

静电纺丝纳米纤维膜分离油水乳液的研究进展

谢 超 邢 健 陈明军 杨卫民 李好义*

(北京化工大学机电工程学院,北京 100029)

摘 要 静电纺丝纳米纤维膜因其多孔结构、高渗透性和特殊的表面性能,使其在油包水乳液分离中具有极大的应用潜力。综述了国内外采用静电纺丝技术制备油水乳液分离膜材料的部分成果和使用现状,介绍了电纺不同材料和经过不同后处理工艺制备的不同结构的纤维膜在油水乳液分离中的应用和分离性能。

关键词 静电纺丝,纳米纤维,乳液分离

Research progress in separation of oil-water emulsion by electrospinning nanofiber membrane

Xie Chao Xing Jian Chen Mingjun Yang Weimin Li Haoyi

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Electrospun nanofiber membranes have great potential for application in water-in-oil emulsion separation due to their porous structure, high permeability and special surface properties. Some achievements and current status of the preparation of oil-water emulsion separation membrane materials by electrospinning technology were reviewed. The application and separation performance of fiber membranes with different structures prepared by electrospinning different materials and different post-treatment processes in oil-water emulsion separation were introduced.

Key words electrospinning, nanofiber, emulsion separation

乳状液广泛存在于石油天然气工业、燃料化工、环境科学与资源利用等领域中,有时稳定存在的乳液会对生产和资源回收等产生不利影响。一方面,油品含水会造成运输管线储罐负荷,腐蚀和结垢,同时也会影响产品品质,影响机器运行存在安全隐患;另一方面,含油污水的排放会造成环境污染,也需要做好油水破乳分离的工作。随着石油工业的发展,乳状液的类型、形态和结构趋于复杂,破乳的难度随之不断增大^[1-2]。近年来静电纺丝纳米纤维膜因其纤维直径小、孔隙率高和制备连续等优点在油水乳液分离中得到了广泛的应用。

静电纺丝技术是一种连续制备聚合物纳米纤维的方法,与传统制膜方法不同,其原理是通过将聚合物熔体或溶液施加高压静电场,使带电荷的聚合物熔体或者溶液在高压静电作用下克服表面张力被拉伸成丝的过程^[3-4]。通过长时间连续静电纺丝,纤维

逐层沉积在收集装置上收集得到的纳米纤维膜具有一定的三维结构,具有比表面积大、渗透性好和纤维直径小等特点,被广泛应用于油水乳液分离领域^[5-10]。笔者综述了近几年来国内外电纺不同材料以及后处理工艺制得的纳米纤维膜在油水乳液分离领域中的应用现状和发展前景。

1 油水乳液纤维膜分离

1.1 膜分离原理

油水乳化液可以分为两种类型:一种是油为分散相,水作为连续相的水包油型乳状液;另一种是以水为分散相,油作为连续相的油包水型乳状液。利用纤维膜对连续相和分散相的润湿性不同,当膜孔径小于分散相乳滴的直径时,乳滴在压差的作用下会在膜孔内发生变形,表面膜各处所受张力不等,牢固程度被削弱,致使乳滴摆脱表面膜的束缚而在过

基金项目:国家重点研发计划(2016YFB0302000)

作者简介:谢超(1995-),男,硕士研究生,主要研究方向为熔体微分静电纺丝油水分离。

联系人:李好义,讲师,硕士研究生导师,主要从事静电纺丝相关方面的研究。

滤膜的膜孔中破裂,利用纤维膜对连续相和分散相的润湿性不同,释放出的分散相被阻隔在膜上方从而实现油水乳液的分离^[11]。

1.2 纤维膜对分离效率的影响

纤维膜对于分散相水滴一个重要的作用就是拦截和吸附,而拦截效率的高低与纤维膜的孔隙率和纤维膜床层厚度密切相关。纤维膜孔隙率与厚度对油水分离效率的交互影响如图 1 所示^[12]。由图 1 可见,纤维膜孔隙率小,有效孔径越小,对于水滴的拦截作用就越强,但同时也会降低通量;纤维膜厚度对分离效果的影响主要体现在水利停留时间和纤维表面积两个方面^[13]。此外,纤维膜润湿性是影响其分离效率的一个重要参数,利用油水在膜层表面以及孔表面润湿性的不同,连续相容易润湿透过而分散相不易被润湿从而被纤维膜表面以及孔表面阻挡

在膜上层,从而实现油水相的分离^[14]。

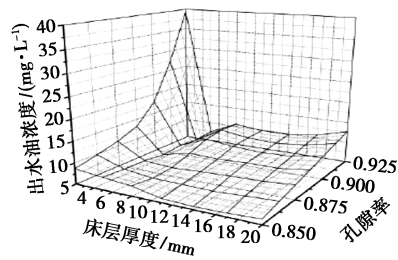


图 1 纤维膜孔隙率与厚度对出水油浓度的交互作用影响^[12]

表 1 为各种类型油水乳液分离膜的制备方法及其分离性能。由表 1 可见,与传统的由聚合物和陶瓷材料通过相转化、溶胶-凝胶法和烧结法等方法制备得到的压力驱动膜相比,静电纺丝纤维膜在保证高分离效率的同时,通量也得到了很大的提高。

表 1 各种类型油水乳液分离膜的制备方法及分离性能

膜类型	制备方法	油水乳液分离性能	参考文献
聚合物膜	静电纺丝;电纺聚丙烯腈/金属有机骨架化合物/沸石咪唑酯骨架结构材料(PAN/MOF/ZIF-8)溶液	重力驱动;通量 900L/(m ² ·h),分离效率 99.5%	[15]
	静电纺丝;电纺半硅氧烷/微孔聚合物(POSS/PIM-1)溶液	重力驱动;通量 1097L/(m ² ·h),分离效率 99.95%	[16]
	相转化;聚偏氟乙烯(PVDF)溶液添加氨水	重力驱动,通量 700~1000L/(m ² ·h),油纯度 99.95%	[17]
	真空抽滤;氢氧化铜纳米线-氧化石墨烯(CHNs-GO)纳米复合	压力 0.05MPa,通量 278L/(m ² ·h),油截留率 99%	[18]
陶瓷膜	烧结法;飞灰和 TiO ₂ 在 1100℃ 烧结	压力 69KPa,通量 1.476L/(m ² ·h),油截留率 99.2%	[19]
	十六烷基三甲氧基硅烷(HDTMS)改性 ZrO ₂ 膜	压力 0.05MPa,通量 180L/(m ² ·h),油截留率 98.8%	[20]
新型功能膜	溶体凝胶法,单壁碳纳米管/TiO ₂ (SWCNTs/TiO ₂)分散混合	压力 0.1MPa,通量 30000L/(m ² ·h),分离效率 99.99%	[21]
	纤维素(MCE)滤膜上 SWCNTs 网络膜	压力 0.1MPa,通量 10000L/(m ² ·h),分离效率 99.95%	[22]

2 静电纺丝纳米纤维在油水乳液分离中的应用

20 世纪 90 年代,随着纳米技术的兴起,静电纺丝技术作为得到纳米纤维最有效的方法之一,引起了人们的兴趣。由于静电纺丝纳米纤维自身的特点(具有大比表面积、高孔隙率,内部为相互贯通孔结构),其在过滤领域的应用前景受到人们的普遍关注。电纺单一材料纤维膜力学性能较差、形貌功能单一,为了有效分离复杂的油水乳液,通过操纵表面几何结构和化学成分,可以制备具有选择性超润湿性能的纤维膜。

2.1 电纺共混膜

将不同种类的聚合物或聚合物与无机物采用物理或者化学的方法共混,电纺即可形成聚合物/聚合物、聚合物/无机物纳米纤维复合材料,既保持了电纺纳米纤维直径细、比表面积大、孔隙率高的优点,

同时发挥了各组分的优异性能,电纺共混物可以改变电纺制品的表面形态和物化性能^[23]。

为了得到疏水性的表面,一方面根据 Wenzell 理论^[24]可以通过增加表面粗糙度来提高膜表面的疏水性能,另一方面根据 Young 理论^[25]在表面修饰低表面能的物质来降低纤维膜的表面能从而达到疏水的效果。通过静电纺丝技术可以很好地在纳米纤维膜中添加低表面能的物质达到改性的目的并且不易脱落。Zhang 等^[16]通过电纺添加低表面能物质笼型聚倍半硅氧烷(POSS)的实验室合成的聚合物(PIM-1)制备纳米纤维膜,POSS 本身的疏水性和其在纤维中形成的亚微米级突起增加了表面粗糙度,使纤维具有超疏水超亲油效果,当 POSS 含量为 40%(质量分数)时,对油包水乳液的分离效率达到 99.95%,通量为 1097L/(m²·h)。Li 等^[26]将 PVDF 和硬脂酸(SA)溶解到丙酮和二甲基甲酰胺混合溶液中磁力搅拌 10h 得到纺丝液,其后将纺丝液进行

静电纺丝制得厚度为 $30\mu\text{m}$ 的超疏水 PVDF/SA 纳米纤维膜,最后将 PVDF/SA 纳米纤维膜附着在金属网状基底上可以有效地分离油包水的乳液,较低表面能 SA 的加入使膜的水接触角从 130° 增加到 154° ,对油水乳液的分离效率大于 99.90%,且具有优异的耐腐蚀耐久性。

此外,Obaid 等^[27]将 NaOH 添加到聚砜/二甲基甲酰胺溶液中进行静电纺丝,并采用界面聚合的方法将聚酰胺沉积到纳米纤维膜的表面。在聚砜质量分数为 20% 的纺丝液中添加质量分数 1.7% 的 NaOH,可使纳米纤维膜的水接触角从 130° 降低到 13° ,得到了超亲水表面,并且在连续 3 次油水分离操作后仍有 $230\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 的通量。

2.2 多层复合膜

将静电纺丝制备的聚合物纳米纤维膜多层叠加或作为功能填充层与其他基底复合叠加形成复合膜,控制功能层和支撑层厚度和直径等参数,在改善力学性能的同时控制纤维膜的压降,并提高分离效率^[28]。

Patel 等^[29]在玻璃纤维膜上静电纺丝平均直径为 334nm 的聚偏二氟乙烯-共六氟丙烯(PVDF-HFP)电纺纤维层,控制纺丝时间得到不同厚度和孔隙率的纤维膜,其除水效率可以达到 99%,玻璃纤维层主要起到结构支撑作用,PVDF-HFP 作为功能层材料,具有超疏水性,多层纤维的厚度均匀性更好,油水乳液分离的效率更好,但是过滤膜的压降也会随之增加。武凌辉等^[30]在聚对苯二甲酸二酯

(PET) 无纺布基底上电纺 PVDF 和聚乙烯醇(PVA)纳米纤维层,并用水/丙酮混合溶液对复合纳米纤维膜表面进行溶液处理,再加入戊二醛交联改性得到致密分离层,并且表征了纤维层直径的分布,静电纺丝条件均为 20kV ,接收距离为 15cm 。针头直径 0.8mm ,推进速度为 $1.0\text{mL}/\text{h}$ 。当 PVDF 纺丝时间为 5h ,PVA 纺丝时间为 3h 时,在 0.02MPa 恒压死端过滤条件下复合膜对油水乳液的截留率达到 $95.72\%\pm 0.33\%$,通量为 $42.50\pm 4.78\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,常压下纯水通量为 $3469\pm 28\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

2.3 电纺膜后处理

对电纺纤维膜表面进行改性处理,在保持材料原性能的前提下,通过涂覆、聚合和表面刻蚀等表面处理引入特殊官能团、接枝聚合物链赋予表面新的形貌和性能,同时与纤维粘结增强纤维力学性能^[31]。

要提高纤维膜的使用性能,常通过表面改性处理改变膜通量以及力学性能等。表 2 列出了典型膜后处理方法及膜分离性能。由表 2 可见,通过典型的表面自由基聚合、有机-无机杂化表面以及等离子体处理等方法可以有效地改善膜的亲疏水性能和力学性能。常用有机-无机杂化表面构建超疏水表面,无机粒子可以增加表面粗糙度,含氟有机物可以提供低表面能。等离子体蚀刻法和等离子体聚合法是常用的两种处理方法也可与其他技术结合使用,可以有效地增加膜表面的粗糙度,形成微纳米级表面结构。

表 2 典型膜后处理方法及膜分离性能

后处理方法	膜特征	被过滤介质	乳液分离通量和效率	参考文献
PAN/超支化聚乙烯亚胺(HPED)膜,表面交联聚多巴胺(PDA)	超亲水、油接触角 163°	水包油乳液	$1600\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$; 98.5%	[32]
PVDF 膜,表面涂覆石墨烯(GE)	拉伸强度 2.5MPa ,水接触角 140°	油包水乳液	$150\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, 99.9%	[33]
聚丙烯膜,原位聚合聚苯胺	油下超疏水	油包水乳液	$2580\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, 99%	[34]
SiO_2 膜涂覆 NiFe_2O_4 颗粒,煅烧	水接触角 0° ,油接触角 147°	水包油乳液	$3177\pm 214\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, 99%	[35]
聚氨酯膜,氧等离子体处理	亲水/水下超疏水油	水包油乳液	$2500\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, 99%	[36]

3 结语与展望

静电纺丝技术作为一种可以连续制备聚合物纳米纤维的方法,通过长时间连续静电纺丝收集得到的纳米纤维膜具有一定的三维结构,具有比表面积大、渗透性好和纤维直径小等特点,通过改性处理可以得到特殊功能化的纳米纤维膜,具有分离效率高、能耗低并且通量高等优点。目前,很多研究都将重点放在制备不同分离膜用于油水乳液分离,很少深

入地研究油水乳液的破乳分离机理,乳液分离的机理还有待研究完善。另外,大部分油水分离膜的力学性能比较差,通过改性处理的纳米纤维膜表面容易受到污染,容易受到外部条件的影响。所以,制备力学性能好,抗污染、稳定的纳米纤维膜仍然是未来将要面临的挑战。尽管如此,静电纺丝纳米纤维膜作为一种新型油水分离材料,进行改性处理以及表面功能化设计,在油水乳液分离方面仍然具有十分广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 王帅,于双,洪帅,等.油水乳状液破乳技术研究进展[J].当代化工,2017,46(1):137-140.
- [2] 高玲.浅谈油品中水分存在的危害性及检测中注意事项[J].计量与测试技术,2007,34(7):47.
- [3] 薛聪,胡影影,黄争鸣.静电纺丝原理研究进展[J].高分子通报,2009(6):38-47.
- [4] 杨卫民,李好义,陈宏波,等.超细纤维熔体微分静电纺丝原理及设备[J].橡塑技术与装备,2014(2):47-49.
- [5] Yang M, Sun R J. Research progress of electrospinning nanofibrous composites in wastewater filtration[J]. Synthetic Fiber in China, 2017, 46(9):44-49.
- [6] Wang S X, Yap C C, He J, et al. Electrospinning: a facile technique for fabricating functional nanofibers for environmental applications[J]. Nanotechnology Reviews, 2016, 5(1):51-73.
- [7] 韩维华,麻劫,常清,等.静电纺丝技术制备三维纳米结构研究进展[J].微纳电子技术,2014(6):366-373.
- [8] 王淑瑶,卢瑞,刘耀文.静电纺丝纳米纤维材料在膜分离领域中的应用研究进展[J].化工新型材料,2018,46(4):32-35.
- [9] Choong L T, Lin Y M, Rutledge G C. Separation of oil-in-water emulsions using electrospun fiber membranes and modeling of the fouling mechanism[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 486:229-238.
- [10] Huang C, Zhang M, Ma W. Electrospun fibers membranes for oil-water emulsion separation[J]. Royal Society of Chemistry, 2018, 32(2):190-200.
- [11] Hlavacek M. Break-up of oil-in-water emulsions induced by permeation through a microfiltration membrane[J]. Journal of Membrane Science, 1995, 102(13):1-7.
- [12] 马少华.基于聚结技术的油水分离效果研究[D].天津:天津大学,2013.
- [13] Zhao J, Wang W, Ye C, et al. Gravity-driven ultrafast separation of water-in-oil emulsion by hierarchically porous electrospun poly(L-lactide) fabrics[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 6(53):762-767.
- [14] 李群,丁秋夫,刘鑫磊,等.超疏水膜油水分离特性实验研究[J].工程热物理学报,2018,39(2):341-347.
- [15] Cai Y, Chen D, Li N, et al. Nanofibrous metal-organic framework composite membrane for selective efficient oil/water emulsion separation[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 543:256-262.
- [16] Zhang C, Li P, Cao B. Electrospun microfibrillar membranes based on PIM-1/POSS with high oil wettability for separation of oil-water mixtures and cleanup of oil soluble contaminants[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(35):150824150138000.
- [17] 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.
- [18] Feng Y, Wang Z, Zhang R, et al. Anti-fouling graphene oxide based nanocomposites membrane for oil-water emulsion separation[J]. Water Science & Technology, 2018, 77(5):1179-1185.
- [19] Suresh K, Pugazhenth G. Development of ceramic membranes from low-cost clays for the separation of oil-water emulsion[J]. Desalination & Water Treatment, 2016, 57(5):1927-1939.
- [20] Gao N, Fan Y, Quan X, et al. Modified ceramic membranes for low fouling separation of water-in-oil emulsions[J]. Journal of Materials Science, 2016, 51(13):1-10.
- [21] Gao S J, Shi Z, Zhang W B, et al. Photoinduced superwetting single-walled carbon nanotube/TiO₂ ultrathin network films for ultrafast separation of oil-in-water emulsions[J]. ACS Nano, 2014, 8(6):6344-6352.
- [22] Shi Z, Zhang W, Zhang F, et al. Ultrafast separation of emulsified oil/water mixtures by ultrathin free-standing single-walled carbon nanotube network films[J]. Advanced Materials, 2013, 25(17):2422-2427.
- [23] 曹瑾,王新威,胡祖明,等.溶剂及溶液中无机盐对电纺纤维的影响[J].合成纤维,2006,35(3):9-12.
- [24] Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. Ind Eng Chem, 1936, 28(8):988-994.
- [25] Young T. An essay on the cohesion of fluids[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1805, 95:65-87.
- [26] Li J, Xu C, Tian H, et al. Blend-electrospun poly(vinylidene fluoride)/stearic acid membranes for efficient separation of water-in-oil emulsions[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2018, 538:347-356.
- [27] Obaid M, Barakat N A M, Fadali O A, et al. Effective and reusable oil/water separation membranes based on modified polysulfone electrospun nanofiber mats[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 259(1):449-456.
- [28] 缪月娥,刘天西.基于静电纺丝技术的多级结构聚合物纳米纤维复合材料的研究进展[J].高分子学报,2012(8):801-811.
- [29] Patel S U, Patel S U, Chase G G. Electrospun superhydrophobic poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) fibrous membranes for the separation of dispersed water from ultralow sulfur diesel[J]. Energy & Fuels, 2013, 27(5):2458-2464.
- [30] 武凌辉,汪滨,王娇娜,等.抗污染 PVA/PVDF 电纺纳米纤维复合超滤膜的制备及过滤性能[J].高等学校化学学报,2016, 37(12):2306-2314.
- [31] 李从举,武凌辉,汪滨,等.静电纺纳米纤维超滤膜的表面处理技术研究进展[J].化工新型材料,2017,45(6):17-19.
- [32] Wang J, Hou L, Yan K, et al. Polydopamine nanocluster decorated electrospun nanofibrous membrane for separation of oil/water emulsions[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 547:28-36.
- [33] Yuan X, Li W, Liu H, et al. A novel PVDF/graphene composite membrane based on electrospun nanofibrous film for oil/water emulsion separation[J]. Composites Communications, 2016, 2:5-8.
- [34] 卢瑞.聚苯胺修饰多孔膜的制备及其油水乳液分离研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2016.
- [35] 磁响应柔性 SiO₂ 纳米纤维膜的制备及液相分离研究[D].上海:东华大学,2016.
- [36] 方文元.利用静电纺丝制备自修复性油水分离薄膜及其功能调控[D].济南:齐鲁工业大学,2016.