

# 特殊浸润性油水分离膜的研究进展

于 鹏

(中国石油大庆石化公司)

**摘 要** 基于目前研究进展,讨论了油水膜分离的未来发展前景。文章重点介绍当前特殊浸润性膜技术的特殊浸润性膜的制备方法,以及超亲水超疏油膜、超亲油超疏水膜以及智能可控型油水分离膜等最新研究进展。特殊浸润性油水分离应综合考虑实际含油污水水质特征,开发应激性智能可控浸润性油水分离膜,促进其规模化生产及应用。为实际需求提供技术指导。

**关键词** 接触角; 超亲水; 特殊浸润性; 智能调控; 油水分离

DOI: 10. 3969/j. issn. 1005-3158. 2020. 05. 008

文章编号: 1005-3158(2020)05-0031-05

## 0 引 言

随着世界工业化的快速发展,石油化工、食品、纺织、金属加工等行业及国际上频繁发生的溢油事件均会排放大量的含油污水,严重危害了自然环境和人类生存,成为亟待解决的难题<sup>[1]</sup>。常规的物理和化学方法,例如吸附、砂滤、超临界技术、高级氧化等技术、化学混凝等工艺存在对含油污水处理效果较差、运行及维护成本高、存在二次污染等缺点。特殊浸润性膜分离技术包括超亲水且水下超疏油分离膜、超疏水且水下超亲油分离膜及智能转换分离膜,具有操作简单、分离效果好、处理速率快等优点,成为 21 世纪油水分离的新兴处理技术,受到了广泛关注<sup>[2]</sup>。本文将特殊浸润性膜分离材料的机理、制备工艺、性能及未来发展前景进行评述。

## 1 特殊浸润性

油水分离的本质主要为界面科学问题。大自然中的生物经过长期的进化,逐渐展现出一些特殊的界面特征。研究发现,荷叶表面具有纳米/微米二元粗糙结构和低表面能物质,因此具有超疏水性能,见图 1(a),(b)<sup>[3]</sup>。江雷课题组在 Nature 上报了水黾腿的超疏水行为,见图 1(c),(d),并指出表面自由能(表面张力)和微观结构是影响固体表面浸润性的两个决定性因素<sup>[4]</sup>。根据 Cassie-Baxter 模型(式 1,其中  $\theta$  和  $\theta_1$  为接触角(CA), $f$  为固-液实际接触面积比例),超疏水/水下超亲油材料表面与水的接触角大于  $150^\circ$ ,在水下与油的接触角小于  $10^\circ$ <sup>[5]</sup>。研究者通过仿生技术,构筑纳米/微米粗糙结构,并对化学组分进行调控,可制备出超疏水/水下超亲油膜,

使油相通过膜而水相被截留,实现油水分离,见图 1(e),(f)<sup>[6]</sup>。

$$\cos\theta = f\cos\theta_1 + (1-f) \quad (1)$$

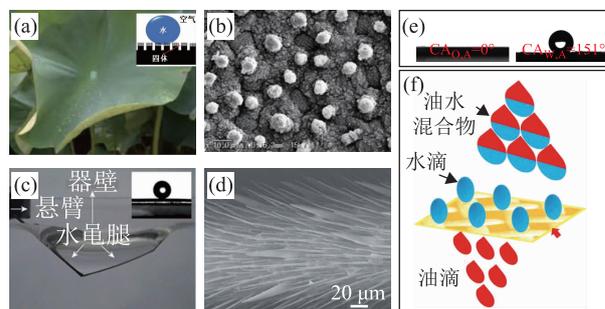


图 1 (a)超疏水荷叶的光学图像及接触角;(b)超疏水荷叶的扫描电子显微镜 SEM;(c)超疏水水黾腿的光学图像及接触角;(d)超疏水水黾腿的微观结构;(e)人工制备的 CeO<sub>2</sub> 膜在空气中对油的接触角(CA<sub>o,A</sub> = 0°)及对水的接触角(CA<sub>w,A</sub> = 154°);(f)油水分离过程

科学家研究发现鱼鳞在水下的自清洁性能归因于其表面的二元粗糙结构和超亲水性能见图 2(a),(b)<sup>[7]</sup>。超亲水/水下超疏油表面与水的接触角小于  $10^\circ$ ,在水下与油的接触角大于  $150^\circ$ <sup>[5]</sup>。2013 年,江雷课题组采用化学氧化法设计了氢氧化铜纳米线/铜网(Cu(OH)<sub>2</sub>/CM)分离膜,首次利用孔径筛分和表面超亲水/水下超疏油的特殊浸润性成功实现了乳化油的分离,开辟了“除水型”油水分离材料的先河,见图 2(c),(d),(e)<sup>[8]</sup>。

另外,针对复杂体系的油水混合物,研究者还设计了一系列润湿性可逆调控的特殊浸润性油水分离膜,实现“按需型”油水分离。

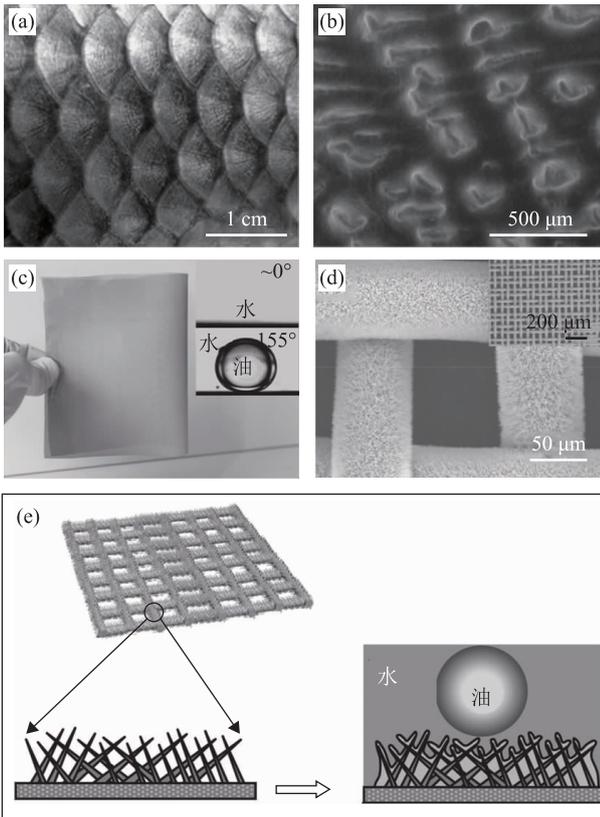


图2 (a)鱼鳞的光学图像;(b)鱼鳞的SEM图;  
(c)超亲水/水下超疏油的Cu(OH)<sub>2</sub>/CM(SSM);  
(d)Cu(OH)<sub>2</sub>/CM的SEM图;(e)润湿性示意

## 2 特殊浸润性膜的制备方法

### 1) 化学蚀刻法

深度反应离子刻蚀(DRIE)是一种制备各向异性表面结构的工艺,可通过适当处理的气体产生高纵横比的表面粗糙度。通过对聚二甲基硅氧烷(PDMS)基底进行DRIE处理,利用O<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>气体混合物进行后续表面改性,可形成透明的超疏水表面<sup>[9]</sup>。

DRIE中的物理蚀刻通常是高度各向异性的。Tserepi<sup>[10]</sup>等建议将有机基团与无机基团结合,作为各向异性的补充源。O<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>混合物是特别有效的聚合物蚀刻剂;当二者混合时,O<sub>2</sub>和CF<sub>4</sub>产生氟氧离子,它可以切断聚合物主链中的C—C键并去除分子。通过提高射频功率和降低压力,可以最大限度地实现DRIE过程各向异性。较低的功率会降低离子轰击表面的次数,从而降低蚀刻的均匀性。较高的功率会使离子以较大的能量轰击表面,这有助于补偿离子的减少,以保持足够的蚀刻速率。表面的均方根粗糙度为126 nm(C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>后处理的蚀刻时间为15 min)的蚀刻PDMS样品,沉积的水滴显示超疏水性和高透光率。

### 2) 自组合法

自组装的有机物分子纳米结构可以形成天然的微纳米结构层次,是超疏水结构制备的理想选择。研究者采用长烷基侧链的二苯并噻吩化合物,通过自组装技术制备了三维有机晶体结构的低聚芳烃衍生物<sup>[11]</sup>。偏振光学显微图像表明了该自组装结构是结晶态,扫描电子显微镜(SEM)图像显示花形超纳米结构的直径在5~20 μm,每种结构都由数百个棱形花瓣组成,宽度200 nm~700 nm不等,厚度约为50 nm。在溶剂蒸发后,将花形超纳米结构黏附到聚酰亚胺(PI)层上,并均匀地覆盖PI表面可形成柔性复合膜,结果见图3。

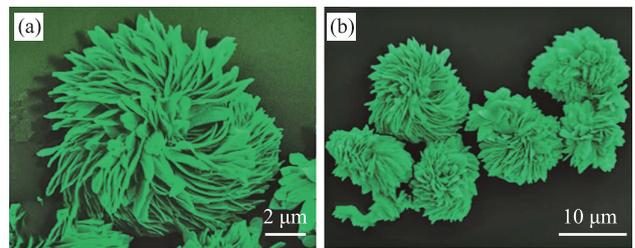


图3 花形超纳米结构

### 3) 静电纺丝法

电纺膜具有非常高的通量和非常低的工作压力等突出的特性。油水混合物在重力作用下可通过静电纺丝膜分离,无需外部驱动力,方便、节能。

静电纺丝是制备聚合物膜常用的方法。实验室中典型的电纺丝系统由正电极(包含内径约100 mm的薄喷嘴的注射器)、基板、高压电源和负电极组成,正电极到负电极的距离为10~25 cm。电纺纤维收集在基板上,通常使其与负电极接触。将聚合物溶液或熔体通过薄喷嘴,在高电压的作用下,聚合物溶液发生锥形变形,从变形的液滴产生的射流向对电极移动并变窄。在对电极上发生溶剂蒸发,从而层层沉积微米/纳米尺寸的纤维<sup>[12]</sup>。

## 3 特殊浸润性膜

### 3.1 超亲水/水下超疏油膜

超亲水/水下超疏油油水分离膜在空气中与水的接触角(WCA)小于10°,在水下与油的接触角(OCA)大于150°,可选择性地从油水混合物中分离出水,见图4<sup>[13]</sup>。超亲水/水下超疏油型膜材料可以保护膜表面免受油的污染,使其在使用寿命、油的回收和膜材料的循环使用方面具有更好的性能。

Cao等<sup>[14]</sup>使用各种不同的钢网基材、聚乙烯醇海

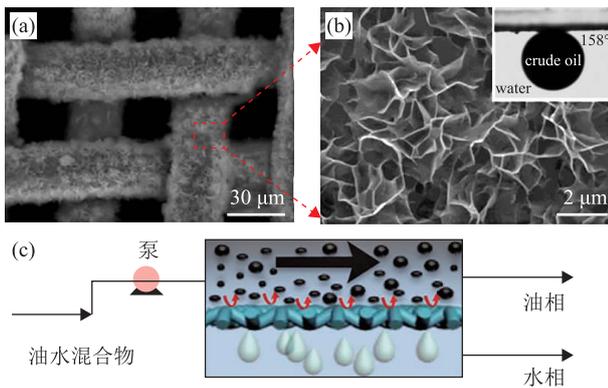


图4 (a)  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ 膜不同放大倍数的SEM图;  
(b)水下超疏油图;(c)油水混合物连续分离的过程

绵和混合纤维素酯微滤膜来制备超亲水膜,在这些不同孔径的基质上涂敷聚多巴胺和聚乙烯-聚胺共沉积膜,在一个单元操作中可分离不同的油水混合物,分离效率大于99.6%,并且具有很高的通量。

Yuan等<sup>[15]</sup>在铜网上电沉积自组装具有微米-纳米二元结构的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米片层结构,由于表面具有大量的羟基,该膜表现出优异的超亲水和水下超疏油特性、优异的自清洁和防污性能,对油水混合物的分离效率高达99.5%以上。

Zhang等<sup>[16]</sup>报道了一种由磷酸铜( $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ )纳米薄片组成的无机网状膜结构,表现出优异的超亲水和水下抗污污染和抗生物污染的性能,与油的接触角大于 $150^\circ$ ,在水下与油的附着力几乎为零,可有效分离柴油、轻质原油等与水的混合物,分离后滤液中的含油量低于 $2\text{ mg/L}$ 。同时该膜还具有较高的化学和热稳定性、优异的耐盐性,制备工艺也易于规模化,在处理含油废水方面具有很大的应用潜力。

Song等<sup>[17]</sup>提出了一种新型的无酸、碱、有机溶剂条件下,通过浸渍多孔的铜网实现在空气中超亲水,在水下超疏油性能,该网膜可以将热水、盐和碱性等条件下的油水混合物分离至少30个循环。在海水中浸泡120 h后,该网膜仍具有水下超疏油性能。

Li等<sup>[18]</sup>将两性含氟表面活性剂、 $\text{TiO}_2$ 、乙醇的混合溶液喷涂或浸涂于不锈钢网或棉纤维上,构筑了类钢筋混凝土结构,得到超亲水/水下超疏油表面(图5)。表面活性剂起到该材料在长时间磨损后仍能保持高效的油水分离效率,为膜的实用化迈出了重要的一步。

制备超亲水/水下超疏油膜的方法简单、稳定、易于清洗。因此,超亲水/水下超疏油膜受到了广泛的关注。然而,这种薄膜的成本很高,不能大规模生

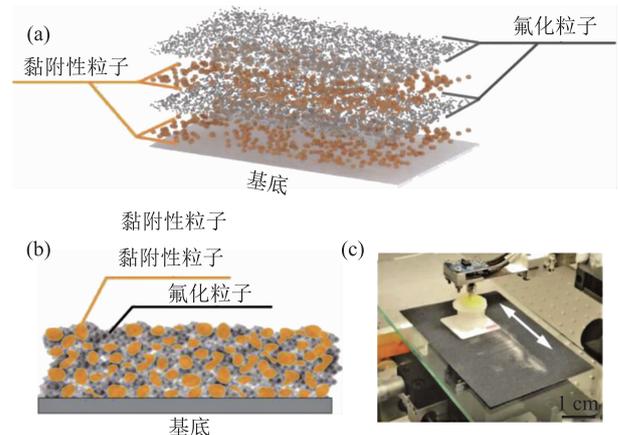


图5 (a)膜的制备方法;(b)膜的微观结构;  
(c)摩擦性能测试

产<sup>[19]</sup>。未来超亲水超薄油膜的主要研究目标是采用低成本的材料和简单的制备方法,以满足实际含油废水的处理要求。

### 3.2 超疏水/水下超亲油膜

超疏水/水下超亲油膜的WCA大于 $150^\circ$ ,OCA小于 $10^\circ$ ,可以使油通过膜而将水拦截在膜的表面。这种特殊的油水分离膜由于其良好的选择性和高效性,在溢油吸收方面具有独特的优势。

Zhou等<sup>[20]</sup>采用一种新颖、简便的喷涂方法制备了超疏水棉织膜,这种膜使植酸金属络合物聚集在织物表面,形成粗糙的层次结构,然后对其进行聚二甲基硅氧烷(PDMS)改性。该基底材料不仅限于棉织品,还可以用滤纸、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)织物和海绵的基底材料替换。所制备的分离膜具有优异的抗紫外辐照、耐高温、耐有机溶剂浸泡性能,抗机械磨损性能好,分离效率高达99.5%。

Wang等<sup>[21]</sup>采用非溶剂诱导相分离方法制备了多孔的还原的氧化石墨烯/聚碳酸酯复合膜,具有微米-纳米二元结构、较大的比表面积( $137.19\text{ m}^2/\text{g}$ )、较高的孔隙率(91.3%)。所得到的超疏水/水下超亲油性能使得该膜具有优异的选择性分离油的能力,同时在腐蚀环境酸性及碱性条件下也能够保持较高的稳定性。这种材料有望得到广泛的应用。

Wu等<sup>[22]</sup>通过原子转移自由基聚合方法制备了超疏水/水下超疏油的滤纸,疏水角为 $157^\circ$ ,该滤纸在较宽的pH范围(1~12)内均表现较高的分离效率。

Matin等<sup>[23]</sup>将分散的氧化钇( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ )简单喷涂在不锈钢网上,煅烧 $200^\circ\text{C}$ 后得到了尖锐的刺状结构,该不锈钢网膜表现出优异的超疏水和水下超亲油

性能,对多种油水混合物的分离效率接近 100%。

目前,科研人员在超疏水/水下超亲油膜的使用寿命和分离效率等方面取得了非常大的突破,但膜在腐蚀条件下的稳定性、机械性能和抗污能力等方面的性能还有待进一步提高。

### 3.3 可控型油水分离膜

可控型油水分离膜受到一些响应因素的影响,如 pH 值、磁性和电场条件等,可进行润湿性的智能改变。

Li 等<sup>[24]</sup>采用低成本的聚合物材料(聚甲基丙烯酸甲酯-聚乙烯基吡啶),通过静电纺丝法在不锈钢网上制备了 pH 智能响应的纤维膜。该方法操作简单,可广泛应用,能够实现膜润湿性的可控可逆转换,有利于不同环境条件下油水混合物的分离。

Zhu 等<sup>[25]</sup>制备了 pH 响应的聚乙烯胺接枝丙烯酸接枝聚偏氟乙烯共聚物膜。由于膜表面具有大量胺基,可通过调节 pH 改变膜的润湿性能。在  $\text{pH} < 8$  时,该膜的 WCA 小于  $10^\circ$ ,对各类油表现较强的排斥作用,OCA 大于  $150^\circ$ 。

Du 等<sup>[26]</sup>设计了聚甲基噻吩/碳膜,通过  $\text{ClO}_4^-$  的掺杂和脱掺杂可实现润湿性的调控,调节时间不到 30 s,循环使用性能优异。在重力作用下,该膜即可分离油水混合物,分离效率高达 99.5%。本方法的优点包括步骤简单、原料便宜、转化速度快、可重复使用。

为了降低膜的制备成本,Fan 等<sup>[27]</sup>以 NaOH,尿素和  $\text{ZnCl}_2$  为前驱体,在溶胀和溶解作用下 ZnO 可以牢固的附着在纤维素表面。通过滴加月桂酸的乙醇溶液和 NaOH 的乙醇/水溶液,可以在 2 min 内实现超亲水和超疏水的转换。该膜对水包油乳液和油包水乳液的分离效率分别高达 98% 和 96.5%,油的通量为  $2\ 900 \sim 3\ 200\ \text{L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ ,水的通量为  $3\ 100 \sim 3\ 400\ \text{L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ ,循环使用 20 次仍具有较高的稳定性。

Qu 等<sup>[28]</sup>制备了光响应的氨基偶氮苯@Ag 修饰的网膜,通过氨基偶氮苯的顺式-反式异构化,该网膜在可见光下对水的接触角为  $150^\circ$ ,在 365 nm 的紫外光照下对水的接触角约为  $10^\circ$ ,通过光响应的改变可以实现不同类型油水混合物的分离。

## 4 结 论

综上所述,特殊浸润性油水分离膜润湿性机理、制备工艺、性能评价与机理分析等领域均取得了长足

的发展。但是目前研究仅限于实验室阶段,未充分考虑应用于含油污水中可能存在的膜污染及腐蚀问题,且大多数特殊浸润性膜材料只能分离简单的油水混合物而无法分离乳液。因此,需要综合考虑实际含油污水水质特征,开发应激性智能可控浸润性油水分离膜,促进其规模化生产及应用。

### 参 考 文 献

- [1] 彭继华,郭贵宝.四甲基氢氧化铵改性聚偏氟乙烯一步接枝聚苯乙烯磺酸油水分离膜的制备及性能[J].应用化学,2019,36(8):909-916.
- [2] 张建会,周晋雅,林海波,等.具有水下超疏油性能的 MXene 高效油水分离膜[J].高等学校化学学报,2019,40(4):624-631.
- [3] YAMAMOTO M, NISHIKAWA N, MAYAMA H, et al. Theoretical explanation of the lotus effect: Superhydrophobic property changes by removal of nanostructures from the surface of a lotus leaf [J]. Langmuir, 2015, 31(3):7355-7363.
- [4] GAO X, JIANG L. Water-repellent legs of water striders [J]. Nature, 2004, 432-436.
- [5] 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, 593-720.
- [6] BAIG U, MATIN A, GONDAL M A, et al. Facile fabrication of superhydrophobic, superoleophilic photocatalytic membrane for efficient oil-water separation and removal of hazardous organic pollutants [J]. Journal of cleaner production, 2019, 208:904-915.
- [7] M. LIU, S WANG, Z WEI, et al. Bioinspired design of a superoleophobic and low adhesive water/solid interface [J]. Advanced materials, 2009, (21):665-669.
- [8] ZHANG F, ZHANG W B, SHI Z, et al. Nanowire-haired inorganic membranes with superhydrophilicity and underwater ultralow adhesive superoleophobicity for high-efficiency oil/water separation. Advanced materials, 2013, 25(30):92-98.
- [9] LIU M, WANG S, WEI Z, et al. Bioinspired design of a superoleophobic and low adhesive water/solid interface [J]. Advanced materials, 2009, 21(6):665-669.
- [10] TSEREPI A D, VLACHOPOULOU M E, GOGOLIDES E. Nanotexturing of poly (dimethylsiloxane) in plasmas for creating robust super-hydrophobic surfaces [J]. Nanotechnology, 2006, 17(15):3977.
- [11] WANG L, ZHOU Y, YAN J, et al. Organic supernano-

- structures self-assembled via solution process for explosive detection[J]. *Langmuir*, 2009, 25(3):1306-1310.
- [12] 鲍世轩, 华乐, 文轩, 等. 苯乙烯-马来酸酐共聚物静电纺丝膜的制备与油水分离性能[J]. *武汉工程大学学报*, 2019, 41(3):258-261.
- [13] ZHANG S, JIANG G, GAO S, et al. Cupric phosphate nanosheets-wrapped inorganic membranes with superhydrophilic and outstanding anticrude oil-fouling property for oil/water separation[J]. *ACS nano*, 2018, 12(1):795-803.
- [14] CAO Y, LIU N, ZHANG W, et al. One-step coating toward multifunctional applications: Oil/water mixtures and emulsions separation and contaminants adsorption[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2016, 8(5):3333-3339.
- [15] YUAN R, LIU J, LI Z, et al. Ultrahigh-flux ( $>190,000 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ) separation of oil and water by a robust and durable  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  nanoneedles mesh with inverse wettability[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2019, 555:569-582.
- [16] ZHANG S, JIANG G, GAO S, et al. Cupric phosphate nanosheets-wrapped inorganic membranes with superhydrophilic and outstanding anticrude oil-fouling property for oil/water separation[J]. *ACS nano*, 2018, 12(1):795-803.
- [17] SONG J, LI S, ZHAO C, et al. A superhydrophilic cement-coated mesh: an acid, alkali, and organic reagent-free material for oil/water separation[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(4):1920-1929.
- [18] LI F, WANG Z, HUANG S, et al. Flexible, durable, and unconditioned superoleophobic/superhydrophilic surfaces for controllable transport and oil-water separation[J]. *Advanced functional materials*, 2018, 28(20):67.
- [19] YUE X, LI Z, ZHANG T, et al. Design and fabrication of superwetting ber-based membranes for oil/water separation applications[J]. *Chemical engineering journal*, 2019, 364:292-309.
- [20] ZHOU C, CHEN Z, YANG H, et al. Nature-inspired strategy toward superhydrophobic fabrics for versatile oil/water separation[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2017, 9(1):9184-9194.
- [21] WANG Y, WANG B, WANG J, et al. Superhydrophobic and superoleophilic porous reduced graphene oxide/polycarbonate monoliths for high-efficiency oil/water separation[J]. *Journal of hazardous materials*, 2018, 344(15):849-856.
- [22] WU H, WU L, LU S, et al. Robust superhydrophobic and superoleophilic filter paper via atom transfer radical polymerization for oil/water separation[J]. *Carbohydrate polymers*, 2018, 181(1):419-425.
- [23] MATIN A, BAIG U, GONDAL M A, et al. Facile fabrication of superhydrophobic/superoleophilic microporous membranes by spray-coating ytterbium oxide particles for efficient oil-water separation[J]. *Journal of membrane science*, 2018, 548(15):390-397.
- [24] LI J, ZHOU Y, LUO Z. Smart fiber membrane for pH-induced oil/water separation[J]. *ACS Applied Materials & interfaces*, 2015, 7(35):19643-19650.
- [25] ZHU Y, XIE W, LI J, et al. pH-Induced non-fouling membrane for effective separation of oil-in-water emulsion[J]. *Journal of membrane science*, 2015, 477(11):131-138.
- [26] DU L, QUAN X, FAN X, et al. Electro-responsive carbon membranes with reversible superhydrophobicity/superhydrophilicity switch for efficient oil/water separation[J]. *Separation and purification technology*, 2019, 210(8):891-899.
- [27] FAN T, QIAN Q, HOU Z, et al. Preparation of smart and reversible wettability cellulose fabrics for oil/water separation using a facile and economical method[J]. *Carbohydrate polymers*, 2018, 200(15):63-71.
- [28] QU R, LIU Y, ZHANG W, et al. Aminoazobenzene@Ag modified meshes with large extent photo-response: towards reversible oil/water removal from oil/water mixtures[J]. *Chemical science*, 2019, 10:4089-4096.

(收稿日期 2020-04-08)

(编辑 李娟)