

含油废水处理用分离材料研究进展

杨 晴^{1,2}, 傅寅翼¹, 高爱林¹, 薛立新^{1*}

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所高分子事业部、中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室、浙江省海洋材料与防护技术重点实验室、中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201; 2. 中国科学技术大学 纳米科学技术学院, 苏州 215123)

摘要:油水分离是工业废水处理过程中的难点。近年来,随着水处理技术和新材料研究的发展,各类型新的油水分离材料层出不穷。本文在总结了各种含油污水的特征和不同油水分离过程的不同需求的基础上,结合目前所开发的油水分离材料包括无机膜材料、聚合物膜材料和改性聚氨酯海绵材料的性能特点,介绍了它们在处理含油废水中的应用的最新研究进展,并对含油废水处理方法发展趋势进行了展望。

关键词:油水分离; 材料; 分离膜; 聚氨酯海绵; 研究进展

随着我国工业的快速发展,排入水体的油类物质呈现逐年增长趋势。油类废水的污染趋势愈来愈严重,如何有效地将油类从水体中分离至今未有效解决^[1]。因此,将油类物质如何高效地从水体中分离,是油水分离技术发展的重要趋势。含油废水是指含有脂以及各种油类的废水。其中,脂包括脂肪酸、皂类、脂肪、蜡等;油类包括矿物油以及动植物油。根据油类污染物的成分、存在状态以及粒径大小,油类污染物水中的四种存在状态,可分为可浮油、细分散油、乳化油和溶解油。对含油废水处理的方法有多种,主要包括物理法(重力法分离、离心法分离、粗粒法分离、过滤法分离等)、物理化学法(浮选、吸附、电解、膜处理等)、化学法(凝聚、盐析、化学氧化等)、生物化学法(活性污泥、生物滤池等)。传统处理含油废水的方法虽然有操作分离方法简单等优点,但其分离效率低且分离后设备清洗复杂。这些方法对乳化油和溶解油的分离效果尤其差^[1~3]。

为解决这些问题,新的材料和方法被不断地研究和开发出来。近年来,油水分离膜材料及技术越来越受到大家的关注及重视。

1 分离膜材料在含油废水中的应用

随着膜材料性能的不不断提升,膜器件设计形式的多样化,膜分离技术在水处理中得到越来越多的应用和发展。膜分离方法成本低、除油效率高及工艺简单,膜分离技术应用于含油废水的处理一直被认为是最为高效的技术手段之一。目前膜法用于处理含油废水以反渗透、微滤和超滤为主。其中,超滤膜、微滤膜又可分为有机膜、无机膜和生物膜,目前研究最多的是无机膜和有机膜^[4]。

1.1 陶瓷膜材料

无机膜材料具有耐高温、耐腐蚀性、机械强度高、抗污染物的能力强、渗透量大、容易被清洗、孔径分布窄、分离性能好和使用寿命长等优点,在油水分离过程中已经得到了比较广泛的应用,目前应用最多的为无机陶瓷膜材料^[5~9]。

Nandi 等利用无机前体(高岭土、石英、长石等)制备出低成本无机陶瓷膜。这种陶瓷膜在处理油水

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.09.023

收稿:2016-06-30;修回:2016-07-05;

基金项目:国家科技部科技支撑项目(No.2014BAJ02B02),国家星火计划(No.2014GA701029),浙江省“膜分离和水处理”协同创新中心、宁波市科技创新团队(No.2014B81004)和宁波市自然科学基金(No.2015A610243);

作者简介:杨晴(1992-),女,安徽砀山人,在读硕士,师从薛立新研究员,从事油水分离膜的制备及性能研究;

* 通讯联系人, E-mail: xuelx@nimte.ac.cn.

乳液时,处理效率高达 98.8%^[10]。Yang 等将静电纺丝技术与原位聚合技术相结合,通过苯并噁嗪(BA-CHO)与二氧化硅纳米颗粒(SiO_2 NPs)混合液的原位固化交联及高温煅烧,制备得到具有多种孔隙结构的水下超疏油的二氧化硅纳米纤维膜(SNF),并成功应用于高效的油水乳液处理。该膜对油水乳液分离的示意图如图 1 所示^[11]。任春雷通过水热法在氧化铝中空纤维膜表面合成了氧化锌(ZnO)纳米柱,使膜表面粗糙化,并使用低表面能的氟硅烷形成疏水层,制备得到了超疏水氧化铝中空纤维膜,该膜对油水分离的效率达 99.5%^[12]。

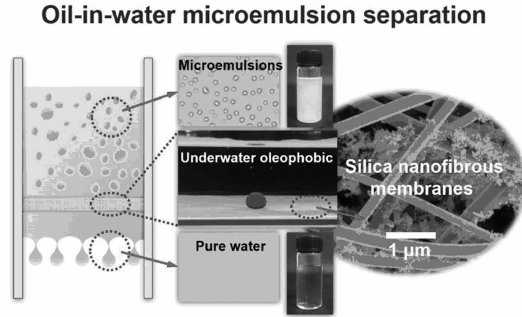


图 4-6 改性后纤维膜油水乳液分离示意图

图 1 改性后 SiO_2 纤维膜油水乳液分离示意图^[11]

Figure 1 Schematic diagram for oil water emulsion separation with modified SiO_2 fiber membranes^[11]

目前,虽然陶瓷膜被认为是一种比较好的基体产品,但是其清洗仍然是一大难题。尽管这种材料优点较多,其较成熟的应用领域仅限于食品、饮料和制药等行业。

1.2 聚合物基油水分离膜材料

无机膜材料的易脆、价格昂贵等缺点制约其大规模工业化应用;为了弥补无机材料存在的不足,聚合物基油水分离材料,因其好的力学性能和低的成本,越来越受到科研工作者的关注。

聚合物基油水分离膜材料通常是由相转换法制成的。其分离特性和膜层上的孔径大小、孔径分布、开孔密度及孔隙率、表面的亲水性和粗糙度等密切相关。除了调整优化分离膜的孔结构外,通过成膜过程控制和表面改性,构建抗污染的表层结构,是获得高油水分离通量和效率的关键。

聚合物膜依据其膜基底组成材料,可以分为纤维素衍生物类、聚砜类、酰胺类、聚酰亚胺类、聚酯类及含氟聚合物等几大类^[13~15]。本文针对目前研究较多的聚砜类及含氟类聚合物膜材料进行了详细的阐述。

1.2.1 聚砜类膜材料在含油废水中的应用

聚砜(PSF)是一类耐高温高强度的工程塑料,具有优异的抗蠕变性能,在废水处理中的研究和应用的较为广泛。聚砜类膜因其热稳定性好、无毒、成本低廉等优点,是目前生产量最大的合成膜材料。通过对其进行亲疏水改性,可以大大提高其油水分离的效率及抗污染性能。

Jamshidi 等利用聚砜为基体,向其中掺杂氧化铝纳米颗粒,制备出 $\text{PSF-Al}_2\text{O}_3$ (聚砜-三氧化二铝)纳米纤维复合膜,改性后的纳米纤维复合膜几乎可以完全去除水中的油分子,其通量的恢复率在 67%左右^[20]。Yuan 等将炔丙基-聚乙二醇(PEG)接枝到已叠氮功能化的 PSF 膜表面,接枝后膜材料的除油率和重复利用率均达 95%以上^[21]。Sadeghi 等运用等离子技术,将 PVP(聚乙烯吡咯烷酮)作为制孔剂,对聚砜膜进行改性,改性后的聚砜膜具有较高的油水分离效率^[22]。Pagidi 等通过相转化法合成出 PSF/PVP 复合膜,其除油率高达 99.8%^[23]。Ju 等通过在聚砜膜表面涂覆交联的聚乙二醇丙烯酸酯,得到具有高的油水分离效率及较强的抗污染性的聚砜膜。其结构、通量及除油率如图 2 所示^[24]。La 等在 PSF 超滤膜上涂覆一层吸水性物质,涂覆后的超滤膜具有良好的油水分离和抗污染性能^[25]。

1.2.2 含氟类聚合物膜材料在含油废水中的应用

虽然聚砜膜材料价格低廉,但是在油水分离中易被

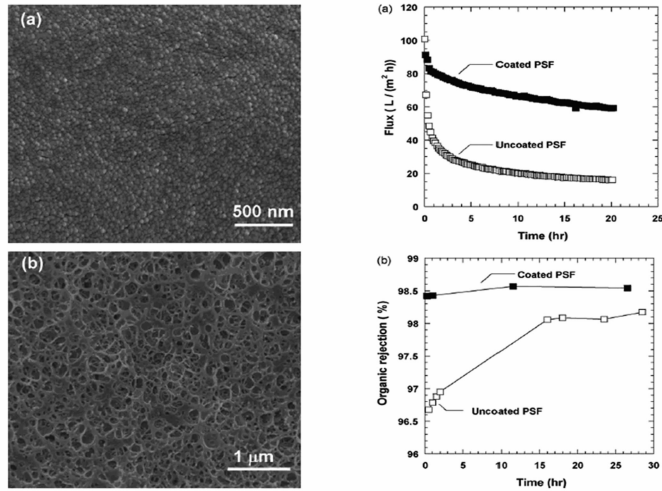


图 2 聚砜膜表面结构、通量及除油率^[24]

Figure 2 The surface structure, flux and oil removal rate of polysulfone membranes^[24]

污染,而且其耐紫外性能、耐候性及耐疲劳性能较差,在含油废水处理中的应用受到了制约。含氟类聚合物膜材料(如聚偏氟乙烯)虽然价格较高,但是具有耐高温、耐腐蚀、耐低温、无毒、低粘附及对气候变化的适应性等优点,在油水分离领域也有较多的研究。这些研究的重点也包括进行膜孔结构调控和表面改性、构建抗污染的表层结构。

刘坤朋等运用共混改性的方法以聚偏氟乙烯(PVDF)和一种具有亲水疏油性的添加剂为原料制备出超亲水超疏油的 PVDF 中空纤维膜。该膜对含油废水的去除率高达 99%且仅在水力条件下清洗就可以完全恢复通量^[26]。Zhang 等利用盐诱导相转化法将聚丙烯酸接枝到 PVDF 滤膜上,构造出具有层次的微纳米结构,对水包油乳液的分离效率高达 99%。图 3 为其制备原理、膜断面结构及油水分离效率示意图^[27]。

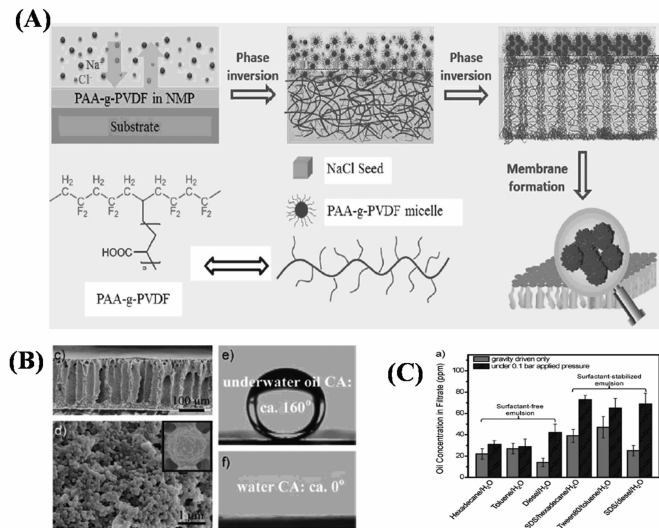


图 3 (A)盐诱导相转化法改性 PVDF 膜原理图;(B)改性 PVDF 膜结构及接触角图;(C)改性 PVDF 膜油水分离效率图^[27]

Figure 3 (A) Diagram for the preparation of PVDF membrane from salt induced phase transformation method;

(B) The structure and contact angle diagram of the modified PVDF membrane; (C) The oil-water separation efficiency of the modified PVDF membranes^[27]

Figure 3 (A) Diagram for the preparation of PVDF membrane from salt induced phase transformation method;

Zhang 等用溶剂诱导相转化法制备的超疏水超亲油的 PVDF 膜对微米及纳米级的油水乳液在重力作用下就拥有较高的分离效率,其分离效率高达 99.95%^[28]。Shi 等利用仿“贻贝”的方法运用硅烷偶联剂 KH550 及多巴胺将纳米二氧化钛(TiO₂)固定于 PVDF 膜表面,制备出超亲水及水下超疏油的 PVDF 膜,得到的膜对水包油乳液的分离效率达到 99% 以上^[29]。Yan 等利用四乙基氢氧化铵(TEAH)液相本体改性聚偏氟乙烯(PVDF),以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,将甲基丙烯酸甲酯(MMA)接枝到改性 PVDF 骨架上,合成聚偏氟乙烯接枝聚甲基丙烯酸甲酯(PVDF-*g*-PMMA)共聚物,通过浸没沉淀法制备出 PVDF-*g*-PMMA 亲水性油水分离膜,能够有效地分离油水乳液^[30]。

宁波材料所聚合物膜团队提出并制备出一种具有多层次表面微纳结构,同时具备水下超疏油以及油下超疏水特性 PVDF 油水分离微孔膜。该膜在空气当中不仅有可转换为超强的亲水及亲油特性,而且具有超高的水通量(接近 10000L/(m²·h))和抗污染性强。该 PVDF 微孔膜对于化工行业中难分离处理的微米级及纳米级的油包水乳液和水包油乳液均具有良好的分离效果,分离效率达到 99.9% 以上,有效分离尺寸达到 20nm 以下。此外,该团队还在对聚合物微孔膜的双连续结构调控的基础上,通过多巴胺溶液浸没技术,利用多巴胺的自聚反应,在 PVDF 微孔膜上构筑具有“贻贝”仿生特性的亲水表面,同样可对油水乳液达到高效分离。图 4 为特殊浸润性 PVDF 微孔膜结构、制备原理及分离效率示意图^[31,32]。

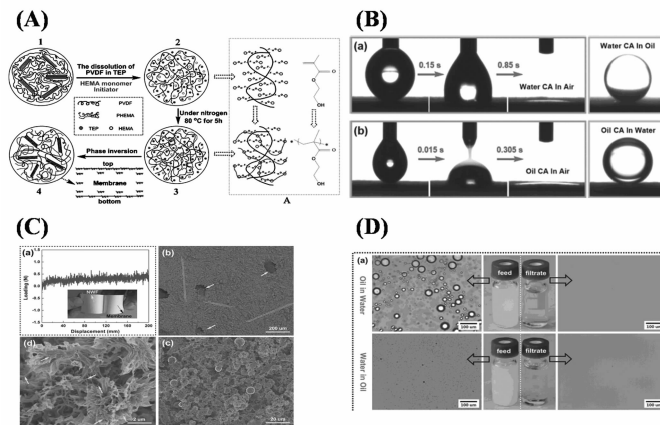


图 4 图(A)、(B)、(C)和(D)分别为特殊浸润性 PVDF 膜制备原理、接触角、结构及油水分离图^[31]

Figure 4 (A) Illustration for the preparation process; (B) Contact angle; (C) Surface structure; (D) Feed and the filtrate of the superwetting PVDF membranes^[31]

聚偏氟乙烯膜材料有诸多的优点,虽然在工业和生活中越来越受到大家的关注,但因其价格贵,且在处理不同类含油废水时易被污染且不易被清洗,目前还没有实现其在工业中的大规模应用。

2 其它材料在含油废水中的应用

随着材料技术的发展,越来越多的人考虑到材料的耐用性、易处理性及材料对环境的影响,智能型、易回收型及仿生型膜材料应势而出。Che 等开发了智能纳米电纺聚合物膜,利用二氧化碳的响应性与多孔纳米结构的组合,使所制备的膜在高度可控的油/水分离应用中有明显的优势^[34]。Gu 等将聚苯乙烯接枝到碳纳米管上,所获得的膜表现出优异的油水分离性能,在分离稳定的含表面活性剂的油水乳液时,其分离效率高达 99.94%^[35]。Zheng 等提出并制备了具有超亲水的织物膜,通过表面涂覆的钛氧化物纳米结构,可有效地分离油水混合物,且织物膜对含油废水即使在强大的水流量下仍具有一定的分离效率。其油水乳液分离原理、分离效率、结构及浸润性分析如图 5 所示^[36]。

Li 等通过在氩气氛下将 Fe(NO₃)₃ (硝酸铁)高温热解涂覆在木棉上,获得的具有磁性的超疏水碳

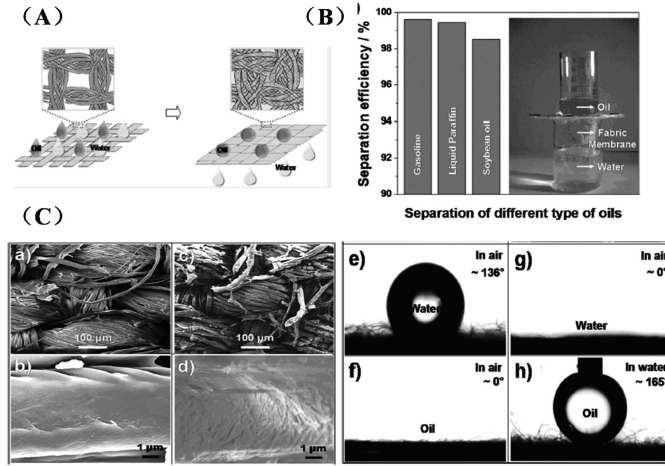


图 5 (A)、(B)和(C)分别为改性织物膜结构、接触角及油水分离效率和油水分离原理图^[36]

Figure 5 (A) Structure, (B) Contact angle and (C) Oil-water separation efficiency for modified fabric membranes^[36]

纤维气凝胶可选择性地从油污染区域收集油分及利用其自身的磁性对油水乳液进行高效分离^[33]。

聚氨酯海绵即低密度聚氨酯(PU),该类材料能够高效处理溢油、漏油等环保事故中的浮油及重油。通过对聚氨酯表面进行改性,提高其油水分离性能是近年该类材料发展的热点。Wu 等利用化学气相沉积法使 Fe₃O₄ 纳米颗粒与海绵紧密结合,然后将海绵浸没于含氟聚合物的水溶液中,所得到的海绵材料表现出快速的磁响应性和优异的超疏水超亲油性,可快速吸收水面浮油及水中重油。分离效果及油水分离原理如图 6 所示^[16]。

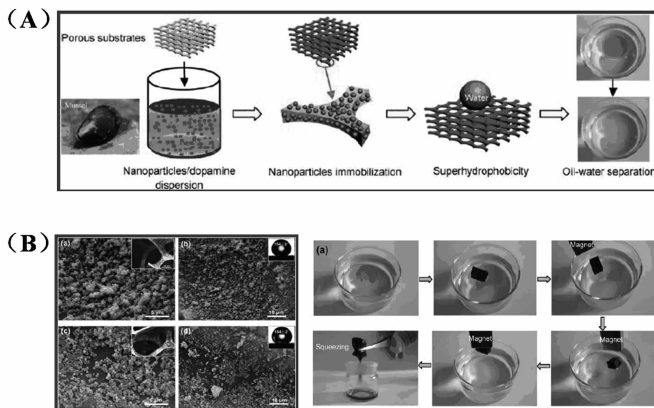


图 6 具有磁响应性的海绵材料对油水乳液的分离原理、电镜图及分离效果示意图^[16]

Figure 6 The oil/water separation principle, structure and separation efficeincy of the sponge materials with magnetic responding capability^[16]

杨啸天等以多巴胺在碱性条件下的自聚反应为基底,在海绵表面沉积微纳米银粒子,并使用聚二甲基硅烷(PDMS)对海绵进行疏水修饰,在普通商用的聚氨酯海绵骨架上构筑了微纳结构和疏水薄层,制备出超疏水海绵,得到的海绵对有机溶剂和油类物质具有高选择性和吸收性^[17]。Ge 等将超疏油超亲水的 CNTs-SiO₂(碳纳米管-二氧化硅)涂覆于聚氨酯上,并结合其润湿性和孔隙度,制备出的海绵可以快速地、有选择性地从水中吸收各种各样的油^[18]。曾志祥等通过纤维素溶解再生及成孔剂占位的方法制备出表面纳米孔、基体大孔的纤维素海绵,制备的纤维素海绵在油水乳液分离方面表现出较高的油水分离效率、抗油穿透力及重复实用性。该材料可用来分离表面活性剂稳定的油水乳液,且无需表面化学改性。油水分离原理及浸润性测试如图 7 所示^[19]。

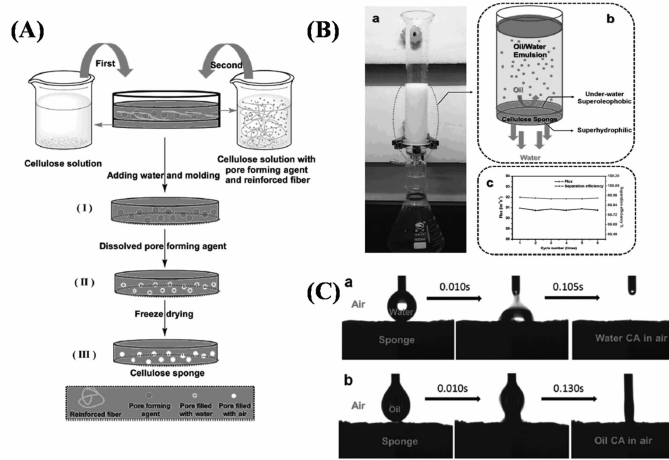


图 7 改性纤维素海绵油水分离原理及浸润性测试示意图^[19]

Figure 7 The wettability and oil water separation principle of hydrophilic modified cellulose sponges^[19]

综上所述,改性后的聚氨酯海绵处理含油废水具有操作简单、分离效率高及处理含油浓度高等优点,但其应用也具有局限性。其材料制作步骤繁琐且通常应用于处理高浓度含油废水的紧急环保事故中,在处理低浓度的工业含油废水中应用不广泛。聚氨酯海绵处理含油废水未来的发展方向需要开发新型的器件与设备,以发挥该类材料的优势。

3 油水分离材料的主要优缺点

在表 1 中,我们对前面讨论过的四种研究比较多的油水分离材料的优缺点做了总结和比较,并给出了其发展趋势。

表 1 四种油水分离材料的比较^[37,38]

Table1 Comparison of four kinds of oil and water separating materials^[37,38]

材料	无机陶瓷膜材料	聚偏氟乙烯膜材料	改性聚氨酯材料	聚砜类膜材料
优点	耐热、耐腐蚀;使用寿命长、化学稳定性好	机械强度高、化学稳定性好、突出的介电性、生物相容性、耐热性、高效率	耐磨、耐温、加工性能好、可降解、选择性回收油	耐高温、强度高、抗蠕变性能强
缺点	选择性差、价格相对较高、易脆、易污染	易污染、不易清洗、不耐强碱	耐气候性能差、成本相对较高	耐气候性差、耐紫外性能差、耐疲劳性能差、易污染
最佳油水分离效率	99.95%	99.999%	99.94%	99.8%
发展趋势	表面改性;提高其抗污染性能及机械强度	表面改性;和其它技术连用提高抗污染性	耐气候性能高;选择性吸油	改性、掺杂;提高抗疲劳性能,增强寿命

4 结语

随着经济的快速发展,环境问题越来越受到人们的关注,发展环保、耐用、重复利用率高及处理成本低廉的油水分离材料符合当前发展趋势。改性聚氨酯海绵处理含油废水具有操作简单、分离效率高及处理含油浓度高等优点,其未来的发展前景十分可观。

由于分离成本和效率等方面因素制约,无机陶瓷膜材料、聚砜、聚偏氟乙烯膜材料油水分离材料还没

有实现大规模的工业化应用;通过材料深层结构调控和表面后处理,构建抗污染的材料表层超结构是提高膜油水分离效率的关键。具有表面多层次微纳结构的超双亲 PVDF 油水分离膜材料(包括平板膜及中空纤维膜),因其具有高分离效率、高通量和高抗污染性的特点,相信在大面积、连续化制备和产业化应用后,有望在含油废水处理领域发挥作用。

参考文献:

- [1] 孟启贵,曲可为. 工业技术创新,2015,2(3):354~358.
- [2] 徐又一,徐志康等. 高分子膜材料. 北京:化学工业出版社,2005.
- [3] Vasanth D, Pugazhenti G, Uppaluri R. Desalination, 2013, 320:86~95.
- [4] Gohari RJ, Korminouri F, Lau WJ, et al. Sep Purif Technol, 2015,150:13~20.
- [5] Padaki M, SuryaMurali R, Abdullah MS, et al. Desalination, 2015, 357:197~207.
- [6] Zheng X, Guo ZY, Tian DL, Zhang XF, Li WX, Jiang L. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(7):4336~4343.
- [7] Zhu XY, Tu WT, We KH, et al J Membr Sci,2014,466:36~44.
- [8] Zhang Y, Liu F, Hao L, et al. Desalination, 2013, 324: 118~126.
- [9] Wang L, Pan K, Li L, Cao B. Ind Eng Chem Res, 2014, 53(15):6401~6408.
- [10] Nandi B, Moparthi A, Uppaluri R, Purkait M. Chem Eng Res Des, 2010, 88(7A):881~992.
- [11] Yang S, Si Y, Fu QX, et al. Nanoscale, 2014, 6(21):12445~12449.
- [12] 任春雷. 膜蒸馏海水淡化和油水分离用疏水多孔陶瓷膜研究,合肥:中国科学技术大学,2014.
- [13] Zhu YZ, Zhang F, Wang D, et al. J Membr Sci A, 2013, 1(18):5758~5765.
- [14] Wang ZX, Jiang X, Cheng XQ, et al. ACS Appl Mater Interfaces,2015,7(8):9534~9545.
- [15] Yang HC, Chen YF, Ye C, et al. Progress in Chem, 2015, 27(8):1014~1024.
- [16] Wu L, Li LX, Li BC, et al. ACS Appl Mater Interfaces, 2015,7(8):4936~4946.
- [17] 杨啸天,帅茜,罗艳梅,董亦可,谭月明,陈波,马铭. 应用化学,2015,32(6):726~732.
- [18] Ge B, Zhang ZZ, Zhang XT, et al. Colloids Sur A, Physicochem Eng Asp, 2014,457:397~401.
- [19] Wang G, He Y, Wang H, Zhang L, et al. Green Chem,2015,17(5):3193~3099.
- [20] Sadeghi I, Aroujalian A, Raisi A, et al. J Membr Sci,2013, 430, 24~36.
- [21] Ju H, McCloskey BD, Sagle A C, et al. J Membr Sci, 2008, 307, 260~267.
- [22] Yuan T, Meng JQ, et al. J Membr Sci, 2014,470:112~124.
- [23] Gohari JR, Korminouri F, et al. Sep Purif Technol, 2015, 150, 13~20.
- [24] Pagidi A, Saranya R, Arthanareeswaran G, Ismail AF, Matsuura T. Desalination, 2014,344:280~288.
- [25] La YH, Sooriyakumaran R, et al. J Membr Sci, 2012, 401:306~312.
- [26] 刘坤鹏,沈舒苏,聂士超,白仁碧. 水处理技术,2015,41(6):36~42.
- [27] 汪帅,李方,潘婷,杨波,田晴. 膜科学与技术,2015,35(1):42~47.
- [28] Zhang WB, Zhu YZ, Liu X, et al. Angew Chem Int Ed, 2014, 53(3):856~860.
- [29] Zhang WB, Shi Z, Zhang F, et al. Adv Mater, 2013, 25(14):2071~2076.
- [30] 闫凯波,郭贵宝,刘金彦,黄强,张嘉汉. Acta Polym Sinica, 2016, (5): 659~666.
- [31] Tao MM, Xue LX, Liu F. Adv Mater, 2014, 26(8):2943~2948.
- [32] Xang YH, Liu F, Xue LX. J Membr Sci, 2015, 476:321~329.
- [33] Li Y, Zhu XT, Ge B, Men XH, Li PL. Appl Physics Mater Sci Proc, 2015,120(3):949~957.
- [34] Che HL, Huo M, Peng L, et al. Angew Chem Int Ed, 2015,54(31):8934~8938.
- [35] Gu JC, Xiao P, et al. J Mater Chem A, 2015,3(8):4124~4128.
- [36] Xu ZG, Zhao Y, Wang HX, Wang XG, Lin T. Angew Chem,2015, 54(15): 4527~4530.
- [37] Cao YZ, Chen YN, Liu N, et al. J Mater Chem A, 2014, 2(48):20439~20443.
- [38] Dong T, Xu GB, Wang FM. J Hazard Mater, 2015, 296:101~111.

Progress in the Development of Separation Materials for Treating Oil-Bearing Waste Water

YANG Qing^{1,2}, FU Yin-yi¹, GAO Ai-lin¹, XUE Li-xin^{1*}

(1. *Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Ocean Materials and Applied Technologies, Polymers and Composites Division, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China;*

2. *Nano Science and Technology Institute, USTC, Suzhou 215123, China*)

Abstract: Oil/water separation is a challenging task for industrial water treatment. Although progress had been made in many ways, the costs and effects are still far from satisfactory. Recently with the development of novel water/oil materials, new types of oil/water separation technologies with lower cost and better efficiencies have become possible. According to the needs from various waste oil/water treatment processes, this paper reviewed the properties of recently developed oil/water separation materials, including inorganic membranes, polymer membranes, and modified polyurethane foams, and the progress made in treating oil bearing waste waters. The future trends in treating oil bearing waste water are also prospected.

Key words: Oil-water separation; Materials; Membrane; Polyurethane foam; Research progress