

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.15.003

超亲水PVDF@C-TA@CaCO₃膜制备及油水分离性能

杨 胜¹, 孟晓荣^{1,2}, 陈嘉智¹, 朱俊锋¹, 王旭东^{2,3}

(1. 西安建筑科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710055; 2. 陕西省膜分离技术研究院, 陕西 西安 710055; 3. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘 要: 采用仿生矿化法在羧基化单宁酸修饰的聚偏氟乙烯(PVDF)微滤膜表面沉积CaCO₃颗粒,制备了超亲水性PVDF@C-TA@CaCO₃膜。以水接触角和纯水通量为指标,考察矿化液(CaCl₂和Na₂CO₃溶液)浓度和交替浸渍次数对PVDF@C-TA@CaCO₃膜的影响。结果表明,随着矿化液浓度和交替浸渍次数的增加,PVDF@C-TA@CaCO₃膜的水接触角逐渐下降,纯水通量先上升后下降。当矿化液浓度为0.15 mol/L、交替浸渍次数为10次时,PVDF@C-TA@CaCO₃膜的纯水通量达到最高即5 750 L/(m²·h),水接触角降为10°。PVDF@C-TA@CaCO₃膜对植物油、环己烷和石油醚乳化液的截留率分别为90.5%、93.3%和91.5%,通量恢复率分别为88.5%、94.4%和95.5%,显示出良好的乳化油水分离性能。

关键词: 聚偏氟乙烯(PVDF)微滤膜; 超亲水性; 仿生矿化; 碳酸钙(CaCO₃); 乳化油水分离

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)15-0014-07

Preparation of Superhydrophilic PVDF@C-TA@CaCO₃ Membrane and Its Oil-water Separation Performance

YANG Sheng¹, MENG Xiao-rong^{1,2}, CHEN Jia-zhi¹, ZHU Jun-feng¹, WANG Xu-dong^{2,3}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Shaanxi Membrane Separation Technology Research Institute, Xi'an 710055, China; 3. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Biomimetic mineralization method was employed to deposit CaCO₃ particles on the surface of carboxylated tannic acid modified polyvinylidene fluoride (PVDF) microfiltration membrane to prepare superhydrophilic PVDF@C-TA@CaCO₃ membrane. The effects of concentration of mineralized solution (CaCl₂ and Na₂CO₃ solutions) and alternate impregnation times on PVDF@C-TA@CaCO₃ membrane were investigated by using water contact angle and pure water flux as evaluation indexes. With the increase of the concentration of mineralized solution and the number of alternate impregnation, the water contact angle of PVDF@C-TA@CaCO₃ membrane decreased gradually, and the pure water flux increased first and then decreased. When the concentration of mineralized solution was 0.15 mol/L and alternate impregnation for 10 times, the pure water flux of PVDF@C-TA@CaCO₃ membrane reached the maximum of 5 750 L/(m²·h), and the water contact angle decreased to 10°. The retention rates of PVDF@C-TA@CaCO₃ membrane to vegetable oil, cyclohexane and petroleum ether emulsion were

90.5%, 93.3% and 91.5%, respectively, and the flux recovery rates were 88.5%, 94.4% and 95.5%, respectively, showing good separation performance of oil-water mixture.

Key words: polyvinylidene fluoride (PVDF) microfiltration membrane; superhydrophilicity; biomimetic mineralization; calcium carbonate (CaCO₃); emulsified oil-water separation

含油废水的大量排放严重危害人类健康与生态环境,已成为当前亟待解决的环境问题^[1-3]。膜分离技术的分离效率高、能耗低、无二次污染,在油水分离方面具有良好的应用前景^[4-5]。聚偏氟乙烯(PVDF)膜因优异的机械性能、化学稳定性和热稳定性而备受关注,但其较强的疏水性会引起严重的膜污染,导致膜寿命降低、成本增加,严重限制了其在乳化油水分离中的应用^[6-8]。

油水分离的本质是界面问题,研究表明,通过构建超润湿性膜表面可以有效提高膜材料的油水分离性能^[9-11]。构建超润湿界面的方法主要有静电纺丝法、有机无机杂化法、仿生矿化法等。其中,仿生矿化法因具有实验操作简单、因素可控、对基膜机械性能无影响等优点而备受关注。超亲水性界面的构建需要亲水性物质和粗糙的微纳米结构。CaCO₃因价廉易得且亲水性强,近年来在超亲水性微纳米结构材料中受到了广泛关注^[12-13]。基于多巴胺的仿生矿化技术是构筑表面微纳米结构的有效方法。然而,多巴胺价格昂贵,接枝改性过程复杂且不易控制。单宁酸(TA)具有和多巴胺类似的黏附力,来源广泛、价格低廉,在聚合物膜的表面改性领域中潜力巨大。

笔者基于羧基官能团对Ca²⁺的络合作用,将商品化PVDF微滤膜表面黏附的TA进一步氧化为羧基化TA,以提高其界面络合能力,并以CaCl₂和Na₂CO₃溶液作为矿化液,通过交替浸渍的仿生矿化技术,制备了具有CaCO₃微纳米结构的超亲水性膜,即PVDF@C-TA@CaCO₃膜。同时,探讨了矿化液浓度和交替浸渍次数对PVDF@C-TA@CaCO₃膜的亲水性和纯水通量的影响规律,考察了PVDF膜、PVDF@C-TA膜和PVDF@C-TA@CaCO₃膜对三种乳化油的分离效果,以期开发新型乳化油分离膜材料提供有益参考。

1 实验部分

1.1 实验用试剂

PVDF微滤膜的平均孔径为0.22 μm,购自上海

羽令过滤器材有限公司;单宁酸(TA)、KMnO₄、Na₂CO₃、CaCl₂、1,2-二氯乙烷、环己烷、石油醚、十二烷基硫酸钠(SDS)、盐酸、NaCl、NaOH和无水乙醇均为分析纯;植物油购自当地超市。以植物油、环己烷、石油醚和SDS为原材料,将0.1 g的SDS分别与10 mL的植物油、环己烷、石油醚加入到990 mL水中,在500 r/min转速下搅拌4 h,制备植物油、环己烷、石油醚三种乳化油。

1.2 PVDF@C-TA@CaCO₃膜的制备

配制10 mg/mL的TA溶液和4 mg/mL的KMnO₄溶液,将经无水乙醇清洗的PVDF膜浸入TA溶液中,在25℃下反应15 min,用去离子水冲洗以去除膜表面不稳定的TA,记为PVDF@TA膜;将PVDF@TA膜浸入KMnO₄溶液中,在25℃下反应5 min,取出用去离子水反复冲洗,在60℃下真空干燥24 h,记为PVDF@C-TA膜。将PVDF@C-TA膜置于0.05~0.2 mol/L的CaCl₂溶液中浸渍30 s,然后用超纯水清洗30 s,再在0.05~0.2 mol/L的Na₂CO₃溶液中浸渍30 s,用超纯水清洗30 s,以此为一个交替浸渍,达到一定次数后用乙醇清洗,在40℃下真空干燥备用,记为PVDF@C-TA@CaCO₃膜。矿化液为CaCl₂溶液和Na₂CO₃溶液。

1.3 膜的表征方法

采用扫描电子显微镜(SEM)表征膜的表面形貌,先用无水乙醇浸泡待测样品,然后在室温下晾干,测试参数设定如下:真空喷金120 s,扫描电压为15 000 eV。采用傅里叶红外光谱仪(ATR-FTIR)表征膜化学组成,设置扫描精度为4 cm⁻¹,扫描次数为32次,扫描范围为4 000~500 cm⁻¹。采用X射线衍射仪(XRD)表征膜表面矿化物的晶型组成,扫描范围(2θ)为10°~60°,扫描速率为2°/min。采用接触角测定仪测定膜的水接触角。采用尼康光学显微镜对三种乳化油进行观察。采用干湿膜重法和流速法测定膜孔隙率和膜孔径。

1.4 膜的渗透性能与油水分离性能评价

通过自制的错流装置(如图1所示)测试膜的纯

水通量(J_w)和稳定乳化油通量(J)。膜在0.15 MPa跨膜压差下预压0.5 h,然后调节跨膜压差为0.1 MPa,过滤去离子水30 min,之后10 min膜的平均通量为纯水通量($J_{w,1}$);然后用油水代替去离子水,在跨膜压差为0.1 MPa下进行油水分离实验;过滤60 min后停止实验,在0.1 MPa下对膜进行反冲洗10 min,清洗后测试膜的纯水通量($J_{w,2}$)。纯水通量采用式(1)计算。采用COD表征溶液中的油浓度。截留率(R)和通量恢复率(FRR)分别采用式(2)和式(3)计算。

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

$$R = (1 - \frac{C_2}{C_1}) \times 100\% \quad (2)$$

$$FRR = \frac{J_{w,2}}{J_{w,1}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: V 为 Δt 时间内产生的水体积,L; A 为膜的有效面积, m^2 ; t 为取样时间,h; C_1 和 C_2 分别为原料液和滤液的油浓度,mg/L; $J_{w,1}$ 和 $J_{w,2}$ 分别为初始纯水通量和反清洗后的纯水通量, $L/(m^2 \cdot h)$ 。

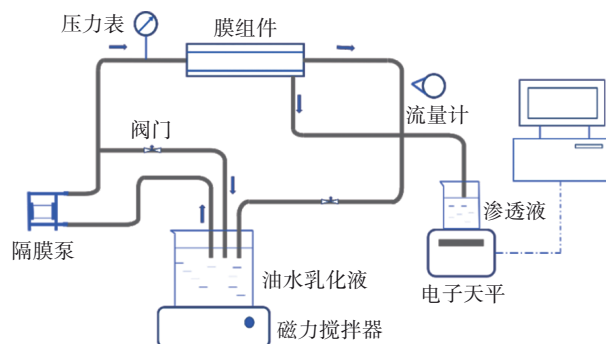


图1 油水分离装置示意

Fig.1 Schematic diagram of oil-water separation device

为了评价PVDF@C-TA@CaCO₃膜的可重复使用性,以制备的三种乳化油为典型污染物,进行了5次循环过滤实验,每次循环均进行反冲洗,在0.1 MPa下清洗10 min。

1.5 膜的稳定性测试方法

将PVDF@C-TA@CaCO₃膜分别浸泡在pH为2、7、12的溶液和5 mol/L的NaCl溶液中12 h,测试膜经不同溶液浸泡之后的水接触角。

2 结果与讨论

2.1 膜的组成与性质

PVDF@C-TA@CaCO₃膜、PVDF@C-TA膜和PVDF膜的红外光谱如图2所示。与PVDF膜相比,

PVDF@C-TA膜在3 400 cm⁻¹处出现了羟基峰,在1 611 cm⁻¹处出现了苯环上C=C的对称伸缩振动峰,这表明TA成功黏附于PVDF膜表面;在1 717 cm⁻¹处出现了-COOH的C=O振动吸收峰,表明TA的酚羟基被氧化成羧基。而PVDF@C-TA@CaCO₃膜上的C=O与苯环上C=C的伸缩振动峰减弱甚至消失,这可能是由于膜表面被CaCO₃颗粒覆盖。此外,相比于PVDF@C-TA膜,PVDF@C-TA@CaCO₃膜在1 400 cm⁻¹处表现出很强的吸收。根据相关文献^[14],认为在1 400 cm⁻¹附近的吸收峰是CO₃²⁻的特征峰,表明CaCO₃颗粒已成功沉积在PVDF@C-TA膜表面。

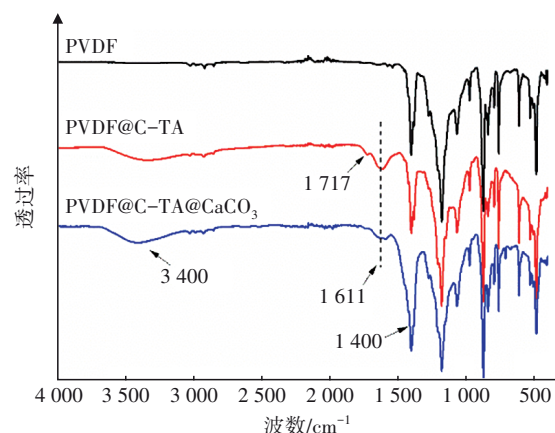


图2 PVDF膜、PVDF@C-TA膜和PVDF@C-TA@CaCO₃膜的红外光谱

Fig.2 FTIR spectra of PVDF membrane, PVDF@C-TA membrane and PVDF@C-TA@CaCO₃ membrane

图3为PVDF@C-TA膜和PVDF@C-TA@CaCO₃膜的XRD谱图。

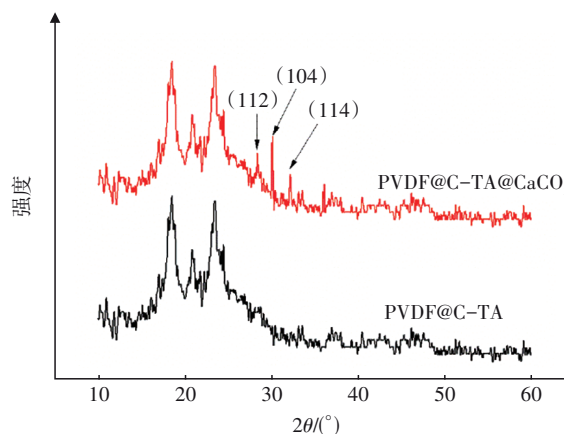


图3 PVDF@C-TA膜和PVDF@C-TA@CaCO₃膜的XRD谱图

Fig.3 XRD spectra of PVDF@C-TA membrane and PVDF@C-TA@CaCO₃ membrane

相比 PVDF@C-TA 膜, PVDF@C-TA@CaCO₃ 膜出现 CaCO₃ 晶体的 (112)、(104) 和 (114) 面衍射峰。根据相关文献^[15], 出现 (104) 面衍射峰说明生成的 CaCO₃ 以方解石晶型存在, 而 (112) 和 (114) 面衍射峰表明球文石的存在。以上结果表明, 矿化时生成了方解石和球文石两种晶型的 CaCO₃ 颗粒。

2.2 膜的表面形貌

通过 SEM 对 PVDF 膜、PVDF@C-TA 膜, 以及在矿化液浓度为 0.15 mol/L 的条件下交替浸渍次数为 6、8、10、12 次的矿化膜的表面形貌进行了观察, 结果如图 4 所示。由图 4(a) 和 (b) 可知, 相比 PVDF 膜, PVDF@C-TA 膜的表面形貌并未发生明显变化。由图 4(b) 和 (c) 可知, 相比 PVDF@C-TA 膜, 交替浸渍 6 次的 PVDF@C-TA@CaCO₃ 膜表面出现大小不一、形状不同的颗粒 (该颗粒由 ATR-FTIR 和 XRD 证实是 CaCO₃ 颗粒), 这是由于在矿化过程中, 晶面取向不同导致 CaCO₃ 晶体的生长速率存在差异。由图 4(c)~(f) 可知, 随着交替浸渍次数的增加, CaCO₃ 晶体会逐渐覆盖膜表面, 且在交替浸渍 10 次后接近饱和。

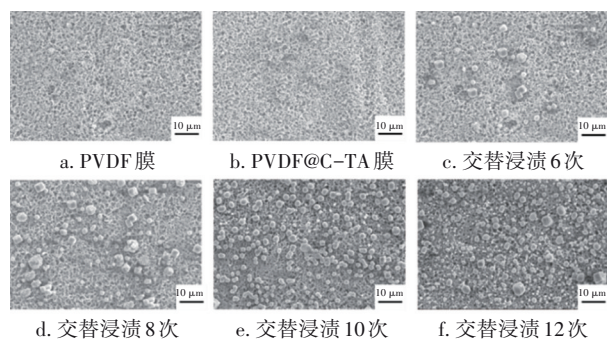


图 4 不同 PVDF 膜的表面形貌

Fig.4 Surface morphology of different PVDF membranes

2.3 PVDF@C-TA@CaCO₃ 膜制备条件优化

① 交替浸渍次数

保持矿化液浓度为 0.15 mol/L, 测定不同交替浸渍次数条件下 PVDF@C-TA@CaCO₃ 膜的水接触角和纯水通量, 结果见图 5。可知, 随着交替浸渍次数的增加, PVDF@C-TA@CaCO₃ 膜的纯水通量先增大后减小, 这是由于纯水通量受膜的亲水性和膜结构的影响。PVDF@C-TA@CaCO₃ 膜的水接触角随着交替浸渍次数的增加而减小, 而膜表面的 CaCO₃ 晶体随着交替浸渍次数的增加而趋于饱和。当交替浸渍次数为 10 次时, 纯水通量达到最大。

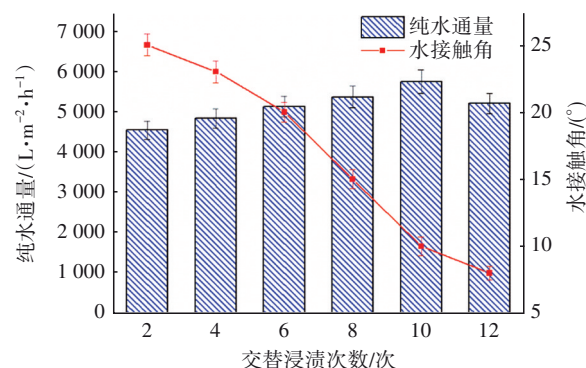


图 5 交替浸渍次数对 PVDF@C-TA@CaCO₃ 膜的水接触角和纯水通量的影响

Fig.5 Effect of alternate impregnation times on water contact angle and pure water flux of PVDF@C-TA@CaCO₃ membrane

② 矿化液浓度

在交替浸渍次数为 10 次的条件下, 测定不同矿化液浓度下 PVDF@C-TA@CaCO₃ 膜的水接触角和纯水通量, 结果见图 6。可知, PVDF@C-TA@CaCO₃ 膜的纯水通量随着矿化液浓度的增加先增大后减小, 水接触角随着矿化液浓度的增加而下降。当矿化液浓度为 0.15 mol/L 时, 纯水通量达到最大, 为 5750 L/(m²·h)。因此, 优化的 PVDF@C-TA@CaCO₃ 膜制备条件如下: 矿化液浓度为 0.15 mol/L, 交替浸渍次数为 10 次。本研究中进行形貌表征和油水分离性能测试的 PVDF@C-TA@CaCO₃ 膜均是在此条件下制得。

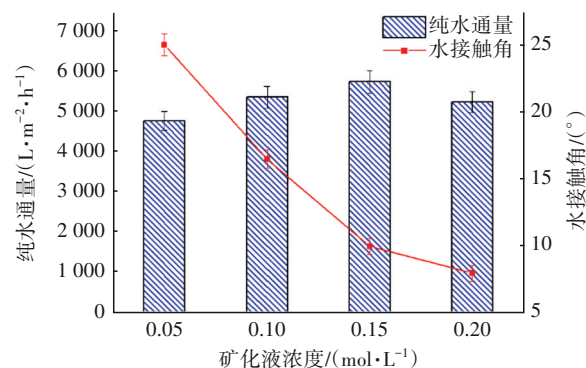


图 6 矿化液浓度对 PVDF@C-TA@CaCO₃ 膜的水接触角和纯水通量的影响

Fig.6 Effect of mineralized solution concentration on water contact angle and pure water flux of PVDF@C-TA@CaCO₃ membrane

2.4 膜的润湿性

PVDF@C-TA@CaCO₃ 膜、PVDF@C-TA 膜和 PVDF 膜的水接触角随时间的变化见图 7。PVDF 膜

的疏水性较强,初始水接触角为 114° ,10 s内基本不变;PVDF@C-TA膜的初始水接触角为 28° ,10 s后降为 0° ;而PVDF@C-TA@CaCO₃膜的初始接触角为 10° ,2 s后降为 0° ,表明PVDF@C-TA@CaCO₃膜具有超亲水性,亲水性能影响膜的润湿性能,经仿生矿化改性后,润湿性能大幅提高。

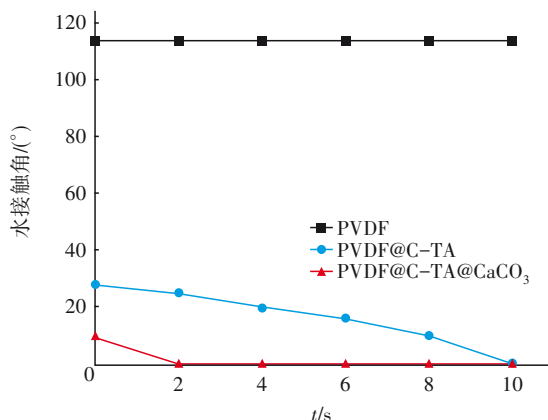


图7 PVDF膜、PVDF@C-TA膜和PVDF@C-TA@CaCO₃膜的水接触角随时间的变化

Fig.7 Change of water contact angle of PVDF membrane, PVDF@C-TA membrane and PVDF@C-TA@CaCO₃ membrane with time

2.5 膜的渗透性能与结构参数

仿生矿化对PVDF膜的性能产生了显著的影响,如表1所示。与PVDF膜相比,PVDF@C-TA膜的纯水通量提高了137.2%。利用羧基化TA进行表面修饰可以提高PVDF膜的亲水性,进而提高其纯水通量。在PVDF@C-TA膜表面矿化了CaCO₃后,孔径和孔隙率有所下降,纯水通量增至5 750 L/(m²·h)。这是由于膜表面的CaCO₃颗粒堵塞了部分膜孔,导致孔径和孔隙率下降,而纯水通量增加,说明渗透性能不仅与膜结构有关,同时与膜表面性质有关,膜的亲水性越强,纯水通量越大。

表1 PVDF膜、PVDF@C-TA膜和PVDF@C-TA@CaCO₃膜的性能参数

Tab.1 Parameters of PVDF membrane, PVDF@C-TA membrane and PVDF@C-TA@CaCO₃ membrane

项 目	纯水通量/(L·m ⁻² ·h ⁻¹)	平均孔径/μm	孔隙率/%
PVDF	1 800	0.22	80.3
PVDF@C-TA	4 270	0.21	80.1
PVDF@C-TA@CaCO ₃	5 750	0.18	76.7

2.6 膜的油水分离性能

PVDF@C-TA@CaCO₃膜、PVDF@C-TA膜和PVDF膜对三种乳化油的稳定通量 J 、截留率 R 和通量恢复率FRR见表2。可知,PVDF@C-TA@CaCO₃膜对植物油、环己烷和石油醚乳化液的稳定渗透通量和截留率均高于PVDF膜和PVDF@C-TA膜。

表2 PVDF膜、PVDF@C-TA膜和PVDF@C-TA@CaCO₃膜的油水分离性能

Tab.2 Oil-water separation performance of PVDF membrane, PVDF@C-TA membrane and PVDF@C-TA@CaCO₃ membrane

项 目		PVDF	PVDF@C-TA	PVDF@C-TA@CaCO ₃
植物油	$J/(L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1})$	40	85	185
	$R/\%$	80.2	86.5	90.5
	FRR/%	48.2	72.2	88.5
环己烷	$J/(L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1})$	109	250	345
	$R/\%$	82.4	92.5	93.3
	FRR/%	60.2	76.2	94.3
石油醚	$J/(L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1})$	165	507	813
	$R/\%$	81.5	90.8	91.5
	FRR/%	66.5	80.3	95.5

图8为三种乳化油与经PVDF@C-TA@CaCO₃膜过滤后滤液的光学显微镜照片。

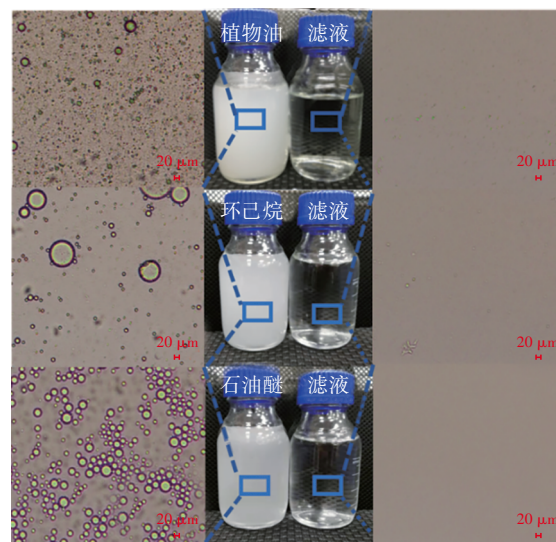


图8 乳化油及经PVDF@C-TA@CaCO₃膜过滤后滤液的光学显微镜照片

Fig.8 Photomicroscopic photographs of emulsified oil and filtrate filtered by PVDF@C-TA@CaCO₃ membrane

从图8可以看出,三种乳化油过滤前均为乳白色,通过光学显微镜观察发现,三种乳化油中含有

大量的油滴,其粒径范围为几微米到几十微米,其中环己烷乳化液的油滴粒径要大于植物油乳化液和石油醚乳化液的油滴粒径,而膜分离的主要机理是筛分机理。因此,PVDF膜、PVDF@C-TA膜和PVDF@C-TA@CaCO₃膜对环己烷乳化液的截留率均高于植物油乳化液和石油醚乳化液。三种乳化油经PVDF@C-TA@CaCO₃膜过滤后,滤液变为澄清透明,光学显微镜观察发现滤液中无明显的油滴。以上结果均表明PVDF@C-TA@CaCO₃膜可以有效截留乳化油中的油滴。相比于PVDF膜和PVDF@C-TA膜,PVDF@C-TA@CaCO₃膜的通量恢复率更高。这主要是由于PVDF@C-TA@CaCO₃膜具有超亲水性,膜表面会形成牢固的水化层,水化层阻止了油滴直接与膜表面接触,降低了油滴在膜表面的黏附性,经过清洗就可以将膜表面油滴洗掉,从而得到较高的通量恢复率。

PVDF@C-TA@CaCO₃膜过滤三种乳化油的循环通量衰减曲线见图9。可知,随着过滤时间的延长,PVDF@C-TA@CaCO₃膜的油水通量逐渐降低,这是由于过滤过程中油滴逐渐在膜表面聚集。大约20 min后,PVDF@C-TA@CaCO₃膜过滤三种乳化油的通量趋于稳定,其中过滤石油醚乳化液的稳定通量最高,为813 L/(m²·h),过滤植物油乳化液的稳定通量最低,仅为185 L/(m²·h),这主要是由于植物油乳化液的黏度较大^[16]。第2~5轮过滤仍表现出相似的变化规律,以上结果表明PVDF@C-TA@CaCO₃膜具有良好的抗污染性能与可重复使用性。

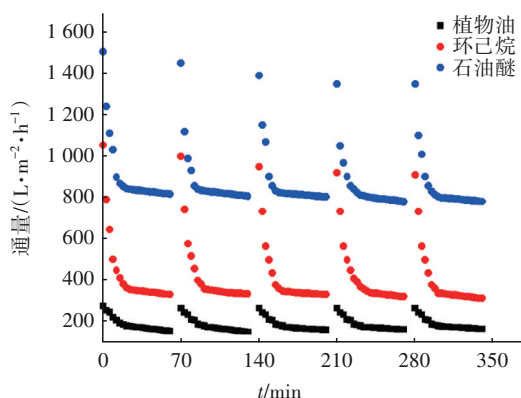


图9 PVDF@C-TA@CaCO₃膜过滤三种乳化油的循环通量衰减曲线

Fig.9 Cyclic flux decay curve of three emulsified oil filtered by PVDF@C-TA@CaCO₃ membrane

2.7 膜的稳定性

测定PVDF@C-TA@CaCO₃膜在pH为2、7、12的溶液以及NaCl溶液中浸泡12 h的水接触角。结果显示,在中性(pH=7)、碱性(pH=12)以及NaCl溶液中浸泡12 h后,PVDF@C-TA@CaCO₃膜的水接触角基本保持在10°无变化,保持了超亲水性。在酸性(pH=2)溶液中浸泡后,PVDF@C-TA@CaCO₃膜的水接触角升至20°,主要是由于CaCO₃颗粒在酸性条件下不稳定。以上结果表明,PVDF@C-TA@CaCO₃膜在中性、碱性和NaCl环境中具有良好的稳定性。

3 结论

① 通过对商品化PVDF膜采用先羧基化单宁酸修饰,而后交替浸渍矿化的方法成功制备了超亲水性PVDF@C-TA@CaCO₃膜,优化的膜制备条件如下:矿化液浓度为0.15 mol/L,交替浸渍次数为10次。

② 与PVDF膜和PVDF@C-TA膜相比,PVDF@C-TA@CaCO₃膜具有更强的亲水性以及更高的纯水通量、乳化油通量和通量恢复率。

③ 5次连续的过滤-清洗循环实验结果显示,PVDF@C-TA@CaCO₃膜具有良好的抗污染性能和可重复使用性。

参考文献:

- [1] WANG Z X, JI S Q, HE F, *et al.* One-step transformation of highly hydrophobic membranes into superhydrophilic and underwater superoleophobic ones for high-efficiency separation of oil-in-water emulsions [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(8): 3391-3396.
- [2] WANG Z X, JI S Q, ZHANG J, *et al.* Tannic acid encountering ovalbumin: a green and mild strategy for superhydrophilic and underwater superoleophobic modification of various hydrophobic membranes for oil/water separation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(28): 13959-13967.
- [3] WANG Z X, HAN M C, ZHANG J, *et al.* Investigating and significantly improving the stability of tannic acid (TA)-aminopropyltriethoxysilane (APTES) coating for enhanced oil-water separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 593: 117383-117392.
- [4] LUO C D, LIU Q X. Oxidant-induced high-efficient mussel-inspired modification on PVDF membrane with

- superhydrophilicity and underwater superoleophobicity characteristics for oil/water separation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(9): 8297-8307.
- [5] 叶挺进, 李冬梅, 刘贝, 等. 氧化石墨烯与纳米TiO₂改性PVDF膜的性能研究[J]. 中国给水排水, 2018, 34(17): 39-43.
- YE Tingjin, LI Dongmei, LIU Bei, *et al.* Surface functional properties and interception behaviors of graphene oxide-nano-TiO₂ modified PVDF hollow fiber membrane [J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(17): 39-43 (in Chinese).
- [6] 廖正伟, 贺酰淑, 宋锦峰, 等. 戊二醛交联PVDF/PVA共混超滤膜的制备及其抗污染性[J]. 中国给水排水, 2018, 34(19): 23-29.
- LIAO Zhengwei, HE Xianshu, SONG Jinfeng, *et al.* Preparation, characterization of glutaraldehyde crosslinked PVDF/PVA blend ultrafiltration membrane and its anti-fouling properties [J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(19): 23-29 (in Chinese).
- [7] SHI H, HE Y, PAN Y, *et al.* A modified mussel-inspired method to fabricate TiO₂ decorated superhydrophilic PVDF membrane for oil/water separation [J]. Journal of Membrane Science, 2016, 506: 60-70.
- [8] 王启明, 刘建伟, 于水利. 表面改性纳米氧化铝亲水共混膜制备及其水处理效能[J]. 中国给水排水, 2019, 35(7): 8-14.
- WANG Qiming, LIU Jianwei, YU Shuili. Preparation of hydrophilic mixed matrix membrane blended with surface modified alumina nanoparticles and its water treatment efficiency [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(7): 8-14 (in Chinese).
- [9] WU W M, HUANG R L, QI W, *et al.* Bioinspired peptide-coated superhydrophilic poly(vinylidene fluoride) membrane for oil/water emulsion separation [J]. Langmuir, 2018, 34(22): 6621-6627.
- [10] 董哲勤, 王宝娟, 许振良, 等. 油水分离功能膜制备技术研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(1): 1-9.
- DONG Zheqin, WANG Baojuan, XU Zhenliang, *et al.* Recent progress on fabrication technology of functional membranes for oil/water separation [J]. Chemical Progress, 2017, 36(1): 1-9 (in Chinese).
- [11] 杨思民, 王建强, 刘富. 油水分离膜研究进展[J]. 膜科学与技术, 2019, 39(3): 132-141.
- YANG Siming, WANG Jianqiang, LIU Fu. Progress of oil/water separation membrane [J]. Membrane Science and Technology, 2019, 39(3): 132-141 (in Chinese).
- [12] BERIL MELBIAH J S, NITHYA D, MOHAN D. Surface modification of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes using amphiphilic Pluronic F127/CaCO₃ nanoparticles for oil/water emulsion separation [J]. Colloids Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 516: 147-160.
- [13] 廖渴, 叶翔宇, 徐志康. 聚丙烯/碳酸钙复合无纺布的仿生矿化制备及其在油水分离中的应用[J]. 高分子学报, 2014(9): 1257-1264.
- LIAO Ke, YE Xiangyu, XU Zhikang. Bio-inspired fabrication of superhydrophilic and underwater superoleophobic mineralized polypropylene nonwoven meshes for oil/water separation [J]. Acta Polymerica Sinica, 2014(9): 1257-1264 (in Chinese).
- [14] LIAO K, YE X Y, CHEN P C, *et al.* Biomineralized polypropylene/CaCO₃ composite nonwoven meshes for oil/water separation [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(4): 39897.
- [15] CHEN X N, WAN L S, WU Q Y, *et al.* Mineralized polyacrylonitrile-based ultrafiltration membranes with improved water flux and rejection towards dye [J]. Journal of Membrane Science, 2013, 441: 112-119.
- [16] FUX G, RAMON G Z. Microscale dynamics of oil droplets at a membrane surface: deformation, reversibility and implications for fouling [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(23): 13842-13849.

作者简介: 杨胜(1992-), 男, 安徽铜陵人, 硕士研究生, 主要研究方向为PVDF膜的亲水改性及油水分离应用研究。

E-mail: yangsheng0616@163.com

收稿日期: 2020-06-09

修回日期: 2020-08-04

(编辑: 刘贵春)