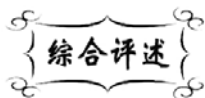


中图分类号: TB383
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2020) 03-0171-15
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2020.03.004



膜蒸馏用多孔陶瓷膜的疏水改性

王俊伟, 徐 鑫

中国科学技术大学 化学与材料科学与工程学院 中科院能量转换材料重点实验室, 合肥 230026

摘 要: 膜蒸馏海水淡化是一种从源头上获得淡水资源的技术, 是解决水资源紧缺的一种重要途径。膜蒸馏需要的膜材料为多孔疏水膜, 而陶瓷膜一般具有亲水性, 所以陶瓷膜的疏水改性是决定其在膜蒸馏中应用的关键。传统的疏水改性方法包括接枝聚合、仿生微纳结构构筑、溶胶-凝胶、化学气相沉积、聚合物沉积等, 改性后的疏水或者超疏水陶瓷膜已经被应用于膜蒸馏海水淡化, 但是长时间稳定性的不足阻碍了其实际工业应用。最近我们提出了一种有效的通过聚合物热解对陶瓷膜进行疏水改性的方法, 可以获得具有高热稳定性、化学稳定性、抗腐蚀、抗冲击的疏水陶瓷膜, 具有优异的长时间稳定性能, 可获得稳定的淡水产出。本文将介绍各种陶瓷膜疏水改性方法, 阐述几种方法的优缺点, 并且探讨他们在膜蒸馏海水淡化中的工业应用潜力。

关键词: 膜蒸馏; 陶瓷膜; 疏水改性; 纳米颗粒

Hydrophobicity Modification of the Ceramic Membranes for Membrane Distillation

WANG Jun-Wei, XU Xin

CAS Key Laboratory of Materials for Energy Conversion, Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

Abstract: Membrane distillation desalination is a novel technology to obtain fresh water, which should be an important way to solve the shortage of water resources. The membrane for membrane distillation should be porous hydrophobic membrane, while ceramic membrane is generally hydrophilic, so the hydrophobic modification of ceramic membrane is the key to its application in membrane distillation. Traditional hydrophobic modification methods include graft polymerization, biomimetic micro-nano structure construction, sol-gel, chemical vapor deposition, polymer deposition, *etc.* Modified hydrophobic or super-hydrophobic ceramic membranes have been applied

收稿日期: 2018-07-04

收到修改稿日期: 2020-04-08

基金项目: 国家自然科学基金联合基金 (U1732115); 中科院战略先导专项 (2015A-4812)。

第一作者: 王俊伟 (1989 -), 男, 内蒙古赤峰人, 博士。E-mail: wjw@ustc.edu.cn。

通讯作者: 徐 鑫 (1973 -), 男, 江苏南通人, 教授。E-mail: xuxin@ustc.edu.cn。

to seawater desalination by membrane distillation. However, the lack of long-term stability hinders its practical application. Recently, we proposed an effective method of hydrophobic modification of ceramic membrane by polymer pyrolysis, which leads to hydrophobic ceramic membrane with high thermal stability, chemical stability, corrosion resistance and impact resistance. Stable fresh water could be obtained with excellent long-term stability. In this paper, various hydrophobic modification methods of ceramic membrane are reviewed and evaluated, focusing on their potential applications in membrane distillation seawater desalination.

Key words: Membrane distillation; Ceramic membrane; Hydrophobic modification; Nanoparticles

随着世界人口的持续增长和工业化水平的提高, 除了对能源的不断索取和竞争之外, 淡水资源这一人类生存必需品也成为了各国争取的目标^[1,2]。随着地质灾害和人工活动对环境和淡水体系的破坏, 本就储量很少的淡水资源更加匮乏, 非洲、中东地区尤为严重。我国部分省市也长期处于干旱状态, 已经影响到人民的日常饮用水供给, 解决水资源问题迫在眉睫。

由于庞大的海水资源, 海水淡化是一种有效获得淡水资源的开源增量工艺。20 世纪中期以来, 海水淡化工业蓬勃发展^[3-5]。反渗透工艺是一种主要的商业海水淡化工艺, 其效率不断提升^[6,7], 但是这一工艺不能直接处理天然海水, 因为海水中的有机基团会破坏有机反渗透膜。同时反渗透过程高耗能, 要使淡水回收率增加, 所需压力会迅速上升, 所以反渗透法的淡水回收率只有 50% 左右, 而海水排除液浓度约为 7 wt%, 没有工业应用价值, 只能直接返排回大海, 这会对大海中的生态平衡造成不可逆转的影响, 因此, “零排放”海水淡化技术开始得到重视。

膜蒸馏将膜分离技术和热蒸馏技术相结合, 广泛适用在各种工业生产系统中, 是一种有效的海水淡化方法^[8,9]。膜蒸馏是利用多孔疏水膜将水蒸气从液相水表面分离出来, 液相水可以是海水、苦咸水、工业废水等, 热的料液在多孔疏水膜的一侧循环, 料液中的水分子发生汽化, 汽化的水蒸气穿过疏水膜微孔在膜另一端被冷凝, 从而获得纯水; 料液水相中非挥发性的离子和分子等溶质则被截留在膜一侧, 从而实现溶液分离、浓缩和获得纯水。膜蒸馏过程的传质动力为膜两侧的水蒸气压力差^[10]: 压力差越大, 水蒸气传输速度越快, 冷端的水产量越大。根据其分离原理, 膜蒸馏淡水回收率可达 80% 以上, 同时盐截留率在 99% 以上, 产出纯水后生成的高浓度排除液可以直接作为化工生产原料, 应用于工业生产, 无需返排回大海, 实现零排放目标^[11-14]。

如图 1 所示, 常见膜蒸馏技术分为 4 类。膜蒸馏技术最早来源于 Bodell^[15]于 1963 年发表的专利, 提出膜法和热蒸馏法结合进行海水淡化, 并且提出在膜另一侧抽真空来增加其驱动力, 然后进行冷凝, 获得纯水, 即真空式膜蒸馏 (Vacuum Membrane Distillation, VMD)。1967 年, Findley^[16]提出了利用空气间隙进行冷凝的气隙式膜蒸馏 (Air Gap Membrane Distillation, AGMD) 和冷渗透液与膜直接接触进行冷凝的直接接触式膜蒸馏 (Direct Contact Membrane Distillation, DCMD)。气隙式膜蒸馏是在冷端形成空气间隙, 利用低温冷凝板进行水蒸气的快速冷凝和产出; 直接接触式是使用冷的纯水在另一端循环, 带走产出的水蒸气。20 世纪 80 年代, 随着制膜工艺的进步, 发展出了吹扫气式膜蒸馏 (Sweeping Gas Membrane Distillation, SGMD), 使用气体吹扫带走传输到冷端的水蒸气。

从膜蒸馏概念提出到现在已经超过半个世纪, 但仍然没有实现大规模工业化, 其关键是缺乏稳定的适用于膜蒸馏的膜材料^[17]。膜蒸馏所需材料必须是多孔疏水膜, 前期使用的膜主要是有机聚合物膜, 例如聚丙烯 (Polypropylene, PP)、聚乙烯 (Polyethylene, PE)、聚四氟乙烯 (Poly-tetrafluoroethylene, PTFE)、聚偏氟乙烯 (Poly-vinylidene-fluoride, PVDF) 等^[18-20]。这些有机膜具有天然的疏水性, 制备方法简单, 膜厚度较小, 孔隙率高, 可以获得很高的膜蒸馏通量。但由于天然海水

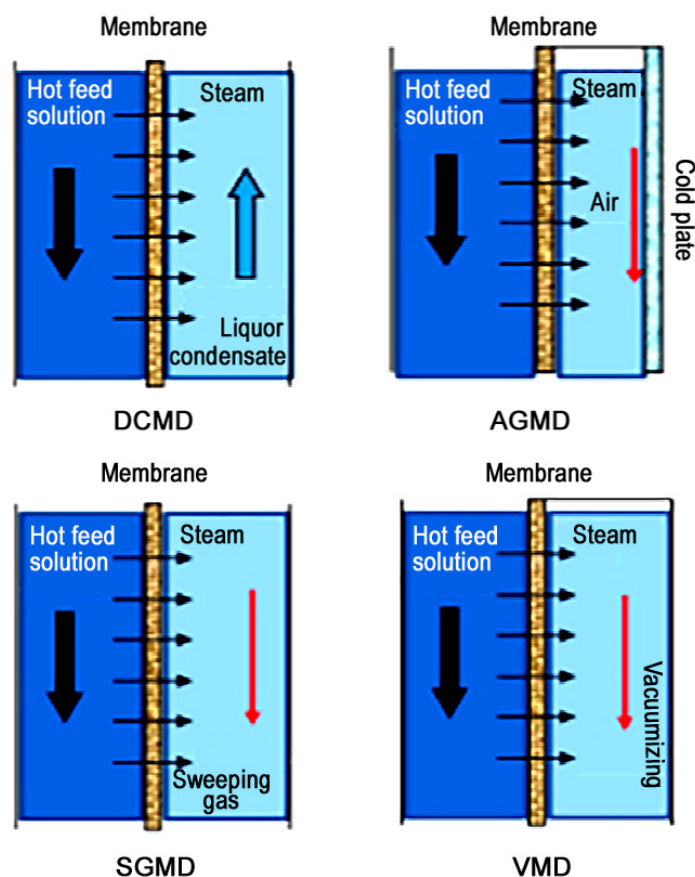


图1 膜蒸馏运行原理示意图
Figure 1 Schematic diagram of membrane distillation

复杂的化学环境，有机聚合物膜在长时间膜蒸馏过程中会发生溶胀等现象，这就阻碍了其大规模商业应用^[21-23]。

由于具有高熔点、高硬度和优异的抗化学腐蚀性，陶瓷材料被广泛应用在高温、高腐蚀性、强氧化性、强冲击性环境，如高温结构部件（承烧板、耐热涂层等）、耐磨部件（轴承、球磨介质等）、耐腐蚀部件（管道、泵材等）、抗冲击器件（陶瓷装甲）以及发动机机械部件等。无机陶瓷分离膜继承了陶瓷材料的优异性能，如化学稳定性（耐酸碱性和有机溶剂）、机械强度高（承担高压操作和反向冲洗）、抗腐蚀性强（锈蚀和微生物侵蚀）、耐高温（可以实现高温操作），同时具有孔径分布窄等聚合物膜不易达到的特点，是一种潜在的膜蒸馏用分离膜。但是在常规状态下，大多数陶瓷颗粒的表面存在大量的亲水基团，即羟基官能团（ $-\text{OH}$ ）^[24-27]，陶瓷膜展现亲水性质。这阻碍了它们在疏水领域的发展和运用。因此对陶瓷膜表面进行疏水改性是拓宽陶瓷膜应用范围的重要途径和手段，也是其在膜蒸馏上应用的前提，具有重要的现实意义。

本文将介绍传统疏水修饰方法（包括接枝聚合、仿生微纳结构构筑、溶胶-凝胶、化学气相沉积、聚合物沉积）的修饰过程和原理及其在膜蒸馏中的应用情况，并着重介绍本课题组提出的聚合物热解疏水改性方法，总结其在膜蒸馏领域的使用情况，展望其发展前景。

1 表面枝接聚合

枝接聚合是将高分子基团嫁接到陶瓷膜表面，是一种常用的表面疏水改性方法。用于表面疏水

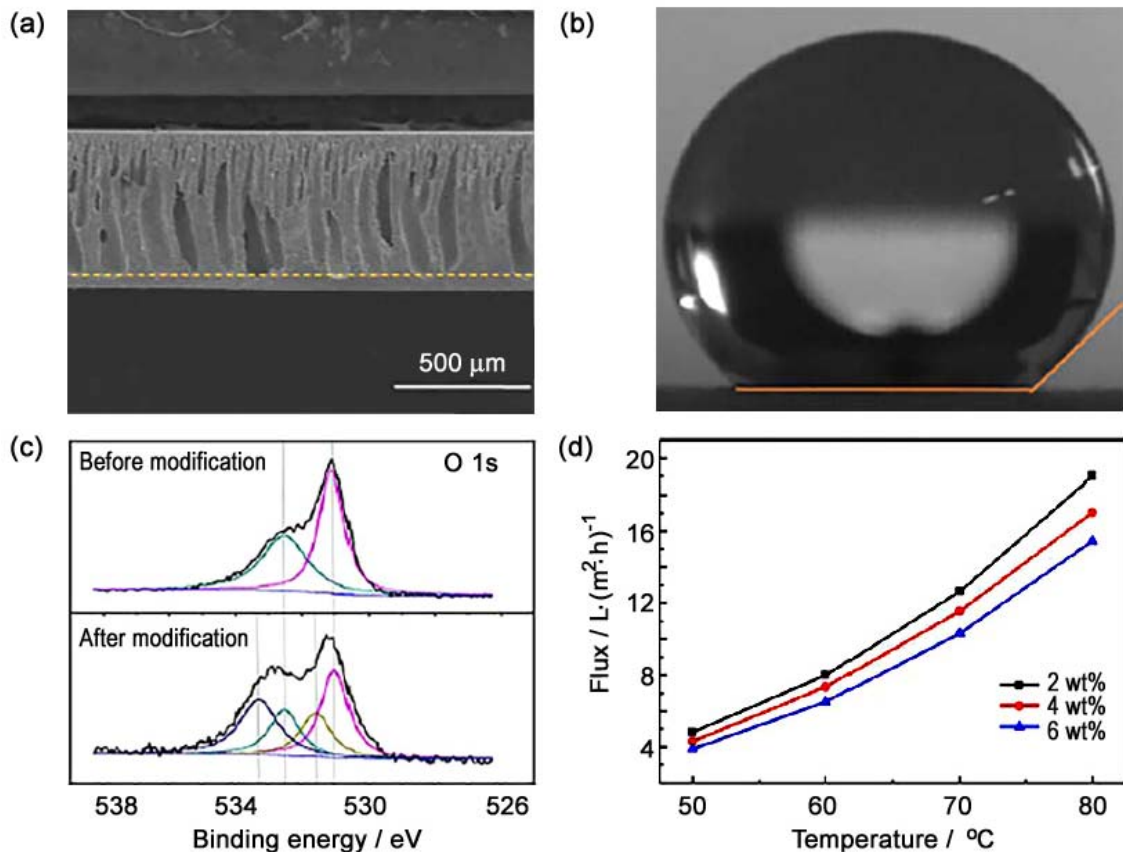


图 2 (a) Al_2O_3 陶瓷膜断面形貌; (b) 改性后水接触角; (c) 修饰前后 XPS;
(d) 膜蒸馏性能随温度和盐浓度的变化^[31,32]

Figure 2 (a) Cross section structure of Al_2O_3 ceramic membrane; (b) Water contact angle of the modified membrane; (c) XPS spectra before and after modification; (d) Membrane distillation performance of the membrane with different temperature and salt concentration^[31,32]

改性的材料一般都包含两个基本条件, 一是长的碳链用于提供低的表面能和疏水性, 二是能提供与膜表面基团结合的官能团, 来提供修饰的反应点^[28-30]。其中具有代表性的是氟硅烷 (FAS)。氟硅烷分子结构中包含有 Si-OR ($\text{R} = \text{CH}_3$ 、 CH_2CH_3) 等硅-烷氧基团, 很容易发生水解反应形成 Si-OH 基团, 进而与陶瓷膜表面的羟基发生缩合反应, 从而成功嫁接到陶瓷膜表面, 因为其还有低表面能的碳氟长链基团, 使陶瓷膜疏水。而氟硅烷自身之间也会发生自缩合反应形成三维网状结构, 使疏水性修饰层更加稳定。Ren 等人^[31]以氟硅烷 (C_8) 为改性试剂, 将 Al_2O_3 平板膜浸泡在 2 wt% 氟硅烷乙醇溶液中 24 h, 100°C 干燥 6 h, 重复 3 次, 获得的疏水 Al_2O_3 平板膜水接触角为 133° , 水侵入压力达到 2 atm; 用该膜对 80°C 、2 wt% NaCl 水溶液进行直接接触式膜蒸馏, 水通量高达 $19.1 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ (如图 2 所示)。他们进一步通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 证实了陶瓷表面的氟硅烷大部分以简单物理吸附形式存在^[32], 只有小部分能通过官能团与陶瓷表面羟基缩合形成 M-O-Si 化学键, 同时硅烷本身也能发生自缩合, 以 Si-O-Si 化学键的形式形成交联大分子, 粘附于陶瓷表面 (图 2)。用与上述改性陶瓷膜同样的修饰方法, Gu 等人^[33]疏水改性了去除海绵层相转化制备的 Al_2O_3 平板膜, 获得了 137° 的水接触角, 并且吹扫气式膜蒸馏通量较常规相转化 Al_2O_3 平板膜提高了 1 倍。

Kujawa 等人^[34-36]采用不同链长的氟硅烷 ($\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$) 对 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 等陶瓷膜进行疏水改性, 通过测量水接触角探究接枝时间及氟硅烷链长对疏水改性的影响, 结果表明, 随着接枝时间的延长, 疏水改性效果越好, 链长为 C_6 和 C_{12} 的氟硅烷疏水改性效果较好, 其中 C_{12} 改性后的接触角

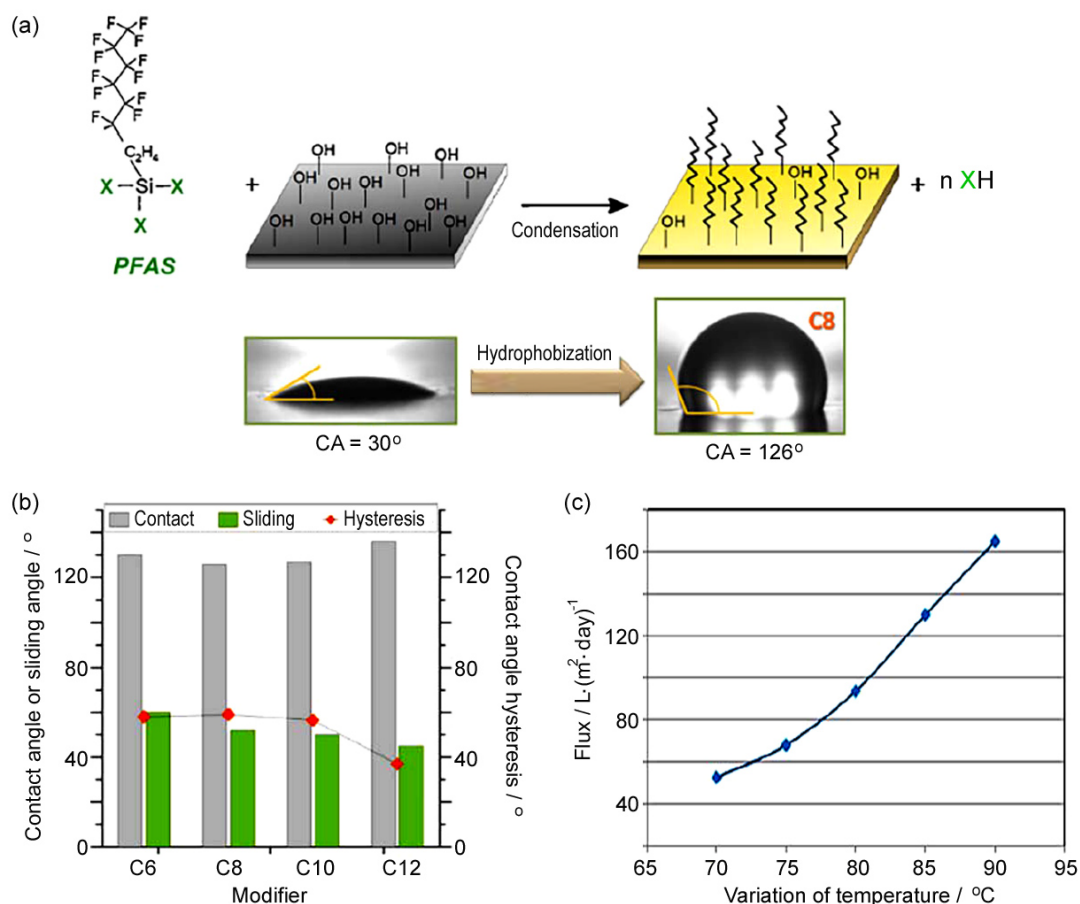


图3 (a) C₈改性陶瓷膜原理图及改性前后水接触角变化；(b) C₆~C₁₂改性水接触角变化；
(c) 改性 ZrO₂膜蒸馏通量^[34-36]

Figure 3 (a) Schematic diagram of C₈ modification; (b) Water contact angle with C₆~C₁₂ modification;
(c) Membrane distillation performance of the modified ZrO₂ membrane^[34-36]

可达 136°；将氟硅烷修饰的 ZrO₂ 陶瓷膜应用于气隙式膜蒸馏，以 90°C、4 wt% NaCl 作为料液，膜蒸馏通量达到 165 L/(m²·day) (图 3)。

接枝聚合法操作简单，成功率高，不需要特殊装置和仪器，是一种较为通用的陶瓷膜疏水改性方法，但是高分子基团与陶瓷膜表面多为物理吸附，化学键合少，所以其结合稳定性差；同时高分子材料本身容易高温分解和挥发，易与水中有机物反应。这些使得其在膜蒸馏应用过程中耐热性能较差，长时间稳定性差，一般 24 h 运行后，性能下降明显^[31]，难以实现工业应用。

2 仿生微纳结构构筑

根据杨氏方程，陶瓷膜的表面疏水角取决于固体表面能及其表面粗糙度。自然界存在很多超疏水自清洁现象，例如荷叶表面和一些昆虫的翅膀表面存在微纳粗糙结构及蜡质涂层。很多报道研究了这些抗污染表面的微观结构和化学性质，并根据仿生学原理制备了一系列超疏水自清洁表面。仿生微纳结构构筑就是通过陶瓷膜表面形成微纳结构加上有机疏水改性层获得高接触角超疏水的方法。

陶瓷膜表面的超疏水微纳结构构筑一般首先进行表面粗糙化，构建微米/纳米复合结构，随后在粗糙表面涂覆一层疏水材料，获得超疏水自清洁表面，从而提高陶瓷膜在膜蒸馏过程中的抗污染性

能和长时间稳定性。Chen 等人^[37]将氟硅烷疏水改性后的 CaCO_3 颗粒粘合在有机物表面获得了具有自清洁功能的超疏水表面, 并且成功进行了油水乳液的分离。Huang 等人^[38]在 Al_2O_3 陶瓷膜表面涂覆了一层 SiO_2 纳米颗粒层, 然后用 FAS 枝接修饰, 水接触角可以达到 158° , 用该膜对 70°C 、 $3.5 \text{ wt}\%$ NaCl 水溶液进行真空式膜蒸馏, 其水通量达到 $29 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ (图 4)。Ren 等人^[32]在 Al_2O_3 表面生长了 ZnO 纳米柱, 然后使用氟硅烷进行改性, 获得了 152° 超疏水接触角, 其长时间稳定性明显优于氟硅烷修饰的 Al_2O_3 陶瓷膜 (图 5)。

仿生微纳结构构筑是依据仿生学获得的一种疏水改性方法, 是从表面枝接聚合法发展而来, 其

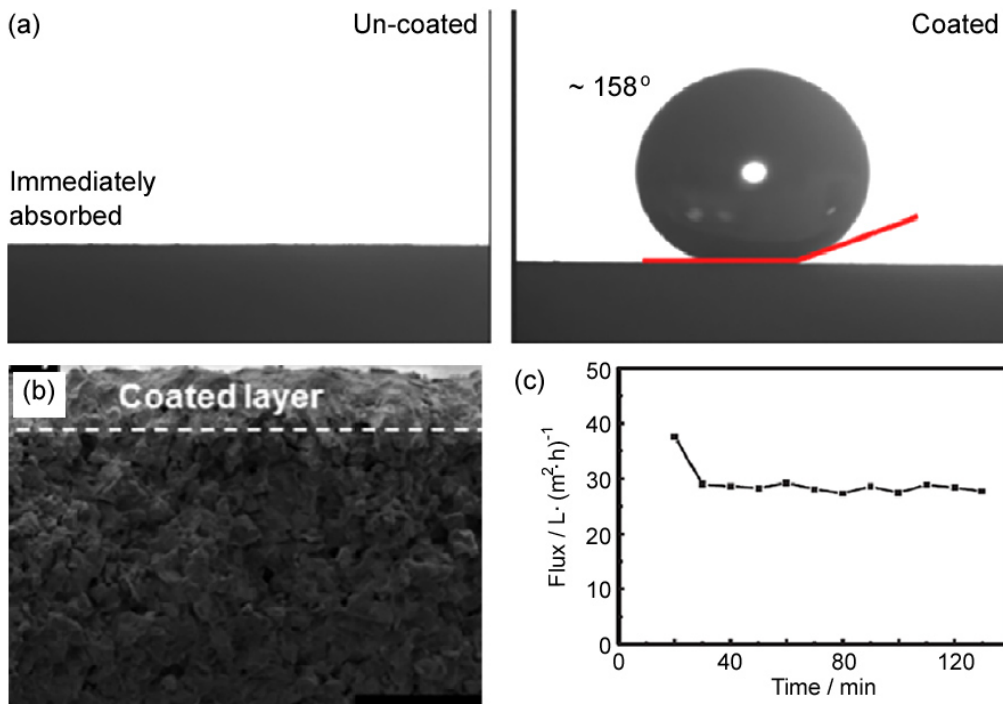


图 4 (a) 改性前后 Al_2O_3 陶瓷膜水接触角; (b) 改性后 Al_2O_3 陶瓷膜断面图; (c) 改性后膜蒸馏通量随时间变化^[38]

Figure 4 (a) Water contact angle of Al_2O_3 ceramic membrane before and after modification; (b) Cross section structure of Al_2O_3 ceramic membrane after modification; (c) Membrane distillation performance of the membrane^[38]

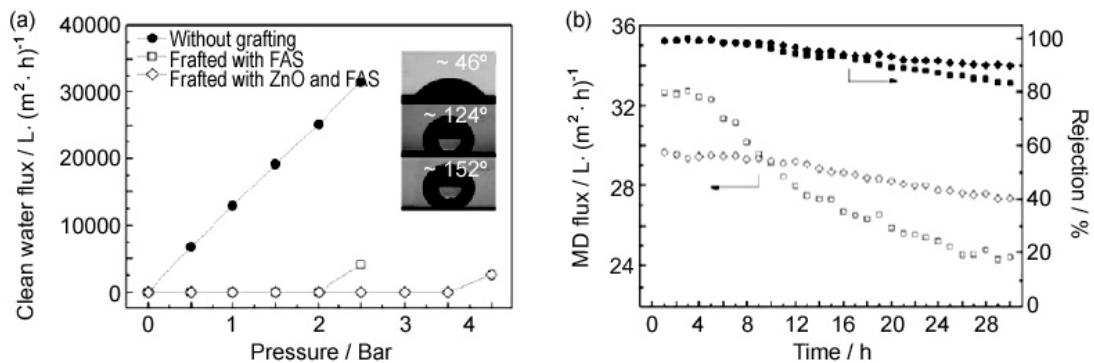


图 5 生长 ZnO 纳米柱的 Al_2O_3 陶瓷膜与 Al_2O_3 陶瓷膜在 FAS 改性后性能对比: (a) 水接触角和纯水通量变化; (b) 长时间膜蒸馏通量和截留率变化^[32]

Figure 5 (a) Water contact angle and pure water flux of the FAS modified Al_2O_3 ceramic membranes with and without ZnO nanorods; (b) Time dependence of MD water desalination performance^[32]

关键技术是通过溶胶-凝胶涂覆、水热法、浸渍等方法在陶瓷膜表面形成微纳结构。超疏水带来的自清洁抗污染性能可以提高陶瓷膜在膜蒸馏过程中的长时间稳定性,但工艺繁琐,所得微纳结构稳定性有待提高。

3 溶胶-凝胶

溶胶-凝胶技术是上世纪80年代发展起来的一种湿化学合成方法,具有合成温度低和样品高度均一等优点,广泛应用于制备陶瓷薄膜、陶瓷涂层等。目前溶胶-凝胶法主要用于制备疏水 Al_2O_3 或者 SiO_2 薄膜。张红霞等人^[39]制备的 Al_2O_3 薄膜是以醇铝作为原料,在异丙醇和乙酰乙酸乙酯、水存在的条件下发生水解反应生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶;涂膜后高温发生缩聚反应获得凝胶。把薄膜浸入到聚乙烯亚胺 (Poly-ethylene-imine, PEI) 溶液中后,通过氢键和范德华力作用,薄膜表面及孔洞会吸附并自组装一层 PEI 单分子层;再将其浸入到硬脂酸 (Stearic Acid, STA) 的正己烷溶液中,在二环己基碳化二亚胺 (Dicyclohexyl Carbodiimide, DCC) 的作用下,自组装的 PEI 与 STA 进行脱水缩合反应,进一步接枝上长碳链,从而在氧化铝薄膜表面生长出一层疏水的长碳链分子。所获得的疏水 Al_2O_3 薄膜水接触角达到 153.6° ,并且可以抵抗强酸性环境的侵蚀。 SiO_2 薄膜形成过程一般是以有机硅氧烷为前驱体,制备出疏水性 SiO_2 溶胶^[40-42]。将该疏水性溶胶涂于支撑体上,经热处理后可以制备得到疏水 SiO_2 膜。Tsuru 等人^[41]将正硅酸乙酯 (Tetraethyl Orthosilicate, TEOS) 与甲基三乙氧基硅烷 (Methyltriethoxysilane, MTES) 以 1:1 比例混合,在碱性条件下缩聚得到 SiO_2 溶胶,在反应过程中 MTES 引入的甲基与纳米 SiO_2 结合,制备得到具有疏水性的 SiO_2 溶胶。将疏水性 SiO_2 溶胶涂在多孔 Al_2O_3 陶瓷管膜上, 400°C 烧结后制备出孔径为 $2\text{ nm} \sim 4\text{ nm}$ 疏水纳滤陶瓷膜。将其在操作压力 1 atm 下分离己烷水溶液,己烷通量最大可达 $27\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,而且分离得到的己烷质量分数超过 99%。

溶胶-凝胶法制备陶瓷膜是一种较为成熟的方法,操作简单,过程易控制,已经广泛应用于 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 及其复合膜等无机陶瓷膜的制备中。但是溶胶-凝胶法制备无机陶瓷膜多以有机醇盐为先驱体,成本较高,另外制得的陶瓷膜较脆,在膜组装和膜蒸馏过程中易破损。

4 化学气相沉积

化学气相沉积法是将改性的前驱物以气态形式与多孔陶瓷膜表面反应,从而改变膜的表面性质。Miller 等人^[43]使用氟烷基三氯硅烷为改性试剂,将硅烷加热蒸发成气态,而后在 N_2 气氛下使其与 $190^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 的干燥 Al_2O_3 陶瓷膜表面羟基发生化学接枝反应,在陶瓷膜表面接枝了厚度为 $1.2\text{ nm} \sim 1.3\text{ nm}$ 的分子层,从而制备得到疏水性的 Al_2O_3 陶瓷膜。与未改性的 Al_2O_3 陶瓷膜相比,改性后的 Al_2O_3 陶瓷膜能更有效地分离甲苯-润滑油的混合体系。Yoshimistu 等人^[44]通过控制气体压力在膜表面嫁接了氟硅烷材料,确定了其表面形貌会对其疏水性产生很大影响。江雷等人^[45,46]利用化学气相沉积法制备了表面具有纳米-亚微米结构的 ZnO 薄膜,其水接触角可以达到 164° ,化学气相沉积改性的阵列碳纳米管 (Array Carbon Nanotubes, ACNT) 膜水接触角达 158.5° (图 6)。

化学气相沉积的优点是反应可控,但化学气相沉积法的装置比较复杂,操作过程中存在大量的载气、未反应的气态反应物及反应副产物需要处理,否则会带来一定的环境问题。

5 聚合物沉积

聚合物沉积方法是将聚合物直接沉积在多孔无机膜上,膜和聚合物之间主要靠物理作用力结合,

通过沉积的聚合物改变膜表面性质。如 Bottino 等人^[47]通过将 PTFE 乳液喷射沉积到多孔 Al_2O_3 陶瓷膜上获得 PTFE/多孔陶瓷复合膜, 水接触角为 160° , 可以保持到 $200^\circ C$ 。不过该膜的有机层和无机层主要是依靠物理作用力黏接, 沉积在陶瓷膜上的 PTFE 存在易剥落的问题。

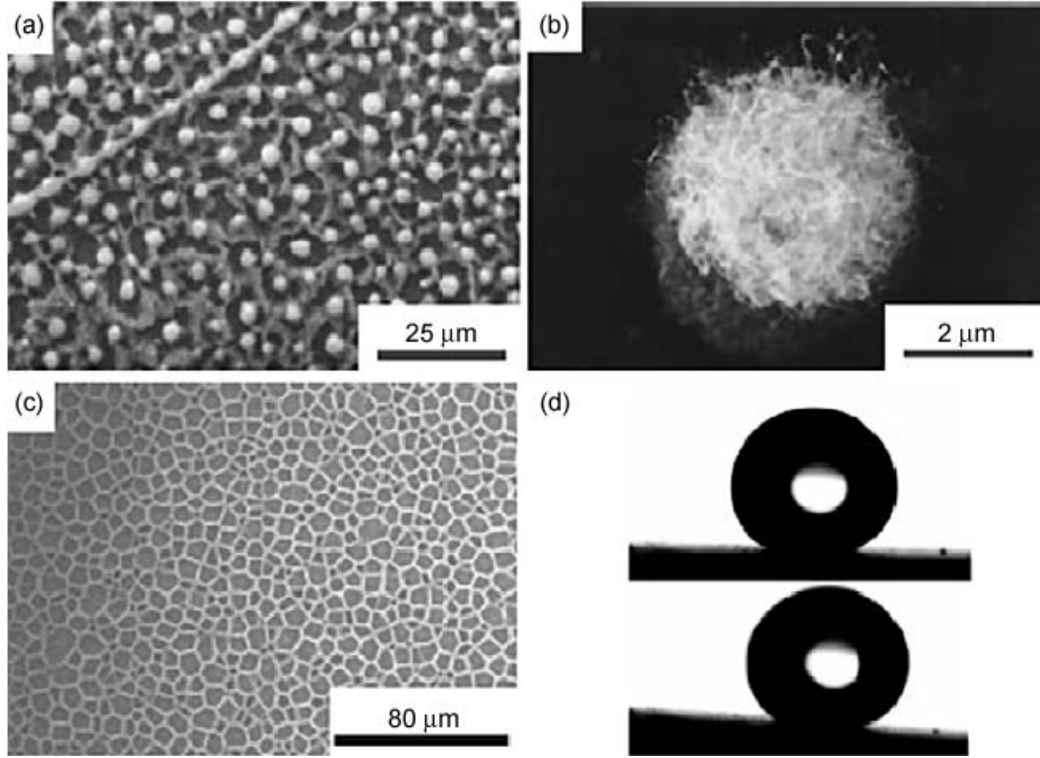


图 6 (a~c) 类荷叶结构的阵列碳纳米管膜微观结构图; (d) 改性后的阵列碳纳米管膜水接触角^[46]
Figure 6 (a~c) Microstructures of lotus-leaf-like array carbon nanotube (ACNT) membrane; (d) Water contact angle of the modified array carbon nanotube (ACNT) membrane^[46]

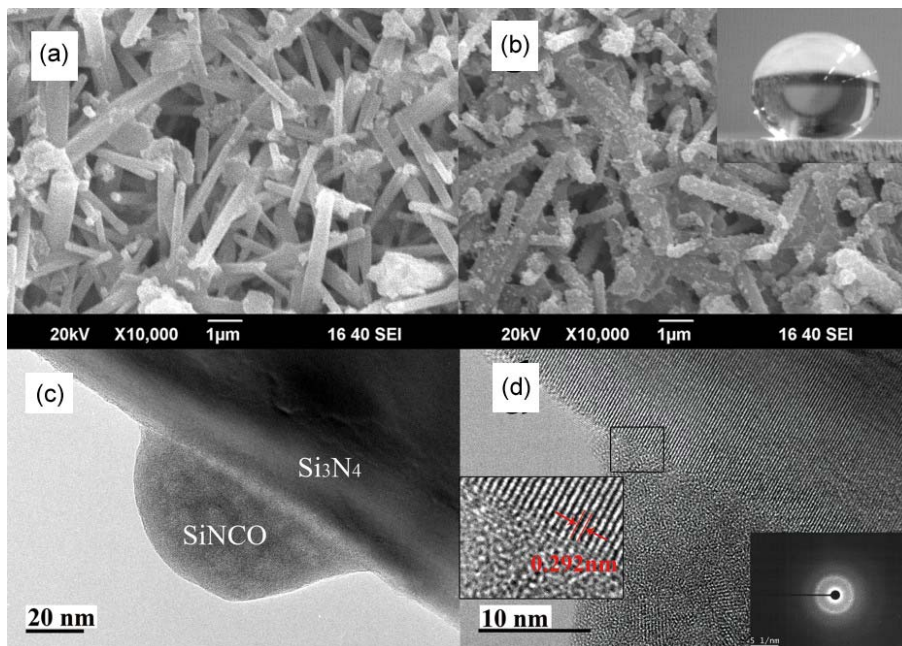


图 7 聚合物热解改性陶瓷膜的微观结构^[57]
Figure 7 Microstructures of polymer-derived modified ceramic membrane^[57]

6 聚合物热解无机改性

前驱体转化法是一种先进陶瓷制备工艺, 通过化学方法合成可经热处理转化为陶瓷的聚合物前驱体, 充分利用聚合物良好流动性和可加工性的特点对聚合物加工成型, 进而热处理获得先进陶瓷材料。一般有机硅类聚合物热解过程中会发生前驱体热解, 进而结构重排, 通过交联聚合形成由 Si-O、Si-N、Si-C 等共价键组成的三维共价结构, 具有抗热震性、抗酸碱腐蚀、机械稳定等特点^[48-54], 被广泛应用于高温结构材料、保护涂层、混合陶瓷材料等。在热解过程中 Si-CH₃ 的分解温度比较高, 部分会发生在聚合物分解重排过程之后, 此时聚合物已经偏向于无机化, 其结构更类似于陶瓷晶体结构^[55], 而保留的 Si-CH₃ 结构基团则具有疏水性能^[56], 因此利用这个过程发展出聚合物热解无机改性方法。在对陶瓷膜修饰改性过程中, 首先使用浸渍或者涂覆的方法将有机硅聚合物包覆在陶瓷晶粒表面, 形成较薄的包覆层, 经过低温热解, 包覆层逐步转变成纳米颗粒, 同时伴随着小分子气体的排出在纳米颗粒中形成微气孔, 增加了其表面粗糙性。随着热解温度的增加, 聚合物陶瓷化越来越明显, 聚合物与陶瓷颗粒界面发生反应, 形成强共价键, 所以其机械稳定性、抗热震性、抗酸碱腐蚀都在逐步提高。在低于 800°C 热解时, Si-CH₃ 都不会完全消失, 其水接触角与热解程度和 Si-CH₃ 存留量以及颗粒表面的微纳结构有关。

聚合物热解改性陶瓷膜应用于膜蒸馏过程最先由本课题组^[57,58]提出, 利用 SiCl₂HCH₃ 和 SiCl₂(CH₃)₂ 两种单体作为原料, 在氨气气氛下在氮化硅陶瓷膜表面进行氨解聚合, 然后高温热解, 获得了高稳定、全无机结构的陶瓷疏水膜。微观结构观察发现陶瓷膜表面是一种微纳结构, 氮化硅棒状晶粒表面生长了一层类荷叶状的微米-纳米复合结构。通过对形成过程的观察及核磁、红外测试发现, 疏水层主体是高稳定的硅氧氮无机共价骨架结构, 表面有大量的疏水甲基。这种全无机疏水膜具有很高的热、化学、生物、机械稳定性, 可以在高达 500°C 空气中热处理 (易于除去有机污染),

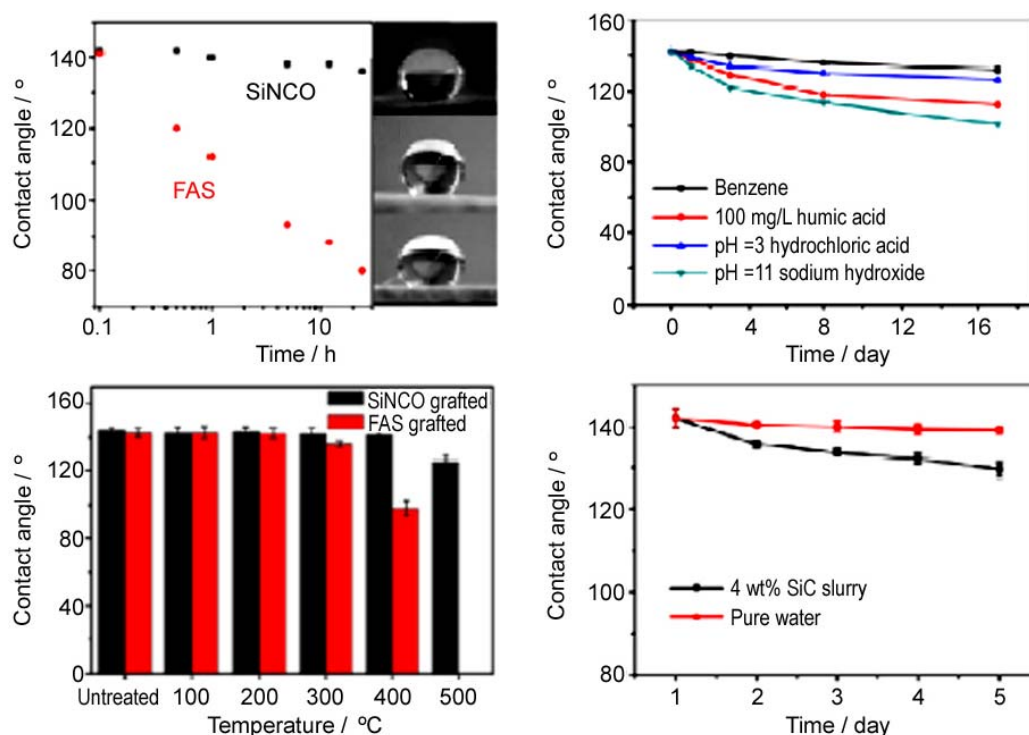


图8 聚合物热解改性陶瓷膜沸水、酸碱有机溶剂、空气中热处理、摩擦实验等稳定性测试结果^[58]
Figure 8 Stability of the modified membrane in boiling water, acid and basic solution, organic solvent, heat treatment and abrasion test^[58]

可以抵抗沸水、强酸碱溶液 (pH = 2 ~ 12)、有机溶剂 (甲苯)、腐殖酸 (天然海水中的有机物) 等超过 24 h 的浸泡, 也可抵抗石英砂悬浊液的冲刷, 说明其可以直接用于海水淡化, 也容易再生。初步将全陶瓷疏水膜应用在海水淡化, 在高浓度 (最高 20 wt% NaCl 溶液) 条件下运行 250 h, 可保持稳定的较高水通量; 在使用海水晶溶液模拟海水以及 100 mg/L 腐殖酸存在的条件下, 依然获得稳定的膜蒸馏通量 (图 7 ~ 图 9)。

本课题组^[59]使用硅粉原位氮化生长获得的氮化硅纳米线膜修饰上述无机疏水涂层后, 疏水角可以超过 160°, 具有更优异的抗污染能力。将其应用于吹扫气式膜蒸馏, 对不同浓度的盐溶液都得到了可接受的纯水产量和很高的截留率。值得一提的是, 在高浓度盐溶液 (12 wt%) 中, 产量和截留率并没有非常大的下降, 膜仍能够稳定运行, 对 90°C、12 wt% 的盐溶液仍然有 9.5 L/(m²·h) 的膜通量。最重要的是该平板膜能稳定工作 500 h 以上 (图 10), 说明超疏水层具有优异的长时间稳定性能。

本课题组^[60]进一步使用价格更加便宜的聚二甲基硅氧烷作为原料在 β-Sialon 陶瓷膜表面进行修饰, 首先将聚硅氧烷催化聚合在 β-Sialon 陶瓷晶粒表面, 热处理后形成一层颗粒状包覆层, 颗粒状包覆层是一层无定型结构, 组成元素为 Si、N、C、O (图 11)。修饰层与 β-Sialon 晶粒结合紧密。将全陶瓷疏水膜分别浸渍于 pH = 2 和 12 的水溶液、有机溶剂苯、腐殖酸溶液等苛刻化学环境下 24 h 后, 陶瓷膜疏水角只有轻微下降, 说明无机修饰疏水膜可以抵抗极端化学环境, 具有很高的化学稳

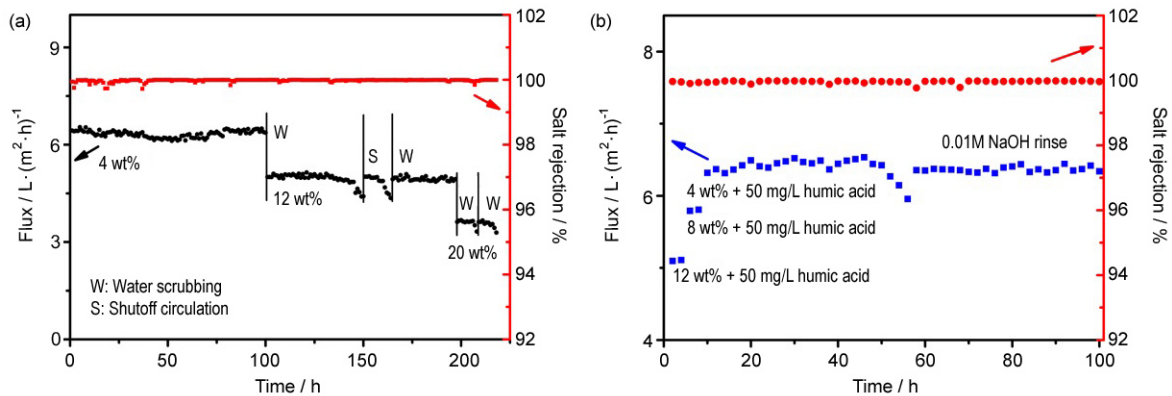


图 9 聚合物热解改性陶瓷膜在不同介质中的长时间通量: (a) 不同浓度 NaCl 溶液; (b) 海水^[57]
Figure 9 Time dependence of MD water desalination performance of polymer-derived modified ceramic membrane in (a) NaCl feed solution and (b) sea-water feed solution^[57]

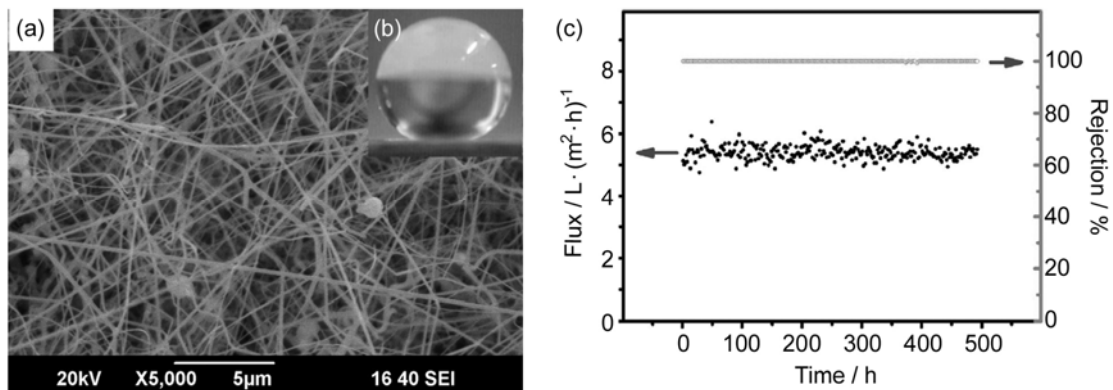
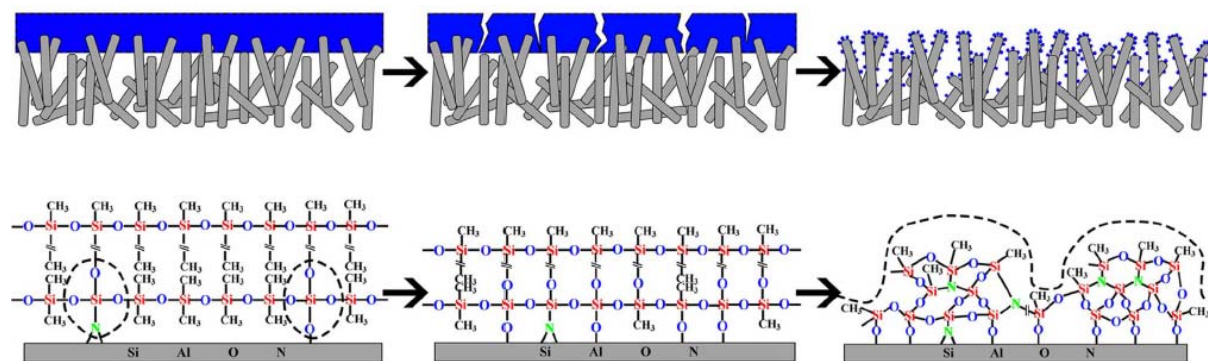
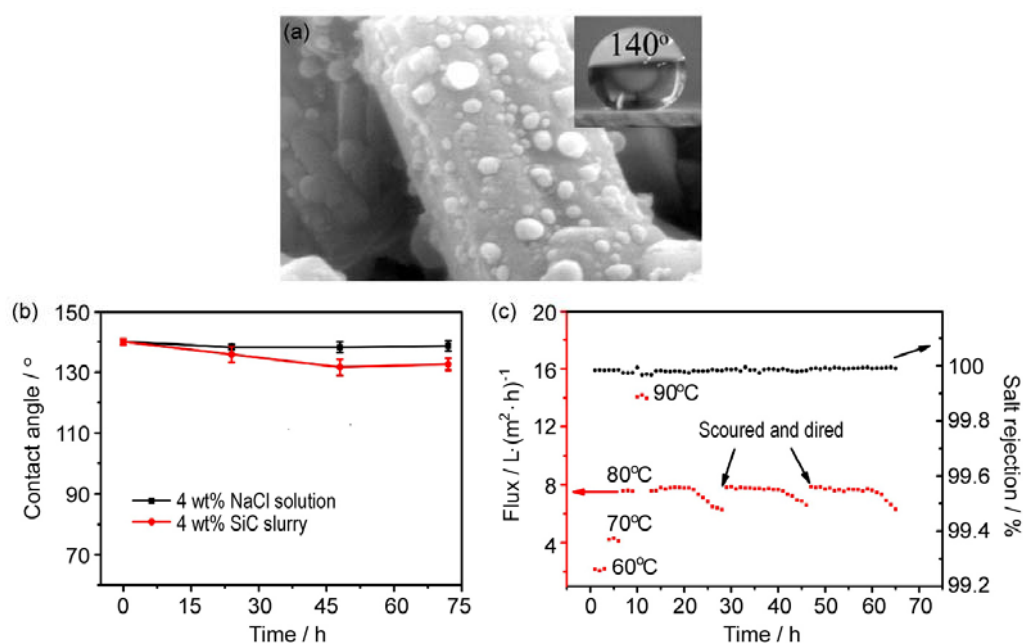


图 10 (a) 氮化硅纳米线膜形貌; (b) 聚合物热解改性后水接触角; (c) 膜蒸馏通量随时间变化^[59]
Figure 10 (a) Microstructure of Si₃N₄ nanowire membrane; (b) Water contact angle of the Si₃N₄ nanowire membrane after modification; (c) Time dependence of MD performance^[59]

图 11 聚二甲基硅氧烷热解改性 β -Sialon 陶瓷膜改性流程^[60]Figure 11 Modification process of polydimethylsiloxane pyrolysis modified β -Sialon membrane^[60]图 12 聚二甲基硅氧烷热解改性 β -Sialon 陶瓷膜: (a) 形貌和水接触角; (b) 摩擦实验稳定性测试; (c) 膜蒸馏性能^[60]Figure 12 Polydimethylsiloxane Pyrolysis modified β -Sialon membrane: (a) microstructure and water contact angle; (c) abrasion test of the membrane; (d) time dependence of MD performance^[60]

定性。该材料用于膜蒸馏海水淡化实验可以长时间保持稳定的通量，盐截留率接近 100% (图 12)。在此基础上，本课题组使用聚二甲基硅氧烷在氧化铝表面获得了无机结构的疏水改性层，其表面的纳米颗粒由 Si-C、Si-O 键组成，疏水结构可以抵抗砂纸的摩擦，并且很好的自清洁功能^[61]。

由于聚合物热解形成的无机类陶瓷骨架结构、稳定的 Si-CH₃ 疏水基团、与陶瓷晶粒间强共价键结合，使聚合物热解形成的无机修饰陶瓷膜具有更优异的热稳定性和化学稳定性，适用于环境复杂的膜蒸馏海水淡化。热解形成的纳米级多孔颗粒在陶瓷膜表面形成了类荷叶的微纳结构，可以很大程度上提高陶瓷表面的粗糙度，提高水接触角，增加陶瓷膜在膜蒸馏过程中的抗污染和自清洁功能。

7 总 结

多孔陶瓷膜在海水淡化前处理上已有规模应用，如最近在营口，最大规模平板陶瓷超滤膜被选

用在海水淡化项目的过滤设备上, 作为反渗透膜的预处理以保证水质的纯净, 证明陶瓷膜的稳定性能等足以用于直接处理海水。困扰陶瓷膜作为膜蒸馏膜应用的最大问题是其天然的亲水性, 必须对其进行表面疏水改性才能应用于膜蒸馏海水淡化。枝接聚合法可以简单有效地改性陶瓷膜, 不过其稳定性和抗污染性能差。仿生微纳结构构筑增加了陶瓷膜表面的粗糙度, 提高了水接触角, 使陶瓷膜具有较高的抗污染自清洁能力, 不过其疏水改性本质还是高分子疏水基团的结合, 长时间的稳定性难以达到要求, 工艺也较复杂, 重复稳定性不够。溶胶-凝胶改性成本较高, 且获得的疏水层较脆, 容易发生破损。化学气相沉积改性设备要求高, 成本较高。聚合物沉积改性容易发生疏水层的脱离, 难以长时间运行。我们提出的聚合物热解无机疏水改性方法可以直接一步在陶瓷膜表面形成类荷叶结构的微纳结构和低表面能疏水层, 具有高的水接触角和自清洁抗污染功能, 并且制备的疏水陶瓷膜能适应苛刻的化学环境, 具有抗热、抗腐蚀等特点, 能实现长时间稳定运行, 处理高浓度 NaCl 溶液和海水时, 都有较高通量, 在零排放膜蒸馏海水淡化工业具有一定的应用潜力。

参考文献

- [1] KIM SJ, KO SH, KAN KH, et al. Direct seawater desalination by ion concentration polarization [J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5: 297–301.
- [2] ELIMELECH M, PHILLIP WA. The future of seawater desalination: energy, technology, and the environment [J]. *Science*, 2011, 333: 712–717.
- [3] TIJING LD, CHOI JS, LEE S, et al. Recent progress of membrane distillation using electrospun nanofibrous membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 453: 435–462.
- [4] ZHANG JW, FANG H, WANG JW, et al. Preparation and characterization of silicon nitride hollow fiber membranes for seawater desalination [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 450: 197–206.
- [5] SHANNON MA, BOHN PW, ELIMELECH M, et al. Science and technology for water purification in the coming decades [J]. *Nature*, 2008, 452: 301–310.
- [6] CHONG TH, LOO SL, FANE AG, et al. Energy-efficient reverse osmosis desalination: Effect of retentate recycle and pump and energy recovery device efficiencies [J]. *Desalination*, 2015, 366: 15–31.
- [7] ZAIDI SMJ, FADHILLAH F, KHAN Z, et al. Salt and water transport in reverse osmosis thin film composite seawater desalination membranes [J]. *Desalination*, 2015, 368: 202–213.
- [8] KUMMU M, WARD PJ, DE MOEL H, et al. Is physical water scarcity a new phenomenon? Global assessment of water shortage over the last two millennia [J]. *Environment Research Letters*, 2010, 5: No. 34006.
- [9] GONZÁLEZ D, AMIGO J, SUÁREZ F. Membrane distillation: perspectives for sustainable and improved desalination [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 80: 238–259.
- [10] BOURAWI S, DING Z, MA R. A framework for better understanding membrane distillation separation process [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 285: 4–29.
- [11] CURCIO E, DRIOLI E. Membrane distillation and related operations: a review [J]. *Separation & Purification Reviews*, 2005, 34: 35–86.
- [12] SUBRAMANI A, JACANGELO JG. Emerging desalination technologies for water treatment: a critical review [J]. *Water Research*, 2015, 75: 164–187.
- [13] CHEN G, LU Y, YANG X, et al. Quantitative study on crystallization-induced scaling in high-concentration direct-contact membrane distillation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53: 15656–15666.
- [14] 李长松, 徐畅达, 王栋. 热法海水淡化新兴技术研究综述[J]. *上海节能*, 2016, 4: 175–179.
- [15] BODELL BR. Silicone rubber vapor diffusion in saline water distillation; 美国 US 285032 [P]. 1963–06–03.
- [16] FINDLEY ME. Vaporization through porous membranes [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Process*

- Design and Development, 1967, 6: 226–230.
- [17] EYKENS L, SITTEK KD, DOTREMONT C, et al. How to optimize the membrane properties for membrane distillation: a review [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2016, 55: 9333–9343.
- [18] LI X, YU X, CHENG C, et al. Electrospun superhydrophobic organic/inorganic composite nanofibrous membranes for membrane distillation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7: 21919–21930.
- [19] WANG P, CHUNG TS. Recent advances in membrane distillation processes: membrane development, configuration design and application exploring [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 474: 39–56.
- [20] BHADRA M, ROY S, MITRA S. Flux enhancement in direct contact membrane distillation by implementing carbon nanotube immobilized PTFE membrane [J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 161: 136–143.
- [21] TIJING LD, WOO YC, CHOI JS, et al. Fouling and its control in membrane distillation: a review [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 475: 215–244.
- [22] GRYTA M. Fouling in direct contact membrane distillation process [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 325: 383–394.
- [23] WARSINGER DM, WAMINATHAN JS, GUILLEN-BURRIEZA E, et al. Scaling and fouling in membrane distillation for desalination applications: a review [J]. *Desalination*, 2015, 356: 294–313.
- [24] KOROS WJ, MA YH, SHIMIDZU T. Terminology for membranes and membrane processes [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1996, 68: 1479–1489.
- [25] HSIEH HP, BHAVE RR, FLEMING HL. Microporous alumina membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 1988, 39: 221–241.
- [26] HSIEH HP. *Inorganic membranes for separation and reaction* [M]. The Netherlands, Amsterdam: Elsevier Science, 1996.
- [27] SHELEKHIN AB, DIXON AG, MA YH. Theory of gas-diffusion and permeation in inorganic molecular-sieve membranes [J]. *AIChE Journal*, 1995, 41: 58–67.
- [28] FANG H, GAO JF, WANG HT, et al. Hydrophobic porous alumina hollow fiber for water desalination via membrane distillation process [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 403: 41–46.
- [29] ZHANG JW, FANG H, WANG JW, et al. Preparation and characterization of silicon nitride hollow fiber membranes for seawater desalination [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 450: 197–206.
- [30] CERNEAUX S, STRUZYŃSKA I, KUJAWSKI WM, et al. Comparison of various membrane distillation methods for desalination using hydrophobic ceramic membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 337: 55–60.
- [31] REN CL, FANG H, GU JQ, et al. Preparation and characterization of hydrophobic alumina planar membranes for water desalination [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35: 723–730.
- [32] 任春雷. 膜蒸馏海水淡化和油水分离用疏水多孔陶瓷膜研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学博士学位论文, 2014.
- [33] GU JQ, REN CL, ZONG X, et al. Preparation of alumina membranes comprising a thin separation layer and a support with straight open pores for water desalination [J]. *Ceramics International*, 2016, 42: 12427–12434.
- [34] KUJAWA J, ROZICKA A, CERNEAUX S, et al. The influence of surface modification on the physicochemical properties of ceramic membranes [J]. *Colloids and Surfaces A*, 2014, 443: 567–575.
- [35] KHEMAKHEM M, KHEMAKHEM S, AMAR RB. Emulsion separation using hydrophobic grafted ceramic membranes by [J]. *Colloids and Surfaces A*, 2013, 436: 402–407.
- [36] KUJAWA J, CERNEAUX S, KUJAWSKI W. Investigation of the stability of metal oxide powders and ceramic membranes grafted by perfluoroalkylsilanes [J]. *Colloids and Surfaces A*, 2014, 443: 109–117.
- [37] CHEN BY, QIU JH, SAKAI E, et al. Robust and superhydrophobic surface modification by a “paint + adhesive” method: applications in self-cleaning after oil contamination and oil–water separation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8: 17659–17667.
- [38] HUANG CY, KO CC, CHEN LH, et al. A simple coating method to prepare superhydrophobic layers on ceramic alumina for vacuum membrane distillation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 198:

- 79–86.
- [39] 张红霞, 冯利邦, 车彦慧, 等. 长效稳定的超疏水氧化铝表面的制备与性能[J]. 化工新型材料, 2012, 40: 66–68.
- [40] YANG H, PI PH, CAI ZQ, et al. Facile preparation of super-hydrophobic and super-oleophilic silica film on stainless steel mesh via sol-gel process [J]. Applied Surface Science, 2010, 256: 4095–4102.
- [41] TSURU T, NAKASUJI T, OKA M, et al. Preparation of hydrophobic nanoporous methylated SiO₂ membranes and application to nanofiltration of hexane solutions [J]. Journal of Membrane Science, 2011, 84: 149–156.
- [42] MA Y, KANEZASHI M, TSURU T. Preparation of organic /inorganic hybrid silica using methyl-triethoxysilane and tetraethoxysilane as coprecursors [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2010, 53: 93–99.
- [43] MILLER JR, KOROS WJ. The formation of chemically modified γ -alumina microporous membranes [J]. Separation Science and Technology, 1990, 25: 1257–1280.
- [44] YOSHIMITSU Z, NAKAJIMA A, WATANABE T, et al. Effects of surface structure on the hydrophobicity and sliding behavior of water droplets [J]. Langmuir, 2002, 18: 5818–5822.
- [45] LI M, ZHAI J, LIU H, et al. Electrochemical deposition of conductive superhydrophobic zinc oxide thin films [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107: 9954–9957.
- [46] FENG L, LI S, LI Y, et al. Super-hydrophobic surfaces: from natural to artificial [J]. Advanced Materials, 2002, 14: 1857–1860.
- [47] BOTTINO A, CAPANNELLI G, COMITE A, et al. Preparation and characterization of hydrophobic composite inorganic membranes for gas and vapour [J]. Procedia Engineering, 2012, 44: 748–750.
- [48] FLORES A, MARTOS C, SANCHEZ-CORTES S, et al. Nanostructure and micromechanical properties of silica/silicon oxycarbide porous composites [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2004, 87: 2093–2100.
- [49] LIU X, LI YL, HOU F. Fabrication of SiOC ceramic microparts and patterned structures from polysiloxanes via liquid cast and pyrolysis [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2009, 92: 49–53.
- [50] CHIU HT, SUKACHONMAKUL T, KUO MT, et al. Surface modification of aluminum nitride by polysilazane and its polymer-derived amorphous silicon oxycarbide ceramic for the enhancement of thermal conductivity in silicone rubber composite [J]. Applied Surface Science, 2014, 292: 928–936.
- [51] MANOCHA LM, MANOCHA SM. Studies on solution-derived ceramic coatings for oxidation protection of carbon-carbon composites [J]. Carbon, 1995, 33: 435–440.
- [52] RAJ R, SCARMI A, SORARU GD. The role of carbon in unexpected visco(an)elastic behavior of amorphous silicon oxycarbide above 1273K [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005, 351: 2238–2243.
- [53] SUTTON D, ERNY T, GREIL P, et al. Fiber-reinforced ceramic-matrix composites with a polysiloxane/boron-derived matrix [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1997, 80: 1831–1840.
- [54] WEI W, XIA SS, LIU GP, et al. Interfacial adhesion between polymer separation layer and ceramic support for composite membrane [J]. AIChE Journal, 2009, 56: 1584–1592.
- [55] CHEN YH, YANG XP, CAO YJ, et al. Quantitative study on structural evolutions and associated energetics in polysilazane-derived amorphous silicon carbonitride ceramics [J]. Acta Materialia, 2014, 72: 22–31.
- [56] LU P, HUANG Q, LIU BD, et al. Macroporous silicon oxycarbide fibers with luffa-like superhydrophobic shells [J]. Journal of America Chemistry Society, 2009, 131: 10346–10347.
- [57] WANG JW, LI L, GU JQ, YANG MY, et al. Highly stable hydrophobic SINCO nanoparticle-modified silicon nitride membrane for zero-discharge water desalination [J]. AIChE Journal, 2017, 63: 1272–1277.
- [58] XU YD, ZHU ZY, XU TZ, et al. Fabrication and characterization of robust hydrophobic lotus leaf-like surface on Si₃N₄ porous membrane via polymer-derived SiNCO inorganic nanoparticle modification [J]. Ceramics International, 2018, 44: 16443–16449.
- [59] LI L, WANG JW, ZHONG H, et al. Novel α -Si₃N₄ planar nanowire superhydrophobic membrane prepared through in-situ nitridation of silicon for membrane distillation [J]. Journal of Membrane Science, 2017, 543:

98-105.

- [60] WANG JW, LI XZ, FAN M, et al. Porous β -Sialon planar membrane with a robust polymer-derived hydrophobic ceramic surface [J]. Journal of Membrane Science, 2017, 535: 63-69.
- [61] GU JQ, WANG JW, LI YN, et al. Engineering durable hydrophobic surfaces on porous alumina ceramics using in-situ formed inorganic-organic hybrid nanoparticles[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37: 4843-4848.

※ ※



王俊伟，材料学博士，1989 年出生于内蒙古赤峰市，现于美国威斯康辛大学密尔沃基分校从事博士后研究工作，主要研究领域为功能陶瓷膜制备和膜蒸馏海水淡化过程、COF 水分离膜的制备和应用、ZIF 气体分离膜的制备和应用等。



徐鑫，博士，教授。研究内容包括陶瓷粉体的低成本制备、胶态成型、纳米氮化硅致密陶瓷的制备和超塑性、硅氧氮化物荧光体、无机陶瓷膜。已主持国家自然科学基金，科技部重大科学研究计划子课题、中国石油——中国科学院战略合作项目、安徽省科技创新团队等 10 余项科研项目。以第一作者或通讯作者在陶瓷和材料领域主流期刊上发表 SCI 论文 110 多篇，获得授权专利 12 项。