

<http://pmse.scu.edu.cn>

# 孤立铁/聚醚砜复合膜的制备及其油水乳液分离与苯酚降解性能<sup>1</sup>

黄莉兰<sup>1,2</sup>, 陈海梅<sup>1</sup>, 韩晋<sup>1</sup>, 马冯<sup>3,4</sup>, 潘健<sup>1</sup>, 马文怡<sup>1</sup>, 任万征<sup>1</sup>, 张玉忠<sup>2</sup>

(1. 山东理工大学 材料科学与工程学院, 山东 淄博 255000; 2. 天津工业大学 分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387; 3. 湖南文理学院 化学与材料工程学院, 湖南 常德 415000; 4. 湖南中泰特种装备有限责任公司, 湖南 常德 415000)

**摘要:** 针对复杂含油废水的处理, 发展能同时分离油水混合物并能降解其中酚类等有机污染物的技术是未来油水分离膜的研究重点。本文以聚醚砜(PES)为膜材料, 通过双凝固浴相转化法制备了高通量、抗压密性好的海绵孔结构 PES 基膜。通过在膜表面共沉积聚多巴胺(PDA)和聚乙烯亚胺(PEI)来负载孤立铁物种(4A-Fe)催化剂颗粒, 得到 4A-Fe/PES 膜。考察了 4A-Fe/PES 膜的油水分离性能和苯酚催化降解性能。结果显示, 4A-Fe/PES 有较好的亲水性、优异的水下超疏油性以及抗油黏附性。且在动态分离乳化油水混合物的同时, 实现了对油水乳液中苯酚的有效降解。在 pH=2 时, 溶液循环 50 min 后膜对苯酚降解率达到 98.4%, 此过程中油水乳液的分离效率保持在 99.8%, 且重复使用 3 次后, 膜的分离效率仍然能达到 94.2% 以上。

**关键词:** 孤立铁; 聚醚砜; 油水分离; 降解

目前, 频繁的石油泄漏、工业化学品泄漏和含油污水的排放造成了严重的石油污染, 给水环境和生态带来了灾难性的后果<sup>[1, 2]</sup>。有效的油水分离技术对含油废水的净化具有重大意义。传统的油水分离技术如撇脂法、吸附法、气浮法、离心法、化学混凝法等技术分离效率低、能耗高、操作流程复杂、存在二次污染等缺点, 很难分离出高度乳化的含油废水<sup>[3, 4]</sup>。近年来, 基于微滤(MF)、超滤(UF)和纳滤(NF)的膜分离技术由于分离效率高、成本相对较低、无相变、操作简单等优点, 被用于含油废水分离的研究<sup>[5, 6]</sup>。另外, 由于膜技术本身的连续性特点, 使其在工业油水分离中得到广泛应用。然而, 由于高分子聚合物链中 C-H 结构的亲油性, 即使膜经过亲水改性, 但大多数高分子分离膜仍不可避免地在使用过程出现油污染, 导致膜渗透通量和分离效率明显下降<sup>[7, 8]</sup>。

近年来, 超亲水性膜因其在油水分离方面的巨大应用前景而受到广泛关注和研究<sup>[9-12]</sup>。因为与超疏水膜相比, 超亲水膜具有更好的抗油污染性能<sup>[13-15]</sup>。近年来, 很多研究采用引入亲水性无机纳米颗粒(SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub>)来构建具有超亲水表面的有机-无机杂化膜<sup>[16-19]</sup>。然而, 对于大多数研究中所采用的方法如物理混合和原位生成等, 由

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0075

收稿日期: 2021-09-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21978217); 湖南省科技创新计划(2020RC2082)

通讯联系人: 张玉忠, 主要从事分离膜制备和膜过程研究, E-mail: zhangyz2004cn@vip.163.com

于无机纳米颗粒或前驱体大多嵌入在聚合物基体中，由此形成的无机纳米颗粒暴露程度低，导致表面改性效果较差，限制了其在催化、吸附等领域的应用<sup>[7]</sup>。为了解决这些问题，Xu 等<sup>[20-23]</sup>尝试开发了一种新型的超亲水有机-无机杂化膜用于油水分离。他们将“生物胶”聚多巴胺（PDA）和聚乙烯亚胺（PEI）共同沉积在膜上，再利用聚多巴胺的黏附性固定各种亲水性无机纳米颗粒，结果显示，采用该方法能使整个膜表面均匀地装饰一层无机纳米颗粒，形成超亲水膜表面，并且赋予膜刚性、吸附性和催化性能。

含油废水中除了油污染物，通常还含有其他小分子有机污染物，如苯酚和有机染料等，同样对环境对人类健康造成很大危害。最近，Liu 等<sup>[24]</sup>采用灌流的方式将 PDA 均匀黏附到聚偏氟乙烯（PVDF）膜孔表面，再将金纳米颗粒固定在膜孔表面，形成指状孔微催化反应器，同时改善了 PVDF 膜的亲水性。PVDF 催化膜实现了对 4-硝基苯酚和亚甲基蓝的快速催化降解，同时实现了油水乳液的连续分离。受到这个概念的启发，笔者假设一种既具有亲水性又具有催化性能的催化剂，固定在膜表面也可以实现油水分离和苯酚的还原。

4A 沸石是一种具有规则纳米孔结构的结晶性氧化物固体，广泛应用于各种催化过程<sup>[25]</sup>。笔者课题组在前期工作中使用沸石作为分离铁的载体，制备了高效的孤立铁物种（4A-Fe）芬顿催化剂<sup>[26]</sup>。在最近的工作中，将 4A-Fe 和膜结合进一步显著提升了 4A-Fe 的催化效率<sup>[27]</sup>。4A-Fe 催化剂除了具有高催化性能外，基体高硅沸石由于其亲水表面和可调节的荷电基团<sup>[28]</sup>的密度，是一种很好的抗生物污垢表面无机材料。本研究以制备的海绵状结构聚醚砜(PES)微滤膜作为支撑膜，采用 PDA 和 PEI 共沉积在膜表面，为 4A-Fe 催化剂的固定提供位点，研究了 4A-Fe 修饰膜的水包油乳液的分离性能及苯酚降解性能，实现了同时对苯酚的催化降解和连续油水分离。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与原料

聚醚砜（PES）：分析纯，德国巴斯夫公司提供，相对分子质量为 14500，使用前在真空烘箱中（80℃）干燥 24 h；N,N-二甲基乙酰胺（DMAc）：分析纯，天津科密欧试剂有限公司；聚乙二醇 400（PEG-400）：分析纯，天津科密欧试剂有限公司；三羟甲基氨基甲烷缓冲液（Tri-buffer）、盐酸多巴胺（DA）和聚乙烯亚胺（PEI, Mw=600）：分析纯，百灵威试剂有限公司；去离子水（H<sub>2</sub>O）：实验室自制。

### 1.2 海绵孔 PES 微滤膜的制备

采用非溶剂相转化法<sup>[29]</sup>制备 PES 微滤膜。通过改变铸膜液中 PES 质量分数、凝固浴组成和温度等来调控 PES 膜孔结构，膜组成和成膜条件如 Tab.1 和 Tab.2 所示。在单凝固浴成膜过程中，将铸膜液在玻璃板上刮制成膜以后，先在湿度大于 70% 的环境中保持 60 s，然后再将玻璃板和液膜置于凝固浴中进行相转化过程。双凝固浴成膜过程中，液膜在空气中停留 60 s 后，先置于第一凝固浴中停留 15 s，然后再将未彻底成型的膜置入第二凝固浴中使其相分离完全，得到 PES 膜。

Tab. 1 Membranes prepared by dual-bath coagulation

Membranes	PES (wt%)	PEG-400 (wt%)	Dual-bath coagulation	
			First coagulating bath (DMAc:H <sub>2</sub> O, 25 °C)	Second coagulation bath (25 °C)
S12-5			5:5	
S12-6	12	24	6:4	
S12-7			7:3	
S14-5			5:5	
S14-6	14	24	6:4	H <sub>2</sub> O
S14-7			7:3	
S16-5			5:5	
S16-6	16	24	6:4	
S16-7			7:3	

Tab. 2 Membranes prepared by single-bath coagulation

Membranes	PES (wt%)	PEG-400 (wt%)	Coagulating bath composition (DMAc:H <sub>2</sub> O)	Coagulating bath temperature (°C)
D16-5-L			5:5	
D16-6-L			6:4	25
D16-7-L			7:3	
D16-5-H	16	24	5:5	
D16-6-H			6:4	48
D16-7-H			7:3	

### 1.3 PES/4A-Fe 的制备

**1.3.1 PES 膜表面共沉积 PDA/PEI:** 采用此前文献所报道的方法在海绵孔 PES 膜表面共沉积 PDA 和 PEI, 具体过程为: (1) 将海绵孔 PES 平板膜剪成直径为 65 mm 的圆片并冷冻干燥; (2) 将干燥的 PES 膜在乙醇中浸泡 10 s 之后完全浸没于 150 mL Tri-buffer 溶液中 (50mmol/L, pH=8.5), 其中 PDA 和 PEI 的浓度分别为 3 mg/mL; (3) 共沉积 2-12 h 后将膜用去离子水清洗并在 60 °C 下真空干燥, 即得 PDA/PEI 共沉积 PES 膜, 记做 M2, M4, M6, M8, M12。

**1.3.2 PES 膜表面黏附 4A-Fe 催化剂:** 4A-Fe 在 PES 膜表面的黏附过程如下: 首先, 将 0.15 g 4A-Fe 超声分散到 100 mL 去离子水中; 随后, 将干燥的 PDA/PEI 共沉积 PES 膜完全浸没于 4A-Fe 分散液中 12 h; 最后将膜取出用去离子水清洗并在 60 °C 下真空干燥。膜的制备条件如 Tab.3 所示。

Tab. 3 Preparation conditions of 4A-Fe/PES membranes

Membranes	PEI/PDA deposition (t/h)	4A-Fe immobilizing (t/h)
-----------	--------------------------	--------------------------

M2	2 h	12 h
M4	4 h	12 h
M6	6 h	12 h
M8	8 h	12 h
M12	12 h	12 h

#### 1.4 膜的表征

采用日本 Hitachi-S-4800 型场发射扫描电镜(FE-SEM)对所制备的膜表面和断面进行形貌观察。采用德国 Drop Shape Analyzer 100 水接触角测试仪测试所制备膜的水接触角(WCA)，用真空泵油和二甲基硅油分别表征了膜的水下油接触角(OCA)；另外，用二甲基硅油表征了膜的水下油动态黏附性能。

采用错流过滤的方式对膜渗透通量进行测试，先在 0.2 MPa 下预压 15 min，随后在 0.1 MPa 下进行通量测试，并根据式(1)进行计算

$$J = \frac{V}{S \times t} \quad (1)$$

式中： $J$ —渗透通量，L/(m<sup>2</sup>·h)； $V$ —透过液体积，L； $S$ —膜的有效面积，m<sup>2</sup>； $t$ —测定时间，h。

#### 1.5 油水分离实验

**1.5.1 非乳化油水混合物分离：**以二甲基硅油(10 g)为油相，和 200 g 水混合后，磁力搅拌(8000 r/min)混合 2 h 得到非乳化油水混合物。随后，采用溶剂过滤器以真空抽滤的方式对油水混合物进行分离，非乳化油水分离效率( $\eta_1$ )采用称重法按式(2)进行计算

$$\eta_1 = \left(\frac{m}{m_0}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式中： $m_0$ 和  $m$  是分离前后油水混合物中水的质量。

**1.5.2 乳化油水混合物分离及苯酚降解：**以二甲基硅油(10 g)为油相，和 200 g (pH=2)水混合后，再加入 2 g 吐温 80 和 0.1g 油红 O，将混合液磁力搅拌(8000 r/min) 5 h 后得到乳化的油水混合物，随后在油水乳化液中加入 0.04 g 的苯酚搅拌溶解。采用实验室自制的平板膜池，以错流的方式在 0.1 MPa 下进行油水分离，同时加入 32mM 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 开始苯酚降解实验。油水乳化液的分离效率( $\eta_2$ )采用式(3)按照文献报道的方法<sup>[30]</sup>进行计算，苯酚降解采用紫外-可见分光光度计进行表征。

$$\eta_2 = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100\% \quad (3)$$

式中： $C$ 和  $C_0$  分别为分离前后乳化液中油的浓度，采用红外测油仪进行测定。

此外，还考察了膜在分离乳化油水混合物过程中的重复使用性能，具体过程为：用膜对上述乳化油水混合物进行分离，分离结束后，膜从膜池中不取出，直接把进液换成纯水，对膜进行动态清洗 30 min，随后排空膜池以及管路中的纯水，将进液换成新的、

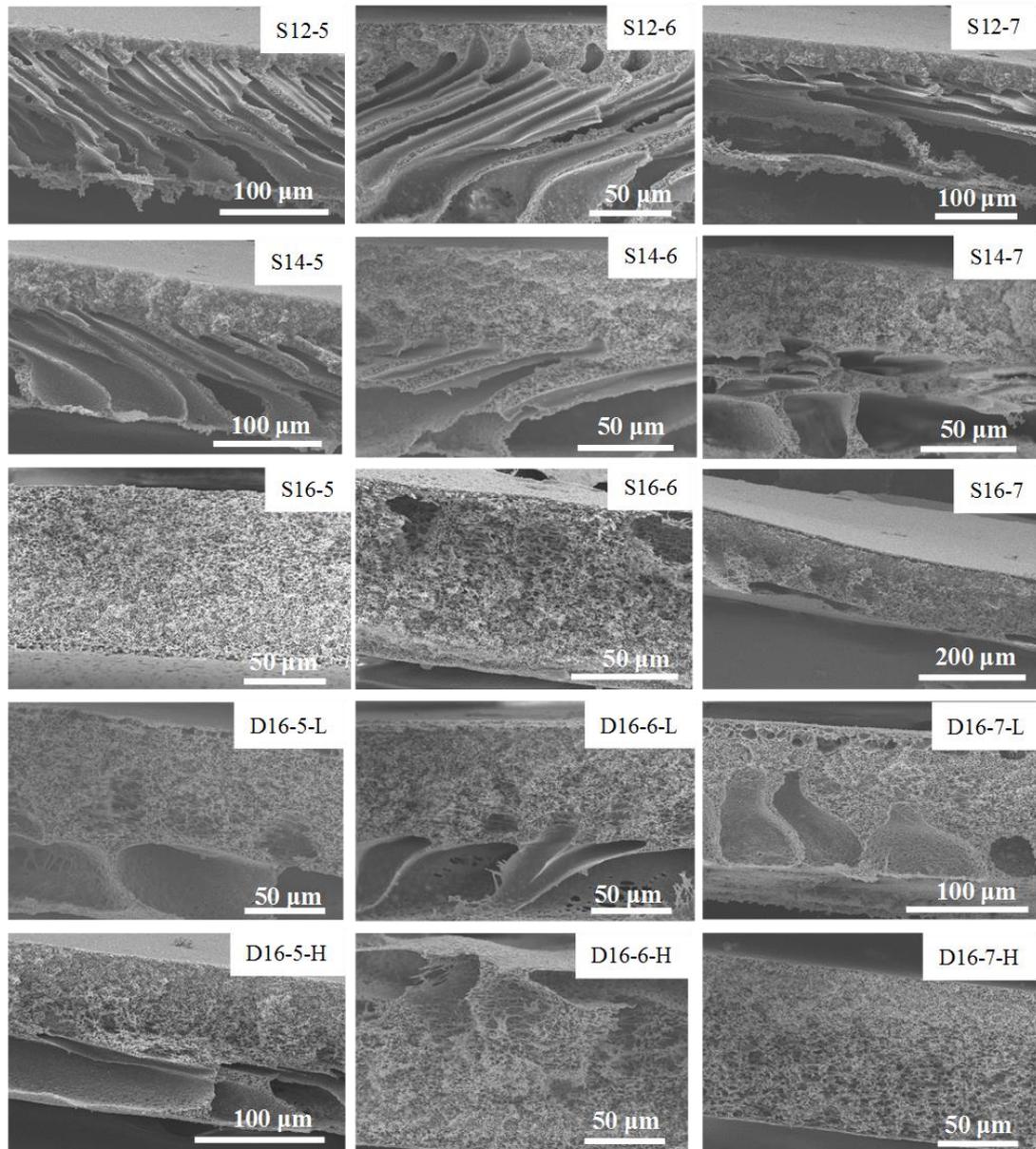
组分一致的乳化油水混合物，开始第 2 次分离实验，依此类推，总共做了 3 次重复分离实验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PES 膜的特征

在不同条件下制备的 PES 原膜断面结构如 Fig.1 所示。可以看出，当第一凝固浴中 DMAc 相同时，随着 PES 含量的增加，膜断面的指状大孔逐渐减小，海绵孔结构逐渐增多。铸膜液与第一凝固浴接触时，膜与凝固浴的界面就发生了溶剂-非溶剂双扩散过程。非溶剂和溶剂在膜中的扩散可用 Fick 定律来描述，其扩散的推动力是扩散物质在膜-凝固浴界面两侧的浓度差。当 PES 含量增加时，铸膜液黏度增大，双扩散速度减缓，相分离过程较慢，膜结构较为紧密，因此海绵孔结构增多。当 PES 质量分数为 12% 和 14% 时，随着第一凝固浴中 DMAc 的量的增加，膜中海绵孔结构增多。这是因为当凝固浴中 DMAc 浓度增加时，溶剂和非溶剂在膜-凝固浴界面的浓度差减小，双扩散速度减缓，相分离过程趋于缓和，导致膜内部海绵状孔结构增多。当 PES 质量分数为 16% 时，第一凝固浴中 DMAc 质量分数为 50% 时，得到了断面为完整的海绵孔结构的 PES 膜，且随着第一凝固浴中 DMAc 含量的增加，膜结构变化不大，基本都呈海绵孔结构。这主要是因为此时铸膜液黏度较大，黏度成为控制相分离速度的主要因素。

另外，在单凝固浴条件下，同样当 PES 含量一定的时候，也是随着凝固浴中 DMAc 含量的增大海绵孔结构增多，且凝固浴温度的升高也使得膜海绵孔结构增加，最终在凝固浴中 DMAc 质量分数为 70%、凝固浴温度为 48℃ 时，在单凝固浴条件下也得到了断面为完整海绵孔的结构。温度的升高会使得相分离速度加快，而铸膜液较高的黏度和凝固浴中较多的 DMAc 又会使溶剂和非溶剂之间的交换速度变慢，最终在这些因素共同作用下，膜断面呈现了完整海绵孔结构，但是膜下表面附近的孔径明显大于上表面附近的，且膜结构更加疏松，整体膜孔径不够均一，这可能是由于凝固浴温度较高，导致膜上下表面附近相分离速度相差较大所致。



**Fig. 1** SEM images of cross-sections of as-prepared PES membranes

得到断面为海绵孔结构的 PES 膜 (S16-5 和 D16-7-H) 之后, 为了进一步观察其结构, 对 2 种膜的上下表面做了电镜表征, 结果如 Fig.2 所示。可以看出, 单凝固浴、高凝固浴温度下得到的膜 D16-7-H 比双凝固浴得到的膜 S16-5 上下表面的孔径大、孔隙率高。

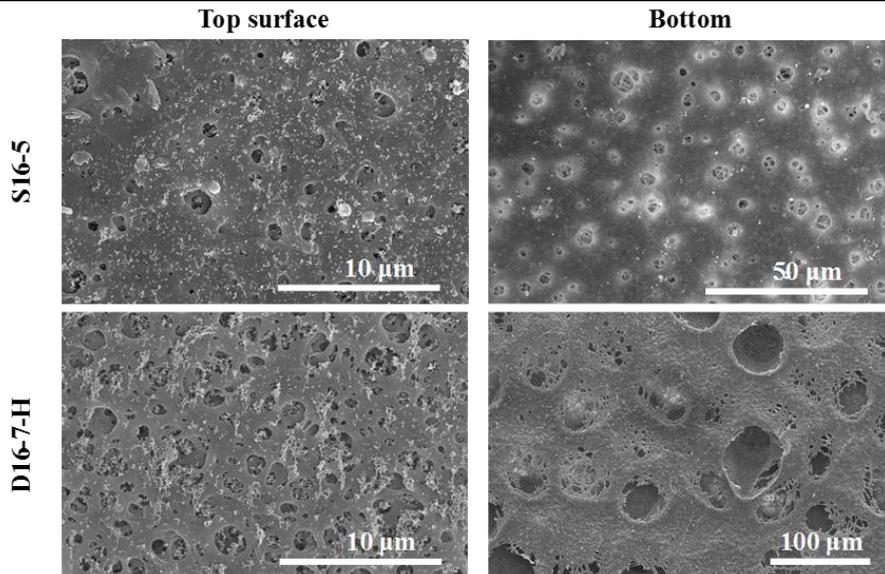


Fig. 2 SEM images of the top surface and bottom of S16-5 and D16-7-H

对 2 种条件下得到的海绵孔结构的 PES 做了水通量表征，测试其渗透性能的同时，检验其抗压密性能。水通量测试结果如 Fig.3 所示，可以看出，膜 D16-7-H 的初试水通量高于膜 S16-5，但随着测试时间的延长 D16-7-H 的水通量迅速下降，2 h 后水通量趋于稳定，为 870 L/(m<sup>2</sup>·h)左右。而 S16-5 的水通量在初始稍微下降之后，就趋于平稳，通量一直保持在 2020 L/(m<sup>2</sup>·h)左右。说明 S16-5 比 D16-7-H 有更好的抗压性能，主要是 D16-7-H 成膜过程凝固浴温度较高，相分离速度较快，空气侧和玻璃板侧相分离速度相差较大，使得膜孔尺寸不够均一，且玻璃板侧附近膜结构较疏松导致膜整体抗压密性较差。所以后续实验中所用的基膜为 S16-5。

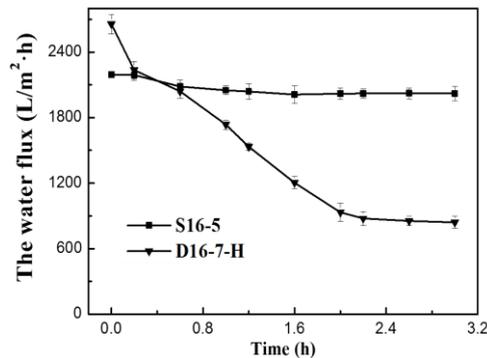


Fig. 3 Water flux of as-prepared membranes

## 2.2 4A-Fe/PES 的表征

以 S16-5 为基膜得到的 4A-Fe/PES 复合膜的形貌结构如 Fig.4 所示。可以看出，随着 PDA/PEI 共沉积时间的延长，后续膜表面负载的 4A-Fe 数量增加，这主要是由于 PDA/PEI 共沉积时间的延长使得膜表面覆盖有更多 PDA/PEI，膜表面黏附能力提升。另外，可以看出，当 PDA/PEI 共沉积时间较短时（2~4 h），沉积到膜表面的 PDA/PEI 不能完全覆盖膜，依然能看到膜表面的孔结构；当沉积时间延长之后，在放大倍数为 600 倍时，膜表面观察不到明显的孔结构。最后一张图是 M12 膜在小倍数（100×）的全貌图，

可以看出，膜表面的 4A-Fe 颗粒在膜表面分布较均匀。

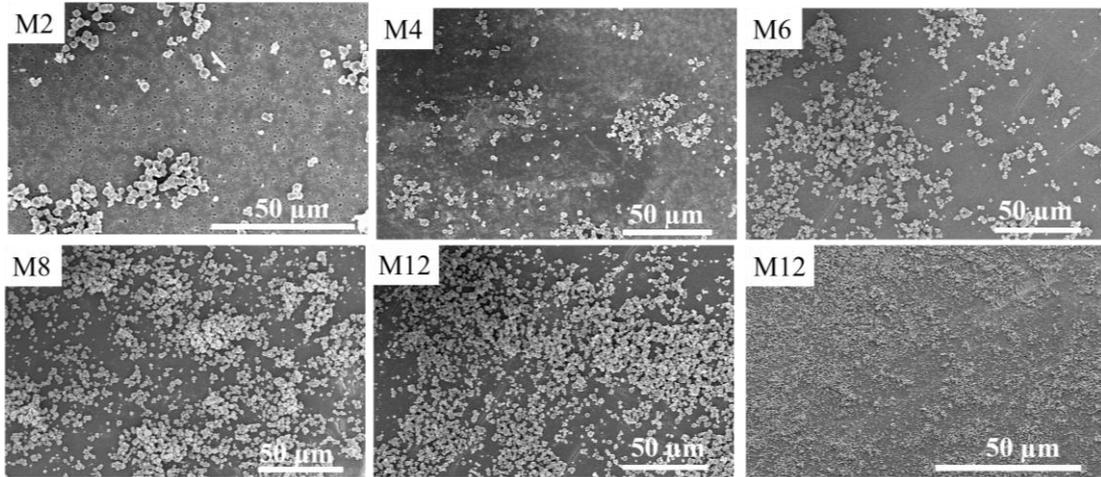


Fig. 4 SEM images of 4A-Fe/PES membranes

4A-Fe/PES 膜的水接触角如 Fig.5 所示。随着膜表面负载的 4A-Fe 颗粒的增多，膜表面水接触角下降，M12 膜的水接触角仅为  $25^\circ$ ，属于超亲水表面。

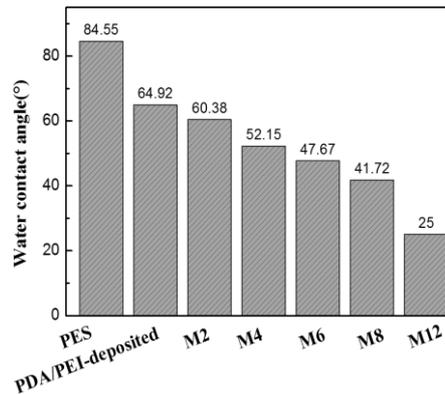
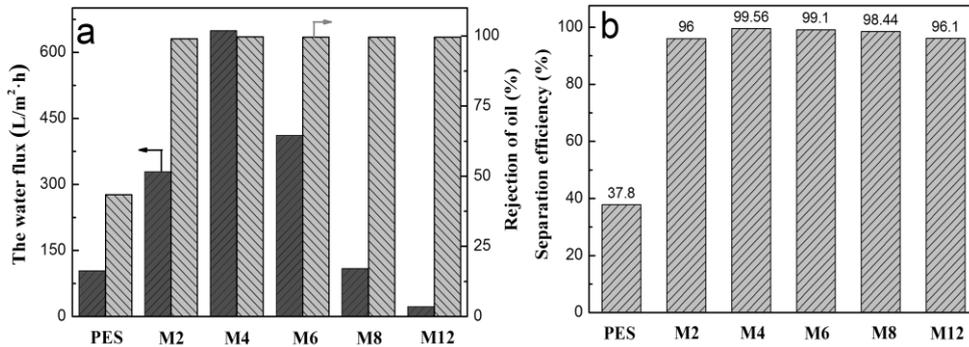


Fig. 5 Water contact angles of membranes (PDA/PEI-deposited is the membrane after co-deposition for 4 h)

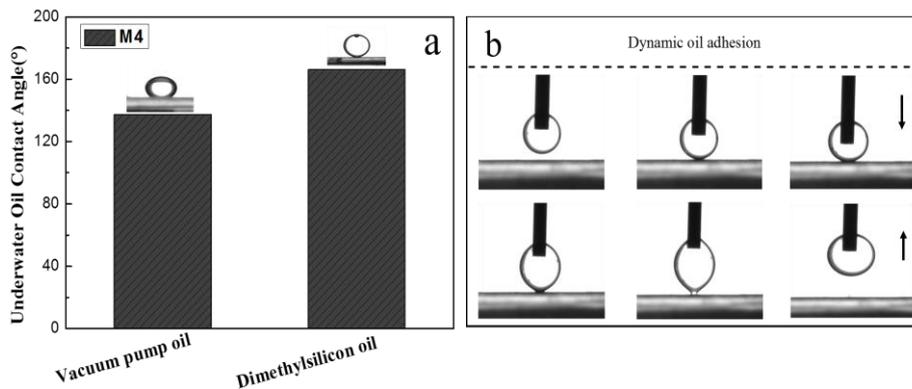
### 2.3 4A-Fe/PES 膜对非乳化油水混合物的分离

采用以 S16-5 为基膜制备的 4A-Fe/PES 膜进行油水分离测试，首先以二甲基硅油/水为非乳化油水模拟物考察了膜的分离性能。膜的水通量、油截留率以及分离效率如 Fig.6 所示。可以看出，在油水分离过程中，4A-Fe/PES 膜的水通量随着 PDA/PEI 沉积时间的延长先增大后减小，主要是由于当 PDA/PEI 沉积时间短时，膜表面负载的 4A-Fe 数量少，膜亲水性差，易被污染导致水通量下降；但是当 PDA/PEI 沉积时间过长时，膜表面 PDA/PEI 堵孔现象严重，使得膜水通量降低。负载 4A-Fe 后，膜亲水性提升，抗油性增强，油截留率显著提升且不同 PDA/PEI 共沉积时间得到的 4A-Fe/PES 膜的油截留率相差不大，均为 95% 以上。4A-Fe/PES 膜的油水分离效率在 96% 以上。



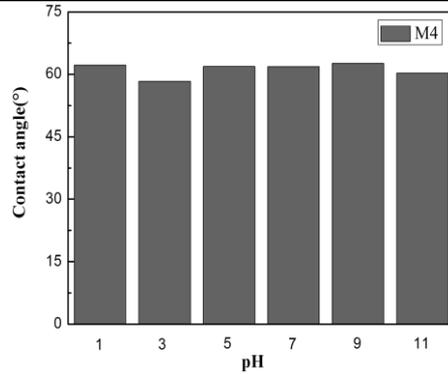
**Fig. 6** (a) Water flux and oil rejection of membranes; (b) separation rate of oil-water mixture by various membranes

从上述结果可知，M4同时具有较高水通量（649.2 L/(m<sup>2</sup>·h)）和优异的油水分离性能，值得进一步研究，且后续实验中均以M4膜为研究对象。测试了M4膜的水下油接触角（OCAs）来证明M4膜为何具有最好的油水分离效率，结果如图7所示。可以看出，M4膜在水下的真空泵油的OCAs为135.3°，二甲基硅油的OCAs为165°（Fig.7a），说明M4膜在水下具有超疏油性能。另外，从水下二甲基硅油在M4膜表面的动态黏附性（Fig.7b）也可以看出，M4膜在水下无油黏附性，具有优异的疏油性。



**Fig. 7** Underwater OCA test of M4 (a), and the dynamic adhesion behavior of dimethylsilicone oil on M4(b)

膜在实际使用过程中，可能会遇到酸性或碱性等含油废水，为了表征本研究所制备膜的实际应用潜力，以M4为例测试了膜在不同pH条件下的水接触角，结果如图8所示。可以看出，M4膜在不同pH下水接触角相差不多为60°左右，说明M4的化学耐久性较好。

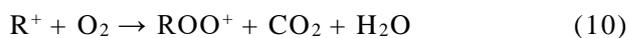
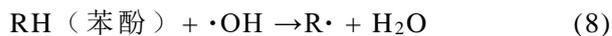
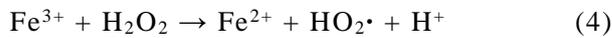


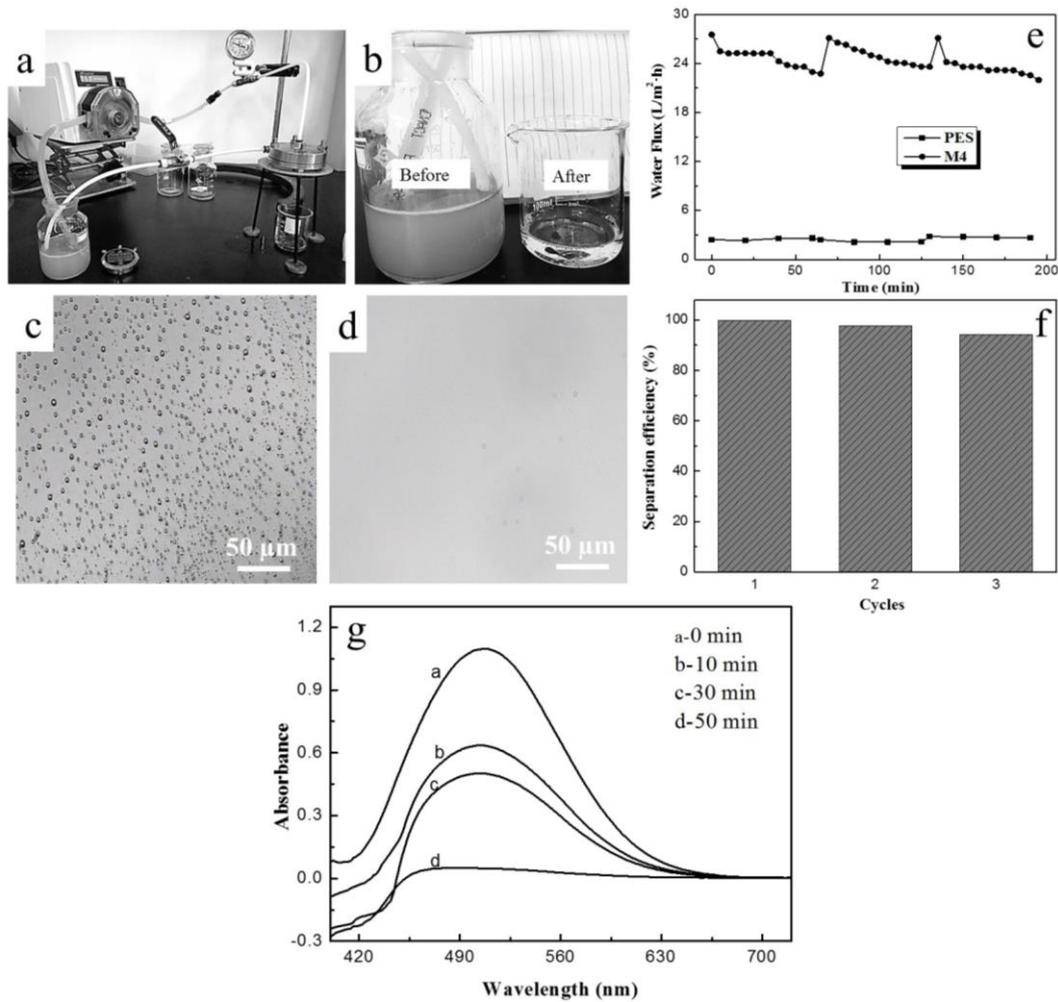
**Fig. 8** Water contact angle for acidic (HCl, pH=1), alkaline (NaOH, pH=11), and neutral (NaCl, pH=7) solutions on M4

#### 2.4 4A-Fe/PES 膜对乳化油水混合物的分离及对苯酚的催化降解

上述实验中,当 M4 分离非乳化二甲基硅油/水混合物时,显示出了理想的分离性能,但是实际应用中含油废水也可能以乳化油水混合物形式存在,油滴尺寸更小,和水混合更均匀,加大了膜对该类油水混合物的分离难度,也对应用于该类油水分离的膜提出了更高的要求。为了表征本研究所制备的膜能对乳化油水混合物也有较好的分离效率,先制备了二甲基硅油/水/吐温 80 乳化油水混合物,并在其中加入标记物油红 O 来标记油相。随后,采用 M4 在实验室自制平板膜装置中对二甲基硅油/水/吐温 80 乳化油水混合物进行动态分离,结果如 Fig.9a~d 所示。可以看出,M4 膜能够较好的分离乳化油水混合物,重复进行 3 次分离实验后,M4 膜的分离效率仍然能够保持在 94.2% 以上 (Fig.9f),且重复使用过程中 M4 膜显示出较好的抗污染性能 (Fig.9e)。

在乳化油水混合液 (初始加入的水 pH=2) 中加入苯酚,且在分离初始加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 开始芬顿反应,在油水乳液分离的同时进行苯酚降解,结果如 Fig.9g 所示。从苯酚降解的紫外图中可以看出,随着循环时间的延长,苯酚的峰值逐渐降低,在循环 50 min 后,峰消失,说明溶液中苯酚基本降解完全,此时苯酚降解效率达到 98.7%。上述实验结果说明,本实验所制备的 4A-Fe/PES 膜实现了油水分离的同时对含油废水中苯酚污染物的降解。膜对苯酚的降解为类芬顿 (Fenton) 反应,降解机理如式(4)~(12)所示





**Fig. 9** (a) Schematic diagram of the continuous separation for oil/water emulsified mixture; (b) image of mixture before and after separation; (c,d) polarizing micrographs of oil in water emulsion; (e,f) reusability of the membrane; (g) UV adsorption spectra of phenol degradation

### 3 结论

以 PES 为基膜材料,通过双凝固浴相转化法制备了海绵孔结构的 PES 基膜(S16-5),通量达到 2020 L/(m<sup>2</sup>·h),且抗压密性好。以 S16-5 为基膜,在膜表面共沉积 PDA/PEI 得到黏性表面,再在膜表面固定 4A-Fe 颗粒,得到 4A-Fe/PES 膜。4A-Fe/PES 具有较好的亲水性、水下超疏油性以及抗油黏附性能。4A-Fe/PES 膜在不同 pH 溶液中的水接触角变化不大。在分离二甲基硅油/水混合液时,PDA/PEI 共沉积不同时间得到的 4A-Fe/PES 膜的分离效率均在 96% 以上。分离乳化油水混合物时,分离效率能达到 99.8%,重复进行 3 次分离实验后,分离效率仍保持在 94.2% 以上。

#### 参考文献:

[1] Peterson C H, Rice S D, Short J W, et al. Long-term ecosystem response to the Exxon Valdez oil

- spill[J]. *Science*, 2003, 302: 2082-2086.
- [2] Shannon M A, Bohn P W, Elimelech M, et al. Science and technology for water purification in the coming decades[J]. *Nature*, 2008, 452: 301-310.
- [3] Shi Z, Zhang W, Zhang F, et al. Ultrafast separation of emulsified oil/water mixtures by ultrathin free-standing single-walled carbon nanotube network films[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25: 2422-2427.
- [4] Dou Y, Tian D, Sun Z, et al. Fish gill inspired crossflow for efficient and continuous collection of spilled oil[J]. *ACS Nano*, 2017, 11: 2477-2485.
- [5] Zhu Y, Wang D, Jiang L, et al. Recent progress in developing advanced membranes for emulsified oil/water separation[J]. *NPG Asia Materials*, 2014, 6: e101.
- [6] Padaki M, Surya M R, Abdullah M S, et al. Membrane technology enhancement in oil–water separation. A review[J]. *Desalination*, 2015, 357:197-207.
- [7] Yang H C, Pi J K, Liao K J, et al. Silica-decorated polypropylene microfiltration membranes with a mussel-inspired intermediate layer for oil-in-water emulsion separation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6: 12566-12572.
- [8] Ge J, Zong D, Jin Q, et al. Biomimetic and superwetable nanofibrous skins for highly efficient separation of Oil-in-Water emulsions[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28: 1705051.
- [9] Xue Z, Cao Y, Liu N, et al. Special wettable materials for oil/water separation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2: 2445-2460.
- [10] Bi H, Yin Z, Cao X, et al. Carbon fiber aerogel made from raw cotton: a novel, efficient and recyclable sorbent for oils and organic solvents [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25: 5916-5921.
- [11] Xue Z, Wang S, Lin L, et al. A novel superhydrophilic and underwater superoleophobic hydrogel-coated mesh for oil/water separation[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23: 4270-4273.
- [12] Kota A K, Kwon G, Choi W, et al. Hygro-responsive membranes for effective oil-water separation[J]. *Nature Communications*, 2012, 3:1025.
- [13] Xu L P, Zhao J, Su B, et al. An ion-induced low-oil-adhesion organic/inorganic hybrid film for stable superoleophobicity in seawater[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25: 606-611.
- [14] Liu X, Zhou J, Xue Z, et al. Clam's shell inspired high-energy inorganic coatings with underwater low adhesive superoleophobicity[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24: 3401-3405.
- [15] Xu L P, Peng J, Liu Y, et al. Nacre-inspired design of mechanical stable coating with underwater superoleophobicity[J]. *ACS Nano*, 2013, 7: 5077-5083.
- [16] Yu L Y, Xu Z L, Shen H M, et al. Preparation and characterization of PVDF-SiO<sub>2</sub> composite hollow fiber UF membrane by sol-gel method[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 337: 257-265.
- [17] Li Y, He G, Wang S, et al. Recent advances in the fabrication of advanced composite membranes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1: 10058-10077.
- [18] Ahmad A L, Majid M A, Ooi B S. Functionalized PSf/SiO<sub>2</sub> nanocomposite membrane for oil-in-water emulsion separation[J]. *Desalination*, 2011, 268: 266-269.
- [19] Yi X S, Yu S L, Shi W X, et al. Estimation of fouling stages in separation of oil/water emulsion using

- nano-particles Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> modified PVDF UF membranes[J]. *Desalination*, 2013, 319: 38-46.
- [20] Pi J K, Yang H C, Wan L S, et al. Polypropylene microfiltration membranes modified with TiO<sub>2</sub> nanoparticles for surface wettability and antifouling property[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 500: 8-15.
- [21] Yang H C, Chen Y F, Ye C, et al. Polymer membrane with a mineral coating for enhanced curling resistance and surface wettability[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51: 12779-12782.
- [22] Lv Y, Yang H C, Liang H Q, et al. Novel nanofiltration membrane with ultrathin zirconia film as selective layer[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 500: 265-271.
- [23] Yang H C, Liao K J, Huang H, et al. Mussel-inspired modification of a polymer membrane for ultra-high water permeability and oil-in-water emulsion separation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2: 10225-10230.
- [24] Wang J, Wu Z, Li T, et al. Catalytic PVDF membrane for continuous reduction and separation of p-nitrophenol and methylene blue in emulsified oil solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 579-586.
- [25] Wen Q, Di J, Jiang L, et al. Zeolite-coated mesh film for efficient oil-water separation[J]. *Chemical Science*, 2013, 4: 591-595.
- [26] Zhang L, Ye H, Zhao L, et al. Design of isolated iron species for Fenton reactions: lyophilization beats calcination treatment[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51: 16936-16939.
- [27] Huang L, Wang S, Chen H, et al. Isolated ironpolyether sulfone catalytic membranes for rapid phenol removal[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022,139:51508.
- [28] Zeng J, Guo Z. Superhydrophilic and underwater superoleophobic MFI zeolite-coated film for oil/water separation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 444: 283-288.
- [29] 马冯, 张玉忠, 丁晓莉, 等. 磺化聚砜/聚醚砜共混非对称纳滤膜的制备与性能表征[J]. *膜科学与技术*, 2012, 32(1): 46-50.
- Ma F, Zhang Y Z, Ding X L, et al. Preparation and characterization of SPSF/PES blend asymmetric nanofiltration membranes[J]. *Membrane Science and Technology*, 2012, 32(1): 46-50.
- [30] Chen P C, Wan L S, Xu Z K. Bio-inspired CaCO<sub>3</sub> coating for superhydrophilic hybrid membranes with high water permeability[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22: 22727-22733.

### **Preparation of Isolated Iron/Polyethersulfone Composite Membrane and Its Performance in Oil-Water Emulsion Separation and Phenol Degradation**

Lilan Huang<sup>1,2</sup>, Haimei Chen<sup>1</sup>, Jin Han<sup>1</sup>, Feng Ma<sup>3,4</sup>, Jian Pan<sup>1</sup>, Wenyi Ma<sup>1</sup>, Wanzheng Ren<sup>1</sup>, Yuzhong Zhang<sup>2</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China; 2. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 3. College of Chemistry and Materials Engineering, Hunan University of Arts and Science, Changde 415000, China; 4. Hunan

Zhongtai Special Equipments Co, Ltd, Changde 415000,China)

**ABSTRACT:** The development of technologies that can simultaneously separate oil-water mixtures (especially emulsified oil-water mixtures) and degrade phenols and other organic pollutants is the research focus of oil-water separation membrane or catalytic membrane in future. In this paper, the polyethersulfone (PES) membrane with sponge-like pore structure, high water flux and good compressive resistance was prepared by the phase inversion method with dual-bath coagulation. The 4A-Fe/PES membrane was prepared by co-deposition of PDA/PEI on the membrane surface and subsequent loading of iron species catalyst (4A-Fe) particles. The oil-water separation performance and phenol degradation performance of 4A-Fe/PES membrane were investigated. The results show that 4A-Fe/PES has good hydrophilicity, oil resistance adhesion and excellent underwater superhydrophobicity. In addition, the degradation of phenol in the oil-water emulsion is realized while dynamically separating the oil-water emulsion. At pH of 2, the conversion of phenol reaches 98.4% after 50 min, and the separation efficiency of oil-water emulsion reaches 99.8%. The separation efficiency of the membrane maintains 94.2% after repeated use for three times.

**Keywords:** isolated iron; polyether sulfone; oil-water separation; degradation