

# 油水高效分离用碳化硅膜的研究进展

古其林, 李军佑, 仲兆祥, 邢卫红\*

(南京工业大学 化工学院 国家特种分离膜工程技术研究中心

材料化学工程国家重点实验室, 南京 211816)

**摘要:** 碳化硅膜具有优异的耐腐蚀性、高温稳定性、表面亲水性和独特的电负性, 在含油废水处理方面极具应用前景. 碳化硅膜的表面微结构不仅直接决定着油水分离精度, 也影响着表面润湿性和油水分离效率. 碳化硅膜的微结构调控与优化是提高油水分离效率的重要途径. 本文回顾和梳理了碳化硅膜在油水乳液分离方面的研究进展和制备技术的发展历程; 重点综述了碳化硅膜微结构和表面性质调控的方法和策略及其对油水分离性能的影响; 面向油水分离的应用体系, 对碳化硅膜的低成本制备和微结构调控技术进行了展望, 为油水分离的降本增效和膜材料的绿色制造提供重要参考.

**关键词:** 碳化硅膜; 油水分离; 微结构调控; 表面润湿性

**中图分类号:** TQ 028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)06-0145-13

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.06.017

油气开采、石油运输、食品加工、机械制造等工业过程均伴随着大量的含油废水产生<sup>[1]</sup>. 将含油废水直接排放到水体和土壤中, 不仅会造成巨大的资源浪费, 还会对生态环境构成威胁. 根据含油废水中油滴尺寸大小和存在状态, 可以将含油废水分为浮油型含油废水、分散型含油废水、乳化型含油废水和溶解型含油废水, 如图 1(a)所示. 传统的处理技术(如重力沉降法、絮凝法、吸附法和浮选法等)能够较为有效地实现含油废水中浮油和分散油的去除. 但是, 油水乳液中乳化油滴的尺寸一般在几纳米到几微米之间, 并且以一种稳定的胶体状态存在, 难以通过传统处理技术实现高效分离.

特别地, 在水包油型油水乳液(Oil-in-Water)中, 乳化剂使得油滴均匀地分散于水中, 具有一定的

热力学稳定性, 如图 1(b)所示. 利用多孔分离膜的尺寸筛分作用能够将尺寸大于多孔陶瓷膜孔径的油滴拦截[图 1(c)], 实现油水乳液的分离. 同时, 在一定的压力条件下, 油滴还会发生形变. 因此, 分离膜的孔径尺寸和分布以及操作条件对油水分离效率都至关重要. 此外, 破坏油水乳液的稳定性(即破乳), 使 2 种不相混溶相分离开来, 油滴发生聚并, 如图 1(d)所示, 也是实现油水分离的重要途径. 通常的破乳方法有化学破乳法、生物破乳法、物理破乳法(包括沉降、离心、电破乳)、微波破乳法和膜分离破乳法等. 其中, 膜分离破乳法是指乳化液液滴的界面层和分离膜表面发生碰撞, 从而导致破乳. 当乳化液的稳定性遭到破坏后, 油滴将发生聚并, 形成尺寸更大的液滴. 由此可见, 膜分离法无需引入破乳剂, 故不会

收稿日期: 2024-06-14; 修改稿收到日期: 2024-08-28

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFB3805002); 国家自然科学基金项目(22308150); 江苏省青年基金项目(BK20220345)

第一作者简介: 古其林(1988-), 男, 四川泸州人, 教授, 博士研究生, 主要从事陶瓷膜材料的制备和应用研究. \* 通讯作者, E-mail: xingwh@njtech.edu.cn

引用本文: 古其林, 李军佑, 仲兆祥, 等. 油水高效分离用碳化硅膜的研究进展[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(6): 145-157.

Citation: Gu Q L, Li J Y, Zhong Z X, et al. Recent progress on SiC membranes for high-efficient oil-water separation[J].

Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(6): 145-157.

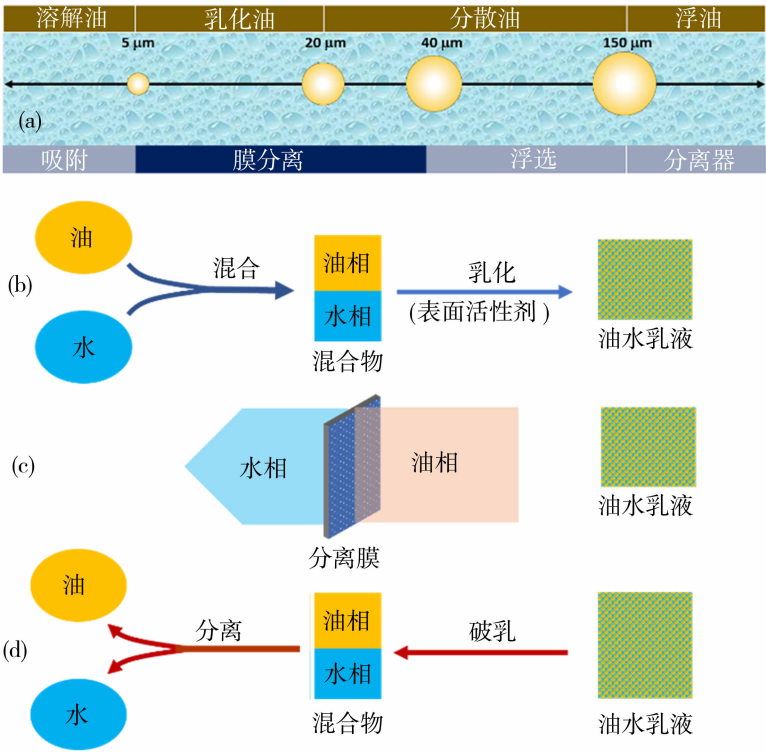


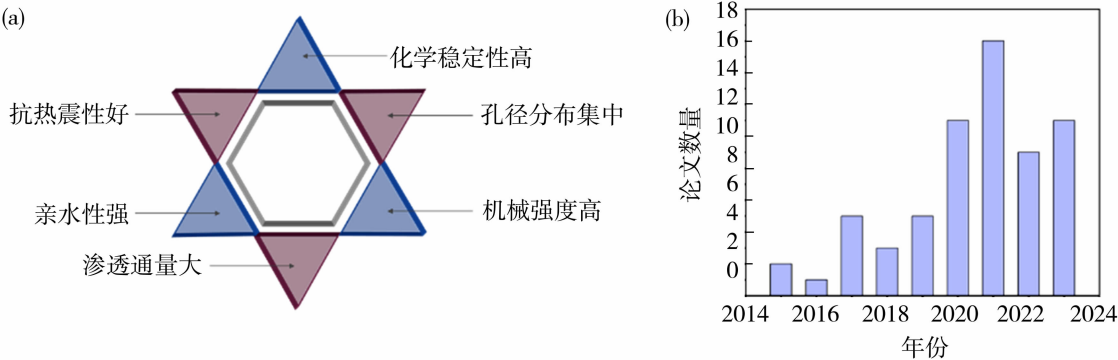
图 1 (a) 含油废水中的分类以及对应的油水分离技术;(b) 油水乳液的形成过程示意图;  
(c) 基于尺寸筛分机制的油水乳液膜分离示意图;(d) 油水乳液的破乳分离过程示意图

Fig. 1 (a) Classification of oily wastewater and corresponding oil-water separation techniques; (b) schematic illustration of the formation process of oil-water emulsion; (c) oil-water emulsion membrane separation process based on size sieving mechanism; (d) oil-water emulsion separation based on demulsification mechanism

增加液相体系的复杂性,能够同时实现破乳与油水分离 2 个过程,是一种实现油水乳液高效能分离的有效途径<sup>[2]</sup>.

与有机膜相比,陶瓷膜具有孔径分布窄、亲水性好等优点,在水包油型油水乳液中更具优势<sup>[3-4]</sup>. 此外,陶瓷膜的耐高温、耐腐蚀、耐有机溶剂等特性能

够满足油水分离的应用需求. 相比于传统的氧化铝、氧化锆和氧化钛等氧化物陶瓷膜,碳化硅陶瓷膜因其独特的表面电负性、更好的亲水性和化学稳定性,展现出高通量、抗污染等优势[图 2(a)]. 近十年来,油水分离用碳化硅膜的研究论文数量呈现上升趋势[图 2(b)]. 因此,笔者首先回顾并梳理油水分离



(数据来源: Web of Science; 关键词: SiC membrane, silicon carbide membrane, oil water)

图 2 (a) 碳化硅膜的性能特征;(b) 2014—2024 年碳化硅膜用于含油废水处理的论文发表数量

Fig. 2 (a) Characteristics of silicon carbide membranes and (b) number of papers published on silicon carbide membranes for oily wastewater treatment from 2014 to 2024

用碳化硅膜的发展历程;在此基础上,围绕碳化硅膜微观结构和表面润湿性调控方面的进展进行总结,并对油水分离性能进行对比分析;最后,基于当前存在的主要问题对未来的发展方向进行展望。

1 油水分离碳化硅膜的发展历程

图 3 是近十年来碳化硅膜在油水分离应用方面的代表性研究进展。从图 3 可以看到,碳化硅膜在油水分离方面的研究大致划分为优势论证、低成本制备技术开发和膜污染机理研究 3 个阶段。2014 年, Beni 等<sup>[5]</sup>将碳化硅超滤膜用于含油废水处理,发现其对 TOC、COD 和浊度的去除率分别为 96.9%、76.2%和 100%,最终的渗透通量是 TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 超滤膜的 5.8 倍。2015 年, Saint-Gobain 的商用碳化硅膜被用于油田采出水处理<sup>[6]</sup>,对悬浮颗粒、细菌和油表现出良好的去除效果,其中平均孔径为 250 nm 的碳化硅膜初始渗透通量达 1 100 L/(m<sup>2</sup> · h),稳

定通量大于 200 L/(m<sup>2</sup> · h)。此后,关于碳化硅膜和其它材质陶瓷膜在油水分离等领域的对比研究得到了关注<sup>[7-8]</sup>。例如, Zsirai 等<sup>[8]</sup>对比了孔径相同的碳化硅膜和二氧化钛膜对采出水的处理效率,结果表明:在相同的操作条件下,碳化硅超滤膜具有更高的渗透通量[1 300~1 800 L/(m<sup>2</sup> · h)]。上述对比研究工作充分证实了碳化硅膜在油水分离领域的显著优势。然而,商用的碳化硅陶瓷主要采用重结晶法进行制备,该方法以高纯度 SiC 粉末为原料,不添加烧结助剂,通过注浆或凝胶铸模等成型工艺,在惰性气氛中进行高温(2 000~2 450 ℃)烧结,使 SiC 颗粒经过受热蒸发-冷凝再结晶而形成多孔结构。惰性气氛的保护和高的高温,导致碳化硅膜的成本远高于传统氧化物陶瓷膜。为了推进碳化硅膜在油水分离领域的应用,开展碳化硅陶瓷膜的低成本制备成为研究重点之一,主要包括缩短制备工序和降低烧结温度。

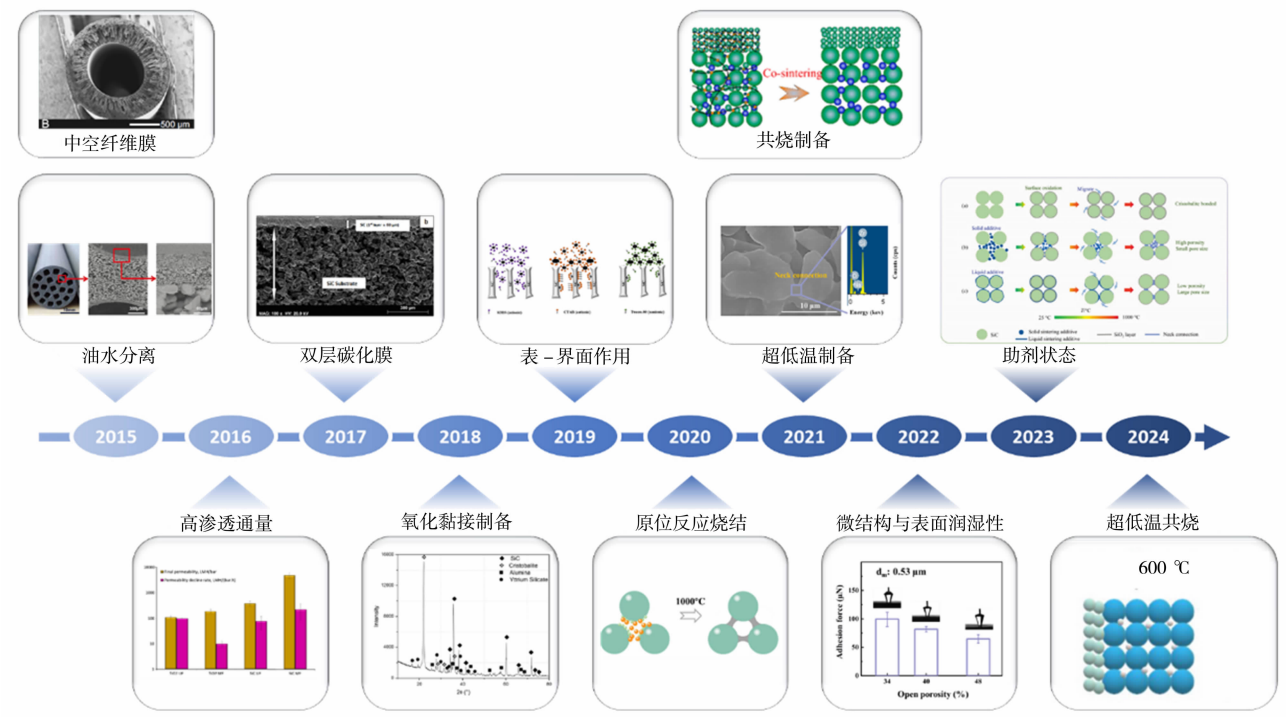


图 3 面向油乳分离的碳化硅膜研究进展<sup>[6, 8-18]</sup>

Fig. 3 Progress in silicon carbide membranes for oil-water emulsion separation<sup>[6, 8-18]</sup>

在缩短制备工序方面,2017 年, LiqTech 公司 Fraga 等<sup>[19]</sup>公开了一种双层结构(大孔支撑体+膜层)的碳化硅膜,即:在大孔碳化硅支撑体上直接涂敷一层分离层。与典型的三层结构碳化硅膜(大孔支撑体+过渡层+膜层)相比,这种碳化硅膜在微观结构、化学特征和含油废水的截留效率方面表现出相

似的性能,但是渗透通量更高。通过简化和优化碳化硅膜的结构是缩短制备工序的有效途径,但是往往难以获得小孔径和结构稳定性良好的碳化硅膜。为了避免制备多层碳化硅膜所需要的多次“涂敷+烧结”工序,研究者利用相转换法<sup>[9, 20-21]</sup>和喷涂法<sup>[15]</sup>直接制备出具有非对称结构的碳化硅膜生坯,然后

通过一次共烧制备出具有多层结构的碳化硅膜。共烧制备一直是陶瓷膜的重要研究方向之一,然而膜层和载体之间收缩行为不一致导致的应力集中问题,致使难以获得具有均匀微观结构的陶瓷膜<sup>[22]</sup>。不同于氧化物陶瓷膜,碳化硅在氧化气氛中的表面氧化会引起体积膨胀,在很大程度上可以缓解收缩引起的开裂问题,有关碳化硅膜的共烧制备也陆续见诸报道<sup>[18]</sup>。

在降低烧结温度方面,通过引入烧结助剂进行液相烧结,能够增大表面扩散速率,将碳化硅膜的烧结温度降低至 1 700 °C 左右<sup>[23-24]</sup>。2018 年, Das 等<sup>[11]</sup>采用氧化黏接技术在 1 300 °C 空气中制备了碳化硅微滤膜,该方法是在空气中利用 SiC 在升温过程中表面氧化形成的非晶态二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)或晶态石英相作为连接相构筑 SiC 陶瓷膜的技术。将其与采用液相烧结技术在 1 700 °C 氩气气氛下制备的碳化硅膜进行了对比,结果表明:液相烧结制备的碳化硅膜具有更高的孔隙率弯曲强度和纯水通量,但是上述两种方法制备的碳化硅膜在孔径分布方面无明显差别。重要的是,在餐厨含油废水处理方面,氧化黏接技术制备的碳化硅膜表现出更高的 COD 和 TSS 去除效率。本课题组利用碳化硅在空气中的表面氧化进行反应烧结进一步将碳化硅膜的制备温度降低到 1 000 °C 以下<sup>[13, 14, 25]</sup>。例如,江倩等<sup>[14]</sup>通过引入水玻璃和氧化硅作为复合烧结助剂,在 600 °C 的空气气氛中制备了具有良好机械强度和分离性能的碳化硅陶瓷膜。最近,通过在碳化硅膜层和支撑体中同时引入适量的水玻璃作为烧结助剂,在 600 °C 条件下共烧制备了平均孔径为 0.25 μm 的碳化硅膜<sup>[18]</sup>,是迄今为止见诸报道的共烧制备碳化硅膜的最低温度。

在陶瓷膜用于油水乳液的分离过程中,乳液中的油相和水相与膜材料的物理化学作用是决定分离效率的关键,其中油滴的表面化学性质主要由表面活性剂决定<sup>[26]</sup>。因此,碳化硅膜的表面性质及其与油相污染物之间的相互作用机制近年来得到了研究者越来越多的关注。十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、溴化十六烷基三甲铵(CTAB)和吐恩-80(Tween-80)分别是常用的阴离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂<sup>[27-28]</sup>。为此, Shi 等<sup>[12]</sup>系统研究了碳化硅超滤膜对不同荷电性油水乳液的分离效果,结果表明:碳化硅超滤膜对具有负电性的油水乳液具有更加优异的抗污染性能。此外,

Nagasawa 等<sup>[29]</sup>通过对比碳化硅、氧化铝、氧化锆、氧化钛 4 种具有不同表面性质的陶瓷微滤膜对油水乳液的分离效果,从另外一个角度探究了不同膜表面性质与油相之间的相互作用对分离性能的影响。结果表明:当油滴尺寸与膜孔径大小时相当,陶瓷膜表面与油滴的静电相互作用对分离效果的影响愈加显著。因此,针对油水乳液体系进行碳化硅膜的微结构和表面性质调控是实现高效分离的有效途径之一。

由此可见,经过十多年的发展,碳化硅膜在油水分离方面的优势已经得到了充分的证实。当前,研究重点主要集中在碳化硅膜制备工艺的创新设计、微结构调控和表界面作用机制 3 个方面,旨在降低制备成本和提高分离效率。

## 2 碳化硅膜的微结构调控

碳化硅膜的孔结构主要包括孔隙率、孔径尺寸和分布以及孔之间的连通性、曲折因子等重要指标,其直接决定着油水乳液分离中的渗透通量和截留效率。碳化硅陶瓷膜的微结构参数对渗透性能的影响可通过 Hagen-Poiseuille(H-P)方程[式(1)]进行描述<sup>[16]</sup>:

$$J = \frac{\Delta p d_m^2 \epsilon}{32 \mu L \tau} \quad (1)$$

式中:  $J$  为纯水渗透通量[L/(m<sup>2</sup> · h)],  $\Delta p$  为跨膜压差(Pa),  $d_m$  为平均孔径(m),  $\epsilon$  为孔隙率(%),  $\mu$  为液体黏度(Pa · s),  $L$  为膜厚度(m),  $\tau$  是曲折因子。

一般而言,孔隙率越高、孔径分布越窄、厚度越小,越有助于提高陶瓷膜的过滤效率。制备过程中的各个工艺参数都会对碳化硅膜的微结构有一定的影响<sup>[30]</sup>。这些工艺参数可以大致分为三类,即:碳化硅骨料的性质(颗粒尺寸、颗粒形貌及其分布)、添加剂(烧结助剂、造孔剂等)种类和含量,以及过程工艺参数(成型压力、烧结温度、维持时间等),如图 4 所示。

### 2.1 碳化硅骨料

碳化硅多孔陶瓷膜由碳化硅颗粒堆积而成。因此,在不添加造孔剂的情况下,碳化硅颗粒的尺寸大小、分布和形状均对碳化硅陶瓷膜的微观结构起决定性作用。颗粒尺寸越大,表面能越低,所需要的烧结温度更高,所制备的碳化硅膜平均孔径越大。碳化硅颗粒尺寸对弯曲强度的影响比对孔隙率的影响更大,这主要是因为颗粒尺寸越小,堆垛密度越高,接触面积(颈部连接)密度越大。



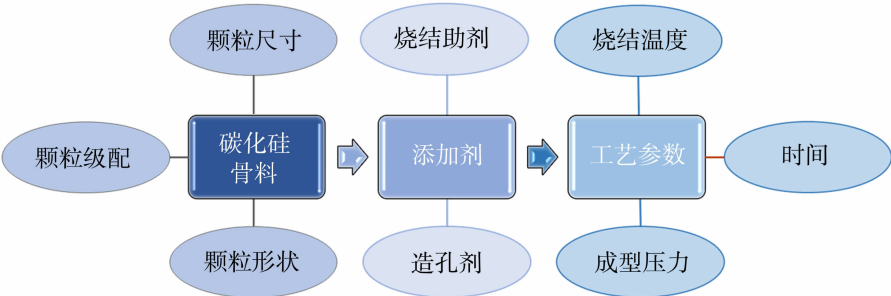


图 4 碳化硅膜微结构的主要影响因素

Fig. 4 Key factors that influence the microstructure of silicon carbide membranes

碳化硅粉体的尺寸分布是影响碳化硅膜微结构的重要参数,受到了越来越多的关注. 李双等<sup>[31]</sup>采用不同尺寸的碳化硅颗粒进行共混,在不添加烧结助剂的情况下分别制备支撑体和膜层. 与氧化物支撑体不同,重结晶法制备碳化硅支撑体孔隙率随着烧结温度的增加而增大,这主要是因为蒸发-冷凝机制下,小颗粒先蒸发-扩散,并在大颗粒的颈部聚集,最终形成以大颗粒为主的多孔结构,碳化硅骨架并不发生明显的收缩. 随着小尺寸颗粒含量的增加,平均孔径和孔隙率变大,且孔径分布变宽,同时机械强度增大. 根据这一原理, Wang 等<sup>[32]</sup>通过优化颗粒级配实现碳化硅颗粒的密堆积,再通过小颗粒的蒸发-冷凝制备了窄孔径分布的碳化硅膜.

液相烧结作为一种实现碳化硅多孔陶瓷低温制备的有效方法,也被用于降低碳化硅陶瓷膜的烧结温度. Yun 等<sup>[33]</sup>研究了不同颗粒尺寸分布的碳化硅粉体对孔结构的影响,结果表明,碳化硅颗粒的尺寸分布越窄,所制备的碳化硅多孔陶瓷的孔隙率增加,而孔径分布也更加均匀. 当颗粒尺寸分布较大时,小颗粒倾向于占据大颗粒所形成的孔隙中,导致孔隙率降低. Eray 等<sup>[34]</sup>采用不同尺寸的碳化硅颗粒进行混合,通过调节大小尺寸颗粒的比例和烧结温度,在大孔碳化硅支撑体上制备了无缺陷的膜层. 当小尺寸(0.2  $\mu\text{m}$ )和大尺寸(0.6  $\mu\text{m}$  或者 0.8  $\mu\text{m}$ )碳化硅颗粒的质量比为 20/80 时,获得了具有良好结构完整性的碳化硅膜. 相反,直接用小颗粒尺寸在大孔支撑体上面容易出现内渗和开裂现象.

当在空气中烧结制备碳化硅膜时,碳化硅颗粒的表面氧化对于孔结构起着关键作用. Song 等<sup>[35]</sup>采用氧化黏接技术进行碳化硅膜层的制备,研究发现,氧化行为的控制对于制备高质量膜层十分关键. 在空气气氛中,大尺寸碳化硅颗粒具有较低的烧结活性,容易形成高渗透通量、低机械强度的支撑体;

而小尺寸碳化硅颗粒更容易被氧化,进而形成低渗透通量和高强度的支撑体. 碳化硅的表面氧化过程还伴随着体积膨胀,这不利于制备大孔支撑体. 为此, Song 等<sup>[35]</sup>根据不同尺寸碳化硅颗粒的表面氧化程度和热膨胀系数的差异,通过调控不同尺寸碳化硅颗粒的比例,利用小尺寸碳化硅高温下的体积收缩抵消大尺寸碳化硅的体积膨胀,制备出了无体积膨胀的碳化硅支撑体. 最近,梁政等<sup>[36]</sup>提出了颗粒尺寸逆向级配的概念,通过在小颗粒中适量引入大颗粒,不仅降低了成型压力还提高了所制备陶瓷膜支撑体的抗弯强度.

综上所述,采用重结晶法、液相烧结法和氧化反应烧结法制备的碳化硅膜,颗粒尺寸及其分布对碳化硅膜孔结构的影响规律有很大的不同,特别是小尺寸颗粒的作用机制存在明显差异. 表 1 汇总了利用不同颗粒尺寸的碳化硅颗粒经过不同的制备工艺所得碳化硅膜的平均孔径尺寸. 从表 1 可以看到,随着颗粒尺寸的增加,平均孔径逐渐增大. 通过对平均孔径( $d_{50}$ )与骨料中大颗粒尺寸( $D_{50}$ )的关系拟合发现(图 5),整体而言依然呈现线性关系:  $d_{50} = 0.33D_{50}$ . 因此,在进行碳化硅膜的孔径调控时,可以根据大颗粒尺寸来大致确定平均孔径,再通过小颗粒的粒径和含量来优化孔径分布.

2.2 添加剂

在碳化硅陶瓷膜制备过程中,对于微结构影响较大的添加剂主要包括造孔剂和烧结助剂. 其中,造孔剂是为了在传统粒子堆积的基础之上进一步增加孔隙率,提高渗透性能,但通常也伴随着机械强度的降低<sup>[13]</sup>;而烧结助剂则主要是为了促进烧结过程,降低碳化硅膜的烧结温度,同时在调控微观结构方面也发挥着重要作用.

烧结助剂的添加能够促进碳化硅生坯的致密化,有效地降低烧结温度,但是由于碳化硅颗粒间玻

表 1 采用不同尺寸的碳化硅颗粒所制备  
碳化硅膜的平均孔径

Table 1 Average pore size of silicon carbide membranes  
prepared using silicon carbide particles with  
various particle sizes

颗粒尺寸 $D_{50}/\mu\text{m}$	温度/ $^{\circ}\text{C}$	气氛	平均孔径 $d_{50}/\mu\text{m}$	参考 文献
30, 1	2 200	真空	10	[37]
6.7	1 400	不详	1.80	[38]
7, 0.5	2 150	Ar	1.9	[39]
15, 0.5	2 150	Ar	2.2	[39]
41, 0.5	2 150	Ar	3.0	[39]
15	2 150	Ar	2.06	[40]
1	1 550	Ar	0.125	[40]
6, 0.6	1 700	He	0.227	[41]
	1 800		0.257	[41]
	1 900		0.331	[41]
0.3	1 800	Ar	0.19	[24]
	1 850		0.22	[24]
	1 900		1.7	[24]
2.04, 0.58	1 900	惰性气体	0.51	[32]
0.4	600	空气	0.25	[18]
5.8	600	空气	0.58	[14]
5.0	1 000	空气	0.4	[13]

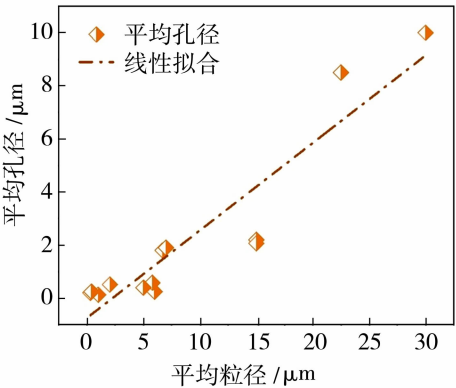


图 5 已报道文献中碳化硅膜的平均孔径与  
碳化硅骨料平均粒径之间的关系

Fig. 5 Relationship between the average pore size of  
SiC membranes and the average particle size of used  
SiC aggregates in the publications

璃相的存在,碳化硅膜的耐腐蚀性和抗抗震性都会有所下降.同时,玻璃相会降低碳化硅膜的亲水性,进而降低渗透通量<sup>[42]</sup>.在更多的情况下,烧结助剂会在高温下发生化学反应形成新相作为颈部连接相,不仅能够有效地降低烧结温度,还为化学组分和微结构的调控提供了更多的可能性.这种在烧结过程中伴随着化学反应的过程被称为原位反应烧结.

Eom等<sup>[43]</sup>根据最终生成颈部连接相的不同(如莫来石、碳化硅、氮化硅、堇青石等),对反应烧结技术制备碳化硅多孔陶瓷的研究工作进行了较为系统的综述.特别地,利用碳化硅的表面氧化进行反应烧结,能够在空气气氛中实现碳化硅膜的低温烧结.

在环境可持续性发展的时代背景下,利用低成本矿物和固体废弃物作为反应烧结助剂制备陶瓷膜材料是近年来兴起的一个重要研究方向<sup>[44]</sup>.例如,魏逸彬等<sup>[45]</sup>总结了固体废弃物助烧的多孔碳化硅支撑体的研究进展.从中可以发现,当前利用低成本原料制备碳化硅陶瓷膜的研究侧重于工艺优化,在微结构调控、反应机理方面和稳定性方面还有待进一步深入探究.此外,江倩等<sup>[13]</sup>以 NaA 分子筛膜制备过程中产生的残渣为烧结助剂,研究了不同含量的烧结助剂对碳化硅陶瓷膜微结构的影响.结果表明,随着 NaA 烧结助剂含量的增加(质量分数6%~14%),弯曲强度逐渐升高,而孔隙率仅有轻微的下降.这主要是因为 NaA 烧结助剂为固态烧结助剂,烧结助剂本身的堆垛也会形成多孔结构;相反,液相烧结助剂(如水玻璃<sup>[14]</sup>和 SDBS<sup>[46]</sup>等)具有较好的流动性,能够更为彻底地聚集在碳化硅颗粒的连接处,形成烧结颈.因此,随着液态烧结助剂含量的增加,碳化硅陶瓷膜的孔隙率将显著降低.不同连接相之间的对比研究将有助于深入了解反应烧结机理及其对微结构的影响规律,进而推动反应烧结碳化硅膜的应用<sup>[47]</sup>.此外,原位反应烧结过程中,表面氧化和界面反应都属于局部、微观的反应,对于原料混合过程中的均匀性提出了更高的要求,这也为反应机理的研究带来了更大的挑战.

2.3 工艺参数

在碳化硅膜的制备过程中,过程工艺参数(如:成型压力、烧结温度和保温时间等)对微观结构的影响也很显著. Fukushima等<sup>[48]</sup>在 1 500~1 800  $^{\circ}\text{C}$  范围内研究了烧结温度、烧结助剂含量和比例对多孔碳化硅膜微观结构的影响. Yun等<sup>[33]</sup>研究了不同颗粒尺寸分布的碳化硅粉体对孔结构的影响,结果表明:随着烧结温度的升高,碳化硅膜的平均孔径逐渐增大,而孔隙率则逐渐降低,强度增大.即使在有烧结助剂的情况下,碳化硅膜的微结构随烧结温度的变化依然遵循上述趋势.例如,江倩等<sup>[14]</sup>以氧化锆和水玻璃作为复合助剂,系统研究了烧结温度对碳化硅膜孔径、孔隙率和渗透通量的变化.随着烧结温度的升高,碳化硅膜孔径增大.在相同化学组分的情

况下,具有更大孔隙率和孔径的碳化硅膜耐化学稳定性将有所下降。但是,如果烧结助剂参与反应形成新相,则化学稳定性主要取决于新相。例如,1 000 ℃下出现了硅酸锆钠等组分,碳化硅膜的耐碱腐蚀性能显著提升<sup>[13]</sup>。由此可见,过程工艺参数的优化是提高碳化硅膜性能的重要途径。

## 2.4 多因子协同调控

通过调节某一个工艺参数能够实现碳化硅膜结构性质的调控,但存在一定的局限性,主要体现在不同的结构性能之间通常存在一定的关联性。已有研究工作大部分是通过逐步优化工艺参数,以获得性能良好的碳化硅膜为目标,而通过多因子、多参数协同优化制备的研究工作相对较少。

江倩等<sup>[16]</sup>以 NaA 分子筛废料作为烧结助剂,系统研究了烧结助剂和造孔剂含量、烧结温度对 SiC 膜微观形貌、孔径尺寸、开孔孔隙率等膜结构参数的影响。进一步,在配方一定的情况下,通过系统调节成型压力(8~24 MPa)和烧结温度(1 000~1 400 ℃),在更大的范围内实现了碳化硅膜的微结构可控制备<sup>[16]</sup>。随着成型压力和烧结温度的升高,碳化硅膜的孔隙率逐渐下降。然而,碳化硅膜的平均孔径随着烧结温度的升高呈现先增大再降低的趋势。随着成型压力的增加,最大平均孔径所对应的烧结温度则随着成型压力的增大逐渐降低。由此可见,多因子协同调控是实现碳化硅膜微结构调控的重要手段,能够突破单一工艺参数调控过程中不同结构参数之间的制约关系,为研究油水乳液分离过程中的构效关系提供基础。

## 3 碳化硅膜的表面性质调控

碳化硅膜的表面性质主要包括粗糙度和润湿性等,在油水分离中起着重要作用。一般认为,碳化硅膜的表面粗糙度越大,在油水乳液分离中油滴与膜表面的接触面积越大,黏附力越强,从而加剧膜污染过程。也有研究表明<sup>[49]</sup>,有规律的表面图案结构能够对流体的运动起到强化作用(如促进湍流等),进而起到抗污染的效果。

碳化硅的表面润湿性与终端原子的种类和微观形貌有关。例如,当终端原子为—C、—F 和—Si 时,碳化硅材料呈现疏水性;当表面官能团为羟基(—OH)时,碳化硅材料呈现亲水性。碳化硅在空气中容易氧化,在表面形成一层纳米氧化层<sup>[50]</sup>,具有比大多数膜材料更好的亲水性。因此,碳化硅陶瓷膜

也被认为是理想的亲水性膜材料之一[图 6(a)]. 在油水分离领域,亲水表面有利于形成水膜,促进后续的渗透过程,同时还能够利用形成的水膜缓解油相的黏附,从而起到抗污染的作用。Wenzel 模型[式(2)]阐述了接触角和表面粗糙度之间的关系:

$$\cos \theta_w = r \cos \theta \quad (2)$$

式中: $\theta_w$  为液体在粗糙表面的表观接触角(°), $\theta$  为本征接触角(Young's 接触角,°), $r$  为粗糙因子(固体实际面积和投影面积的比值),粗糙度越大  $r$  值越大。

根据模型可知<sup>[51]</sup>,亲水材料的表面亲水性将随着表面粗糙度的增加而增强。碳化硅膜优异的本征亲水性,水在其表面完全铺展所需的最小粗糙度更小[图 6(b)],容易实现超亲水性。基于多因子协同调控,江倩等<sup>[16]</sup>分别研究了相同孔隙率和平均孔径条件下,平均孔径和孔隙率对碳化硅膜表面水接触角的影响[图 6(c)~6(d)]. 结果表明,碳化硅膜孔隙率比平均孔径对水接触角的影响更大。因此,结合微观结构调控和碳化硅材料优异的本征亲水性,有利于发展超亲水表面性质的碳化硅陶瓷膜,是实现油水乳液高效分离的有效途径之一。同时,碳化硅膜通常都展现出优异的水下超疏油特性[图 6(e)],有利于实现水中油滴的分离。

根据 H-P 方程<sup>[16]</sup>可知,在化学组成和表面性质不变的情况下,碳化硅膜的纯水通量与孔结构密切相关,通常与平均孔径的变化呈现相同的趋势。但是,当材料的表面润湿性发生变化时,碳化硅膜的渗透性也可能表现出反常变化的现象。例如,江倩等<sup>[16]</sup>发现,在 1 400 ℃下制备的碳化硅膜其平均孔径和孔隙率都低于其他温度下制备的碳化硅膜,但纯水通量显著地增加至 52 000 L/(m<sup>2</sup> · h · MPa),增幅达 30%。结合 XRD 图谱中显著增强的 SiO<sub>2</sub> 衍射峰, SiO<sub>2</sub> 的增加导致碳化硅表面的羟基增多。因此,这里碳化硅膜纯水通量的提升主要归因于表面化学成分的变化,即:随着煅烧温度的升高,碳化硅的表面氧化程度加剧,导致亲水性提高。由此可见,碳化硅膜的局域化学性质和微结构特征对渗透性能的影响起着同等重要的作用。

## 4 碳化硅膜的油水分离性能

碳化硅膜的高孔隙率、强亲水性和独特的表面电负性赋予其在油水乳液分离领域显著的优势。国内外研究者围绕碳化硅陶瓷膜的制备、结构调控和

性能优化开展了大量研究工作,并评估了其在油水分离领域的应用性能. 油水乳液的分离性能主要通过截

留率和稳定渗透通量进行评价,以低跨膜压和低膜面流速下获得高稳定通量和满意的截留率为目标.

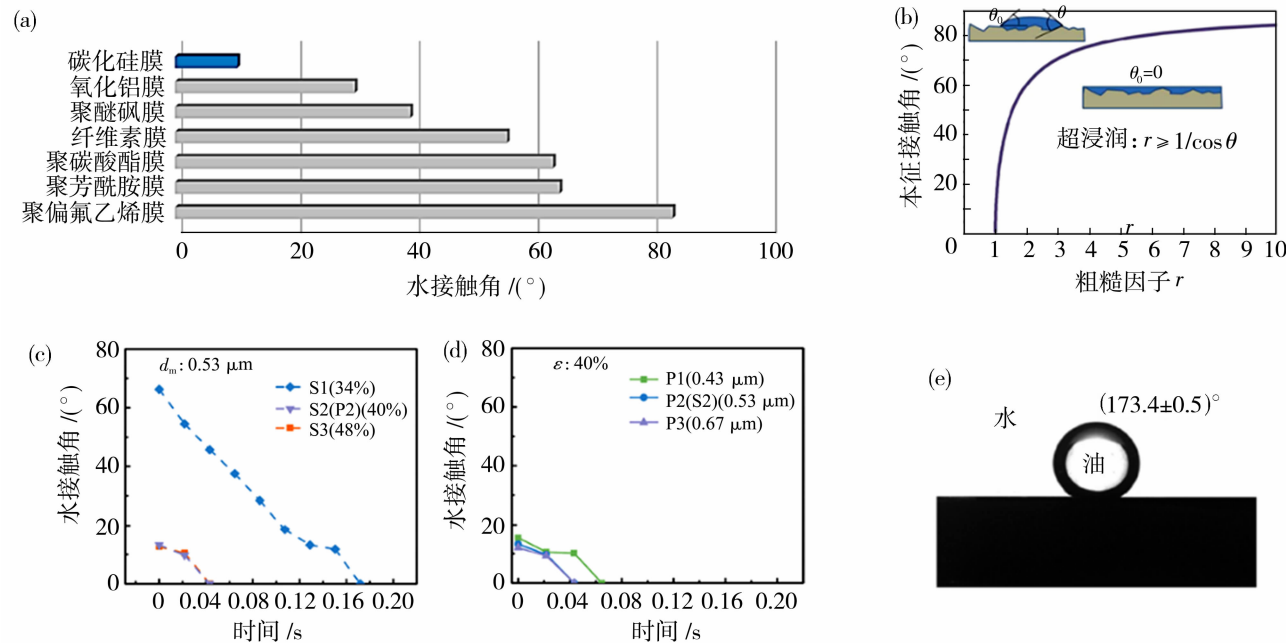


图 6 (a) 不同膜材料的水接触角<sup>[52]</sup>; (b) 液体在具有不同本征接触角的表面上完全铺展所需的最小粗糙度<sup>[53]</sup>; 原位反应烧结法制备碳化硅膜的 (c), (d) 动态水接触角, 其中  $d_m$  为平均孔径;  $\epsilon$  为孔隙率; (e) 水下油接触角<sup>[16]</sup>  
Fig. 6 (a) Water contact angles of different membrane materials<sup>[52]</sup>; (b) minimum roughness required for liquid to spread completely on the surfaces with different intrinsic contact angles<sup>[53]</sup>; (c), (d) dynamic water contact angles and (e) underwater oil contact angles of SiC membranes prepared by in-situ reactive sintering<sup>[16]</sup>

在实际的油水乳液分离体系中,分离性能不仅取决于膜材料的性质、油水乳液的性质,也与操作条件参数密切相关. 表 2 汇总了不同的碳化硅膜对油水乳液的分离性能. 理论上,在渗透侧浓度相同的情况下,原液中的油浓度愈高,截留率越高<sup>[54]</sup>. 此外,当原液中油相浓度越高,在膜分离过程中油滴越容易快速聚集在膜表面,导致膜表面孔径减小,改变膜表面的性质,进一步阻碍油滴的附着和渗透. 因此,在实际的膜分离过程中,原液浓度越高,截留率将显著提高<sup>[16]</sup>. 但是,这种截留率的提高是以牺牲稳定通量为前提,不符合实际应用的需要;相反,应该在获得满足截留率的前提下尽可能提高渗透通量.

油水乳液中的油滴属于可变形粒子,在跨膜压力超过临界压力的条件下容易发生形变而进入膜孔. 因此,即使液滴尺寸大于碳化硅膜孔径的油滴也会在较高跨膜压的作用下进行甚至是透过陶瓷膜,降低截留率. 临界压力随着油滴尺寸的增加而增大. 因此,相同油水乳液下临界压力的确定是实现高效膜分离的关键. 从表 2 中可以发现,当跨膜压升高到

0.05 MPa 时,油水乳液分离的截留率都有所下降. 由此可见,有必要进一步探索碳化硅膜在更低跨膜压下的油水乳液分离性能. 例如,Eray 等<sup>[55]</sup>采用平均孔径为 0.35 μm 的碳化硅膜在跨膜压低至 0.008 MPa 的条件下,实现了对 400 mg/L 水乳液的高效分离,截留率为 99.7%.

碳化硅陶瓷膜在油水乳液分离中具有较高的渗透通量,但高渗透通量使得单位时间内更多的污染物与膜表面接触,进而加剧膜污染过程. 通过表面沉积其他纳米材料(如碳纳米管等<sup>[56]</sup>),膜的初始渗透通量虽然有所降低,膜污染过程能够显著减缓,因而表现出更高的稳定通量. 因此,在实际应用过程中,需要综合考虑含油废水的处理量、膜的清洗周期等因素,进而选择合适的跨膜压和膜面流速,实现处理效能的提升.

## 5 总结与展望

碳化硅材料本征的物理化学性质(如化学稳定性、亲水性等)使得碳化硅膜在油水分离等领域受到



表 2 碳化硅膜的烧结温度、微结构(孔隙率和平均孔径)、操作条件(初始浓度、跨膜压和膜面流速)和油水分离性能(稳定通量和截留率)

Table 2 Sintering temperature, microstructure (i. e., porosity and average pore size), operating conditions (i. e., initial concentration, transmembrane pressure and cross-flow velocity) and oil-water separation performance (i. e., stable flux and rejection) of SiC membranes

膜材料	烧结温度/℃	平均孔径/ $\mu\text{m}$	孔隙率 <sup>a</sup> /%	初始质量浓度/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	跨膜压差/MPa	膜面流速 <sup>b</sup> /( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	稳定通量/( $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )	截留率/%	参考文献
SiC/SiOC	600~1 000	0.3~1.4	30~40	1 000	0.2	0	—	81~98	[57]
SiC HF <sub>s</sub>	1 350	1.73	—	—	0.02	0.03	700	98.75	[58]
SiC	1 660	—	32.1	—	0.025	—	553.8	91.5	[59]
商用 Cembrane	—	0.1	—	262	0.02	0	—	94.8	[56]
SiC	1 600~1 900	0.35	—	400	0.008	—	150	99.7	[55]
Mullite-bonded	1 000	3.7	44.7	1 657	0.18	0	25.89	91	[60]
LPS	1 700	0.69	51	1 000	0.2	0.04 <sup>*</sup>	726	96.5	[61]
RB SiC	1 000	0.4	46	500	0.05	1.3	162	98.5	[13]
Mullite-bonded	1 000	3~4	36~45	1 657	—	—	—	89~92	[62]
Mullite-bonded	1 400	3.7~6.5	38~50	1 557	—	—	—	89~93	[63]
HF <sub>s</sub>	1 500	0.71	—	200	0.025	0.15	103.9	93.5	[20]
SiC	1 300	2.25	51	1 581	0.24	—	3	77~86	[11]
2-layer SiC	>1 800	0.269~0.282	—	4 800	0.15	0.5	—	93.8	[10]
2-layer SiC	>1 800	0.269~0.282	—	275	0.064	2	67	97	[19]
SiC UF	—	0.04	—	—	0.09	0.5	—	>96	[64]
商用 LiqTech	—	0.04	—	—	—	2	>200	—	[65]
商用 Saint-Gobain	—	0.25	—	—	0.1	—	>400	—	[66]
商用 CoMeTas	2 400	0.1	—	7.564~9.568	0.2	0	—	87~90	[67]
LPS	1 000	2.1~3.5	35~42	200~1 000	0.02	0	123	89.1~94.3	[32]
SiC(NaA-r)	1 000	0.4	48	500	0.05	1.3	162	98.5	[16]
SiC(NaA-r)	1 000	0.4	48	100	0.05	1.3	600	92	[16]
SiC(NaA-r)	1 000	0.53	48	500	0.05	0.5	163	95.6	[16]
SiC(NaA-r)	1 000	0.53	48	100	0.05	0.5	490	90.6	[16]
SiC(WG+ZrO <sub>2</sub> )	1 000	0.75	40	500	0.05	0.5	60	95.8	[14]
SiC(WG+ZrO <sub>2</sub> )	1 000	0.75	40	500	0.02	0.5	46	98.4	[14]
SiC(WG+ZrO <sub>2</sub> )	600	0.58	47	500	0.05	0.5	171	85.1	[14]
SiC(WG+ZrO <sub>2</sub> )	600	0.58	47	500	0.02	0.5	125	88.9	[14]
SiC (co-sintering)	600	0.25	—	500	0.05	0.5	35	99.1	[18]
SiC (co-sintering)	600	0.25	—	500	0.02	0.5	47	98.9	[18]

“a”指碳化硅膜具有(多层)非对称结构;“b”指过滤模式为终端过滤(Dead-end filtration),“—”指未提供,“\*”为换算值。

了极大的关注. 笔者回顾了碳化硅膜应用于油水分离领域的发展历程,主要可以概括为优势论证、低成本制备技术开发和膜污染机理研究 3 个阶段. 面向

油水分离这一应用总结了碳化硅膜的孔结构和表面润湿性调控方面的进展,并对不同技术制备的碳化硅膜对油水乳液的分离性能进行了比较. 整体而言,

碳化硅膜材料相比于传统的氧化物陶瓷膜在渗透通量和稳定性方面展现出明显的优势,然而在微结构调控方面还不够成熟,特别是高纯碳化硅膜制备条件苛刻,欲实现微结构调控更具挑战。

因此,基于低温、低成本制备技术开展碳化硅膜的微结构调控将是未来的重要发展方向之一。具体包括:1) 结合新兴的增材制造技术、受自然启发的结构设计和材料制备方法等发展碳化硅膜制备新方法、新工艺,对其微观结构和构型进行合理设计和精细调控;2) 对碳化硅膜的润湿性进行分区限域调控,构筑具有非对称浸润性和超浸润特性的孔道和表面,进一步提高油水乳液分离效率和抗污染性能;3) 当前碳化硅膜主要以微滤膜为主,尚不能满足高精度分离的要求(如纳米级油水乳液),有必要进一步探索小孔径碳化硅膜制备方法;4) 基于碳化硅陶瓷膜的油水乳液分离主要探讨尺寸筛分作用,而膜表面微纳结构的破乳机制、污染物与膜表面在分子尺度的相互作用及其对分离性能的影响还有待深入探究;5) 面向油水分离过程对综合能耗和成本进行系统评估,推进碳化硅膜的工业化应用。

## 参考文献:

- [1] Dong Y, Liu Y, Hu C, *et al.* Chronic oiling in global oceans[J]. *Science*, 2022, 376(6599): 1300—1304.
- [2] 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.
- [3] Abadi S R H, Sebzari M R, Hemati M, *et al.* Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater[J]. *Desalination*, 2011, 265(1/2/3): 222—228.
- [4] Chen M, Heijman S G J, Rietveld L C. State-of-the-art ceramic membranes for oily wastewater treatment: Modification and application[J]. *Membranes*, 2021, 11(11): 888.
- [5] Heydari Beni A. Screening of microfiltration and ultrafiltration ceramic membranes for produced water treatment and testing of different cleaning methods[D]. Faculty of Graduate Studies and Research, University of Regina, 2014.
- [6] Bakshi A K, Ghimire R, Sheridan E, *et al.* Treatment of produced water using silicon carbide membrane filters [C]//Advances in Bioceramics and Porous Ceramics VI: A Collection of Papers Presented at the 39th International Conference on Advanced Ceramics and Composites. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2015: 89—106.
- [7] Arndt F, Ehlen F, Schütz S, *et al.* Influence of operating parameters and membrane materials on fouling of ceramic hollow fibre membranes[J]. *Sep Purif Technol*, 2016, 171: 289—296.
- [8] Zsirai T, Al-Jamali A K, Qiblawey H, *et al.* Ceramic membrane filtration of produced water: Impact of membrane module[J]. *Sep Purif Technol*, 2016, 165: 214—221.
- [9] Wit P D, Kappert E J, Lohaus T, *et al.* Highly permeable and mechanically robust silicon carbide hollow fiber membranes[J]. *J Membr Sci*, 2015, 475: 480—487.
- [10] Fraga M C, Sanches S, Pereira V J, *et al.* Morphological, chemical surface and filtration characterization of a new silicon carbide membrane[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(3): 899—905.
- [11] Das D, Baitalik S, Halder B, *et al.* Preparation and characterization of macroporous SiC ceramic membrane for treatment of waste water[J]. *J Porous Mat*, 2018, 25: 1183—1193.
- [12] Shi L, Lei Y, Huang J, *et al.* Ultrafiltration of oil-in-water emulsions using ceramic membrane: roles played by stabilized surfactants[J]. *Colloid Surface A*, 2019, 583: 123948.
- [13] Jiang Q, Zhou J, Miao Y, *et al.* Lower-temperature preparation of SiC ceramic membrane using zeolite residue as sintering aid for oil-in-water separation[J]. *J Membr Sci*, 2020, 610: 118238.
- [14] Jiang Q, Xie Y, Ji L, *et al.* Low-temperature sintering of a porous SiC ceramic filter using water glass and zirconia as sintering aids[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(18): 26125—26133.
- [15] Li S, Li Y, Wei C, *et al.* One step co-sintering of silicon carbide ceramic membrane with the aid of boron carbide[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(2): 1181—1188.
- [16] Jiang Q, Wang Y, Xie Y, *et al.* Silicon carbide microfiltration membranes for oil-water separation: Pore structure-dependent wettability matters [J]. *Water Res*, 2022, 216: 118270.
- [17] Xie Y, Gu Q, Jiang Q, *et al.* Effects of the original state of sodium-based additives on microstructure, surface characteristics and filtration performance of SiC membranes[J]. *Chin J Chem Eng*, 2023, 63: 1—11.

- [18] Jiang Q, Lin B, Zhong Z, *et al.* Ultra-low temperature co-sintering of water glass (WG)-bonded silicon carbide ceramic membranes for oil-water separation [J]. *J Membr Sci*, 2024, 692: 122311.
- [19] Fraga M C, Sanches S, Crespo J G, *et al.* Assessment of a new silicon carbide tubular honeycomb membrane for treatment of olive mill wastewaters [J]. *Membranes*, 2017, 7(1): 12.
- [20] Xu M, Xu C, Rakesh K P, *et al.* Hydrophilic SiC hollow fiber membranes for low fouling separation of oil-in-water emulsions with high flux [J]. *RSC Adv*, 2020, 10(8): 4832–4839.
- [21] Oliveira S S L, Apolônio T G, Ferreira R S B, *et al.* Silicon carbide hollow fiber membranes developed for the textile industry wastewater treatment [J]. *Cerâmica*, 2021, 67: 188–195.
- [22] Zou D, Fan Y. State-of-the-art developments in fabricating ceramic membranes with low energy consumption[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(11): 14966–14987.
- [23] Suwanmethanond V, Goo E, Liu P K T, *et al.* Porous silicon carbide sintered substrates for high-temperature membranes[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2000, 39(9): 3264–3271.
- [24] Zhou Y, Fukushima M, Miyazaki H, *et al.* Preparation and characterization of tubular porous silicon carbide membrane supports[J]. *J Membr Sci*, 2011, 369(1/2): 112–118.
- [25] Zhou J, Gu Q, Liu F, *et al.* Low-temperature sintering of silicon carbide membrane supports from disks to single-and 19-channel tubes[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(6): 2597–2608.
- [26] Gu Q, Kotobuki M, Kirk C H, *et al.* Overcoming the trade-off between water permeation and mechanical strength of ceramic membrane supports by interfacial engineering[J]. *Acs Appl Mater Inter*, 2021, 13(24): 29199–29211.
- [27] Zou D, Chen X, Drioli E, *et al.* Facile mixing process to fabricate fly-ash-enhanced alumina-based membrane supports for industrial microfiltration applications[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58(20): 8712–8723.
- [28] Zou D, Qiu M, Chen X, *et al.* One step co-sintering process for low-cost fly ash based ceramic microfiltration membrane in oil-in-water emulsion treatment[J]. *Sep Purif Technol*, 2019, 210: 511–520.
- [29] Nagasawa H, Omura T, Asai T, *et al.* Filtration of surfactant-stabilized oil-in-water emulsions with porous ceramic membranes: Effects of membrane pore size and surface charge on fouling behavior[J]. *J Membr Sci*, 2020, 610: 118210.
- [30] Wang Y, Liu Y, Chen Z, *et al.* Recent progress in the pore size control of silicon carbide ceramic membranes [J]. *Ceram Int*, 2022, 48(7): 8960–8971.
- [31] Li S, Wei C, Zhou L, *et al.* Evaporation-condensation derived silicon carbide membrane from silicon carbide particles with different sizes [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(5): 1781–1787.
- [32] Wang S, Xia H, Mi J, *et al.* Fabrication of high-performance recrystallized silicon carbide ceramic membrane based on particle packing optimization [J]. *J Membr Sci*, 2024, 705: 122922.
- [33] Yun S I, Nahm S, Park S W. Effects of the size distribution of SiC powders on the microstructures and properties of liquid phase bonded porous SiC with neck bonding phases of  $Y_4Al_2O_9$ ,  $Y_3Al_5O_{12}$ ,  $Y_2Si_2O_7$ , and  $Al_2O_3$  [J]. *J Ceram Soc Jpn*, 2021, 129(11): 660–668.
- [34] Eray E, Boffa V, Jørgensen M K, *et al.* Enhanced fabrication of silicon carbide membranes for wastewater treatment: From laboratory to industrial scale[J]. *J Membr Sci*, 2020, 606: 118080.
- [35] Abbas Bukhari S Z, Ha J H, Lee J, *et al.* Expansion-less oxidation-bonded SiC microfiltration membrane by controlling the oxidation of SiC particle mixtures[J]. *J Asian Ceram Soc*, 2021, 9(3): 1067–1082.
- [36] Liang Z, Zhang H, Li Y, *et al.* A reverse particle grading strategy for design and fabrication of porous SiC ceramic supports with improved strength [J]. *J Adv Ceram*, 2024, 13(7): 1011–1022.
- [37] Li S, Wei C, Wang P, *et al.* Zirconia ultrafiltration membranes on silicon carbide substrate: Microstructure and water flux [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(12): 4290–4298.
- [38] Ha J H, Lee S, Bukhari S Z A, *et al.* Effects of preparation conditions on the membrane properties of alumina-coated silicon carbide supports [J]. *J Ceram Soc Jpn*, 2018, 126(10): 860–869.
- [39] Li Y, Wu H, Liu X, *et al.* Microstructures and properties of solid-state-sintered silicon carbide membrane supports [J]. *Ceram Int*, 2019, 45(16): 19888–19894.
- [40] Li Y, Wu H, Liu M, *et al.* Preparation and characterization of pure SiC filters with an asymmetric structure [J]. *Ceram Int*, 2021, 47(12): 17161–17166.
- [41] Deng W, Yu X, Sahimi M, *et al.* Highly permeable

- porous silicon carbide support tubes for the preparation of nanoporous inorganic membranes[J]. *J Membr Sci*, 2014, 451: 192—204.
- [42] Guo W, Xiao H, Yao X, *et al.* Tuning pore structure of corrosion resistant solid-state-sintered SiC porous ceramics by particle size distribution and phase transformation[J]. *Mater Des*, 2016, 100: 1—7.
- [43] Eom J H, Kim Y W, Raju S. Processing and properties of macroporous silicon carbide ceramics: A review [J]. *J Asian Ceram Soc*, 2013, 1(3): 220—242.
- [44] Omar N M A, Othman M H D, Tai Z S, *et al.* Recent progress and technical improvement strategies for mitigating ceramic membrane bottlenecks in water purification processes: A review[J]. *Int J Appl Ceram Tech*, 2023, 20(6): 3327—3356.
- [45] 魏逸彬, 朱涛涛, 姬文兰, 等. 固体废弃物助烧的多孔 SiC 陶瓷膜支撑体研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(12): 3215—3226.
- [46] Yang Y, Han F, Xu W, *et al.* Low-temperature sintering of porous silicon carbide ceramic support with SD-BS as sintering aid[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(3): 3377—3383.
- [47] 周 剑, 江 倩, 杨 怡, 等. 烧结助剂对低温制备碳化硅多孔陶瓷性能的影响[J]. *化工学报*, 2021, 72(4): 2293—2299.
- [48] Fukushima M, Zhou Y, Yoshizawa Y. Fabrication and microstructural characterization of porous SiC membrane supports with  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$  additives [J]. *J Membr Sci*, 2009, 339(1/2): 78—84.
- [49] Ng T C A, Lyu Z, Wang C, *et al.* Effect of surface-patterned topographies of ceramic membranes on the filtration of activated sludge and their interaction with different particle sizes[J]. *J Membr Sci*, 2022, 645: 120125.
- [50] King S W, Nemanich R J, Davisa R F. Wet chemical processing of (0001) Si 6H—SiC hydrophobic and hydrophilic surfaces[J]. *J Electrochem Soc*, 1999, 146(5): 1910.
- [51] Wenzel R N. Surface roughness and contact angle[J]. *J Phys Chem C*, 1949, 53(9): 1466—1467.
- [52] Romero A S, Innocentini M D M, Oliveira J V, *et al.* Unveiling the potential of silicon carbide as a support material and membranes for oily wastewater remediation[J]. *Sep Purif Technol*, 2024, 354: 129044.
- [53] Drelich J, Chibowski E, Meng D D, *et al.* Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and materials[J]. *Soft Matter*, 2011, 7(21): 9804—9828.
- [54] Jin J, Su J, Xiang C, *et al.* Efficient demulsification of ultralow-concentration crude oil-in-water emulsion by three-dimensional superhydrophilic channels [J]. *Sci China Mater*, 2022, 65(1): 213—219.
- [55] Eray E, Candelario V M, Boffa V. Ceramic processing of silicon carbide membranes with the aid of aluminum nitrate nonahydrate: Preparation, characterization, and performance[J]. *Membranes*, 2021, 11(9): 714.
- [56] Poli A, Sfeir R, Santos A F, *et al.* Backwashable dynamic membrane made of anchored CNT on SiC microfiltration membranes applied to oil in water emulsion filtration [J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 278: 119566.
- [57] Fontão N C, Ferrari L N, Sapatieri J C, *et al.* Influence of the pyrolysis temperature and  $\text{TiO}_2$ -incorporation on the properties of SiOC/SiC composites for efficient wastewater treatment applications [J]. *Membranes*, 2022, 12(2): 175.
- [58] Bessa L P, de Paulo Ferreira E, Cardoso V L, *et al.* Air-sintered silicon (Si)-bonded silicon carbide (SiC) hollow fiber membranes for oil/water separation[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(2): 402—411.
- [59] 王旭东, 周 扬, 袁 怡. 烧结温度对 SiC 多孔陶瓷性能的影响[J]. *功能材料*, 2022, 53(1): 1072—1076.
- [60] Das D, Kayal N, Innocentini M D M. Permeability behavior and wastewater filtration performance of mullite bonded porous SiC ceramic membrane prepared using coal fly ash as sintering additive[J]. *T Indian Ceram Soc*, 2021, 80(3): 186—192.
- [61] 陈 俐. 多孔 SiC 陶瓷膜的制备与废水处理性能的特征[J]. *功能材料*, 2020, 51(12): 12204—12208.
- [62] Das D, Nijhuma K, Gabriel A M, *et al.* Recycling of coal fly ash for fabrication of elongated mullite rod bonded porous SiC ceramic membrane and its application in filtration[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(5): 2163—2172.
- [63] Das D, Kayal N, Marsola G A, *et al.* Permeability behavior of silicon carbide-based membrane and performance study for oily wastewater treatment[J]. *Int J Appl Ceram Tec*, 2020, 17(3): 893—906.
- [64] Zoubeik M, Henni A. Ultrafiltration of oil-in-water emulsion using a 0.04- $\mu\text{m}$  silicon carbide membrane: Taguchi experimental design approach [J]. *Desalin Water Treat*, 2017, 62: 108—119.
- [65] Dunsmuir I, Guthrie G, Cottrell T, *et al.* The deployment of ceramic membrane technology to treat stable oil in emulsions in produced water offshore[C]//SPE



Offshore Europe Conference and Exhibition. SPE, 2017; D021S006R002.

[66] Kuhn M, Bakshi A, Sheridan E, *et al.* Silicon carbide membranes for water filtration applications[J]. *Ceram*

*Environ Systems*, 2016, 257: 121.

[67] 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.

Recent progress on SiC membranes for high-efficient oil-water separation

GU Qilin, LI Junyou, ZHONG Zhaoxiang, XING Weihong

(National Engineering Research Center for Special Separation Membrane, State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

**Abstract:** Owing to the excellent chemical corrosion resistance, high temperature stability, surface hydrophilicity and unique surface charge, silicon carbide (SiC) membranes show great potential in oily wastewater treatment. The microstructure of SiC membranes not only determine the separation efficiency but also closely correlate to the surface wettability. Therefore, manipulating the microstructure of SiC membranes by regulating the preparation processing parameters would be an effective pathway to further improve the separation efficiency in oily wastewater. In this review, the recent progress on SiC membranes for oil-in-water (O/W) emulsion separation is briefed. Then, the methods and pathways to tune the microstructure and surface characteristics of SiC membranes are summarized, accompanying with the potential impact on the separation efficiency of O/W emulsion. Finally, the perspectives of SiC membranes for O/W emulsion separation, especially the pathways to the microstructure regulation and low-coat fabrication are provided, aiming at the cost-efficient, high-efficiency and green fabrication.

**Key words:** SiC membranes; oil-in-water emulsion separation; microstructure regulation; surface wettability

(上接第 144 页)

structure of MOF glass materials make them excellent membrane materials for the preparation of defect-free molecular sieving membranes. This paper summarizes the melting mechanism of MOF materials, examines various types of MOF glass materials with different structures and properties. Further, this article reviews recent research progress in the design and development of MOF glass membranes for gas separation.

**Key words:** metal-organic framework; amorphous; adsorption; MOF glass membrane; gas separation

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告