

有机聚合物膜用于含油废水处理的研究进展

王瑞华¹, 沈舒苏^{1,2}, 周龙坤¹, 白仁碧^{1,2*}

(1. 苏州科技大学分离净化材料与技术研发中心, 江苏 苏州 215009;
2. 苏州市分离净化材料与技术重点实验室, 江苏 苏州 215009)

摘要:综述了近几年有机聚合物膜材料的改性研究进展,包括表面涂覆、表面接枝及其混改性等几个改性方法,并对其在含油废水处理中的应用进行了阐述。简要介绍了几种有机膜组合工艺在模拟含油废水及实际含油废水处理中的应用。

关键词:有机聚合物膜;含油废水;膜改性

中图分类号:TQ028.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)06-0033-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.06.008

Study progresses on the application of organic polymeric membranes in the treatment of oily wastewater

WANG Rui-hua¹, SHEN Shu-su^{1,2}, ZHOU Long-kun¹, BAI Ren-bi^{1,2*}

(1.Center for Separation and Purification Materials & Technologies, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2.Suzhou Key Lab of Separation and Purification Materials & Technologies, Suzhou 215009, China)

Abstract: The research on the modification of organic polymeric membranes in recent years is reviewed through the surface coating, surface grafting and blending modification methods. The applications of organic polymeric membranes in the treatment of oily wastewater are also summarized. The applications of several organic membranes combination technologies in the treatment of both simulated and practical oily wastewater are introduced.

Key words: organic polymeric membranes; oily wastewater; research progress

随着全球经济和工业的快速发展,石油化工、日用化工、纺织、皮革、钢铁加工、金属表面处理等行业每天都产生大量的含油废水。含油废水是一种对环境危害十分严重的工业废水,一旦排入水体,会对水体乃至生态系统产生短期到长期的持续影响和破坏,甚至危害到人类的生命和健康^[1]。因此,发展合理高效与可靠的方法处理含油废水具有深远的社会和经济意义,这一直是国内外学者研究的重要目标之一。

含油废水处理方法主要包括重力分离法、絮凝法、气浮法、过滤法、离心分离法和生物法^[2]等。综合来看,这些传统的处理方法一般需时长,占地面积大,系统比较复杂,处理效果难以保证。有的工艺分离效率较低,有的则能耗较高,有的需要使用大量化学药剂,且普遍存在二次污染的问题。近年来,随着膜分离技术的快速发展,因其分离时间短、能耗低、效率高、不必使用额外的化学药剂、无二次污染,以及操作控制方便等优点,正被越来越多地应用于各种水和废水处理工程应用中,包括含油废水处理^[3]。

目前,市面上的分离膜可分为无机膜和有机膜

2 大类。尽管无机膜具有良好的耐磨性、稳定的孔隙结构和较好的化学稳定性,但无机膜生产成本高、制备系统复杂、能耗大、膜的比表面积小、运输安装和操作要求高,在一定程度上限制了其应用^[4]。相比,有机聚合物膜因其制备简单,工艺相对成熟,分离过程能耗低,膜材料更易获取,使用成本相对较小^[5]等因素得到更为广泛的使用和研究。不论是无机膜还是有机膜,目前处理含油废水的工程应用都面临极大的挑战,这是因为油的表面能很低,黏附性强,极易造成膜的快速污染和过滤性能失效。现阶段,膜过滤在处理含油废水领域大多只作为一个辅助性的深度处理。然而,鉴于膜分离技术的众多优势,将膜分离工艺直接和有效地用于含油废水的处理已经成为国内外研究者的重要课题之一。在含油废水处理过程中,由于污染物与膜之间的物理化学作用,特别是废水中的油滴以及其他物质如蛋白质、微生物等,在膜表面或膜孔内的强烈吸附或大量沉积,造成膜的孔径迅速变小甚至堵塞,不仅致使膜分离效率下降而且使膜的产水能力消失^[6]。

不少研究表明,亲水性膜可以增大膜表面对有

收稿日期:2016-11-22

基金项目:国家自然科学基金项目(51478282,51608342)

作者简介:王瑞华(1991-),男,硕士生;白仁碧(1955-),男,教授,研究方向为环境工程与技术,通讯联系人,0512-68092987,ceebairb@live.com,shushushen@mail.usts.edu.cn。

机污染物的排斥,减少有机污染物在膜表面的吸附,从而降低对膜的污染^[7-8]。由于现有的有机聚合物膜大多为疏水性材料,因此越来越多的研究者对疏水性有机聚合物膜材料进行了改性研究,并用于含油废水的处理。本文中主要综述了近些年来国内外关于有机聚合物膜的改性研究,及其用于含油废水处理方面的研究和应用进展。

1 有机聚合物膜的改性研究进展

有机聚合物膜材料有很多种,主要可以分为纤维素衍生物类、聚砜或聚醚砜类、含氟聚合物、聚烯烃类和聚酰亚胺类等。有机聚合物膜的改性大部分是针对这些膜材料进行改性以实现膜产品的性能改变。常用的改性方法主要有 2 大类,即膜的表面改性和本体改性。

1.1 表面改性

膜的表面改性包括表面涂覆、表面接枝以及表面处理(用紫外线、高能电子束、等离子辐照等),即通过在已有的膜材料表面引入各种极性基团或含有各种极性基团的物质进而改变膜的表面特性。

1.1.1 表面涂覆

表面涂覆操作较为简便,即在基质膜材料或成品膜表面以一定方式喷涂或涂覆某种特殊的功能材料,进而改善膜表面特性^[9]。

Mittal 等^[10]报道了在用黏土和高岭土制得的陶瓷表面涂覆 CA(醋酸纤维素)得到一种低成本复合膜。CA 先溶解在丙酮溶液中得到涂抹液,再将陶瓷基质浸渍在涂抹液中 60 s 后取出干燥。制备得到的复合膜的孔隙率和有效孔径大小分别为 56% 和 28 nm。该复合膜用于处理含油量分别为 50、100、200 mg/L 的含油废水时,在过滤压力为 0.138 MPa 下,油的截留率最大达到 93%。研究发现,当处理进水浓度为 200 mg/L 的含油废水时,出水油浓度低于 14 mg/L。

Karimnezhad 等^[11]报道了将氨基苯甲酸铝、环氧勃朗石和壳聚糖作为系列涂层,通过浸涂技术分别连续涂覆在 Kevlar(凯夫拉)纤维表面制备纳米复合膜,改性膜表现出较高的亲水性和抗油性。油水分离实验中得到的水通量和油截留率分别达到 1 128 L/(m²·h) 和 94%,且用热柠檬酸即能有效去除膜表面的油沉积层。

表面涂覆属于物理改性方法,虽然可以达到一定的改性效果,但由于涂覆层与基质材料之间主要靠物理吸附相结合,长时间使用涂层容易脱落,存在

着稳定性欠佳的问题。因此,该方法应用于含油废水处理具有一定的局限性。

1.1.2 表面接枝

表面接枝是采用表面处理技术在有机聚合物膜表面产生极性基团,再经过化学反应嫁接上功能性单体或聚合物等(特别是亲水性物质),从而改善膜的表面以获得一种或多种特定的性能^[12]。值得注意的是,在亲水性聚合物的嫁接过程中,大量的研究者采用了 ATRP(原子转移自由基聚合)技术,这主要是因为通过 ATRP 反应能够得到分子质量和分子结构可控,分子质量分布较窄的聚合物,这样更有利于嫁接的进行和效果的控制^[13]。

Zhao 等^[14]将制备的 PAN(聚丙烯腈)膜水解、胺化,然后在胺化的 PAN 膜表面通过酰化反应接枝了全氟烷基(-CF₃)基团,制备得到一种新型的氟化 PAN 膜。实验数据显示,胺化的 PAN 膜的水和油的接触角最低;而在胺化的 PAN 膜表面接枝全氟烷基(-CF₃)基团以后,该膜的水和油的接触角都有所变大,氟化时间越长,水和油的接触角越大,氟化时间为 3 h 的氟化 PAN 膜(F-PAN-4)的水和油接触角分别达到 85°和 88°。这主要是因为膜表面引入了全氟烷基(-CF₃)基团,该基团具有天然的疏水性。换句话说,改性膜的表面对于水和油的亲疏性可以根据接枝的不同进行改变或控制。在含油废水处理试验中,改性过的 PAN 膜的油截留率高于 99.8%;经过氟化后的 F-PAN 膜的通量恢复率高于 96%,几乎没有不可逆污染。随着 PAN 膜氟化时间的增加,膜表面的全氟烷基(-CF₃)基团含量从 8.3%增加到 27.2%,而膜的通量衰减率和可逆污染率则逐渐变小。氟化时间为 3 h 的 F-PAN-4 膜的表面含有最多的全氟烷基(-CF₃)基团(含量为 27.2%),该膜显示出接近 100%的通量恢复率和较低的通量衰减率(13%)。这充分说明通过在 PAN 膜表面接枝全氟烷基(-CF₃)基团,能大大提高其抗油污染性能。

Zhu 等^[15]通过 SI-ATRP(表面引发原子转移自由基聚合)技术在 PVDF(聚偏氟乙烯)膜表面接枝两性离子聚电解质刷 PMAPS[聚 3-(N-2-丙烯酸-N,N-二甲基)氨丙磺酸内酯]制备了一种 PMAPS-g-PVDF 膜用于油水分离。通过改变聚合时间,可以成功制备出超亲水和水下超疏油的改性膜,其水接触角由 130°降至 11°,而水下油接触角达到 158°。报道称该 PMAPS-g-PVDF 膜能够高效地分离水中的分散油,截留率达到 99.999% 以上。分析发现油

滴与接枝改性膜表面之间的黏附力小于 $1 \mu\text{N}$ 。由于油滴与膜面之间较小的黏附力,所以该膜显示出良好的抗油污能力,并且膜面截留的油滴易于回收。

Muppalla 等^[16]通过将 PBC(五嵌段共聚物)接枝在 PSF(聚砜)超滤膜表面制备出一种抗污染的复合膜。该膜通过碱处理后水接触角从 115° 减小到 93° ,在操作压力为 0.1 MPa 时,纯水通量从 $0.5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 增大到 $1.0 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。在操作压力为 0.35 MPa 下,处理浓度为 $500 \sim 1\,000 \text{ mg/L}$ 的含油废水时,复合膜对油的截留率达到 $95.5\% \sim 99.5\%$ 。连续运行 8 h 后,未改性 PSF 膜清洗后的通量恢复率仅为 35% ,而复合膜的通量恢复率可达 $89\% \sim 95\%$,复合膜表现出优良的抗油污性能。

以上研究分别代表了在 PAN、PVDF、PSF 等几种主要的常规膜表面接枝具有一定特性的基团,实现对膜表面的改性。虽然表面接枝改性法对膜表面性能进行改性效果明显,改性后的膜具有一定或较好的抗污染性能,但是这种在膜表面直接接枝的方法容易对膜表面的膜孔大小及膜孔结构产生一定的影响并难以控制,进而会影响到膜产品的稳定性。其次,表面接枝只是在膜表面接枝功能性单体或聚合物,并没有接枝到膜的内部,没有从整体上改性膜,不能使改性效果达到最佳。而且,表面处理有时会对膜材料造成破坏。鉴于这些因素,表面接枝改性法制备有机聚合物膜应用于大规模含油废水的处理受到了一定的限制。

1.2 本体改性

膜的本体改性是将带有一定特性的功能基团直接引入到制膜材料的分子中,从根本上改善膜材料及制得的膜的性质。通常是对制膜材料进行共聚接枝改性或共混改性。共聚接枝改性是指通过化学方法对有机膜材料高分子进行“活化”处理,在其分子链上生成“活性点”,然后在“活性点”上引入类似于 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 等可与水作用的极性基团,经共聚反应得到共聚物,再将这种共聚物制备成膜。但是,由于共聚改性“活化”较难,工艺复杂,影响因素多,在工业上的大规模应用仍较少。共混改性是指用物理机械方法将一种或多种聚合物或者小分子物质作为添加剂与主体有机聚合物膜材料进行混合,用其混合液制备成膜。共混改性因其工艺较为简单、成本低廉、易于工业化生产等优点,是目前研究最多、效果最好和使用最广的改性方法^[17]。

Chakrabarty 等^[18]使用 PVP(聚乙烯吡咯烷酮)、PEG(聚乙二醇)等改性 PSF 得到多孔高亲水

的改性膜,用于处理含油废水。实验探究了跨膜压力、原液初始油浓度和 pH 等多种条件下膜的抗污染性能。结果表明,几乎所有条件下膜对油的截留率都在 90% 以上,表明了该种改性 PSF 超滤膜具有较好的抗油污性能,以及在含油废水处理中具有较好的应用前景。

Yan 等^[19]通过相转化法制备了含有纳米 Al_2O_3 的 PVDF 复合材料管状超滤膜。使用该膜处理大庆油田含油废水对 COD、TOC 的截留率分别超过 90% 和 98% 。超滤处理后,水的含油量低于 1 mg/L 。通过 SEM(扫描式电子显微镜)和 AFM(原子力显微镜)对过滤后的膜和清洗过后的膜进行分析发现,添加纳米 Al_2O_3 粒子提高了 PVDF 膜的抗污性能。用 1% 、pH 10 的表面活性剂溶液清洗过滤后的膜,改性膜的通量恢复率达到 100% 。

李焱等^[20]采用一种具有三嵌段结构的有机聚合物作为添加剂 AP,将其与 PVDF 通过共混制备了兼具亲水性能和疏油性能的新型中空纤维膜。实验结果表明,添加剂 AP 不仅有利于膜内部海绵状结构的形成,并能有效地改善膜的孔径和表面性能。随着 AP 量的增加,中空纤维膜的水接触角从 63° 减小到 20° ,正十六烷接触角从 12° 增大到 75° ,膜的孔径从 $0.813 \mu\text{m}$ 增大到 $2.722 \mu\text{m}$ 。在操作压力为 0.1 MPa 下,膜的纯水通量则从 $162.3 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 增大到 $725.7 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。油水分离过滤实验中通量衰减率较低,并且经过简单的物理清洗就能基本恢复到其初始通量。在进水油的质量浓度以 TOC 计为 $310 \sim 340 \text{ mg/L}$ 时,膜过滤对油分的截留率在 98% 以上。这种新型中空纤维膜在抗有机污染及用于油水分离方面具有较好的应用前景。

Chen 等^[21]通过自由基聚合反应,将 PAN 接枝到 CA 上,合成得到一种新型的膜材料(图 1),通过相转化法制备水通量高、抗污染性能强的具有非对称结构的超滤膜。实验结果发现,这种新型的 CA-g-PAN 膜的水静态接触角较低达 55.4° ,并且具有较高的纯水通量达 $334.5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ (大约是 CA 膜的 100 倍)。超滤实验结果表明,在操作压力为 0.1 MPa ,处理浓度为 900 mg/L 的含油废水时,CA-g-PAN 膜的油截留率基本上能达到 100% ,而且通量恢复率高于 90% 。这表明反冲洗时很容易用物理方法将沉积在膜表面的油滴清洗掉。在进一步处理高浓度($900 \sim 1\,800 \text{ mg/L}$)的乳化油废水时,发现该膜在较高的压力下对油的抗污染能力依然很强。

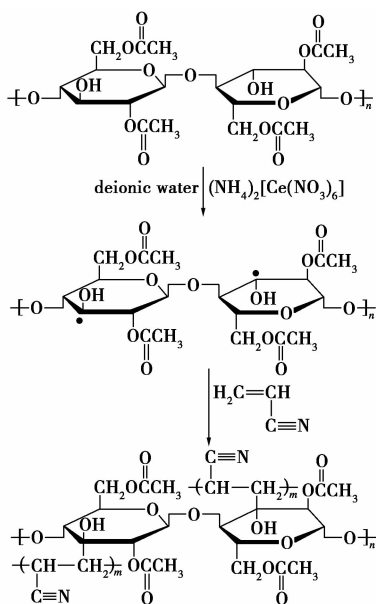


图 1 共聚物 CA-g-PAN 的合成路线

Chen 等^[22]用两亲性共聚物 Pluronic F127 改性 PES(聚醚砜),制备用于油水分离的膜。制备的 PES/Pluronic F127 膜表面表现出较强的亲水性,实验结果表明,膜具有较高的纯水通量和较好的抗油污性能。当 Pluronic F127 与 PES 的质量比(WF127/WPES)从 0 增加到 20%时,油的截留率高达 100%,过滤液的渗透通量从 42.77 L/(m²·h)增大到 82.98 L/(m²·h)。在反冲洗过程中,当用纯水清洗时,膜的通量恢复率基本为 0,而用 SDS(十二烷基磺酸钠)溶液清洗时,膜的通量恢复率达到 93.33%。这是因为表面活性剂的存在阻止了沉积油滴在膜表面上的相互凝聚和传播。

Zhu 等^[23]、Bai 等^[24]报道合成了一种高性能高分子聚合物,并使用该聚合物 P(VDF-co-CTFE)-g-PMAA-g-fPEG 作为添加剂,将其与 PVDF(聚偏氟乙烯)混合制备中空纤维膜。研究合成了 2 种聚合物 AP 和 AP1(图 2^[23])作为添加剂,分别将二者与 PVDF 混合制膜,并做了对比。研究发现,在相同的混合比例下,含 AP 的膜表现出较好的亲水疏油性,水和正十六烷的接触角分别达到 29°和 74°。而添加了 AP1 的膜的水和正十六烷接触角分别为 26°和 15°,仅表现出一定的亲水性,而疏油性没有得到改善。这是因为 AP 中 PEG 段末端的羟基被全氟烷基取代,而全氟基团能够降低分子的表面自由能,从而使其疏油性得到提高。在油水分离试验中,在一个 2 h 的过滤循环后,添加 AP 的膜的通量衰减率为 49%,对膜表面清洗后通量恢复率为 71%,但是在经过反冲洗后,该膜的通量恢复率为 99%,结果

表明,添加了 AP 的膜具有较好的抗污染性能。Bai 等工作也表明使用既亲水又疏油的添加剂进行膜改性比只使用亲水性添加剂进行的膜的亲水改性具有更好的油水分离性能。

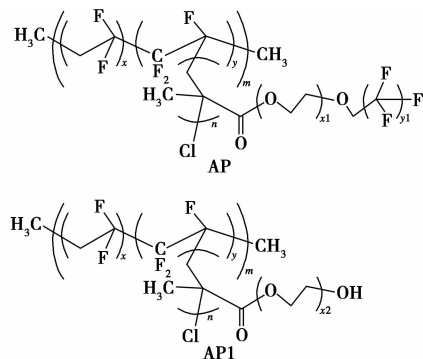


图 2 合成聚合物添加剂 AP 和 AP1 的结构

以上研究采用将无机纳米粒子、功能性聚合物以及实验室自制合成的多功能添加剂等与 PSF、PVDF、CA 或 PES 等有机膜材料进行共混制备改性膜。通过不同物质的引入,有机膜材料的化学性质发生改变,制备的膜可具有优良的抗污染性能。共混改性法制备的膜具有良好的均一性及稳定的膜结构,膜孔的内表面与外表面的化学组成较为一致,分离性能更好,有利于大规模的生产与应用。但是,在共混改性方法中有时会存在添加材料或添加剂和主体膜材料之间的兼容性问题。例如,将无机纳米粒子或功能性聚合物引入基膜材料时彼此的相容性不好,造成膜结构有缺陷、强度降低或添加材料泄漏等问题。因此,仍需要探究材料之间的相容条件,以此来达到最佳的膜结构和分离效果。

2 有机膜组合工艺

实际含油废水含油量大、成分复杂,单独的有机膜工艺往往不能处理复杂多变的实际含油废水。因而,开发经济、高效、稳定的有机膜组合工艺也是相关研究的重点之一。

Zirehpour 等^[25]以三级微滤(MF, 50、5、0.2 μm)为预处理,以超滤/纳滤(UF/NF)集成膜系统处理橄榄油厂(OMW)含油废水。通过比较 2 种 UF 膜和 3 种 NF 膜的渗透性、选择性和抗污染性能,筛选出了用于 MF/UF/NF 集成膜系统的自制超滤膜(PES)/商用 NF-270/商用 NF-90 膜。结果表明,集成膜系统 COD 去除率达 98.8%,操作压力为 0.5 MPa 时,水通量为 22.4 L/(m²·h),通量衰减率小于 60%,膜通量恢复率超过 98.5%。

Zhang 等^[26]则以 CTA-TLC(三醋酸纤维素为基质的复合膜)为 FO(正渗透)膜,以 PVDF 为 MD(膜蒸馏)膜,采用 FO/MD(正渗透/膜蒸馏)联合工艺模拟处理石油采出水(含石油、表面活性剂、氯化钠和醋酸)。结果表明,该联合工艺水量回收率达 90%(传统工艺为 50%~60%),油分去除率接近 100%(传统工艺为 80%~99%)。

Motta 等^[27]采用聚结床/微滤联合工艺处理油田采出水。其中聚结床采用阳离子交换树脂,微滤采用浸没式 PEI(聚醚酰亚胺)中空纤维膜组件。结果表明,联合工艺的油去除率高达 93%~100%,出水油含量在 0.1~14.0 mg/L。聚集床工艺能有效地减轻微滤膜处理负荷和膜污染。

综上所述,有机膜组合工艺在处理含油废水过程中油去除效率较高,处理效果很好。这充分说明了传统工艺/膜技术组合工艺能缩短操作流程,减轻膜技术的处理负荷,使油水分离达到较好的效果。但膜技术之间的组合工艺目前还不成熟,而且系统一般比较复杂,管理控制困难,还有待进一步评价其用于含油废水处理的前景。

3 结论与展望

通过表面涂覆、表面接枝以及共混改性等对有机膜材料进行一系列的改性,虽然改性膜在油水分离实验中的抗污染性能得到了一定的提高,但依然存在着一一定的不足。例如表面涂覆法将某种物质喷涂到膜表面后,长时间使用后,膜表面涂层容易脱落,影响了其使用寿命,增加使用成本。同时,大部分报道的研究目前还停留在实验室或小规模试验或试用阶段,与实际应用于工业上含油废水处理仍有一定距离。

随着高分子材料科学和纳米材料科学的发展,有机膜处理含油废水的研究将不断深入,有机膜材料需要进一步优化,亟待探索出一种亲水性好、成膜性能好、热稳定性强、化学稳定性强、机械强度高的基质有机膜材料;大量的研究集中在有机膜材料的亲水性的改性,但是亲水性和抗污染性之间的关系有待进一步地讨论和验证,改性方法的优化与完善仍需要相关研究的支持;组合工艺的形式仍然有待进一步的研究。

参考文献

[1] Zhu Y, Wang D, Jiang L, *et al.* Recent progress in developing advanced membranes for emulsified oil/water separation [J]. NPG

Asia Materials, 2014, 6(5): e101.

- [2] Islam M S, Dong T, Sheng Z, *et al.* Microbial community structure and operational performance of a fluidized bed biofilm reactor treating oil sands process-affected water [J]. International Biodeterioration and Biodegradation, 2014, 91(91): 111-118.
- [3] 王湛, 周翀. 膜分离技术基础 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 239-240.
- [4] Benito J M, Sánchez M J, Pena P, *et al.* Development of a new high porosity ceramic membrane for the treatment of bilge water [J]. Desalination, 2007, 214(1/2/3): 91-101.
- [5] Jayalakshmi A, Rajesh S, Kim I C, *et al.* Poly (isophthalamide) based graft copolymer for the modification of cellulose acetate ultrafiltration membranes and a fouling study by AFM imaging [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 465: 117-128.
- [6] Goosen M F A, Sablani S S, Al Hina H, *et al.* Fouling of reverse osmosis and ultrafiltration membranes: A critical review [J]. Separation Science and Technology, 2005, 39(10): 2261-2297.
- [7] Zhu X, Loo H, Bai R. A novel membrane showing both hydrophilic and oleophobic surface properties and its non-fouling performances for potential water treatment applications [J]. Journal of Membrane Science, 2013, 436: 47-56.
- [8] 吕彩玲. 改性醋酸纤维素超滤膜的制备及其分离性能的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2007.
- [9] Akthakul A, Salinaro R F, Mayes A M. Antifouling polymer membranes with subnanometer size selectivity [J]. Macromolecules, 2004, 37(20): 7663-7668.
- [10] Mittal P, Jana S, Mohanty K. Synthesis of low-cost hydrophilic ceramic-polymeric composite membrane for treatment of oily wastewater [J]. Desalination, 2011, 282: 54-62.
- [11] Karimnezhad H, Salehi E, Rajabi L, *et al.* Dynamic removal of *n*-hexane from water using nanocomposite membranes: Serial coating of para-aminobenzoate alumoxane, boehmite-epoxide and chitosan on Kevlar fabrics [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(6): 4491-4498.
- [12] Zhao Y H, Zhu X Y, Wee K H, *et al.* Achieving highly effective non-biofouling performance for polypropylene membranes modified by UV-induced surface graft polymerization of two oppositely charged monomers [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2010, 114(7): 2422-2429.
- [13] Bai L, Zhang L, Cheng Z, *et al.* Activators generated by electron transfer for atom transfer radical polymerization: Recent advances in catalyst and polymer chemistry [J]. Polymer Chemistry, 2012, 3(10): 2685-2697.
- [14] Zhao X, Su Y, Chen W, *et al.* Grafting perfluoroalkyl groups onto polyacrylonitrile membrane surface for improved fouling release property [J]. Journal of Membrane Science, 2012, 415/416: 824-834.
- [15] Zhu Y, Zhang F, Wang D, *et al.* A novel zwitterionic polyelectrolyte grafted PVDF membrane for thoroughly separating oil from water with ultrahigh efficiency [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(18): 5758-5765.

(特别是乙酸根)的阴离子聚合离子液体显示出有强吸引力的 CO_2 吸附能力以及超过 H_2 和 N_2 的吸附选择性。带有乙酸根的聚合离子液体(P[DADMA][Ac])对 CO_2 有着相当可观的吸附能力和高选择性($S_{\text{CO}_2}/S_{\text{N}_2} = 114.3$)。同样的结果在聚合乙烯基苄基三甲胺氯化物(P[VBTMA][Cl])离子液体上也得到证实。而无机阴离子的聚合离子液体对 CO_2 的吸附能力随着摩尔质量的增加而增加。一系列聚合离子液体对 CO_2 的吸附能力随着阴离子的碱性增加而增加,而随着聚合离子液体的密度增加而减小,但是均比普通的聚合高分子材料和液体离子液体高得多。另外他们课题组^[13]还考察不同氰根阴离子的吸附 CO_2 效果,得到同样结论。

Ulhas 课题组^[14-15]合成了聚苯并咪唑离子液体,并考察了阳离子的取代基官能团多环芳烃对 CO_2 的吸附渗透性的影响,结果发现,多环芳烃取代基为萘时,对 CO_2 的吸附渗透性比聚苯并咪唑离子液体高出 10 倍。同时他们又考察了聚苯并咪唑中阴离子的影响,选用了 3 种阴离子 TF_2N^- 、 BF_4^- 、 Ac^- ,结果发现阴离子为 BF_4^- 时,可以提高 CO_2 的吸附渗透性,而且对于 CO_2 的吸附渗透选择性远高于 CH_4 和 N_2 。

Maisara 等^[16]合成一系列有特定功能基团氨基的聚合离子液体时,对于捕获 CO_2 的效率进行了研究。结果表明,对阳离子液体来说,随烷基链长度越长,对 CO_2 的吸附性越好。在最佳条件下, CO_2 的

吸附量为 0.55 mol/mol 离子液体。而对于阴离子液体带有氨基,也可以增强对 CO_2 的吸附性,原因是氨基和 CO_2 发生了化学吸附。而 Hu 等^[17]同样合成 5 种带氨基的聚合离子液体,考察了离子液体中氨基的数量对 CO_2 的吸附性的影响,结果表明,离子液体中氨基越多, CO_2 的吸收能力越大。同时还考察了水含量和气体流速的影响,发现水含量是最大的影响因素,水含量从 0 增加到 40%, CO_2 的吸附量从 0.96 mol/mol 增加到 2.04 mol/mol 。温度在 $283 \sim 333 \text{ K}$,吸附量是增加的,但是超过 333 K ,就下降了。通过结构表征发现, CO_2 和离子液体中胺进行反应生成氨基碳酸酯,同时 CO_2 能和水进行电离反应放出 H^+ ,从而提高了对 CO_2 的吸收。

因为 CO_2 的温室效应造成的全球变暖现象,对于 CO_2 的回收利用显得尤为重要,因此关于 CO_2 的吸附的研究较多,但是大致就是 2 类:物理吸附和化学吸附,物理吸附的优点是易脱附,但是不如化学吸附的吸附容量大,而化学吸附再生较困难。从上述文献中可以看出,聚合离子液体的阴阳离子液对于 CO_2 的吸附均有影响,必须阴阳离子相互配合,才能达到最佳效果,离子液体的种类有千万种,而聚合离子液体才刚刚起步,所以,还有大量的工作需要研究者去探索。

2 在胺类物质吸附中的应用

Cecilia 等^[18]采用直接浸渍法,在固相微萃取

(上接第 37 页)

[16] Muppalla R, Jewrajka S K, Reddy A V R. Fouling resistant nanofiltration membranes for the separation of oil-water emulsion and micropollutants from water [J]. Separation and Purification Technology, 2015, 143: 125-134.

[17] Liu F, Hashim N A, Liu Y, et al. Progress in the production and modification of PVDF membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2011, 375(1/2): 1-27.

[18] 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.

[19] Yan L, Hong S, Li M L, et al. Application of the Al_2O_3 -PVDF nanocomposite tubular ultrafiltration (UF) membrane for oily wastewater treatment and its antifouling research [J]. Separation and Purification Technology, 2009, 66(2): 347-352.

[20] 李焱, 沈舒苏, 聂士超, 等. 1 种三嵌段聚合物作界面改性剂的中空纤维膜研究 [J]. 水处理技术, 2016, (2): 41-46.

[21] Chen W, Su Y, Zheng L, et al. The improved oil/water separation performance of cellulose acetate-graft-polyacrylonitrile membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2009, 337(1/2): 98-105.

[22] Chen W, Peng J, Su Y, et al. Separation of oil/water emulsion using Pluronic F127 modified polyethersulfone ultrafiltration membranes [J]. Separation and Purification Technology, 2009, 66(3): 591-597.

[23] Zhu X, Tu W, Wee K, et al. Effective and low fouling oil/water separation by a novel hollow fiber membrane with both hydrophilic and oleophobic surface properties [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 466: 36-44.

[24] Bai R, Zhu X. A highly hydrophilic and highly oleophobic membrane for oil-water separation; WO, 148359[P]. 2012-11-01.

[25] Zirehpour A, Jahanshahi M, Rahimpour A. Unique membrane process integration for olive oil mill wastewater purification [J]. Separation and Purification Technology, 2012, 96: 124-131.

[26] Zhang S, Wang P, Fu X, et al. Sustainable water recovery from oily wastewater via forward osmosis-membrane distillation (FO-MD) [J]. Water Research, 2014, 52: 112-121.

[27] Motta A, Borges C, Esquerre K, et al. Oil produced water treatment for oil removal by an integration of coalescer bed and microfiltration membrane processes [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 469: 371-378. ■