

特殊浸润性油水分离膜材料研究进展

程风磊¹ 彭家栋¹ 赵豆豆² 赵运涛^{1*}

1. 河北地质大学水资源与环境学院, 中国·河北 石家庄 052161

2. 辛集市金泉制革有限公司, 中国·河北 辛集 052360

摘要: 食品、纺织、石油等行业的快速发展造成含油废水排放量持续增加, 引发严重环境污染与生态问题。膜分离技术具备效率高、能源低、操作简便等优势, 在油水分离领域显现出巨大应用潜力。特殊浸润性膜材料作为油水分离的核心, 通过调节材料微观结构和表面化学性质, 实现油或水的选择性去除。本文梳理了特殊浸润性油水分离膜的理论基础、主要类型及发展趋势, 旨在为高性能膜材料的研究开发和大规模应用提供参考。

关键词: 油水分离; 特殊浸润性; 含油废水; 分离膜

Research Advances in Special Wettability Membrane Materials for Oil-Water Separation

Cheng Fenglei¹, Peng Jiali¹, Zhao Doudou², Zhao Yuntao^{1*}

1. School of Water Resources and Environment, Hebei GEO University, China Hebei Shijiazhuang 052161

2. Xinji Jinquan Leather Co., Ltd., China Hebei Xinji 052360

Abstract: The rapid development of food, textile, petroleum and other industries has led to a steady rise of oily wastewater discharge. It causes serious environmental pollution and ecological issues. Membrane separation technology has the benefits of high separation efficiency, low energy use and simple operation. This technology has shown great application promise in the area of oil-water separation. As the core of oil-water separation, the special wettability membrane material realizes the selective removal of oil or water by controlling the microstructure and surface chemical properties of the material. This paper looks at the basic theory, main kinds, and growth directions of special wettability membranes for oil-water separation, aiming to provide reference for the research and development, and wide use of high-performance membrane materials.

Keywords: Oil-water separation; Special wettability; Oily wastewater; Separation membrane

0 引言

近年来, 工业的快速发展导致了大量含油废水的排放, 造成严重的环境污染, 对水资源安全形成重大的威胁^[1]。含油废水中因油滴尺寸多样、形态多变且在分离时出现形变、聚并等物理变化, 使其分离过程变得更加复杂, 特别是经过表面活性剂稳定的油水乳液体系, 其液滴平均直径一般小于 20 μm , 传统处理方法难以实现高效分离。膜分离技术可以精确调控膜孔径, 在常温条件下实现油水混合物的物理分离, 不需要加入化学试剂, 仅依靠重力驱动即能完成, 具备操作简单、成本低廉等优点。此外, 合成膜材料种类丰富, 能够适应不同种类油水混合物体系, 成为处理含油废水的关键技术之一。

膜材料是膜分离技术的核心, 材料表面的特殊浸润性能是使膜实现油水分离功能的关键。通过调控膜材料的化学组成与微观结构, 可使膜表面获得特殊浸润性, 实现对油水混合物选择性分离。疏水性膜能选择性地让油相通过, 亲水性膜则能选择性地让水相透过, 这种特性大幅提高了

分离效率, 同时拓宽了材料的应用场景。然而, 缺乏高性能油水分离膜是制约当前油水分离技术发展的主要瓶颈。理想的油水分离膜需具备良好的物理化学稳定性、重复使用性、抗污染性、选择性和渗透性, 其中选择性与渗透性是最核心的性能参数。基于此, 本文对特殊浸润性油水分离膜材料的理论基础、主要类型进行了梳理, 讨论了单一浸润性、非对称浸润性和智能调控浸润性膜材料面临的困难挑战和未来的发展方向, 旨在为特殊浸润性油水分离膜材料的研究创新和工业化应用提供参考。

1 浸润性基础与理论模型

材料表面的浸润性指的是液体在固体表面上铺展开来的能力, 它是膜材料获得分离、耐污染等功能的关键属性。润湿状态一般用接触角 (CA) 来界定: CA 小于 90° 属于亲水, CA 大于 90° 则属于疏水。为了解释不同表面条件下液体的浸润性变化, 首先提出了在理想光滑表面上的 Young 模型。然而, 实际表面往往存在着粗糙度, 于是又相继提出了 Wenzel 模型和 Cassie-Baxter 模型。Wenzel 模

型适合用于表征液体在粗糙表面的浸润行为, 此模型表明通过增大固液接触面积, 可进一步增强接触表面的原有浸润性。Cassie-Baxter 模型里液体在粗糙表面上只存在部分接触, 它适用于多孔或复杂结构的膜材料的表面。

2 主要膜材料类型

2.1 单一浸润性膜材料

单一浸润性膜材料通常指的是膜表面带有均匀且保持一致润湿性质的功能性材料, 依据表面性质的不同可分为超疏水-超亲油以及超亲水-水下超疏油两类。通过引入低表面能物质或亲水基团, 并进行微纳粗糙结构构筑, 可赋予材料特殊的浸润性。李等^[2]通过聚二甲基硅氧烷与聚偏氟乙烯(PVDF)共混静电纺丝, 制备出水接触角达 150° 以上、油的接触角接近 0° 的超疏水膜, 此膜对于油水乳液的分离效率超过了98%。Zhang等^[3]将聚氧丙烯-聚氧乙烯嵌段聚合物在PVDF膜表面进行接枝改性, 制备出具有超亲水特性的超滤膜, 该膜对乳液的去除效率超过99.1%, 通量高达 $272.4 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 并且在强酸、强碱以及高盐环境里表现出良好的化学稳定性。此类材料通过其特殊的浸润性, 在重力或压力驱动下, 实现对相容液体快速透过, 对非相容液体进行的阻隔, 从而高效地对油和水进行分离。单一浸润性材料制备相对简单, 处理互不相溶的油水混合物时效率高、通量大, 不过膜的功能单一性使得它难于应对复杂工况。对于成分复杂、稳定乳化的含油废水, 分离效果较差, 容易因分散相聚集使膜孔道堵塞, 造成通量下降以及膜污染等问题。

2.2 非对称浸润性膜材料

针对单一浸润性膜材料功能单一、处理复杂油水混合物困难这一问题, 非对称浸润性膜材料应运而生。Janus膜作为典型的代表, 其在膜两侧或内外表面有着完全不同的润湿性, 能够对不同类型油水混合物进行分离切换和对油水进行定向输送。通常情况下, 此类膜通过基底修饰、层层自组装或者不对称相分离等方法来制备。Zhang等^[4]用PVDF基膜为基底, 用亲水性聚合物进行修饰, 成功制备了结构一体化且亲水层厚度可控的Janus膜。这种膜亲水侧在分离水包油(O/W)乳液时, 通量能够达到 $22.88 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 分离效果高达93.35%, 疏水侧处理油包水(W/O)乳液时, 通量是 $17.45 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 效率保持在91.47%。Janus膜两侧不同的浸润性, 往往表现出更加出色的分离性能和实际工况适应能力。

此外, 利用生物质制备非对称浸润性膜得到了广泛关注, Chen等^[5]报道了一种带有耦合棘状结构的木材基

Janus膜, 受益于材料本身具有的各向异性通道和改性后两侧非对称浸润性, 这种膜对O/W和W/O乳液的分离效果都达到99.6%, 其通量分别超过810和 $747 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。更为关键的是, 这种膜具有优异的力学强度、尺寸稳定性和抗霉性, 这给高性能分离膜的绿色制造提供了新的方案。

目前, 非对称浸润性膜的研究正朝着结构精细化和制备材料绿色化的方向发展。一方面, 研究重点正从简单的双面Janus结构向梯度浸润性和三维不对称结构演进。通过构建具有连续变化表面能的功能层或立体多孔网络结构, 提升膜材料的分离通量, 同时赋予膜材料抗污染性能。另一方面, 利用农业废弃物、生物质衍生物等环境友好型材料, 构建具有非对称结构的膜, 实现分离膜的整个生命周期绿色化。

2.3 智能调控浸润性膜材料

智能响应膜作为油水分离领域的前沿方向, 通过在膜表面加入温度、pH或光等刺激响应性基团, 实现了膜的浸润性随着条件变化而发生可逆改变。Dou等^[6]制备了聚丙烯腈的pH/温度双响应电纺膜, 利用质子化/去质子化及温敏分子链的构象转变, 让膜能更好的适应复杂的酸碱环境。Wu等^[7]以天然椴木作为基底, 借助表面原子转移自由基聚合接枝光响应螺吡喃, 制备了3D智能分离膜, 该膜在紫外/可见光照射下能够可逆切换超疏水与超亲水特性, 其分离效率能高达99.99%以上, 最大通量达到 $4392 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 同时具有优秀的化学稳定性与循环耐久性。

目前, 智能响应膜的研究正向多功能集成、超速响应和温和触发条件方向发展。通过光、热、电等多重刺激的协同作用, 突破对单一响应模式的限制, 满足实际工业应用中膜材料高效分离、低能耗、材料可再生及长期稳定运行的需求。

3 总结与展望

油水分离膜技术经过多年的发展, 特殊浸润性膜材料成果显著。单一浸润性膜材料通过表面润湿性设计, 实现了油水混合物的高效分离; 非对称浸润性膜材料凭借两侧或内外表面不同的润湿性, 显著提升了膜分离性能并扩大了应用场景; 智能调控浸润性膜材料则通过引入刺激响应性基团, 实现了浸润性的动态可逆调控, 满足了复杂环境下的高效分离和长期稳定使用需求。研究正从静态、均一的单一功能, 向动态、非对称的智能系统发展。目前问题是如何实现膜的高性能与低成本、大规模制备, 提升材料在真实恶劣环境下的机械强度、化学稳定性和长期耐久性。

未来,采用环保型材料,结合智能调控与非对称设计,将是实现下一代自适应、高通量、抗污染油水分离膜的核心路径。

参考文献:

[1] 郑焕钦,李子浩,申婧等. 混凝在乳液废水中应用研究进展[J]. 水处理技术, 2025, 51(09): 7-14.

[2] 李杰,路祎祎,石文天等. PDMS/PVDF 静电纺丝膜的制备及油水分离性能研究[J]. 中国塑料, 2024, 38(1): 28-34.

[3] ZHANG M, WANG M, CHEN J, et al. Demulsifier-Inspired Superhydrophilic/Underwater Superoleophobic Membrane Modified with Polyoxypropylene Polyoxyethylene Block Polymer for Enhanced Oil/Water Separation Properties[J]. *Molecules*, 2023, 28(3): 1282.

[4] ZHANG R, DENG C, HOU X, et al. Preparation and Characterization of a Janus Membrane with an "Integrated" Structure and Adjustable Hydrophilic Layer Thickness[J]. *Membranes*, 2023, 13(4): 415.

[5] CHEN K, ZHU J, HAO C, et al. Integrated emulsion

separation and fog collection with functionalized Janus wood membrane for water scarcity solutions[J]. *npj Clean Water*, 2025, 8(1): 27.

[6] DOU Y L, YUE X, LV C J, et al. Dual-responsive polyacrylonitrile-based electrospun membrane for controllable oil-water separation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 438: 129565.

[7] WU J, CUI Z, YU Y, et al. A 3D smart wood membrane with high flux and efficiency for separation of stabilized oil/water emulsions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 441: 129900.

基金项目:河北省高等教育教学改革研究与实践项目(2023GJJG292)。

作者简介:程风磊(2000-),男,汉族,河北衡水人,硕士研究生,研究方向:主要从事特殊浸润性膜材料研究工作。

* 通讯作者:赵运涛(1989-),男,汉族,河北石家庄人,副教授,研究方向:从事高性能分离膜的构效调控与过程强化研究工作。E-mail: yuntaozhao@yeah.net。