

无机陶瓷膜在油水分离中的研究进展

石菁煊 刘菁伟 陈琪 熊赛赛 李胜欣
福州大学至诚学院环境资源工程系 福建福州 350001

摘要: 陶瓷膜以其机械强度高、耐有机溶剂性好、良好的化学稳定性、耐污性强、寿命长、良好的除污能力等诸多优点,在油水分离领域受到了众多科研者的广泛关注。根据近年来陶瓷膜在油水分离方面的研究现状,介绍 SiO₂、TiO₂、AlO₂、ZrO₂ 及其他等材料的陶瓷膜近年来的发展,以及陶瓷膜的清洗、污染问题,并介绍新型组合工艺如何用来解决膜污染问题。

关键词: 陶瓷膜; 含油废水; 膜改性; 膜污染

Research progress of inorganic ceramic membranes in oil-water separation

Jingxuan Shi, Jingwei Liu, Qi Chen, Saisai Xiong, Shengxin Li

Department of Environmental Resources Engineering, Zhicheng College, Fuzhou University, Fuzhou, Fujian, 350001

Abstract: In the field of oil-water separation, ceramic membranes have attracted extensive attention from researchers due to their high mechanical strength, good resistance to organic solvents, excellent chemical stability, strong fouling resistance, long lifespan, and good pollutant removal ability. Based on the recent research progress of ceramic membranes in oil-water separation, this paper introduces the development of ceramic membranes made of materials such as SiO₂, TiO₂, AlO₂, ZrO₂, and others, as well as the cleaning and pollution issues of ceramic membranes. Furthermore, new combined processes are introduced to address membrane fouling problems.

Keywords: ceramic membrane, oily wastewater, membrane modification, membrane pollution

一、含油废水的危害及处理方法

含油废水的来源广泛、成分复杂多样。石油化工、机械制造、食品加工企业中,所有和油类物质接触过的水,都会含有一定量的油。含油废水进入环境后会对土壤、植物、水体等产生严重的污染,属于极难处理的工业废水。含油废水进入水体在水体表面形成隔离膜,阻碍空气中的氧气进入水体,同时减少了水体对光的吸收,抑制了水体植物的光合作用,导致大量水体内的动植物缺氧死亡,与此同时人体通过摄食水生动植物将有毒有害物质吸入人体,影响人体健康^[1,2]。近年来国家重视含油废水的危害及其处理方法,油水分离技术成为了近期的研究热点之一。含油废水的传统处理方法主要有浮选法、絮凝吸附法、电凝聚法、生物降解法,但传统处理方法有很多局限性,包括能源消耗大、机械设备复杂且昂贵、易产生二次污染物等,因此新型膜技术引起了更多科研者的关注。

二、膜技术的研究与发展

膜分离技术与传统处理方法相比,该方法具有分离效率高、成本低、不发生相变、不需要添加化学物质、分离装置简单等优点。相较于陶瓷膜,有机聚合物膜已经在科学研究和实际工程中得到了普遍的应用。

2.1 有机聚合膜在油水分离中的应用

Hu 等^[3]使用一步喷涂法制作了氟化乙烯丙烯 (FEP) / 聚偏氟乙烯 (PVDF) / 超细聚氨酯 (UPU) / 疏水纳米硅 (H-SiO₂) 装饰的泡沫镍涂层,改性后静态水接触角达到了 157°,且具有一定的稳定性,在连续七天的油水实验后接触角仍高于 130°。Yan 等^[4]采用相转化法制备纳米 Al₂O₃ 的 PVDF 复合材料管状超滤膜,该膜在对大庆油田的含油废水进行实际处理时化学需氧量 (COD) 和总有机碳 (TOC) 的保留率分别超过 90% 和 98%,且该改性膜的通量回收率达到了 100%。Chakrabarty 等^[5]通过使用聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 和聚乙二醇 (PEG) 等添加剂对聚砜 (PSf) 膜进行了改性提高孔隙率和亲水性,几乎所有的膜截油率都超过了 90%。但有机膜也具有一定的局限性,如使用寿命短、不易清洗、稳定性差。

三、陶瓷膜在油水分离中的研究进展

相比有机聚合物膜,陶瓷膜分离技术处理含油废水具有材料的机械强度高、耐有机溶剂性好、良好的化学稳定性、耐污性强、寿命长、良好的除污能力等诸多优点,在油水乳状液分离中的发展和应用逐渐成为了新的研究热点。目前陶瓷膜主要由 SiO₂、TiO₂、AlO₂、ZrO₂ 及其他等材料制成。

3.1 氧化锆陶瓷膜

氧化锆 (ZrO₂) 膜的相较于 SiO₂、TiO₂、AlO₂ 突出特点是其高耐化学性、纯水透气性好、油滴几乎不粘附在膜表面、

分离过滤膜通量高。早在二十世纪 70 年代就出现了商用氧化锆膜,由一层非烧结 ZrO_2 制成^[6]。Yang 等^[7]通过颗粒烧结法制备了 $ZrO_2/\alpha-Al_2O_3$ 复合膜,对膜孔径为 0.2 μm 的复合膜与 $\alpha-Al_2O_3$ 原膜进行纯水通量对比,得出复合膜的纯水通量是原膜的 4.2 倍,且去油率达到了 99%。但通过颗粒烧结法制作的 $ZrO_2/\alpha-Al_2O_3$ 复合膜在制备过程中易因处理不当出现裂纹,主要是由于 ZrO_2 的膨胀系数以及脱水和颗粒烧结引起的内应力,特别是冷却时的拉伸应力,比同材料膜更大,更集中,易导致烧制过程中出现破裂的情况。潘艳秋等^[8]使用浸渍法以多孔管式陶瓷膜为基膜,以高岭土、 ZrO_2 为涂膜材料制备了双层复合膜,改性后的高岭土- ZrO_2 双层动态膜相较于陶瓷原膜渗透通量得到了提高,截油率和 COD 的去除率分别达到 99.7%和 99.5%。 ZrO_2 由于其成本太高更多的是作为涂层材料,与其它陶瓷膜形成复合陶瓷膜,但 ZrO_2 突出的性能使其在油水分离方面仍有很大的潜力。

3.2 氧化钛陶瓷膜

氧化钛 (TiO_2) 陶瓷膜由其亲水性,化学稳定性,光催化等优点在陶瓷膜油水分离方面被广泛的应用。Marzouk 等^[9]使用浸涂法以 TiO_2 为陶瓷基膜将纳米 SiO_2 颗粒沉积在陶瓷膜表面,制备了 TiO_2/SiO_2 涂层陶瓷膜。改性后的陶瓷膜以 1.0% SiO_2 涂层浓度的亲水效果最为明显,相较于 TiO_2 陶瓷原膜接触角由 74.7° 降低为几乎 0° ,这也表明 SiO_2 陶瓷原膜本身具有亲水性。0.5%涂层的改性陶瓷膜 TOC 去除率可达 91%。ESHAM 等^[10]人将钛白粉 (TiO_2) 通过溶胶-凝胶法合成的纳米复合材料沉积在水解膨润土膜的活性层上,结果表明表面接枝 60min 改性陶瓷膜表现出出色的性能,纯水通量提升了 67%,并具有 98.5%的脱油性能。张运鹤^[11]采用液相沉积法制备出 TiO_2 负载 Al_2O_3 光催化剂 (TA) 制备 TiO_2 光催化复合材料,深度处理后出水 COD 达到了天津市污水排放一级标准,并进行了稳定性测试在第五次和第 10 次 COD 去除率分别下降了 4.7%和 17.9%。此外 TiO_2 陶瓷膜的耐酸、碱侵蚀的性能也可解决油水分离中的膜污染问题,对于可溶于酸、碱或通过酸、碱去除的污染物,可以直接用酸碱来清洗,且对陶瓷膜质量没有影响。

3.3 氧化铝陶瓷膜

氧化铝 (Al_2O_3) 是用于多种陶瓷膜改性技术应用的最重要改性材料之一。这种材料及其衍生物所制成的氧化铝陶瓷膜^[12]具有热稳定性和耐化学药品性,使用寿命长且相较于其他复合型陶瓷膜而言有原材料成本更低的优点。2015 年陈先

福^[13]等人使用醋酸代替硝酸作为胶化剂用溶胶-凝胶法对 γ 氧化铝膜进行了高通量改性,纳滤膜表现出较高的纯水通量 ($>20 L/(m^2/h/bar)$),比文献报道的 γ -氧化铝纳滤膜高 75 倍,曲折度的变化贡献率为 6%。2020 年 Sofiatun Anisah^[14]等人对氧化铝膜进行了表面分离性能的改性,以含勃姆石纳米纤维的氧化铝溶胶涂覆在多孔载体上,与其他陶瓷膜相比改性后的膜表现出中等的纯水渗透系数 (L_p) 以及相对较大的截留分子量。而后续在氧化铝陶瓷膜的长期使用中所产生的结垢问题会对膜表面的稳定性和完整性造成影响,从而导致膜通量下降和分离效率降低,2021 年 Yusuf Olabode Raji^[15]等人为改善膜的结垢问题用溶胶-凝胶工艺对膜进行了表面疏水改性,以全氟辛酸钠 ($NaPFO$)、聚二烯丙基二甲基氯化铵 ($PDADMAC$) 和 Al_2O_3 纳米颗粒所合成的聚合物纳米复合材料通过浸涂技术对斯塔克膜 (基膜) 进行表面涂层,改性后的氧化铝陶瓷膜获得了超亲水性和超疏油性。油接触角为 155° ,初始水接触角为 25° ,纯水通量和油通量分别为 $3.0L/m^2 \cdot h$ 和 $63.0L/m^2 \cdot h$,脱油率可达 98%。但由于制备氧化铝陶瓷膜时所需的能源成本高,且后续膜清理过程中对污水处理造成的负面影响还有待解决,导致暂时无法完全应用于实际污水处理的工程中。

3.4 氧化硅陶瓷膜

二氧化硅 (SiO_2) 不仅具有耐高温、抗侵蚀能力强、易清洗等无机膜的一般优点,还具有选择性好、膜孔径可控变化幅度大,低热导率、低热膨胀系数和比重较低等特点。它不仅在大分子物质的分离和纯化方面具有广阔的应用前景,而且在吸附和催化领域比其他膜更有优越性^[16,17]。但是单一的二氧化硅膜会由于收缩的问题会导致膜出现表面破损的现象,并且膜孔易堵塞,形成的膜难以将高选择性和高通量同时兼顾,稳定性差。针对这个问题,目前研究最多,也较成熟的方法是溶胶-凝胶法。2010 年,李莎^[18]从粉煤灰中提取了无定形的 SiO_2 ,采用凝胶注模法和蛋清辅助发泡法将其作为原料,制备了多孔 SiO_2 材料,结果表明:多孔 SiO_2 材料的气孔率高达 75%以上。2017 年,杨勇法^[19]以浓度为 16.9wt%的 S10 硅溶胶镀膜在 $600^\circ C$ 下烧制,得到了厚度约为 1 μm 结构均匀的 SiO_2 纳滤陶瓷膜。结果表明该膜过滤精度高、截留效果好、过滤阻力小。2022 年,徐立刚等人^[20]以无氟烷基硅烷为载体,采用溶胶-凝胶和浸渍包覆法,成功地在多孔 $\alpha-Al_2O_3$ 陶瓷膜上负载了甲基改性二氧化硅层 (MSL),将其用于从水溶液中分离 MTBE (甲基叔丁基醚) 时,MSL 负载

的 α - Al_2O_3 陶瓷膜的 MTBE (水分离系数) 为 27.1, 总通量为 $0.448\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 水分离性能显著提高。根据目前的研究现状, 以廉价的水玻璃为先驱体制备氧化硅膜的研究较少^[16]。因此除了降低原料的成本外, 针对水玻璃的实验研究, 工艺制备也需要加强, 以便其将来能够得到更广泛的应用。

3.5 其他材料陶瓷膜在油水分离的研究进展

陶瓷膜的制备成本影响了其在油水分离的推广使用, 因此一些科研工作者将目光放在新型材料研究和废物利用方面, 通过工业生产的废弃物来制造陶瓷膜, 既解决了废物处理的问题也解决了成本问题。YUAN 等^[21]以莫来石纤维基多孔陶瓷为基体以多巴胺 (DA) 为粘剂, 将高表面能的聚乙烯多胺 (PEPA) 接枝到基体材料的表面和孔隙上, 原位形成多层结构的 PDA 涂层。莫来石陶瓷改性前的水接触角为 134° 。改性后水接触角小于 5° , 由疏水变为超亲水。改性后的陶瓷膜的水通量高于 $3300 (\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$, 且疏油性也得到了显著的提升, 由原来在空气中与油的接触角几乎为 0° , 变为水下与油的接触角大于 150° 。对油水的分离效果达到了 96% 左右。莫来石以其处理油水的出色性能被认为是制备超润湿膜的新型取代基质材料。赵志育等^[22]使用工业产生的含铜污泥与氧化铁 (Fe_2O_3) 混合, 采用干/湿纺丝技术结合高温热转化法制备, 得到尖晶石 CuFe_2O_4 中空纤维膜, 经过 0.5h 的 0.02MPa 预压之后 CuFe_2O_4 尖晶石膜的纯水通量可以维持在 $3200\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$, 同时截油率达到了 99.69%。尖晶石的材料来源广泛, 我国每年会有大量的含铜污泥产生, 可以作为尖晶石陶瓷膜的原料, 且降低了成本, 这使得尖晶石陶瓷膜在油水分离方面具有巨大的潜力。

四、陶瓷膜污染问题

陶瓷膜分离技术具有良好的化学稳定性、热稳定性、机械强度高等优点, 但在各种工业领域处理含油废水方面的应用仍受到膜污染问题的限制。由于陶瓷膜与原料的物理化学性质以及净水过程中水力条件的作用, 这使陶瓷膜受到污染, 导致其渗透通量和截油率严重下降, 降低了陶瓷膜在油水分离中的性能。

4.1 陶瓷膜污染控制方法

陶瓷膜污染控制方法包括物料预处理工艺, 优化操作水力条件以及陶瓷膜改性技术等^[23]。但传统的预处理工艺成本较高, 优化操作水力条件难以把控, 而陶瓷膜改性技术并不完善, 因此多种组合工艺成为了研究热点。

4.2 陶瓷膜污染未来研究方向

尽管陶瓷膜在水处理过程中有稳定性好、通量大的特点。但单独使用陶瓷膜进行过滤时, 对一些污染物的处理效果不佳。因此, 现在更侧重于多种工艺组合来提高陶瓷膜净化效率和处理效果。

光催化是一项更加环保、可持续发展的新型水处理技术。目前单独的光催化处理工艺存在可见光利用率低等缺点, 陶瓷膜可以将光催化使用的复合剂连带滤渣一起截留。

臭氧氧化--陶瓷膜组合工艺是一种有效处理富含有机高分子污染物水源的工艺, 但是与此同时, 由于处理不断地需要臭氧提供, 大大增加了净水过程中的成本。陶瓷膜的运用恰恰能缓解这一缺陷, 还可以减少副产物的产生。

电辅助过滤技术因其易供电、环境兼容性好和成本效益等优点, 已经逐渐成为一种很有前途的防止膜污染技术, 其中防污效果可通过电化学反应或电泳作用来实现, Fan 等^[24]采用陶瓷膜过滤与电化学相结合的方法来提高碳纳米管/氧化铝膜的过滤性能, 制备的 CNTs/ Al_2O_3 膜是将相互连接的 CNTs 包覆在 Al_2O_3 基体上得到的, 具有良好的孔径可调性、机械稳定性和导电性, 对于与膜孔径相当的目标物, 在 +1.5 V 电压下的去除率和通量分别是无电化学辅助时的 1.1 倍和 1.5 倍; Li 等^[25]将多巴胺和碳纳米管 (CNTs) 包覆在 α - Al_2O_3 膜载体表面形成导电碳纳米管涂层, 所制备的平板导电陶瓷膜具有良好的导电性和稳定性, 对含无机物 (高岭土溶液) 或有机污染物 (油乳状液) 的合成废水具有良好的过滤效果, 膜污染率降低了约 50%。因此, 电化学结合陶瓷膜分离技术已经逐步成为缓解膜污染的一种可实用性创新技术。

五、结论与展望

本文主要综述了陶瓷膜在油水分离方面, 多种陶瓷膜材料与其改性的方法、改性材料的研究现状。陶瓷膜在油水分离中仍有着巨大的潜力, 其油水分离的优异效果, 以及多样化的改性材料, 使得陶瓷膜在未来充满了更多的可能。但陶瓷膜在油水分离方面仍面对着许多挑战。

一、解决陶瓷膜的成本问题, 推进其在工业中的应用, 研究更多的工业生产的废弃物制备新型陶瓷膜, 降低成本的同时落实国家“碳中和”, “碳平衡”的低碳理念。

二、陶瓷膜污染是未来需要解决的重要问题之一, 利用新型材料将陶瓷膜改性, 能从根本上解决陶瓷膜在物理化学性质上的不足以及通量衰减的问题。

三、开发并优化工艺组合方案, 光催化、臭氧氧化、电化学等与陶瓷膜组合工艺都有较为明显的优缺点, 但同时也

给我们的研究提供了方向。

参考文献:

- [1]徐昆鹏.含油废水处理方法的研究现状及展望[J].化工管理,2021(24):21-22.DOI:10.19900/j.cnki.ISSN1008-4800.2021.24.011.
- [2]解宏端,刑文东,杨雨桐,王玲.含油废水处理技术现状及发展趋势[J].科技资讯,2015,13(18):137-139.DOI:10.16661/j.cnki.1672-3791.2015.18.076.
- [3]Hu Y , Zhu Y , Wang H , et al. Facile preparation of superhydrophobic metal foam for durable and high efficient continuous oil-water separation[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 322:157-166.
- [4]Yan L, Hong S, Li M L, et al. Application of the Al₂O₃-PVDF nano composite tubular ultrafiltration (UF) membrane for oily wastewater treatment and its antifouling research [J]. Separation and Purification Technology, 2009, 66(2) : 347—352.
- [5]Chakrabarty B, Ghoshal A K, Purkait M K. Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 325(1) : 427—437.
- [6]R.R. Bhave, Inorganic membranes synthesis, characteristics and applications, Van Nostrand Reinhold, New York, 1991.
- [7]YANG C, ZHANG G S, XU N P, et al. Preparation and application in oil-water separation of ZrO₂/α-Al₂O₃ MF membrane [J]. Journal of Membrane Science, 1998, 142 (2): 235-243.
- [8]潘艳秋, 王文娟, 王婷婷, 等. 基于油水分离的陶瓷膜基双层复合动态膜的制备和应用 [J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版) , 2015, 48(3) : 269—274.
- [9]MARZOUK S S, NADDEO V, BANAT F, et al. Preparation of TiO₂ / SiO₂ ceramic membranes via dip coating for the treatment of produced water [J]. Chemosphere, 2021, 273: 129684.
- [10]ESHAM M I M, AHMAD A L, OTHMAN M H D. Fabrication, optimization, and performance of a tio₂ coated bentonite membrane for produced water treatment: effect of grafting Time [J].Membranes,2021,11(10).
- [11]张运鸽. 用于含油废水净化的 TiO₂ 光催化复合材料的研究[D].天津大学,2015.
- [12]王艳, 马百文, 乌布利希特·马蒂亚斯, 董英超, 赵旭.氧化铝陶瓷膜在水净化中的研究进展与展望[J].水研究, 2022, 226.
- [13]Xianfu Chen,Wei Zhang,Yuqing Lin,Yuanyuan Cai, Minghui Qiu,Yiqun Fan. Preparation of high-flux γ-alumina nanofiltration membranes by using a modified sol-gel method[J]. Microporous and Mesoporous Materials,2015,214.
- [14]Sofiatun Anisah,Masakoto Kanezashi,Hiroki Nagasawa,Toshinori Tsuru. Al₂O₃ nanofiltration membranes fabricated from nanofiber sols: Preparation, characterization, and performance[J]. Journal of Membrane Science,2020,611(prepublish).
- [15]Raji Yusuf Olabode,Othman Mohd Hafiz Dzarfan,Sapiaa Md Nordin Nik Abdul Hadi,Adam Mohd Ridhwan,Mohd Said Khairul Anwar,Ismail Ahmed Fauzi,Rahman Mukhlis A.,Jaafar Juhana,Farag Twibi Mohamed,Alftessi Sabeer Abdulhamid. Synthesis and characterization of superoleophobic fumed alumina nanocomposite coated via the sol-gel process onto ceramic-based hollow fibre membrane for oil-water separation[J]. Ceramics International,2021,47(18).
- [16]杨斌,吴文标,黄威.二氧化硅制备超滤和纳滤膜的研究进展[J].食品工业科技,2010,31(12):397-400.DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2010.12.086.
- [17]周耀, 陈永英, 迟玉兰, 等.溶胶-凝胶法制备的 SiO₂膜的结构与性质[J].无机材料学报, 1994.9(4):429-436
- [18]李莎. 凝胶注模成型制备多孔 SiO₂陶瓷[D].天津大学,2010.
- [19]杨勇法. 氧化物平板陶瓷膜的制备及性能研究[D].湖南大学,2017.
- [20]Xu Ligang,Wang Yali,Li Qunyan,Cui Suping,Tang Mingxue,Nie Zuoren,Wei Qi. A Methyl-Modified Silica Layer Supported on Porous Ceramic Membranes for the Enhanced Separation of Methyl Tert-Butyl Ether from Aqueous Solution[J]. Membranes,2022,12(5).
- [21]YUAN L, WEN T, JIANG L, et al. Modified superhydrophilic/ underwater superoleophobic mullite fiber-based porous ceramic for oil-water separation[J]. Materials Research Bulletin, 2021, 143: 111454.
- [22]赵志育,钟林新,王栋,董应超.铜污泥基中空纤维尖晶石膜的制备及油水分离性能[J].膜科学与技术,2022,42(02):1-7.DOI:10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2022.02.001.
- [23]Aba N F D, Chong J Y, Wang Bo, et al. Graph

ene oxide membranes on ceramic hollow fibers-microstructural stability and nanofiltration performance [J]. Journal of Membrane Science, 2015, 484: 87-94

[24]Fan X , Zhao H , Liu Y , et al. Enhanced permeability, selectivity, and antifouling ability of CNTs/Al₂O₃ membrane under electrochemical assistance.[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(4).

[25] Li P , Yang C , Sun F , et al. Fabrication of co

nductive ceramic membranes for electrically assisted fouling control during membrane filtration for wastewater treatment[J]. Chemosphere, 2021, 280(318):130794.

作者简介：石菁煊（2003-），男，汉族，河南新乡人，本科在读，研究方向：污水处理，福州大学至诚学院。

基金项目：福建省大学生创新创业训练计划项目（S20221347-0023）；福州大学至诚学院院级大学生创新创业训练计划项目（2022034）资助。