

凹凸棒石复合分离膜的研究进展

蒋丽红¹, 彭世鸿^{1,2}, 郭成金¹, 杨晨², 刘志华², 何沛^{2*}

(1. 昆明理工大学 化学工程学院, 云南 昆明 650500; 2. 云南中烟工业责任有限公司技术中心, 云南 昆明 650231)

摘要: 凹凸棒石 (ATP) 是一种廉价易得的天然黏土矿物, 具有比表面积大、阳离子交换容量高、表面官能团丰富等特点, 通过不同的方法改性, 可以与各种基膜结合形成复合膜。综述了 ATP 复合分离膜的不同制备方法, 比较了其优缺点; 总结了 ATP 添加量对复合膜拉伸强度、杨氏模量、断裂伸长率等力学性能的影响, 进而介绍了 ATP 复合分离膜在 CO₂ 分离、重金属分离、染料分离、油水分离等方面的应用, 并分析了其分离机理。最后展望了 ATP 复合分离膜面临的挑战和研究方向。

关键词: 凹凸棒石; 膜制备; 复合膜; 力学性能; 膜分离

中图分类号: TQ051.8 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 03-0461-08

Research progress of attapulgite composite separation membranes

JIANG Lihong¹, PENG Shihong^{1,2}, GUO Chengjin¹, YANG Chen², LIU Zhihua², HE Pei^{2*}

(1. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, Yunnan, China; 2. Technology Center of China Tobacco Yunnan Industrial Co., Ltd., Kunming 650231, Yunnan, China)

Abstract: Attapulgite (ATP) is a cheap and easy-to-obtain natural clay mineral and has characteristics such as large specific surface area, high cation exchange capacity, and abundant surface functional groups. It can combine with various base membranes to form composite membranes by different modification methods. Different preparation methods of ATP composite separation membranes are reviewed and their advantages and disadvantages are compared. The effects of ATP addition amount on the tensile strength, Young's modulus and elongation at break of composite membranes are summarized. The applications of ATP composite membranes in CO₂ separation, heavy metal separation, dye separation and oil-water separation are introduced, and the separation mechanism is analyzed. Finally, the challenges and research direction of ATP composite separation membranes are prospected.

Key words: attapulgite; membrane preparation; composite membranes; mechanical property; membrane separation

黏土矿物是一种储量大、易开采的天然资源^[1-2], 凹凸棒石 (ATP) 又称坡缕石 (PAL), 是水合镁铝硅酸盐黏土矿物^[3], 理论组成为 $Mg(Al)_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$ ^[4-5], 具有比表面积大、阳离子交换容量高和表面官能团丰富等特点^[6-7], 被越来越多地应用到工业污染物处理上^[8-10]。近年来, 随着膜技术的发展, ATP 已被应用到膜材料领域, 并取得不错的应用效果^[11-12]。

膜分离是分离混合气体和混合液体最有效、最节能的方法之一^[13-15]。由无机填料和聚合物制成的

混合基质膜在膜分离领域具有重要的研究意义, 常见无机填料有介孔二氧化硅^[16]、氧化石墨烯 (GO)^[17]、纳米氧化铝^[18]、纳米二氧化钛^[19]等, 这些无机填料都需要进一步合成, 且尺寸较小、粒子团聚趋势大, 会导致填料分散性差, 影响复合膜的物理机械性能和稳定性。ATP 能够很好地解决上述问题, 并且可以同时提高原始聚合物膜的渗透性和选择性, 在超滤 (UF)^[20]、纳滤 (NF)^[21]、反渗透 (RO)^[22]等领域得到广泛应用。

本文综述了近年来国内外基于 ATP 复合分离膜

收稿日期: 2021-09-23; 定用日期: 2021-11-02; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210964

基金项目: 国家自然科学基金联合重点支持项目 (U1202265); 国家自然科学基金 (21266012)

作者简介: 蒋丽红 (1968—), 女, 教授, E-mail: jlh65@163.com. 联系人: 何沛 (1982—), 男, 高级工程师, E-mail: hepeisuccess@aliyun.com.

研究中取得的主要进展,包括 ATP 复合分离膜制备方法、力学性能以及应用领域,最后指出了 ATP 在膜领域面临的挑战及今后研究方向。

1 ATP 复合分离膜的制备方法及分离机理

1.1 ATP 复合分离膜的制备方法

1.1.1 真空过滤法

真空过滤法是指基膜的一侧为 ATP 分散液,在另一侧施加负压,使分散液在压力差驱动下流过基膜,从而使 ATP 在基膜表面逐渐堆积,并依靠纳米片间的相互作用力自组装成膜^[23],制备装置如图 1a 所示。WANG 等^[24]将 GO 和 ATP 与去离子水混合形成悬浮液,让悬浮液在压力差的作用下通过聚碳酸酯(PC)载体,形成了复合膜,如图 1b 所示。同样地,

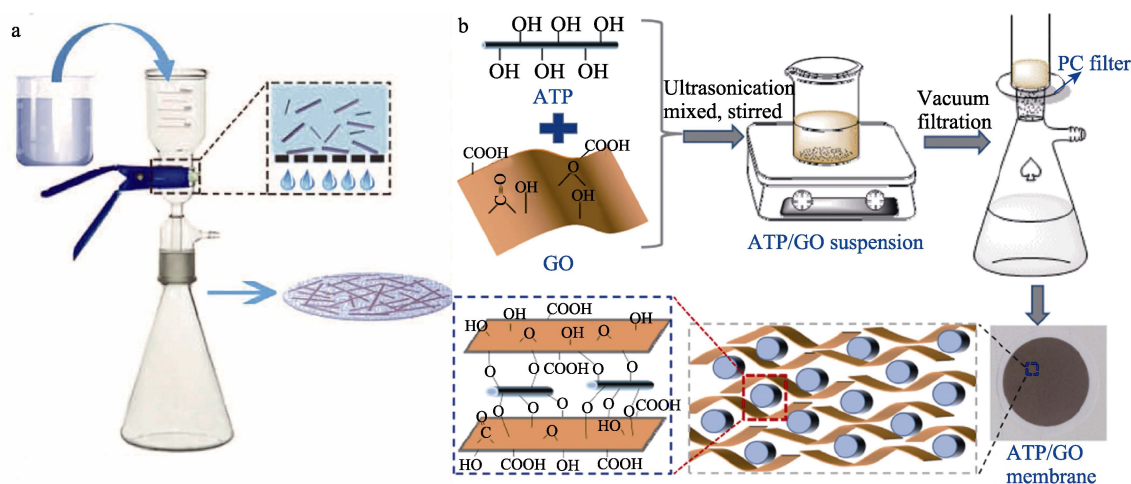


图 1 真空辅助过滤装置 (a) 及 GO/ATP 复合膜真空辅助过滤装置 (b)^[24]

Fig. 1 Vacuum assisted filtration device (a) and vacuum assisted filtration device of GO/ATP composite membrane (b)^[24]

1.1.2 相转化法

相转化法是将高分子溶液浸入非溶剂浴中,让高分子聚合物在界面快速析出,形成极薄的致密层,而在致密层的下面形成多孔层,这种外密内疏的界面构成膜的基本结构^[27]。WEI 等^[28]将 ATP 引入到聚偏氟乙烯(PVDF)基体中,通过非溶剂诱导相分离和热诱导相分离结合的方法制备了 PVDF/ATP 纳米复合超滤膜。ZHANG 等^[29]先用硅烷偶联剂 KH550 将 ATP 粒子接枝到有机聚合物基体上,使其从晶体束分离成单晶,增强其在有机聚合物基体中的均匀分散性,随后被掺入到 PVDF 基膜中,通过相转化法形成复合膜。

相转化法在制备过程中能够调控膜的多孔形态,但其过程十分复杂,涉及多种热力学及动力学过程,还要保证 ATP 颗粒在基膜中有良好的分散性,避免局部堆积,制膜条件相对苛刻,无法实现大规模工业化制备。

ZHAO 等^[25]以醋酸纤维作为基膜,制备了 GO/ATP 复合分离膜,在复合膜中 ATP 与 GO 通过 π - π 堆积、氢键、醇氧键和配位键作用形成强键,结合更加稳定。在 GO/ATP 复合膜的基础上,CAI 等^[26]加入氮化碳(CN)@Bi₂O₂CO₃ 异质结制备了 GO/ATP/CN@BOC 复合膜,ATP 的加入使膜的内层间距增大,避免了二维异质膜在长期使用过程中层间距的减少,使膜通量保持恒定。

真空过滤法是 ATP 复合分离膜的常用制备方法,该方法高效易操作,可控制 ATP 在基膜材料上的堆积厚度,但 ATP 与基膜的结合能力差,进而影响复合膜的稳定性,并在制备过程中使用交联剂易遮蔽 ATP 复合分离膜的活性位点,影响复合膜的分离性能。

1.1.3 界面聚合法

界面聚合法是先将多孔基膜浸渍在水相单体溶液中,一段时间后取出基膜并除去表面残留溶液,再将其浸渍在有机相单体溶液中,两种单体在多孔基膜表面发生聚合反应形成超薄复合膜^[30]。WU 等^[31]利用哌嗪和三聚氯乙烯的界面聚合反应,将 ATP 引入到聚醚砜(PES)基膜中,制备了具有高通量和防污性能的复合薄膜(PES/ATP)。ZHANG 等^[32]将含有间苯二胺(MPD)和十二烷基硫酸钠(SDS)的水溶液倒在聚砜(PSF)支撑膜上,然后排出多余的 MPD 溶液,将膜置于空气中自然干燥。随后,将含有 1,3,5-苯三甲酰氯(TMC)/正己烷的有机相加到膜表面上,与剩余的 MPD 溶液反应,然后将 TMC 溶液沥干。通过界面聚合得到的膜分别在空气中干燥 1 min,在 80 °C 的烘箱中干燥 5 min,制得了传统薄膜复合材料(TFC)膜。薄膜复合纳米材料(TFN)膜的制备如下:首先,将异丙氧基钛(TTIP)和聚乙二醇辛基苯基醚(Triton X-100)进行酯化反

应, 然后加入不同质量比的 ATP 和 TiO_2 制备了 ATP/ TiO_2 纳米复合材料; 通过在 MPD 溶液中加入一定量的 ATP 或 ATP/ TiO_2 纳米复合材料, 制备了 TFNx-ATP 膜及 TFNx-ATP/ $\text{TiO}_2(m/n)$ 膜, 制备过程如图 2a 所示, 其中, x 为质量浓度 (mg/L), m/n 为 ATP 与 TiO_2 的质量比值。TFC 膜表现出典型的脊和谷形

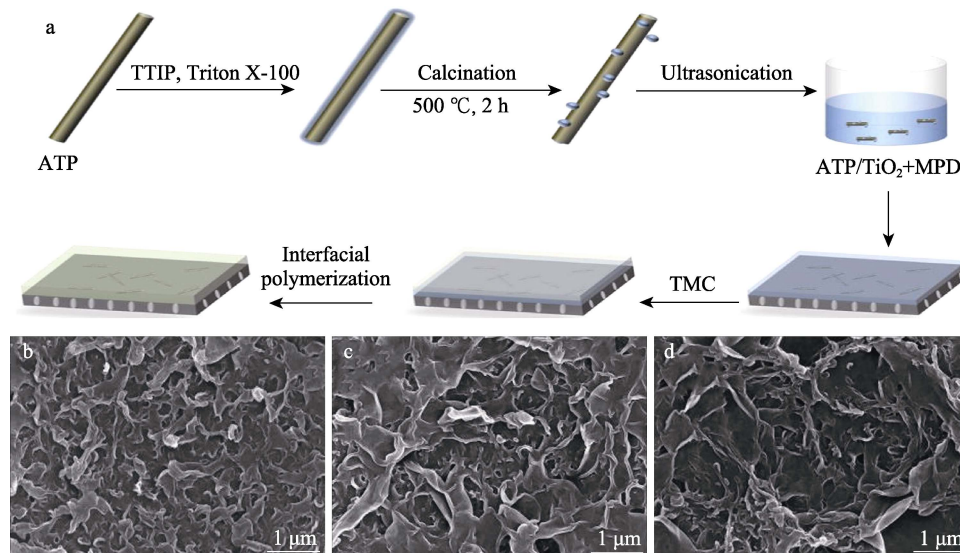


图 2 TFNx-ATP/ $\text{TiO}_2(m/n)$ 膜的制备工艺 (a)、TFC 膜 (b)、TFN75-ATP 膜 (c) 及 TFN75-ATP/ $\text{TiO}_2(20/1)$ 膜 (d) 的 SEM 图^[32]
Fig. 2 Preparation process of TFNx-ATP/ $\text{TiO}_2(m/n)$ membrane (a), SEM images of TFC membrane (b), TFN75-ATP membrane (c) and TFN75-ATP/ $\text{TiO}_2(20/1)$ membrane (d)^[32]

1.1.4 其他方法

除上述制备 ATP 复合分离膜的方法外, 还有静电纺丝工艺、浸涂、旋涂和溶液浇铸等方法。WANG 等^[33]通过静电纺丝工艺在聚丙烯腈 (PAN) 中嵌入 ATP, 制备了 PAN/ATP 分级结构过滤膜。YANG 等^[34]通过 3 种不同浸渍时间制备了孔径为 0.10、0.12、0.15 μm 的 ATP 陶瓷微滤膜。WANG 等^[35]将碳分子筛和 ATP 为涂布载体, 在 1500 r/min 下旋转 30 s, 并在室温下干燥 6 h, 经过 3 轮涂布干燥后, 得到碳分子筛膜。HUANG 等^[36]通过溶液浇铸法将 ATP 引入到壳聚糖/聚乙烯醇 (CS/PVA) 基体中, 制备了一系列纳米复合材料 CS/PVA/ATPx, 其中 x 代表制备压力。

1.2 ATP 复合分离膜的分离机理

ATP 复合分离膜的分离机理大致可分为两类:(1) 尺寸排斥作用。ATP 本质上是一维纳米结构, 由四面体和八面体夹层结构组成, 形成大小约为 0.38 nm \times 0.63 nm 的沸石状通道, 直径为 30 nm, 长度范围为 0.5~1.0 μm , 这些孔道可以通过不同改性手法调控大小^[37], 形成复合膜时这些孔道能针对分离目标进行截留, 达到有效分离的目的;(2) 静电作用。ATP 含有大量的亲水性羟基基团, 可以构建连续的亲水性离子通道^[38], 促进离子转运^[39], 并且 ATP 的表面

态(图 2b), TFN75-ATP 膜及 TFN75-ATP/ $\text{TiO}_2(20/1)$ 膜的表面会产生更大的结节结构(图 2c、d)。

ATP 超薄复合膜一般由界面聚合法制备, 但其反应快速, 难对其进行精准调控, 反应过程中需要精确控制 ATP 材料在两相溶液中的分配系数和扩散速率, 且操作步骤复杂, 限制了其工业化进程。

带负电荷, 具有阳离子亲和力^[40], 对一些亲水性阳离子导电官能团有很强的吸引力, 基于静电排斥和静电吸引作用, 带电片层能够有效截留或吸附不同电性的污染物, 加强了 ATP 复合分离膜的有效分离能力。上述方法中尺寸排斥作用是 ATP 复合分离膜的主要分离机理, 静电作用起到辅助作用。

2 ATP 复合分离膜的力学性能研究

材料的力学性能是指材料在不同环境下, 承受各种外加载荷时所表现出的力学特征。WEI 等^[28]讨论了长杆晶体 (ATP-L) 和短杆晶体 (ATP-S) 对 PVDF/ATP 复合膜拉伸强度的影响, ATP-L 的添加提高了膜的拉伸强度, 并优于添加 ATP-S 所制备的膜, 这是由于 ATP-L 的分散性优于 ATP-S, 与 PVDF 间结合力的增强使拉伸强度提高。HUANG 等^[36]研究发现, 添加 ATP 复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率显著高于 CS/PVA 膜, 这是因为, ATP 表面的负电荷可以通过静电作用与聚合物阳离子有效地相互作用, 从而增加了稳定性。其次, ATP 与 PVA 之间形成大量的分子间氢键, ATP 大的纵横比也有利于应力转移, 但 ATP 添加量进一步增加破坏了这种平衡, 从而导致性能下降。ZHU 等^[41]先制备 ATP 基纳米纤维膜 (NFMs), 然后在 240、400、600 $^{\circ}\text{C}$ 下

烧结。研究发现,随着烧结温度的升高,复合膜的平均孔径、孔容和孔隙率增加,而比表面积和抗弯曲强度呈先增加后减少的趋势,说明 ATP 的加入可以提高膜的热稳定性,但温度过高,ATP 容易变形。

表 1 总结了部分 ATP 复合分离膜的力学性能。ATP 加入到聚合物基膜中会产生新的交联点,当在一个聚合物链上施加载荷时,结合力将通过交联点将其横向传递到其他聚合物链上,减少载荷对膜的影响。随着 ATP 加入量的增加,ATP 复合分离膜的拉伸强度和杨氏模量都增加,而断裂伸长率先增加后降低,这是因为加入的 ATP 在膜中提供了增韧的局部区域,阻碍了裂纹和空穴的发展,提高了拉伸强度和杨氏模量,但 ATP 的过量添加降低了聚合物膜的韧性^[42],从而降低了复合膜的断裂伸长率。

表 1 不同 ATP 复合分离膜的力学性能

Table 1 Mechanical properties of different ATP composite separation membranes

膜材料	ATP 质量分数 /%	杨氏模量 /MPa	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率/(%±%)	参考文献
PVDF/ATP-L	0	—	1.9±0.1	—	[28]
	1	—	2.3±0.2	—	
	4	—	2.4±0.1	—	
	7	—	1.9±0.1	—	
PVDF/ATP-S	0	—	1.9±0.1	—	
	1	—	2.3±0.3	—	
	4	—	2.4±0.2	—	
	7	—	1.7±0.3	—	
CS/PVA/ATP50	0	—	36.0±0.1	99.9±0.2	[36]
	3	—	58.5±0.4	132.8±0.7	
	5	—	52.0±0.1	109.2±0.2	
PVDF/ATP	0	91.1±11.4	3.0±0.3	76.1±10.2	[43]
	0.5	95.4±13.5	3.0±0.3	61.6±19.2	
	1	92.6±10.2	2.7±0.1	44.5±6.1	
	4	104.2±10.0	2.9±0.1	44.9±5.8	
	7	127.1±16.0	3.1±0.1	43.7±2.7	
	10	142.2±22.2	3.5±0.2	46.9±9.7	
NFMs-PVA9/ATP	2	1800±10.0	12.5±0.1	1.9±0.1	[44]
NFMs-PVA5/ATP	2	2200±10.0	9.6±0.1	1.4±0.1	
QPSF/ATP	0	1848±211	44.8±4.0	10.7±3.0	[45]
	1	1490±82	41.6±1.7	12.2±3.5	
	3	1506±75	41.1±2.3	12.2±1.3	
	5	1177±175	24.2±3.7	3.1±0.9	

注: PVA9 和 PVA5 分别代表 PVA 的质量分数为 9% 和 5%。

3 ATP 复合分离膜的应用

3.1 ATP 复合分离膜在气体分离中的应用

ATP 复合分离膜在 CO₂ 混合物分离上有着较高

的应用价值,对比吸附剂吸附 CO₂ 膜分离技术有着一定优势^[46]。WANG 等^[35]研究发现,添加 ATP 质量分数为 0.2% 的复合膜气体渗透率最大,膜的透气性提高了 2~3 倍,选择性略有下降。气体渗透性为 241.34 MPa (H₂)、63.62 MPa (CO₂) 和 38.45 MPa (O₂), H₂/N₂ 选择性为 31.6%、CO₂/N₂ 选择性为 8.3%、O₂/N₂ 选择性为 5.0%。XIANG 等^[47]制备了凹凸棒石/聚醚嵌段聚酰胺(ATP/Pebax)混合基质膜。与原始 Pebax 膜相比,添加质量分数 1.7% 的混合基质膜将 CO₂ 渗透性从 5.60 MPa 提高到 7.70 MPa,将 CO₂/N₂ 选择性从 40% 提高到 52%,CO₂ 渗透性的增加归因于 ATP 对 CO₂ 溶解度和扩散率的增加。该团队在 ATP-Pebax 混合基质膜基础上,进一步将 ATP-Pebax 沉积在 PAN 多孔载体上形成新的复合膜^[48]。当添加质量分数 2% 的 ATP 时,复合膜的 CO₂/N₂ 的选择性比 ATP-Pebax 膜提高了 35%。AHMAD 等^[49]研究发现,ATP 质量分数为 3.0% 的 ATP/Pebax-1657 复合膜的 CO₂ 的渗透性和 CO₂/N₂ 选择性分别为 12.02 MPa 和 69.3%,但当 ATP 添加量进一步增加会导致 CO₂ 和 N₂ 选择性降低,这种现象可归因于 ATP 的大量聚集及 Pebax-1657 之间形成的氢键^[50]。

此外,ATP 复合分离膜还被用于气溶胶及重金属的过滤研究。WANG 等^[33]制备用来捕获邻苯二甲酸二辛酯超细气溶胶粒子的 PAN/ATP 分级结构过滤膜,在 ATP 质量分数为 20% 时,过滤膜过滤效率达到 97%。研究还发现,对 Cr(VI) 的最大吸附量为 162.9 mg/g,这是由于酸改性 ATP 在 PAN 纳米纤维上的吸附作用^[51],从而提高了复合膜的吸附效率。

ATP 复合分离膜在 CO₂ 混合物分离上有着较高的选择性,且渗透性也随着 ATP 的加入有所提高,ATP 复合分离膜制备方法简单,又具有良好的回收性、对环境友好等特点,在 CO₂ 混合物分离上的巨大潜力值得继续深入研究。

3.2 ATP 复合分离膜在液体分离中的应用

3.2.1 膜通量测试

膜渗透通量与膜的亲水性和孔结构有关,ATP 较高的亲水性导致复合膜表面和水之间的界面能降低,从而提高了膜的渗透性。LI 等^[45]研究发现,季铵盐功能化聚砜(QPSF)膜的甲醇渗透率为 4.2×10^{-7} cm²/s,而 QPSF/ATP 膜的甲醇渗透率在 $(4.4 \sim 5.8) \times 10^{-7}$ cm²/s 范围内,在 ATP 质量分数为 5% 时,膜的甲醇渗透率达到最大。ATP 的加入增加了复合膜中亲水域的间距,有效促进了离子的快速传输。ZHU 等^[52]研究发现,添加质量分数为 7% 改性 ATP (MATP) 的 PVDF/7MATP 膜的亲水性最好,亲水性的增强使膜界面电阻率降低,从而加速了水

的运动。另一方面, MATP 的添加加速了界面上溶剂和非溶剂之间的交换速率, 导致复合膜的表皮层减少, 在一定压力下, 表皮层厚度的减小会降低跨膜阻力, 这也使复合膜渗透通量增强。XING 等^[53]制备了添加 ATP 质量分数为 2% 的海藻酸钠

(SA)-ATP(2%)/PAN 复合膜。研究发现, 水和乙醇对 SA-ATP(2%)/PAN 复合膜的渗透率和选择性均大于 SA/PAN 复合膜, 这是由于 ATP 降低了 SA 的结晶度, 增加了 SA 基体的链间距, 并产生了许多界面区, 如图 3 所示, 增大了复合膜的渗透性。

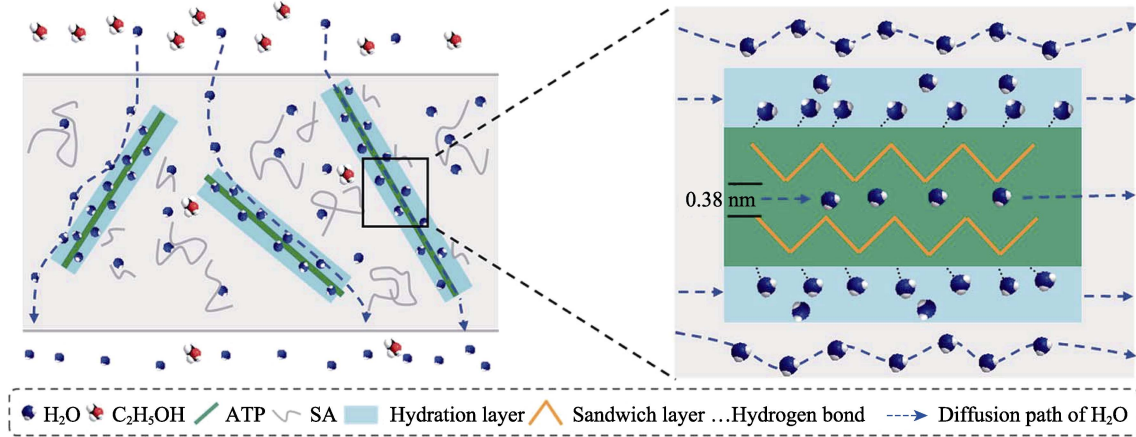


图 3 SA-ATP(2%)/PAN 复合膜的水渗透机理示意图^[53]

Fig. 3 Schematic diagram of water permeation mechanism of SA-ATP(2%)/PAN composite membrane^[53]

表 2 不同 ATP 复合分离膜的膜通量

Table 2 Membrane flux of different ATP composite separation membranes

膜材料	通量/[L/(m ² ·h)]	压力/MPa	参考文献
GO/ATP (质量比为 1 : 3)	纯水 1560	0.1	[25]
GO/ATP (质量比为 1 : 4)	纯水 1867	0.1	[25]
GO/ATP (质量比为 1 : 5)	纯水 1360	0.1	[25]
GO/ATP/CN@BOC-3 ^①	纯水 4600	0.1	[26]
PVDF/ATP-L7 ^②	纯水 260.7	0.1	[28]
PVDF/ATP-S7 ^③	纯水 279.2	0.1	[28]
PVDF/0.7ATP ^④	纯水 401.1	0.1	[29]
PES/ATP	纯水 229.5	0.1	[31]
TFN-ATP/TiO ₂	纯水 40.0	1.6	[32]
PVDF/10ATP ^⑤	纯水 282.5	0.1	[43]
NFMs-PVA/ATP	纯水 105.0	0.1	[44]
PVDF/7MATP	纯水 356.2	0.2	[52]
PVDF/ATP-g-PNIPAM ^⑥	纯水 210.0	0.1	[54]
TFN-7.5ATP/Ag ^⑦	纯水 39.3	1.6	[55]
ATP 中空纤维膜 (0.3 μm)	纯水 2297	0.1	[56]
ATP 中空纤维膜 (1.28 μm)	纯水 9655	0.1	
陶瓷负载 GO/ATP 复合膜 (质量比为 1 : 2)	纯水 6.3	0.5	[57]
ATP 陶瓷微滤膜 (0.25 μm)	纯水 1540	0.1	[58]

①3 代表 ATP 质量分数为 3%; ②、③7 代表 ATP 质量分数; ④、⑤0.7 和 10 代表 ATP 的质量分数; ⑥ATP-g-PNIPAM 为 ATP 接枝聚(N-异丙基丙烯酰胺); ⑦7.5 代表 ATP 的质量分数。

表 2 总结了 ATP 复合分离膜的通量, 加入 ATP 后 UF 膜、NF 膜及 RO 膜的通量都得到了很大改善, 在基膜材料中引入 ATP 后, 界面孔数量的增加导致

膜的渗透性提高, 但当 ATP 的量进一步增加时, ATP 累积会产生更多的粒间孔, 界面孔数量的减少会使渗透性降低^[59]; 其次, ATP 的耐水性优于聚合物, ATP 的加入减少了水分子在聚合物基体中的扩散, 提高了水分子的透过率; 此外, ATP 纳米棒表面含有大量羟基, 包括氢氧化硅、氢氧化镁和氢氧化铝, 它们都具有优异的吸水能力^[60], 可形成水合层, 并作为 ATP 表面的一部分, 促进水分子在复合膜中的传输, 开放的选择性通道提高了水分子的选择性, 膜亲水性的改善提高了膜通量。

3.2.2 重金属污染物的分离

全球工业化的增长导致了工业废水前所未有的增加, 廉价的 ATP 复合分离膜为高效处理水体重金属污染带来更多可能^[61-62]。LIU 等^[57]制备了陶瓷负载 GO/ATP 复合膜。由于 GO 的横向尺寸大于 ATP 纳米棒的总束尺寸^[63], 因此 ATP 纳米棒可以很容易地嵌入到 GO 片内, 从而形成交错的结构, 该结构具有密集的传送通道, 尺寸排斥作用显著提高了对重金属离子的截留率。当 GO 与 ATP 的质量比保持在 1 : 2 时, 制备的 GO/ATP 复合膜对重金属离子 Cu²⁺、Ni²⁺、Pb²⁺和 Cd²⁺表现出优异的截留率 (接近 100%)。ZHANG 等^[64]制备了 PVDF/聚酰胺-胺型树枝状高分子 (PAMAM)-ATP 双组分复合膜。研究发现, 其对 Cu²⁺、Cd²⁺、Ni²⁺的最大吸附量分别为 155.2、124.2、125.5 mg/g, 这是由于 MATP 具有更大的孔径, 使金属离子更容易进入膜孔。赵紫娟等^[65]在陶土/粉煤灰基体上涂覆 ATP 制备了纳米级 ATP 复合膜, 在溶液

pH 为 14 时, 其对高价离子 PO_4^{4-} 截留率达到 78% 左右, 这是由于 ATP 带有正电荷, 静电作用大大提高了截留率。

3.2.3 染料污染物的分离

染料废水被排放到河流和湖泊中, 成为最严峻的环境挑战之一^[66-67]。WANG 等^[24]制备了 GO/ATP 复合膜。对铈硼废水的截留率接近 100%, 对罗丹明 B (RhB) 和溴化乙锭 (EB) 的截留率分别为 99.9% 和 79.2%。在图 4 的示意图中水分子将快速通过 ATP 与 GO 的间隔层, 而带电荷的染料或中性分子被排斥, 通过尺寸排斥作用和静电相互作用的协同作用, 有机分子被 GO/ATP 复合膜有效地排除。WU 等^[31]

制备的 PES/ATP 超薄复合膜对橙黄 G II 的截留率为 94.7%, 对比 PES 膜截留率提高了 34%, 这是因为, ATP 加入到 PES 膜后改变了复合膜的孔径, 对橙黄 G II 分子产生了更强的尺寸排斥作用, 从而提高了截留率。LUO 等^[68]制备了 GO/ATP 复合膜, 其中 GO/ATP 质量比为 1:10 的复合膜对考马斯亮蓝 (CBB R250)、四甲基吡啶基卟啉 (TMPyP)、RhB、EB 的截留率分别为 99.8%、99.9%、98.6%、91.5%, ATP 在 GO 膜中的插层可以增加水的传输路径, 提高分离效率, 同时保持较高的截留率。ATP 的引入使膜表面具有良好的凸起结构, 从而提高了复合膜的比表面积, 增加了原膜材料的吸附容量^[69], 有利于对染料的截留。

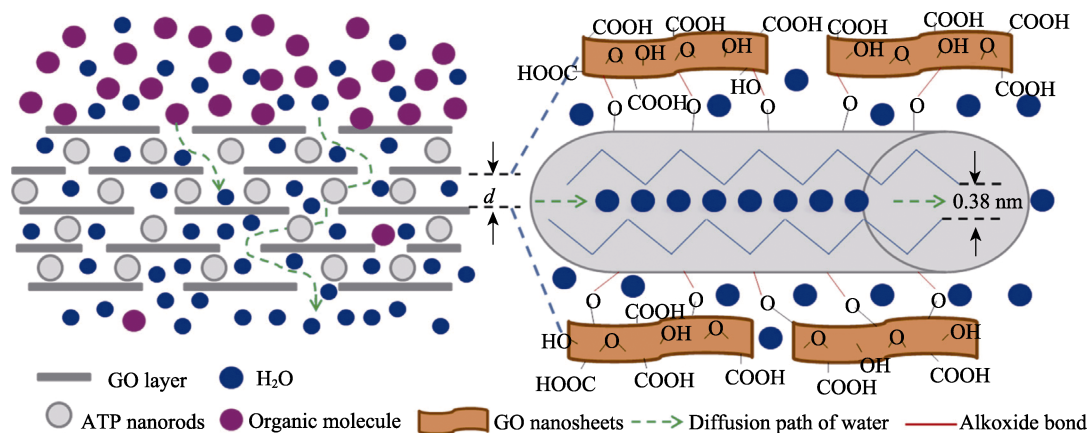


图 4 GO/ATP 复合膜的水渗透机理示意图^[24]

Fig. 4 Schematic diagram of water permeation mechanism of GO/ATP composite membrane^[24]

3.2.4 油水分离

一个有效的油水分离膜应满足两个基本条件: 一是合适孔径; 二是特殊的润湿性^[70], 而 ATP 复合膜满足上述要求。ZHAO 等^[25]研究了十六烷包水乳液的分离过程, ATP 的引入可以同时调整膜的孔道结构和表面形貌, GO/ATP 中大的孔径有利于利用尺寸排斥作用截留油, 从而使 GO/ATP 复合膜的油水分离效率 >99.9%。LI 等^[71]制备了 PVDF/SA-ATP 复合膜, 该复合膜可以在强酸性、碱性和浓盐条件下实现对水包油乳液的有效破乳和分离, 分离效率 >99.3%。YANG 等^[72]研究发现, 环氧树脂/ATP 复合膜表现出超疏水性, 成功地分离了十六烷和水的混合物, 膜的分离效率为 98.8%。XIE 等^[73]研究发现, 以生纤维素 (RC) 膜为基膜, 喷涂聚多巴胺 (PDA) 和 ATP 悬浮液制备的 RC@PDA/ATP Janus 膜对水包油乳液的分离效率 >99%, 对油包水乳液的分离效率 >99.5%, 油包水乳液的分离效率低于水包油乳液, 是由于乳液粒径和性质的差异因素造成的。FAN 等^[74]基于 Fe_3O_4 -ATP 纤维制备了新型陶瓷微滤膜 (FATP 膜), FATP 膜对于机油、大豆油和二甲基

硅油等组成的油水混合液的油水分离效率达到了 98.7%, 并且多次循环后分离效率仍 >98%, 这是由于 ATP 的加入使 FATP 膜孔径远小于液滴的尺寸, 还由于 ATP 超亲水性, ATP 复合膜表现出水下超疏油性, 有利于油水混合物的分离。

4 结束语与展望

ATP 复合分离膜是一种由 ATP 和基膜制成的混合基质膜, ATP 的加入使复合膜的拉伸强度、杨氏模量、断裂伸长率、耐磨性均有提高, ATP 的亲水性和丰富官能团不仅使复合膜的渗透通量优于基膜, 还增强了复合膜的选择性, 有利于对 CO_2 、重金属、染料、油水等进行分离。虽然, 目前尽管 ATP 复合分离膜的研究取得了一定进展, 但仍有尚未解决的问题:

(1) ATP 复合分离膜的制备方法较多, 但真空过滤法使用交联剂易遮蔽 ATP 复合分离膜的活性位点; 相转化法过程的高度复杂性限制了制膜工业化的发展; 界面聚合法成膜时间快, 难以精准控制成膜过程。未来对 ATP 复合分离膜的制备方法应该进行更

深入的研究, 不仅要满足复合膜的稳定性要求, 还应该注重复合膜的使用寿命及膜生产过程的“绿色化”。

(2) ATP 复合分离膜的选择性是膜分离技术的关键因素之一, 对于不同类型的混合物, 还应该考虑通过不同改性方法改变 ATP 的孔径大小, 提高分离效率。对于疏水性/亲水性/疏油性/亲油性的基膜材料, 应确保膜材料表面微/纳米结构具有特殊官能团和稳定的化学组成, 以提高膜材料的选择性。

(3) ATP 复合分离膜展现出良好的 CO₂ 分离能力, 可以尝试制备更多不同类型的 ATP 复合分离膜。工业化带来严重的油水混合问题, 也有望在 ATP 复合分离膜上实现突破。

参考文献

- [1] AZEEZ A A, RHEE K Y, PARK S J, *et al.* Epoxy clay nanocomposites-processing, properties and applications: A review[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2013, 45(1): 308-320.
- [2] ZHANG Y, WANG W B, ZHANG J P, *et al.* A comparative study about adsorption of natural palygorskite for methylene blue[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262: 390-398.
- [3] BRADLEY W F. The structural scheme of attapulgite[J]. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 1940, 25(6): 405-410.
- [4] HADEN W L, SCHWINT I A. Attapulgite: Its properties and applications[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1967, 59(9): 58-69.
- [5] BAILEY S W. Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee[J]. *Clay Minerals*, 1980, 15(1): 85-93.
- [6] CAO E H, BRYANT R, WILLIAMS D J A. Electrochemical properties of Na-attapulgite[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 1996, 179(1): 143-150.
- [7] WANG W, WANG A Q. Recent progress in dispersion of palygorskite crystal bundles for nanocomposites[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 119: 18-30.
- [8] HUI A P (惠爱平), YANG F F (杨芳芳), KANG Y R (康玉茹), *et al.* High pressure homogenization assisted fabrication of CTAB modified plant essential oil/palygorskite antibacterial composites[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(10): 2019-2024, 2033.
- [9] MIDDEA A, SPINELLI L S, SOUZA JR F G, *et al.* Preparation and characterization of an organo-palygorskite-Fe₃O₄ nanomaterial for removal of anionic dyes from wastewater[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 139: 45-53.
- [10] YANG M, DAI J H, WANG L J, *et al.* First principles study of structural stability against the distribution of Mg and Al atoms and adsorption behaviors of heavy metals of attapulgite[J]. *Computational Materials Science*, 2019, 169: 109106.
- [11] WANG Y Q, FENG Y, JIANG J L, *et al.* Designing of recyclable attapulgite for wastewater treatments: A review[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 7(2): 1855-1869.
- [12] MA Q L, CHENG H, FANE A G, *et al.* Recent development of advanced materials with special wettability for selective oil/water separation[J]. *Small*, 2016, 12(16): 2186-2202.
- [13] LIU Y P, WANG J W, WANG Y, *et al.* High-flux robust PSF-*b*-PEG nanofiltration membrane for the precise separation of dyes and salts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 127051.
- [14] GUO C S, LIN, QIAN X M, *et al.* Ultra-thin double Janus nanofiltration membrane for separation of Li⁺ and Mg²⁺: "Drag" effect from carboxyl-containing negative interlayer[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 230: 115567.
- [15] XU Z W, WU T F, SHI J, *et al.* Manipulating migration behavior of magnetic graphene oxide via magnetic field induced casting and phase separation toward high-performance hybrid ultrafiltration membranes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(28): 18418-18429.
- [16] DENG J, DAI Z D, HOU J W, *et al.* Morphologically tunable MOF nanosheets in mixed matrix membranes for CO₂ separation[J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(10): 4174-4184.
- [17] CHA-UMPOONG W, HOSSEINI E, RAZMJOU A, *et al.* New molecular understanding of hydrated ion trapping mechanism during thermally-driven desalination by pervaporation using GO membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 598: 117687.
- [18] ESMAELI-FARAJ S H, HASSANZADEH A, SHAKERIANKHOO F, *et al.* Diesel fuel desulfurization by alumina/polymer nanocomposite membrane: Experimental analysis and modeling by the response surface methodology[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2021, 164: 108396.
- [19] ZHANG B B, YAN Q J, CHEN G, *et al.* Fabrication of mixed matrix membranes with zinc ion loaded titanium dioxide for improved CO₂ separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 254: 117472.
- [20] ZHANG J G, XU Z W, SHAN M J, *et al.* Synergetic effects of oxidized carbon nanotubes and graphene oxide on fouling control and anti-fouling mechanism of polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 448: 81-92.
- [21] MOHAMMAD A W, TEOW Y H, ANG W L, *et al.* Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects[J]. *Desalination*, 2015, 356: 226-254.
- [22] YAO Y J, ZHANG P X, JIANG C, *et al.* High performance polyester reverse osmosis desalination membrane with chlorine resistance[J]. *Nature Sustainability*, 2021, 4(2): 138-146.
- [23] LI S Y, GAO B Y, WANG Y, *et al.* Antibacterial thin film nanocomposite reverse osmosis membrane by doping silver phosphate loaded graphene oxide quantum dots in polyamide layer[J]. *Desalination*, 2019, 464: 94-104.
- [24] WANG C Y, ZENG W J, JIANG T T, *et al.* Incorporating attapulgite nanorods into graphene oxide nanofiltration membranes for efficient dyes wastewater treatment[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 214: 21-30.
- [25] ZHAO X T, SU Y L, LIU Y N, *et al.* Free-standing graphene oxide-palygorskite nanohybrid membrane for oil/water separation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(12): 8247-8256.
- [26] CAI Y H, CHEN D Y, LI N J, *et al.* A self-cleaning heterostructured membrane for efficient oil-in-water emulsion separation with stable flux[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(25): 2001265.
- [27] KHANSARY M A, MARJANI A, SHIRAZIAN S. On the search of rigorous thermo-kinetic model for wet phase inversion technique[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 538: 18-33.
- [28] WEI D Y, ZHOU S Y, LI M S, *et al.* PVDF/palygorskite composite ultrafiltration membranes: Effects of nano-clay particles on membrane structure and properties[J]. *Applied Clay Science*, 2019, 181: 105171.
- [29] ZHANG Y L, ZHAO J, CHU H Q, *et al.* Effect of modified attapulgite addition on the performance of a PVDF ultrafiltration membrane[J]. *Desalination*, 2014, 344(344): 71-78.
- [30] YANG W J, SHAO D D, ZHOU Z, *et al.* Carbon quantum dots (CQDs) nanofiltration membranes towards efficient biogas slurry valorization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123993.
- [31] WU M Y, MA T Y, SU Y L, *et al.* Fabrication of composite nanofiltration membrane by incorporating attapulgite nanorods during interfacial polymerization for high water flux and antifouling property[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 544: 79-87.
- [32] ZHANG T, LI Z Q, WANG W B, *et al.* Enhanced antifouling and antimicrobial thin film nanocomposite membranes with incorporation of palygorskite/titanium dioxide hybrid material[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 537: 1-10.
- [33] WANG B, SUN Z M, SUN Q, *et al.* The preparation of bifunctional electrospun air filtration membranes by introducing attapulgite for the efficient capturing of ultrafine PMs and hazardous heavy metal ions[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 249: 851-859.
- [34] YANG X, ZHOU S Y, LI M S, *et al.* Purification of cellulase fermentation broth via low cost ceramic microfiltration membranes with nanofibers-like attapulgite separation layers[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 175: 435-442.
- [35] WANG F, ZHANG B, LIU S S, *et al.* Investigation of the attapulgite hybrid carbon molecular sieving membranes for permanent gas separation[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2019, 151: 146-156.
- [36] HUANG D J, WANG W B, XU J X, *et al.* Mechanical and water

- resistance properties of chitosan/poly(vinyl alcohol) films reinforced with attapulgite dispersed by high-pressure homogenization[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 210: 166-172.
- [37] ZHANG W Y, QIAN L B, CHEN Y, *et al.* Nanoscale zero-valent iron supported by attapulgite produced at different acid modification: Synthesis mechanism and the role of silicon on Cr (VI) removal[J]. Chemosphere, 2021, 267: 129183.
- [38] MURRAY H H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: A general overview[J]. Applied Clay Science, 2000, 17(5/6): 207-221.
- [39] YANG Y Y, LIANG W D, WANG C J, *et al.* Fabrication of palygorskite coated membrane for multifunctional oil-in-water emulsions separation[J]. Applied Clay Science, 2019, 182: 105295.
- [40] YANG R, LI D W, LI A M, *et al.* Adsorption properties and mechanisms of palygorskite for removal of various ionic dyes from water[J]. Applied Clay Science, 2018, 151: 20-28.
- [41] ZHU Y K, CHEN D J. Effect of sintering temperature on the structure and properties of attapulgite-based nanofibrous membranes[J]. Materials Science Forum, 2017, 898: 1929-1934.
- [42] KAMARI S, SHAHBAZI A. Biocompatible Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ nanocomposite as a green nanofiller embedded in PES-nanofiltration membrane matrix for salts, heavy metal ion and dye removal: Long-term operation and reusability tests[J]. Chemosphere, 2020, 243: 125282.
- [43] JI J, ZHOU S Y, LAI C Y, *et al.* PVDF/palygorskite composite ultrafiltration membranes with enhanced abrasion resistance and flux[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 495: 91-100.
- [44] ZHU Y K, CHEN D J. Preparation and characterization of attapulgite-based nanofibrous membranes[J]. Materials & Design, 2017, 113: 60-67.
- [45] LI Y Y, LI M S, ZHOU S Y, *et al.* Enhancement of hydroxide conductivity by incorporating nanofiber-like palygorskite into quaternized polysulfone as anion exchange membranes[J]. Applied Clay Science, 2020, 195: 105702.
- [46] GIORDANO L, ROIZARD D, FAVRE E. Life cycle assessment of post-combustion CO₂ capture: A comparison between membrane separation and chemical absorption processes[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2018, 68: 146-163.
- [47] XIANG L, PAN Y C, ZENG G F, *et al.* Preparation of poly(ether-block-amide)/attapulgite mixed matrix membranes for CO₂/N₂ separation[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 500: 66-75.
- [48] XIANG L, PAN Y C, JIANG J L, *et al.* Thin poly(ether-block-amide)/attapulgite composite membranes with improved CO₂ permeance and selectivity for CO₂/N₂ and CO₂/CH₄[J]. Chemical Engineering Science, 2017, 160: 236-244.
- [49] AHMAD S, LIAN S H, TAN Y X, *et al.* Solvent influence on the textural properties and CO₂/N₂ separation performance of novel Pebax-1657/attapulgite mixed matrix membranes[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(5): 105806.
- [50] ZARSHENAS K, RAISI A, AROUJALIAN A. Mixed matrix membrane of nano-zeolite NaX/poly(ether-block-amide) for gas separation applications[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 510: 270-283.
- [51] PARDO-CANALES L, ESSI H, CECILIA J A, *et al.* Modification of the textural properties of palygorskite through microwave assisted acid treatment. Influence of the octahedral sheet composition[J]. Applied Clay Science, 2020, 196: 105745.
- [52] ZHU J Y, ZHOU S Y, LI M S, *et al.* PVDF mixed matrix ultrafiltration membrane incorporated with deformed rebar-like Fe₃O₄-palygorskite nanocomposites to enhance strength and antifouling properties[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 612: 118467.
- [53] XING R S, PAN F S, ZHAO J, *et al.* Enhancing the permeation selectivity of sodium alginate membrane by incorporating attapulgite nanorods for ethanol dehydration[J]. RSC Advances, 2016, 6(17): 14381-14392.
- [54] XUE A L (薛爱莲), ZHOU S Y (周守勇), CAI J J (蔡健健), *et al.* Preparation and properties of temperature-responsive PVDF/PGS-g-PNIPAM nanocomposite ultrafiltration membranes[J]. CIESC Journal (化工学报), 2020, 71(3): 1380-1389.
- [55] WANG W Y, LI Y M, WANG W B, *et al.* Palygorskite/silver nanoparticles incorporated polyamide thin film nanocomposite membranes with enhanced water permeating, antifouling and antimicrobial performance[J]. Chemosphere, 2019, 236: 124396.
- [56] LI M S, ZHOU S Y, XUE A L, *et al.* Fabrication of porous attapulgite hollow fiber membranes for liquid filtration[J]. Materials Letters, 2015, 161: 132-135.
- [57] LIU W, WANG D J, SOOMRO R A, *et al.* Ceramic supported attapulgite-graphene oxide composite membrane for efficient removal of heavy metal contamination[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 591: 117323.
- [58] ZHOU S Y, XUE A L, ZHANG Y, *et al.* Preparation of a new ceramic microfiltration membrane with a separation layer of attapulgite nanofibers[J]. Materials Letters, 2015, 143: 27-30.
- [59] KOULIVAND H, SHAHBAZI A, VATANPOUR V. Fabrication and characterization of a high-flux and antifouling polyethersulfone membrane for dye removal by embedding Fe₃O₄-MDA nanoparticles[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2019, 145: 64-75.
- [60] HATCH C D, WIESE J S, CRANE C C, *et al.* Water adsorption on clay minerals as a function of relative humidity: Application of BET and freundlich adsorption models[J]. Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids, 2012, 28(3): 1790-1803.
- [61] HE P Y, ZHANG Y J, CHEN H, *et al.* Low-cost and facile synthesis of geopolymer-zeolite composite membrane for chromium (VI) separation from aqueous solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 392: 122359.
- [62] MA W J, ZHANG M J, LIU Z C, *et al.* Fabrication of highly durable and robust superhydrophobic-superoleophilic nanofibrous membranes based on a fluorine-free system for efficient oil/water separation[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 570: 303-313.
- [63] DENG Q L, CHEN C, LEI Q, *et al.* Adsorption of aniline from aqueous solution using graphene oxide-modified attapulgite composites[J]. RSC Advances, 2018, 8(41): 23382-23389.
- [64] ZHANG X Y, QIN Y X, ZHANG G F, *et al.* Preparation of PVDF/hyperbranched-nano-palygorskite composite membrane for efficient removal of heavy metal ions[J]. Polymers, 2019, 11(1): 156.
- [65] ZHAO Z J (赵紫娟), WEI G (魏刚), FAN B M (樊保民), *et al.* Preparation and ion retention of attapulgite membrane[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science) (北京化工大学学报: 自然科学版), 2013, 40(4): 63-68.
- [66] ZHOU Q, GAO Q, LUO W J, *et al.* One-step synthesis of amino-functionalized attapulgite clay nanoparticles adsorbent by hydrothermal carbonization of chitosan for removal of methylene blue from wastewater[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015, 470: 248-257.
- [67] YE C C, ZHAO F Y, WU J K, *et al.* Sulfated polyelectrolyte complex nanoparticles structured nanofiltration membrane for dye desalination[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 307: 526-536.
- [68] LUO Z Q, FANG Q L, XU X Y, *et al.* Attapulgite nanofibers and graphene oxide composite membrane for high-performance molecular separation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 545: 276-281.
- [69] WANG W B, TIAN G Y, ZHANG Z F, *et al.* A simple hydrothermal approach to modify palygorskite for high-efficient adsorption of Methylene blue and Cu(II) ions[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 265: 228-238.
- [70] ARSHADI M, AZIZI M, SOUZANDEH H, *et al.* Robust, sustainable and multifunctional nanofibers with smart switchability for water-in-oil and oil-in-water emulsion separation and liquid marble preparation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(46): 26456-26468.
- [71] LI J, ZHAO Z H, SHEN Y Q, *et al.* Fabrication of attapulgite coated membranes for effective separation of oil-in-water emulsion in highly acidic, alkaline, and concentrated salty environments[J]. Advanced Materials Interfaces, 2017, 4(16): 1700364.
- [72] YANG J, TANG Y C, XU J Q, *et al.* Durable superhydrophobic/superoleophilic epoxy/attapulgite nanocomposite coatings for oil/water separation[J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 272: 285-290.
- [73] XIE A T, CUI J Y, LIU Y, *et al.* Preparation of Janus membrane based on biomimetic polydopamine interface regulation and superhydrophobic attapulgite spraying for on-demand oil-water emulsion separation[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 627: 119242.
- [74] FAN Z R, ZHOU S Y, MAO H Y, *et al.* A novel ceramic microfiltration membrane fabricated by anthurium andraeanum-like attapulgite nanofibers for high-efficiency oil-in-water emulsions separation[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 630: 119291.