



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104998552 B

(45)授权公告日 2017.06.13

(21)申请号 201510441243.3

B01D 69/12(2006.01)

(22)申请日 2015.07.24

B01D 71/28(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

B01D 67/00(2006.01)

申请公布号 CN 104998552 A

B01D 17/022(2006.01)

(43)申请公布日 2015.10.28

C02F 1/44(2006.01)

(73)专利权人 清华大学

C10G 33/00(2006.01)

地址 100084 北京市海淀区北京市100084

C02F 103/08(2006.01)

信箱82分箱清华大学专利办公室

审查员 徐习岭

(72)发明人 冯琳 张玮峰 刘娜 曹莹泽

陈雨宁 许亮鑫 林鑫

(74)专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

公司 11245

代理人 关畅 王春霞

(51)Int.Cl.

B01D 69/10(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种油水分离网膜及其制备方法与应用

(57)摘要

本发明公开了一种油水分离网膜及其制备方法与应用。它的制备方法,包括如下步骤:1)将聚合物单体、引发剂加入到溶剂中混合,形成预聚液;2)将多孔基底浸入所述预聚液中,所述多孔基底表面上发生聚合反应,即得到所述油水分离网膜;所述多孔基底为织物网或滤膜。本发明油水分离网膜应用于油与水混合物分离和纳米级油包水乳液分离。本发明采用溶剂热方法制备,制备过程简单、原料易得、省时省力,可以进行大规模生产和应用。本发明可以实现在多种具有多孔结构的基底上制备油水分离膜,该油水分离膜可以实现多种油水混合物和油包水乳液的分离,并具有很高的分离效率。本发明所制备的油水分离膜具有很好的稳定性,可以进行多次循环使用。

1. 一种油水分离网膜的制备方法,包括如下步骤:

1) 将聚合物单体、引发剂加入到溶剂中混合,形成预聚液;

所述聚合物单体为二乙烯基苯;

所述引发剂为偶氮二异丁腈;

所述溶剂为乙酸乙酯和/或四氢呋喃;

所述预聚液中,所述聚合物单体的重量百分比为1.08~2.15wt%;

所述引发剂的重量百分比为0.06~0.14wt%;

余量为所述溶剂;

2) 将多孔基底浸入所述预聚液中,所述多孔基底表面上发生聚合反应,即得到所述油水分离网膜;

所述聚合反应的温度为100℃;

所述聚合反应的时间为12~24h;

所述多孔基底为织物网或滤膜;

所述织物网为不锈钢网、铜纤维织物网、铁纤维织物网或尼龙纤维织物网;

所述织物网的孔径为300~1000目;

所述滤膜为尼龙滤膜或聚偏氟乙烯滤膜;

所述滤膜的孔径为0.22~0.45μm。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤2)之前还包括将所述多孔基底浸入乙醇和丙酮的混合溶液中,清洗,晾干。

3. 权利要求1或2所述的方法制备的油水分离网膜。

4. 根据权利要求3所述的油水分离网膜,其特征在于:当所述多孔基底为所述织物网时,所述油水分离网膜的网孔孔径为50~100μm;

当所述多孔基底为所述滤膜时,所述油水分离网膜的网孔孔径为0~1μm,但不包括零。

5. 权利要求3或4所述的油水分离网膜在油水分离中的应用。

6. 根据权利要求5所述的应用,其特征在于:当所述多孔基底为所述织物网时,所述油水分离网膜应用于油与水混合物分离;

进行油水分离时,油能通过所述油水分离网膜,水被阻挡在其外;

当所述多孔基底为所述滤膜时,所述油水分离网膜应用于纳米级油包水乳液分离;

进行油包水乳液分离时,在所述油包水乳液中加入表面活性剂,油能通过所述油水分离网膜,水被阻挡在其外。

一种油水分离网膜及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种油水分离网膜及其制备方法与应用,属于化学化工、功能材料技术领域。

背景技术

[0002] 近年来,随着生活含油污水和工业含油污水排放量的日益增多,油水分离已经成为了当今世界的一大挑战。重大的油泄露事故如墨西哥湾事故和我国的长庆油田泄漏事故,不仅仅造成了资源的大量浪费,也对环境和人类健康造成了很大的影响,这种危害会持续很长一段时间。油水混合物大致可以分为不能互溶的油水混合物和乳液状的水油混合物(粒径小于20微米)两种,分别对应着油水分离和乳液分离两大类分离技术。利用特殊浸润性设计的油水分离网膜具有制备简单、分离效率高等诸多优势,并且可以应用在工业领域。但是大多数发明均只针对上述所设计的一种油水混合物的分离,且存在网膜不稳定、不耐酸碱、分离的乳液不稳定等问题。

[0003] 聚二乙烯基苯是一种可以通过简单溶剂热方法合成的具有超疏水性质的纳米多孔聚合物材料,这种聚合物材料已经可以用于有机化合物的吸附和生物分子的固定和降解,并且将其涂在纸张、玻璃、手指等基底上均可以使该基底变为超疏水的表面。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种油水分离网膜及其制备方法与应用。本发明成本低、采用溶剂热聚合方法合成,其制备过程简单;应用于油与水分离或油包水乳液分离,分离率高;分离具有稳定性,可重复利用。

[0005] 本发明提供的油水分离网膜的制备方法,包括如下步骤:

[0006] 1) 将聚合物单体、引发剂加入到溶剂中混合,形成预聚液;

[0007] 2) 将多孔基底浸入所述预聚液中,所述多孔基底表面上发生聚合反应,即得到所述油水分离网膜;

[0008] 所述多孔基底为织物网或滤膜。

[0009] 上述的方法中,所述聚合物单体为二乙烯基苯;

[0010] 所述引发剂为偶氮二异丁腈;

[0011] 所述溶剂为乙酸乙酯和/或四氢呋喃;

[0012] 所述预聚液中,所述聚合物单体的重量百分比可为1.08~2.15wt%,具体可为2.09wt%、1.67wt%、1.39wt%、1.11wt%或1.11~2.09wt%;

[0013] 所述引发剂的重量百分比可为0.06~0.14wt%,具体可为0.14wt%、0.11wt%、0.08wt%或0.08~0.14wt%;

[0014] 余量为溶剂。

[0015] 上述的方法中,所述织物网为不锈钢网、铜纤维织物网、铁纤维织物网或尼龙纤维织物网;

- [0016] 所述织物网的孔径可为300~1000目,具体可为400目、1000目或400~1000目;
- [0017] 所述滤膜为尼龙滤膜或聚偏氟乙烯滤膜;
- [0018] 所述滤膜的孔径可为0.22~0.45 μm ,具体可为0.22 μm 、0.45 μm 或0.22~0.45 μm 。
- [0019] 上述的方法中,所述聚合反应的温度为100 $^{\circ}\text{C}$,具体可为100 $^{\circ}\text{C}$;
- [0020] 所述聚合反应的时间可为12~24h,具体可为12h、18h或24h。
- [0021] 上述的方法中,步骤2)之前还包括将所述多孔基底浸入乙醇和丙酮的混合溶液中,清洗,晾干;清洗时采用的乙醇和丙酮的体积比为1:1。
- [0022] 本发明还提供了上述的方法制备的油水分离网膜。
- [0023] 上述的油水分离网膜中,当所述多孔基底为所述织物网时,所述油水分离网膜的网孔孔径为50~100 μm ;
- [0024] 当所述多孔基底为所述滤膜时,所述油水分离网膜的网孔孔径为0~1 μm ,但不包括零。
- [0025] 本发明所述油水分离网膜在油水分离中的应用。
- [0026] 上述应用中,当所述多孔基底为所述织物网时,所述油水分离网膜应用于油与水混合物分离,具体可应用于油与海水混合物分离;
- [0027] 当所述多孔基底为所述滤膜时,所述油水分离网膜应用于纳米级油包水乳液分离。
- [0028] 上述应用中,进行油水分离时,油能通过所述油水分离网膜,水被阻挡在其外;所述油水分离网膜具有超疏水/超亲油的特殊浸润性,分离的油水可为汽油、柴油、正己烷、润滑油或甲苯与水的混合物;所述油水分离网膜还具有耐酸碱盐的性能,具有很好的稳定性,可重复使用多次;
- [0029] 进行油包水乳液分离时,在所述油包水乳液中加入表面活性剂,油能通过所述油水分离网膜,水被阻挡在其外;加入表面活性剂使得所述油包水乳液破乳,能有效的实现乳液分离;所述滤膜具有高疏水/超亲油的特殊浸润性,分离的油包水乳液为汽油、柴油、正己烷或润滑油与水的油包水乳液,所述滤膜还具有很好的稳定性,可以多次使用;
- [0030] 所述油水分离网膜进行油水分离或油包水乳液分离时,均能重复使用30次以上。
- [0031] 本发明具有以下优点:
- [0032] 本发明采用溶剂热方法制备,制备过程简单、原料易得、省时省力,可以进行大规模生产和应用。本发明可以实现在多种具有多孔结构的基底上制备油水分离膜,该油水分离膜可以实现多种油水混合物和油包水乳液的分离,并具有很高的分离效率。本发明所制备的油水分离膜具有很好的稳定性,可以进行多次循环使用。

附图说明

[0033] 图1为本发明实施例1制备的油水分离网膜的表面的电镜扫描照片;其中,图1a)为油水分离网膜的表面形貌扫描电镜照片和放大照片,图1b)为原网膜和本发明聚合后网膜的XPS测试,图1c)为聚二乙烯基苯聚合后不锈钢网膜的空气中水接触角和油接触角,图1d)为本发明网膜在全pH范围内的接触角。

[0034] 图2为本发明实施例1中制备的油水分离网膜进行油水分离实验和结果图;其中,图2a)和2b)分别为对油/海水分离前和分离后的实验图,图2c)为该网膜对多种油水混合物

的分离效率,图2d)为该网膜重复性实验。

[0035] 图3为本发明实施例3制备的乳液分离滤膜的电镜扫描图;其中,图3a)为乳液分离滤膜的扫描电镜照片和放大照片,图3b)为原网膜和聚合后网膜的XPS测试,图3c)和3d)分别为聚二乙烯基苯修饰滤膜的空气中水的接触角和油接触角照片。

[0036] 图4为本发明实施例3制备的乳液分离滤膜进行乳液分离实验和结果图;其中,图4a)为滤膜的乳液分离照片,图4b)为油包水型甲苯乳液的粒径分析图,图4c)为该滤膜对多种油包水乳液的分离效率,图4d)为该滤膜的重复性实验。

具体实施方式

[0037] 下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明,均为常规方法。

[0038] 下述实施例中所用的材料、试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径得到。

[0039] 实施例1、溶剂热法制备不互溶油水分离的网膜

[0040] (1) 室温(25℃)下,向100ml烧杯中先加入40ml的乙酸乙酯并加入磁子搅拌,之后再顺序加入0.75g的二乙烯基苯(简称DVB)溶液和0.05g的偶氮二异丁腈溶液(即聚合物单体的重量百分比为2.09wt%,引发剂的重量百分比为0.14wt%,余量为溶剂),搅拌4h直至溶液混合均匀,形成预聚液。

[0041] (2) 将1000目不锈钢纤维织物网(即为不锈钢网)裁剪成4×4cm的正方形,在乙醇/丙酮(1:1)的溶液中超声洗涤30min,以除去其表面的杂质。

[0042] (3) 将步骤(1)中的预聚液转移至反应釜中,再将步骤(2)洗净的不锈钢网膜浸泡在预聚液中。

[0043] (4) 在100℃的条件下反应24h,网膜表面上形成聚二乙烯基苯(简称PDVB),最后取出网膜,用丙酮冲洗并吹干,即得到油水分离网膜,如图1a)所示,为其表面的电镜扫描图片和放大图片。

[0044] 本发明在二乙烯基苯单体聚合的过程中,将聚合物直接反应在不锈钢网上,制备出了具有微纳结构的网膜,由图1b)可知,XPS测试显示,反应后网膜的C元素含量升高,而Fe元素含量降低,进一步证明了聚合物反应在网膜的表面。由图1c)可知,在空气中水的接触角大于150°,而汽油的接触角则接近0°,此外,由图1d)可知,该网膜还具有优异的耐酸碱性能,在全pH范围内水接触角均大于150°。

[0045] 对本发明油水分离网膜进行油/海水分离实验测试,如图2a)和图2b)所示,本发明制备的油水分离网膜被固定在两个特氟龙夹具中间,夹具两端接有玻璃管,整个装置倾斜放置。由图2a)和图2b)可知,当体积比为1:1的汽油/海水的混合物倾斜倒入夹具中后,汽油迅速通过该网膜,而水则被阻隔在网膜上方玻璃管中,从而实现有效的油水分离。由图2c)和图2d)可知,本发明不锈钢网膜可以分离包括汽油、柴油、正己烷、润滑油和甲苯等油水混合物,具有很高的分离效率,并且可以重复使用30次以上。

[0046] 实施例2、溶剂热法制备的不互溶油水分离网膜

[0047] (1) 室温(25℃)下,向100ml烧杯中先加入40ml的四氢呋喃并加入磁子搅拌,之后再顺序加入0.6g的二乙烯基苯溶液和0.04g的偶氮二异丁腈溶液(即聚合物单体的重量百分比为1.67wt%,引发剂的重量百分比为0.11wt%,余量为溶剂),搅拌4h直至溶液混合均匀,形成预聚液。

[0048] (2) 将400目铜纤维织物网裁剪成4×4cm的正方形,在乙醇/丙酮(1:1)的溶液中超声洗涤30min,以除去其表面的杂质。

[0049] (3) 将步骤(1)中的预聚液转移至反应釜中,再将(2)洗净的铜网膜浸泡在预聚液中。

[0050] (4) 在100℃的条件下反应18h,网膜表面上形成聚二乙烯基苯(简称PDVB),最后取出网膜,用丙酮冲洗并吹干,即得到油水分离网膜。

[0051] 本发明在二乙烯基苯单体聚合的过程中,将聚合物直接反应在铜纤维织物网上,制备出了具有微纳结构的网膜。在空气中水的接触角大于150°,而汽油的接触角则接近0°,此外,该网膜还具有优异的耐酸碱性能,在全pH范围内水接触角均大于150°。

[0052] 对本发明油水分离网膜进行油/海水分离实验测试,本实例所制备的不锈钢网膜被固定在两个特氟龙夹具中间,夹具两端接有玻璃管,整个装置倾斜放置。当体积比为1:1的汽油/海水的混合物倾斜倒入夹具中后,汽油迅速通过该网膜,而水则被阻隔在网膜上方玻璃管中,从而实现有效的油水分离,具有很高的分离效率,并且可以重复使用。

[0053] 实施例3、溶剂热法制备的乳液分离滤膜

[0054] (1) 室温(25℃)下,向100ml烧杯中先加入40ml的乙酸乙酯并加入磁子搅拌,之后再顺序加入0.4g的二乙烯基苯溶液和0.03g的偶氮二异丁腈溶液(即聚合物单体的重量百分比为1.11wt%,引发剂的重重量百分比为0.08wt%,余量为溶剂),搅拌4h直至溶液混合均匀,形成预聚液。

[0055] (2) 将孔径为0.45微米的聚偏氟乙烯(PVDF)滤膜在乙醇/丙酮(1:1)的溶液中超声洗涤30min,以除去其表面的杂质。

[0056] (3) 将步骤(1)中的预聚液转移至反应釜中,再将(2)洗净的铜网膜浸泡在预聚液中。

[0057] (4) 在100℃的条件下反应12h,滤膜表面上形成聚二乙烯基苯(简称PDVB),最后取出滤膜,用丙酮冲洗并吹干,即得到油水分离网膜(也称为乳液分离滤膜,简称滤膜),如图3a)所示,为其表面的电镜扫描图片和放大图片。

[0058] 本发明在二乙烯基苯单体聚合的过程中,将聚合物直接反应在滤膜上,制备出了具有微纳结构的滤膜,由图3b)可知,XPS测试显示,反应后滤膜的C元素含量升高,而N和O元素含量降低,进一步证明了聚合物反应在了滤膜表面。由于聚二乙烯基苯本身疏水,因此所述滤膜具有高疏水/超亲油的表面浸润性。由图3c)和3d)可知,在空气中水的接触角大于130°,而汽油的接触角则接近0°。

[0059] 对本发明油水分离滤膜进行油包水型乳液分离实验测试,如图4a)所示,本发明制备的滤膜被固定抽滤装置中,抽滤压力为0.1Mpa。当加有表面活性剂的甲苯包水乳液倒入装置中后,随着抽滤的进行,乳液被破乳,澄清的甲苯流入装置的抽滤瓶中,从而实现有效的乳液分离,由图4b)粒径测试表明,该乳液粒径小于100纳米,是纳米级的稳定乳液。由图4c)和图4d)可知,本发明滤膜对汽油、柴油、正己烷、润滑油等油包水乳液都具有很高的分离效率,并且可以重复使用30次以上。

[0060] 实施例4、溶剂热法制备可以乳液分离的滤膜

[0061] (1) 室温(25℃)下,向100ml烧杯中先加入40ml的乙酸乙酯并加入磁子搅拌,之后再顺序加入0.5g的二乙烯基苯溶液和0.04g的偶氮二异丁腈溶液(即聚合物单体的重量百

分比为1.39wt%，引发剂的重量百分比为0.11wt%，余量为溶剂），搅拌4h直至溶液混合均匀，形成预聚液。

[0062] (2) 将孔径为0.22微米的尼龙滤膜在乙醇/丙酮(1:1)的溶液中超声洗涤30min，以除去其表面的杂质。

[0063] (3) 将步骤(1)中的预聚液转移至反应釜中，再将(2)洗净的铜网膜浸泡在预聚液中。

[0064] (4) 在100℃的条件下反应12h，滤膜表面上形成聚二乙烯基苯(简称PDVB)，最后取出滤膜，用丙酮冲洗并吹干，即制备出可乳液分离的滤膜。

[0065] 本发明在二乙烯基苯单体聚合的过程中，将聚合物直接反应在滤膜上，制备出了具有微纳结构的滤膜。由于聚二乙烯基苯本身疏水，因此所述滤膜具有高疏水/超亲油的表面浸润性。在空气中水的接触角大于130°，而汽油的接触角则接近0°。

[0066] 对本发明油水分离滤膜进行油包水型乳液分离实验测试，本实例所制备的滤膜被固定抽滤装置中，抽滤压力为0.1Mpa。当加有表面活性剂的甲苯包水乳液倒入装置中后，随着抽滤的进行，乳液被破乳，澄清的甲苯流入装置的抽滤瓶中，从而实现有效的乳液分离，粒径测试表明，该乳液粒径小于100纳米，是纳米级的稳定乳液。该滤膜对汽油、柴油、正己烷、润滑油等油包水乳液都具有很高的分离效率，并且可以重复使用30次以上。

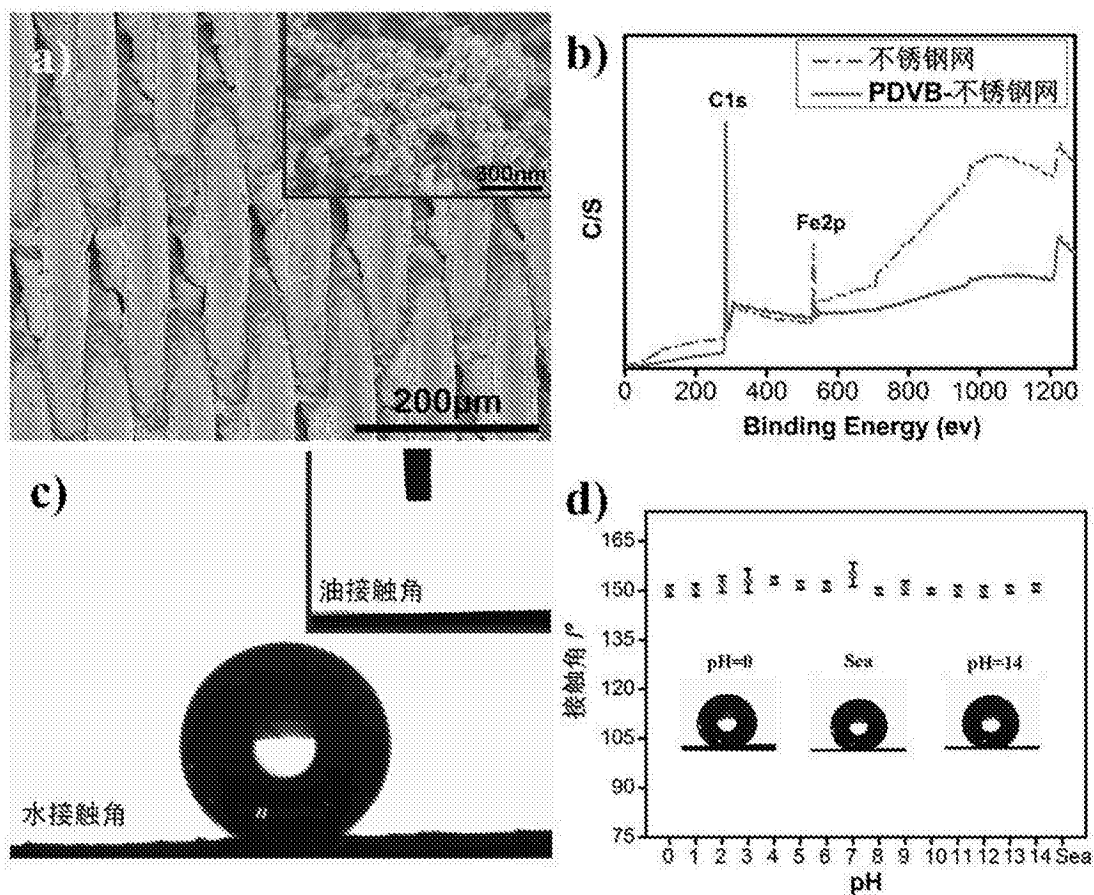


图1

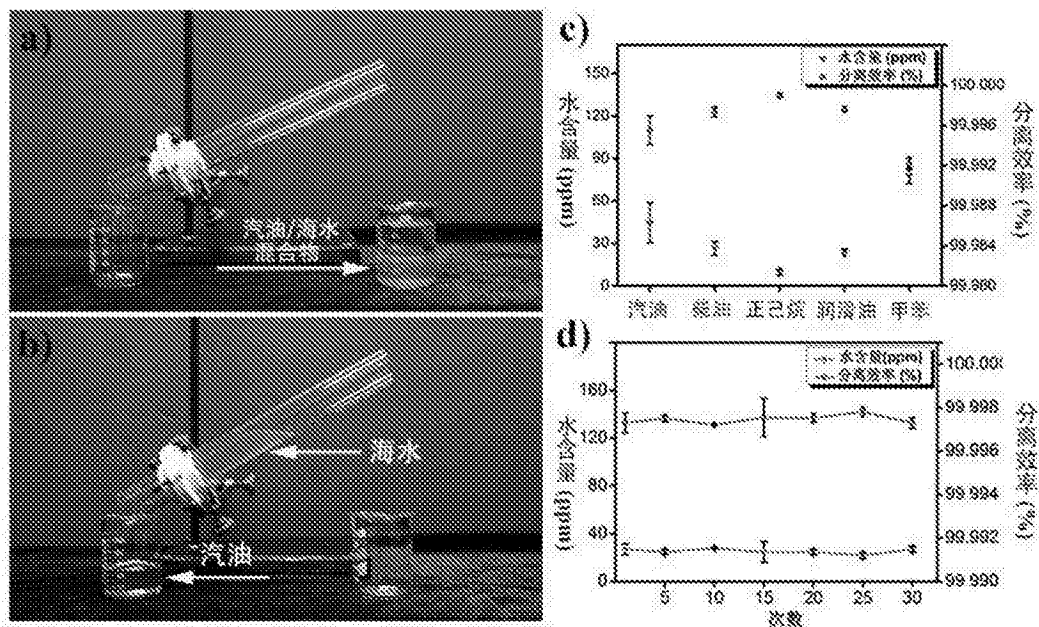


图2

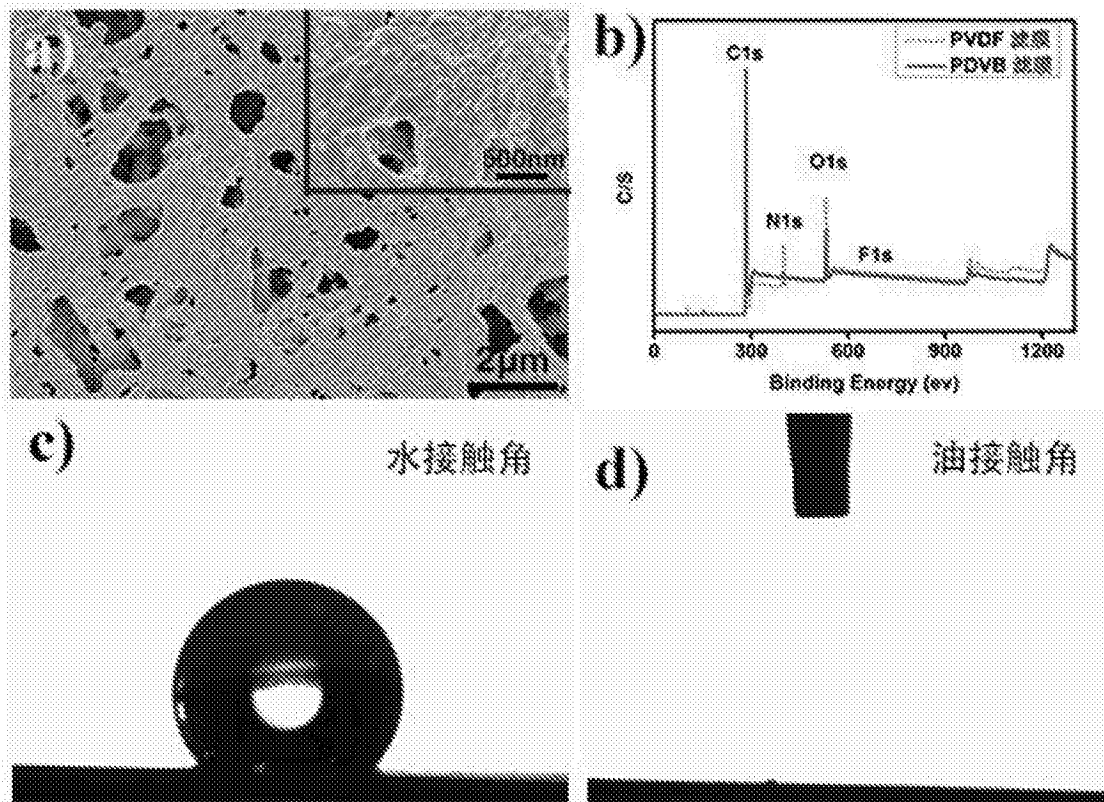


图3

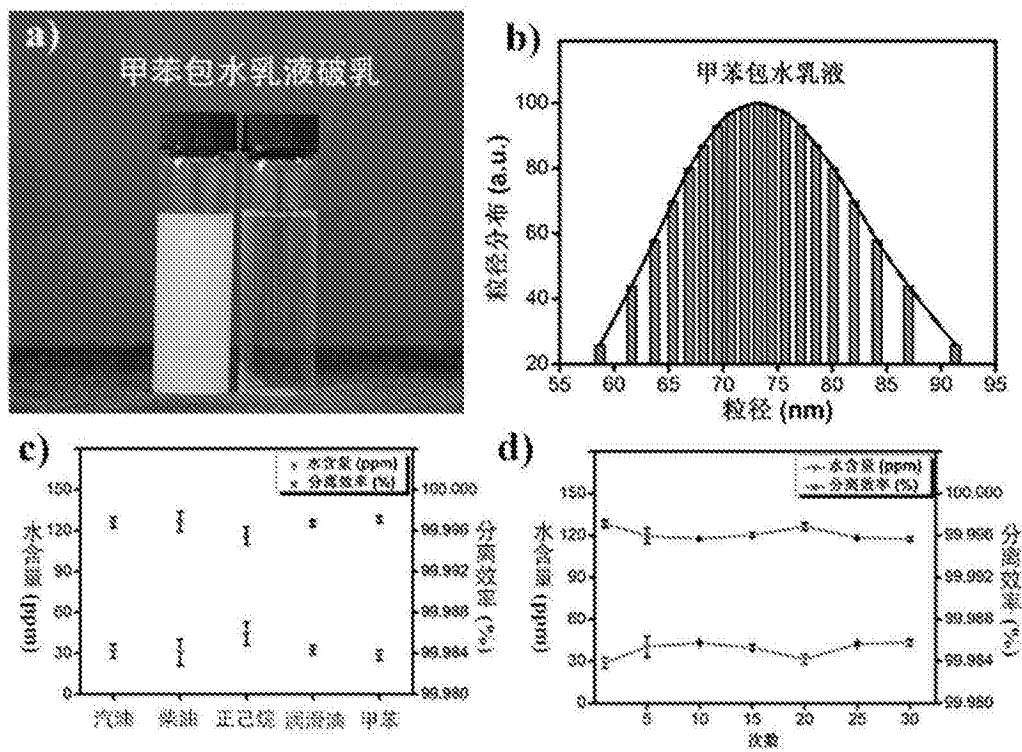


图4