



# 做张有“横梁”有“立柱”的膜 高效分离水中抗生素

◎本报记者 陈曦

抗生素作为一种新型污染物,广泛地出现在多种环境介质中,如污水、土壤和地表水等,不仅可能会对一些生物产生毒害作用,还会导致抗性细菌和抗性基因的产生,对生态系统产生冲击,并可能通过多种渠道进入人体,令人“谈虎色

变”。因此,快速、高效地从水中分离除去抗生素具有重要意义。

近日,天津工业大学分离膜与膜过程国家重点实验室的研究人员和该校化学学院刘义教授团队的孙跃教授等人,以典型的二维层状材料——MXene纳米片为研究对象,通过一种全新的化学修饰方法,构建了具有高度规整结构的柱芳烃—MXene复合膜材料,实现了抗生素水的高效纯化。

## 解决“渗透性—选择性”权衡难题

和传统方法相比,使用复合膜从水中分离抗生素,往往存在“渗透性—选择性”的权衡难题,也称“Trade-Off”效应。

“因此在此次复合膜的研发中,我们采用MXene材料。”孙跃介绍,MXene材料是具有二维片状结构的过渡金属碳化物、过渡金属氮化物或者过渡金属碳氮化物的统称。MXene膜具有规整的层间结构、优异的机械强度,以及良好的化学稳定性,被认为是一种极具潜力的膜材料。

然而,该类材料容易发生面对面的堆积,从而形成致密结构并降低膜的性能。而柱芳烃材料具有刚性骨架结构和多位点协同单元,能够有效抑制堆积,提升MXene材料的性能。

“基于此,我们创新地提出‘横梁与立柱’的连接设计策略,来解决以往复合膜存在的‘渗透性—选择性’权衡难题。”孙跃解释说,我们以刚性大环柱芳烃作为“立柱”,以化学蚀刻方法制备

层状MXene(横向尺寸600—900纳米)材料作为“横梁”,通过缩合反应共价连接,制备合成柱芳烃—MXene纳米片(横向尺寸主要分布在5—8微米),同时采用真空辅助自组装方法构建了新型复合膜材料。

由于“横梁与立柱”的连接设计,这种复合膜在强酸强碱等条件下都表现出良好的稳定性。放置3个月后,其性能并未呈现明显的降低,也从侧面说明了该膜材料的高稳定性。

值得一提的是,新型复合膜由于具有规整的层间结构,因此降低了传质阻力,提升了片层间的作用力,而且增大了柱芳烃—MXene纳米片的层间距,有利于抗生素从水中的高效分离。该复合膜在不牺牲截留率的基础上,将水的渗透通量提升了100倍,在抗生素污水净化中表现出优异的分选性能、较高的渗透通量、出色的抗污染能力和良好的稳定性,一定程度上解决了传统复合膜存在的“渗透性—选择性”权衡难题。

## 靠筛分和电荷效应分离水中抗生素

“横梁与立柱”的连接设计思路,还赋予了柱芳烃—MXene复合膜两个特性,即筛分效应和电荷效应,也正是这两个特性,使得复合膜能够有效分离水中的抗生素。

分子量大于膜的截留分子量的抗生素,会被膜截留,这就是膜的筛分效应(也称为位阻效应)。同时,带电荷的抗生素与膜表面的负电荷产生静电相互作用从而被吸附,这就是膜的电荷

效应(Donnan效应)。

“对不带电荷抗生素的分离主要是靠筛分效应,而对带有电荷的抗生素的分离主要是靠电荷效应。”孙跃介绍,对于上述分离原理,研究人员通过Zeta电位实验和紫外实验进行验证,结果表明:复合膜表面的电荷和有序的纳米层间通道的存在明显提高了复合膜的分选性能。

此次研发的新型复合膜,除了能分离水中的

# 把造纸废料“扔”到海里吸油去

◎洪恒飞 本报记者 江耘

大面积的油污覆盖在海面上,大量海洋生物身陷其中缺氧死亡……随着海上运输业迅速发展,原油和有机溶剂泄漏事故频繁发生,对生态环境与人体造成危害。

针对泄漏事故,目前国际通用的原油吸附泡沫,原料多来自石化资源且不可降解,与绿色环保理念并不契合。开发一种生物来源且吸附力强的吸油材料,成为相关领域的重要研究方向。

近期,中国科学院宁波材料技术与工程研究所生物基高分子材料团队陈景研究员和朱锦研究员与加拿大多伦多大学颜宁教授团队合作,设计研发了一类木质素基聚氨酯泡沫,可用于治理海上油污泄漏,还能在温和碱性环境下无化学降解。

## 木质素吸附漏油更环保

在自然界的植物中,木质素是含量仅次于纤维素的第二大天然有机高分子聚合物。在木本植物中,木质素含量能占到约25%。在工业生产中,木质素通常作为造纸行业的副产物,被燃烧或直接丢弃。

多孔材料为主。其中聚氨酯泡沫在油水分离中的应用特别普遍。”陈景介绍,聚氨酯材料由多元醇与异氰酸酯经过聚加成反应得到,传统聚氨酯材料所用的多元醇来源于石油。

是否可以普遍被浪费的木质素利用起来,提高聚氨酯材料的环境友好性?2019年下半年,研究团队开始着手研发,希望通过引入木质素,降低聚氨酯材料的成本,并且使其实现降解。

起初,研究团队采用一步法制备了碳纳米管复合的木质素基聚氨酯原油吸附泡沫,用于高效原油回收。

“所谓一步法,就是将制备好的多元醇与异氰酸酯混合,快速搅拌,倒入模具,无需维持环境条件,一步生成聚氨酯泡沫。这与传统聚氨酯泡沫制备方法一致。”陈景解释说。

常温下原油黏度较高,类似固体,但在较高温度下其黏度会显著降低,有助于提高泡沫吸收速率。通过模拟海洋环境实验,研究团队发现,制备出的木质素聚氨酯泡沫经过一个太阳光照(辐射功率每平方米1000瓦特)后,表面温度可达90℃,可在6分钟内实现自身6倍以上质量的原油回收。

“通过挤压这种泡沫,可将其吸附的油污进行回收处理再利用。”陈景表示,美中不足的是,碳纳米管不可降解,还会阻碍泡沫材料的降解速率。

研究团队发现,他们制备出的木质素聚氨酯泡沫经过一个太阳光照(辐射功率每平方米1000瓦特)后,表面温度可达90℃,可在6分钟内实现自身6倍以上质量的原油回收。

通过与中国科学院宁波材料所黄庆研究员合作,研究团队替换碳纳米管,将具有可降解性、光热转换能力更佳MXenes纳米片引入泡沫基体中。

据了解,MXenes纳米片能够在热氧环境下降解成对环境无污染的二氧化钛等物质,提高聚氨酯泡沫的环境友好性。

## 新材料适用多种工况

由于处理人员无法接近某些具有特殊用途的有毒油相废液,因此需要能够精准定向进

行油污吸附的材料。基于已有的合作成果,研究团队进一步开发,研制出了一种超疏水磁性木质素基聚氨酯泡沫。

“将四氧化三铁纳米颗粒引入泡沫中,能使泡沫整体具有一定的磁性和光热性能,通过硅烷的表面修饰则使其具有超疏水性。”陈景解释道,超疏水磁性木质素基聚氨酯泡沫在太阳光下可以借助光热辅助原油回收,阴雨天能够通过超疏水的表面性质实现常规油水分离,实现24小时作业。

研究团队经过实验发现,在一个太阳光照下,超疏水磁性木质素基聚氨酯泡沫表面最高温度能达到66.5℃,吸附约自身5倍质量的原油。由于该泡沫具有磁性,因此人们可以利用磁场对由该泡沫加工而成的吸附剂进行驱动和回收。

除了应对海上原油泄漏,木质素基聚氨酯泡沫还可作为抗菌敷料、过滤材料、保温材料、隔音吸波材料等。目前,研究团队已与企业合作,将木质素基聚氨酯泡沫材料率先用于汽车内饰中。

“木质素的大量使用,使得这类泡沫制作成本非常低廉(较商用聚氨酯泡沫成本下降30%左右),在环保方面的优势相当突出。下一步,团队将尝试提升这类泡沫材料的吸油速率。”陈景表示,这项研究不仅为木质素基聚氨酯泡沫的应用找到了出口,也为今后生物基高分子材料的应用提供了一种思路。

具有高度规整结构的柱芳烃—MXene复合膜材料在抗生素污水净化中表现出优异的分选性能、较高的渗透通量、出色的抗污染能力和良好的稳定性,一定程度上解决了传统复合膜存在的“渗透性—选择性”权衡难题。

抗生素外,由于其具有高效的物质选择性,因此在气体分离、离子筛分、海水淡化和能量存储等领域都具有很大的应用潜力。

“膜的结构对膜的性能和应用起决定作用。如果想要实现复合膜在特定领域的应用,可能需要对膜的结构进行针对性设计,来提升膜的特性性能。”孙跃举例,比如海水淡化主要依靠反渗透技术,用膜从海水中去除盐分和金属离子等来获取淡水。目前我们研制的复合膜除盐效果较好,但水通量方面还需进一步提升,后期,我们将围绕膜的结构进行特定改性升级,期待有好的成果。

## 新型膜材料走向产业化仍有问题待解

近些年,在政府的引导下,科研人员的努力下,我国膜材料的发展已取得巨大进步。膜分离技术已经在诸多领域实现应用,例如食品生产、生物发酵制药、制糖、冶金、化工、污水处理等。

“此次我们基于‘横梁与立柱’的连接设计策略,研发的复合膜具有良好的稳定性、优异的分选性能,市场前景令人期待。”不过孙跃坦言,目前这种复合膜仍处于实验室研究阶段,要想走出实验室,走向工厂还有许多困难等待他们去解决。

首先从技术上说,大尺寸复合膜制备工艺要求苛刻,膜材料实验阶段与产业化阶段的性能差异大,集成完整的膜分离系统涉及多学科知识的交叉融合。

再比如,膜的能量转化应用。众所周知,能源问题成为人类社会亟待解决的重大问题。人类赖以生存的化石能源正日益枯竭,化石能源使用过程中产生的有害物质也在破坏着生态环境。因此,研究膜材料的能量转化应用具有重要意义。能量转化是将光能、化学能、电势能、动能等能量储存起来,在需要时释放的一种储能技术。

“但这需要对膜的结构进行精确设计,来提升能量转化效率。目前,我们团队也在开展基于柱芳烃—MXene复合膜的能量转化等相关研究工作。”孙跃说。

其次,从成本方面来看,将该复合膜推向市场需要考量市场需求及膜应用场景、制膜用化工原料要求高、膜制造成本昂贵等一系列问题。

“后期,我们将会与企业相关技术人员沟通交流学习,依据‘从应用需求出发,开发复合膜材料,回归应用研究’的闭环型研究模式,加强原创性基础研究,构建面向应用过程的膜材料分子设计、表面性质调控和通道结构控制方法。”孙跃表示,同时面向国家重大需求,开发高性能膜材料产品,攻克高性能低成本水处理膜、特种分离膜及气体分离膜等规模化制备关键技术,开发初步产业化的产品,为缓解我国环境领域存在的问题提供强有力的理论基础和技术保障。

## 超高碳马氏体不锈钢

## 让老钢企实现“华丽转身”

◎新华社记者 姜伟超 王铭禹 马希平

机器轰鸣,车辆设备来回穿梭,生产紧张有序。走进甘肃酒钢集团宏兴钢铁股份有限公司不锈钢分公司冷轧车间,只见轧钢设备开足马力,一卷卷闪着银光的不锈钢卷材次第走下生产线,等待发往各大客户手中。

这些不锈钢卷材看似平平无奇,实则大有门道。它是该企业经过两年多艰苦攻关研发的超高碳马氏体不锈钢6Cr13。正是它的横空出世,打破了我国高端剃须刀片用不锈钢多年依靠进口的窘境。

## 大钢企瞄准小剃须刀

我国是不锈钢生产大国和剃须刀消费大国。2019年,国内不锈钢产量达3000多万吨,但制作高端剃须刀的不锈钢原材料却一直依靠进口,每年需从国外进口2000多吨超高碳马氏体不锈钢。

中国特钢企业协会不锈钢分会秘书长刘艳平说,从圆珠笔的笔尖钢,到剃须刀用不锈钢,都属于小众高附加值特种不锈钢材,用量其实并不大。但按照国际惯例,这类产品的定价权由生产商说了算。

“如果不掌握核心技术,一旦对方技术封锁,有钱也买不到。”刘艳平说,一些军工、核电等特种不锈钢,其技术突破也是建立在这些民用特种钢材的技术积累之上。

2018年,酒钢不锈钢分公司高端刀具用马氏体不锈钢成功研发后,研发团队注意到国内高端剃须刀片用钢市场仍属空白。在没有任何经验借鉴的情况下,酒钢不锈钢团队依靠企业多年积累的马氏体不锈钢开发技术储备,继续攻关。

## 精益求精,百炼成钢

“注意温度控制和钢水洁净度!”在超高碳马氏体不锈钢6Cr13生产车间,工作人员严密监控各项生产数据,不时发出指令。

这里生产的是高度洁净的钢水,是生产高端剃须刀片用超高碳马氏体不锈钢的关键所在。

“面粉好、水的配比协调、力道掌握得,和出的面粉筋道。”秦俊山说,同样道理,超高碳马氏体不锈钢也讲究钢水的高度洁净、各类成分的协调配比和各个工艺的精准把控。

秦俊山介绍,一般剃须刀片由30Cr13、40Cr13马氏体不锈钢压延成薄片,再经下游企业深加工,最后成为大家熟知的剃须刀片。但这类刀片用一段时间就会变得迟钝,就是因为原材料硬度不够,初始锋利度低。

高端剃须刀片纤薄、锋利、耐用,这就要求原材料既要有一定的韧性保持塑性,又要有足够的硬度维持锋利,对不锈钢的高韧性、高硬度、高耐腐蚀性同时提出考验。

目前,国内高端刀具用的不锈钢含碳量已经达到0.5%,而高端剃须刀则要求达到0.6%以上。“别看只提高0.1个百分点,含碳量每上升一个等级,难度就会几何倍数增长。”

从实验室到生产线,研发团队不断摸索。每发生一次漏钢事故,就会造成大量设备损坏,近百吨钢坯损失,人力物力损耗巨大。试生产初期,多次发生热轧过程中板带内气泡分层“放炮”事故。

顶着巨大压力,酒钢最终攻克了成分控制精准确度低、纯净度不稳定、连铸漏钢等一系列技术难题,打通了6Cr13马氏体不锈钢的全流程工艺,成为国内唯一实现采用常规连铸工艺批量生产这种钢材的企业,一举打破国外垄断。

作为我国“一五”重点项目,酒钢集团曾是西北地区规模最大的钢铁联合加工企业之一,经过半个多世纪的发展,这家企业一度出现产品结构单一、产能过剩的问题,效益低下。

借助小小的剃须刀用钢,企业迎来了“华丽转身”。目前,酒钢高端剃须刀片用超高碳马氏体不锈钢6Cr13产品已完成供货4000余吨,成功替代进口材料应用于飞科、吉列等国国内诸多一线剃须刀品牌,市场份额占到80%以上。酒钢不锈钢公司已具备年120万吨不锈钢生产能力、拥有70多个钢种,多个品种品质国内领先。

## 寻材问料

## 新材料加持

## 规模储能首选技术成本更低

科技日报讯(记者郝晓明)记者近日从中国科学院大连化学物理研究所获悉,该所储能技术研究部李先锋研究员团队在高性能、低成本碱性体系液流电池用膜材料规模化制备及应用方面取得新进展,通过连续卷对卷式制膜工艺,实现了非氟阳离子传导膜的大面积制备,以及其在碱性体系液流电池储能技术中的应用。

储能是构建以新能源为主体的新型电力系统的关键,液流电池储能技术具有安全、可靠、寿命长、效率高等优势,是规模储能的首选技术。因此,降低成本特别是降低液流电池关键材料——离子传导膜材料的成本,对于推动液流电池的实用化进程尤为重要。

目前,碱性体系液流电池用离子传导膜的研究十分有限,全氟磺酸离子交换膜由于其优异的稳定性,成为目前液流电池乃至碱性体系液流电池的首选膜材料。然而,全氟磺酸离子交换膜存在生产工艺复杂、生产过程中的副产物对环境与人类健康危害较大、价格昂贵,以及在碱性体系下因离子传导率低导致电池效率低等问题。

“开发低成本、结构可控、制备工艺简单的非氟类阴离子交换膜有望解决这些问题,但在碱性体系下,传统非氟类阴离子交换膜——季胺型阴离子传导膜上的季胺基团会发生霍夫曼消除和亲核取代反应,使得该类膜稳定性较差。”研发人员介绍。

基于对碱性体系离子传导膜结构设计,以及对离子传输机理的深刻认识,研究团队通过亲电取代反应,合成制备出公斤级的磺化聚醚醚酮高分子聚合物树脂,再利用连续卷对卷式制膜工艺,大面积批量制备出非氟阳离子交换膜材料,并实现了其在碱性体系液流电池中的应用。

研究发现,该膜材料的刚性骨架结构及其电荷特性使其具有优异的耐碱稳定性和电导率。该研究有望提高新一代液流电池性能,加速其从实验室走向规模应用,并对降低新一代液流电池储能技术成本,推进液流电池储能技术实用化进程具有积极的促进作用。