

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.18.004

重力驱动油水分离膜的研究进展

余 洋¹, 何梦婷², 李 瑞², 颜蓓蓓², 李 宁², 陈冠益^{2,3},
侯立安²

(1. 天津大学 国际工程师学院, 天津 300350; 2. 天津大学 环境科学与工程学院, 天津 300350; 3. 天津商业大学 机械工程学院, 天津 300134)

摘 要: 生产和生活中产生的大量含油废水对环境 and 人体造成极大危害,膜分离技术是处理含油废水的有效途径,其中重力驱动式油水分离膜具有效率高和能耗低的特点,受到了广泛关注。目前,已报道的重力驱动式油水分离膜包括超亲水、超疏水和两亲性三种类型,可实现油水混合物的高效分离,具有广阔的应用前景。总结了近年来重力驱动式油水分离膜的制备方法及其分离效能,系统阐述了重力驱动式油水分离膜的类别及作用机理。最后,总结和展望了重力驱动式油水分离膜存在的问题以及未来的发展趋势。

关键词: 含油废水; 膜分离; 重力驱动

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)18-0022-10

Research Progress on Gravity-driven Oil-water Separation Membranes

YU Yang¹, HE Meng-ting², LI Rui², YAN Bei-bei², LI Ning², CHEN Guan-yi^{2,3},
HOU Li-an²

(1. Tianjin International Engineering Institute, Tianjin University, Tianjin 300350, China;
2. School of Environmental Science & Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China;
3. School of Mechanical Engineering, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China)

Abstract: A large amount of oily wastewater is produced in production and life, which poses serious threats to the environment and human health. Membrane separation technology is regarded as an effective way to treat oily wastewater, among which the gravity-driven membranes exhibit high separation efficiency and low energy consumption, arousing widespread concern. At present, three types of gravity-driven oil-water separation membranes have been reported including super hydrophilic, super hydrophobic and amphiphilic membranes. High separation efficiency of oil-water mixture is realized, showing a broad application prospect. The preparation methods and separation efficiency of gravity-driven oil-water separation membranes in recent years were summarized. Besides, the type and mechanism of gravity-driven oil-water separation membranes were described systematically. Finally, the problems of gravity-driven oil-water separation membranes in the treatment of oily wastewater were summarized and the related future development trends were outlooked.

Key words: oily wastewater; membrane separation; gravity-driven

基金项目: 深圳市科技计划项目(KQTD20180413181724653); 天津大学自主创新基金资助项目(2019KJ111)

通信作者: 李宁 E-mail: liningec@tju.edu.cn

随着工业化程度的提高和人民生活质量的改善,油类物质已应用于各行各业。但油类物质使用后产生的含油废水已对生态环境造成严重威胁。因此,如何实现油水快速分离、净化含油废水是亟待解决的难题。传统油水分离方法包括重力分离法、粗粒化法、气浮法、吸附法、高级氧化法和生物法等,但这些方法处理时间长、效率低、成本高,且存在二次污染,在一定程度上限制了其广泛应用。近年来,膜分离技术因具有操作简单、选择性好、高效、稳定等优势而受到了研究人员的广泛关注。按照驱动方式,油水分离膜可分为压力驱动和重力驱动两类。其中,压力驱动膜在使用过程中能耗高、渗透通量低、易污染且重复利用率低;而重力驱动分离膜不需施加外部压力,在重力作用下即可实现油水分离,大大节省系统能耗,已成为近年来油水分离的研究前沿和热点。然而,关于重力驱动式油水分离膜的研究进展鲜有报道。因此,对近几年重力驱动式油水分离膜在含油废水应用方面的报道进行总结,系统梳理并分析油水分离膜的材质、制备方法、性能和作用机理,最后对重力驱动油水分离膜未来的研究方向提出展望,以加快重力驱动油水分离膜在含油废水处理过程中的实际应用。

1 重力驱动油水分离膜的制备方法

重力驱动油水分离膜的制备方法主要包括静电纺丝、表面改性、相转化、热压和真空过滤等。近10年,已报道的各方法所占比例见图1。

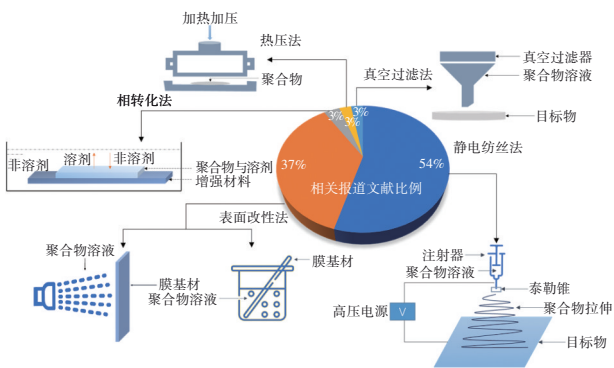


图1 重力驱动油水分离膜制备方法

Fig.1 Preparation method of gravity-driven oil-water separation membrane

1.1 静电纺丝法

静电纺丝法是制膜的主要方法之一,将聚合物溶液或熔体置于电场中使其带高压静电,在电场力作用下聚合物液滴通过拉伸作用最终突破表面张

力形成喷射细流,经溶剂蒸发或固化在接收装置上形成无纺布状的纳米级纤维毡。纺丝时间和溶液浓度等参数直接影响膜的结构和性能。通过调控静电纺丝参数,可制备高效重力驱动油水分离膜。Wu等^[1]以25%PVDF(聚偏二氟乙烯)溶液静电纺丝形成的纳米纤维膜为基质,10%PVDF溶液分别经过2、4、6和8 h在基质上形成微/纳米球。在静电纺丝时间为4 h时,可获得性能最佳的超疏水/超亲油微/纳米球和纳米纤维分层结构PVDF膜。同时,极高的孔隙率以及超疏水表面赋予其良好的重力驱动过滤性能,使得油水分离效率高达99%。

表1列举了各种材料改性的静电纺丝膜^[2-8]。其中无机材料的引入能够有效增强静电纺丝膜的油水分离性能。

表1 各种材料改性的静电纺丝油水分离膜

Tab.1 Electrostatic spinning oil-water separation membrane modified with various materials

膜名称	改性材料	膜润湿性	混合物类型	分离效率/%	机械强度/MPa
EC/ZSM-5 纳米纤维膜	ZSM-5	超疏水	油水混合物	99.99	
d-CA 纳米纤维膜	NaOH 溶液	超亲水	油水混合物 水包油乳液	99.97	
GO@CNF 膜	GO	超亲水	己烷、甲苯、 石油醚	99.40、99.00、 99.80	
PVDF/CNC 纳米纤维膜	CNC	疏水	甲苯	97.00	2.90
PAN/HPEI/PDA 膜	HPEI、 PDA	超亲水	水包油乳液	99.80	
PU-PDA-HFM 膜	PDAc	超疏水	油-海水混 合物	98.00	14.60
PIM-1/POSS 膜	POSS	超疏水	油包水乳液	99.95	

注: EC/ZSM-5 为纳米沸石/乙基纤维素;d-CA 为 NaOH 改性醋酸纤维素纳米纤维;GO@CNF 为氧化石墨烯@纤维素纳米纤维;PVDF/CNC 为聚偏二氟乙烯/纤维素纳米晶体;PAN/HPEI/PDA 为聚丙烯腈/超支化聚乙烯胺/聚多巴胺;PU-PDA-HFM 为聚氨酯-聚二乙炔功能性纤维;POSS 为多面体低聚倍半硅氧烷。

Koushkbaghi 等^[2]将纳米沸石(ZSM-5)与乙基纤维素(EC)混合成功制备纳米纤维膜。与原始EC膜相比,ZSM-5 含量为5%、厚度为50 μm 的EC/ZSM-5 纳米纤维膜的超亲油性能最佳,使得油分能够在自重力作用下快速通过改性膜,油水分离效率提高约66%。此外,改性材料还可提高膜的抗污染

性能。d-CA 改性膜因其水下疏油/油底超亲水性,经 50 次循环后,膜通量基本不变,分离效率仍达 99.97%^[3]。纯 CNF 膜无法实现油水分离,通过改性可提高其亲水性和抗污染性能,简单清洗后可进行下一次油水分离^[4]。d-CA 纳米纤维膜和 GO@CNF 膜具有优异的可重用性和抗污染性,表现出良好的工业应用潜力。

有机材料的掺入能够增强膜表面的粗糙度、降低表面能,从而改善膜表面的润湿性能,提高膜的机械强度。如表 1 所示,Wang 等^[5]将不同含量(0%、2%、4% 和 6%)的纤维素纳米晶体(CNC)浸入 PVDF 溶液,通过静电纺丝制备了 PVDF/CNC 复合膜。合适的 CNC 浓度使得 PVDF 膜具有良好的孔径分布和疏水性能,从而显著增强了重力驱动下的过滤能力。在分离甲苯包水乳液时,PVDF/CNC(CNC 含量为 4%)膜(水接触角 WCA=144°)油通量[5 842 L/(m²·h)]比原膜提高了约 4 倍、分离效率(97.00%)提高约 6%。类似地,添加 PDA^[6]和 PDAC^[7]等其他有机材料,同样也能够改善膜润湿性和油水分离性能。其中,PU-PDA-HFM 膜的机械强度最高,显示出潜在的应用价值。

有机无机杂化材料改性膜孔径相对较小,对微米级乳液表现出优异的分选性能。Zhang 等^[8]将多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)加入微孔聚合物(PIM-1)溶液中,通过静电纺丝制备了 PIM-1/POSS 膜。当 POSS 含量为 40% 时,PIM-1/POSS 膜显示出最佳的超疏水/超亲油性(WCA=155°/油接触角 OCA=0°),使得 PIM-1/POSS 膜能够在重力驱动下分离油水混合物和微米级油包水乳液,分离效率达 99.95%。

综上,通过静电纺丝法可制备出各种特殊润湿性膜材料。然而,单一聚合物溶液以及添加改性材料后的聚合物溶液,通过静电纺丝法制备的膜材料通常具有超疏水性。

1.2 表面改性法

表面改性指在不改变膜基材原性能的同时赋予其表面新性能。表面改性包括表面接枝、表面涂覆、水热修饰和溶胶凝胶等。

1.2.1 表面接枝

表面接枝是通过化学反应在膜表面引入特定功能的接枝层,实现对膜表面的改性。表面接枝之前一般需要对膜表面进行预处理,使表面产生活性反应点。根据诱导反应发生方式的不同,可以分为

化学诱导接枝和低温等离子体诱导接枝。

化学诱导接枝能够将活性组分引入膜表面,增强膜基材的油水分选性能。Zhang 等^[9]通过将聚丙烯酸改性的聚偏氟乙烯(PAA-g-PVDF)静电纺丝膜浸入氟化表面活性剂中进行羧基活化反应,再浸入两性离子纳米水凝胶悬浮液,成功制备了两性离子纳米水凝胶接枝的 PAA-g-PVDF 纳米纤维膜(ZNG-g-PVDF)。ZNG-g-PVDF 膜具有优异的超亲水性,对原油组分的附着力为零,使得乳液中的水分在重力作用下即可快速通过膜孔而油分被截留,分离效率高达 98.7%。

低温等离子体处理是诱导膜表面接枝的另一种方法。Yi 等^[10]通过优化输出功率和处理时间对 PS/PAN 静电纺丝膜表面进行等离子活化处理,产生自由基并接枝丙烯酸(AA),成功制备 PS/PAN-g-AA 膜。当 PS: PAN=1:3 时,机械强度提高约 6.8 倍。PS/PAN-g-AA 超亲水膜能够有效防止油滴的黏附,实现重力驱动下水分的快速渗透以及油分的截留。

1.2.2 表面涂覆

表面涂覆是通过简单的喷涂、浸涂或沉积等方式在膜表面引入改性材料,实现膜表面功能化改性。

表 2 汇总了不同表面涂覆方式制备的油水分选膜^[11-18]。如表 2 所示,喷涂法常用于超疏水表面的构建,而浸涂法和沉积法则适合用于增强膜表面的超亲水性能。

喷涂法将改性剂通过喷枪或雾化器,依靠压力、静电力或离心力形成均匀的细雾滴,施涂于膜表面进行改性。Shahabadi 等^[11]通过优化炭黑纳米颗粒的喷涂量,成功制备炭黑纳米颗粒改性 PVDF-共-六氟丙烯膜。当炭黑纳米颗粒含量为 8% 时,复合膜超疏水/超亲油性能最佳,从而具有更高的重力驱动通量[1 275 ~ 2 163 L/(m²·h)],较改性前提高约 1.5 倍,且分离效率达 99.95% 以上,优于 N/S-PM 膜的分离效率^[12]。

浸涂法是将膜基材全部浸没于改性溶液中,使用紫外线辐射和溶剂蒸发等方法固化膜表面^[13]。Ding 等^[14]将聚丙烯(PP)膜浸于左旋多巴(L-DOPA)和 3-氨基-丙基三乙氧基硅烷(APTES)混合溶液中,成功制备 L-DOPA/APTES 改性 PP 膜。由于涂层带入了氨基和羟基等亲水性官能团,使得膜表面亲

水性增强,在重力驱动下即可快速分离油水混合物。此外,复合膜表现出良好的防污性及化学稳定性。

表 2 不同表面涂覆方式制备的油水分离膜

Tab.2 Oil-water separation membranes prepared by different surface coating methods

涂覆方法	膜名称	改性材料	膜润湿性	混合物类型	分离效率/%
喷涂	炭黑纳米颗粒涂层 PVDF-HFP 膜	炭黑纳米颗粒	超疏水	正己烷、氯仿、甲苯、二甲苯	99.96、99.97、99.96、99.99
	N/S-PM 膜	N/S	超疏水	油水混合物	98.00
浸涂	PP-SiO ₂ 涂层 SSM	PP-SiO ₂	超亲水	十六烷-水混合物	97.00
	L-DOPA/APTES/PP 膜	L-DOPA、APTES	亲水性	水包甲苯乳液	99.00
沉积	ZnO 改性 GF 膜	ZnO	超亲水	水包油乳液	98.00
	Cc- PEI 纳米复合膜	Cc、PEI	超亲水	水包油乳液	99.50
	ZnO@Cu 膜	ZnO	超亲水	水包油乳液	99.70
	CS/SNP 涂层 SSM	CS、SNP	超疏水	油水混合物	99.00
注: PVDF-HFP 为聚偏氟乙烯-共-六氟丙烯;N/S 为聚(乙烯醇-共-乙烯)纳米纤维/二氧化硅纳米颗粒悬浮液;PM 为聚酰胺网眼;PP-SiO ₂ 为聚(二烯丙基二甲基氯化铵)、全氟辛酸钠和 SNP 溶液;SSM 为不锈钢网膜;L-DOPA/APTES/PP 为左旋多巴/3-氨基-丙基三乙氧基硅烷改性聚丙烯;GF 为玻璃纤维;Cc 为邻苯二酚;PEI 为聚乳酸;CS 为蜡烛油烟;SNP 为二氧化硅纳米颗粒。					

表面沉积法是通过在膜表面形成目标沉积层,实现膜表面功能化,表面沉积可分为电沉积、原子层沉积、化学浴沉积、化学气相沉积和共沉积等方法^[15]。沉积时间是影响改性膜油水分离效果的重要因素。Liu 等^[16]混合不同质量比的 Cc 和 PEI,通过优化混合液在混合纤维微孔滤膜(MCE)上的沉积时间,成功制备了 Cc/PEI 改性的 MCE 膜。复合膜的多孔结构以及超亲水/水下超疏油性,使得重力驱动的过滤能力显著增强,油水分离效率高达 99.50%。同样,采用表面沉积法还成功制备了其他改性膜,其中 ZnO@Cu 膜对水包油乳液的分离效率最高,可达 99.70%^[17]。CS 和 SNP 涂层 SSM 膜具有出色的耐腐蚀性,在强酸、强碱、浓盐下表现出优异的稳定性^[18]。

喷涂法易控制涂层厚度,效率高、成本低,适合大面积涂层。喷涂法可节省制备时间、避免使用凝固浴(废水量大),减少聚合物溶液的使用,是一种更加绿色的表面改性方法^[19]。但喷涂法存在改性材料利用率低和涂层与基材之间的强度低等缺点。浸涂法操作简单,无需复杂设备,适于大批量生产;但涂层与基材之间的强度同样不高,往往需要后续固化处理,且涂层厚度不均匀。沉积法涂层与基材之间的强度较高,但工艺复杂,过程不易控制,涂层不均匀易形成团聚,影响改性效果。

1.2.3 水热修饰

水热修饰是指在密闭体系(如高压釜)中,以水

为溶剂,通过化学反应对膜表面进行修饰改性的方法。该法操作简单、成本低,已广泛用于重力驱动油水分离膜的制备(见表 3)^[20-25]。如表 3 所示,水热修饰法更适合用于增强膜基材的超亲水性能。

表 3 不同水热修饰改性的油水分离膜

Tab.3 Different oil-water separation membranes modified with hydrothermal modifications

膜名称	改性材料	膜润湿性	混合物类型	分离效率/%
PVA@CNT 气凝胶膜	PVA	超亲水	水包油乳液	99.00
ZnO-NRs/CC 膜	ZnO	超亲水	油-盐水混合物 水包油乳液	99.00
CF/Co-TiO ₂ 膜	Co-TiO ₂	超亲水	油水混合物	99.80
NiCo-LDH@PDA@PVDF 膜	NiCo-LDH、PDA	超亲水	SSE、SFE	99.40
ZnAl-LDH/纤维素膜	ZnAl-LDH	超疏水	油水混合物 油包水乳液	94.40
注: PVA@CNT 为聚乙烯醇@碳纳米管;ZnO-NRs/CC 为氧化锌纳米线/碳布;CF/Co-TiO ₂ 为钴掺杂二氧化钛改性碳纤维布;NiCo-LDH 为镍钴层状双氢氧化物;SSE 为含有表面活性剂水包油乳液;SFE 为不含表面活性剂的水包油乳液;ZnAl-LDH 为锌铝层状双氢氧化物。				

溶液浓度、反应时长和反应温度等参数直接影响膜的油水分离性能。Liu 等^[20]以 H₂SO₄ 为催化剂,将不同含量(3%、4% 和 5%)的聚乙烯醇(PVA)加入碳纳米管(CNT)中,诱导 PVA 交联制备 PVA@CNT 气凝胶膜。当 PVA 含量为 3% 时,所得气凝胶膜具

有良好的超亲水/水下超疏油性能和高孔隙率(>95%),从而增强了重力自驱动下的渗透通量。反应时长对晶体形成的影响较大。Cui等^[21]通过优化水热反应时长,在PVDF膜表面定向生长镍钴层状双氢氧化物(NiCo-LDH)微晶,获得具有完整剑麻状结构的NiCo-LDH@PDA@PVDF混合膜,PDA与NiCo-LDH的引入使得复合膜表现出超亲水性以及低油黏附性,从而增强重力驱动下的油水分离性能,相比于PVDF膜,分离效率提高25%。反应温度也会影响膜的形态结构。Yue等^[22]在不同水热温度下,优化制备层状双氢氧化物(LDH)/纤维素膜,化学性质稳定,经过50次循环后,对油水混合物的分离效率仍大于94%。

溶剂热法以水热反应为基础,以有机物或非水溶剂为溶剂,在密闭体系下可修饰与水反应或在水中不稳定的膜基材。Chen等^[25]以异丙醇为溶剂,将不同含量的六水合氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)加入DMF、钛酸四丁酯混合溶液中,将碳纤维(CF)浸入上述溶液,成功制备CF/Co-TiO₂膜。与CF/TiO₂膜相比,CF/Co-TiO₂膜分离效率提高5%(膜分离效率超过99.80%)。

1.2.4 溶胶凝胶法

溶胶凝胶以高化学活性物质为前驱体,发生水解、缩合等一系列化学反应形成稳定的溶胶体系。溶胶老化逐渐转为凝胶,通过干燥、烧结等步骤制备出分子乃至纳米亚结构的材料。Zhang等^[26]将淀粉溶液、二氧化硅-醇悬浮液加入纳米纤维素分散液后,获得纤维素-淀粉-二氧化硅(CSS)涂层溶液,随后将尼龙织物浸入CSS涂层溶液,通过溶胶凝胶法成功制备纤维素-淀粉-二氧化硅(CSS)复合涂层尼龙膜。CSS复合涂层尼龙膜具有优异的超亲水/水下超疏油性,在重力自驱动作用下,对己烷的分离效率仍在97%以上。

1.3 相转化法

相转化法是在聚合物溶液中加入非溶剂,使聚合物从液态变为固态的过程。例如,Wang等^[27]将GO溶于N-甲基吡咯烷酮中,将PVDF、聚乙烯吡咯烷酮和PVA混合,通过相转化法合成聚偏二氟乙烯/氧化石墨烯(PVDF/GO)膜。随后采用高岭土纳米管(HNTs)和PDA对PVDF/GO膜改性,成功制备PVDF/GO@PDA@HNTs。改性后膜表面增强的超亲水以及低油黏附性,使得重力自驱动下的水分渗透

性显著增强,油水分离效率提高约1.4倍,水通量提高约4.5倍,表现出良好的抗污染性能和可重用性能。

非溶剂诱导相分离法可利用添加剂诱导相转化。例如,Cheng等^[28]在80℃条件下,将脂肪族聚酮(PK)粉末和一定量的成孔剂溶于间苯二酚/水的混合物中,将所得膜浸入甲醇/水凝固浴中诱导溶剂相分离,通过NIPS工艺成功制备脂肪族聚酮(PK)膜,并在硼氢化钠(NaBH_4)中将PK膜表面的部分酮基转化为更亲水的羟基,得到还原性PK膜。与传统超亲水微孔膜相比,该膜表现出优异的抗污染和自清洁性能,可在复杂环境中处理含油废水。

1.4 热压法

热压法指在加热并同时加压的条件下,使泥料成型并烧结成制品的方法。例如,杜琼^[29]在250℃的条件下,将表面引入氟长链的聚醚醚酮,通过热压法成功制备疏水聚醚醚酮油水分离膜,重力驱动下对油水混合物(二氯甲烷)的油通量约达140 000 L/(m²·h),分离效率达99.9%。此外,在250℃的条件下,将含磺酸基的聚醚醚酮毛毡通过热压制备成亲水性聚醚醚酮油水分离膜,重力驱动下对正己烷体系的水通量达18 273 L/(m²·h)。热压法可控制膜孔径和孔隙率。例如,Yu等^[30]将PP无纺布膜热压形成独特的三明治结构,随后采用壳聚糖(CTS)溶液对复合膜进行改性,成功制备纺粘CTS-PP超细纤维复合膜。当热压压力从0 MPa升至6 MPa时,膜孔隙率从92.5%降至55.1%,孔径从8.23 μm降至2.34 μm。CTS涂层表面的羟基和胺基使得复合膜表现出超亲水性,从而实现了重力驱动下的高效油水分离(分离效率达99%)。

1.5 真空过滤

真空过滤是在过滤介质一侧创造真空环境,形成负压使滤液排出,完成固液分离。目前,该法已成功用于重力驱动油水分离膜的制备^[31]。例如,Li等^[31]采用厚度约0.10 mm、直径为40 mm的过滤膜,将凯夫拉尔纳米原纤维(KNFs)、PVDF和聚二甲基硅氧烷(PDMS)进行真空过滤,并于254℃热处理固化后成功制备了具有多孔结构的超疏水PDMS/PVDF@KNFs复合膜。与凯夫拉尔膜相比,PDMS/PVDF@KNFs膜的机械性能提高约1.28倍,在重力驱动下,对水包油型乳液的分离效率高达99.9%。

通常,膜表面的润湿性、孔径分布和孔隙率决

定了其能否实现重力驱动下的油水分离。而上述方法中,静电纺丝法可制备高孔隙率、大比表面积、优异表面润湿性的膜材料^[5,9-10]。此外,各种表面改性法能够显著增强膜基材的表面润湿性^[9,14,16]。因此,结合静电纺丝法和表面改性法是获得重力自驱动油水分离膜的有效途径。

综上,不同的制备方法对应的重力驱动油水分离膜润湿性不同。通常,静电纺丝法、真空过滤法制备的膜材料往往显示出超疏水性能,而表面改性法、相转化法以及热压法更有利于实现膜表面的超亲水性能。

2 重力驱动油水分离膜的类型

对膜材料的表面成分和结构进行设计,可制备出具有特殊润湿性的油水分离膜。根据对油和水组分的润湿性不同,油水分离膜通常可分为超亲水/超疏油分离膜、超疏水/超亲油分离膜和超两亲性分离膜。

2.1 超亲水/超疏油分离膜

当膜表面的 WCA 小于 5° 或 OCA 大于 150° 时,称为超亲水/超疏油分离膜。超亲水/超疏油分离膜对水具有高亲和力、对油产生高排斥力,油水混合物或水包油乳液中的水分子较易通过膜孔,油组分被阻挡在膜的另一侧,从而在重力驱动下表现出极高的水渗透性。

通常,设计超亲水/超疏油分离膜时,亲水化学物质组成和膜结构粗糙度是备受关注的方面。在膜表面上修饰亲水化学成分后,仍需通过增加表面粗糙度达到超亲水状态,以实现重力驱动下的油水分离。

膜表面引入羧酸、胺基、羟基或氨基等亲水性官能团,可显著提高分离膜的亲水性和油水分离效果。例如,Yu 等^[30]利用具有羟基和氨基官能团的 CTS,通过浸渍法改性疏水的 PP 静电纺丝膜(WCA $\approx 136^\circ$),成功制备超亲水 CTS-PP 膜(WCA $=0^\circ$)。当膜浸入溶液时,CTS 表面的氧原子充当膜表面的氢受体,同时,微纳米级粗糙结构捕获水分子,形成水合层,对油滴产生排斥作用,从而在重力作用下即可有效分离水包油乳液(见图2)。复合膜表现出优异的化学稳定性和抗污染性能,经简单水洗即可恢复使用,过滤含表面活性剂的水包正己烷乳液时水通量分别为 $325 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。此外,PVA@CNT 膜^[20]和

Cc-PEI 沉积膜^[16]等亲水改性膜具有优异的油水分分离效果(分离效率 $>99\%$)。其中,PVA@CNT 膜在不同 pH 下油水分离效率保持稳定,水通量比商业膜高 2 倍,具有巨大的应用潜力。

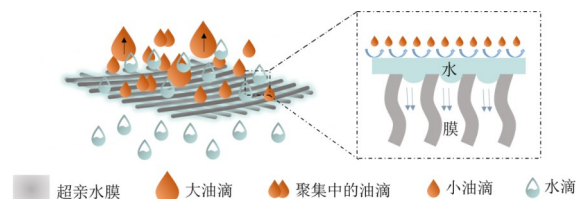


图2 超亲水膜油水分离机理

Fig.2 Oil-water separation mechanism of superhydrophilic membrane

除上述亲水性有机改性物质外,ZnO^[15]和TiO₂^[32]等无机物含有大量羟基,同样也能够增强膜的亲水性能。Zhang 等^[32]利用没食子酸(GA)和钛酸四丁酯的羧酸钛配位键合,将立体聚乳酸复合(sc-PLA)膜(WCA $\approx 135^\circ$)成功改性为GA-TiO₂涂层 sc-PLA 电纺膜(GT-sc)(WCA $=0^\circ$)。GA-TiO₂ 纳米颗粒与具有酚羟基亲水官能团的 GA 构成分层粗糙结构,通过捕获水形成水合层,大大提高了膜表面的亲水性,阻止油成分接触膜表面。同时,小的油滴迅速聚集产生较大的油滴远离膜表面,最终浮在水表面,在重力驱动下实现油水分离。GT-sc 膜具有良好的化学稳定性,在腐蚀性有机溶剂/强酸/浓盐环境下,仍具有超亲水性(WCA $\approx 0^\circ$)和水下超疏油性(OCA $>150^\circ$)。GT-sc 膜还表现出光驱动抗污染性能,在紫外线照射下,具有光催化降解油类污染物的能力。类似地,SNP^[33]改性后,可在重力驱动下实现油水分离(分离效率达 99%)。且耐热性和化学稳定性优异。此外,ZnO 涂层 GF 膜的分离效率与改性前相比提高了 1.22 倍^[15]。

2.2 超疏水/超亲油分离膜

当膜表面的 WCA $>150^\circ$ 或 SA $<10^\circ$ 时,称为超疏水/超亲油分离膜。超疏水/超亲油分离膜对油具有高亲和力、对水产生高排斥力,油水混合物或油包水乳液中的油组分在重力作用下即可轻易通过滤膜,水组分被阻挡在膜的另一侧,从而实现油水分离。

近年来,通过引入低表面能物质,成功制备了具有超疏水/超亲油性的重力驱动油水分离膜。氟化物和有机硅化物可对膜表面进行疏水改性,通过降低膜基材表面能,分离膜的疏水性和油水分离性

能显著提高。例如, Tang等^[34]通过静电纺丝和浸涂法成功制备了氟化PBZ(F-PBZ)/SNP改性PMIA纳米纤维膜。F-PBZ侧链含有十八烷基链段, 具有极低的表面能(15.8 mN/m)。随着SNP的增加, 改性膜的表面粗糙度增加了3.98 μm , 进一步增强了膜的疏水性。低表面能和分层的粗糙表面使得油组分在重力驱动下渗透过膜而水分被拦截, 实现油水分离(见图3), 改性膜对二氯甲烷/水混合物的分离效率接近100%, 油通量达3 311 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$)。

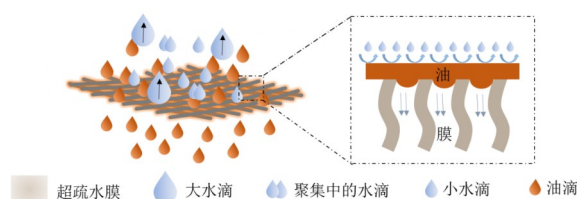


图3 超疏水膜油水分离机理

Fig.3 Oil-water separation mechanism of superhydrophobic membrane

此外, 三乙氧基乙烯基硅烷改性纤维素气凝胶膜(CAMC)^[35]和氟化SNP(F-SNP)改性PVDF膜^[36]等通过改性获得超亲油性, 具有高效的油水分离效率以及良好的化学稳定性和耐热性。其中, CAMC的油通量远高于通过施加额外压力驱动的商业膜, F-SNP改性PVDF膜经40次循环使用后, 对亚微米级油包水乳液的分离效率仍稳定在99.8%以上, 显示出良好的可重用性。

2.3 超两亲性分离膜

实际生产中会排放各种类型的含油废水(水包油和油包水乳液), 单一亲疏水性分离膜难以分离复杂的含油废水。而超两亲性分离膜可根据需求, 有效分离不同类型的含油废水, 是处理含油废水的极佳选择。

超两亲性分离膜具有可切换的智能型表面润湿性, 一般在pH、电和温度等外部刺激诱导下, 实现膜表面超亲水/疏油性和疏水性/亲油性之间的转换。例如, Ma等^[37]通过浸涂癸酸(DAc)-TiO₂和SNP成功制备SNP/DAC-TiO₂/PI膜, 具有pH响应表面润湿性。当pH=6.5时, DAc烷基长链降低了膜表面能, SNP增强膜表面粗糙度, 引起PI改性膜疏水性增强(WCA $\approx 155^\circ$); 当pH=12时, 钛-羧酸配位键断裂, DAc离子和水分子之间存在吸引力, DAc离子从固-气界面迁移到水-气界面或水相中, 导致膜表面

自由能增加以及水表面张力减小, 引起膜表面亲水性增加(WCA $\approx 0^\circ$)。

在pH=6.5时, 膜表现出超亲油性, OCA $<90^\circ$, 根据拉普拉斯-杨方程, 此时浸入压力(ΔP) <0 , 膜无法承受任何压力, 在重力驱动下, 可实现油组分的渗透[见图4(a)]。在渗透后, 部分油组分被截留在SNP和PI纳米纤维的间隙中, 增强其对水的排斥力, 表现出油底超疏水性(WCA $>90^\circ$)。此时浸入压力 >0 , 膜可承受一定程度的浸入压力, 阻止水渗透[见图4(b)]。相反, 在pH=12时, 膜表现出超亲水性, WCA $<90^\circ$, 水可渗透过膜[见图4(c)]。渗透后, 部分水分子被截留在SNP和PI纳米纤维的间隙中, 增强膜对油的排斥力, 表现出水下超疏油性(OCA $>90^\circ$)。此时浸入压力 >0 , 油组分在膜渗透水后无法通过膜[见图4(d)]。

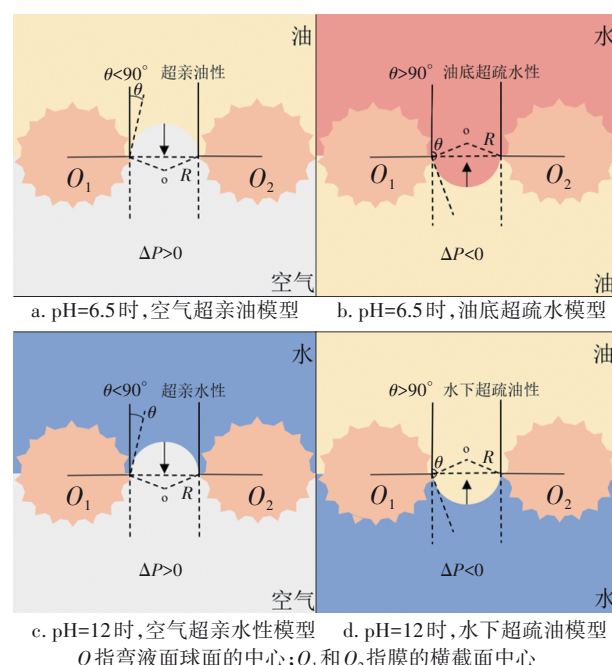


图4 SNP/DAC-TiO₂/PI纳米纤维膜上的液体润湿模型示意

Fig.4 Schematic diagram of liquid wetting model on SNP/DAC-TiO₂/PI nanofiber membrane

膜表面润湿性是实现重力驱动下膜过滤的关键。通过在膜表面引入CTS^[30]、Cc-PEI^[16]等有机材料以及ZnO^[15]和TiO₂^[32]等无机材料可以获得超亲水性, 从而增强重力作用下水组分的渗透性能。类似地, 膜表面引入F-PBZ/SNP^[34]疏水改性材料可以获得超亲油性, 从而增强重力驱动下油组分的渗透性能。同样, DAc^[37]材料的引入使得膜材料获得超两亲性, 从而实现重力驱动下的油水分离。

3 重力驱动油水分离膜的应用案例

为了进一步考察重力驱动油水分离膜对实际含油废水的处理能力,研究人员采用润滑油、石油、柴油、原油、汽油、食用油等实际油水/海水混合物或乳液进行油水分离测试,均取得了良好的油水分离效果。例如,Zhang 等^[26]将制备的超亲水 CSS 复合涂层尼龙膜固定在两玻璃烧杯之间,随后将 200 mL 油水混合物(1:1)倒入上层烧杯,在重力作用下测试油水分离效果。结果显示,柴油、石油、润滑油三种实际油水混合物的分离效率分别达到 99.6%、99.5% 和 99.1%,且随着油分黏度增加,分离效率降低,渗透通量可达 $31\,847\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar})$ ($1\text{ bar}=0.1\text{ MPa}$)。

然而,上述研究均为实验室规模下的实际油水分离测试,所采用的膜过滤面积较小,进液量较低。为了进一步评估实际应用潜力,研究人员将制备的膜材料集成到较大规模的油水分离罐中进行连续油水分离测试。例如,Zhu 等^[33]设计出一种油水分离罐,由含油废水箱和清水箱组成,所制备的超亲水二氧化硅纳米纤维膜固定在两箱中间。该油水分离罐成功实现不同形式含油废水的同步去除,如轻油可以从废水箱上方孔口排出,重油可以从下方孔口排出,而乳状液可以经过膜材料进行有效分离,分离后的水分排入清水箱。将 1 000 mL 的正己烷水包油添加到废水箱后,在重力作用下,向清水箱流动,经过 80 s 即可在清水箱收集到 200 mL 滤液,渗透通量高达 $7\,152\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,分离效率接近 100%。

上述应用案例表明,重力驱动油水分离膜能够有效处理实际含油废水,且具有大规模应用前景。

4 结语

重力驱动式油水分离膜具有低耗、高效和稳定的优良性能,在含油废水处理方面表现出巨大的潜力。目前,关于油水分离机理仍需探索,实际应用效果仍有待提高。

① 当固液界面处于过渡态或 Wenzel 态等黏滞状态时,分离膜易丧失超疏水性能。目前,液滴在 Cassie-Baxter 和 Wenzel 湿润状态的转变机理尚不明确,如何形成两者之间的过渡态仍需进一步探索。深入研究液滴在粗糙表面的润湿转变机理,可加强对固液界面湿润行为的了解,为设计出高稳定

性的重力驱动超疏水膜提供理论指导。

② 膜的表现形貌显著影响液滴湿润状态和油水分离效果,不同形貌的膜湿润转变过程不同。目前,尚缺乏可精准控制膜孔径分布、表面结构和粗糙度等性能的方法,这是重力驱动油水分离膜未来发展的重要突破点。

③ 部分分离膜经洗涤后,才可继续进行下一次油水分离。在洗涤过程中,易产生酸碱废水对环境造成二次污染。改进洗涤方式,减少二次污染物的排放,将有利于生态环境的可持续发展。

④ 大多数重力驱动油水分离膜在小试中表现出优异的分离能力,然而实际含油废水通常具有高黏度、高密度和高附着力的特点,容易导致膜的严重污染甚至失效。实际过滤过程通常较为复杂,需要进一步优化膜的结构,提高其分离性能与抗污染性能。

⑤ 膜表面润湿性的稳定程度决定了分离膜在工业应用中的潜力。对膜进行稳定固化处理,防止改性材料脱落,保持膜表面润湿性的长期稳定,是加快重力驱动油水分离膜快速发展的前提。

参考文献:

- [1] WU J D, DING Y J, WANG J Q, *et al.* Facile fabrication of nanofiber- and micro/nanosphere-coordinated PVDF membrane with ultrahigh permeability of viscous water-in-oil emulsions [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(16): 7014–7020.
- [2] KOU SHK BAGHI S, JAMSHIDIFARD S, ZABIHISAHEBI A, *et al.* Synthesis of ethyl cellulose/aluminosilicate zeolite nanofibrous membranes for oil-water separation and oil absorption [J]. *Cellulose*, 2019, 26(18): 9787–9801.
- [3] WANG W, LIN J, CHENG J, *et al.* Dual super-amphiphilic modified cellulose acetate nanofiber membranes with highly efficient oil/water separation and excellent antifouling properties [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 385: 121582.
- [4] AO C H, YUAN W, ZHAO J Q, *et al.* Superhydrophilic graphene oxide@electrospun cellulose nanofiber hybrid membrane for high-efficiency oil/water separation [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 175: 216–222.
- [5] WANG X, CHENG W L, WANG D, *et al.* Electrospun

- polyvinylidene fluoride-based fibrous nanocomposite membranes reinforced by cellulose nanocrystals for efficient separation of water-in-oil emulsions [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 575:71–79.
- [6] WANG J, HOU L A, YAN K K, *et al.* Polydopamine nanocluster decorated electrospun nanofibrous membrane for separation of oil/water emulsions [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 547:156–162.
- [7] CHEN L, WU F, LI Y L, *et al.* Robust and elastic superhydrophobic breathable fibrous membrane with in situ grown hierarchical structures [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 547:93–98.
- [8] ZHANG C L, LI P, CAO B. Electrospun microfibrillar membranes based on PIM-1/POSS with high oil wettability for separation of oil-water mixtures and cleanup of oil soluble contaminants [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(35):8772–8781.
- [9] ZHANG J Y, ZHANG F, WANG A Q, *et al.* Zwitterionic nanofibrous membranes with a superior antifouling property for gravity-driven crude oil-in-water emulsion separation [J]. *Langmuir*, 2019, 35(5):1682–1689.
- [10] YI Y, TU H, ZHOU X, *et al.* Acrylic acid-grafted pre-plasma nanofibers for efficient removal of oil pollution from aquatic environment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 371:165–174.
- [11] SHAHABADI S S M, BRANT J A. Bio-inspired superhydrophobic and superoleophilic nanofibrous membranes for non-aqueous solvent and oil separation from water [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 210:587–599.
- [12] LI M F, LI Y Q, CHANG K Q, *et al.* The poly(vinyl alcohol-co-ethylene) nanofiber/silica coated composite membranes for oil/water and oil-in-water emulsion separation [J]. *Composites Communications*, 2018, 7:69–73.
- [13] YOON H, NA S H, CHOI J Y, *et al.* Gravity-driven hybrid membrane for oleophobic-superhydrophilic oil-water separation and water purification by graphene [J]. *Langmuir*, 2014, 30(39):11761–11769.
- [14] DING L, WANG Y, ZHU P, *et al.* One-step plant-inspired reaction that transform membrane hydrophobicity into high hydrophilicity and underwater super oleophobicity for oil-in-water emulsion separation [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 479:423–429.
- [15] HUANG A, CHEN L H, KAN C C, *et al.* Fabrication of zinc oxide nanostructure coated membranes for efficient oil/water separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 566:249–257.
- [16] LIU N, ZHANG Q D, QU R X, *et al.* Nanocomposite deposited membrane for oil-in-water emulsion separation with in situ removal of anionic dyes and surfactants [J]. *Langmuir*, 2017, 33(30):7380–7388.
- [17] HUANG A, KAN C C, LO S C, *et al.* Nanoarchitected design of porous ZnO@copper membranes enabled by atomic-layer-deposition for oil/water separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 582:120–131.
- [18] LI J, KANG R M, TANG X H, *et al.* Superhydrophobic meshes that can repel hot water and strong corrosive liquids used for efficient gravity-driven oil/water separation [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(14):7638–7645.
- [19] KIM J H, COOK M, PARK S H, *et al.* A compact and scalable fabrication method for robust thin film composite membranes [J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(8):1887–1898.
- [20] LIU Y, SU Y, GUAN J, *et al.* Asymmetric aerogel membranes with ultrafast water permeation for the separation of oil-in-water emulsion [J]. *ACS Applied & Materials Interfaces*, 2018, 10(31):26546–26554.
- [21] CUI J Y, WANG Q Q, XIE A T, *et al.* Construction of superhydrophilic and underwater superoleophobic membranes via in situ oriented NiCo-LDH growth for gravity-driven oil/water emulsion separation [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 104:240–249.
- [22] YUE X J, ZHANG T, YANG D Y, *et al.* Oil removal from oily water by a low-cost and durable flexible membrane made of layered double hydroxide nanosheet on cellulose support [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 180:307–315.
- [23] CHAUDHARY J P, NATARAJ S K, GOGDA A, *et al.* Bio-based superhydrophilic foam membranes for sustainable oil-water separation [J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(10):4552–4558.
- [24] WANG K, HAN D S, YIMING W, *et al.* A windable and stretchable three-dimensional all-inorganic membrane for efficient oil/water separation [J]. *Science Reports*, 2017, 7(1):16081.
- [25] CHEN Y Y, XIE A T, CUI J J, *et al.* One-step facile fabrication of visible light driven antifouling carbon cloth

- fibers membrane for efficient oil-water separation [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 228: 115769.
- [26] ZHANG X Y, WANG C, LIU X, *et al.* A durable and high-flux composite coating nylon membrane for oil-water separation [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 193:702–708.
- [27] WANG Q Q, CUI J Y, LIU S W, *et al.* Facile preparation of halloysite nanotube-modified polyvinylidene fluoride composite membranes for highly efficient oil/water emulsion separation [J]. Journal of Materials Science, 2019, 54(11):8332–8345.
- [28] CHENG L, SHAIKH A R, FANG L F, *et al.* Fouling-resistant and self-cleaning aliphatic polyketone membrane for sustainable oil-water emulsion separation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(51):44880–44889.
- [29] 杜琼. 高性能聚醚醚酮基油水分离材料的制备及性能研究[D]. 吉林:吉林大学,2019.
- DU Qiong. Preparation and Characterization of Poly (Vinylidene Fluoride) Composite Porous Membranes [D]. Jilin: Jilin University, 2019 (in Chinese).
- [30] YU Y, LIU M, HUANG H, *et al.* Low cost fabrication of polypropylene fiber composite membrane with excellent mechanical, superhydrophilic, antifouling and antibacterial properties for effective oil-in-water emulsion separation [J]. Reactive and Functional Polymers, 2019, 142:15–24.
- [31] LI D K, GOU X L, WU D H, *et al.* A robust and stretchable superhydrophobic PDMS/PVDF@KNFs membrane for oil/water separation and flame retardancy [J]. Nanoscale, 2018, 10(14):6695–6703.
- [32] ZHANG Z M, GAN Z Q, BAO R Y, *et al.* Green and robust superhydrophilic electrospun stereocomplex polylactide membranes: multifunctional oil/water separation and self-cleaning [J]. Journal of Membrane Science, 2020, 593:117420.
- [33] ZHU Z G, LI Z Y, ZHONG L L, *et al.* Dual-biomimetic superwetting silica nanofibrous membrane for oily water purification [J]. Journal of Membrane Science, 2019, 572:73–81.
- [34] TANG X M, SI Y, GE J L, *et al.* In situ polymerized superhydrophobic and superoleophilic nanofibrous membranes for gravity driven oil-water separation [J]. Nanoscale, 2013, 5(23):11657–11664.
- [35] YUE X J, LI W Y, LI Z D, *et al.* Laminated superwetting aerogel/membrane composite with large pore sizes for efficient separation of surfactant-stabilized water-in-oil emulsions [J]. Chemical Engineering Science, 2020, 215:115450.
- [36] LIN J Y, LIN F, LIU R R, *et al.* Scalable fabrication of robust superhydrophobic membranes by one-step spray-coating for gravitational water-in-oil emulsion separation [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 231:115898.
- [37] MA W J, SAMAL S K, LIU Z C, *et al.* Dual pH- and ammonia-vapor-responsive electrospun nanofibrous membranes for oil-water separations [J]. Journal of Membrane Science, 2017, 537:128–139.

作者简介:余洋(1997–),男,河南信阳人,硕士研究生,研究方向为膜法水处理技术。

E-mail:yuyang2019@tju.edu.cn

收稿日期:2020-08-23

修回日期:2020-08-30

(编辑:丁彩娟)

贯彻执行《中华人民共和国水污染防治法》