



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111137952 A

(43)申请公布日 2020.05.12

(21)申请号 202010206747.8

C02F 103/06(2006.01)

(22)申请日 2020.03.23

(71)申请人 中新瑞美(天津)环保科技有限公司

地址 300300 天津市东丽区华丰路6号低碳
产业园F4-201

申请人 中科瑞美(天津)环境技术有限公司
淄博瑞美环保科技有限公司
中科慧城(天津)信息产业研究院有
限公司

(72)发明人 黄仁亮 王健男 苏荣欣 刘朝辉

张景辉 刘志强 张泽

(51)Int.Cl.

C02F 1/44(2006.01)

B01D 71/34(2006.01)

B01D 67/00(2006.01)

B01D 61/14(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种用于地下水污染修复的分离膜制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种用于地下水非水相污染修复的分离膜制备方法,膜的特征在于:从上至下依次为亲水层(两性离子多肽)、粘附层(多巴胺)和疏水层(PVDF膜),是一种具有Janus结构的亲水/疏水分离膜。本发明的具有Janus结构的亲水/疏水分离膜制备方法简单,对于地下水非水相液体的分离有着很好的分离效果,且可重复利用性强,有很好的可行性和实用性。

→ A



→ A

1. 一种用于地下水污染修复的分离膜制备方法,膜的特征在于:从上至下依次为亲水层两性离子多肽、粘附层多巴胺和疏水层聚偏氟乙烯膜,膜的制备方法包括以下步骤:

1) 将聚偏氟乙烯膜平铺于自制装置的凹槽中,放入环形硅胶密封垫片,然后用两端为空的圆柱罩密封;

2) 称取20~60 mg的盐酸多巴胺,加入到20 mL的10 mM pH 8.5的三羟甲基氨基甲烷溶液中,配制成浓度为1~3 mg/mL的多巴胺溶液;

3) 将步骤2)配制的多巴胺溶液加入到步骤1)中的自制装置中,在15~35 °C条件下浸泡1~6小时,然后将上部溶液倒出,用20 mL水清洗2~3次,制得具有粘附层的聚偏氟乙烯膜;

4) 称取两性离子多肽10~30 mg,加入到20 mL的10 mM的pH 8.5 三羟甲基氨基甲烷溶液中,配制成浓度为0.5~1.5 mg/mL的多肽溶液;

5) 将步骤4)配制的多肽溶液倒入步骤3)中含有粘附层聚偏氟乙烯膜的自制容器中,在15~35 °C条件下浸泡2~6小时,然后将上部溶液倒出,用20 mL水清洗2~3次,制得具有Janus结构的亲水/疏水分离膜。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于以聚偏氟乙烯膜为基底。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于用多巴胺修饰聚偏氟乙烯膜。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述的两性离子多肽为巯基-缬氨酸-缬氨酸-谷氨酸-赖氨酸-谷氨酸、巯基-缬氨酸-缬氨酸-谷氨酸-赖氨酸-谷氨酸-赖氨酸-谷氨酸和半胱氨酸-精氨酸-谷氨酸-精氨酸-谷氨酸-精氨酸-谷氨酸。

5. 权利要求1~4任意一项所述的方法制备的具有Janus结构的分离膜用于地下水非水相液体乳液分离中的应用。

6. 根据权利要求4要求所述的应用,其特征在于:所述的地下水非水相液体为硬脂酸、正己烷和柴油。

一种用于地下水污染修复的分离膜制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及地下水非水相液体污染处理领域,具体而言,涉及一种用于地下水污染修复的分离膜制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,油品溢出或化学品泄漏等原因引起的地下水中的非水相液体(NAPLs)污染越来越受到重视,NAPLs泄漏后,可以在很长的时间内进行扩散和迁移,长期的污染地下水,对人类健康和自然环境造成更大范围的危害。因此地下水中的NAPLs的有效处理是事关人类身体健康和环境保护亟待解决的问题。

[0003] 目前,表面活性剂强化抽出-处理技术可以有效的控制地下水中的NAPLs污染带和去除NAPLs污染源。由于该技术中加入了表面活性剂,部分NAPLs以乳液的形式存在于地下水和土壤孔隙中。非水相液体乳液抽出后需要进行乳液分离。传统的方法包括重力沉降法、离心法、浮选法等。这些分离方法往往存在分离效率低、投资成本高、能源消耗大等问题,处理效果并不是很理想。

[0004] 相对而言,微滤膜技术由于成本低、能耗小、效率高等特点,是一种理想的乳液分离方法。然而,大多数微滤分离膜都是有机聚合物膜,由于膜本身的疏水性,使得水通量非常小,难以有效分离乳液。此外,乳液液滴、地下水腐殖酸等大分子有机物非常容易粘附在膜表面,使得膜的使用寿命和重复利用性大大降低。因此,需要改变膜的表面性质,提高其分离的能力和可重复利用性。

[0005] Janus(在罗马神话中,是两面神)膜是指膜两面结构或化学组成不同,具有双重性质如正电/负电、亲水/疏水、极性/非极性等,是材料科学领域的前沿、热点研究方向之一。例如,公开发明专利CN107529450A报道了一种Janus双层离子印迹复合膜的制备方法及应用;公开发明专利CN107794596A报道了一种红色荧光双各向异性导电Janus结构膜及其制备方法。Janus亲水/疏水分离膜由于膜两侧的化学浸润性质不同,因此在表面化学势的驱动下,非水相液体乳液或水只能单向透过分离膜。目前,这种具有Janus结构的亲水/疏水分离膜尚未见专利报道。特别地,应用于地下水非水相液体乳液分离的具有Janus结构的亲水/疏水分离膜也未见专利报道。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种用于地下水污染修复的分离膜制备方法,这种膜对地下水非水相液体乳液的分离具有非常好的效果,且可重复利用。

[0007] 一种用于地下水污染修复的分离膜制备方法所制得分离膜的结构见附图1~图4。如图1所示,上述的分离膜包括亲水层、粘附层和疏水层。如图2所示,亲水层膜孔径大小为0.1~0.4微米。如图3所示,疏水层膜孔径为0.4~1微米。如图4所示,亲水层表面具有亲水特性,疏水层表面具有疏水特性,而膜孔内表面具有亲水特性。

[0008] 一种用于地下水污染修复的分离膜制备方法,通过以下技术方案实现,其特征在

于以下步骤:

1) 将聚偏氟乙烯(PVDF)膜平铺于自制装置的凹槽中(结构见附图5),放入环形硅胶密封垫片,然后用圆柱罩(两端为空)密封。

[0009] 2) 称取20~60mg的盐酸多巴胺,加入到20mL的10mM的Tris溶液(pH8.5)中,配制成浓度为1~3mg/mL的多巴胺溶液。

[0010] 3) 将步骤2)配制的多巴胺溶液加入到步骤1)中的自制装置中,在15~35°C条件下浸泡1~6小时。然后将上部溶液倒出,用20mL水清洗2~3次,制得具有粘附层的PVDF膜。

[0011] 4) 称取两性离子多肽10~30mg,加入到20mL的10mM的Tris溶液(pH8.5)中,配制成浓度为0.5~1.5mg/mL的多肽溶液。

[0012] 步骤4)中的两性离子多肽为HS-VVEKE(巯基-缬氨酸-缬氨酸-谷氨酸-赖氨酸-谷氨酸)、HS-VVEKEKE(巯基-缬氨酸-缬氨酸-谷氨酸-赖氨酸-谷氨酸-赖氨酸-谷氨酸)和CRERERE(半胱氨酸-精氨酸-谷氨酸-精氨酸-谷氨酸-精氨酸-谷氨酸)中的一种。

[0013] 5) 将步骤4)配制的多肽溶液倒入步骤3)中含有粘附层PVDF膜的自制容器中,在15~35°C条件下浸泡2~6小时。然后将上部溶液倒出,用20mL水清洗2~3次,制得具有Janus结构的亲水/疏水分离膜。

[0014] 该发明的有益效果:

1) 膜制备过程简单,亲水改性效果明显,上表面从疏水性(120.6°)转变为强亲水性(8.2°)。

[0015] 2) 膜具有Janus结构,一面亲水,一面疏水,使得地下水非水相液体乳液分离过程中,水只能从亲水层一侧向疏水层一侧透过,而乳液微液滴被截留在亲水层一侧,从而实现乳液的高效分离。

[0016] 3) 该膜的亲水层为多肽小分子,不会造成膜孔的堵塞,纯水通量由改性前 $0\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ 增加到改性后 $9900 \pm 562\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$,且生物可降解,绿色环保。

[0017] 4) 膜分离效果好,截留率高,对于不同体系的含NPALs乳液,分离膜都有着很好的分离效果,其通量能保持在 $2000\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ 以上,截留率能够保证在97%以上。

[0018] 5) 膜抗污染性能好,可多次重复利用,重复利用5次后,通量仍可恢复至第一次通量的90%以上。

附图说明

[0019] 图1 具有Janus结构的分离膜正视图;其中:1-亲水层、2-粘附层、3-疏水层。

[0020] 图2 具有Janus结构的分离膜亲水层俯视图

图3 具有Janus结构的分离膜疏水层俯视图

图4 具有Janus结构的分离膜剖面图

图5 用于制备具有Janus结构的分离膜的装置;其中:4-圆柱罩、5-环形密封垫、6-凹槽圆形(用于放置膜原件)

具体实施方式

[0021] 下面结合实施例对发明的制备方法及应用进行详细说明。

[0022] 实施例1

一种用于地下水污染修复的分离膜制备方法,包括以下步骤:

1)将聚偏氟乙烯(PVDF)膜平铺于自制装置的凹槽中(结构见附图5),放入环形硅胶密封垫片,然后用圆柱罩(两端为空)密封。

[0023] 2)称取20mg的盐酸多巴胺,加入到20mL的10mM的Tris溶液(pH8.5)中,配制成浓度为1mg/mL的多巴胺溶液。

[0024] 3)将步骤2)配制的多巴胺溶液加入到步骤1)中的自制装置中,在15°C条件下浸泡1小时。然后将上部溶液倒出,用20mL水清洗2次,制得具有粘附层的PVDF膜。

[0025] 4)称取HS-VVEKE(巯基-缬氨酸-缬氨酸-谷氨酸-赖氨酸-谷氨酸)10mg,加入到20mL的10mM的Tris溶液(pH8.5)中,配制成浓度为0.5mg/mL的多肽溶液。

[0026] 5)将步骤4)配制的多肽溶液倒入步骤3)中含有粘附层PVDF膜的自制容器中,在15°C条件下浸泡2小时。然后将上部溶液倒出,用20mL水清洗2次,制得具有Janus结构的亲水/疏水分离膜。

[0027] 实施例1制备的具有Janus结构的分离膜在地下水非水相液体乳液分离应用中的乳液分离效果的测定

选择了3种典型的地下水中NAPLs污染物(硬脂酸、正己烷、柴油)和表面活性剂SDS来制备水样品,共计3种水样品。

[0028] 具体的制备过程如下:按体积比1:100分别取NAPLs污染物质和水,再按0.2mg/mL的浓度加入表面活性剂,利用乳化机将混合液进行乳化,转速为20000rpm,乳化时间为15分钟。

[0029] 乳液分离过程:打开循环真空水泵抽掉抽滤瓶内的空气,待真空值稳定后,倒入50mL乳液样品,同时记录水样通过膜的时间,计算出通量;再利用TOC测定出水样和滤液中的有机物含量,从而可以计算出NAPLs的截留率。

[0030] 对于不同的乳液,在分离时的通量以及NAPLs的截留率见表1。

[0031] 表1 各类NAPLs乳液的通量和截留率

NAPLs	通量 ($Lm^{-2}h^{-1}$)	截留率 (%)
硬脂酸	2537 ± 264	97.51
正己烷	2168 ± 223	98.61
柴油	6017 ± 312	97.47

不管是哪种体系的乳液的通量都比较高,这说明该分离膜对于乳液分离具有很高的效率。

[0032] 不同体系的乳液,经过该分离膜的过滤后,滤液中的NAPLs浓度都是相当的低,这说明用该分离膜进行含NAPLs乳液的过滤是有效果的。

[0033] 实施例1制备的具有Janus结构的分离膜在地下水非水相液体乳液分离应用中的可重复利用效果的测定

以含SDS的柴油乳液为代表,进行了分离膜的重复利用性实验,从而评价分离膜的可重复利用性。

[0034] 具体操作如下:打开真空水泵抽掉抽滤瓶内的空气,待真空值稳定后,倒入适量污水样品,同时记录污水通过膜的时间,计算出此时的通量,之后重复此过程,分别计算出通量后,取出膜,用无水乙醇和超纯水进行清洗,再放回抽滤装置中,重复进行刚才的过程。总

计进行5次。

[0035] 5次重复利用实验过程中的通量变化见表2,从表中可以看到,每次清洗过后,分离膜初始的通量变化不大,每次过滤时,膜最终的通量在降低,但是降低得并不过分。因此,我们可以得出结论,该分离膜有很好的重复利用性。

[0036] 表2 0.09MPa下重复过滤乳液五次时通量的变化

实验次数	初始通量 ($Lm^{-2}h^{-1}$)	最终通量 ($Lm^{-2}h^{-1}$)
1	7134	3672
2	6945	3620
3	7216	3403
4	7012	3181
5	7325	2943

实施例2

一种用于地下水污染修复的分离膜制备方法,包括以下步骤:

1)将聚偏氟乙烯(PVDF)膜平铺于自制装置的凹槽中(结构见附图5),放入环形硅胶密封垫片,然后用圆柱罩(两端为空)密封。

[0037] 2)称取40mg的盐酸多巴胺,加入到20mL的10 mM的Tris溶液(pH8.5)中,配制成浓度为2mg/mL的多巴胺溶液。

[0038] 3)将步骤2)配制的多巴胺溶液加入到步骤1)中的自制装置中,在25°C条件下浸泡3小时。然后将上部溶液倒出,用20mL水清洗3次,制得具有粘附层的PVDF膜。

[0039] 4)称取HS-VVEKEKE(巯基-缬氨酸-缬氨酸-谷氨酸-赖氨酸-谷氨酸-赖氨酸-谷氨酸)20mg,加入到20mL的10mM的Tris溶液(pH8.5)中,配制成浓度为1.0mg/mL的多肽溶液。

[0040] 5)将步骤4)配制的多肽溶液倒入步骤3)中含有粘附层PVDF膜的自制容器中,在25°C条件下浸泡4小时。然后将上部溶液倒出,用20mL水清洗3次,制得具有Janus结构的亲水/疏水分离膜。

[0041] 实施例2制备的具有Janus结构的分离膜在地下水非水相液体乳液分离应用中的乳液分离效果的测定

选择了3种典型的地下水中NAPLs污染物(硬脂酸、正己烷、柴油)和表面活性剂SDS来制备水样品,共计3种水样品。

[0042] 具体的制备过程如下:按体积比1:100分别取NAPLs污染物质和水,再按0.2mg/mL的浓度加入表面活性剂,利用乳化机将混合液进行乳化,转速为20000rpm,乳化时间为15分钟。

[0043] 乳液分离过程:打开循环真空水泵抽掉抽滤瓶内的空气,待真空值稳定后,倒入50mL乳液样品,同时记录水样通过膜的时间,计算出通量;再利用TOC测定出水样和滤液中的有机物含量,从而可以计算出NAPLs的截留率。

[0044] 对于不同的乳液,在分离时的通量以及NAPLs的截留率见表3。

[0045] 表3 各类NAPLs乳液的通量和截留率

NAPLs	通量 ($Lm^{-2}h^{-1}$)	截留率 (%)
硬脂酸	3247 ± 141	98.52
正己烷	2564 ± 201	97.22

柴油	5087 ± 142	97.21
----	------------	-------

实施例3

一种用于地下水污染修复的分离膜制备方法,包括以下步骤:

1)将聚偏氟乙烯(PVDF)膜平铺于自制装置的凹槽中(结构见附图5),放入环形硅胶密封垫片,然后用圆柱罩(两端为空)密封。

[0046] 2)称取60mg的盐酸多巴胺,加入到20mL的10mM的Tris溶液(pH8.5)中,配制成浓度为3mg/mL的多巴胺溶液。

[0047] 3)将步骤2)配制的多巴胺溶液加入到步骤1)中的自制装置中,在35°C条件下浸泡6小时。然后将上部溶液倒出,用20mL水清洗3次,制得具有粘附层的PVDF膜。

[0048] 4)称取CRERERE(半胱氨酸-精氨酸-谷氨酸-精氨酸-谷氨酸-精氨酸-谷氨酸)30mg,加入到20mL的10mM的Tris溶液(pH8.5)中,配制成浓度为1.5mg/mL的多肽溶液。

[0049] 5)将步骤4)配制的多肽溶液倒入步骤3)中含有粘附层PVDF膜的自制容器中,在35°C条件下浸泡6小时。然后将上部溶液倒出,用20mL水清洗3次,制得具有Janus结构的亲水/疏水分离膜。

[0050] 实施例3制备的具有Janus结构的分离膜在地下水非水相液体乳液分离应用中的乳液分离效果的测定

选择了3种典型的地下水中NAPLs污染物(硬脂酸、正己烷、柴油)和表面活性剂SDS来制备水样品,共计3种水样品。

[0051] 具体的制备过程如下:按体积比1:100分别取NAPLs污染物质和水,再按0.2mg/mL的浓度加入表面活性剂,利用乳化机将混合液进行乳化,转速为20000rpm,乳化时间为15分钟。

[0052] 乳液分离过程:打开循环真空水泵抽掉抽滤瓶内的空气,待真空值稳定后,倒入50mL乳液样品,同时记录水样通过膜的时间,计算出通量;再利用TOC测定出水样和滤液中的有机物含量,从而可以计算出NAPLs的截留率。

[0053] 对于不同的乳液,在分离时的通量以及NAPLs的截留率见表4。

[0054] 表4 各类NAPLs乳液的通量和截留率

NAPLs	通量 ($Lm^{-2}h^{-1}$)	截留率 (%)
硬脂酸	2247 ± 242	98.01
正己烷	3105 ± 130	97.94
柴油	5987 ± 225	98.65



图1

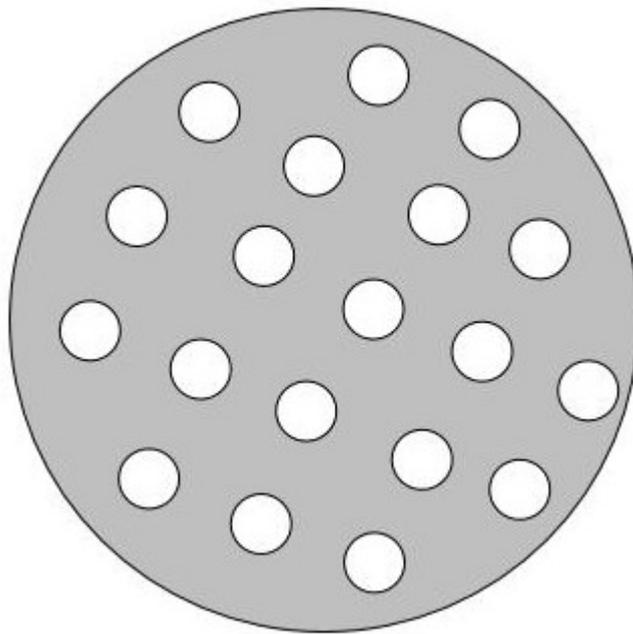


图2

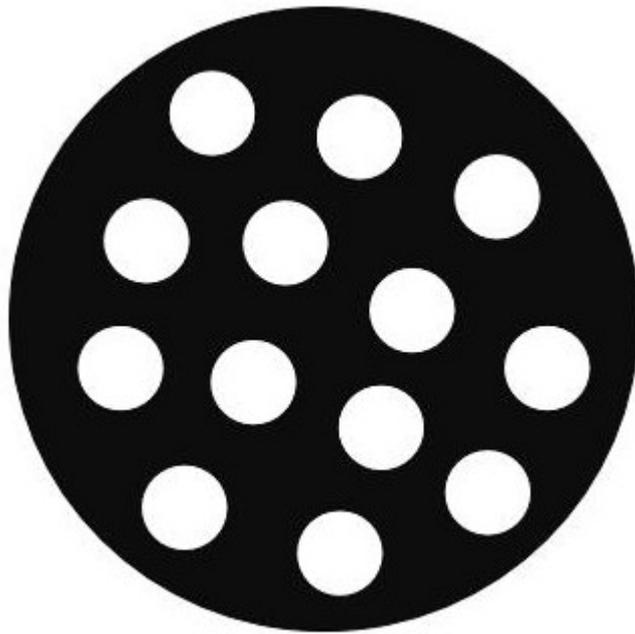
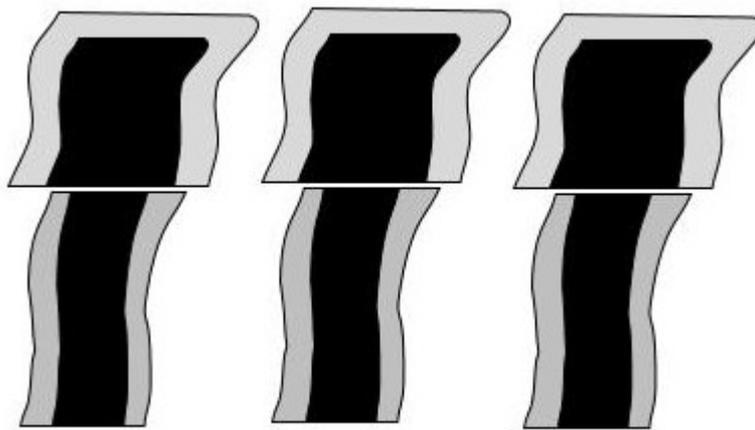


图3



A-A

图4

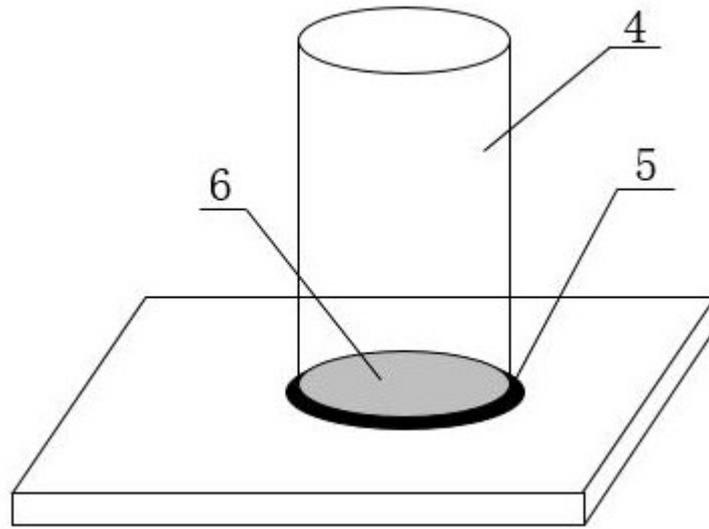


图5