺的原位氧化聚合,辅助共沉积策略,构建超亲水/水下超疏油 HNTs/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PDA-PVDF 复合膜用于分离油水混合物。采用 SEM、FT-IR、XPS、EDS 和接触角测量仪等对复合膜进行表征。考察了复合膜的渗透性、分离性能以及抗污染性。结果表明,通过涂覆改性颗粒,获得的复合膜在空气中表现出超亲水性(接触角为 0°)。随着 HNTs/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒涂覆量的增加,复合膜的渗透通量和截油率均先增大后减小,涂覆量为 20 mg 的复合膜 M3 亲水性及分离性能最佳,其动态水接触角能够在 2 s 达到 0°,纯水通量为 9 945.4 L/(m<sup>2</sup>·h),油水乳液通量达 3 996.2 L/(m<sup>2</sup>·h),对油水混合物的分离效率和截油率可达 95%以上。考察了复合膜的抗污性能,截油后用纯水清洗,通量恢复率均在 90%以上,其中膜 M3 的通量恢复率最高可达 97.6%。最后,探究了复合膜的水油分离机理。

**关键词:**HNTs/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合纳米颗粒;聚偏氟乙烯膜;超亲水;油水分离;抗污染  
**中图分类号:**X52      **文献标志码:**A      **文章编号:**0253-4320(2026)01-0214-08  
**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.01.035

## Preparation of HNTs/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PDA-PVDF membrane for oil-water separation

MAO Xiu-long<sup>1\*</sup>, ZHOU Jia-hua<sup>2</sup>, CHEN Gui-e<sup>2</sup>

(1. Shanghai Luminary Technology Co., Ltd., Shanghai 201599, China;  
2. School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

**Abstract:** A superhydrophilic/underwater superoleophobic HNTs/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PDA-PVDF membrane was constructed for separating oil-water mixture by coating kaolin nanotubes (HNTs) and iron oxide (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) composite nanoparticles (HNTs/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) onto polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane through the in situ oxidation polymerization of dopamine, assisted codeposition strategy. The composite membranes were characterized by SEM, FT-IR, XPS, EDS and contact angle. The permeability, separation and pollution resistance of the composite membrane were investigated. The results show that by coating the composite nanoparticles, the modified membranes exhibit superhydrophilicity in air (contact angle 0°). With the increase of the coating amount of HNTs/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles, the permeation flux and oil rejection increased at first and then decreased. When the coating amount was 20 mg, the modified membrane achieved the best hydrophilicity and separation performance. The dynamic water contact angle can reach 0° in 2 s. The pure water flux can reach 9945.4 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>, and the oil-water emulsion flux can reach 3 996.2 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>. The separation efficiency and oil rejection rate of oil-water mixture can reach more than 95%. The anti-fouling performance of the modified membrane was investigated. After oil interception, the flux recovery rate of the composite membrane was more than 90%, and the flux recovery rate of M3 membrane was up to 97.6%. The oil-water separation mechanism of the composite membrane was investigated.

**Key words:** HNTs/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles; PVDF membrane; superhydrophilic; oil-water separation; pollution resistance

水污染是当今世界面临的一大挑战。随着工业的发展,大量含油废水被排放<sup>[1-2]</sup>,对自然环境及人类生活造成了严重的影响<sup>[3-5]</sup>。传统的油水分离技术如重力沉降、混凝、絮凝等方法<sup>[6-7]</sup>存在成本高、分离效率低、工艺复杂等缺点<sup>[8-9]</sup>,难以满足油水乳液分离的实际需求。近年来,膜分离技术凭借其能耗低、分离性能优异、经济性好、环保等优势,在含油

废水处理领域受到了关注<sup>[10-11]</sup>。

聚偏氟乙烯(PVDF)因兼具优异的热稳定性、柔韧性与抗化学侵蚀性而备受青睐,成为诸多过滤应用领域的主力军,特别适用于制造微滤膜与超滤膜,应对含油废水处理的难题<sup>[12-15]</sup>。然而,PVDF膜固有的疏水特性,易吸附油水混合物中的油滴,引发膜堵塞的风险,严重制约了分离系统长期运行的

效率与稳定性<sup>[16-17]</sup>。因此,开发新型亲水改性复合膜是实现高效分离和抗污染的关键。

近年来,人们探索了各种改性技术来改善PVDF膜的亲水性和综合性能。常见的强化PVDF膜湿润性和防污能力的方法有:将携带亲水基团的无机纳米粒子(TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZnO和氧化石墨烯等)嵌入基膜中<sup>[18]</sup>,或是将富含亲水链段的有机聚合物锚定于膜表面<sup>[19]</sup>。Alpatova等<sup>[20]</sup>使用Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米颗粒和多壁碳纳米管对PVDF膜进行改性,制备得到了复合膜,结果表明,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>能有效提高膜的亲水性。Ismail等<sup>[21]</sup>选择PVDF作为基底聚合物,并通过负载Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>来增强膜的亲水性。结果表明,与未改性的PVDF膜相比,聚合物组分中Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的存在有助于提高通量和除油效率。

高岭土纳米管(HNTs)是一种天然的纳米材料,在水处理领域得到了广泛应用。近年来,HNTs在膜修饰领域引起了人们的广泛关注,这主要是因为HNTs具有以下优点<sup>[22-23]</sup>。首先,HNTs表面含有大量的亲水性基团(-OH),显著提高了膜的亲水性<sup>[24]</sup>;其次,HNTs具有较大的比表面积和多孔的微观结构,可作为吸附剂用于废水中染料和重金属的吸附<sup>[25]</sup>。Zeng等<sup>[26]</sup>在PVDF膜中掺杂改性HNTs制备了D-A-HNTs@PVDF复合膜,具有较高的亲水性,但通量仅有42.2 L/(m<sup>2</sup>·h)。Zhou等<sup>[27]</sup>提出了一种改性PVDF膜的方法,通过黏合剂多巴胺和硅烷偶联剂KH550,将亲水无机纳米颗粒固定于膜表面,实现对膜的亲水改性,改性膜具有优异的性能。但该方法对基膜要求较高,且制备时间较长。

本研究采用水热合成法制备了HNTs/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米复合颗粒。采用简单表面涂覆法,以聚多巴胺(PDA)作为黏合剂,将HNTs/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>负载于PVDF膜表面,制得HNTs/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PDA-PVDF复合膜,并通过多种表征方法分析其理化性质。选择正己烷和正十六烷作为代表,配制模型乳液,探究制膜工艺参数对复合膜分离性能的影响,并考察复合膜的抗污染性能。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 实验材料和方法

盐酸多巴胺(DA-HCl)、三羟甲基氨基甲烷盐酸盐(Tris-HCl),优级纯,上海泰坦化学股份有限公司生产;氢氧化钠、无水乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;添加了聚对苯二甲酸乙二醇酯

(PET)的聚偏氟乙烯膜(0.22 μm),德国德滤有限公司生产;正己烷、正十六烷,分析纯,上海泰坦化学股份有限公司生产;吐温80,化学纯,国药集团化学试剂有限公司生产;乙二醇(EG)、氯化铁(FeCl<sub>3</sub>),分析纯,上海迈瑞尔生化科技有限公司生产;HNTs,分析纯,广州润沃材料科技有限公司生产。

扫描电子显微镜(SEM),Sigma 300,德国蔡司生产;偏光显微镜,LW150PT,西安测维光电技术有限公司生产;接触角测试仪,JC2000D1,上海中晨数字技术设备有限公司生产;X射线光电子能谱仪(XPS),ESCALAB 250Xi,赛默飞生产;傅里叶红外光谱仪,Nicolet iZ10,赛默飞生产;能量色散X射线探测器(EDX),ESCALAB 250Xi,中科瑞捷科技有限公司生产。

### 1.2 HNTs/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PDA复合颗粒的制备

将1 g氯化铁溶于50 mL乙二醇中,再加入1 g HNTs,超声震荡配合机械搅拌使其分散均匀。加入0.74 g氢氧化钠并剧烈搅拌1 h。将混合液倒入高压反应釜中,180℃下反应24 h。反应后冷却到室温,离心分离,并用乙醇多次洗涤,烘箱内60℃干燥6 h,得到的固体在180℃下煅烧12 h,制得HNTs/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,研磨备用。

通过多巴胺自聚合制备HNTs/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PDA。配制400 mL浓度为50 mmol/L的Tris-HCl缓冲溶液,加入NaOH调节pH至8.5,加入0.4 g HNTs/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与0.8 g盐酸多巴胺,超声震荡下反应2 h,离心分离,并用去离子水多次洗涤,60℃下干燥6 h,得到HNTs/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PDA复合纳米颗粒,研磨备用。

### 1.3 HNTs/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PDA-PVDF复合膜的制备

将PVDF膜固定在卡箍上,用无水乙醇润湿膜表面,完全润湿后,倒去无水乙醇,膜备用。

向装有20 mL浓度为50 mmol/L Tris-HCl缓冲溶液的烧杯中加入0.04 g盐酸多巴胺,超声震荡使盐酸多巴胺完全溶解,得到DA溶液。将该溶液倾倒在预处理后的PVDF膜表面,震荡反应24 h。反应过后,去除膜表面的溶液,并用去离子水多次洗涤膜表面。重复一次上述操作,得到PDA-PVDF膜。

最后,在DA溶液中加入一定量的HNTs/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合纳米颗粒,超声震荡使其在介质中分散均匀。将混合液倾倒在PDA-PVDF膜表面,震荡反应24 h。反应后,用去离子水多次洗涤,60℃烘箱中热处理15 min,得到HNTs/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PDA-PVDF复合膜(表1)。

表 1 不同组分复合膜的制备参数

膜名称	膜编号	底膜	DA 用量/ mg	HNTs/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 用量/mg
PVDF	M0	PVDF	0	0
PDA-PVDF	M1	PVDF	120	0
HNTs/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @PDA-PVDF	M2	PVDF	120	10
	M3	PVDF	120	20
	M4	PVDF	120	30

#### 1.4 膜的分离性能测试

通过死端过滤装置评价复合膜的性能。截取一定面积的圆形复合膜放入超滤杯底部,在 0.15 MPa 下对复合膜进行 30 min 预压。随后在 0.1 MPa 下,通过式(1)计算纯水通量  $J$ 。

$$J = Q / (A \times T) \quad (1)$$

其中, $J$  为油相液体通量,  $L / (m^2 \cdot h)$ ;  $Q$  为滤液体积,  $L$ ;  $A$  为过滤面积,  $m^2$ ;  $T$  表示过滤时间,  $h$ 。

选用正己烷和正十六烷作为代表,配制油水乳液,用于评价膜的分离性能。将油、去离子水以及表面活性剂按照 1:50:0.02 的体积比混合,超声处理 30 min,再进行 12 h 的剧烈搅拌,得到稳定的油水乳液。将复合膜裁剪成 6 cm×6 cm 的膜片,将膜片用去离子水润湿后置于死端过滤装置中,进行性能测试,分离效率( $W$ )计算方法如式(2)。

$$W = (M_1 / M_2) \times 100\% \quad (2)$$

其中, $W$  为分离效率,%;  $M_1$  和  $M_2$  分别为过滤后渗透液的重量和渗透液的初始重量,  $g$ 。

用上述含油溶液测定复合膜的截油率。使用总有机碳分析仪(TOC-L,日本岛津)测试渗透溶液和原始溶液中的含油浓度,截油率( $R$ )用式(3)计算。

$$R = (1 - C_p / C_f) \times 100\% \quad (3)$$

其中, $R$  为截油率,%;  $C_f$  和  $C_p$  分别为浑浊物质在初始溶液和渗透溶液中的浓度,  $g/L$ 。

#### 1.5 复合膜的抗污染测试

将待测膜片置于死端过滤装置中。随后,将预先配置好的油水乳液倒入,运行 30 min。将膜片取下用乙醇溶液进行多次清洗,重新将膜片固定于死端过滤装置中,测其通量,通量恢复率用式(4)计算。

$$r = (J_i / J_0) \times 100\% \quad (4)$$

其中, $r$  为通量恢复率,%;  $J_i$  和  $J_0$  分别为膜的初始纯水通量和经污染及清洗后的纯水通量,  $L / (m^2 \cdot h)$ 。

采用苏丹 III 染色正己烷测试了原膜和复合膜的

防污性能。在润湿状态下,将两个膜分别浸入正己烷中 5 min,然后迅速浸入水中,最后取出,用离子水和乙醇交替洗涤,观察膜的颜色变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 膜的表面形貌

采用 SEM 表征分析 M0、M1、M2、M3、M4 膜的表面形貌。如图 1(a)、(b)所示,PVDF 膜(M0)表面具有明显的大孔结构,PDA-PVDF 膜(M1)表面保持着原有的大孔结构,同时有 PDA 颗粒附着在膜孔中。如图 1(c)~(e)所示,涂覆 HNTs/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PDA 纳米颗粒后,部分膜孔被复合纳米颗粒占据。随着涂覆量的增加,膜表面纳米颗粒明显增加。当涂覆量增加到 30 mg 时,颗粒开始在膜表面团聚堆叠,堵塞膜孔,这将影响膜的性能。

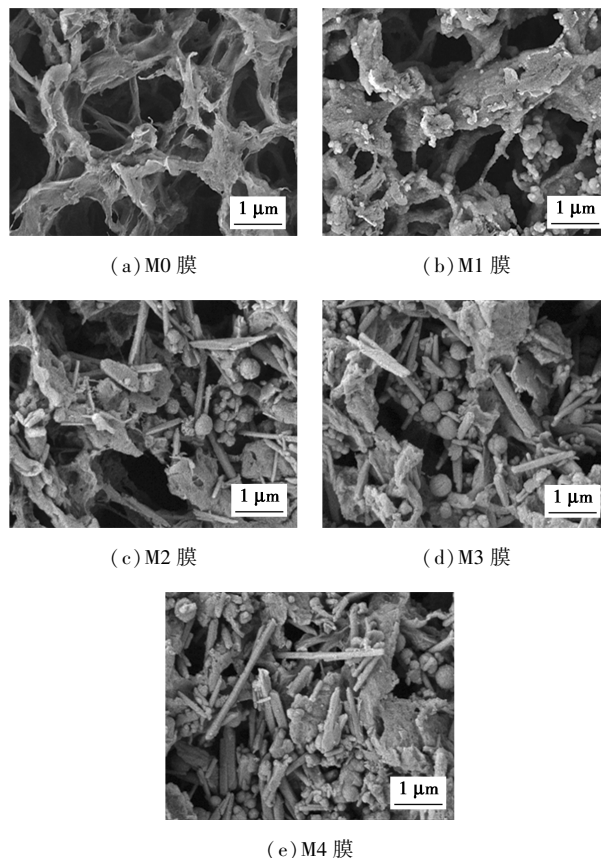
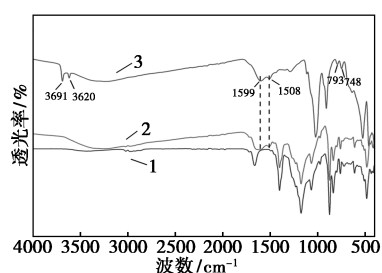


图 1 膜的 SEM 图像

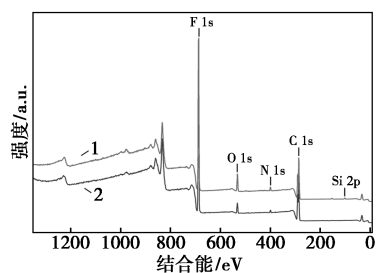
### 2.2 膜的表面化学成分

通过 EDX、FT-IR 和 XPS 进行膜表面化学表征,如图 2。M0、M1、M2、M3、M4 膜中碳(C)、氟(F)、氧(O)、氮(N)、铝(Al)、硅(Si)、铁(Fe)的 EDX 质量含量列于表 2,可以看出 M0 膜含有碳、氟、氧元素,其中氧元素为添加剂 PET 所含。M2、M3、M4 膜含有碳、氟、氧、氮、铝、硅、铁元素,结果显



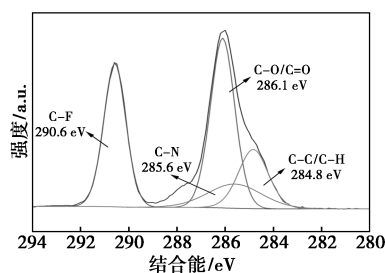
1—M0; 2—M1; 3—M3

(a) FT-IR 光谱

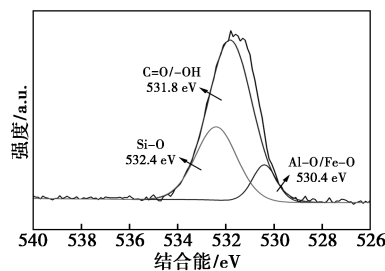


1—M0; 2—M3

(b) XPS 总谱



(c) M3 膜的 C 1s 谱



(d) M3 膜的 O 1s 谱

图 2 膜的表面化学分析

表 2 5 种膜的元素 EDX 质量含量

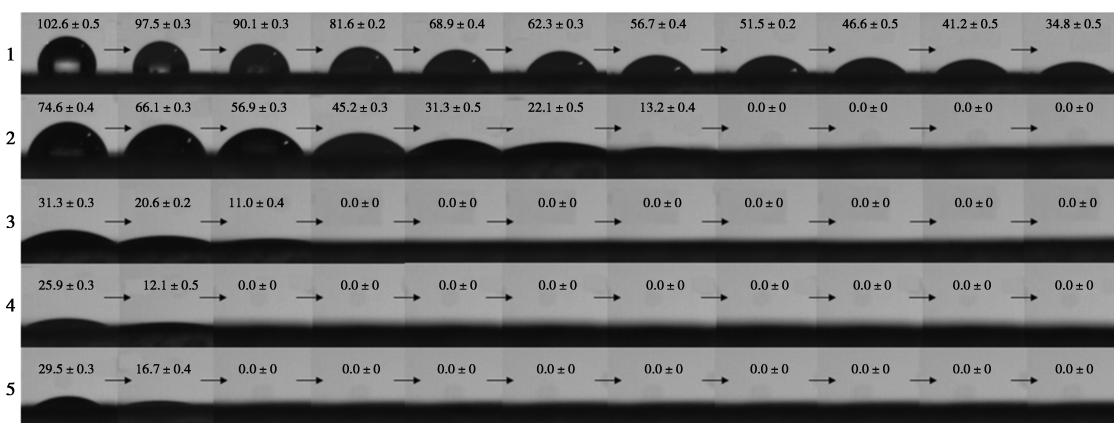
膜编号	元素含量/%						
	C	N	O	F	Al	Si	Fe
M0	53.4	—	2.8	43.8	—	—	—
M1	50.2	1.4	3.8	44.6	—	—	—
M2	47.1	1.5	5.0	45.6	0.2	0.3	0.3
M3	44.5	1.5	6.0	46.4	0.4	0.5	0.7
M4	44.3	1.8	7.2	44.3	0.6	0.7	1.1

示随着涂覆纳米颗粒的增加,改性膜中氧、铝、硅和铁元素含量随之增加。

图 2(a)为 M0、M1 和 M3 膜的 FT-IR 图。与 M0 膜相比, M1 膜和 M3 膜在 1 508 cm<sup>-1</sup> 和 1 599 cm<sup>-1</sup> 处具有明显的吸收峰, 分别属于 C—N 的伸缩振动<sup>[28]</sup> 和芳香族化合物中 C—C 键的伸缩振动<sup>[29]</sup>, 且在 3 100~3 500 cm<sup>-1</sup> 范围内出现了 1 个宽峰, 这是由聚多巴胺中酚羟基所引起的<sup>[30]</sup>, 证明聚多巴胺的存在。此外, 对于 M3 膜, 在 3 691 cm<sup>-1</sup> 和 3 620 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰属于—OH 的拉伸振动<sup>[31]</sup>, 这是由膜表面 HNTs/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 所带来的吸收峰。在 793 cm<sup>-1</sup> 和 748 cm<sup>-1</sup> 处出现的吸收峰可能是因为膜表面涂层中氧化铁与聚多巴胺形成的络合物, 使得原有的 Fe—O 伸缩振动和扭曲振动发生了偏移<sup>[32-33]</sup>。证明 HNTs/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PDA-PVDF 复合膜的成功制备。图 2 (b) 是 M0 膜和 M3 膜的 X 射线光电子能谱(XPS)。与原始的 PVDF 膜相比, 复合膜 M3 在 102 eV 处出现了明显的 Si2p 信号峰, 表明 HNTs/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粒子成功地涂覆在 PVDF 膜表面。图 2(c)、(d) 为复合膜 M3 的 C 1s 谱和 O 1s 谱。C 1s 谱有 4 个信号峰, 分别归属于 284.8 eV 的 C—C 峰、285.6 eV 的 C—N 峰、286.1 eV 的 C=O/C—O 峰和 290.6 eV 的 C—F 峰。同时, O 1s 光谱中 3 个信号峰分别位于 530.4、531.8 eV 和 532.4 eV, 分别与 Al—O/Fe—O、C—O/—OH 和 Si—O 相关。XPS 结果表明膜表面含有 HNTs/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PDA 纳米涂层。

### 2.3 膜的表面润湿性

利用动态水接触角测试表征膜表面的亲水性, 结果如图 3 所示。M0 膜在 0 s 时水接触角为 102.6°, 说明该膜具有较高的疏水性; 在 10 s 时其水接触角降为 34.8°, 这是由于 M0 膜有大孔结构, 部分水渗透进膜里面, 导致接触角变小。M1 膜在 0 s 时水接触角为 74.6°, 6 s 时接触角降为 13.2°, 在 7 s 时降为 0°, 这是由于膜表面涂覆的聚多巴胺具有亲水性。M2、M3、M4 膜在 0 s 时的水接触角分别为 31.3°、25.9°和 29.5°, 最后都降为 0°。这是由于 HNTs/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PDA 复合纳米颗粒被聚多巴胺固定在膜表面之后, 增加了膜表面的粗糙度, 显著增强了膜表面的亲水性。随着膜表面涂覆纳米颗粒量的增加, 水接触角先降低, 后又增大, 这是由于颗粒含量的进一步增加, 导致颗粒团聚, 使得膜表面局部分散不均匀, 负载饱和度下降, 亲水性也随之下降。



1—M0膜;2—M1膜;3—M2膜;4—M3膜;5—M4膜

图 3 0~10 s 动态水接触角图像

图 4 是 M0 膜和 M3 膜的动态水下拒油测试图像。M0 膜的水下油接触角 (UWCA) 为 77.5°, 油滴接触膜表面后就停留在膜表面。而油滴接触 M3 膜

表面后会被排斥,说明通过在 PVDF 原膜表面涂覆 HNTs/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PDA 复合纳米颗粒,复合膜从原膜的水下亲油状态转变为水下超疏油,拒油性有所提高。

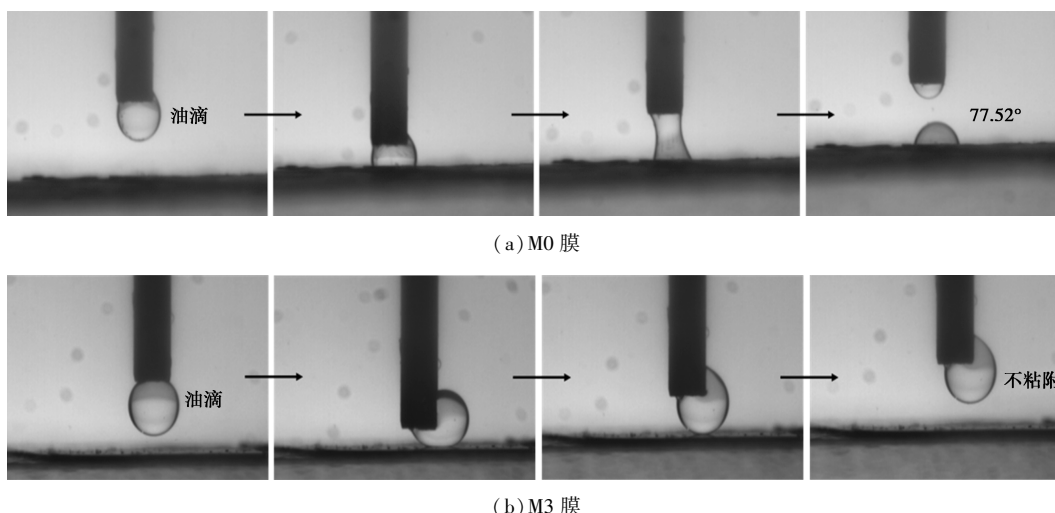


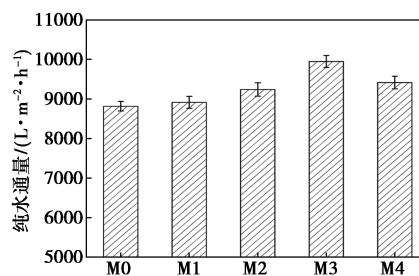
图 4 膜的水下油接触角

### 2.4 膜的渗透性能和分离性能

M0 膜的纯水通量为 8 815.2 L/(m<sup>2</sup>·h);有聚多巴胺涂层的 M1 膜,其纯水通量增加到了 8 913.9 L/(m<sup>2</sup>·h),这是由于聚多巴胺上的含有丰富的亲水基团,增加了膜表面的亲水性,使膜的渗透性增强。5 种膜的纯水通量如图 5(a)所示,对于 M2、M3、M4 膜,随着复合纳米颗粒涂覆量增加,膜的纯水通量继续增大,M3 膜最大,为 9 945.4 L/(m<sup>2</sup>·h),但 M4 的纯水通量下降为 9 413.7 L/(m<sup>2</sup>·h)。这是由于涂覆量增加到 30 mg 后,复合纳米颗粒堵塞了膜孔,这与之前的电镜图结果相吻合。

5 种膜的油水乳液截留如图 5(b)所示。M0 膜与 M1 膜相比,涂覆聚多巴胺后,油水乳液的截留率明显提高。涂覆复合纳米颗粒后,截留率继

续提高,随着涂覆量的增加,截留率呈先增大后减小的趋势,M3 膜最大,其对于正十六烷的截留率为 94.7%,对正己烷的截留率为 91.2%。综合考虑膜的水接触角分析、纯水通量和油水乳液截留率,本实验以 M3 为实验膜进一步探索复合膜的其他性能。



(a) 纯水通量

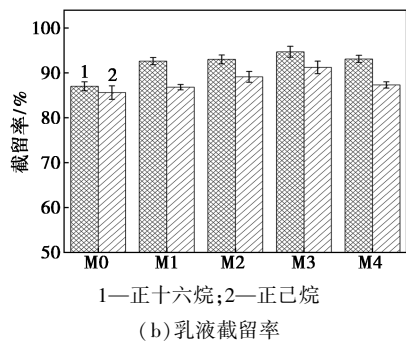


图5 各膜的纯水通量和乳液截留

M3膜的油水乳液通量和油水乳液分离效率如图6所示。M3膜对正十六烷乳液的通量为2433.5 L/(m<sup>2</sup>·h),对正己烷乳液的通量为3996.2 L/(m<sup>2</sup>·h),对两种油水乳液的分离效率分别为95.1%和98.2%。说明M3膜具有较好的分离效果。

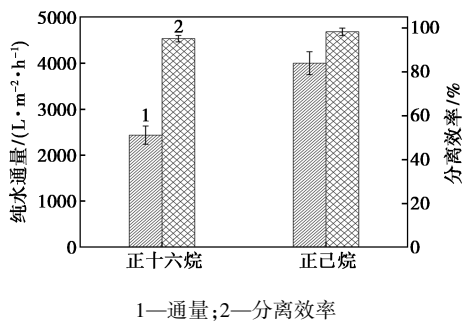
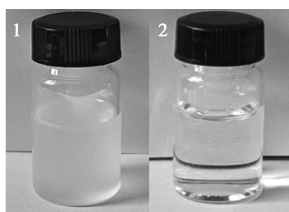
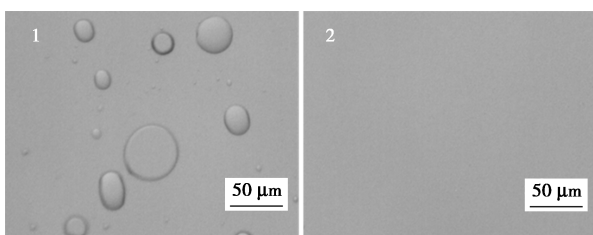


图6 M3膜对两种油水乳液的液体通量和分离效率

M3膜对两种乳液分离效果分别如图7、图8所示。图7(a)和图8(a)实物图显示,分离前乳液呈乳白色非透明状,分离后的滤液明显呈透明澄清状,证实了M3优异的分​​离效果。图7(b)和图8(b)为



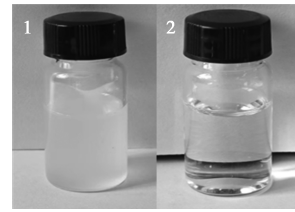
(a) 实物图



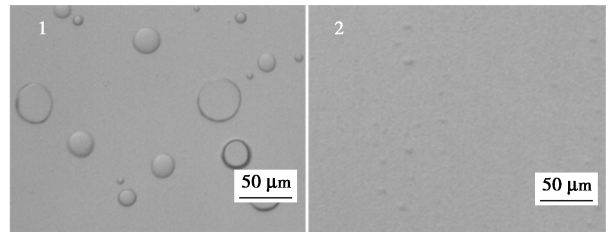
(b) 光学显微镜图像

1—进料液;2—渗透液

图7 M3膜对正十六烷乳液的分离效果



(a) 实物图



(b) 光学显微镜图像

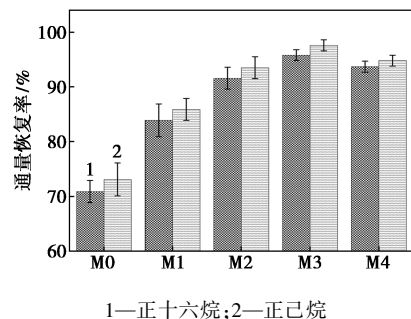
1—进料液;2—渗透液

图8 M3膜对正己烷乳液的分离效果

通过光学显微镜观察的图像,分离前乳液中有明显的油滴,分离后几乎看不到油滴。表明M3膜能有效分离表面活性剂稳定的油水乳液。

## 2.5 膜的抗污染性能分析

膜的抗污性能是评价膜性能的重要参数。通过测量膜在分离油水乳液前后的通量,计算通量恢复率,评价其抗污染性能,各膜的通量恢复率如图9。由图9可看出,M0膜分离乳液后经乙醇清洗,通量恢复率约为71%;涂覆聚多巴胺的M1膜通量恢复率提高至84%;经过涂覆纳米复合颗粒,复合膜通量恢复率可提高至92%以上。M3膜的通量恢复率最高,超过95.8%。这表明HNTs/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PDA-PVDF复合膜在对油水乳液进行分离后能够通过清洗恢复通量。

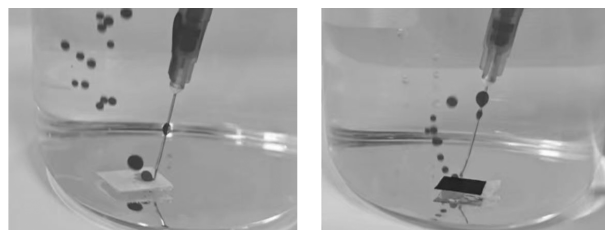


1—正十六烷;2—正己烷

图9 膜的通量恢复率

为了验证HNTs/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PDA-PVDF复合膜的亲水拒油性,将M0膜和M3膜分别固定在装满纯水的烧杯底部,在水下将苏丹Ⅲ染色的正己烷注射到膜表面,观察油滴状态。如图10所示,当正己烷被缓慢推动到膜表面时,“小红珠”在碰触到M0膜时

会粘附在膜表面,而在接触 M3 膜表面时会反弹而不粘附在膜上,进一步证明了 M3 膜出色的水下拒油防污性能。



(a) M0 (b) M3

图 10 膜的水下拒油测试

## 2.6 改性膜油水乳液分离机理

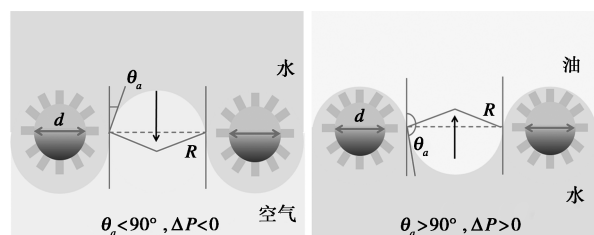
首先,对 HNTs 进行表面改性,在其表面原位生成球状  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  来增加颗粒的表面粗糙度。再利用多巴胺自聚合将 HNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  固定在 PVDF 膜表面,提高膜的表面亲水性。HNTs 具有亲水性羟基,PDA 含有亲水性氨基,这些基团使 PVDF 膜表面具有超亲水疏油性,为油水分离提供了基础。

为了进一步研究膜分离油水乳液的机理,对侵入压力( $\Delta P$ )和相应的润湿理论进行讨论, $\Delta P$  的计算式如下:

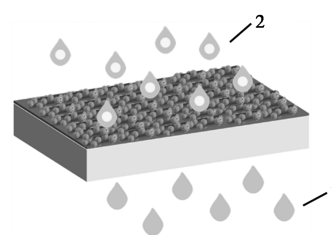
$$\Delta P = 2\gamma/R = -[(2\gamma\cos\theta)/d] \quad (5)$$

式中, $R$  为半月面的半径,m; $\gamma$  为液体表面张力, $\text{N/m}$ ; $\theta$  为接触角, $^\circ$ ; $d$  为膜孔半径,m。

由式(5)可知,当接触角  $\theta$  大于  $90^\circ$  时,侵入压力  $\Delta P > 0$ ,膜表面能够承受一定的外部压力。相反,当  $\theta$  小于  $90^\circ$  时,侵入压力  $\Delta P < 0$ ,在这种情况下,液体可以自发地渗透到毛孔中,完全湿润膜<sup>[34]</sup>。图 11(a) 为 M3 膜在水和空气下的润湿模型。由于 HNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ @PDA-PVDF 膜的超亲水性( $WCA \approx 0^\circ$ ),其被水湿润时,水能在其表面铺展开来。此时,油滴会沉积在这个系统上,液-液-空气相界面的表面张力会产生力的平衡,从而使油滴停留在膜上。基于这一理论,复合膜在油水分离过程具有较高截油率和较高分离效率,分离过程示意图如图 11(b) 所示。



(a) M3 膜在空气和水下的润湿模型



1—水;2—油/水乳液  
(b) 分离过程示意图

图 11 膜分离油水乳液的机理

## 3 结论

通过真空辅助操作,使用沉积法成功地在 PVDF 超滤膜表面涂覆 HNTs/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ @PDA 复合颗粒,涂层在 PVDF 膜表面形成粗糙的层次并引入了大量的亲水基团,使制得的复合膜具有超亲水性/水下超疏油性。经过改性的 M3 膜水接触角低至  $0^\circ$ ,纯水通量达到  $9\,945.4 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,油水乳液通量达到  $3\,996.2 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。M3 膜对正己烷和正十六烷油水乳液的截油率达到  $94.7\%$ ,分离效率达  $98.2\%$ 。同时该复合膜具有出色的抗污染性( $\text{FRR} > 97.6\%$ )。这种改性策略制备的超亲水复合膜在实际含油废水处理中具有巨大的应用潜力。

## 参考文献

- [1] Chen C, Weng D, Mahmood A, *et al.* Separation mechanism and construction of surfaces with special wettability for oil/water separation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(11): 11006-11027.
- [2] Lin B Y, He W X, Jiang L W, *et al.* Effective preparation of superhydrophilic-underwater superoleophobic nanoparticles/polymeric sponges for oil-water separation[J]. *Surface Topography: Metrology and Properties*, 2020, 8: 045009.
- [3] Udomsin J, Prasannan A, Wang C F, *et al.* Preparation of carbon nanotube/tannic acid/polyvinylpyrrolidone membranes with superwettability for highly efficient separation of crude oil-in-water emulsions[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 636: 119568.
- [4] Matin A, Baig U, Gondal M A, *et al.* Facile fabrication of superhydrophobic/superoleophilic microporous membranes by spray-coating ytterbium oxide particles for efficient oil-water separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 548: 390-397.
- [5] Al-Ghouti M A, Al-Kaabi M A, Ashfaq M Y, *et al.* Produced water characteristics, treatment and reuse: A review[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 28: 222-239.
- [6] Etchepare R, Oliveira H, Azevedo A, *et al.* Separation of emulsified crude oil in saline water by dissolved air flotation with micro and nanobubbles[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 186: 326-332.

- [7] Cheryan M, Rajagopalan N. Membrane processing of oily streams, Wastewater treatment and waste reduction[J]. *Journal of Membrane Science*, 1998, 15(1): 13–28.
- [8] Yan F Y, Tong L C, Hang Q, *et al.* Preparation of superhydrophilic-underwater superoleophobic silica nanorods modified fiber membrane for efficient oil-in-water emulsion separation[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(14): 23317–23325.
- [9] Li C Y, Li J P, Wang N N, *et al.* Status of the treatment of produced water containing polymer in oilfields: A review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105303.
- [10] Xu Y L, Zhu Y, Song C Y, *et al.* Bioinspired SiO<sub>2</sub>/PDA/PTFE membrane with high corrosion-resistance for long-term efficient oil/water separation[J]. *Polymer*, 2023, 281: 126143.
- [11] Xu J, Cui J Y, Sun H T, *et al.* Facile preparation of hydrophilic PVDF membrane via tea polyphenols modification for efficient oil-water emulsion separation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 657: 130639.
- [12] Zhang J Y, Wang L J, Zhang H, *et al.* Biomimetic modified polypropylene membranes based on tea polyphenols for efficient oil/water separation[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 164: 106723.
- [13] Cao M, Xiao F, Yang Z J, *et al.* Construction of polytetrafluoroethylene nanofiber membrane via continuous electrospinning/electrospinning strategy for oil-water separation and demulsification[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 287: 120575.
- [14] Zhu T, Jiang C, Wu J J, *et al.* Eco-friendly and one-step modification of poly(vinylidene fluoride) membrane with underwater superoleophobicity for effective emulsion separation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 610: 125939.
- [15] Qu M N, He D, Luo Z X, *et al.* Facile preparation of a multifunctional superhydrophilic PVDF membrane for highly efficient organic dyes and heavy metal ions adsorption and oil/water emulsions separation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 637: 128231.
- [16] Xu Q Q, Chen Y C, Xiao T H, *et al.* A facile method to control pore structure of PVDF/SiO<sub>2</sub> composite membranes for efficient oil/water purification[J]. *Membranes*, 2021, 11(11): 803.
- [17] Ma Z Y, Xue Y R, Yang H C, *et al.* Surface and interface engineering of polymer membranes: Where we are and where to go[J]. *Macromolecules*, 2022, 55(9): 3363–3383.
- [18] Mumtazah Z, Nugraha R E, Priyanga A, *et al.* Evaluating the impact of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-zeolite on enhancing hydrophilicity and porosity of PVDF membranes for fouling mitigation using humic acid in membrane bioreactors[J]. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2024, 10: 100956.
- [19] De Guzman M R, Andra C K A, Ang M B M Y, *et al.* Increased performance and antifouling of mixed-matrix membranes of cellulose acetate with hydrophilic nanoparticles of polydopamine-sulfobetaine methacrylate for oil-water separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 620: 118881.
- [20] Alpatova A, Meshref M, McPhedran K N, *et al.* Composite polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane impregnated with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and multiwalled carbon nanotubes for catalytic degradation of organic contaminants[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 490: 227–235.
- [21] Ismail N H, Salleh W N W, Rosma N, *et al.* PVDF/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed matrix membrane for oily wastewater treatment[J]. *Malays J Fundam Appl Sci*, 2019, 15(5): 703–707.
- [22] Liu M, Jia Z, Jia D, *et al.* Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite[J]. *Progress in Polymer Science*, 2014, 39(8): 1498–1525.
- [23] Hashemifard S A, Ismail A F, Matsuura T. Mixed matrix membrane incorporated with large pore size halloysite nanotubes (HNTs) as filler for gas separation: Morphological diagram[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 172(1): 581–590.
- [24] Chen Y, Zhang Y, Zhang H, *et al.* Biofouling control of halloysite nanotubes-decorated polyethersulfone ultrafiltration membrane modified with chitosan-silver nanoparticles[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 228: 12–20.
- [25] Liu Y, Jiang X, Li B, *et al.* Halloysite nanotubes@reduced graphene oxide composite for removal of dyes from water and as supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2014, 2: 4264–4269.
- [26] Zeng G, Ye Z, He Y, *et al.* Application of dopamine-modified halloysite nanotubes/PVDF blend membranes for direct dyes removal from wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 323: 572–583.
- [27] Zhou L, He Y, Shi H, *et al.* One-pot route to synthesize HNTs@PVDF membrane for rapid and effective separation of emulsion-oil and dyes from waste water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 380: 120865.
- [28] Synytsya A, Čopíková J, Matejka P. Fourier transform Raman and infrared spectroscopy of pectins[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 54(1): 97–106.
- [29] Hill R J. Infrared spectroscopy in inorganic chemistry[M]. Oxford: Oxford University Press, 1987.
- [30] Famkar E, Pircheraghi G, Nazockdast H. Effectively exerting the reinforcement of polyvinyl alcohol nanocomposite hydrogel via poly(dopamine) functionalized graphene oxide[J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 217: 109119.
- [31] Bezrodna T, Puchkovska G, Shymanovska V, *et al.* IR-analysis of H-bonded H<sub>2</sub>O on the pure TiO<sub>2</sub> surface[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2004, 700(1/3): 175–181.
- [32] Sun Z, Chen H, Ren X, *et al.* Preparation and application of zinc oxide/poly(m-phenylene isophthalamide) hybrid ultrafiltration membranes[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(22): 47583.
- [33] Yan Z S, Zhang Y H, Yang H Y, *et al.* Mussel-inspired polydopamine modification of polymeric membranes for the application of water and wastewater treatment: A review[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2020, 157: 195–214.
- [34] Ma W, Zhang M, Li Y, *et al.* Flexible, durable and magnetic nanofibrous membrane with pH-switchable wettability for efficient on-demand oil/water separation[J]. *Environmental Science: Nano*, 2019, 6(12): 3699–3711. ■