

纤维素/陶瓷复合膜的制备及油水分离性能研究

张大为¹, 米世超², 付超¹, 陈军君¹, 支树迪¹, 王刚¹,
曾志翔¹, 王立平¹, 薛群基¹

(1.中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201;

2.上海仪耐新材料科技有限公司, 上海 201702)

摘要: **目的** 提高陶瓷膜对水包油乳化液的分离能力。**方法** 将纤维素粉末充分溶解在氢氧化钠、尿素、水配制的溶解液中, 低温真空下在多孔陶瓷分离膜表面构筑亲水性纤维素涂层。通过 X 射线衍射仪 (XRD)、场发射扫描电子显微镜 (SEM)、接触角测量仪、紫外-可见分光光度计表征纤维素/陶瓷复合膜的组成、结构、表面润湿性及水包油 (甲苯) 乳液分离效率。**结果** 纤维素成功复合到多孔陶瓷膜孔隙表面, 空气中水滴在膜表面的接触角为 0°, 水中油滴的接触角高达 155° 左右, 使多孔陶瓷膜具备了在空气中超亲水-水下超疏油的特性。通过油水分离实验发现, 在常温常压下, 多孔陶瓷膜对水包甲苯乳液高效分离, 其油水分离能力 (>99.26%)、抗污染性 (经 20 次循环分离后, 三种复合的平板陶瓷膜的水通量变化不大) 得到显著提高, 表现出较好的油水分离性能。**结论** 陶瓷分离膜经纤维素修饰后, 表面亲水性和水下超疏油性都得到了提高, 油水分离能力可达 99.26%, 重复使用 20 次的纯水通量无明显衰减。

关键词: 陶瓷膜; 纤维素; 超亲水; 超疏油; 乳液; 油水分离

中图分类号: TG176 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)11-0022-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.11.004

Preparation and Oil-Water Separation Properties of Cellulose/Ceramic Composite Membrane

ZHANG Da-wei¹, MI Shi-chao², FU Chao¹, CHEN Jun-jun¹, ZHI Shu-di¹, WANG Gang¹,
ZENG Zhi-xiang¹, WANG Li-ping¹, XUE Qun-ji¹

(1.Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China;

2.Shanghai Yinai New Material Technology Co. Ltd, Shanghai 201702, China)

ABSTRACT: The work aims to improve separation capacity of ceramic membrane to oil/water emulsion. Cellulose powder was fully dissolved in the solution of sodium hydroxide, urea and water, hydrophilic cellulose coating was constructed on porous ceramic membrane in vacuum at low temperature. Composition, structure, surface wettability and separation efficiency of water-in-oil (toluene) emulsion was characterized with X-ray diffractometer (XRD), field emission scanning elec-

收稿日期: 2017-07-25; 修订日期: 2017-08-15

Received: 2017-07-25; **Revised:** 2017-08-15

基金项目: 中国博士后科学基金面上项目 (2017M612042); 国家自然科学基金面上项目 (51475450); 国家自然科学基金重点基金 (51335010)

Fund: Supported by the China Postdoctoral Science Foundation (2017M612042) and National Natural Science Foundation of China (51475450, 51335010)

作者简介: 张大为 (1988—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为油水分离。

Biography: ZHANG Da-wei (1988—), Male, Master, Research focus: oil water separation.

通讯作者: 王刚 (1985—), 男, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为特殊润湿性材料表面与界面。

Corresponding author: WANG Gang (1985—), Male, Doctor, Research assistant, Research focus: interfacial materials with super-wettability.

tron microscope (SEM), contact angle measuring instrument and ultraviolet-visible spectrophotometer. The cellulose was successfully compounded into surfaces of porous ceramic membrane pores. Contact angle of water droplets on the membrane in air was 0° , and that of oil droplets in water was up to 155° , which endowed porous ceramic membrane with super-hydrophilicity in air and underwater super-lipophobicity. Oil-water separation experiment showed that the porous ceramic membrane exhibited high efficiency in separating toluene-in-water emulsion at normal temperature and pressure. Its oil-water separation capability ($> 99.26\%$) and anti-fouling performance (water flux of three composite flat ceramic membrane changed slightly after separation for 20 times) were improved significantly. The membrane showed good oil-water separation performance. Surface hydrophilicity and underwater super-lipophobicity of ceramic separation membrane are improved by cellulose modification. The oil-water separation capability reaches 99.26% , and pure water flux exhibits no obvious attenuation after repeated use for 20 times.

KEY WORDS: ceramic membrane; cellulose; superhydrophilic; superoleophobic; emulsion; oil-water separation

含油废水与造纸废水、印染废水并称为三大工业废水。其中含油废水来源广且散, 汽车、能源、餐饮、冶金、机械加工、运输等用/产油行业, 都会大量产生。炼油厂每加工 1 t 原油可产生 0.7~3.5 t 的含油废水, 全国炼油生产含油废水排放量已超过 1 亿吨^[1]。与此同时, 在开采、加工制造、运输、使用等过程中油污泄漏事故频发, 对环境造成严重污染。含油废水进入水体, 会大大消耗水中的溶解氧, 导致水生生物死亡, 破坏生态平衡。在含油废水中, 乳化油由于粒径小 ($0.1\sim 10\ \mu\text{m}$), 在水中形成水包油状态, 长时间保持稳定, 处理相对困难, 是废水处理行业的重点和难点^[2-3]。因此分离乳化油具有很重要的现实意义, 而关于怎样有效提高乳化油的分离性能, 也成为值得每一个科研人员思考的问题。

陶瓷膜具有化学稳定性好、耐酸碱、耐有机溶剂、机械强度大等优点被广泛应用于油水分离^[4]。而目前在陶瓷膜的使用过程中, 油滴容易粘附微表面, 堵塞孔隙, 一直限制着油水分离效率的提高和陶瓷膜的重复使用效果^[5-6]。许多研究表明, 膜材料的亲水性对陶瓷膜抗污染性能有很大影响。当乳化油接触到亲水

膜时, 水立即在膜上形成一层水膜, 油在表面被隔离开, 达到疏油效果。由于这种性质, 油污不会污染陶瓷膜表面, 陶瓷膜可以重复高效利用。通过对陶瓷膜进行亲水化改性, 一方面可以赋予陶瓷膜亲水-水下疏油的选择润湿性^[7-9], 另一方面可增大陶瓷膜的水通量, 提高油水分离效率^[10-12]。

1 试验

1.1 纤维素/陶瓷复合材料制备

首先, 制备纤维素溶液: 按照氢氧化钠 (NaOH)、尿素 (urea)、水 (H_2O) 质量比为 7:12:81 配制纤维素溶解液, 放入冰箱中预冷至 $-10\ ^\circ\text{C}$ 。取适量预冷后的溶解液, 加入质量分数为 8% 的纤维素粉末, 冰浴中搅拌 1 h 至纤维素粉完全溶解, 得到均匀透明的纤维素溶液。

其次, 将陶瓷膜浸泡至配制好的透明纤维素稀溶液中, 放入真空箱中, 在一定压力下抽取真空, 将平板陶瓷膜孔隙和溶液中少量空气抽出, 使纤维素溶液填充入陶瓷膜孔隙当中, 形成纤维素填充的陶瓷复合材料, 如图 1 所示。

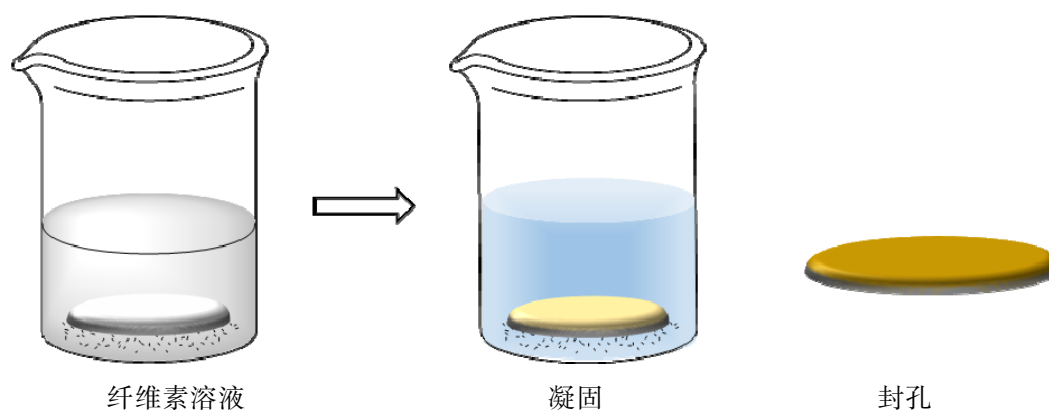


图 1 纤维素/陶瓷复合膜制备示意图

Fig.1 Schematic diagram for preparation of cellulose/ceramic composite membrane

1.2 乳化油的配制

根据文献[13]配制水包油乳液：将 120 mL 去离子水和 4 mL 甲苯混合，按质量分数 0.2% 加入乳化剂吐温 80，在转速 1000 r/min 下混合搅拌 3 h，得到乳白色的水包油乳液，油滴粒径为 1~10 μm 。配制的乳化油可长时间稳定保持，存放 2 周仍然保持乳白色，未分层变澄清。使用动态光散射粒度分析仪测油滴粒径，如图 2 所示。测出的粒径分布随放置时间变化不大，说明乳化油很稳定，不易分离。

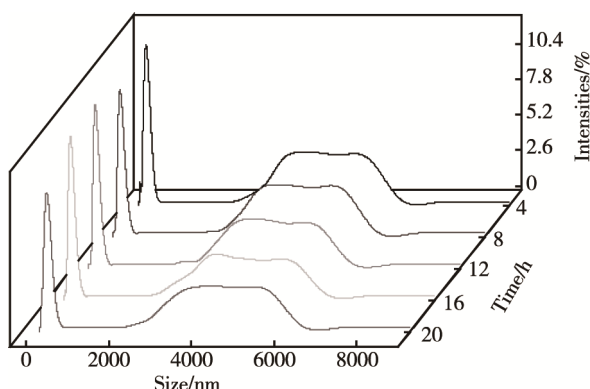


图 2 乳化油粒径分布随时间的变化

Fig.2 Variations of particle size distribution of emulsified oil as a function of time

1.3 性能测试

用 X 射线衍射仪 (BRUKER D8 ADVANCE) 表征复合表面成分和结构，采集参数为铜 $\text{K}\alpha$ 辐射，扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$ ，扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$ 。

用场发射扫描电子显微镜 (Hitachi S4800) 对复合陶瓷膜表面形貌进行分析，采用不同的放大倍数观察。

采用接触角仪 (OCA20) 表征复合前后陶瓷膜表面的润湿性。在空气中，表面滴水测亲水性，在水下膜表面测氯仿、大豆油、正己烷、重油的接触角。在样品表面均匀地取 5 个不同位置的点，取其平均值，液滴的体积为 3 μL 。

4) 在自重下通过过滤装置测量复合分离膜通量和乳化油分离效率，用紫外-可见分光光度计 (Lambda 950, US) 对含油量进行定性和定量分析，得到分离前后的强度差。根据公式 $R = (1 - \frac{C_p}{C_0}) \times 100\%$ 计算油水分离效率，其中 R 是分离效率， C_0 和 C_p 分别是原始油-水混合物和收集滤液的水的油浓度。按照公式 $\text{Flux} = \frac{V}{At}$ 计算纯水通量，其中 V 是滤出液体积， A 是过滤面积， t 是过滤时间^[14]。

1.4 油水分离装置

在乳化油稳定范围内进行油水分离，如图 3 所

示。半径为 2.3 cm、厚度为 0.5 cm 的平板复合陶瓷膜被固定在玻璃管与接头中间。油水乳液倒入玻璃管内。水包油乳液只在重力的作用下进行分离，水透过陶瓷膜孔隙留下，由于表面疏油，油滴被阻挡在陶瓷膜上方。

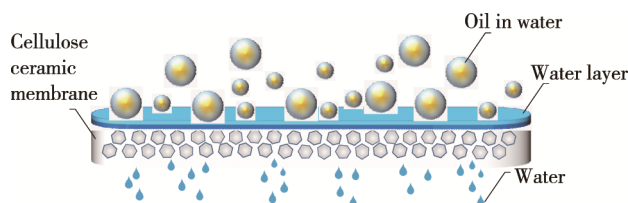


图 3 油水分离过滤分离原理图

Fig.3 Schematic diagram of the oil-water separation and filtering separation

2 结果及分析

2.1 组成及结构分析

图 4 和图 5 分别为原始和纤维素复合后陶瓷膜表面的 EDS 能谱，图 4 中主要为 Al 和 O 两种元素，而在图 5 中，Al 和 O 两种元素的比例有所下降，少量的 C 元素也均匀分布在材料表面，说明纤维素成功复合在陶瓷膜表面孔隙。然后对复合前后平板陶瓷膜进行 XRD 分析，结果见图 6。由图 6 可知，复合陶瓷膜在 $2\theta = 12.1^\circ$ 、 20.3° 和 22.3° 处出现了 3 个明显不同的衍射峰，分别对应再生纤维素的 3 个特征峰 ($1, -1, 0$)、 $(1, 1, 0)$ 和 $(2, 0, 0)$ ^[15]。此外图 6a 中，在 $2\theta = 25.6^\circ$ 、 35.1° 、 37.8° 、 43.3° 和 57.5° 处出现的衍射峰为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的特征峰^[16]。除去两种物质的特征峰外，无其他衍射峰，这也说明成功制备出表面附有纤维素的陶瓷膜。

2.2 形貌分析

对原始和复合后 Al_2O_3 陶瓷膜 (孔径约为 0.3 μm) 进行形貌分析，图 7a 为不同放大倍数下未改性多孔陶瓷的表面形貌图。可以看到表面由球状的氧化铝颗粒堆积而成，粒径分布均匀，孔隙大且排列相对松散。孔隙结构与纤维素复合后 (如图 7b 所示)，陶瓷颗粒表面明显附着一层纤维素，且有一定的封孔作用，孔径有一定的减小，约为 0.1 μm 左右。同时也可以看出，纤维素分布均匀，无分散现象。还可以看出复合膜中，聚合物呈多层次网状排列，除了微米级别的膜孔之外，还可发现较小尺寸的膜孔，多层次、不同尺寸的膜孔彼此通过网状结构连接覆盖在微颗粒上。由图可以看出，纤维素颗粒均匀分布在微孔隙壁上，分散良好。这是因为纤维素溶解在制备的混合溶液中增加了亲水性，加速了溶剂与溶质的交换效率，同时纳米纤维素晶体含有大量羟基，亲水性强，在水中很少发生团聚沉积。

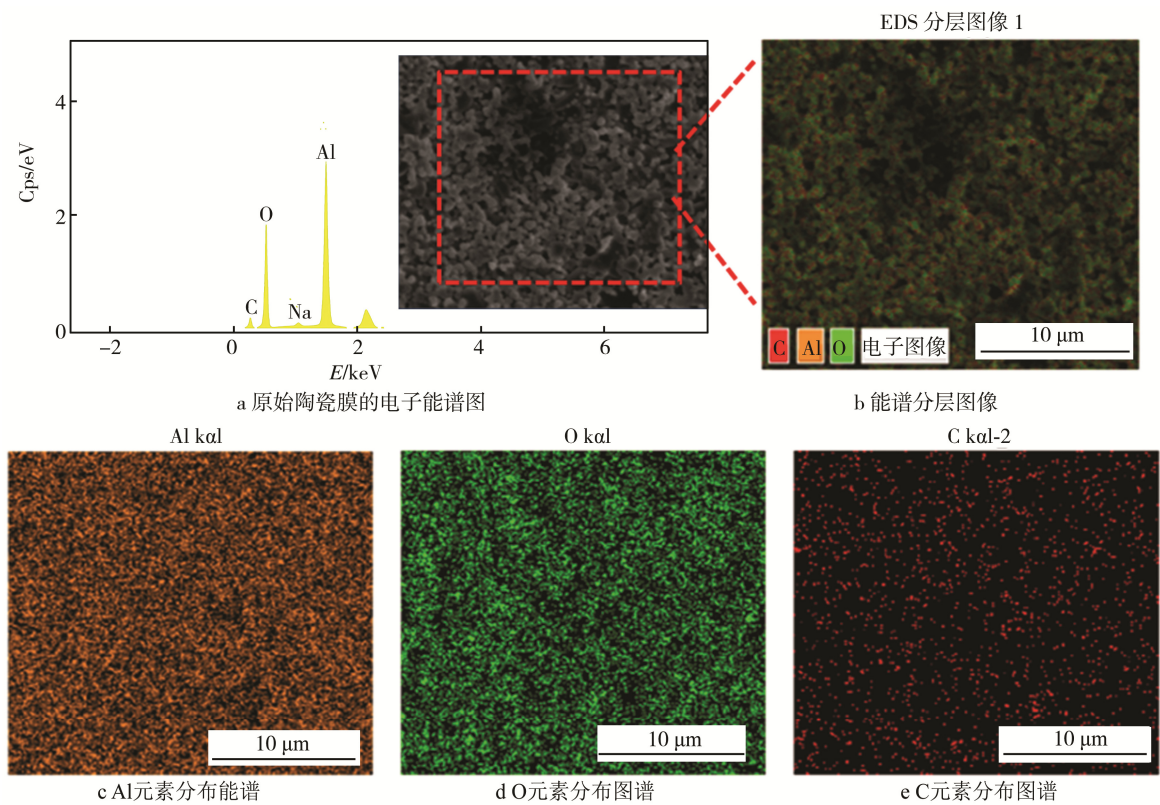


图 4 原始陶瓷膜的电离能谱图

Fig.4 Electronic energy spectrum of original ceramic membrane

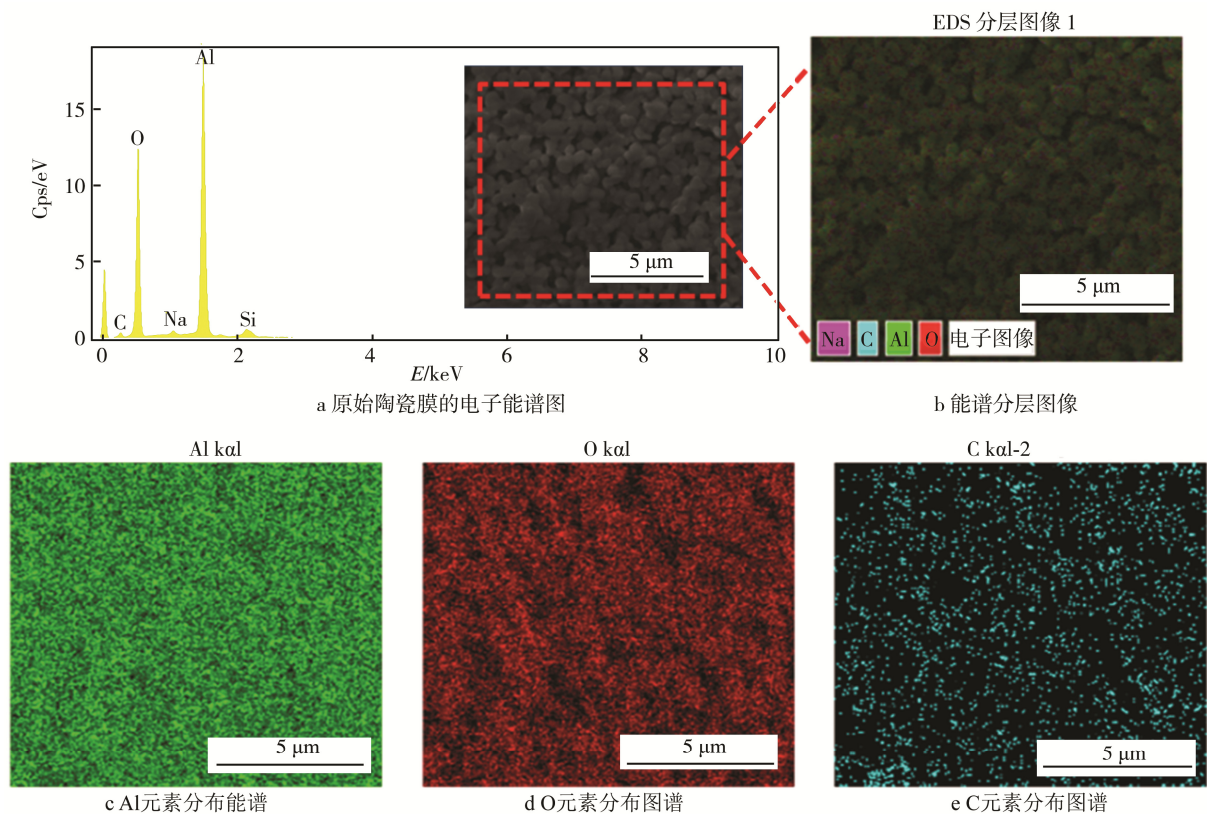


图 5 复合陶瓷膜的电离能谱图

Fig.5 Electronic energy spectrum of composite ceramic film

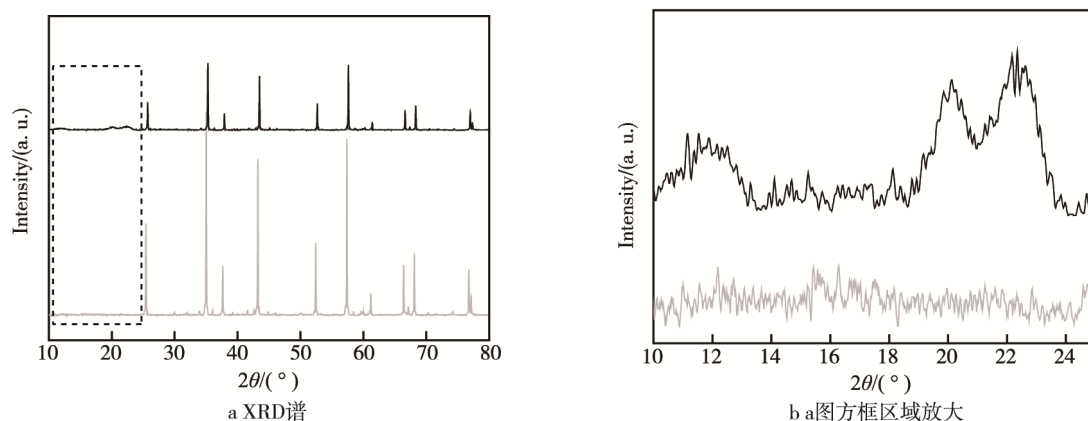


图6 复合陶瓷膜的XRD图谱

Fig.6 XRD pattern (a) and square area zoom (b) of composite ceramic membrane

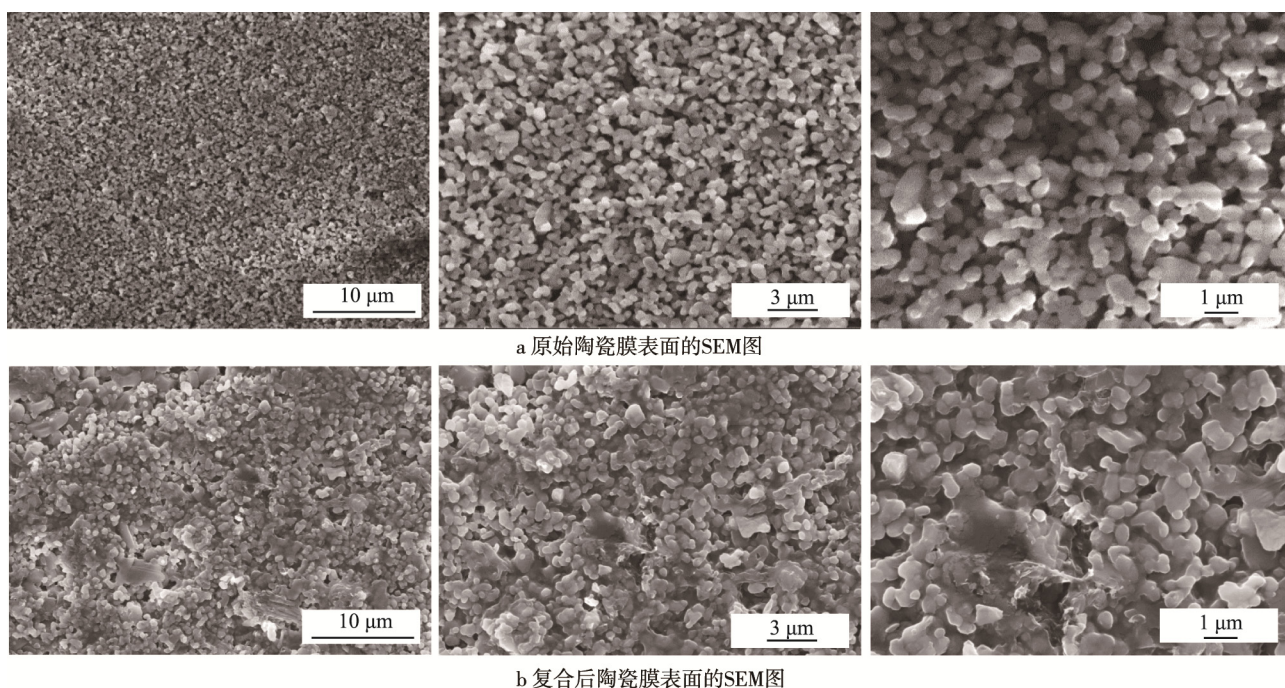


图7 陶瓷膜表面形貌

Fig.7 SEM morphology of membrane surface, a) original membrane, b) composite membrane

2.3 润湿性分析

改性前后的膜的亲水性通过表面在空气中和水下的接触角来分析评价,如图8所示。在空气中,当水滴滴到原始陶瓷膜表面时(如图8a所示),在0.589 s后,水滴部分浸入平板陶瓷膜中,随后又经过1.316 s后,水滴完全渗透进陶瓷膜中。当水滴滴到复合陶瓷膜表面时(如图8b所示),水滴浸入表面的时间缩短为0.019 s,在0.230 s后完全渗透到陶瓷膜内部。这说明纤维素复合后,陶瓷膜表面的亲水性得到显著提高。

为了测试水下多种油类在复合后表面的接触角,选用了原油、正己烷、大豆油、甲苯、氯仿等8种油,实验结果如图9所示。由图9a可知,原始的平板陶瓷膜水下呈现疏油性,油的接触角大约在 $100^{\circ}\sim 130^{\circ}$

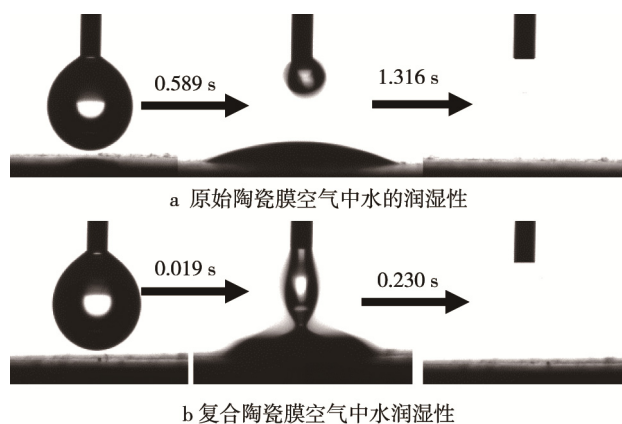


图8 陶瓷膜表面在空气对水的润湿性

Fig.8 Water wettability of surfaces in air, a) original membrane, b) composite membrane

之间。改性后水下所有油类在膜表面的接触角都接近或大于 150° (见图 9b), 证明复合陶瓷膜表面在水下呈现超疏油性, 并且多孔陶瓷具有一定的普遍性。由于复合膜的超亲水性, 将具有粗糙结构的多孔陶瓷放于水中, 水很容易进入粗糙微结构中, 即形成水与多孔陶瓷表面的复合界面。水分子可以稳定地被困敷在表面孔隙中, 形成水化层, 有效地阻止油滴对陶瓷表面的润湿, 使表面具有水下超疏油性。

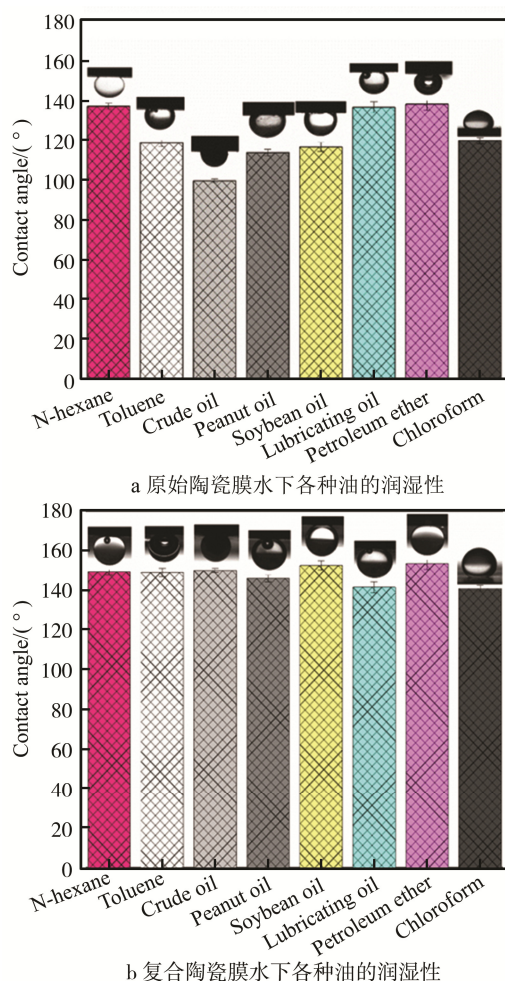


图 9 陶瓷膜表面在水下对各种油的润湿性

Fig.9 Oil wettability of surfaces in water, a) original membrane, b) composite membrane

2.4 油水分离结果分析

由于陶瓷膜复合前后均具有亲水性, 整个过程仅靠重力可以进行乳液分离。图 10 为纤维素复合陶瓷膜对水包油乳液的分离结果。如图 10a 所示, 制备的水包甲苯乳液表观呈乳白色, 油滴粒径的大小为 $1\sim 20\ \mu\text{m}$, 分离过滤后可以观察到清澈的滤液。根据图 10b 紫外-可见光谱, 计算了分离前后甲苯在 $261\ \text{nm}$ 处的特征峰的吸光度变化。相对于原始陶瓷膜, 复合平板陶瓷膜的过滤效率为 99.26% 。分离后的乳化油可以从上部倒出, 因为纤维素复合陶瓷膜具有低粘附性, 只需要简单冲洗表面就可以除去油污, 表面仍能保持

清洁, 可以再次使用, 且能保持较高的分离效率。

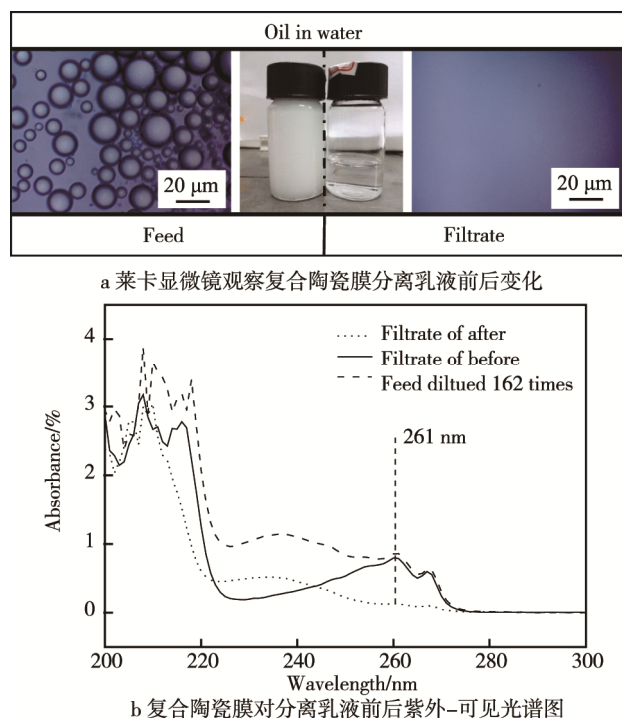


图 10 复合陶瓷膜对水包油乳液分离前后的结果

Fig.10 Optical images of (a) UV-Vis spectrum (b) oil/water emulsion before and after separation by composite membrane

在长期的使用和过滤期间, 油滴不可避免地会造成污染, 堵塞孔隙, 从而使陶瓷膜的水通量和分离效率大幅度地降低。采用纤维素复合在陶瓷膜表面, 不仅能提升平板陶瓷膜本身的亲水性和水下疏油性能, 而且能够提高其抗污染、防堵塞的能力, 提高其重复利用效率。

图 11 表征了纤维素复合陶瓷膜的水通量和分离效率的重复使用性。可以看出, 复合后的陶瓷膜的水通量为 $28.6\ \text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, 油水分离效率为 99.26% , 且在经过 20 次循环后, 纯水通量和油水分离效率变化很小, 表现出优异的重复使用性能, 纤维素复合后的陶瓷膜的抗污效率提高。这说明纤维素复合陶瓷膜的抗污染性较好, 能较好地抑制油滴的污染。

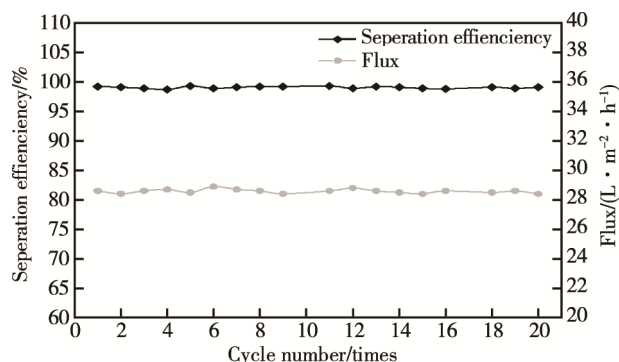


图 11 纤维素复合陶瓷膜的重复使用性

Fig.11 Reusability of cellulose composite ceramic membrane

3 结论

1) 通过纤维素对陶瓷膜的表面进行修饰, 提高了其表面润湿性、选择性(超亲水-水下超疏油)、通量和分离效率, 重复利用率高。除此之外, 此方法简单, 材料绿色环保、可循环。

2) 经过复合后的纤维素陶瓷膜表现出空气中超亲水性(0°)、水下超疏油性($>150^\circ$)。与原始陶瓷膜对比, 其亲水速度和水下各种油的接触角皆得到显著提高。

3) 纤维素复合多孔陶瓷膜的重复使用次数较高, 经过 20 次循环分离后, 水通量保持 $28.6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 左右, 油水分离效率仍能保持 99%。因此这种复合膜能有效地防止油滴污染表面和堵塞通道, 有助于提高陶瓷膜的重复使用率, 在水处理领域具有广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] 陈银平. 陶瓷膜基动态膜的制备及在油水分离中的应用[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
CHEN Yin-ping. Preparation of Ceramic Membrane-based Dynamic Membrane and Its Application in Oil-Water Separation[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2013.
- [2] 张博, 王建华, 吴庆涛, 等. 现代油水分离技术与原理[J]. 过滤与分离, 2014, 24(3): 39-45.
ZHANG Bo, WANG Jian-hua, Wu Qing-tao, et al. Modern Oil and Water Separation Technology and Principle[J]. Filtration and Separation, 2014, 24(3): 39-45.
- [3] MURAKAMI R, MORIYAMA H, NOGUCHI T, et al. Effects of the Density Difference between Water and Oil on Stabilization of Powdered Oil-in-Water Emulsions[J]. Langmuir, 2014, 30(2): 496-500.
- [4] YOON Y, WESTERHOFF P, SNYDER S A, et al. Nanofiltration and Ultrafiltration of Endocrine Disrupting Compounds, Pharmaceuticals and Personal Care Products[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 270(1): 88-100.
- [5] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 第 4 版, 北京: 中国环境科学出版社, 2002 年.
State Environmental Protection Administration. Methods of Monitoring and Analysis of Water and Wastewater[M]. Fourth Edition, Beijing: China Environmental Science Press, 2002.
- [6] 唐文广, 聂锦旭. 有机膨润土吸附废水中苯酚的机理[J]. 净水技术, 2011, 30(1): 49-52.
TANG Wen-guang, NIE Jin-xu. Mechanism of Adsorption of Phenol in Waste Water by Organic Bentonite[J]. Water Purification Technology, 2011, 30(1): 49-52.
- [7] LU D, ZHANG T, GUTIERREZ L, et al. Influence of Surface Properties of Filtration-layer Metal Oxide on Ceramic Membrane Fouling During Ultrafiltration of Oil/Water Emulsion[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(9): 4668-4674.
- [8] ZHANG F, GAO S, ZHU Y, et al. Alkaline-induced Superhydrophilic/Underwater Superoleophobic Polyacrylonitrile Membranes with Ultralow Oil-adhesion for High-efficient Oil/Water Separation[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 513: 67-73.
- [9] ZHANG W, SHI Z, ZHANG F, et al. Superhydrophobic and Superoleophilic PVDF Membranes for Effective Separation of Water-in-Oil Emulsions with High Flux [J]. Advanced Materials, 2013, 25(14): 2071-2076.
- [10] KOTA A K, KWON G, CHOI W, et al. Hygro-responsive Membranes for Effective Oil-Water Separation[J]. Nature Communications, 2012, 3: 1025.
- [11] 叶世威, 王贝辉, 洪昱斌, 等. 碳化硅陶瓷膜在油水分离中的应用研究[J]. 功能材料, 2011, 42(2): 248-251.
YE Shi-wei, WANG Bei-hui, HONG Yu-bin, et al. Application of SiC Ceramic Membrane in Oil Water Separation[J]. Journal of Functional Materials, 2011, 42 (2): 248-251.
- [12] LIU F, MA M, ZANG D, et al. Fabrication of Superhydrophobic/Superoleophilic Cotton for Application in the Field of Water/Oil Separation[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 103: 480.
- [13] TAO M, XUE L, LIU F, et al. An Intelligent Superwetting PVDF Membrane Showing Switchable Transport Performance for Oil/Water Separation[J]. Advanced Materials, 2014, 26(18): 2943.
- [14] WANG G, HE Y, WANG H, et al. A Cellulose Sponge with Robust Superhydrophilicity and Under-water Superoleophobicity for Highly Effective Oil/Water Separation[J]. Green Chemistry, 2015, 17(5): 3093-3099.
- [15] LAI H L, ABU'KHALIL A, CRAIG D Q. The Preparation and Characterisation of Drug-loaded Alginate and Chitosan Sponges[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2003, 251(1/2): 175.
- [16] WANG X D, ZHANG B Q, LIU X F, et al. Synthesis of b-Oriented TS-1 Films on Chitosan-Modified $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Substrates[J]. Advanced Materials, 2006, 18(24): 3261-3265.