

Research of Oil-Water Separation Based on Silica Fiber Film Modified by Candle Soot Nanoparticles

Weiguo Yan¹, Yingna Chen¹, Man Wang¹, Zhihui Feng¹, Jinxia Gu¹, Chunli Luo^{2*}

¹School of Science, Tianjin Chengjian University, Tianjin

²School of Control and Mechanical Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin

Email: *yan_weiguo@163.com

Received: Apr. 20th, 2020; accepted: May 8th, 2020; published: May 15th, 2020

Abstract

The traditional methods of oil and water separation mainly include centrifugal method, condensation method, redox method and salting out method. The separation process of these methods has high energy consumption and low separation efficiency. Many porous materials are used to treat oil-water mixtures or oil-water emulsions. However, the traditional methods of membrane manufacturing, such as non-solvent phase separation, thermally induced phase separation and steam induced phase separation, consume a lot of solvents, resulting in a lot of waste pollution. This paper mainly proposes a silica fiber membrane as the substrate, which is modified with anhydrous ethanol and candle soot solution to make it hydrophobic and lipophilic. The surface wetting, structure, morphology and material composition were analyzed by contact Angle measuring instrument, scanning electron microscope and Raman spectrometer. The results show that the modified silica fiber membrane is hydrophobic (the hydrophobic angle can reach 146°). It can selectively adsorb oil floating on water and separate oil-water emulsion. The carbon black fiber membrane has a simple preparation process and a convenient separation process, which can effectively solve the problem of oil-water separation.

Keywords

Oil-Water Separation, Silica Fiber Film, Hydrophobic and Lipophilic, Candle Soot

碳灰纳米颗粒改性的二氧化硅纤维膜油水分离性能的研究

闫卫国¹, 陈颖娜¹, 王 嫚¹, 冯志辉¹, 古金霞¹, 罗春丽^{2*}

*通讯作者。

文章引用: 闫卫国, 陈颖娜, 王嫚, 冯志辉, 古金霞, 罗春丽. 碳灰纳米颗粒改性的二氧化硅纤维膜油水分离性能的研究[J]. 纳米技术, 2020, 10(2): 25-33. DOI: 10.12677/nanotechnology.2020.102004

¹天津城建大学理学院物理系, 天津

²天津城建大学控制与机械工程学院, 天津

Email: *yan_weiguo@163.com

收稿日期: 2020年4月20日; 录用日期: 2020年5月8日; 发布日期: 2020年5月15日

摘要

传统油水分离方法主要有离心法、凝聚法、氧化还原法及盐析法。这些方法分离过程能耗高, 并且分离效率低消耗大量溶剂, 导致大量废物污染。为了处理油水混合物或油水乳液, 许多多孔材料被应用。然而, 传统的膜制造方法, 如非溶剂导相分离, 热诱导相分离和蒸汽诱导分离等消耗大量溶剂, 导致大量废物污染。本文主要提出了一种以二氧化硅纤维膜为基底, 用无水乙醇与蜡烛烟灰溶液对其改性, 制得具有疏水亲油性的油水分离薄膜。运用接触角测量仪、扫描电镜、拉曼光谱仪对其表面浸润性、结构、形貌和物质成分进行分析。结果表明改性后的二氧化硅纤维膜具有疏水性(疏水角可达 146°)。能够选择性吸附水上浮油, 还可以对油水乳浊液实现分离。该碳黑纤维膜制备工艺简单, 分离过程方便, 可有效解决油水分离问题。

关键词

油水分离, 二氧化硅纤维膜, 疏水亲油性, 蜡烛烟灰

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

环境治理、油类回收以及进一步水的循环利用, 均须对含油污水进行有效地分离处理, 这就迫使人类亟需开发大量优良的吸油材料[1] [2]。大部分油水分离研究所选用的实验基材主要是金属网、海绵、无机纳米颗粒等[3] [4] [5] [6] [7], 而这些材料在实际应用过程中均存在较多问题, 例如在金属网表面构筑粗糙结构的难度较大, 实验条件苛刻; 海绵因具有极强的吸水性, 须选择低表面能含氟有机化合物处理, 严重污染环境, 更不利于批量生产; 无机纳米颗粒的结构不稳定, 容易脱落到油品、或者水中, 不但造成材料浪费, 而且还会对人类及其他生物的健康产生威胁[8]。

二氧化硅纤维膜是一种亲水、亲油的物质, 主要由于二氧化硅纳米颗粒[9]具有优异的亲水性。二氧化硅纤维膜具有明显的纤维结构, 纤维之间均匀交织形成多孔的空间网状结构且孔隙率较大, 具有较高的通量和渗透性, 可作为基材来填充疏水材料, 达到改性的目的。

蜡烛燃烧产生的蜡烛烟灰颗粒通过脆弱的网络连接在一起, 并通过弱的范德华吸引力结合在一起[10]。其中, 颗粒网络很容易被打破, 每单位面积的颗粒簇包括彼此连续结合以形成碳烟灰颗粒的大网络, 由于高颗粒密度在高温下发生, 所以颗粒高度聚集。当在蜡烛烟灰涂覆的载玻片上进行水接触角测量时, 水滴容易从表面滚落, 表现出荷叶效应。蜡烛烟尘的光谱证实了其疏水官能团的存在, 高接触角和高表面粗糙度意味着烟灰颗粒的超疏水性, 蜡烛烟灰颗粒可用作各种聚合物中的添加剂, 以增强复合材料的疏水性。这些源自蜡烛的受控燃烧的无定形碳石墨烟尘颗粒可用作填充材料, 用于制造大规模应用的超

疏水涂层。

本实验主要通过二氧化硅纤维膜的网状结构和蜡烛烟灰的超疏水性来制备油水分离膜。通过沉积、干燥等方式将蜡烛烟灰颗粒沉积到二氧化硅纤维膜中，改变纤维膜的粗糙度，使二氧化硅纤维膜从亲水性转换到疏水性，达到油水分离的目的。

2. 实验部分

2.1. 主要材料与仪器

材料：二氧化硅纤维膜(PALLFLEX Membrane Filters)、蜡烛烟灰、无水乙醇。

仪器：天津市中环实验电炉有限公司电热恒温鼓风干燥箱 DL-101-1BS、广东洁康超声波清洗机、接触角测量仪上海轩准 XG-CAMD、蔡司高分辨率场发射扫描电镜 SIGMA 500、inVia Reflex 显微拉曼光谱仪。

2.2. 制备方法

疏水型二氧化硅纤维膜制备方法如图 1 所示，将玻璃片置于燃烧的蜡烛外焰上，不停移动，使玻璃片均匀受热并累积一定厚度的蜡烛烟灰，再将蜡烛烟灰刮到烧杯中。重复这两个步骤直到收集足够实验使用的蜡烛烟灰颗粒。在容量为 50 ml 的烧杯中加入 10 ml 无水乙醇，再加入 0.4 g 碳黑粉末，在超声波清洗机充分震荡 3 分钟至相溶。溶液配制完成后用保鲜膜封住烧杯口，防止挥发。将面积为 $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ 的纤维薄膜浸入步骤一所制备的碳黑乙醇溶液中，并通过超声波清洗机震荡 5 分钟后将浸泡后的二氧化硅纤维膜取出，在室温下干燥 10 分钟。重复上述步骤 3~5 次，直至二氧化硅薄膜充分吸收碳黑溶液，最后放入电热恒温鼓风干燥箱中进行加热与干燥，设定温度为 40°C ，时间为 2 h。



Figure 1. Preparation of hydrophobic silica fiber membrane

图 1. 疏水型二氧化硅纤维膜制备图

2.3. 材料的表征

本实验通过接触角测量仪(上海轩准 XG-CAMD)来测量液体对二氧化硅纤维膜的接触角，显示了所测

材料的浸润性。通过扫描电镜(蔡司高分辨率场发射扫描电镜 SIGMA 500)这种新型的电子光学仪器来观察二氧化硅纤维膜的原始表面和区域细节。通过拉曼光谱仪(inVia Reflex 显微拉曼光谱仪)研究物质成分的判定与确认。

2.4. 油水分离性能分析

用手动可调式移液器每次取 10 μl 滴在经不同浓度碳黑乙醇溶液处理后的纤维膜样本表面(平均面积为 2.25 cm^2), 至油无法被纤维膜吸收。通过计算单位面积纤维膜所吸收油的体积, 得出其吸油性能 J ml/cm^2 , 计算式为:

$$J = V/S$$

其中: V 为所吸收油的体积, S 为纤维膜面积。

3. 实验结果和讨论

3.1. 原始二氧化硅纤维膜的疏水亲油性

首先对原始二氧化硅纤维膜的疏水性进行研究。取原始二氧化硅纤维膜样品, 用可调式移液枪将蒸馏水滴在纤维膜的表面。根据图 2(a), 当水滴滴到原始二氧化硅纤维膜表面时, 水滴立刻发生浸透, 进入到纤维膜中并留下痕迹。证明原始二氧化硅纤维膜具有亲水性。

其次对原始二氧化硅纤维膜的亲油性进行研究。取原始二氧化硅纤维膜样品, 用可调式移液枪将油滴在纤维膜的表面。根据图 2(b), 当油滴滴到原始二氧化硅纤维膜表面时, 油滴立刻发生浸透, 进入到纤维膜中并留下浸润痕迹。证明原始二氧化硅纤维膜具有亲油性。

最后对原始二氧化硅纤维膜对油水混合物进行研究。取原始二氧化硅纤维膜样品, 用可调式移液枪将震荡后混合在一起的油水混合物滴在纤维膜表面上。根据 2(c), 油水混合物直接渗透到纤维膜中, 润湿其表面。以上实验证明了原始二氧化硅纤维膜的亲水亲油性, 并证明其不具有油水分离的能力。

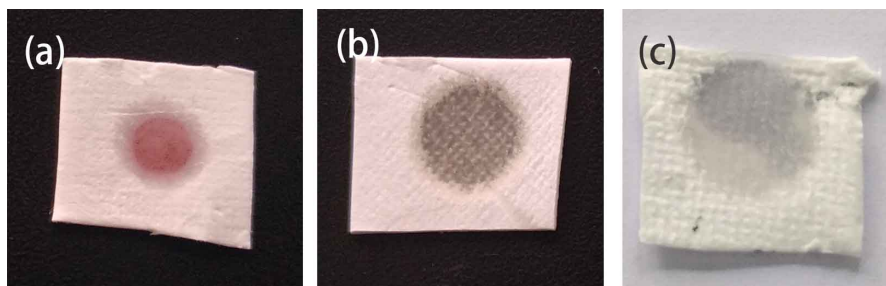


Figure 2. (a) Drop the water on the original silica film; (b) Drop the oil on the original silica film; (c) Drop Oil-water mixture on the original silica film

图 2. (a) 原始二氧化硅薄膜滴水; (b) 原始二氧化硅薄膜滴油; (c) 原始二氧化硅薄膜滴油水混合物

3.2. 制备后二氧化硅纤维膜的疏水亲油性

首先对制备后二氧化硅纤维膜的疏水性进行研究。取制备后二氧化硅纤维膜样品, 用可调式移液枪将蒸馏水滴在纤维膜的表面。根据图 3(a), 当水滴滴到制备后二氧化硅纤维膜表面时, 水滴在纤维膜表面呈圆球状并不会渗透进纤维膜内部, 当纤维膜稍微倾斜时, 水滴会从纤维膜表面滚落, 不会在纤维膜表面留下水痕。实验证明制备后二氧化硅纤维膜具有疏水性。

其次对制备后二氧化硅纤维膜的亲油性进行研究。取原始二氧化硅纤维膜样品, 用可调式移液枪将

油滴在纤维膜的表面。根据图 3(b), 当油滴滴到原始二氧化硅纤维膜表面时, 油滴立刻发生浸透, 进入到纤维膜中, 现象与原始二氧化硅纤维膜的亲油性实验相同。证明制备后二氧化硅纤维膜依然具有亲油性。

最后对制备后二氧化硅纤维膜对油水混合物作用进行研究。取制备后二氧化硅纤维膜样品, 用可调式移液枪将震荡后混合在一起的油水混合物滴在纤维膜表面上。根据图 3(c), 经过震荡后的油水混合物的表面油层迅速被纤维膜吸收, 但被水包裹着的油滴却不会被吸收。证明了制备后的二氧化硅纤维膜具有了疏水亲油的特性。

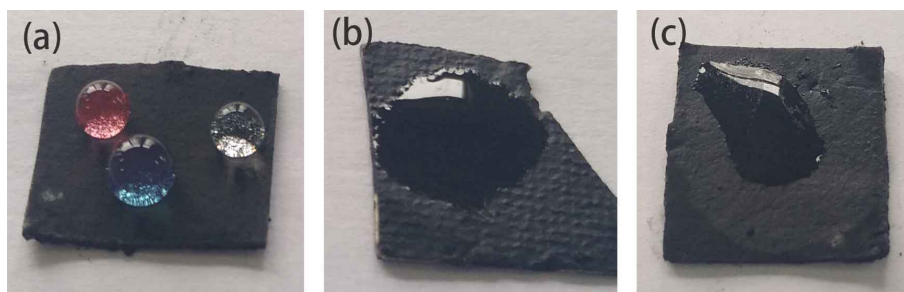


Figure 3. (a) Drop water on the prepared silica film; (b) Drop oil on the prepared silica film; (c) Drop Oil-water mixture on the prepared silica film

图 3. (a) 制备后的二氧化硅薄膜滴水; (b) 制备后的二氧化硅薄膜滴油; (c) 制备后二氧化硅纤维膜滴油水混合物

2.3. 原始二氧化硅纤维膜与制备后二氧化硅纤维膜的对比

首先将其放入盛有水的烧杯。取原始二氧化硅纤维膜样品, 放入水中, 可由图 4(a)观察到, 原始二氧化硅纤维膜吸收水达到饱和状态后会沉到烧杯底部。再取制备后二氧化硅纤维膜样品, 放入水中, 可由图 4(b)观察到, 制备后的二氧化硅纤维膜可以长时间浮于水体表面, 没有明显被水浸润的现象。

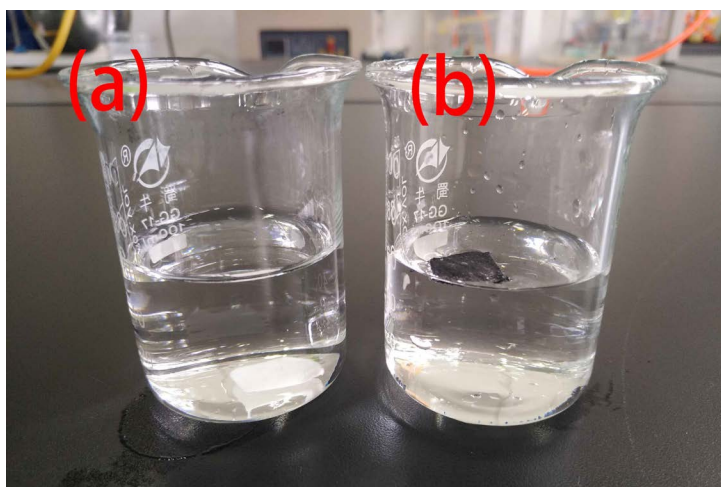


Figure 4. (a) Put the original silica film into water; (b) Put the carbon black silica fiber film into water

图 4. (a) 将原始石英薄膜放入水中; (b) 将碳黑石英纤维薄膜放入水中

再将已被水浸湿的两块石英薄膜放入分层的油水混合物中。先将被水浸湿的原始二氧化硅纤维薄膜置入分层的油水混合物中, 可经图 5(a)观察到原始石英纤维薄膜迅速沉底。再将附着碳黑的石英纤维薄

膜置入分层的油水混合物中，可由图 5(b)可观察到碳黑的石英纤维薄膜悬浮在油水的接触面处，这说明充分吸收油的碳黑石英纤维薄膜依旧具有疏水性。

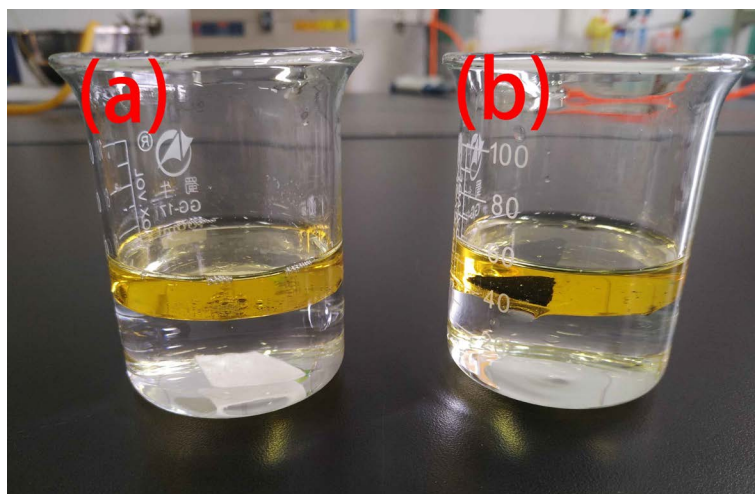


Figure 5. (a) Put the soaked original silica film into the stratified oil-water mixture; (b) Put the silica fiber film with carbon black into stratified oil-water mixture

图 5. (a) 将被水浸湿的原始石英薄膜放入分层的油水混合物；(b) 将附着碳黑的石英纤维薄膜置入分层的油水混合物中

将所制备后二氧化硅纤维膜浸入水中时，它会强烈排斥水，并且在取出后仍保持干燥。当水表面有一层油时，制备后二氧化硅纤维膜一旦接触到油表面，就会迅速并有选择地捕获油。图 6 显示出了制备后二氧化硅纤维膜从水中成功捕获油的过程。当一块制备后二氧化硅纤维膜与水表面上的一层油(用油红 O 染色)接触时(图 6(b))，这些油可以在几秒钟内被瞬间吸收并完全捕获，从而留下一个透明清洁的水区域(图 6(c))。

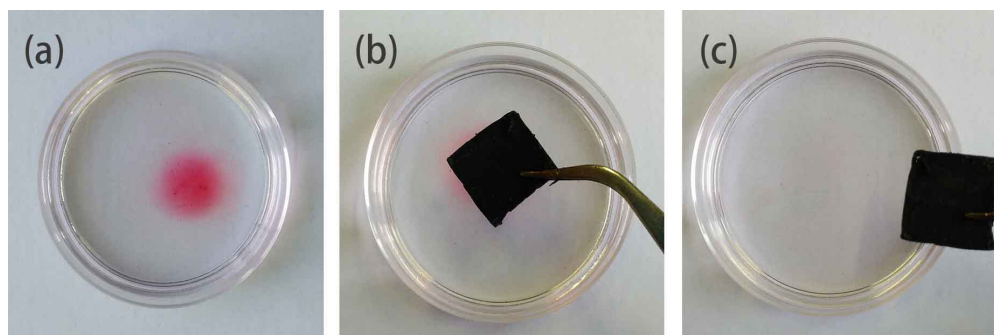


Figure 6. (a) Drop oil dyed with oil red O on water surface; (b) Contact water surface with carbon black silicon dioxide film; (c) The oil is captured leaving a clean surface

图 6. (a) 在水面滴经油红 O 染色后的植物油；(b) 用碳黑二氧化硅薄膜接触水面；(c) 油被捕获留下清洁的水面

3. 分析与讨论

3.1. 制备后二氧化硅纤维膜的水滴现象

通过图 7(a)可以看到水滴被原始二氧化硅纤维膜吸收，表明水滴对原始二氧化硅纤维膜的润湿性很

高, 纤维膜具有很好的亲水性。图 7(b)是用低浓度(0.27 g/ml)碳黑乙醇溶液制备后二氧化硅纤维膜对水滴的接触角测量, 水滴呈半球状, 接触角为 99° , 在 1~2 秒后水滴被吸收, 疏水性差。图 7(c)是用最佳浓度(0.34 g/ml)制备后的二氧化硅纤维膜, 水滴呈圆球状, 接触角为 146° 。数据和现象均表明制备后二氧化硅纤维膜从亲水性转换成疏水性, 且其亲水性能与碳黑溶液浓度即碳黑层厚度有关。

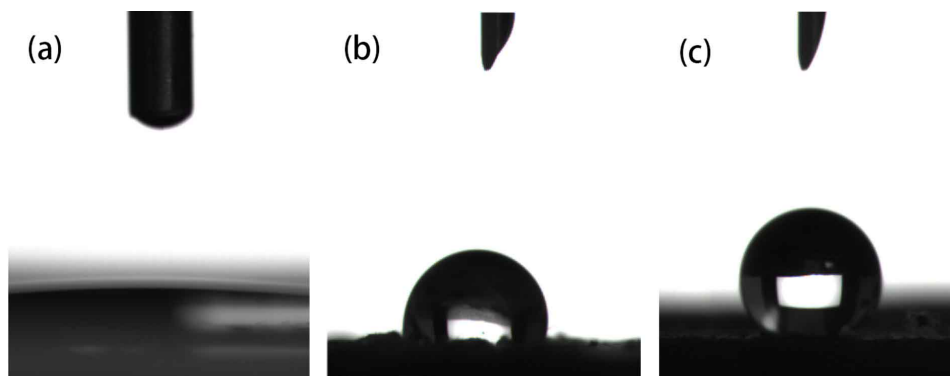


Figure 7. (a) Contact angle between original silica fiber membrane and water; (b) Contact angle between water and silica fiber membrane prepared by low concentration solution; (c) Contact angle between silica fiber membrane and water after the preparation of the best concentration solution

图 7. (a) 原始二氧化硅纤维膜的接触角; (b) 低浓度溶液制备后二氧化硅纤维膜的接触角; (c) 最佳浓度制备后二氧化硅纤维膜的接触角

3.2. 制备后二氧化硅纤维膜的内部结构

通过扫描电镜仪观测到的电镜图, 可以看到原始二氧化硅纤维膜和制备后二氧化硅纤维膜的区别。观察图 8(a)~(b), 可以看到原始二氧化硅纤维膜的内部是复杂的交错的网状结构具有较大的表面积和孔隙, 此结构导致了高通量高渗透性等特点, 因此具有亲水性。图 8(c)为经低浓度(0.27 g/ml)碳黑乙醇溶液处理后的纤维薄膜, 可看到碳黑层覆盖不均匀, 有明显结块。放大观察局域细节时, 通过图 8(d)可以看到二氧化硅纤维膜的内部纤维碳黑粉末附着较少。图 8(e)为最佳浓度(0.34 g/ml)碳黑乙醇溶液处理后的纤维薄膜, 可看到碳黑层覆盖更均匀, 更全面。放大大局细节, 通过图 8(f)可以看到纤维内部碳黑附着更加充分。则当浓度为 0.34 g/ml 时, 二氧化硅纤维膜的表面和内部结构均被蜡烛烟灰颗粒附着, 大大增加了纤维膜的粗糙度, 且蜡烛烟灰本身具有疏水性, 从而使纤维膜具有了疏水特性。

3.3. 制备后二氧化硅纤维膜的成分鉴定

拉曼光谱仪分析技术是以拉曼效应为基础建立起来的分子结构表征技术, 样品材料成分的不同会反映出拉曼光谱的差异。从图 9 可以看到光谱有两个不同的款拉曼峰, 称为 D 带和 G 带。D 带($\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$)被认为由板材内部及边缘缺陷引起的环形呼吸模式的振动所导致, 而 G 带($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$)表示 sp^2 无缺陷区域的一阶散射。通过光谱图可以证明, 制备后的二氧化硅纤维膜所用的填充物为碳纳米材料, 准确快速地鉴定了样品材料的结构。

4. 结论

本文针对环境中油污染与传统油水分离成本高、会造成二次污染等问题, 提出在二氧化硅附着碳黑在油水分离领域的运用, 主要结论有以下几点:

1) 当碳黑为 0.3 g, 乙醇为 10 ml, 即溶液浓度为 0.27 g/ml 时, 与水接触角为 98.5° , 并在 1~2 秒后被吸收, 对油的吸收效率为 0.039 ml/cm^2 。

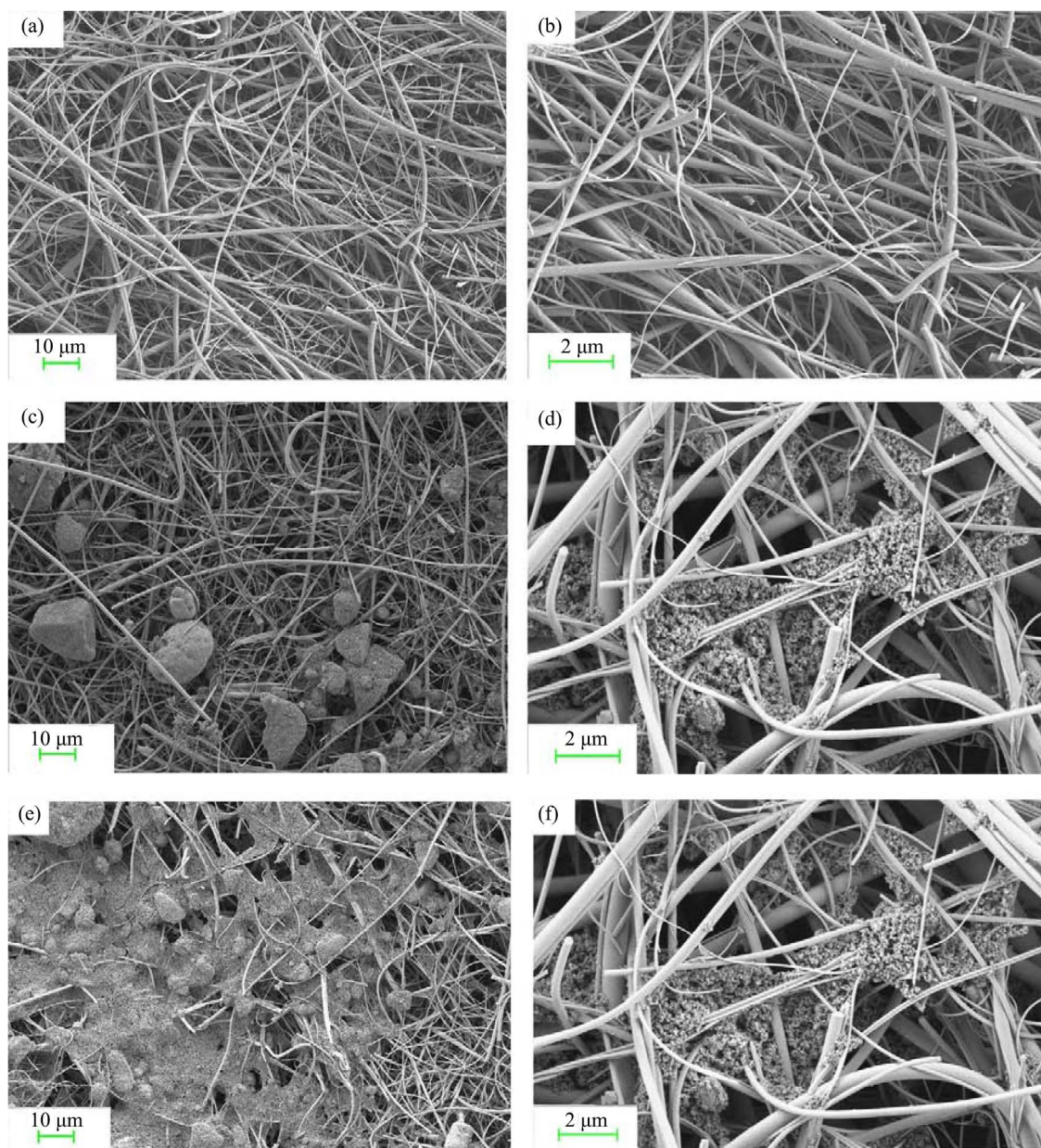


Figure 8. (a) Electron micrograph of original silica fiber membrane 10 μm ; (b) Electron micrograph of original silica fiber membrane 2 μm ; (c) Electron micrograph of silica fiber membrane prepared with low concentration solution 10 μm ; (d) Electron micrograph of silica fiber membrane prepared with low concentration solution 2 μm ; (e) Electron micrograph of silica fiber membrane prepared with the best concentration solution 10 μm ; (f) Electron micrograph of silica fiber membrane prepared with the best concentration solution 2 μm

图 8. (a) 原始二氧化硅纤维膜电镜图 10 μm ; (b) 原始二氧化硅纤维膜电镜图 2 μm ; (c) 低浓度溶液制备后二氧化硅纤维膜电镜图 10 μm ; (d) 低浓度溶液制备后二氧化硅纤维膜电镜图 2 μm ; (e) 最佳浓度溶液制备后二氧化硅纤维膜电镜图 10 μm ; (f) 最佳浓度溶液制备后二氧化硅纤维膜电镜图 2 μm

2) 当碳黑为 0.4 g, 乙醇为 10 ml, 即溶液浓度为 0.34 g/ml 时, 与水接触角为 148.5° , 对油的吸收效率为 0.037 ml/cm^2 。

3) 当碳黑为 0.5 g, 乙醇为 10 ml, 即溶液浓度为 0.39 g/ml 时, 与水接触角为 142° , 对油的吸收效率为 0.036 ml/cm^2 , 但碳黑层易脱落。

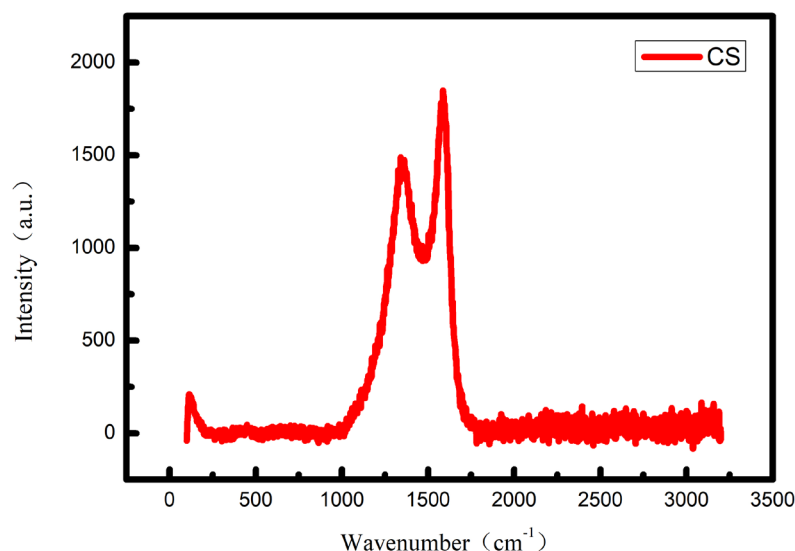


Figure 9. Raman spectrum of silica fiber membrane after preparation

图9. 制备后二氧化硅纤维膜的拉曼光谱

综上所述, 碳黑层的厚度对纤维膜的吸油能力无显著影响。当碳黑乙醇溶液浓度低于 0.34 g/ml 时, 纤维膜无法做到疏水, 不适用于油水分离领域。当碳黑乙醇溶液浓度大于等于 0.34 g/ml 时, 与水的接触角稳定在 145°左右, 且水不会被吸收。但当浓度大于 0.34 g/ml 时, 碳黑层易脱落, 不适用于油水分离领域。所以当碳黑乙醇溶液浓度为 0.34 g/ml 时, 纤维膜拥有最佳性能。通过光谱图可以证明, 制备后的二氧化硅纤维膜所用的填充物为碳纳米材料。

致 谢

本项目由天津城建大学大学生创新训练项目(201910792100)和天津市科技特派员项目(19JCTPJC49800)资助。

参考文献

- [1] 张雪梅, 高晓明, 牛风兴, 杨晓霞. 超疏水材料在油水分离领域应用研究现状及存在的问题[J]. 辽宁化工, 2017, 46(12): 1240-1242.
- [2] 曾新娟, 王丽, 皮丕辉, 等. 特殊润湿性油水分离材料的开发与研究[J]. 化学进展, 2018(1): 73-86.
- [3] 张博, 王建华, 吴庆涛. 现代油水分离技术与原理[J]. 过滤与分离, 2014(24): 38-42.
- [4] 张俊, 韩磊, 曾渊, 田亮, 张海军. 选择性油水分离材料[J]. 化学进展, 2019, 31(1): 134-143.
- [5] Wang, B., Liang, W., Guo, Z., *et al.* (2015) Biomimetic Super-Lyophobic and Super-Lyophilic Materials Applied for Oil/Water Separation: A New Strategy beyond Nature. *Chemical Society Reviews*, **44**, 336-361. <https://doi.org/10.1039/C4CS00220B>
- [6] 赫金贵. 油田含油污水处理工艺技术措施[J]. 化工管理, 2018(9): 181-182.
- [7] 李文涛. 基于特殊润湿性材料的油水分离[J]. 物理化学学报, 2018, 34(5): 18-37.
- [8] 李坚, 张明, 强添刚. 特殊润湿性油水分离材料的研究进展[J]. 森林与环境学报, 2016, 36(3): 257-265.
- [9] 刘培松, 于欢欢, 牛利永, 程亚敏, 倪冬冬, 李小红, 张治军. 纳米 SiO₂ 在注水-驱油-油水分离中的界面调控研究进展[J]. 化学研究, 2019, 30(5): 441-453.
- [10] Hsieh, C.T., Hsu, J. P., Hsu, H.H., *et al.* (2016) Hierarchical Oil-Water Separation Membrane Using Carbon Fabrics Decorated with Carbon Nanotubes. *Surface & Coatings Technology*, **286**, 148-154. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.12.035>