

疏水/亲油性烷基 SiO₂/PTFE 膜制备与 油水分离性能研究

彭倩倩^{1,2}, 郭春刚¹, 常娜², 陈江荣¹, 邵伟²,
孙玮¹, 王海涛³, 刘国昌^{1*}

(1. 自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所, 天津 300192; 2. 天津工业大学, 化学工程与技术学院, 天津 300387; 3. 天津工业大学, 环境科学与工程学院, 天津 300387)

摘要: 采用透油截水原理实现油水混合液或油水乳液的高效分离, 需要制备超疏水/亲油性分离膜。利用真空抽滤法, 将自制的烷基 SiO₂ 以浸涂液形式沉积于聚四氟乙烯(PTFE)膜, 制得疏水/亲油性 SiO₂/PTFE 膜(SP 膜), 并对 SP 膜的膜表面性能、油水分离性能进行了测试。结果表明, 经烷基 SiO₂ 改性后的 PTFE 膜表面形成了微纳米粗糙结构, 膜疏水/亲油性提升。当烷基 SiO₂ 沉积量为 1 956 mg/m² 时, 其水接触角可达 154°, 油滴 1 s 内完全渗透。SP 膜对正十六烷/水混合液的分离效率以及渗透通量随着油比例的提升而增大, 油水质量比为 3:1 时, 对正十六烷分离效率 98.31%, 渗透通量(-0.09 MPa)为 992 L/(m²·h); 对正己烷/水、正癸烷/水、正十六烷/水以及 Isopar G/水混合液的分离效率均达到 98% 以上, 渗透通量(-0.09 MPa)分别为 2 574、1 781、992 和 3 007 L/(m²·h); 对正己烷、正十六烷油包水乳液的分离效率达到 97% 以上, 渗透通量(-0.09 MPa)分别为 512 和 230 L/(m²·h)。SP 膜油水和乳液分离所得油相含水率均小于 0.01%, 10 个周期循环使用后, SP 膜对正十六烷/水混合液分离效率仍保持在 96% 以上、渗透通量衰减率小于 7%, 显示出优异的油水分离性能。

关键词: 烷基 SiO₂; PTFE 膜; 疏水亲油; 油水分离

中图分类号: TQ316.6; TQ325.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)04-0104-09

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.04.011

油水分离在化工和环保领域均备受关注, 如化工过程油水乳液和冷凝回收废气助剂油所产生的油水混合液分离^[1-4]。近年来, 膜分离技术发展迅速, 并在油水分离过程展现优势^[5]。相较于传统方法, 膜法更为高效、便捷^[6]。其核心是超浸润性的油水分离膜。因此, 如何制备出良好的超疏水/超亲油膜

材料并适用于油水分离过程是目前的研究热点^[7-8]。

当前, 油水分离膜材料的研发主要基于荷叶“出淤泥而不染”的现象^[9-11]。Barthlott 团队发现荷叶表面具有优秀的疏水性和自清洁性, 并提出了“荷花效应”的概念^[12]。在过去的几年中, 受荷叶启发的超疏水/超亲油膜受到了越来越多的关注, 研究焦点

收稿日期: 2025-03-11; 修改稿收到日期: 2025-06-23

基金项目: 中央级公益性科研院所基金(K-JBYWF-2024-QR-04, K-JBYWF-2024-ZT02, K-JBYWF-2022-T01)

第一作者简介: 彭倩倩(2000-), 女, 四川资阳人, 硕士研究生, 研究方向为多孔膜制备与改性技术。* 通讯作者, E-mail: liuguochang@isdmu.com.cn

引用本文: 彭倩倩, 郭春刚, 常娜, 等. 疏水/亲油性烷基 SiO₂/PTFE 膜制备与油水分离性能研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(4): 104-112.

Citation: Peng Q Q, Guo C G, Chang N, et al. Preparation of hydrophobic/lipophilic alkyl SiO₂/PTFE membrane and research on oil-water separation process[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(4): 104-112.

为构建微纳米粗糙结构和形成低表面张力界面^[13-16]。为此,通过引入疏水性材料来降低膜表面张力,并在膜表面构造一个水润湿性相当低的动态屏障^[17-18]。这个屏障保证了油能顺利渗透和水的及时截留,从而提供了油水分离的可能性。虽然许多研究者据此原理成功制备超疏水/超亲油膜,但制备出的大部分超疏水/超亲油膜存在分离效率低、使用过程耐久性差的问题^[19-20],这不利于超疏水/超亲油膜的工程化应用推广。因此,研制具有优异油水分离性能的超疏水/超亲油膜是当前科技和产业界共同关注的课题。

为此,本文选取聚四氟乙烯(PTFE)膜为基础膜材料,发挥其固有的低表面能特征(水接触角 120°左右)。由于 PTFE 膜尚未达到超疏水(表面接触角 >150°)的要求,若应用于油水分离则需要对其进行进一步改性^[21]。文中将烷基二氧化硅(SiO₂)引入到疏水性体系中,采用真空抽滤法,增强烷基 SiO₂ 与 PTFE 膜的结合能力,在 PTFE 膜表面构筑低表面能功能层,形成具有荷叶效应的超疏水/超亲油性 SiO₂/PTFE 膜(SP 膜)。进而,对膜的表面形貌、粗糙结构、润湿性进行了表征。最后,详细研究了 SP 膜的渗透通量、分离效率以及循环使用效果等油水分离性能。其中,SP 膜作为一种无机/有机杂化膜,同时具备无机材料和有机材料的优点。SP 膜的制备过程无复杂操作、耗时短并具有环境友好性,为其工业化应用提供了可能性。

1 实验部分

1.1 原料

无水乙醇,分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司;正己烷,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;正癸烷,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;正十六烷,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;Isopar G,埃克森美孚公司(Exxon Mobil Corporation);Span80 非离子型表面活性剂,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;PTFE 平板膜(平均孔径:200 nm),宁波昌祺微滤膜科技有限公司;超纯水,电阻率 18 MΩ·cm,自制。

1.2 烷基 SiO₂ 浸涂液制备

采用溶胶-凝胶法制备 SiO₂ 胶体溶液,得到分散性良好的 SiO₂ 纳米粒子胶体溶液。在此过程中,控制原料纯水、无水乙醇、氨水、正硅酸乙酯

(TEOS)的质量比为 13.32 : 11.92 : 1.92 : 1,所述氨水的质量分数为 25%,60 °C 下搅拌反应 2 h。

进而,将有机改性剂甲基三乙氧基硅烷(MTES)和无水乙醇(质量比为 1 : 2)的混合溶液缓慢加入 SiO₂ 胶体溶液中,调整 MTES 与 TEOS 的质量比为 3 : 1、控制反应温度 60 °C、搅拌速度 190 r/min、搅拌时长 24 h,制得烷基 SiO₂ 浸涂液,待用^[22]。

1.3 真空抽滤法制备 SP 膜

首先,将 PTFE 原膜用乙醇浸泡,实现膜孔充分浸润和膜表面的清洁。进而,组装真空抽滤装置并试验,将浸泡后的 PTFE 膜放置于砂芯漏斗的砂芯上,将制备好的烷基 SiO₂ 浸涂液倒入漏斗中,进行真空抽滤;抽干后将膜取出,采用装有去离子水和乙醇的洗瓶,反复交替冲洗 PTFE 膜 3 次,以去除膜表面未紧密附着的纳米颗粒。随后,将改性 PTFE 膜放入 80 °C 烘箱中,干燥处理 30 min,制得疏水性 PTFE 膜,即 SP 膜。整体制备过程如图 1 所示。真空抽滤过程中,所加入的烷基 SiO₂ 浸涂液用量、膜中沉积量、水接触角以及气通量数值如表 1 所示。

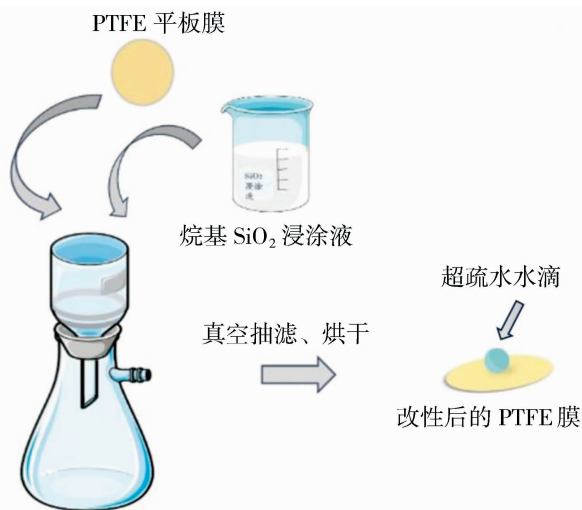


图 1 SP 膜制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of SP membrane preparation process

1.4 油水混合液和乳液的制备

油相和水相按比例混合(质量比分别为 3 : 1、2 : 1、1 : 1、1 : 2、1 : 3),室温下连续磁力搅拌 12 h,得到均匀的油水混合液。为避免分层影响过滤,油水混合液配制完毕后立即使用,且在分离过程对其进行机械搅拌。所选用的油相包括正己烷、正癸烷、

正十六烷和 Isopar G(异构十烷)。为便于观察膜的油水分离效果,实验过程中用甲基橙对超纯水进行染色。此外,依据文献[7],制得两种稳定的油包水乳液。所选用的油相分别为正己烷、正十六烷,油水

混合体积比均为 99 : 1(对应质量比分别为 65 : 1、76 : 1);进而在油水混合液中加入 Span80,控制加入量均为 1 g/L,连续搅拌 12 h,静置 2 h 后不发生自然分相。

表 1 浸涂液用量所对应膜的沉积量、接触角和气通量

Table 1 The amount of dipping liquid corresponds to the deposition amount, contact angle and gas flux of the membrane

膜类型	烷基 SiO ₂ 浸涂液/mL	沉积量/(mg · m ⁻²)	接触角/(°)	气通量/[m ³ · m ⁻² · h ⁻¹ · 0.01 MPa ⁻¹]
M0	0	0	121	88.38
SP-1	5	991.78	135	85.93
SP-2	10	1 956.01	154	84.47
SP-3	15	2 947.79	138	80.07

1.5 油水分离性能测试

将制备的 SP 膜固定于真空抽滤装置中,倒入一定量油/水混合液,采用真空抽滤法分离溶液。分离过程中,控制抽滤压力 -0.09 MPa,可发现油滴通过改性膜渗出,逐渐滴入锥形瓶。试验装置如图 2 所示,通过计时称重,计算渗透通量以及分离效率。

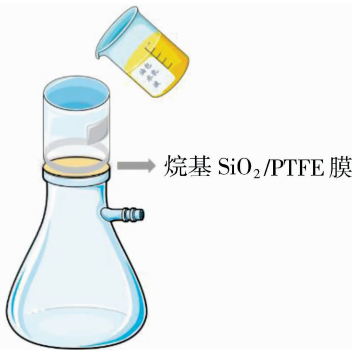


图 2 油水分离测试试验装置示意图

Fig. 2 Diagram of oil-water separation test device

渗透通量 J [L/(m² · h)] 的计算如式(1):

$$J = \frac{V}{A \times \Delta t} \quad (1)$$

式中: V 为膜分离后所收集油相的体积, L; A 为膜的有效过滤面积, m²; Δt 为油水分离所需时间, h。

分离效率 η (%) 的计算如式(2):

$$\eta = \frac{m_1}{m_0} \quad (2)$$

式中: η 为分离效率, %; m_0 为油水混合液中油相的质量, g; m_1 为膜分离后所收集油相的质量, g。

1.6 测试与表征

1.6.1 微观形貌

使用扫描电子显微镜(GeminiSEM 300,德国 Zeiss 公司)观察 SiO₂ 纳米粒子和 PTFE 平板膜的微观形貌。制样过程中,首先将样品使用铜导电胶固定在样品台上;测试前,再将样品放置于离子溅射

仪(MSP-mini,日本 VACUUM DEVICE 公司)内,喷金 30 s 后备用。

1.6.2 接触角

参照 HY/T 266-2018《外压中空纤维超滤膜表面亲水性的测试接触角法》标准,使用静滴接触角测量仪(JC2000D2,上海中晨数字技术设备有限公司)测量 PTFE 原膜及 SP 膜样品的接触角,每个样品取 3 个点,测量 2 s 时刻的接触角数值,结果取平均值。

1.6.3 粗糙度

使用激光共聚焦分析仪(LSM100,德国 Zeiss 公司),放大 100 倍,测量 PTFE 膜(M0 及 SP)样品的表面粗糙度,每个样品取 3 个点,分别测试,结果取平均值。

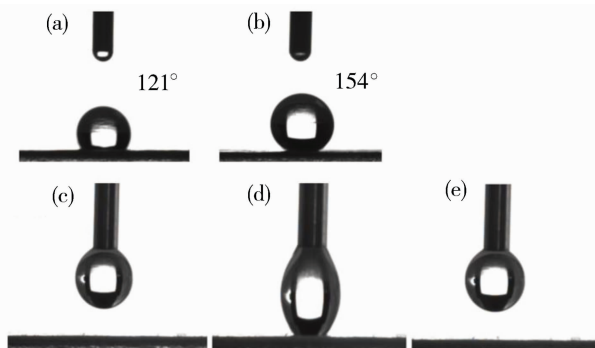
1.6.4 油相含水率

使用卡尔费休水分测试仪(DO308,瑞士 Mettler Toledo)对渗透液(油相)含水率进行测试。测试过程中,每个渗透液取样 3 次,每次使用进样针称取固定质量、从加样口注射 2~5 滴(根据样品含水量确定注射量),结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 膜表面润湿性

膜表面润湿性是检验膜材料油水分离性能的重要指标之一。在此,通过水接触角(WCA)和油接触角(OCA,正十六烷)测试考察膜的润湿性。如图 3(a)、3(b)所示,PTFE 原膜的 WCA 为 121°;真空抽滤法制备的 SP-2 膜的 WCA 为 154°,超疏水效果显著。同时在制备的超疏水 PTFE 膜表面,进样量 4 μ L 液滴不会自然滴落[见图 3(c)~3(e)],而是产生弹性液滴,这进一步说明了改性 PTFE 膜表面超疏水特征结构已经建立。



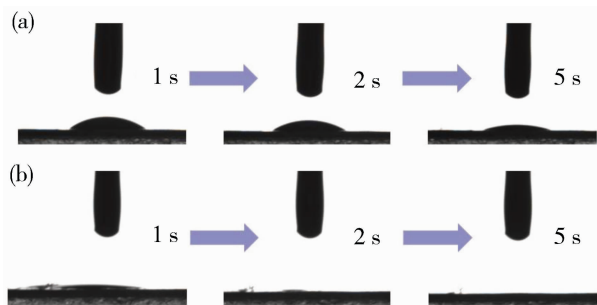
(a) PTFE 原膜,液滴 1 μL ; (b) SP-2 膜,液滴 5 μL ;

(c)、(d)、(e) SP 膜,液滴 4 μL ,液滴弹跳前、中、后

图 3 膜表面水接触角

Fig. 3 Contact angle of water on the membrane surface

进一步,通过油滴滴落到膜表面的渗透时间来测试样品的亲油性,结果如图 4。当油滴接触到 PTFE 原膜表面时,油滴部分渗透;第 2 s 时的 OAC 为 34°;第 5 s 时油滴仍未完全渗透[如图 4(a)所示]。当油滴接触到 SP 膜表面时,SP-2 膜的 OCA 接近于 0°,随即油滴迅速完全渗透,整个过程在 1 s 内完成[如图 4(b)所示]。



(a) PTFE 原膜;(b) SP-2 膜

图 4 油在膜表面渗透过程:

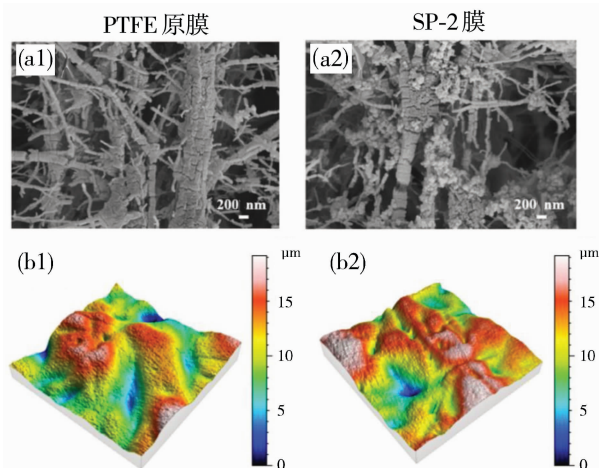
Fig. 4 Oil permeation process on the membrane surface

分析认为,SP 分离膜表面被油覆盖时,减少的表面能可以补偿油表面积增加所吸收的表面能。因此,油可以迅速扩散至膜内部并渗透。水的表面张力大于膜的表面张力,被水覆盖的膜表面减少的表面能不能补偿由于水的表面积增加而吸收的表面能。因此,水滴在重力和固、液界面张力的作用下,只能与膜保持一定限度的表面接触,不能继续扩散,也不能穿透膜,最终呈现出疏水亲油特性。

由此可知,SP 膜相较于 PTFE 原膜具有良好的超疏水/超亲油性,基于此,展现出了较优的油水分离特征。

2.2 膜表面形貌及粗糙度

从图 5(a1)可知,未处理过的 PTFE 原膜表面平整。SP 膜中,SiO₂ 纳米粒子负载于膜微纤和节点表面,形成微纳米粗糙结构凝聚物[见图 5(a2)]。这些颗粒结构与荷叶的蜡状结构相似。膜表面的粗糙结构提升了其疏水性,对引发“荷叶效应”具有重要意义。同时,可以观察到,SiO₂ 纳米粒子的附着沉积未对膜孔道造成堵塞。



(a1) PTFE 原膜表面形貌;(a2) SP-2 膜表面形貌;

(b1) PTFE 原膜表面粗糙度;(b2) SP-2 膜表面粗糙度

图 5 膜表面形貌及粗糙结构

Fig. 5 Surface morphology and rough structure of PTFE membrane

为考察膜粗糙结构与其疏水性之间关系,对膜表面粗糙度进行了测试(见表 2)。粗糙度测试中, S_z 为最大峰高和最大谷深之和, μm ; S_a 是基于区域形貌粗糙度的评定参数,表示相对于表面的平均面,各点高度差绝对值的平均值, μm 。 S_z 和 S_a 值同时最小时,说明此时构建的膜表面粗糙结构与未经改性的 PTFE 膜最为接近,纳米粒子涂层在膜表面的规整度达到最优值,即最均匀^[22-23]。

表 2 PTFE 原膜及 SP-2 膜粗糙度值

Table 2 Roughness values of PTFE membrane and SP-2 membrane

试样	粗糙度/ μm	
	S_z	S_a
M0	17.5 \pm 0.91	2.47 \pm 0.61
SP-2	18.4 \pm 1.11	2.51 \pm 0.53

由表 2 可知,SP-2 膜的粗糙度相较于 PTFE 原膜略有提升,但是粗糙结构较为均匀。此时,烷基 SiO₂ 纳米粒子形成的微纳米级粗糙结构起到了提

升膜表面超疏水/超亲油性的作用。

综上认为, PTFE 膜抽滤改性过程中, 烷基 SiO₂ 纳米粒子会在膜孔内部和表面均匀沉积, 依靠范德华力黏附在 PTFE 膜微原纤维表面, 改变了膜表层微观结构, 从而实现了膜超疏水/亲油改性。

2.3 SP 膜的油水分离性能

2.3.1 渗透通量和分离效率

对 PTFE 原膜(M0 膜)和改性后的 SP 膜进行油水混合液分离实验, 油相为正十六烷、油水质量比为 3 : 1, 油相渗透、水相被截留, 结果如图 6。SP 膜与 M0 膜对比发现, SP 膜的渗透通量均优于 M0 膜, SP-1 与 SP-2 膜的分离效率优于 M0 膜。其中, 油水分离性能最佳的膜为 SP-2 膜, 油渗透通量(-0.09 MPa)为 1 000 L/(m² · h), 油水分离效率达到 98.31%。

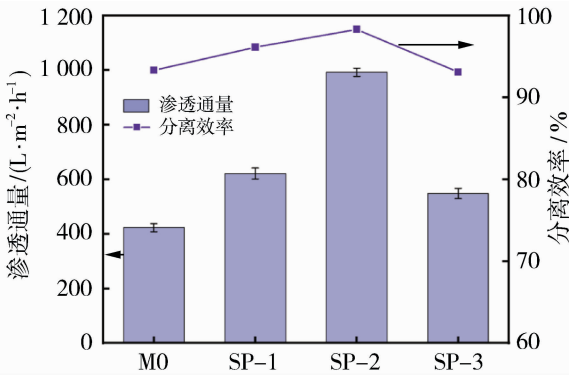
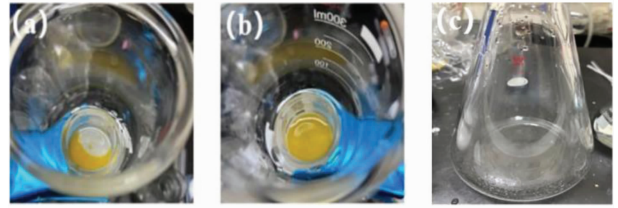


图 6 不同膜在 -0.09 MPa 下的渗透通量与分离效率
Fig. 6 Permeability flux and separation efficiency of different membranes under -0.09 MPa

结合表 1 分析, 随着浸涂液用量的增加, 烷基 SiO₂ 纳米粒子在膜表面的沉积量增多, 有利于降低膜表面张力。但是, 过量烷基 SiO₂ 纳米粒子的沉积导致 PTFE 膜孔堵塞, 气通量下降, 进而降低油水混合液分离过程的渗透通量和分离效率。SP-2 膜中烷基 SiO₂ 纳米粒子沉积量适中, 实现良好的超疏水/超亲油性。因此, 在分离油水混合液时, 油相极易通过, 水相被截留于膜表面, 实现了高效油水分离。SP-3 膜中, 烷基 SiO₂ 纳米粒子沉积过量, 气通量下降 10%(如表 1), 膜孔被堵塞, 不利于油相快速渗透通过, 导致油水分离效率略低于 M0。

图 7 直观地记录了原膜与 SP-2 膜对油水混合物的分离过程, 图 7(a)和图 7(b)分别为抽滤相同时间时, PTFE 原膜与 SP-2 膜上部油水混合物的分布情况。对比可知, 油相在原膜中的渗透速度明显

慢于 SP-2 膜, 原膜上部仍为油相和橙色水相的混合液, 而对于 SP-2 膜, 没有染色的油相迅速渗透并流入下方锥形瓶[见图 7(c)], 而橙色水相被拦截在膜上方, 实现油和水快速分离。



(a) PTFE 原膜; (b) SP-2 膜; (c) 分离后的渗透液
图 7 膜改性前后油水分离效果图

Fig. 7 Effect of oil-water separation before and after membrane modification

2.3.2 对不同油/水比例混合溶液的分离性能

为进一步探究 SP 膜对不同油/水比例混合溶液的分离性能, 选取 SP-2 膜对 5 组不同正十六烷/水比例的混合溶液进行分离性能测试, 油/水质量比例分别为 3 : 1、2 : 1、1 : 1、1 : 2、1 : 3, 结果如图 8 所示。SP-2 膜对油相的渗透通量和分离效率均随油/水比例的增加而增大。同时, 对所有油相渗透液的含水率进行了测试, 结果表明, 所有油相渗透液含水率均小于 0.01%。

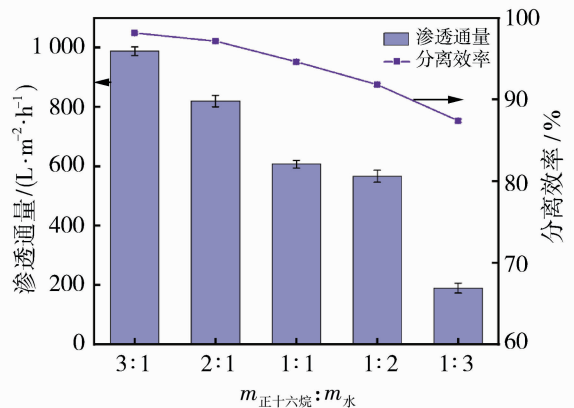


图 8 SP-2 膜在 -0.09 MPa 下对不同比例正十六烷/水混合溶液的油水分离性能

Fig. 8 Oil-water separation performance of SP-2 membrane for different proportions of n-hexadecane/water mixed solution under -0.09 MPa

分析认为, 当混合液中水相比比例增大时, 水相占据更多的膜表面空间, 减少了油相液体渗透的通道, 导致油相渗透通量下降, 进而相同时间下水油分离效率降低。这说明此膜对油包水混合液分离性能更优。但是, 水相比比例增大未影响膜分离后油相纯度,

5组比例条件下油相渗透液纯度均高达99.99%。这表明,各比例的油水混合液经过SP膜分离后,均可回收高纯度油相,为实现油资源的回收提供了参考。

2.3.3 对不同种类的油/水混合液的分离性能

为探究SP膜对油水混合液分离性能的普适性,采用SP-2膜,对正己烷/水、正癸烷/水、正十六烷/水混合溶液的分离效果进行测试,油水质量比均为3:1。此外,还选取了Isopar G/水混合液进行了油水分离效果测试,油水质量比为9:1,结果如图9所示。

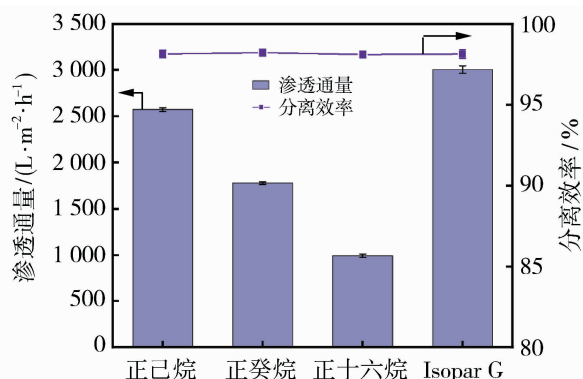


图9 SP-2膜在-0.09 MPa下对不同种类油水混合液体的分离性能

Fig. 9 Separation performance of SP-2 membrane for different kinds of oil-water mixed liquid under -0.09 MPa

表3 SP-2膜和其他超疏水/超亲油膜材料对油水混合液分离性能的比较

Table 3 Comparison of separation capacity between SP-2 membrane and other superhydrophobic/superhydrophilic membrane materials for oil-water mixture

膜	油相	分离效率/%	参考文献
SP-2	正己烷、正癸烷、正十六烷和 Isopar G	98	本工作
Zn LDH-NFA	甘油、柴油、液压油及四氯化碳	96	[24]
m-SiO ₂ 纳米结构网	正己烷、二氯甲烷、种子油	97	[25]
PDMS/DTMS-SiO ₂ @PLA 膜	石油醚、正己烷、正庚烷和异辛烷	96	[26]

由图10可知,正己烷/水、正十六烷/水油包水乳液的油通量(-0.09 MPa)分别为512和230 L/(m²·h),分离效率均在97%以上。相较于油水混合液,分离油包水乳液,膜的油相渗透通量显著降低。分析认为,这是由于Span 80的引入,致使乳化剂分子吸附在油滴和水滴表面,在液滴周围形成定向膜,有效防止了液滴的聚集,从而形成稳定的油包水乳状液^[27],降低了油相与膜之间的直接亲和力和接触概率,导致渗透通量下降,但并未明显影响分离效率。

由图9可知,正己烷/水、正癸烷/水、正十六烷/水以及Isopar G/水混合液的渗透通量(-0.09 MPa)分别为2574、1781、992和3007 L/(m²·h)。对比可知,相同油/水比例下,油相烷烃碳原子数增加、渗透通量降低;烷烃碳原子数相当时,油水比例高则渗透通量大,这与上文结果一致,也说明油水比例对渗透通量的影响更大。同时,SP-2膜的油水分离效率均大于98%,说明油相烷烃种类的变化不影响最终分离效率。如表3所示,SP-2膜在分离油水混合液方面与其他材料相比具有显著优势。

分析认为,不同油水混合液渗透通量的差异与油相烷烃的表面张力、黏度等特性相关,烷烃碳原子数少、表面张力和黏度低,有利于渗透通过膜孔,从而表现出较高的渗透通量。油水分离过程中,由于SP膜超疏水/亲油特征,正己烷、正癸烷、正十六烷和Isopar G油滴均能迅速浸润并渗透通过SP膜,水相被截留,分离效率未受油相种类变化影响。进而,对所有油相渗透液含水率进行测试,结果均小于0.01%。这表明SP膜对油水混合液分离具有广泛适用性。

2.3.4 对不同种类油包水乳液的分离性能

采用SP-2膜,对正己烷/水、正十六烷/水加入Span 80后混合乳液的分离效果进行测试,油水体积比均为99:1,膜渗透通量和分离效率测试结果如图10所示。

如图11所示,原油包水乳液呈乳白色[图11(a)],分离后的渗透液为澄清透明[图11(b)]。进一步,对正己烷/水、正十六烷/水乳化油的渗透液含水率进行测试,结果均小于0.01%,证明SP膜能够有效分离油包水乳液。

2.3.5 油水分离性能稳定性

为进一步验证SP膜油水分离性能的稳定性,对SP膜进行了多次循环使用,测试清洗后油水分离效率。采用SP-2膜对正十六烷/水混合液进行分离,每次分离后,用去离子水和乙醇洗涤膜表面,

然后干燥,进行下一次分离,共计循环 10 次,结果如图 12 所示。

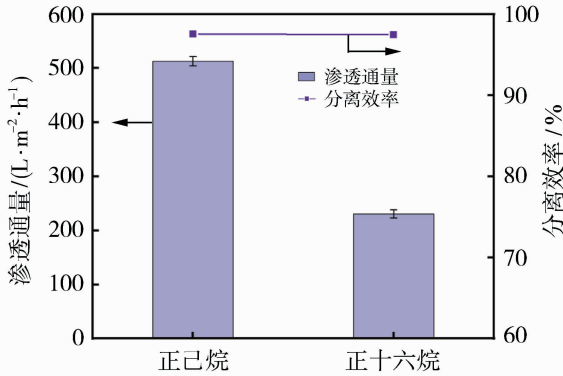


图 10 SP-2 膜在 -0.09 MPa 下对不同类型油包水乳液的分离性能

Fig. 10 The separation performance of SP-2 membrane for different types of water-in-oil emulsions under -0.09 MPa

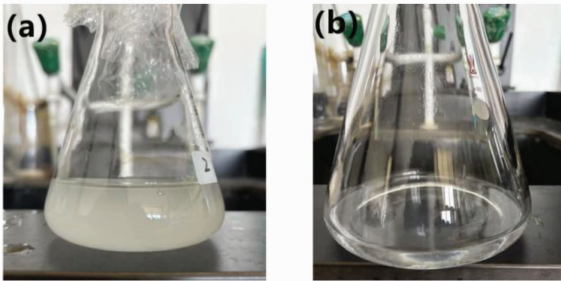


图 11 正十六烷/水乳化油分离前后示意图

Fig. 11 Schematic diagram of emulsion before and after separation

由图 12 可知,经过 10 次循环分离后,SP-2 膜的分离效率略有下降,但仍然保持在 96% 以上,渗透通量(-0.09 MPa)由 841 L/(m²·h)下降至 777 L/(m²·h),衰减率小于 7%。这表明,SP 膜不仅具有良好的初始油水分离性能,使用过程中,油水分离性能稳定,分离效果随使用时间延长和清洗循环次数的增加不会出现迅速下降的问题,在经过多次使用后仍能保持优异的油水分离性能。

3 结论

1) 经真空抽滤法改性制备的 SP 膜,表面形成了微纳米粗糙结构,疏水/亲油性提升。烷基 SiO₂ 沉积量存在最优值,当沉积量为 1 956 mg/m² 时,SP 膜表现出超疏水/亲油特征,水滴在膜表面出现弹跳性、接触角可达 154°,油滴 1 s 内完全渗透。此时,SP 膜的油水分离性能也最优。

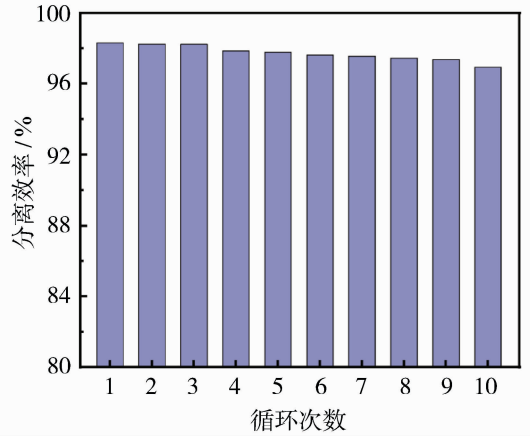


图 12 SP-2 膜在 -0.09 MPa 下对油水混合液 10 次循环分离后的分离效率

Fig. 12 Separation efficiency of SP-2 membrane after 10 cycles of separation of oil-water mixture under -0.09 MPa

2) SP 膜油水分离过程中,油水比例越高、油相烷烃原子数越小,渗透通量越大。混合液的油水质量比提升,油相渗透通量和分离效率均提高,即油包水体系混合液更易于分离。相同质量比的正己烷/水、正癸烷/水和正十六烷/水混合液渗透通量与烷烃碳原子数相关,正己烷碳原子数小、表面张力和黏度小,渗透通量大,达到 2 574 L/(m²·h)。Isopar G/水混合液油水质量比为 9 : 1,渗透通量达到 3 007 L/(m²·h)。对正己烷、正十六烷油包水乳液的分离渗透通量(-0.09 MPa)分别为 512 和 230 L/(m²·h)。SP 膜对油水混合液的分离效率均大于 98%,对油包水乳液分离效率均大于 97%,所得油相渗透液含水率均小于 0.01%。10 个周期循环使用后,SP 膜分离效率仍保持在 96% 以上,显示出优异的油水分离性能和稳定性。

参考文献:

[1] Guo X Y, Zhao L, Li H N, *et al.* Janus channel of membranes enables concurrent oil and water recovery from emulsions[J]. *Science*, 2024, 386(6722): 654-659.

[2] 李子真. 化工含油废水处理工艺探讨及工程应用[J]. *广东化工*, 2023, 50(12): 137-139.

[3] Yan X H, Xiao X, Au C, *et al.* Electrospinning nanofibers and nanomembranes for oil/water separation [J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(38): 21659-21684.

[4] 刘亚丹, 顾超, 李玉宽, 等. 含油废水处理工艺与流程研究[J]. *工程抗震与加固改造*, 2024, 46(2): 184.

- [5] 席乔悦. TiO₂ 半导体光催化剂在工业废水处理中的应用[J]. 广州化工, 2022, 50(19):26-27, 48.
- [6] 张 淇. 含油污水的处理方法[J]. 辽宁化工, 2024, 53(11):1754-1757.
- [7] 宋春阳. 纳米二氧化硅基超润湿膜的制备及其油水分离性能研究[D]. 大连:大连海事大学, 2023.
- [8] 张少波, 董延茂, 王紫玥, 等. 特殊润湿性膜在油水分离中的应用进展[J]. 化工新型材料, 2024, 52(4):8-13.
- [9] 蔡鹏麟. 超疏水/超亲油油水分离不锈钢网膜的制备及性能研究[D]. 天津:天津科技大学, 2022.
- [10] 付锡涵. 超疏水棉织物涂层的构建及其在油水分离中的应用[D]. 成都:四川大学, 2021.
- [11] 刘 兵, 肖 松, 徐 兵, 等. 基于纳米 ZIF-8/ZnO 构筑的超疏水涂层及其耐蚀抑菌性能[J]. 腐蚀与防护, 2023, 44(10):18-24.
- [12] Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. *Planta*, 1997, 202: 1-8.
- [13] Mao X H, Wang Y X, Yan X H, *et al.* A review of superwetting membranes and nanofibers for efficient oil/water separation[J]. *J Mater Sci*, 2023, 58(1):3-33.
- [14] Zuo J H, Chen J H, Wen X F, *et al.* Advanced materials for separation of oil/water emulsion [J]. *Prog Chem*, 2019, 31(10):1440-1458.
- [15] Zhang G, Yuan S S, Cao S J, *et al.* Functionalized poly(arylene ether sulfone) containing hydroxyl units for the fabrication of durable, superhydrophobic oil/water separation membranes[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(15):7166-7175.
- [16] 彭雨冰. 超润湿油水分离膜的制备及其性能研究[D]. 武汉:湖北大学, 2018.
- [17] 李青云. 特殊浸润材料在油水分离中的应用研究[D]. 武汉:武汉纺织大学, 2024.
- [18] 朱敬芳. 特殊润湿材料的制备及其应用性能研究[D]. 南京:东南大学, 2023.
- [19] 仲大成. 超浸润纳米纤维膜在油水分离中的应用研究[D]. 盐城:盐城工学院, 2024.
- [20] Zhu M, Liu Y, Chen M. Robust superhydrophilic and underwater superoleophobic membrane optimized by Cu doping modified metal-organic frameworks for oil-water separation and water purification[J]. *J Membr Sci*, 2021, 640:119755.
- [21] 连衍成, 梁富源, 贺建超, 等. 超疏水聚四氟乙烯材料制备工艺的研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2023, 43(2):231-241.
- [22] 邵 伟, 彭倩倩, 郭春刚, 等. 烷基 SiO₂ 制备条件对 PTFE 膜疏水改性效果的影响[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(6):64-70.
- [23] 车振宁, 刘国昌, 郭春刚, 等. 基于全氟硅烷/烷基 SiO₂ 协同效应的 PTFE 中空纤维膜表面超疏水改性研究[J]. 塑料工业, 2020, 48(7):19-23.
- [24] 孟晓林, 程坤坤, 张雨琪. Zn LDH-NFA 超疏水亲油薄膜的构筑及性能研究[J]. 黑河学院学报, 2024, 15(10):186-188.
- [25] Jang S H, Jeong Y W, Shin H T J, *et al.* Digital light processing technique aided 3D printing hierarchical super wetting mesh coated with hydrophobic SiO₂ for highly efficient oil-water separation [J]. *J Ind Eng Chem*, 2024, 134: 583-591.
- [26] Jing L X, Zhang P Y, Chen Y M, *et al.* Preparation of superhydrophobic PDMS/DTMS-SiO₂ @ PLA membrane for oil-water separation with three-dimensional layered porous structure by simple spraying[J]. *Colloid Surface A*, 2024, 688: 133601.
- [27] Hosseinpour S, Gotz V, Peukert W. Effect of surfactants on the molecular structure of the buried oil/water interface[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(47):25143-25150.

Preparation of hydrophobic/lipophilic alkyl SiO₂/PTFE membrane and research on oil-water separation process

PENG Qianqian^{1,2}, GUO Chungang¹, CHANG Na², CHEN Jiangrong¹, SHAO Wei², SUN Wei¹, WANG Haitao³, LIU Guochang¹

(1. The Institute of Seawater Desalination and Multipurpose Utilization, MNR(Tianjin), Tianjin 300192, China; 2. College of Chemical Engineering and Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 3. School of Environmental Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: To achieve highly efficient separation of oil-water mixtures or oil-water emulsions with the

principle of permitting oil passage while blocking water, it is necessary to prepare a superhydrophobic/lipophilic separation membrane. A hydrophobic/lipophilic SiO₂/PTFE (SP) membrane was fabricated by depositing a self-synthesized alkyl SiO₂ impregnating solution onto a polytetrafluoroethylene (PTFE) substrate via vacuum filtration. The surface characteristics and oil-water separation performance of the SP membrane were systematically investigated. Results revealed that the alkyl SiO₂-modified PTFE membrane exhibited a micro-nano hierarchical rough structure, which significantly enhanced its hydrophobicity and lipophilicity. At an alkyl SiO₂ deposition amount of 1 956 mg/m², the membrane achieved a water contact angle of 154°, with oil droplets fully permeating within 1 second. The SP membrane demonstrated enhanced separation efficiency and permeation flux when processing *n*-hexadecane/water mixtures as the oil concentration increased. At an oil-water ratio of 3 : 1 (quality ratio), the separation efficiency for *n*-hexadecane reached 98.31%, with a permeation flux (−0.09 MPa) of 992 L/(m² · h). For various mixtures, including *n*-hexane/water, *n*-decane/water, *n*-hexadecane/water, and Isopar G/water, the separation efficiencies of SP membrane exceeded 98%. The corresponding permeation fluxes (−0.09 MPa) are 2 574, 1 781, 992, and 3 007 L/(m² · h), respectively. Additionally, when handling *n*-hexane and *n*-hexadecane oil-in-water emulsions, the separation efficiencies of SP membrane maintained above 97%, with permeation fluxes (−0.09 MPa) of 512 and 230 L/(m² · h), respectively. The water content in the oil phase obtained through oil-water or emulsion separation using the SP membrane was below 0.01%. After undergoing 10 usage cycles, the SP membrane retained a separation efficiency greater than 96% for *n*-hexadecane/water mixtures, with a permeation flux attenuation rate of less than 7%, showcasing outstanding oil-water separation capabilities.

Key words: alkyl silica; PTFE membrane; hydrophobic and lipophilic; oil-water separation

(上接第 103 页)

enabled the uniform dispersion of monomer in the precursor membrane, and the in-situ confined growth of sulfonic acid-functionalized covalent organic framework (SCOF), effectively addressing the aggregation issue of COFs in membranes. The incorporation of sulfonic COF significantly enhanced membrane performance: proton conductivity increased by 89.7%, surface resistance decreased by 48.6%, and proton/vanadium ion selectivity improved 1.5-fold. When applied in vanadium redox flow battery, the composite membrane demonstrated superior energy efficiency of 79.5% at 200 mA/cm², outperforming commercial Nafion212 membrane (69.9%). These results validate that the proposed monomer-casting/in-situ growth approach is effective for fabricating high dispersion of COF in ion-conductive membranes, and thus effectively enhances the performance of vanadium redox flow battery.

Key words: proton exchange membrane; vanadium redox flow batteries; covalent organic frameworks; high dispersion

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告