



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108854583 B

(45) 授权公告日 2021.03.23

(21) 申请号 201810567027.7

(22) 申请日 2018.06.05

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108854583 A

(43) 申请公布日 2018.11.23

(73) 专利权人 江苏大学
地址 212013 江苏省镇江市京口区学府路
301号

(72) 发明人 岳学杰 张涛 邱凤仙 杨冬亚
郭卿 俞汉强 荣坚

(51) Int. Cl.

B01D 71/02 (2006.01)

B01D 69/02 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

B01D 17/022 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 105597565 A, 2016.05.25

CN 106128763 A, 2016.11.16

CN 104815608 A, 2015.08.05

CN 107433141 A, 2017.12.05

US 2013015122 A1, 2013.01.17

US 2018056248 A1, 2018.03.01

审查员 李秀帆

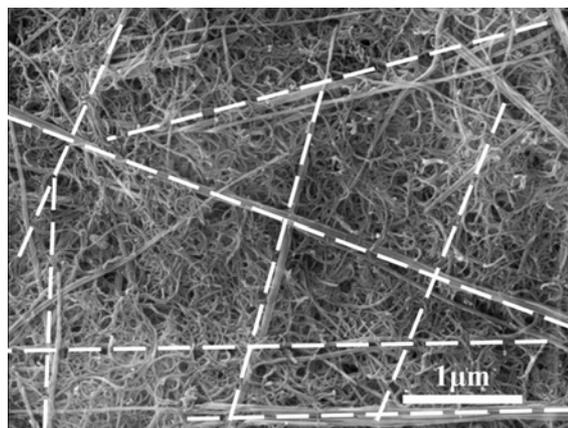
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种仿蜘蛛网结构的亲水性油水分离膜的
制备方法

(57) 摘要

本发明属于化工分离、环境保护技术领域，涉及一种仿蜘蛛网结构的亲水性油水分离膜的制备方法。本发明利用无机酸高温打断互相纠缠的多壁碳纳米管，得多壁碳纳米管分散液，将其离心分离后取上清液；按每升水加入2~5 g超长MnO₂纳米线计，将混合悬浮液搅拌5~24 h，将多壁碳纳米管分散液与超长MnO₂纳米线分散液按体积比1:3~5:1混合后搅拌，最后多壁碳纳米管/超长MnO₂纳米线混合液在已固定商业滤膜的真空抽滤装置内经真空抽滤获得仿蜘蛛网结构的油水分离膜，剥离亲水性滤膜干燥即得。通过超长MnO₂纳米线交织形成大孔径支撑网络，多壁碳纳米管与支撑网络互相纠缠形成小的孔径网络结构，实现对蜘蛛网结构的有效模仿，达到增强多壁碳纳米管膜机械强度的目的。



1. 一种仿蜘蛛网结构的亲水性油水分离膜的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

a) 按每克多壁碳纳米管加入无机酸0.5~5 mL计,将多壁碳纳米管加入无机酸中混合均匀,100~160℃反应2~6h,所得多壁碳纳米管以去离子水冲洗至洗脱液pH中性,60~90℃真空干燥2~5 h;按每升水加入0.5~2g高温氧化后的多壁碳纳米管计,将高温氧化后的多壁碳纳米管加入水中混合得黑色液体,超声震荡5~12h,得多壁碳纳米管分散液;

b) 多壁碳纳米管分散液离心提纯,取上清液得完全分散的多壁碳纳米管分散液;

c) 按每升水加入2~5g超长MnO₂纳米线计,将超长MnO₂纳米线加入水中混合为悬浮液,搅拌5~24h,得超长MnO₂纳米线分散液;将多壁碳纳米管分散液与超长MnO₂纳米线分散液按体积比1:3~5:1计,混合后搅拌5~10min,得到多壁碳纳米管/超长MnO₂纳米线混合液,其中所述超长MnO₂纳米线的长度为2~100μm,直径为20~500nm;

d) 按每平方厘米用1~10 mL混合液计,多壁碳纳米管/超长MnO₂纳米线混合液在已固定商业滤膜的真空抽滤装置内经真空抽滤获得仿蜘蛛网结构的油水分离膜,在50(v/v)%乙醇溶液中剥离亲水性滤膜,然后30~60℃干燥3~12h后即得。

2. 根据权利要求1所述仿蜘蛛网结构的亲水性油水分离膜的制备方法,其特征在于:步骤a)所述按每克多壁碳纳米管加入无机酸2.0 mL,将多壁碳纳米管加入无机酸混合均匀,于120℃反应4 h。

3. 根据权利要求1所述仿蜘蛛网结构的亲水性油水分离膜的制备方法,其特征在于:步骤a)所述无机酸为磷酸、高氯酸、硝酸、氯酸、次氯酸、高锰酸中的任一种。

4. 根据权利要求1所述仿蜘蛛网结构的亲水性油水分离膜的制备方法,其特征在于:步骤a)按每升水加入1.0g高温氧化后的多壁碳纳米管。

5. 根据权利要求1所述仿蜘蛛网结构的亲水性油水分离膜的制备方法,其特征在于:步骤c)每升水加入2.0g超长MnO₂纳米线,搅拌24h。

6. 根据权利要求1所述仿蜘蛛网结构的亲水性油水分离膜的制备方法,其特征在于:步骤c)所述将多壁碳纳米管分散液与超长MnO₂纳米线分散液按体积为4:1计。

7. 根据权利要求1所述仿蜘蛛网结构的亲水性油水分离膜的制备方法,其特征在于:步骤d)所述商业滤膜为微孔水系滤膜、微孔有机系滤膜中的任一种。

8. 根据权利要求1-7任一所述方法制得的仿蜘蛛网结构的亲水性油水分离膜。

9. 根据权利要求8所述仿蜘蛛网结构的亲水性油水分离膜,其特征在于:所述分离膜以超长MnO₂纳米线交织形成大孔径支撑网络,完全分散的多壁碳纳米管与支撑网络互相交缠形成小的孔径网络结构。

一种仿蜘蛛网结构的亲水性油水分离膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于化工分离、环境保护技术领域,涉及仿生结构的油水分离膜,特别涉及一种仿蜘蛛网结构的亲水性油水分离膜的制备方法。

背景技术

[0002] 由于油与水表面张力的巨大差异,具有特殊润湿性的过滤膜成为处理油水混合物的先进手段。目前,这些膜中常用的是超疏水分离膜,可实现在油水混合物中对油的选择性渗透和吸收、排斥水的分离效果。但由于水的密度比油高,水倾向于在疏水膜表面形成阻挡层而阻止油的渗透。此外,这类膜很容易被选择性渗透的油污染甚至堵塞,导致分离效率快速下降。具有亲水性的分离膜可以选择性吸收渗透水而排斥油,这就有效避免阻挡层的形成,克服疏水性分离膜的缺陷。

[0003] 碳纳米管是集多种性能于一体的一维材料,在能量存储和能量转换设备、传感器、高强度复合材料和催化剂载体等领域有着良好的应用前景。另外,碳纳米管固有的疏水性质使其成为油水分离中极有吸引力的候选物。由于成膜性好、加工性能优异,高分散性碳纳米管被广泛用于构建油水分离膜。然而,碳纳米管的昂贵价格严重阻碍了分离油/水混合物的大规模应用。而价格低廉且来源广泛的碳纳米管,特别是多壁碳纳米管,容易聚集而不利于成膜。同时,碳纳米管普遍存在着机械强度差的缺点。

[0004] 为解决多壁碳纳米管易团聚、机械加工性能差的缺点,本发明利用无机酸高温氧化,将互相纠缠的多壁碳纳米管打断,降低纠缠度,实现多壁碳纳米管的有效分散。同时,该分散过程实现了对多壁碳纳米管的润湿性能改性,实现其从疏水性向亲水性的转变。因此,整个分散过程实现了多壁碳纳米管的分散和亲水改性,达到构建超亲水多壁碳纳米管膜的目的。

[0005] 大自然中,蜘蛛通过先构建大孔的支撑网,然后在支撑网孔间填充短的蜘蛛丝获得小孔结构,最后取得提高强度与弹性、增强柔韧性的效果。这种支撑网-填充网复合的多级结构对实现昆虫的捕获提供了优异的机械基础。本发明利用超长MnO₂纳米线的交织形成大孔支撑网络,而分散的多壁碳纳米管填充在支撑网络内,实现模仿蜘蛛网多级结构的效果,实现增强碳纳米管膜机械性能的目的。

发明内容

[0006] 针对上述现有技术中存在的不足,本发明目的在于克服多壁碳纳米管易自团聚、机械加工性能差、成膜后机械强度低的缺陷,提供一种工艺简单、成本低、操作简单以及可大规模生产的仿蜘蛛网结构的亲水性油水分离膜的制备方法。

[0007] 技术方案:

[0008] 本发明利用无机酸高温打断互相纠缠的多壁碳纳米管,实现多壁碳纳米管的有效分散和亲水改性;同时分散的多壁碳纳米管与超长MnO₂纳米线的复合,构建具有仿蜘蛛网结构的亲水性分离膜,克服传统碳纳米管膜机械强度低的缺点。

[0009] 一种仿蜘蛛网结构的亲水性油水分离膜的制备方法,包括如下步骤:

[0010] a) 多壁碳纳米管的分散液:将多壁碳纳米管加入无机酸中混合均匀,100~160℃反应2~6 h,所得多壁碳纳米管以去离子水冲洗至洗脱液pH中性,60~90℃真空干燥2~5 h;高温氧化后的多壁碳纳米管加入水中混合得黑色液体,超声震荡5~12 h,得多壁碳纳米管分散液;

[0011] b) 多壁碳纳米管的分散液的提纯:多壁碳纳米管分散液离心提纯,取上清液得完全分散的多壁碳纳米管分散液;

[0012] c) 仿蜘蛛网结构的亲水性油水分离膜的制备:将超长MnO₂纳米线加入水中混合为悬浮液,搅拌5~24 h,得超长MnO₂纳米线分散液;将多壁碳纳米管分散液与超长MnO₂纳米线分散液按体积比1:3~5:1计,混合后搅拌5~10 min,得到多壁碳纳米管/超长MnO₂纳米线混合液;

[0013] d) 按每平方厘米用1~10 mL混合液计,多壁碳纳米管/超长MnO₂纳米线混合液在已固定商业滤膜的真空抽滤装置内经真空抽滤获得仿蜘蛛网结构的油水分离膜,在50(v/v)%乙醇溶液中剥离亲水性滤膜,然后30~60℃干燥3~12 h后即得。

[0014] 本发明较优公开例中,步骤a)所述按每克多壁碳纳米管加入无机酸0.5~5 mL计,优选每克多壁碳纳米管加入无机酸2.0 mL;将多壁碳纳米管加入无机酸混合均匀,于120℃反应4 h;所述无机酸为磷酸、高氯酸、硝酸、氯酸、次氯酸、高锰酸等中的任一种;按每升水加入0.5~2 g高温氧化后的多壁碳纳米管计,优选每升水加入1.0 g高温氧化后的多壁碳纳米管。

[0015] 本发明较优公开例中,步骤a)所述超声震荡的能量密度为0.2~2.5 W/mL。

[0016] 本发明较优公开例中,步骤b)所述离心提纯的转速为9000~12000r/min。

[0017] 本发明较优公开例中,步骤b)所述离心提纯所用时间为20~30min。

[0018] 本发明较优公开例中,步骤c)所述按每升水加入2~5 g超长MnO₂纳米线计,优选每升水加入2.0 g超长MnO₂纳米线,搅拌24 h;所述超长MnO₂纳米线的长度为2~100μm,直径为20~500 nm;所述将多壁碳纳米管分散液与超长MnO₂纳米线分散液按体积为4:1计。

[0019] 本发明较优公开例中,步骤c)所述超长MnO₂纳米线,其制备步骤为:按每升水加入0.02~0.3 mol锰盐、0.03~0.6 mol氧化剂和0.02~0.3 mol钾盐计,配制得混合溶液,在150~270℃水热反应72~144 h,得超长MnO₂纳米线,去离子水冲洗10~15次,60~90℃真空干燥;其中,所述锰盐为硝酸锰、硫酸锰、氯化锰、乙酸锰中的任一种或多种;所述氧化剂为高锰酸钾、过硫酸钾、高氯酸钾、重铬酸钾、过硫酸钠、高氯酸钠、重铬酸钠中的任一种或多种;所述钾盐为硫酸钾、氯化钾、硝酸钾、碳酸钾、乙酸钾中的任一种或多种。

[0020] 本发明较优公开例中,步骤d)所述每平方厘米优选2 mL混合液。

[0021] 本发明较优公开例中,步骤d)所述商业滤膜为微孔水系滤膜、微孔有机系滤膜中的任一种。

[0022] 根据本发明所述方法制得的仿蜘蛛网结构的亲水性油水分离膜,以超长MnO₂纳米线交织形成大孔径支撑网络,完全分散的多壁碳纳米管与支撑网络互相交缠形成小的孔径网络结构。

[0023] 本发明所制得的仿蜘蛛网结构的亲水性油水分离膜,水的接触角为0°,可实现对水包油乳液分离速率最高可达4900 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹。

[0024] 本发明所用试剂均为市售,其中,多壁碳纳米管购自于苏州泰丰石墨烯技术有限公司;超长MnO₂纳米线无市售,自制。

[0025] 有益效果

[0026] 本发明公开了一种仿蜘蛛网结构的亲水性油水分离膜的制备方法,克服了多壁碳纳米管易自团聚、成膜性差的缺点,同时通过模仿蜘蛛网结构构建机械性能强的多壁碳纳米管油水分离膜,克服碳纳米管膜机械性能差的缺点。利用无机酸打断多壁碳纳米管的互相纠缠,有效分散多壁碳纳米管,并实现对多壁碳纳米管的亲水改性,达到增强多壁碳纳米管成膜性能的目的;通过超长MnO₂纳米线交织形成大孔径支撑网络,完全分散的多壁碳纳米管与支撑网络互相交缠形成小的孔径网络结构,实现对蜘蛛网结构的有效模仿,达到增强多壁碳纳米管膜机械强度的目的;本发明所需的原材料价格低廉、来源广泛、过程简单,具有良好的应用前景。

附图说明

[0027] 图1、实施例1所制得的仿蜘蛛网结构的亲水性油水分离膜的SEM图,其中白线指示为超长MnO₂纳米线。

具体实施方式

[0028] 下面结合实施例对本发明进行详细说明,以使本领域技术人员更好地理解本发明,但本发明并不局限于以下实施例。

[0029] 实施例1

[0030] 一种仿蜘蛛网结构的亲水性油水分离膜的制备方法,包括如下步骤:

[0031] a) 多壁碳纳米管的分散液:按每克多壁碳纳米管加入高氯酸0.5 mL计,将两者的混合物在120 °C下反应6 h,将所得的多壁碳纳米管去离子水冲洗10次至pH中性,放置于60 °C的真空干燥箱内干燥5 h。按每升水加入0.5 g分散的多壁碳纳米管计,得黑色液体。黑色液体超声震荡5 h,得完全分散的多壁碳纳米管分散液;

[0032] b) 多壁碳纳米管的分散液的提纯:将所得的多壁碳纳米管分散液在9000rad/min离心提纯30min,取上清液得完全分散的多壁碳纳米管分散液;

[0033] c) 仿蜘蛛网结构的亲水性油水分离膜的制备:按每升水加入2 g超长MnO₂纳米线计,将混合悬浮液搅拌24 h,得超长MnO₂纳米线分散液。多壁碳纳米管分散液与超长MnO₂纳米线分散液按体积比2:1计,混合后搅拌5 min,得到多壁碳纳米管/超长MnO₂纳米线混合液。按每平方厘米用2 mL混合液计,通过在已固定商业滤膜的真空抽滤装置内经真空抽滤获得仿蜘蛛网结构的油水分离膜,在30 °C下干燥12 h。

[0034] 所制得的仿蜘蛛网结构的亲水性油水分离膜,其水接触角为0°,可实现对水包油乳液分离速率达到4900 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹。

[0035] 实施例2

[0036] 一种仿蜘蛛网结构的亲水性油水分离膜的制备方法,包括如下步骤:

[0037] a) 多壁碳纳米管的分散液:按每克多壁碳纳米管加入硝酸5 mL计,将两者的混合物在140 °C下反应3 h,将所得的多壁碳纳米管去离子水冲洗10次至pH中性,放置于80 °C的真空干燥箱内干燥3 h。按每升水加入1 g分散的多壁碳纳米管计,得黑色液体。黑色液体超

声震荡8 h,得完全分散的多壁碳纳米管分散液;

[0038] b)多壁碳纳米管的分散液的提纯:将所得的多壁碳纳米管分散液在10000rad/min离心提纯20min,取上清液得完全分散的多壁碳纳米管分散液;

[0039] c)仿蜘蛛网结构的亲水性油水分离膜的制备:按每升水加入3 g超长MnO₂纳米线计,将混合悬浮液搅拌24 h,得超长MnO₂纳米线分散液。多壁碳纳米管分散液与超长MnO₂纳米线分散液按体积比3:1计,混合后搅拌10 min,得到多壁碳纳米管/超长MnO₂纳米线混合液。按每平方厘米用5mL混合液计,通过在已固定商业滤膜的真空抽滤装置内经真空抽滤获得仿蜘蛛网结构的油水分离膜,在30 °C下干燥12 h。

[0040] 所制得的仿蜘蛛网结构的亲水性油水分离膜,其水接触角为0°,可实现对水包油乳液分离速率达到3200 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹。

[0041] 实施例3

[0042] 一种仿蜘蛛网结构的亲水性油水分离膜的制备方法,包括如下步骤:

[0043] a)多壁碳纳米管的分散液:按每克多壁碳纳米管加入浓硫酸3 mL计,将两者的混合物在160 °C下反应4 h,将所得的多壁碳纳米管去离子水冲洗15次至pH中性,放置于80°C的真空干燥箱内干燥5 h。按每升水加入2 g分散的多壁碳纳米管计,得黑色液体。黑色液体超声震荡12 h,得完全分散的多壁碳纳米管分散液;

[0044] b)多壁碳纳米管的分散液的提纯:将所得的多壁碳纳米管分散液在12000rad/min离心提纯20min,取上清液得完全分散的多壁碳纳米管分散液;

[0045] c)仿蜘蛛网结构的亲水性油水分离膜的制备:按每升水加入5 g超长MnO₂纳米线计,将混合悬浮液搅拌24 h,得超长MnO₂纳米线分散液。多壁碳纳米管分散液与超长MnO₂纳米线分散液按体积比5:1计,混合后搅拌10 min,得到多壁碳纳米管/超长MnO₂纳米线混合液。按每平方厘米用10 mL混合液计,通过在已固定商业滤膜的真空抽滤装置内经真空抽滤获得仿蜘蛛网结构的油水分离膜,在30 °C下干燥12 h。

[0046] 所制得的仿蜘蛛网结构的亲水性油水分离膜,其水接触角为0°,可实现对水包油乳液分离速率达到2400 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹。

[0047] 实施例4

[0048] 一种仿蜘蛛网结构的亲水性油水分离膜的制备方法,包括如下步骤:

[0049] a)多壁碳纳米管的分散液:按每克多壁碳纳米管加入氯酸5mL计,将两者的混合物在140 °C下反应6 h,将所得的多壁碳纳米管去离子水冲洗12次至pH中性,放置于80°C的真空干燥箱内干燥5 h。按每升水加入1.5 g分散的多壁碳纳米管计,得黑色液体。黑色液体超声震荡8 h,得完全分散的多壁碳纳米管分散液;

[0050] b)多壁碳纳米管的分散液的提纯:将所得的多壁碳纳米管分散液在10000rad/min离心提纯30min,取上清液得完全分散的多壁碳纳米管分散液;

[0051] c)仿蜘蛛网结构的亲水性油水分离膜的制备:按每升水加入4 g超长MnO₂纳米线计,将混合悬浮液搅拌18 h,得超长MnO₂纳米线分散液。多壁碳纳米管分散液与超长MnO₂纳米线分散液按体积比4:1计,混合后搅拌10 min,得到多壁碳纳米管/超长MnO₂纳米线混合液。按每平方厘米用6 mL混合液计,通过在已固定商业滤膜的真空抽滤装置内经真空抽滤获得仿蜘蛛网结构的油水分离膜,在30 °C下干燥12 h。

[0052] 所制得的仿蜘蛛网结构的亲水性油水分离膜,其水接触角为0°,可实现对水包油

乳液分离速率达到 $3000 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ 。

[0053] 实施例5

[0054] 一种仿蜘蛛网结构的亲水性油水分离膜的制备方法,包括如下步骤:

[0055] a) 多壁碳纳米管的分散液:按每克多壁碳纳米管加入高锰酸5mL计,将两者的混合物在 $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应3 h,将所得的多壁碳纳米管去离子水冲洗12次至pH中性,放置于 $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的真空干燥箱内干燥5 h。按每升水加入2g分散的多壁碳纳米管计,得黑色液体。黑色液体超声震荡12 h,得完全分散的多壁碳纳米管分散液;

[0056] b) 多壁碳纳米管的分散液的提纯:将所得的多壁碳纳米管分散液在 9000 rad/min 离心提纯25min,取上清液得完全分散的多壁碳纳米管分散液;

[0057] c) 仿蜘蛛网结构的亲水性油水分离膜的制备:按每升水加入3 g超长 MnO_2 纳米线计,将混合悬浮液搅拌16 h,得超长 MnO_2 纳米线分散液。多壁碳纳米管分散液与超长 MnO_2 纳米线分散液按体积比2:1计,混合后搅拌10 min,得到多壁碳纳米管/超长 MnO_2 纳米线混合液。按每平方厘米用5 mL混合液计,通过在已固定商业滤膜的真空抽滤装置内经真空抽滤获得仿蜘蛛网结构的油水分离膜,在 $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥12 h。

[0058] 所制得的仿蜘蛛网结构的亲水性油水分离膜,其水接触角为 0° ,可实现对水包油乳液分离速率达到 $3800 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ 。

[0059] 以上所述仅为本发明的实施例,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明说明书所作的等效结构或等效流程变换,或直接或间接运用在其他相关的技术领域,均同理包括在本发明的专利保护范围内。

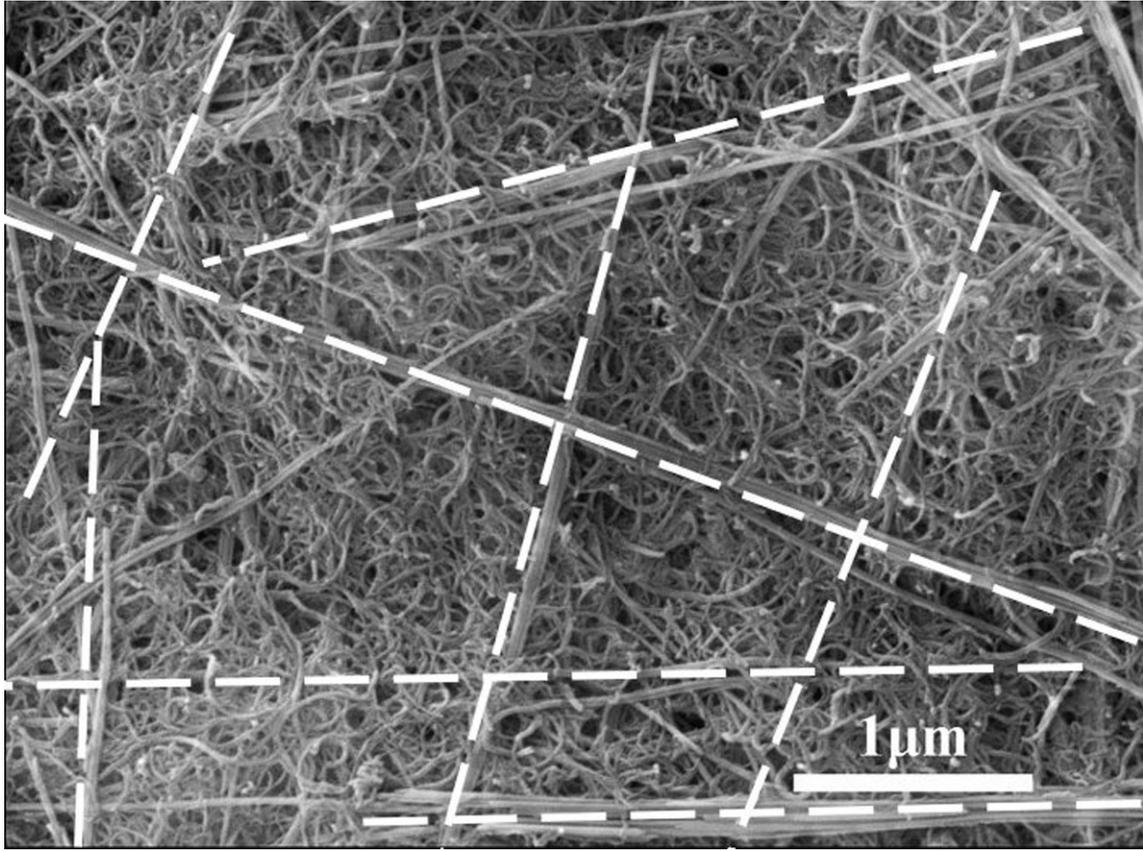


图1