

高性能抗污染 PVDF 复合膜及其 油-水乳液分离性能研究

汪家伟^{1,2}, 朱岳^{1,2}, 丁雅杰^{2*}, 王建强^{2,3*}, 刘富^{2,3*}

(1. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 宁波 315211; 2. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201; 3. 中国科学院大学 宁波材料工程学院, 宁波 315201)

摘要: 本研究针对乳化含油废水处理中膜污染问题, 创新性地开发了具有协同抗污结构的 PVDF 复合膜。通过蒸汽诱导相分离(VIPS)技术制备 PVDF 基膜, 结合聚乙烯基吡咯烷酮-聚乙烯基三乙氧基硅烷(PVP-VTES)共聚物亲水改性及逐步界面聚合工艺, 在膜表面形成“PVP层-聚酰胺(PA)层”双效抗污层。实验数据显示, 改性膜在 13 h 连续运行中保持油相回收率 >60% (纯度 99.9%), 水相回收率近 100% (纯度 >98%)。机理分析表明, PVP 层与 PA 层的协同效应促进油滴在膜表面的聚结脱附, 有效延缓膜污染进程。该技术为乳化含油废水处理与资源回收提供了新型解决方案。

关键词: PVDF 复合膜; 油-水分离; 抗污染; 界面聚合; 蒸汽诱导相分离; 亲水改性

中图分类号: TQ028.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)03-0107-12

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.03.011

随着全球工业化进程的加速推进, 含油废水污染已成为亟待解决的环境治理难题^[1-4]。其污染源不仅涵盖石油开采、储运、精炼等全产业链环节, 更广泛存在于轻工业制革加工、机械制造切削工艺、食品加工及餐饮服务等多元领域, 形成多行业共生的复杂污染格局^[5]。在众多含油废水类型中, 乳化含油废水因油滴粒径小(通常小于 20 μm)且表面电荷稳定, 形成高度稳定的胶体分散体系, 传统物理分离手段如重力沉降、气浮分离等难以有效破乳, 成为水处理领域最具挑战性的问题之一^[6]。当前针对乳化含油废水的处理已形成多维度解决方案, 涵盖化学

絮凝、功能材料吸附、高压电场破乳及膜分离等核心技术^[7-10]。其中, 膜分离技术凭借常温低压的操作特性以及出色的油-水分离效率, 逐渐发展为行业主流工艺^[11-16]。然而, 膜表面因油滴吸附引发的不可逆污染, 导致膜通量衰减, 运行维护成本激增, 成为制约该技术规模化应用的瓶颈^[17-19]。如何通过膜改性、操作条件优化构建抗污染策略, 已成为当前膜法水处理研究的重点攻关方向^[20-22]。

膜分离法在处理油-水乳液时主要依赖孔径筛分机制, 其工作原理是允许连续水相通过膜孔进入滤液, 而分散油相则被截留在料液侧^[23-25]。然而, 这

收稿日期: 2025-02-14; 修改稿收到日期: 2025-03-18

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52373111)

第一作者简介: 汪家伟(2001-), 男, 安徽合肥人, 硕士研究生, 主要从事油水分离膜制备及其性能研究。* 通讯作者, 丁雅杰, E-mail: dingyajie@nimte.ac.cn; 王建强, E-mail: wangjianqiang@nimte.ac.cn; 刘富, E-mail: fu.liu@nimte.ac.cn

引用本文: 汪家伟, 朱岳, 丁雅杰, 等. 高性能抗污染 PVDF 复合膜及其油-水乳液分离性能研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(3): 107-117, 126.

Citation: Wang J W, Zhu Y, Ding Y J, et al. High-performance anti-fouling PVDF composite membranes for efficient oil/water emulsion separation[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(3): 107-117, 126.

种机制存在两个显著缺陷:其一,随着运行时间的延长,截留的油相在膜表面不断累积,导致膜孔堵塞,膜通量持续下降;其二,由于仅允许水相通过,无法实现油-水两相的同时回收,降低了资源利用率。针对上述问题,聚结破乳提供了另一种解决方案^[26-29]。该机制通过设计特殊的膜结构,使分散油相在膜孔内碰撞或浸润,进而聚结成更大的油滴或油层^[30-32]。这些聚结后的油相能够与连续水相同时通过膜孔,不仅有效避免了油相在膜表面的堆积堵塞,还实现了油-水两相的高效同步回收,显著提升了分离效率。然而,聚结破乳在实际应用中也面临挑战。随着操作过程中亲和力或操作压力的提高,聚结的油相可能在膜表面形成致密的油膜,导致膜孔堵塞,通量下降。尽管聚结破乳机制在理论上具有优势,但在实际应用中仍需进一步优化膜特性,以克服膜污染,确保长期稳定运行。

针对聚结破乳膜分离技术的瓶颈,本课题组开展了系统性研究,成功开发出具有异质浸润性和独立双通道结构的纳米纤维膜^[33-36],实现了油-水两相的选择性浸润与定向传输,在 2~10 h 的连续运行中展现出优异的分​​离性能:油相回收率稳定在 85% 以上,水相回收率接近 100%。然而,长期运行测试表明,水通量仍然呈现衰减趋势。通过膜结构表征发现,尽管构建了防污界面层,但纳米纤维基体的力学性能不足成为制约膜长期稳定运行的关键因素。在持续的液压冲击下,纤维网络发生形变。这种结构变化导致表面改性层的防护效果急剧下降,最终引发不可逆的膜污染。

相转化法是制备高分子膜的关键技术,通过调控聚合物溶液的相变过程,可制得具有优异机械性能的分​​离膜。其中,非溶剂诱导相分离(NIPS)法虽能赋予膜较高的机械强度,但形成的致密表层显著限制了膜通量^[37-39]。相比之下,蒸汽诱导相分离(VIPS)法通过引入非溶剂蒸汽调控相转化进程,可构建多样化的膜结构(如指状孔、海绵孔和双连续结构)^[40-42]。特别是蒸汽熏蒸技术的应用,能够在膜表面形成多层结构,显著提升水通量。以聚偏氟乙烯(PVDF)为代表的半结晶聚合物,因其优异的热稳定性和疏水性,成为 VIPS 法制膜的理想材料^[43]。通过调节聚合物浓度、凝固浴温度和蒸汽暴露时间,可精确调控膜孔径、孔隙率和皮层厚度。而在膜表面改性方面,界面聚合技术展现出独特优势^[44-46]。

通过水相胺单体与有机相酰氯单体在界面处的聚合反应,形成超薄(50~200 nm)且致密的聚酰胺(PA)层。这种交联网络结构不仅具有优异的机械强度和界面结合力,并且 PA 层的拒油性显著降低油相黏附力,促进油滴滑移,为开发高性能抗油污染膜提供了新思路。

本研究提出一种新型 PVDF 复合膜协同改性技术。首先,采用 VIPS 法制备了具有贯通大孔结构和高机械强度的 PVDF 基膜;其次,通过聚乙烯基吡咯烷酮-聚乙烯基三乙氧基硅烷(PVP-VTES)共聚物对其进行亲水改性;然后,采用逐步界面聚合策略,在膜表面构筑了超薄聚酰胺层。在长达 13 h 的水包油乳液分离实验中,膜展现出稳定的通量,油相回收率大于 60%,水相回收率接近 100%,两相纯度均接近 100%。该技术为乳化含油废水处理提供了一种新思路。

1 实验部分

1.1 实验材料

聚偏氟乙烯($M_w = 180\ 000$)由 Sigma-Aldrich (USA)提供;无纺布(TER-80)由上海九骏新材料科技有限公司提供;十甲基环五硅氧烷(D5, > 97%)由上海麦克林生化科技股份有限公司提供;无水乙醇(AR)、磷酸三乙酯(TEP, CP)和三氯甲烷(99.5%)由国药集团化学试剂有限公司提供;十二烷基磺酸钠(SLS, 98%)、无水哌嗪(PIP, 98%)、正己烷(AR, 97%)、*N*-乙​​烯基吡咯烷酮(NVP, 99%)、1,3,5-苯三甲酰氯(TMC, 98%)、柠檬酸(GR)和 2,2-偶氮二异丁腈(AIBN, 98%)由上海阿拉丁生化科技股份有限公司提供。

1.2 实验过程

1.2.1 PVDF 平板膜的制备及改性

1) PVDF 平板膜的制备

将 12 g PVDF 粉末置于 80 g TEP 中,在 80 °C、300 r/min 条件下搅拌 2 h 直至完全溶解后,减压排气 15 min,确保溶液中的气泡完全排除。膜的制备过程为:将溶液倒在无纺布上,使用刮刀(100 μm 、150 μm 和 200 μm)匀速刮膜,并迅速将其转移至 90 °C 的水浴箱中蒸汽熏蒸 30 s。随后将膜转入 TEP 与水(体积比为 1 : 1)的混合凝固浴中浸泡 30 s,再移至 60 °C 的水中浸泡 12 h,以去除多余残留的溶剂,待溶剂完全去除后,晾干备用^[43](图 1)。



图 1 PVDF 膜制备、亲水改性及聚酰胺层构筑过程流程图

Fig. 1 Flow chart of PVDF membrane preparation, hydrophilic modification and construction of polyamide layer process

2) PVDF 膜的亲水改性

首先,将 7.5 g NVP 和 5.5 g VTES 溶解于 200 g TEP 中,在氮气保护下加入 0.2 g AIBN,搅拌 30 min 后升温至 80℃继续反应 20 h。反应结束后待温度冷却至室温,装瓶备用,并记作 PVP。

其次,将 PVDF 膜置于 PVP 改性液[V(PVP) : V(H₂O)=1 : 1]中浸泡 1 h,随后转移至质量分数 2%的柠檬酸水溶液中,在 60℃交联 18 h。最后,用去离子水清洗备用。记作 PVDF-PVP 膜。

表 1 样品命名方式

Table 1 Sample naming method

制膜过程	样品名称	备注
熏蒸 30 s PVDF 平板膜	PVDF	—
PVP 亲水改性 PVDF 膜	PVDF-PVP	—
PA 改性 PVDF 膜	PVDF-T _n	n=1~7
PA 改性 PVDF-PVP 膜	PVDF-PVP-T _n *m	m 为 PA 改性次数

3) PVDF 复合膜的制备

如表 2,配制不同浓度 PIP/乙醇和 TMC/正己烷溶液用于界面聚合^[47-48]。PVDF 和 PVDF-PVP 分别用乙醇预浸润后夹于滤杯间,在 0.01 MPa 负压下使 20 mL PIP/乙醇溶液完全透过膜。待乙醇完全挥发后,再通过 0.01 MPa 负压使 20 mL TMC/正己烷溶液完全透过膜。最后将膜转移至 60℃烘箱中热交联 10 min。热交联结束后,用正己

烷清洗,烘干备用。多次改性重复上述过程。分别记作 PVDF-T_n(n=1~7)和 PVDF-PVP-T_n*m (m 为 PA 改性次数)。

表 2 不同 PIP/TMC 浓度形成的聚酰胺层

Table 2 Polyamide layers formed with different PIP/TMC concentrations

膜序号	PIP 质量分数/%	TMC 质量分数/%
PVDF	0	0
PVDF-T1	0.06	0.03
PVDF-T2	0.10	0.05
PVDF-T3	0.20	0.10
PVDF-T4	0.50	0.25
PVDF-T5	1.00	0.50
PVDF-T6	2.00	1.00
PVDF-T7	5.00	2.50
PVDF-PVP-T4*1	0.50	0.25
PVDF-PVP-T4*2	0.50	0.25
PVDF-PVP-T4*3	0.50	0.25

1.2.2 膜的表征

通过冷场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM 4800, 日本, 株式会社日立制造所) 在 4 kV 下观察膜的表面形貌。观察前,先使用离子溅射镀膜仪器在膜表面喷铂层(180 s),使膜具有良好的导电性以便于观察。

使用接触角测量仪器 (OCA25, 德国, DataPhysics 仪器股份有限公司) 测试空气中水对膜的浸润

性能和水下油的浸润性能。先将膜剪成细长条,并贴于玻璃板边缘。采用悬滴法,使用 $2 \mu\text{L}$ 的水/油滴进行测量,每个样品至少重复 3 次并取平均值。

使用膜厚度测量仪(CHY-CA,中国,济南兰光机电技术有限公司)测量膜厚度。截取中间均匀部分,每个位置至少有 5 个平行点,平均值即为厚度。

使用显微红外光谱仪[Cary660+620,美国,安捷伦科技(中国)有限公司]测试膜的官能团,测试范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,测试方法为 ATR 法,测试样品先置于烘箱中烘 30 min。

1.2.3 水包油乳液的分离实验

透过压测试:将不同膜样品用水完全浸润,放置于死端分离装置中[图 2(b)],滤杯中加入水包十甲基环五硅氧烷(D5)乳液,逐渐增加负压,记录当油

相透过膜时的实时压力,每个样品至少重复 3 次并取平均值,即为该样品的透过压。

乳液制备:使用质量浓度为 0.1 g/L 十二烷基磺酸钠(SLS)作为表面活性剂,制备油/水体积分数 1%的水包 D5 乳液,在 800 r/min 下搅拌 6 h。

水包油乳液错流分离实验[图 2(a)]:膜有效面积为 6.15 cm^2 ,操作压力为 0.03 MPa ,每 30 min 记录一次滤液体积,同时收集滤液留样。

水包油乳液死端分离实验[图 2(b)]:膜有效面积为 13.85 cm^2 ,操作压力为 0.03 MPa ,每通过 100 mL 滤液记录相应的时间,同时收集滤液。死端模式过滤后,获得油-水两相自然分层的滤液,使用分液漏斗静置、分液,分别获取油相和水相,并记录回收率以及回收水-油两相的纯度。

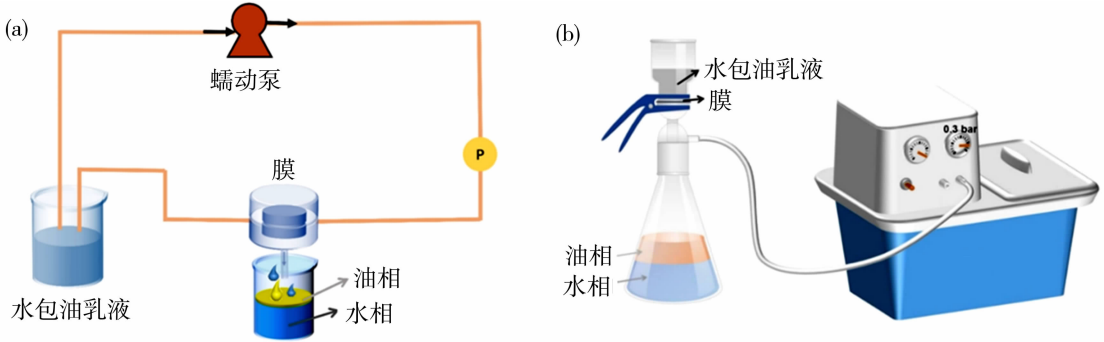


图 2 水包油乳液错流分离装置(a);死端分离装置(b)

Fig. 2 Oil in water emulsion cross flow separation device (a); dead end separator (b)

在一定压力下,通过收集滤液量及通过的时间确定膜通量,如公式(1)所示。

$$P = \frac{V}{S \times \Delta t \times \Delta p} \quad (1)$$

式中: P 是乳液的渗透通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$; V 是滤液溶液的体积, L ; S 是有效膜面积, m^2 ; Δt 是过滤时间, h ; Δp 是膜两侧的压差, MPa 。

通过分离后油相的体积和分离前体积确定油的回收率,如公式(2)所示。

$$\text{Re} = \frac{V_c}{V_t} \times 100\% \quad (2)$$

式中: Re 是油相回收率, %; V_c 是滤液侧收集的油相体积, L ; V_t 是进料侧加入的油相总体积, L 。

2 结果与讨论

2.1 PVDF 膜的表面形貌

如图 3 所示,本研究首先探索了蒸汽熏蒸时间对 PVDF 膜表面形貌和孔结构的影响。SEM 图像

显示,未经蒸汽处理的膜(0 s)表面呈现致密结构。当在 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴箱内蒸汽处理 5 s 后,膜表面孔径明显增大[图 3(a)~(f)]。随着熏蒸延长至 10~60 s,膜孔数量急剧增加,膜表面孔径扩大至 $4 \mu\text{m}$ 以上[图 3(g)],同时膜表面逐渐从光滑变为粗糙。这种多孔表面形貌不仅能提供充足的水传输通道,其粗糙表面还可增加油滴碰撞频率,提升破乳效率。通过重复实验验证,30 s 的蒸汽熏蒸能够获得满足分离要求的膜孔结构^[43]。

2.2 PVDF 改性膜的理化性质

探究了改性 PA 层制备条件与 PVDF 膜形貌、浸润性的关联。不同 PIP/TMC 浓度改性 PA/PVDF 膜的表面形貌如图 4(a)~(e)所示,当 PIP/TMC 浓度从 T0 增加至 T4 时,PA 层厚度有所增加,但 PVDF 基膜的微孔结构保持稳定。可控的界面聚合过程确保膜表面浸润性的精确调控,同时保留了基膜的多孔结构特征。然而,当单体浓度进一步提升至 T5~T7 时,PA 层出现明显的过度生长

现象,膜表面孔逐渐被覆盖,导致膜孔逐渐变小。这种结构变化虽然进一步提高了表面亲水性,但牺牲

了膜的渗透性能。基于综合性能评估,确定 T4 为最佳浓度配比。

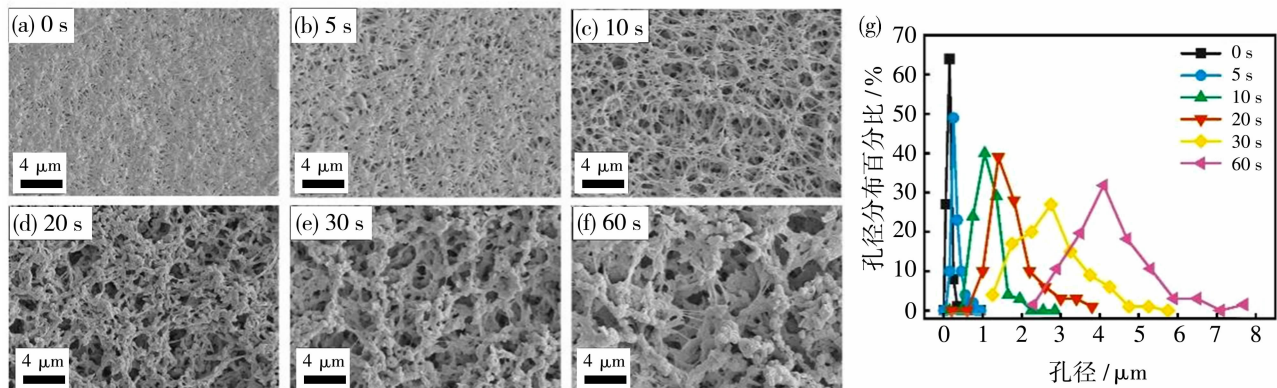


图 3 不同熏蒸时间 PVDF 膜表面电镜图[(a)~(f)];不同熏蒸时间 PVDF 膜表面孔径分布(g)

Fig. 3 SEM micrographs of PVDF membrane surface at different steam treatment time [(a)~(f)]; surface pore size distribution of membrane with different steam treatment time (g)

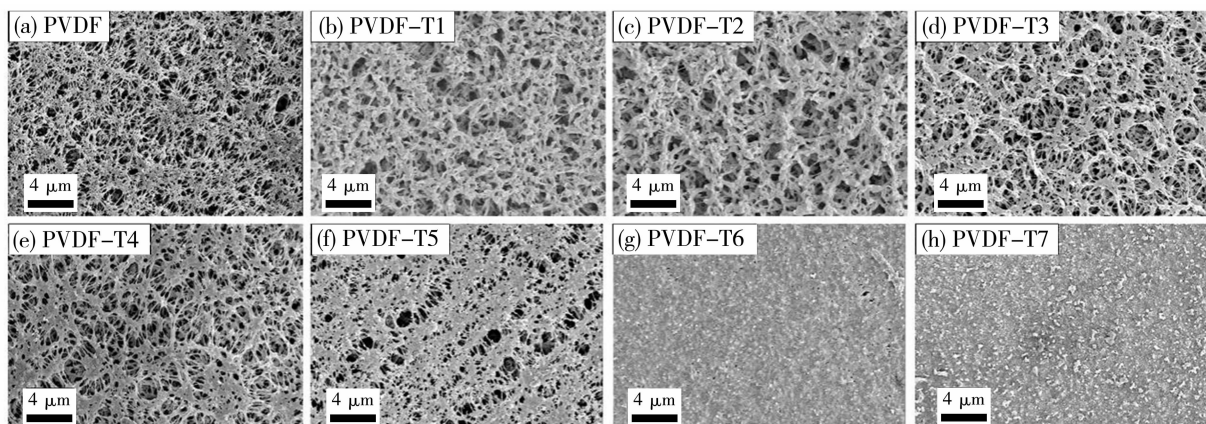


图 4 不同 PIP/TMC 浓度改性 PA/PVDF 膜的表面电镜图

Fig. 4 SEM micrographs of PA/PVDF membranes modified with different PIP/TMC concentrations

如图 5(a) 所示,随着 PIP/TMC 浓度的增加(T0~T4),膜的水接触角从 131.6° 逐渐下降至 75.3°,进一步增加 PIP/TMC 浓度(T5~T7)后,水接触角趋于稳定(72.5°±2.8°),表明 PA 层覆盖在膜表面。此外,红外光谱图中,位于 1626 cm⁻¹ 的吸收峰强度随着 PIP/TMC 浓度的增加而逐渐增强[图 5(b)],这归因于酰胺[带中 C=O(羰基)伸缩振动,表明 PA 层成功地附着在 PVDF 膜孔表面^[49]。

为进一步增加膜的抗污及渗透性能,通过聚乙烯吡咯烷酮-聚乙烯基三乙氧基硅烷(PVP-VTES)共聚物对基膜进行亲水改性^[50]。如图 6(a) 所示,PVP-VTES 的红外谱图中观察到 C=C 双键峰消失、Si-O-Si 键和 Si-O-C 峰的出现以及水的吸收峰的明显增强,这些均证明了 PVP-VTES

聚合反应的成功。观察亲水改性膜的形貌可发现,改性后的膜表面形貌与原始膜相比无明显变化[图 6(b)]。随后,研究了 PA 层数对膜表面特性的影响。如图 6(c)~(e)所示,随着 PA 层数从 1 层增加至 3 层,膜表面形貌与原始 PVDF 膜相比无明显差异。为了获得介于超亲水和超疏水之间的浸润性,使用水的浸润时间和水下油接触角进行筛选。如图 6(f)~(g)所示,随着 PA 层数的增加,水的浸润时间逐渐增加(从接近 0 s 增加至 5 s),这相对于亲水的 PVDF-PVP 一定程度上降低了乳液进入膜孔内的压力。而水下油接触角仅小幅降低,保证了 PA 层的拒油性,有利于聚结油相的脱除。因此,确定 PA 层为 2 层时,膜能够获得合适的浸润性,并将此组确定为最佳改性次数。

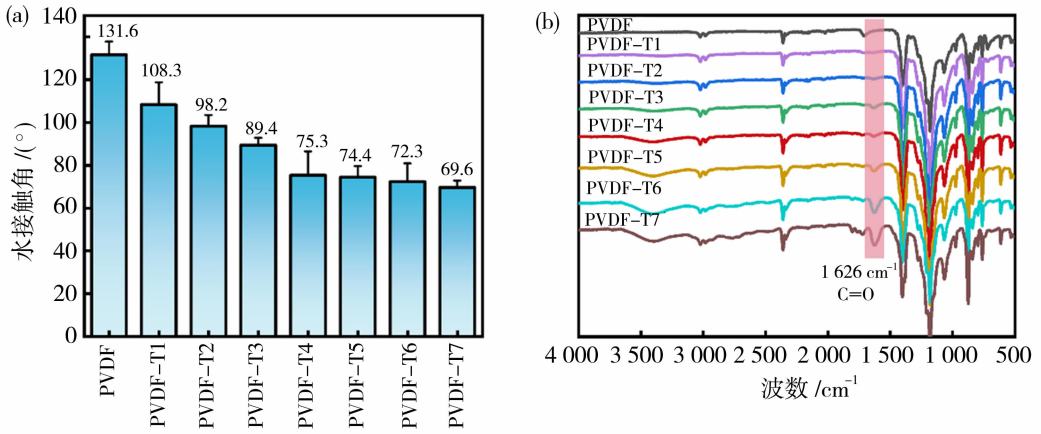


图 5 不同 PIP/TMC 浓度改性 PVDF 膜的水接触角(a)和红外谱图(b)

Fig. 5 Water contact angle (a) and infrared spectrum (b) of polyamide formed with different PIP/TMC solubility

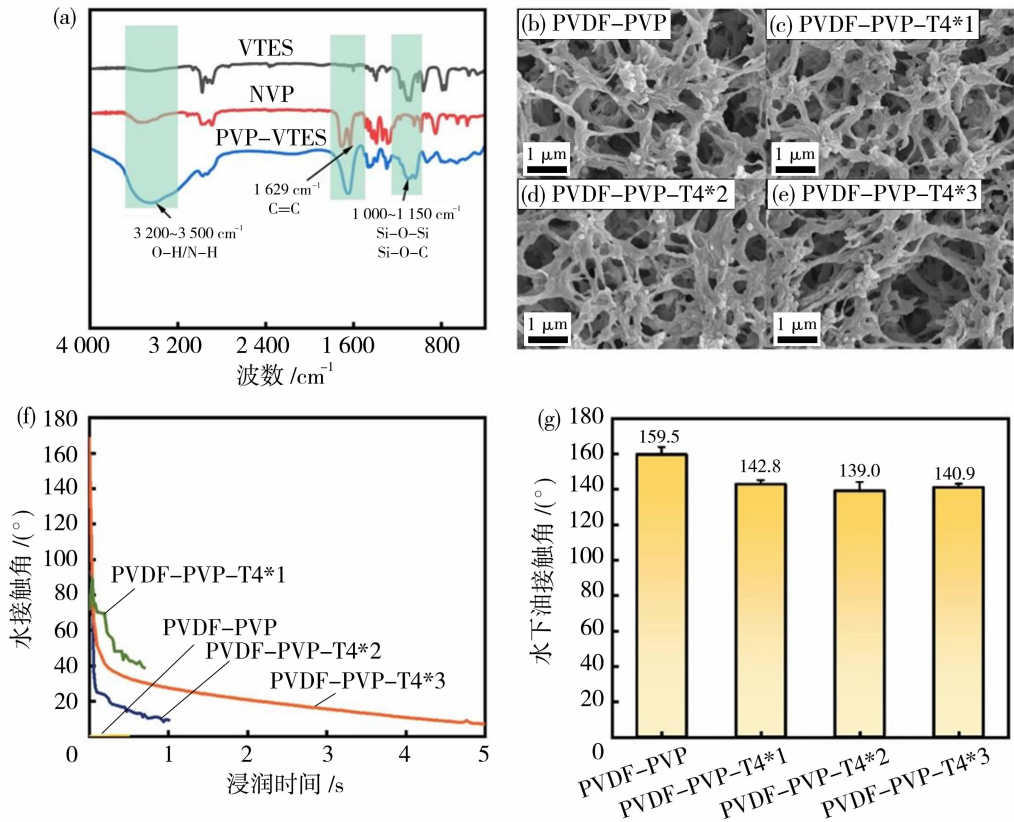


图 6 NVP、VTES 以及 PVP-VTES 的红外谱图(a);不同 PA 改性次数的 PVDF 膜的表面电镜图[(b)~(e)];水的浸润时间(f)和水上油接触角(g)

Fig. 6 Infrared spectra of NVP, VTES and PVP-VTES (a); SEM micrographs of PVDF membrane with different PA modification times [(b)~(e)]; water infiltration time (f) and underwater oil contact angle (g)

为进一步探究改性对膜理化性质的影响,对改性前后膜的表面形貌、孔径、浸润性进行表征。如图 7(a)~(d)所示,虽然亲水改性和 PA 层修饰后的膜表面宏观形貌接近,但孔径分布分析[图 7(e)]显示,膜的孔径峰值由接近 0.8 μm 减小至

0.5 μm,表明 PVP 亲水层和 PA 层成功修饰了膜孔内表面,形成了均匀的功能涂层。表面浸润性测试结果[图 7(f)~(g)]进一步证实了改性的有效性,PVDF 膜表现出强疏水性(水接触角约 131.6°),经 PA 单层修饰后接触角降至 75.3°,而

PVP 亲水改性使膜表面达到超亲水状态(接触角 $\approx 0^\circ$)。通过动态浸润实验发现, PVDF-PVP 膜的水浸润时间几乎为 0 s, 而 PVDF-PVP-T4 * 2 膜

延长至 1 s, 这种适度的浸润性转变证实了“聚酰胺”的成功构建。最后, 通过油-水分离性能测试进一步验证改性效果。

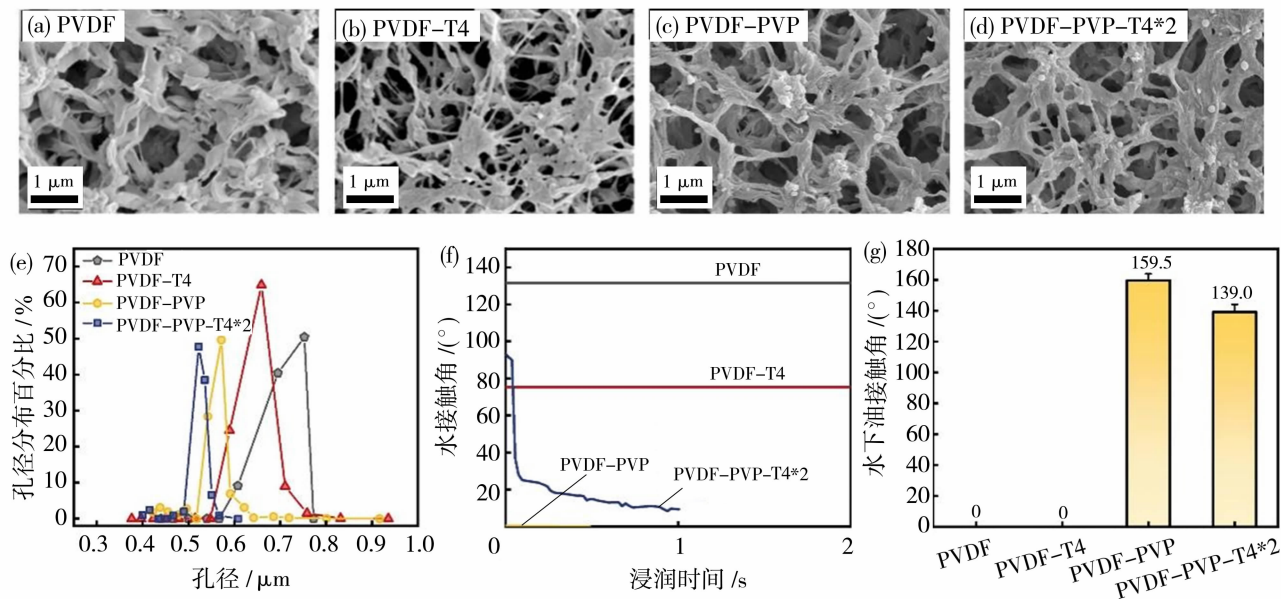


图7 PVDF、PVDF-T4、PVDF-PVP 和 PVDF-PVP-T4 * 2 的电镜图[(a)~(d)];

孔径分布(e);水接触角(f)和水下油接触角(g)

Fig. 7 SEM micrographs [(a)~(d)]; pore size distribution (e); water contact angle (f) and underwater oil contact angle (g) of PVDF, PVDF-T4, PVDF-PVP and PVDF-PVP-T4 * 2

2.3 油-水分离性能测试

如图 8 所示, 基于透过压测试, PVDF-PVP 亲水膜的透过压高达 0.06 MPa, 比 PA 改性膜(0.05 MPa)高 20% [图 8(a)]。这种差异源于亲水膜表面与油相之间的高界面能势垒, 导致分离过程需要更高的操作压力。增加 PA 层后, 一定程度上降低了亲水性使得界面能势垒发生降低。死端过滤实验进一步揭示了 PA 层厚度对分离性能的影响规律 [图 8(b)]。PVDF 与 T1~T3 膜的通量呈迅速衰减趋势, 这可能是由于无 PA 层存在或 PA 层厚度过低, 膜整体表现疏水性(水接触角均大于 90°), 在分离过程油相易黏附在膜表面污染膜孔。而 PVDF-T5 则由于 PA 层过度生长导致膜孔堵塞。初始通量低且迅速衰减。PVDF-T4 具有适中的 PA 层厚度, 膜在死端条件下连续分离 3 h, 最终通量稳定在 $7\,000\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 。由于油相从膜孔脱离, 在动态运行中通量呈现一定程度的恢复趋势。

为了进一步提升通量, 通过 PVP-VTES 对 PVDF 基底进行亲水改性, 并在此基础上引入 PA

层, 使油相更容易在膜孔内聚集和释放。如图 8(c) 所示, 与 PVDF-T4 膜相比, 亲水改性 PVDF-PVP 膜的初始通量提升 3 倍, 但通量衰减迅速。这是因为超亲水 PVDF-PVP 膜将油相截留在膜一侧, 堵塞膜孔, 进而引发膜污染。对于 PVDF-PVP-T4 * 2 膜, PA 层并没有明显降低 PVDF-PVP 膜的亲水性, 初始通量较高。PVP 层与 PA 层相结合缓解了膜污染问题, 在 3 h 的死端分离中, 通量维持在 $20\,000\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 。并且油相在 PA 层上聚集滑移透过膜孔进入滤液, 回收率约 60%, 回收纯度高于 99.9% [图 8(d)]。

在错流条件下分离乳液, 评估了 PVDF-PVP-T4 * 2 膜的长期运行稳定性, 如图 9 所示。PVDF-PVP 膜在 6 h 的分离过程中, 通量持续下降, 最终降至 $2\,000\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 以下。相反, PVDF-PVP-T4 * 2 膜在 13 h 的错流分离中, 通量在 $4\,000$ 至 $6\,000\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 间趋于稳定。这是由于初期油相接触膜表面, 导致通量的下降, 但 PA 层有效地防止了油相破坏水合层, 从而延长了分离时间。所有膜的分离效率均在 99% 以上。

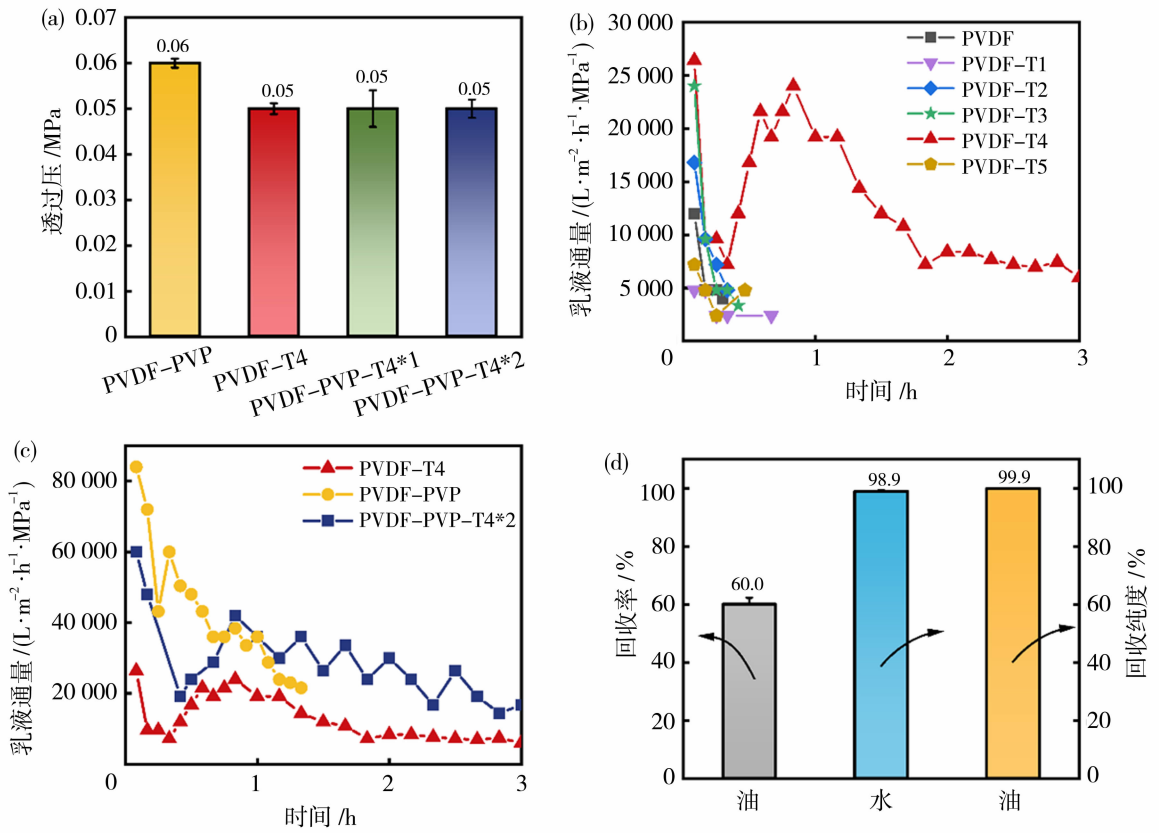


图 8 不同改性膜对 D5 乳液的透过压力(a)和渗透通量(c);不同 TMC/PIP 浓度改性 PVDF 膜的渗透通量(b); PVDF-PVP-T4 * 2 膜的回收率及油-水两相纯度(d)

Fig. 8 Permeation pressure (a) and permeability (c) of D5 emulsion by different modification membranes; permeability of PVDF membranes modified with different TMC/PIP concentrations (b); recovery and oil-water phase purity of PVDF-PVP-T4 * 2 membrane (d)

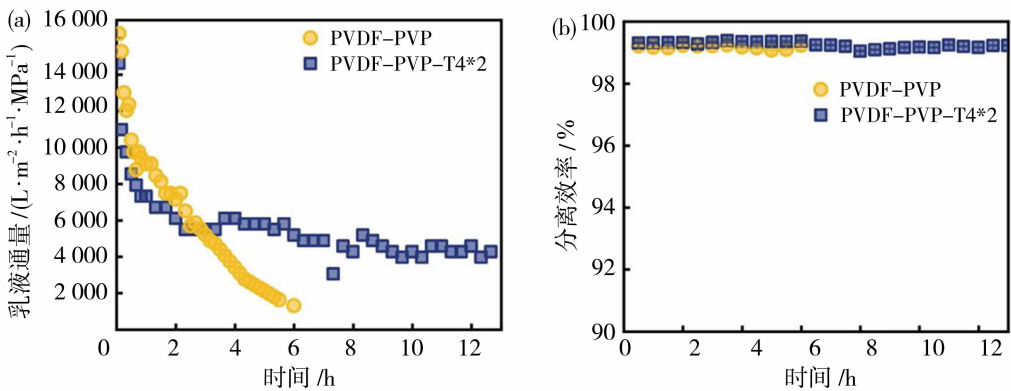


图 9 PVDF-PVP 和 PVDF-PVP-T4 * 2 膜的错流分离渗透通量(a)和分离效率(b)

Fig. 9 Cross-flow separation permeability (a) and separation efficiency (b) of PVDF-PVP and PVDF-PVP-T4 * 2 membranes

3 分离机理

如图 10 所示,亲水改性后,分离膜不仅可基于孔径筛分机理实现油-水分离,在一定压力下还可

以基于聚结破乳机理进行油-水分离。然而,聚结破乳过程通常需要较大的压力,而纯亲水基膜在这种压力作用下,油相容易形成连续油膜并突破水合层。在长时间的过滤过程中,油相不断累积,进而堵

塞膜孔。为解决这一问题,本工作通过 PVP 层与 PA 层的结合,改变油相在膜孔内的存在方式,最终实现油-水分离与两相回收。相较于 PVDF-PVP,增加 PA 层后一定程度降低 PVDF-PVP 的超亲水性(浸润时间从接近 0 s 延长至 1 s),使乳液更易于进入膜孔。当乳液接触膜孔内,油滴在 PA 层表面滑移聚结形成连续油相;而水相则通过亲水基底的亲和力透过超薄 PA 层。在膜孔内水流冲刷与 PA 层拒油性(水下油接触角 139°)协同作用下,油相从膜孔脱离,从而减弱膜污染并维持膜的分离性能。该策略有效保障了膜孔空间,保证分离的连续性^[33,35,43]。并且水相和油相在滤液中形成分层界面,更易对两相进行同时回收。基于此,所制备的膜实现了对乳液中油相约 60% 的回收率,对水相约 100% 的回收率。

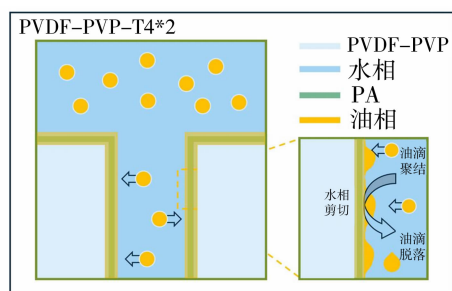


图 10 PVDF-PVP-T4*2 膜的抗污及油相回收机理
Fig. 10 Anti-fouling and oil phase recovery mechanism of PVDF-PVP-T4*2 membrane

4 结论

本研究创新性地提出一种协同改性 PVDF 复合分离膜制备方法。通过 VIPS 法与界面聚合工艺相结合,成功构建了具有 PA 层的膜孔结构。高机械强度 PVDF 基膜作为支撑层,PVP 改性中间层赋予亲水性,表层超薄聚酰胺涂层形成油相聚结脱附界面。实验结果显示,该膜在 13 h 连续处理乳化油废水过程中,通量保持稳定,油相回收率超 60%,水相回收率接近 100%,并且回收纯度均接近 100%。性能提升源于创新的“PVP 层-PA 层”协同机制,底层亲水层形成稳定水化层阻隔油污渗透,表层 PA 层促使油滴聚并脱附。这种膜表面结构设计在维持膜孔结构完整性的前提下,同步提升了抗污染性和分离稳定性。研究成果为含油废水处理与新型分离膜设计提供了理论支持和技术方案。

参考文献:

- [1] Lewis D, Sauzier J. Cleaning up after Mauritius oil spill [J]. *Nature*, 2020, 585(7824): 172-172.
- [2] 杨思民,王建强,刘 富. 油水分离膜研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2019, 39(3): 132-141.
- [3] Finucci B, Pacoureaux N, Rigby C L, *et al.* Fishing for oil and meat drives irreversible defaunation of deepwater sharks and rays[J]. *Science*, 2024, 383(6687): 1135-1141.
- [4] Yarahmadi H. Oil pollution threatens Persian Gulf marine life[J]. *Science*, 2024, 383(6683): 599-599.
- [5] Zhang J, Liu L, Si Y, *et al.* Electrospun nanofibrous membranes: An effective arsenal for the purification of emulsified oily wastewater [J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(25): 2002192.
- [6] Tanudjaja H J, Hejase C A, Tarabara V V, *et al.* Membrane-based separation for oily wastewater: A practical perspective[J]. *Water Res*, 2019, 156: 347-365.
- [7] Gupta R K, Dunderdale G J, England M W, *et al.* Oil/water separation techniques: A review of recent progresses and future directions [J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(31): 16025-16058.
- [8] Manouchehri M. A comprehensive review on state-of-the-art antifouling super (wetting and anti-wetting) membranes for oily wastewater treatment [J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2024, 323: 103073.
- [9] Ge Q, Liu Y, Liu P, *et al.* Research on a harmless treatment method for oily sludge in coal chemical wastewater and the pollutant transformation mechanism of oily sludge during the treatment process [J]. *J Hazard Mater*, 2024, 478: 135568.
- [10] Ran J, Liu J, Zhang C, *et al.* Experimental investigation and modeling of flotation column for treatment of oily wastewater [J]. *Int J Min Sci Technol*, 2013, 23(5): 665-668.
- [11] Li H, Zhang J, Gan S, *et al.* Bioinspired dynamic antifouling of oil-water separation membrane by bubble-mediated shape morphing [J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 33(26): 2212582.
- [12] Cheng X, Ye Y, Li Z, *et al.* Constructing environmental-friendly “oil-diode” Janus membrane for oil/water separation [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(3): 4684-4692.
- [13] Yang C, Long M, Ding C, *et al.* Antifouling graphene oxide membranes for oil-water separation via hydrophobic chain engineering [J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 7334.

- [14] Zhang J, Peng K, Xu Z K, *et al.* A comprehensive review on the behavior and evolution of oil droplets during oil/water separation by membranes[J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2023, 319: 102971.
- [15] Deng Y, Wu Y, Chen G, *et al.* Metal-organic framework membranes: Recent development in the synthesis strategies and their application in oil-water separation[J]. *Chem Eng J*, 2021, 405: 127004.
- [16] Oh S, Bang J, Jin H J, *et al.* Green fabrication of underwater superoleophobic biopolymeric nanofibrous membranes for effective oil-water separation[J]. *Adv Fiber Mater*, 2023, 5(2): 603-616.
- [17] Cheng X, Li T, Yan L, *et al.* Biodegradable electrospinning superhydrophilic nanofiber membranes for ultrafast oil-water separation[J]. *Sci Adv*, 2023, 9(34): 8195.
- [18] Zhang X, Zhao J, Ma L, *et al.* Biomimetic preparation of a polycaprolactone membrane with a hierarchical structure as a highly efficient oil-water separator[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(42): 24532-24542.
- [19] Huang K, Rowe P, Chi C, *et al.* Cation-controlled wetting properties of vermiculite membranes and its promise for fouling resistant oil-water separation[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 1097.
- [20] Han Z, Li B, Mu Z, *et al.* Energy-efficient oil-water separation of biomimetic copper membrane with multi-scale hierarchical dendritic structures[J]. *Small*, 2017, 13(34): 1701121.
- [21] Wang H, Wang F, Li Z, *et al.* In situ reaction enabled surface segregation toward dual-heterogeneous antifouling membranes for oil-water separation[J]. *J Hazard Mater*, 2023, 460: 132425.
- [22] Liu W, Liu Q, Liu Z, *et al.* In-situ construction of nanocomposite coating by electrostatic enhanced surface segregation toward antifouling oil-water separation membrane[J]. *J Membr Sci*, 2025, 717: 123663.
- [23] Zhang Y, Sun T, Zhang D, *et al.* The preparation of superhydrophobic polylactic acid membrane with adjustable pore size by freeze solidification phase separation method for oil-water separation[J]. *Molecules*, 2023, 28(14): 5590.
- [24] Yan P, Pu Z, Du M, *et al.* Preparation of ceramic membranes with small pore size, narrow pore size distribution and investigation of oil-water separation mechanism[J]. *J Membr Sci*, 2025, 716: 123522.
- [25] Pan Z, Cao S, Li J, *et al.* Anti-fouling TiO₂ nanowires membrane for oil/water separation: Synergetic effects of wettability and pore size[J]. *J Membr Sci*, 2019, 572: 596-606.
- [26] Yue Y, Hara M, Mukai Y. Continuous coalescence and separation of oil-in-water emulsion via polyacrylonitrile nanofibrous membrane coalescer[J]. *Colloid Surface A*, 2023, 657: 130626.
- [27] Yue Y, Mukai Y. Electrospun hierarchically structured nanofibrous membrane for highly efficient oil-in-water emulsion coalescence separation[J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 322: 124331.
- [28] Shi P, Zhang R, Pu W, *et al.* Coalescence and separation of surfactant-stabilized water-in-oil emulsion via membrane coalescer functionalized by demulsifier[J]. *J Cleaner Prod*, 2022, 330: 129945.
- [29] Zhu X, Zhu L, Li H, *et al.* Enhancing oil-in-water emulsion separation performance of polyvinyl alcohol hydrogel nanofibrous membrane by squeezing coalescence demulsification[J]. *J Membr Sci*, 2021, 630: 119324.
- [30] Wang J, He B, Ding Y, *et al.* Beyond superwetting surfaces: Dual-scale hyperporous membrane with rational wettability for “nonfouling” emulsion separation via coalescence demulsification[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(3): 4731-4739.
- [31] Kaufmann S F M. Phase separation of O/W-emulsions by coalescence in hydrophobic membranes[J]. *Appl Rheol*, 2000, 10(3): 162-163.
- [32] Yang Y, Li Y, Cao L, *et al.* Electrospun PVDF-SiO₂ nanofibrous membranes with enhanced surface roughness for oil-water coalescence separation[J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 269: 118726.
- [33] Ding Y, Zhu Y, Wang J, *et al.* Slippery hydrogel surface on PTFE hollow fiber membranes for sustainable emulsion separation[J]. *Mater Horiz*, 2024, 11(23): 6141-6149.
- [34] Ding Y, Wang J, Wu J, *et al.* Binary nanofibrous membranes with independent oil/water transport channels for durable emulsion separation[J]. *J Membr Sci*, 2023, 673: 121484.
- [35] Zhu Y, Ding Y, Wang J, *et al.* Efficient oil recovery from emulsions through PDMS decorated nanofibrous membranes via aggregation-release demulsification[J]. *Sep Purif Technol*, 2024, 343: 126934.
- [36] Ding Y, Qiu N, Wang J, *et al.* Oil-water receiving membrane with sub-10 nm surfactant layer for long-lasting oil-water separation[J]. *J Membr Sci*, 2023, 684: 121820.

- [37] Shamsabadi A A, Kargari A, Babaheidari M B, *et al.* Separation of hydrogen from methane by asymmetric PEI membranes[J]. *J Ind Eng Chem*, 2013, 19(5): 1680-1688.
- [38] Okhovat A, Karimi M, Zokaee Ashtiani F. A new perspective and comparative study on demixing and gelation behavior of cellulose acetate, cellulose acetate propionate and cellulose acetate butyrate ternary solutions[J]. *Polym Eng Sci*, 2018, 58(7): 1135-1145.
- [39] Mazinani S, Darvishmanesh S, Ehsanzadeh A, *et al.* Phase separation analysis of Extem/solvent/non-solvent systems and relation with membrane morphology [J]. *J Membr Sci*, 2017, 526: 301-314.
- [40] Mat N N I, Chean H M, Shamsuddin N, *et al.* Development of hydrophilic PVDF membrane using vapour induced phase separation method for produced water treatment[J]. *Membranes*, 2020, 10(6): 121.
- [41] Maggay I V, Suba M C a M, Aini H N, *et al.* Thermostable antifouling zwitterionic vapor-induced phase separation membranes[J]. *J Membr Sci*, 2021, 627: 119227.
- [42] Xu M H, Xie R, Ju X J, *et al.* Antifouling membranes with bi-continuous porous structures and high fluxes prepared by vapor-induced phase separation [J]. *J Membr Sci*, 2020, 611: 118256.
- [43] Ding Y, Hu B, Zhuang L, *et al.* Confined channels induced coalescence demulsification and slippery interfaces constructed fouling resist-release for long-lasting oil/water separation[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(25): 30224-30234.
- [44] Raaijmakers M J T, Benes N E. Current trends in interfacial polymerization chemistry[J]. *Prog Polym Sci*, 2016, 63: 86-142.
- [45] Park S J, Choi W, Nam S E, *et al.* Fabrication of polyamide thin film composite reverse osmosis membranes via support-free interfacial polymerization[J]. *J Membr Sci*, 2017, 526: 52-59.
- [46] Karan S, Jiang Z, Livingston A G. Sub-10 nm polyamide nanofilms with ultrafast solvent transport for molecular separation[J]. *Science*, 2015, 348(6241): 1347-1351.
- [47] Ye Y, Qiu N, Qiu Z, *et al.* Acetone extraction induced piperazine diffusion reaction for regulating thin film composite nanofiltration membrane[J]. *J Membr Sci*, 2024, 694: 122426.
- [48] Xu S, Liu J, Wang J, *et al.* Guanidinium manipulated interfacial polymerization for polyamide nanofiltration membranes with ultra-high permselectivity [J]. *J Membr Sci*, 2023, 687: 122003.
- [49] Micah A, Victor L, Ji Y L, *et al.* Correlating PSf support physicochemical properties with the formation of piperazine-based polyamide and evaluating the resultant nanofiltration membrane performance[J]. *Polymers*, 2017, 9(10): 505.
- [50] Wang Y, Lin H, Xiong Z, *et al.* A silane-based interfacial crosslinking strategy to design PVDF membranes with versatile surface functions [J]. *J Membr Sci*, 2016, 520: 769-778.

High-performance anti-fouling PVDF composite membranes for efficient oil/water emulsion separation

WANG Jiawei^{1,2}, ZHU Yue^{1,2}, DING Yajie²,
WANG Jianqiang^{2,3}, LIU Fu^{2,3}

(1. School of materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China; 2. Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 3. Ningbo College of Materials Technology & Engineering University of Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: This study addresses the issue of membrane fouling in the treatment of emulsified oily wastewater by innovatively developing a PVDF composite membrane with a synergistic anti-fouling structure. The PVDF substrate membrane was prepared using the vapor-induced phase separation (VIPS)

linking degree and density of OPBI-Al³⁺ membrane first increased, and then almost unchanged. When the concentration of Al³⁺ was 8.44×10^{-2} mol/L, the H₂ permeability of OPBI-Al³⁺-8.44 membrane was 2.79 Barrer at 35 °C, which was slightly lower than that of the pure membrane, while the selectivity of H₂/CO₂ reached 23.60, which was 438.81% higher than that of the pure membrane, breaking through the upper limit of Robeson in 2008.

Key words: OPBI; coordination cross-linking reaction; membrane, H₂/CO₂ separation

(上接第 117 页)

technique, followed by hydrophilic modification with a polyvinylpyrrolidone-polyvinyltriethoxysilane (PVP-VTES) copolymer and a stepwise interfacial polymerization process to form a dual-function anti-fouling layer consisting of a “hydration layer-polyamide” structure on the membrane surface. Experimental data showed that the modified membrane maintained an oil recovery rate of over 60% (purity~99.9%) and a water recovery rate close to 100% (purity>98%) during 13 hours of continuous operation. Mechanistic analysis revealed that the synergistic effect of the polyamide (PA) layer and the hydration layer facilitated the coalescence and detachment of oil droplets from the membrane surface, effectively mitigating membrane fouling. This technology provides a novel solution for emulsified oily wastewater treatment and resource recovery.

Key words: PVDF composite membrane; oil-water separation; anti-fouling; interfacial polymerization; VIPS; hydrophilic modification

第二十届京津冀地区研究生膜技术论坛在天津大学成功举办

2025年4月26日,由北京膜学会主办,天津大学化工学院、化学工程与低碳技术全国重点实验室、天津市膜科学与海水淡化技术重点实验室联合承办,沃顿科技股份有限公司、山东招金膜天股份有限公司、天津膜天膜科技股份有限公司共同协办的“第二十届京津冀地区研究生膜技术论坛”在天津大学圆满举行。

此次论坛得到了贝士德仪器科技(北京)有限公司、天津凯米斯科技有限公司、苏州苏瑞膜纳米科技有限公司、默世拓(天津)仪器设备有限公司、济南思克测试技术有限公司和云帆(天津)仪器有限公司的赞助支持。本次论坛以“创新膜科技,青春更精彩”为主题,吸引了来自京津冀及周边地区的专家学者、博士和硕士研究生共600余人参会,共同探讨了膜技术领域的前沿发展与创新应用。

论坛开幕式由北京膜学会副理事长、天津大学化工学院王志教授主持。北京膜学会理事长、清华大学王保国教授首先致辞,他高度评价了论坛对推动区域学术交流与产学研协同创新发展的深远意义。天津大学化工学院院长范晓彬教授致欢迎辞,并回顾了天津大学化工学科的百年历程及在膜科学与技术领域取得的创新成果。北京膜学会副秘书长、中科院过程所罗建泉研究员宣读了北京膜学会会费收取与管理办法,由北京膜学会会员代表大会一致表决通过。北京膜学会理事长、清华大学王保国教授做了题为“电化学能源膜设计与传质强化”的大会开幕式特邀报告。

本次论坛以研究生学术交流为核心,设置了十一个分会场,来自京津冀地区的194名研究生进行了专题报告,内容涵盖双碳领域膜与膜过程、能源领域膜与膜过程、生命健康领域膜与膜过程、水处理领域膜与膜过程、膜污染与控制技术及新膜与膜过程共六大方向。

论坛闭幕式特邀报告由北京膜学会副理事长、天津工业大学武春瑞教授和天津大学王越教授共同主持。沃顿科技股份有限公司吴宗策总工做了题为“苛刻条件下特种分离膜开发及应用进展”大会特邀报告,天津膜天膜科技股份有限公司首席科学家吕晓龙教授做了题为“复合膜制备技术”大会特邀报告,上述报告为青年学者提供了产学研融合的新思路。

论坛闭幕式颁奖仪式由北京膜学会副理事长、北京化工大学张卫东教授主持。本次论坛共有33名同学获得了“优秀报告奖”,论坛还为5名“北京膜学会杰出青年成果奖”得主颁发了证书,以此激励更多青年人才勇攀科研高峰。最后,张卫东教授进行了“第二十届京津冀地区研究生膜技术论坛”总结致辞,充分肯定了论坛的学术价值与社会影响力,并感谢承办单位及志愿者的辛勤付出。

本届论坛首次与科研云合作通过哔哩哔哩、微博、有道词典、视频号及抖音等新媒体平台同步直播了开幕式、闭幕式及大会特邀报告,有3万余人次在线参与和关注了此次论坛。本届论坛的成功举办,不仅为京津冀地区青年学者搭建了高水平的学术交流平台,更通过校企深度对话推动了科研成果转化,为服务国家“双碳”目标与绿色低碳发展注入新动能。

北京膜学会秘书处