

DOI: 10.11949/0438-1157.20190176

Al₂O₃和SiC微滤膜的疏水改性及其油固分离性能研究

李秀秀, 魏逸彬, 谢子萱, 漆虹

(南京工业大学膜科学技术研究所, 材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 210009)

摘要: 以正辛基三乙氧基硅烷和乙醇分别作为改性剂和溶剂, 采用接枝聚合法对平均孔径为500 nm的Al₂O₃膜和SiC膜进行疏水改性, 考察了改性剂浓度、改性液温度和改性时间对膜表面疏水效果的影响, 并对比了疏水改性前后两种陶瓷膜的表面性质及疏水改性后的油固分离性能, 进行了反冲实验和稳定性测试。结果表明, 两种陶瓷膜材料在改性剂浓度为0.2 mol·L⁻¹, 改性液温度为40℃, 改性时间为12 h时, 疏水改性效果最好, 得到的疏水Al₂O₃膜和SiC膜的水接触角分别为134°±1°和140°±1°, 经改性后的SiC膜的疏水效果优于Al₂O₃膜。在油固分离实验中, 疏水Al₂O₃膜和SiC膜均对固体炭黑有良好的截留性能, 但疏水改性对SiC膜的油品通量提升更为显著, 两种膜的稳态通量分别为1134 L·m⁻²·h⁻¹和1408 L·m⁻²·h⁻¹。反冲操作对疏水SiC膜的通量恢复更有利。

关键词: 陶瓷膜; 碳化硅; 油固分离; 疏水改性

中图分类号: TQ 028.8

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2019) 07-2737-11

Hydrophobic modification of Al₂O₃ and SiC microfiltration membranes for oil–solid separation

LI Xiuxiu, WEI Yibin, XIE Zixuan, QI Hong

(Membrane Science and Technology Research Center, State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, Jiangsu, China)

Abstract: The Al₂O₃ film and the SiC film with an average pore diameter of 500 nm were hydrophobically modified by *n*-octyltriethoxysilane and ethanol as modifiers and solvents, respectively. The concentration and modification of the modifier were investigated by graft polymerization. The wettability and oil–solid separation performance of the modified Al₂O₃ and SiC MF membranes were investigated. The backflushing operation and long-term stability test for the modified membranes were conducted. Under the optimal modification conditions with grafting agent concentration of 0.2 mol·L⁻¹, grafting temperature of 40℃ and grafting time of 12 h, the water contact angles (WCAs) of the modified Al₂O₃ and SiC membranes were as high as 134°±1° and 140°±1°, respectively. It was found that the hydrophobic SiC membrane showed higher hydrophobicity than that of the Al₂O₃ membrane. For oil–solid separation experiments, both modified membranes exhibited excellent rejection to impurities in oil phase. However, the hydrophobic modification had a more significant effect on the flux of SiC membrane. The fluxes of hydrophobic Al₂O₃ and SiC MF membranes were 1134 L·m⁻²·h⁻¹ and 1408 L·m⁻²·h⁻¹, respectively, with transmembrane pressure of 0.25 MPa. Backflushing operation was beneficial to the flux recovery of ceramic membrane, especially

收稿日期: 2019-03-03 修回日期: 2019-04-29

通信作者: 漆虹(1974—),男,博士,教授, hqi@njtech.edu.cn

第一作者: 李秀秀(1993—),女,硕士研究生, 862421611@qq.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(21490581); 中国石油化工股份有限公司资助项目(317008-6)

引用本文: 李秀秀, 魏逸彬, 谢子萱, 漆虹. Al₂O₃和SiC微滤膜的疏水改性及其油固分离性能研究[J]. 化工学报, 2019, 70(7): 2737-2747

Citation: LI Xiuxiu, WEI Yibin, XIE Zixuan, QI Hong. Hydrophobic modification of Al₂O₃ and SiC microfiltration membranes for oil–solid separation [J]. CIESC Journal, 2019, 70(7): 2737-2747

hydrophobic SiC membrane.

Key words: ceramic membrane; SiC; oil–solid separation; hydrophobic modification

引 言

随着工业化的发展,石油化工、机械制造、食品医药等行业均产生大量废油。据报道,每年约有 32 亿吨的废油排放到水体中,造成环境污染和资源浪费^[1-2]。因此,含油体系分离受到越来越多关注。根据连续相和分散相不同,研究者们多将含油体系分为三类:含油废水、含水油液和含固油液。其中,含油废水中主相为水,选择亲水膜即可进行有效分离,已在油田采出水等领域广泛应用^[3-4]。而含水油液和含固油液因其主相为油,分离难度较大,目前含油体系分离的研究主要集中在这两类。现有的分离方法如重力沉降法操作简单,但耗时长,效率低;化学破乳法分离效果好,但易产生二次污染^[5]。

近几年发展起来的疏水-亲油膜材料^[6],对油有较高的润湿性且能阻挡水滴透过,在主相为油的含油体系分离中可以有效降低膜污染,提高膜通量。因有机膜多为疏水膜且价格低廉,研究者们前期多采用有机疏水膜进行实验研究^[5]。但有机膜长期与油等有机溶剂接触易发生溶胀现象,影响膜的使用寿命;且有机膜不耐高温,不适宜油品在高温下进行分离^[7-8]。陶瓷膜具有化学稳定性好、耐高温、使用寿命长等特点^[9-10],在含油体系分离中具有独特优势。但是,目前商品化的陶瓷膜主要是亲水性的氧化物膜,如 Al_2O_3 膜、 ZrO_2 膜、 TiO_2 膜等,要使其应用于含油体系的分离,必须对其表面进行疏水改性。目前研究者们多采用有机硅烷接枝聚合的方法对氧化物陶瓷膜进行疏水改性,其水接触角一般可达到 $110^\circ\sim 140^\circ$ ^[11-13],并已应用到油水分离、油固分离等多种油净化体系。如 Gao 等^[14]采用制备的疏水 ZrO_2 膜开展煤油-水的分离性能研究。结果表明,在相同的操作条件下,改性后的膜通量相较于改性前提高了 75%,水截留率由改性前的 88.7% 提高到 98.8%。又如 Ahmad 等^[15]将制备的平均孔径约为 200 nm 的疏水 Al_2O_3 膜用于分离水含量为 $570\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的含水煤油。结果表明,经膜分离后,水截留率达到 99.9%,但膜的稳定通量仅为 $100\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。上述研究证明疏水陶瓷膜在含油体系分离中具有良好的选择性。因此如何提高油品分离过程的通量

是将陶瓷膜应用于含油体系分离过程中的关键^[16]。陶瓷膜表面的疏水层起选择分离作用,因此陶瓷膜表面的疏水程度直接影响油品过滤的过程通量。

SiC 膜作为一种新型陶瓷膜材料,相较于氧化物陶瓷膜,具有更好的亲水性^[17-19]。为进一步提高陶瓷膜在含油体系分离中的过程通量,本文以传统的 Al_2O_3 膜作为对照,探究是否亲水性更好的膜材料疏水改性后对提高油品的过程通量更有利。研究中采用接枝聚合法对亲水性不同、孔径相同的 Al_2O_3 膜和 SiC 膜进行疏水改性。以接触角为主要表征手段,在考察改性剂浓度、改性液温度和改性时间对膜表面疏水效果影响的同时,分别对比了两种陶瓷膜改性前后的润湿性能。以固含量为 0.1% 的含固油液为实验体系,对比考察了两种改性后的膜材料对该体系的分离性能。

1 实验材料和方法

1.1 试剂与材料

正辛基三乙氧基硅烷(纯度 97%,阿拉丁公司),无水乙醇(分析纯,无锡市亚盛化工有限公司),乙二醇(分析纯,麦克林公司),二碘甲烷(分析纯,阿拉丁公司),260#溶剂油(广东茂名石化),色素炭黑(郑州市鑫牛建材有限公司),去离子水(电导率 $< 20\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,实验室自制)。

实验所用陶瓷膜是平均孔径为 500 nm 的管式 Al_2O_3 膜(简称为 A-500)和平均孔径为 500 nm 的管式 SiC 膜(简称为 S-500),长度均为 11 cm,由南京翊翌陶瓷纳滤膜有限公司提供。具体规格参数如表 1 所示。

表 1 陶瓷膜规格参数

Table 1 Specification parameters of ceramic membranes

Membrane	Porosity/%	Outer/inner diameter /mm	Effective membrane area/ cm^2
Al_2O_3	30—35	12.8/8	24.2
SiC	30—35	12.8/8	24.2

1.2 Al_2O_3 和 SiC 微滤膜的疏水改性

以正辛基三乙氧基硅烷和乙醇分别作为改性剂和溶剂,采用接枝聚合法,分别对 Al_2O_3 和 SiC 微滤

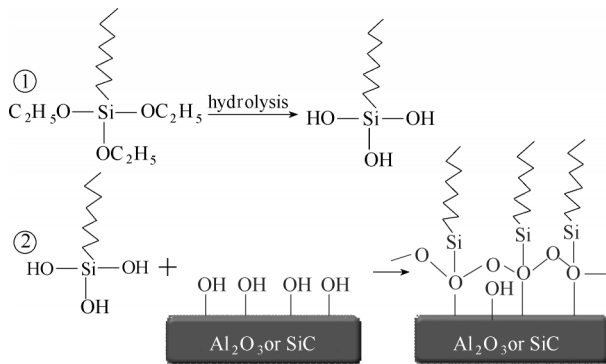


图1 陶瓷膜疏水改性示意图

Fig.1 Schematic diagram for hydrophobic modification of ceramic membrane

膜进行疏水改性。图1为陶瓷膜疏水改性示意图。陶瓷膜的疏水改性主要分两步:首先,有机硅烷的可水解基团在溶剂中发生水解反应,可水解基团水解为硅醇;然后硅醇与陶瓷膜表面的羟基(—OH)发生脱水缩合反应,从而使有机硅烷分别以共价键Al—O—Si和Si—O—Si的形式接枝在Al₂O₃和SiC膜表面。

将空白的Al₂O₃和SiC微滤膜在沸水中煮沸3 h, 100℃干燥12 h备用。随后将正辛基三乙氧基硅烷溶解于无水乙醇中,分别配制浓度为0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 mol·L⁻¹的改性液。然后将上述预处理过的陶瓷膜放入盛有改性液的烧杯中,置于磁力搅拌器上,固定搅拌速度300 r·min⁻¹,分别将改性液加热至20、30、40、50、60℃。分别反应4、6、8、10、12、24 h后,依次用乙醇、乙醇和去离子水混合液(体积比=1:1)、去离子水各冲洗陶瓷膜10 min。最后将陶瓷膜放入85℃烘箱中干燥5 h,得到疏水Al₂O₃膜(简称为A-500HB)和疏水SiC膜(简称为S-500HB)。

1.3 分析仪器及方法

采用视频光学接触角测试仪(DropMeterA-100P,宁波市海曙迈时检测科技有限公司)测试膜表面接触角,控制液滴体积为5 μl,每个样品测试三次,取平均值;采用场发射扫描电镜(FESEM, S4800, Hitach, Japan)表征膜层表面和断面的微观结构以及膜表面的元素变化;采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Nicolet 8700)表征陶瓷膜改性前后的化学组成;采用热重/差示扫描量热仪(TG/DSC, STA-499F3, Netzsch, Germany)表征陶瓷膜改性前后的质量损失。测试条件:氮气氛围,升温速率10℃·min⁻¹,温度范围为30~1000℃;采用倒置式生物显微

镜(DMI8, Germany LEICA)在400倍下观察分离前后的油固混合液微观图像。

疏水膜的截留效果根据原料液和渗透液微观图像以及澄清度变化表征。

稳态通量通过测定一定时间内渗透液的质量,然后根据式(1)计算得到。

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

式中, J 为通量,L·m⁻²·h⁻¹; V 为渗透液体积,L; A 为膜面积,m²; Δt 为操作时间,h。

1.4 油固分离实验

将2060 g的260#溶剂油与2.06 g平均粒径为2.4 μm的色素炭黑混合,在700 r·min⁻¹的转速下搅拌12 h,制备得到2.5 L固含量为0.1%的油固混合液。采用陶瓷膜错流过滤装置进行油固分离实验。实验装置如图2所示。原料罐中的油固混合液通过泵驱动至膜组件,在压差推动下,渗透液透过分离膜。以过滤过程稳定30 min后测得的渗透通量作为稳态通量。实验过程采用全回流模式。反冲时,以压缩空气推动反冲罐内的渗透液反向透过膜层,每次反冲的渗透液体积为150 ml。控制反冲压力0.5 MPa,反冲时间3 s,反冲周期30 min。

2 实验结果与讨论

2.1 Al₂O₃和SiC微滤膜的亲水性对比

图3是Al₂O₃和SiC微滤膜的水接触角随时间的变化。由图3可看出,水滴接触膜表面后,两种陶瓷膜的水接触角迅速下降。其中,Al₂O₃膜的水接触角在4.5 s内从23°下降至0°;SiC膜的水接触角在1.8 s内从10°下降至0°。表明Al₂O₃和SiC膜均为亲水陶瓷膜,且SiC膜对水的润湿性更强,亲水性更好。图4为Al₂O₃和SiC膜的纯水通量对比。由图4可看出,Al₂O₃与SiC膜的纯水渗透率分别为14700 L·m⁻²·h⁻¹·MPa⁻¹和49780 L·m⁻²·h⁻¹·MPa⁻¹,SiC膜较Al₂O₃膜高出239%。进一步验证了SiC膜比Al₂O₃膜有更好的亲水性和更高的纯水通量。

2.2 改性条件对两种陶瓷膜疏水效果的影响

2.2.1 改性剂浓度的影响 图5是两种陶瓷膜的水接触角随改性剂浓度的变化。从图中可以看出,两种陶瓷膜的水接触角均随改性剂浓度的增加呈先增大后减小的趋势。但当改性剂浓度增加到0.5 mol·L⁻¹时,改性液中出现少量白色絮状物,说明有机硅烷自身发生缩聚,造成硅醇数量减少,与膜表

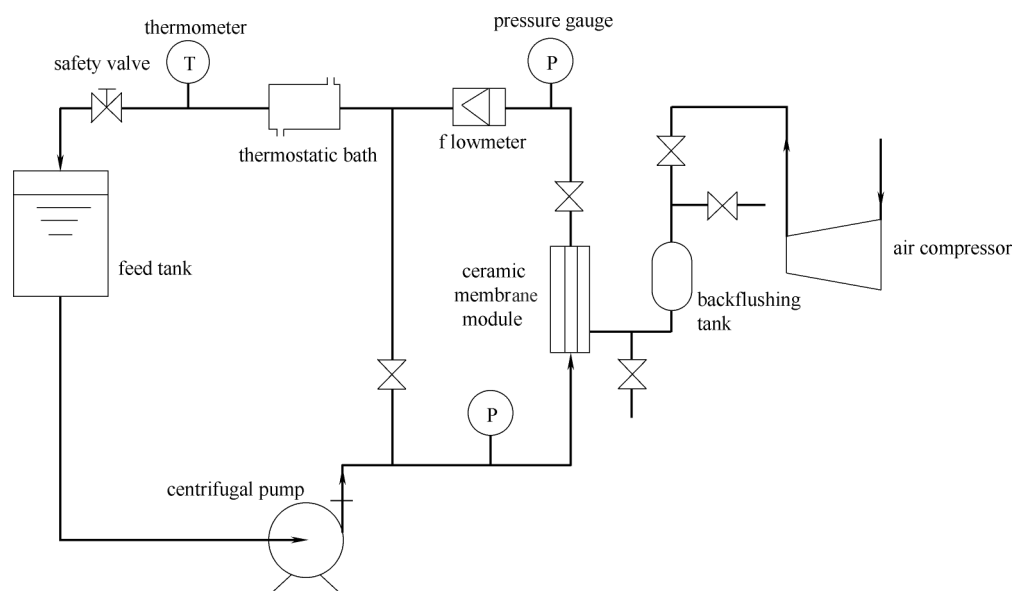


图 2 陶瓷膜错流过滤装置

Fig.2 Schematic diagram of cross-flow filtration apparatus

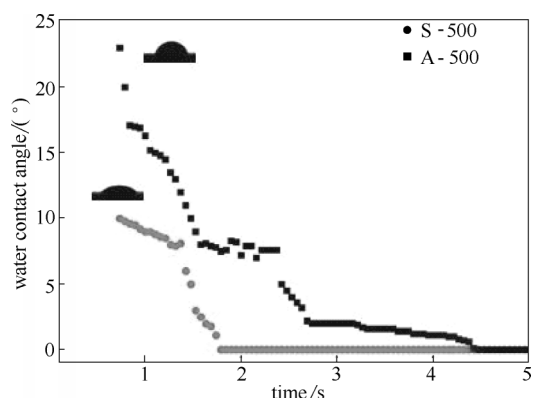


图 3 Al₂O₃和SiC微滤膜的水接触角随时间的变化

Fig.3 Time dependence of water contact angles for Al₂O₃ and SiC membranes

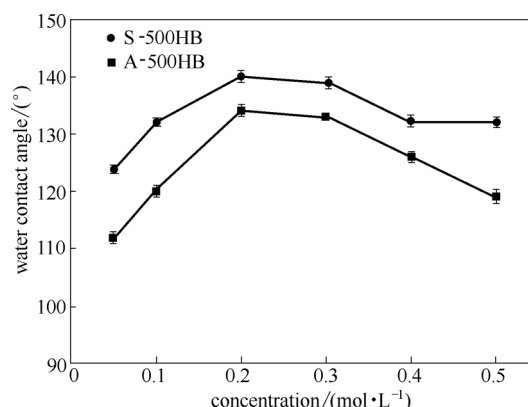


图 5 改性剂浓度对陶瓷膜疏水效果的影响

Fig.5 Effect of grafting agent concentration on water contact angles of Al₂O₃ and SiC membranes

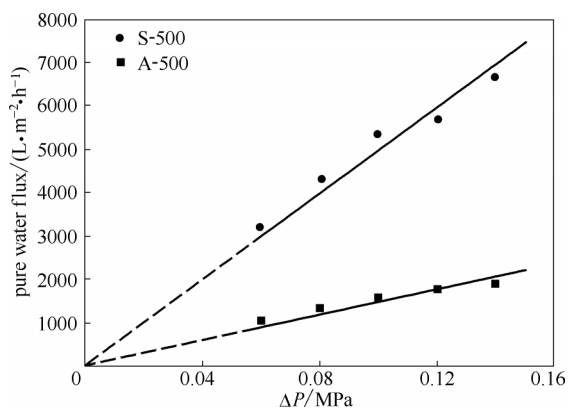


图 4 Al₂O₃和SiC微滤膜的纯水通量

Fig.4 Pure water fluxes of Al₂O₃ and SiC membranes

面的结合力减弱。体现在接触角减小,改性效果减弱^[20]。

2.2.2 改性液温度的影响 图6是两种陶瓷膜的水接触角随改性液温度的变化。从图中可以看出,两种陶瓷膜的水接触角均随改性液温度的升高呈先增大后减小的趋势。这是因为适宜的改性液温度可以促进有机硅烷的烷氧基水解,生成硅醇^[21]。当温度升高到40℃后,水接触角不增反减,这可能是由于温度升高加快了硅醇的自身缩聚,可与膜表面发生接枝聚合反应的硅醇数量减少,使得膜表面的接枝率下降。陈奎等^[22]在系统研究硅烷水解工艺中也发现了类似的规律,即升高温度,在加快水解反应的同时也加快了硅烷的自身缩聚,因此选择合适的改性液温度是十分有必要的。

2.2.3 改性时间的影响 图7是两种陶瓷膜的水接

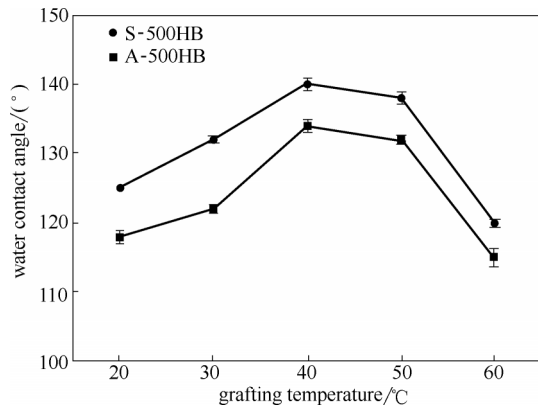


图6 改性液温度对陶瓷膜疏水效果的影响

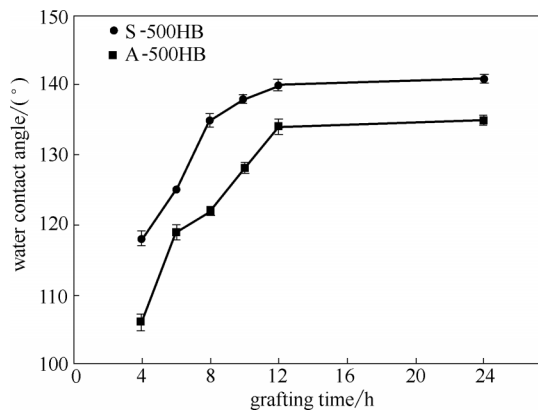
Fig.6 Effect of grafting temperature on water contact angles of Al_2O_3 and SiC membranes

图7 改性时间对陶瓷膜疏水效果的影响

Fig.7 Effect of grafting time on water contact angles of Al_2O_3 and SiC membranes

接触角随改性时间的变化。从图中可以看出,两种陶瓷膜的水接触角均随改性时间延长而增大,但当改性时间从12 h延长到24 h时,水接触角基本未变。这可能是因为陶瓷膜浸渍在改性液中12 h后,有机硅烷的水解基团完全水解成硅醇,并与陶瓷膜表面的一OH脱水缩合。延长改性时间,陶瓷膜表面的疏水基团数量不再增加,水接触角基本保持不变。这与Ciobotaru等^[23]研究硅烷水解规律的结果一致。

综上,两种陶瓷膜的最佳改性条件为:改性液浓度 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,改性液温度 40°C ,改性时间12 h。制备的疏水 Al_2O_3 膜和SiC膜的水接触角分别为 $134^\circ\pm 1^\circ$ 和 $140^\circ\pm 1^\circ$ 。相同孔径下,改性后的SiC膜的水接触角明显高于 Al_2O_3 膜。

表2是采用接枝聚合法制备疏水陶瓷膜的疏水性对比。由表可知,目前文献报道的疏水陶瓷膜的水接触角多在 $110^\circ\sim 140^\circ$ 范围。本工作所制备的疏水 Al_2O_3 膜的水接触角与文献报道的氧化物陶瓷膜

表2 接枝聚合法制备疏水陶瓷膜的疏水性对比

Table 2 Comparison of hydrophobicity of hydrophobic ceramic membranes prepared via chemical grafting method

Membranes	Average pore size	WCA	Application	Ref.
Al_2O_3	$0.76 \mu\text{m}$	133°	NaCl	[10]
$\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	12.9 nm	116°	NaCl	[24]
Al_2O_3	$0.7 \mu\text{m}$	130°	NaCl	[25]
$\gamma/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	5 nm	134°	H_2/CO_2	[26]
ZrO_2	$0.2 \mu\text{m}$	134°	W/O	[27]
Al_2O_3	$0.5 \mu\text{m}$	134°	W/O	this work
SiC	$0.5 \mu\text{m}$	140°	W/O	this work

的水接触角相差不大,但制备的SiC膜的水接触角保持在较高水平。

2.3 Al_2O_3 和SiC膜疏水改性前后的表征

2.3.1 Al_2O_3 和SiC膜疏水改性前后的热重分析 通过样品的质量损失可以计算样品所含的一OH(羟基)官能团含量。据文献[28-29]报道,样品在温度低于 110°C 范围内的质量损失主要因为样品表面的物理吸附水的脱除, $110\sim 230^\circ\text{C}$ 范围内的质量损失主要是因为样品表面的一OH官能团的脱除,而有机硅烷需在 230°C 以上才能被分解。因此,样品表面的一OH官能团含量可以通过样品在 $110\sim 230^\circ\text{C}$ 范围内的质量损失计算。将每克样品所含的一OH官能团的物质的量作为一OH官能团含量,如式(2)所示。

$$n_{(-\text{OH})} = \frac{2(\text{WLT}_0 - \text{WLT}_{\text{final}})}{100M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2)$$

式中, $\text{WLT}_0\text{-WLT}_{\text{final}}$ 为样品在 $T_0\text{-}T_{\text{final}}$ 温度范围内的质量损失,%; $T_0=110^\circ\text{C}$, $T_{\text{final}}=230^\circ\text{C}$; $M_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水分子的摩尔质量, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

表3是改性前后陶瓷膜的质量损失以及计算得到的一OH官能团含量。由表3可知,改性前SiC膜的质量损失明显高于 Al_2O_3 膜,即SiC膜中一OH官能团含量($0.151 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)明显高于 Al_2O_3 膜($0.0394 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)。这进一步解释了2.1节中SiC膜的亲水性强于 Al_2O_3 膜。疏水改性后,陶瓷膜的部分一OH与有机硅烷发生缩合反应,造成膜表面的一OH官能团含量下降,体现在改性后的陶瓷膜在 $110\sim 230^\circ\text{C}$ 的质量损失相比于改性前有所减少。按照式(2)计算一OH含量可得,改性后,SiC膜中一OH官能团含量($0.0256 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)明显低于 Al_2O_3 膜($0.0308 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)。这说明在相同的改性条件下,有机硅烷在SiC膜表面的接枝率高于 Al_2O_3 膜,即SiC膜表面的疏水官能团更多,改性后SiC膜的疏水效果优于

表 3 改性前后陶瓷膜的质量损失以及—OH 官能团含量
Table 3 Mass loss within 110—230°C and hydroxyl group content of ceramic membranes before and after modification

Membranes	Mass loss(110—230°C)/%	$n_{(-OH)}$ /(mmol·g ⁻¹)
A-500	0.0197	0.0394
A-500HB	0.0154	0.0308
S-500	0.0757	0.151
S-500HB	0.0128	0.0256

Al₂O₃膜。

2.3.2 Al₂O₃和SiC膜疏水改性前后的表面自由能
材料的表面自由能变化能直观地反映疏水基团对材料疏水效果的影响。为了计算改性前后陶瓷膜的表面自由能,分别测试了极性溶液乙二醇和非极性溶液二碘甲烷在改性前后的Al₂O₃和SiC膜表面的接触角,根据Wu理论,采用式(3)计算膜表面自由能^[30-31]。计算结果如表4所示。

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 4 \left(\frac{\gamma_L^d \gamma_s^d}{\gamma_L^d + \gamma_s^d} \right) + 4 \left(\frac{\gamma_L^p \gamma_s^p}{\gamma_L^p + \gamma_s^p} \right) \quad (3)$$

式中, γ_L 、 γ_L^d 、 γ_L^p 分别为测试溶液的表面张力、自由能色散分量和自由能极性分量,mN·m⁻¹; θ 为测试液体的接触角,(°); γ_s^d 和 γ_s^p 分别为固体表面的色散分量和极性分量,mN·m⁻¹。固体表面的色散分量和极性分量之和为固体表面自由能。

由表4可知,改性前SiC膜的表面自由能为51.9 mN·m⁻¹,高于Al₂O₃膜的表面自由能,进一步验证了SiC膜的亲水性更强。改性后的SiC膜与Al₂O₃膜的表面自由能均明显下降,降幅分别为20.8%和26.6%。其中,极性分量分别下降了60.8%和63.7%。可以看出,表面自由能的下降主要依赖于表面自由能的极性分量的大幅减小。这主要是因为有机硅烷的CH₃与CH₂官能团替代了膜表面极性较强的—OH,使得陶瓷膜表面的偶极矩相互作用力减弱,表现为改性后陶瓷膜表面自由能的极性分量明显下降,进而表现为水接触角的明显增大^[26]。由

表4还可以看出,改性后,SiC膜的表面自由能低于Al₂O₃膜的表面自由能。结合2.3.1节的热重分析可知,有机硅烷在SiC膜表面的接枝率高于Al₂O₃膜,因此改性后SiC膜表面的—OH官能团较少,膜表面的极性偶极矩作用力较弱,体现在膜表面的极性分量下降更明显。表明相比于Al₂O₃膜,水滴更难在SiC膜表面铺展。因此改性后的SiC膜的疏水性明显优于改性后的Al₂O₃膜。

2.3.3 Al₂O₃和SiC膜疏水改性前后的形貌和表面元素分析 图8为改性前后两种陶瓷膜的表面SEM照片和EDS能谱图。其中,图8(a)、(b)、(e)、(f)为两种陶瓷膜改性前后的表面形貌,可以看出,改性前后两种陶瓷膜表面形貌未变,依然保持疏松多孔的特征。这与Gao等^[14]的研究结果一致。图8(c)、(d)、(g)、(h)为改性前后陶瓷膜的EDS能谱图。可以看出,改性后的Al₂O₃膜和SiC膜表面的C元素的含量明显增多,而O元素的含量减少,并且改性后的Al₂O₃膜表面出现Si元素。表明有机硅烷成功接枝到Al₂O₃膜和SiC膜表面。

图9为改性前后两种陶瓷膜的断面SEM图。由图可以看出,改性后的两种陶瓷膜分离层厚度未变,均为20 μm左右。结合改性前后的膜表面形貌照片,认为在疏水改性过程中,由于有机硅烷的分子长度只有几纳米,因此未能在膜表面观察到可见分子层,且未增加膜的分离层厚度。

2.3.4 Al₂O₃和SiC膜疏水改性前后的化学结构分析 图10是根据2.2节中最优改性条件改性前后陶瓷膜的FTIR谱图。从图中可以看出,改性后的Al₂O₃和SiC膜在2920 cm⁻¹处均出现—CH₂的非对称伸缩振动峰^[27],并均在1110 cm⁻¹出现Si—O的面内伸缩振动峰,表明有机硅烷成功接枝在陶瓷膜表面。改性前的SiC膜在1110 cm⁻¹处也存在Si—O的面内伸缩振动峰,是因为SiC膜本身存在Si—O^[32]。

2.4 疏水改性前后Al₂O₃和SiC膜的油固分离性能

图11是不同跨膜压差下,改性前后陶瓷膜在油

表 4 改性前后陶瓷膜的接触角及表面自由能

Table 4 Contact angles and surface free energy of ceramic membranes before and after modification

Ceramic membrane	Contact angle/(°)			Surface free energy/(mN·m ⁻¹)		
	Water	Ethylene glycol	Diiodo-methane	Dispersive component	Non-dispersive component	Total
A-500	23	24	19	42.3	7.67	50.0
A-500HB	134	55	39	36.6	3.01	39.6
S-500	10	20	8	44.5	7.39	51.9
S-500HB	140	58	42	35.4	2.68	38.1

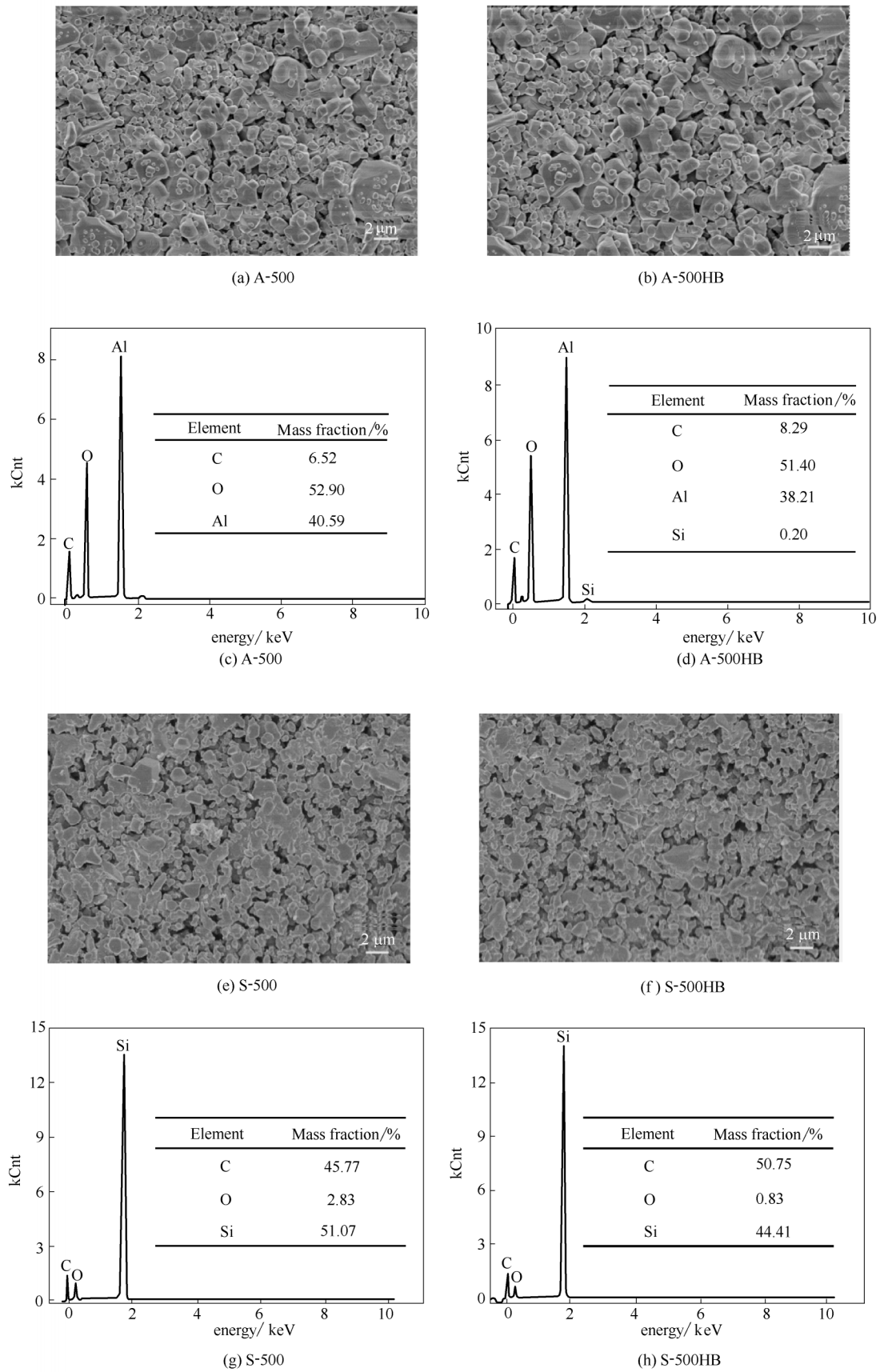


图8 改性前后陶瓷膜的表面SEM照片和EDS能谱图

Fig.8 SEM images and EDS spectra of ceramic membranes before and after modification

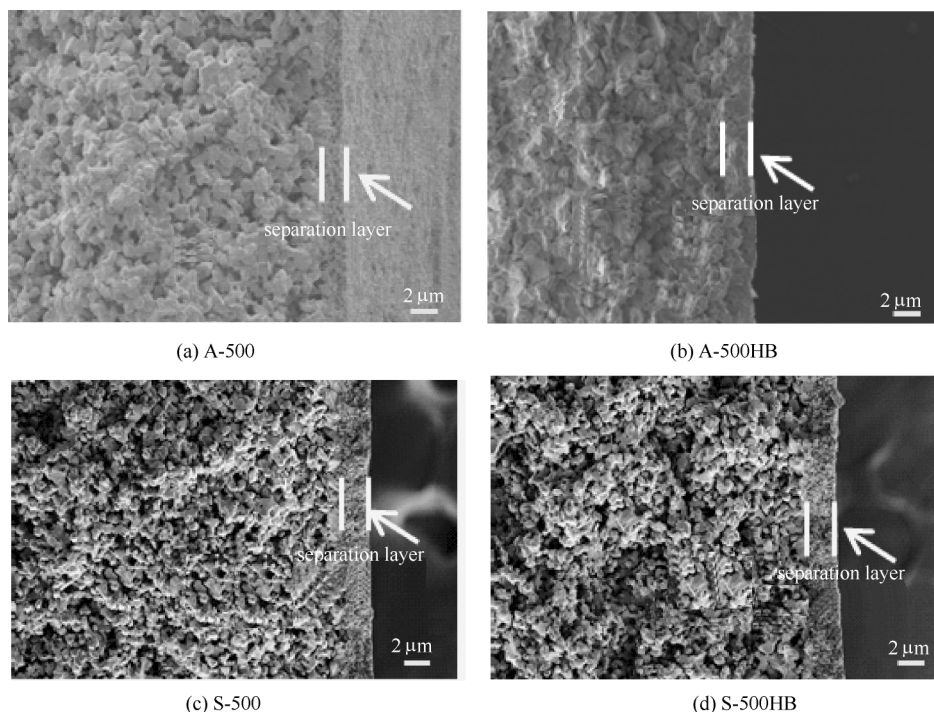


图 9 改性前后陶瓷膜的断面 SEM 图

Fig.9 Cross-section SEM images of ceramic membranes before and after modification

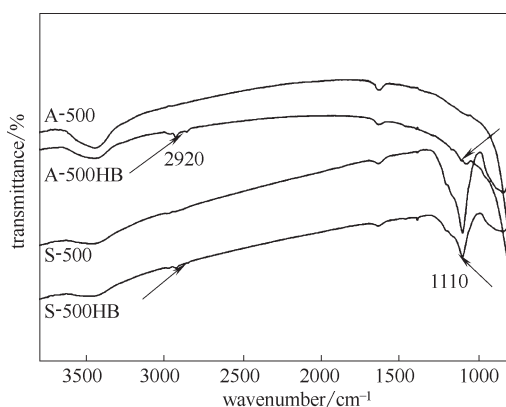


图 10 改性前后陶瓷膜的 FTIR 谱图

Fig.10 FTIR spectra of ceramic membranes before and after modification

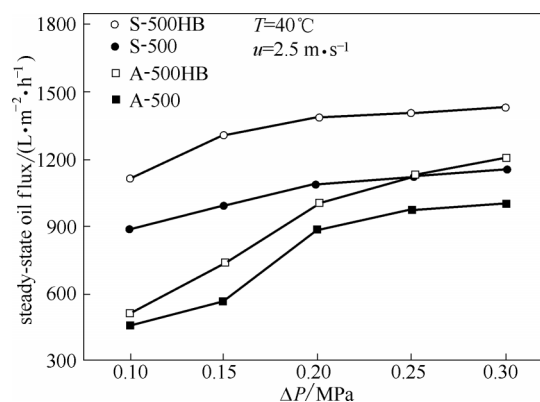
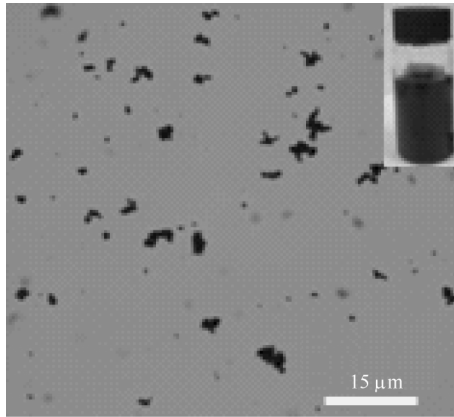


图 11 改性前后陶瓷膜在不同跨膜压差下的稳态通量

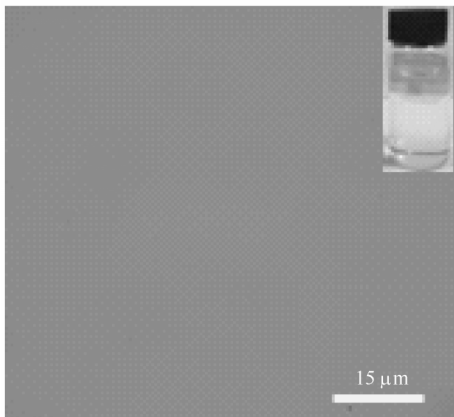
Fig.11 Trans-membrane pressure dependence of steady-state fluxes for ceramic membranes before and after modification

固混合液分离中的稳态通量。由图 11 可知,改性前后两种陶瓷膜的稳态通量均随跨膜压差的增加呈先增大后趋于稳定趋势。且在相同跨膜压差下,改性后陶瓷膜的稳态通量明显高于改性前陶瓷膜的稳态通量。以跨膜压差 0.25 MPa 为例,改性后 Al_2O_3 膜和 SiC 膜的稳态通量分别为 $1134 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 $1408 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,较改性前分别提高 16.4% 和 25.6%。这是因为疏水改性后,陶瓷膜表面增加了 CH_2 和 CH_3 等疏水官能团,这些官能团的存在使得陶瓷膜

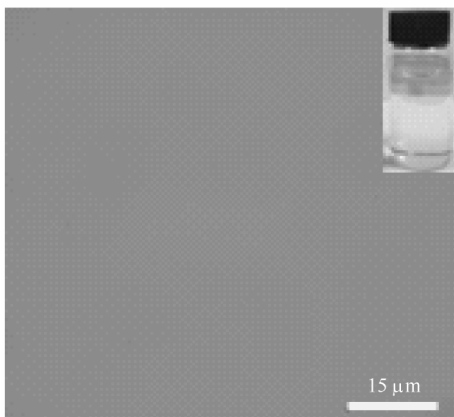
表面对油的吸附能力增强^[33]。从表面自由能的角度分析,油的表面张力远低于水,疏水改性后有机碳链的存在降低了膜的表面自由能,使得油更易在膜表面铺展,增加了对油的润湿性。以跨膜压差 0.25 MPa 为例,改性前, SiC 膜的稳态通量比 Al_2O_3 膜约高 15.1%,但改性后, SiC 膜的稳态通量比 Al_2O_3 膜约高 24.1%,对比发现,改性后疏水效果较好的 SiC 膜对膜通量的提高更有利。这是因为 SiC 膜的疏水效果优于 Al_2O_3 膜,表面具有更多的疏水官能团,使其在油固分离过程中, SiC 膜对油的吸



(a) oil-solid mixture



(b) filtrates obtained by using membrane A-500HB

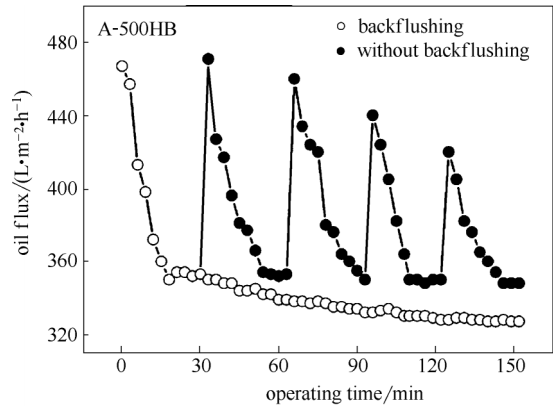


(c) filtrates obtained by using membrane S-500HB

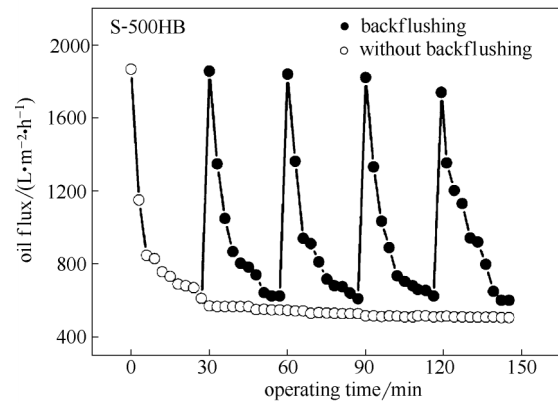
图12 经疏水陶瓷膜分离前后的原料液和渗透液光学照片
Fig.12 Optical photographs for oil-solid mixture (a), filtrates obtained by using membrane A-500HB (b) and filtrates obtained by using membrane S-500HB (c)

附能力更强。

图12是经两种疏水陶瓷膜分离前后原料液和渗透液的光学照片。从图中可以看出,经两种疏水陶瓷膜分离后,渗透液澄清透明,在放大倍数为400倍的金相显微镜下未检测到固体物。表明改性后的Al₂O₃膜和SiC膜将炭黑完全截留。



(a) effect of backflushing on filtration by using membrane A-500HB



(b) effect of backflushing on filtration by using membrane S-500 HB

图13 反冲操作对疏水陶瓷膜过滤过程的影响

Fig.13 Effect of backflushing on filtration process of hydrophobic ceramic membranes

2.5 反冲对疏水陶瓷膜过滤过程的影响

图13是在跨膜压差0.1 MPa,膜面流速3 m·s⁻¹,料液温度40℃的条件下,反冲操作对两种疏水陶瓷膜过滤过程的影响,并与无反冲操作比较。由图13可知,在初始运行的30 min内,两种疏水陶瓷膜通量均迅速下降。第一次反冲操作后,两种膜通量均迅速升高至初始通量,但随着反冲次数的增加,所达到的最大膜通量依次略有下降,Al₂O₃膜和SiC膜的平均衰减率分别为5%和1%。这一实验现象与文献报道的研究结果相符^[34-35]。以第4次反冲为例,Al₂O₃膜和SiC膜的通量恢复率分别为90.2%和93.7%。由图13还可看出,两种陶瓷膜在每次反冲后的稳态通量均高于同一时期无反冲的稳态通量。其中,Al₂O₃膜通量提高率为7%,SiC膜通量提高率为18.8%。结合4次反冲后的最大膜通量平均衰减率以及反冲后的通量恢复率可得,反冲操作对SiC膜的通量恢复更明显,表明疏水SiC膜的抗污染性强于Al₂O₃膜。这可能是因为,相比于Al₂O₃膜,SiC膜对油的润湿性更强,使得SiC膜表面的油膜较薄,

在相同的反冲条件下,反冲阻力更小,附着在膜表面的炭黑更易脱落,从而提高油通量。

2.6 疏水陶瓷膜的稳定性测试

图 14 是两种疏水陶瓷膜在跨膜压差 0.1 MPa,膜面流速 $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,料液温度 40°C 的条件下分离油固混合液的稳定性结果。期间每隔 3 h 在线反冲一次。由图可以看出,两种疏水陶瓷膜的渗透通量较稳定,在经过 36 h 的油固分离操作后, Al_2O_3 膜和 SiC 膜的通量分别稳定在 $270 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 $450 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 左右。表明所制备的疏水陶瓷膜具有较好的稳定性。

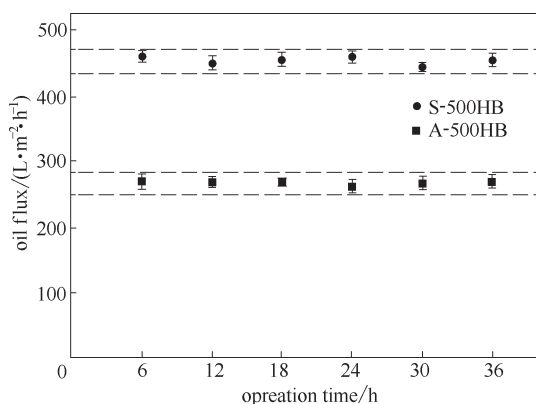


图 14 操作时间对疏水陶瓷膜通量的影响

Fig.14 Effect of operation time on oil flux of hydrophobic ceramic membranes

3 结 论

采用接枝聚合法对平均孔径均为 500 nm 的 Al_2O_3 膜和 SiC 膜进行疏水改性,并进行油固分离实验探究。得到如下结论。

(1)在改性剂浓度 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,改性液温度 40°C ,改性时间 12 h 的最佳改性条件下,相同孔径的 Al_2O_3 和 SiC 膜的水接触角分别高达 $134^\circ\pm 1^\circ$ 和 $140^\circ\pm 1^\circ$ 。结合改性前后的膜表面自由能,相同孔径下,亲水性更好的 SiC 膜经改性后疏水效果更好。

(2)通过油固分离实验发现,改性后疏水效果较好的 SiC 膜对膜通量的提高更有利。在跨膜压差 0.25 MPa 下,疏水 Al_2O_3 膜和 SiC 膜的稳态通量分别达到 $1134 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 $1408 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。油固分离操作连续运行 36 h 说明疏水陶瓷膜具有较好的稳定性。

(3)在油固分离过程中,反冲操作可有效缓解膜污染,恢复膜通量。反冲操作对疏水 SiC 膜的通量恢复更明显。侧面证明疏水 SiC 膜的抗污染性优于 Al_2O_3 膜。

参考文献

- [1] 袁腾,陈卓,周显宏,等.基于超亲水超疏油原理的网膜及其在油水分离中的应用[J].化工学报,2014,65(6):1943-1951.
Yuan T, Chen Z, Zhou X H, et al. Coated mesh film based on superhydrophilic and superoleophobic principle and its application in oil-water separation[J]. CIESC Journal, 2014, 65 (6): 1943-1951.
- [2] Wei Y B, Qi H, Gong X, et al. Specially wettable membranes for oil-water separation[J]. Advanced Materials Interfaces, 2018, 5 (23): 1800576.
- [3] Chen X, Lim J F, Xu Y, et al. Operating conditions and feed composition on filtering emulsified oil using ceramic-hybrid membrane[J]. Ceramics International, 2016, 42(15): 17101-17109.
- [4] 张谨,李俊俊,纪晓声,等.利用混凝-超滤膜法研究乳化油水的分离过程[J].高校化学工程学报,2017,31(2):449-455.
Zhang J, Li J J, Ji X S, et al. Study on oil separation from oil/water emulsion via coagulation and ultrafiltration[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2017, 31(2): 449-455.
- [5] 刘君腾,卿伟华,任钟旗,等.超疏水聚四氟乙烯丝网用于原油脱水的研究[J].高校化学工程学报,2012,26(4):563-568.
Liu J T, Qing W H, Ren Z Q, et al. The study of crude oil dehydration using super-hydrophobic PTFE-coated wire mesh[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2012, 26 (4): 563-568.
- [6] Xu S, Ren L F, Zhou Q, et al. Facile ZIF-8 functionalized hierarchical micronanofiber membrane for high-efficiency separation of water-in-oil emulsions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(27): 46462.
- [7] Coutinho C D M, Chiu M C, Basso R C, et al. State of art of the application of membrane technology to vegetable oils: a review[J]. Food Research International, 2009, 42(5/6): 536-550.
- [8] Padaki M, Murali R S, Abdullah M S, et al. Membrane technology enhancement in oil-water separation: a review[J]. Desalination, 2015, 357(357): 197-207.
- [9] Khemakhem M, Khemakhem S, Amar R B. Emulsion separation using hydrophobic grafted ceramic membranes by[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, 436 (35): 402-407.
- [10] Ren C, Fang H, Gu J Q, et al. Preparation and characterization of hydrophobic alumina planar membranes for water desalination[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35(2): 723-730.
- [11] 李云,胡浩威.润湿性对纳米多孔陶瓷膜输运性能的影响[J].化工学报,2017,68(9):3474-3481.
Li Y, Hu H W. Effect of wettability on nanoporous ceramic membrane for condensate transport performance[J]. CIESC Journal, 2017, 68(9): 3474-3481.
- [12] Kujawa J, Kujawski W. Functionalization of ceramic metal oxide powders and ceramic membranes by perfluoroalkylsilanes and alkylsilanes possessing different reactive groups physicochemical and tribological properties [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(11): 7509-7521.
- [13] Kujawa J, Cerneaux S, Kujawski W, et al. Hydrophobic ceramic membranes for water desalination[J]. Applied Sciences, 2017, 7

- (4): 402.
- [14] Gao N W, Fan Y Q, Quan X J, et al. Modified ceramic membranes for low fouling separation of water-in-oil emulsions [J]. Journal of Materials Science, 2016, **51**(13): 6379-6388.
- [15] Ahmad N A, Leo C P, Ahmad A L. Superhydrophobic alumina membrane by steam impingement: minimum resistance in microfiltration[J]. Separation and Purification Technology, 2013, **107**(4): 187-194.
- [16] Zhang W B, 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.
- [17] Bukhari S Z A, Ha J H, Lee J, et al. Effect of different heat treatments on oxidation-bonded SiC membrane for water filtration [J]. Ceramics International, 2018, **44**(12): 14251-14257.
- [18] 代小元, 沈凡, 戴武斌, 等. 碳化硅陶瓷膜处理工业废水的工艺特性研究[J]. 武汉工程大学学报, 2018, **40**(3): 284-287.
Dai X Y, Shen F, Dai W B, et al. Process characteristics of industrial wastewater treatment with silicon carbide ceramic membrane[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2018, **40**(3): 284-287.
- [19] De Wit P, Kappert E J, Lohaus T, et al. Highly permeable and mechanically robust silicon carbide hollow fiber membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2015, **475**: 480-487.
- [20] 王新. 集成银丝 SiC/PU 复合加热膜的制备及性能分析[D]. 天津: 天津工业大学, 2014.
Wang X. Preparation and performance analysis of integrated silver wire SiC/PU composite heating film[D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2014.
- [21] Jacob D S, Gedanken A. Effect of reaction parameters on the hydrolysis of tetramethyl orthosilicate and tetraethyl orthosilicate and their surface morphology in an ionic liquid[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, **91**(9): 3024-3030.
- [22] 陈奎, 张天云, 曹秀鸽, 等. γ -(2,3-环氧丙烷)丙基三甲氧基硅烷水解研究[J]. 化工新型材料, 2011, **39**(9): 96-108.
Chen K, Zhang T Y, Cao X G, et al. Hydrolysis study on organic silicon oxygen alkyl GPTMS[J]. New Chemical Materials, 2011, **39**(9): 96-108.
- [23] Ciobotaru I A, Major I, Vaireaun D I, et al. The determination of the optimum hydrolysis time for silane films deposition[J]. Applied Surface Science, 2016, **371**: 275-280.
- [24] Gaber A A, Ibrahim D M, Abd-Aimohsen F F, et al. Synthesis of alumina, titania, and alumina-titania hydrophobic membranes *via* sol-gel polymeric route[J]. Journal of Analytical Science and Technology, 2013, **4**(1): 4-18.
- [25] Fang H, Gao J F, Wang H T, et al. Hydrophobic porous alumina hollow fiber for water desalination *via* membrane distillation process [J]. Journal of Membrane Science, 2012, **403/404**(6): 41-46.
- [26] 王煜琨, 韦奇, 张少康, 等. 碳氟基团修饰的多孔陶瓷膜润湿性、表面自由能及渗透性能的研究[J]. 膜科学与技术, 2018, **38**(2): 52-59.
Wang Y K, Wei Q, Zhang S K, et al. Wettability, surface free energy and permeability of porous ceramic membranes silylated by fluorocarbon groups[J]. Membrane Science and Technology, 2018, **38**(2): 52-59.
- [27] Gao N W, Li M, Jing W H, et al. Improving the filtration performance of ZrO₂ membrane in non-polar organic solvents by surface hydrophobic modification[J]. Journal of Membrane Science, 2011, **375**(1/2): 276-283.
- [28] Ek S, Root A, Peussa M, et al. Determination of the hydroxyl group content in silica by thermogravimetry and a comparison with ¹H MAS NMR results[J]. Thermochimica Acta, 2001, **379**(1/2): 201-212.
- [29] Kujawa J, Cerneaux S, Kujawski W. Characterization of the surface modification process of Al₂O₃, TiO₂ and ZrO₂ powders by PFAS molecules[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, **447**(5): 14-22.
- [30] Van Oss C J, Chaudhury M K, Good R J. Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems[J]. Chemical Reviews, 1988, **88**(6): 927-941.
- [31] Ding D, Mao H Y, Chen X F, et al. Underwater superoleophobic-underrail superhydrophobic Janus ceramic membrane with its switchable separation in oil/water emulsions[J]. Journal of Membrane Science, 2018, **565**: 303-310.
- [32] Wu J, Ling L, Xie J, et al. Surface modification of nanosilica with 3-mercaptopropyl trimethoxysilane: experimental and theoretical study on the surface interaction[J]. Chemical Physics Letters, 2014, **591**: 227-232.
- [33] Gao N W, Ke W, Fan Y Q, et al. Evaluation of the oleophilicity of different alkoxy silane modified ceramic membranes through wetting dynamic measurements[J]. Applied Surface Science, 2013, **283**(14): 863-870.
- [34] 孟庆伟, 张峰, 陈璐, 等. 离子筛吸附与陶瓷膜耦合用于盐湖卤水提锂[J]. 化工学报, 2017, **68**(5): 1899-1905.
Meng Q W, Zhang F, Chen L, et al. Lithium recovery from qarham brine using adsorption-membrane separation hybrid system[J]. CIESC Journal, 2017, **68**(5): 1899-1905.
- [35] Cakl J, Bauer I, Doleček P, et al. Effects of backflushing conditions on permeate flux in membrane crossflow microfiltration of oil emulsion[J]. Desalination, 2000, **127**(2): 189-198.