



## PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜优化制备 及其油水分离性能评价

陈艳霞<sup>1</sup>, 徐素芹<sup>1</sup>, 鲁慧娟<sup>1</sup>, 刘胜<sup>2</sup>, 张勇<sup>1,3</sup>

(1. 浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018; 2. 北京林业大学理学院, 北京 100083;  
3. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640)

**摘要:** 通过简易方法构建超疏水表面, 以提高膜材料的疏水性和油水分离性能。以聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)无纺布为基底, 以正辛基三乙氧基硅烷(NOEO)为改性剂, 采用溶胶凝胶法在 PET 表面原位生长疏水二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)颗粒, 一步制备 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜。结果表明: PET 无纺布表面生长了疏水 SiO<sub>2</sub> 颗粒, PET 无纺布的表面形貌发生了变化, PET 无纺布的疏水性能得以改善, 处理后无纺布的水接触角为 161.9°, 且热稳定性有一定程度的提升; 将 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜在 pH 3~12、盐浓度 5~45 g/L 的含油污水(模拟)中浸泡 24 h, 水接触角仍保持在 150°以上; PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜的油水分离效率为 97%以上, 表明 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜具备用于舱底水油水分离过程的应用潜力。

**关键词:** PET; SiO<sub>2</sub>; 超疏水膜; 无纺布; 油水分离

**中图分类号:** TB43

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2020) 05-0293-08

## Optimized preparation of PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO superhydrophobic membrane and evaluation of its oil-water separation performance

CHEN Yanxia<sup>1</sup>, XU Suqin<sup>1</sup>, LU Huijuan<sup>1</sup>, LIU sheng<sup>2</sup>, ZHANG Yong<sup>1,3</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. College of Sciences, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;  
3. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Superhydrophobic surface was constructed by a simple method to improve the hydrophobicity and oil-water separation properties of the membrane material. PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO superhydrophobic membrane was prepared in one step by growing hydrophobic nano-SiO<sub>2</sub> particles on the polyethylene terephthalate (PET) non-woven fabric surface via sol-gel method, and using n-octyltriethoxysilane (NOEO) as a modifier. The results showed that hydrophobic SiO<sub>2</sub> particles grew on the surface of PET, the surface morphology of PET was changed and the hydrophobic properties of PET non-woven fabric was improved. After the treatment, the water contact angle of the non-woven fabric was 161.9°, and the thermal stability of PET increased to certain degree. PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO superhydrophobic membrane was soaked for 24 h in oily sewage (simulated) with a pH of 3~12 and a salt concentration of 5~45 g/L, and the water contact angle of PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO superhydrophobic membrane remained above 150°. The oil-water separation

收稿日期: 2019-09-16 网络出版日期: 2019-12-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(61571002); 浙江省公益技术应用研究项目(2017C31034); 浙江省基础公益研究计划项目(LGF18C160002); 制浆造纸工程国家重点实验室开放基金项目(201758)

作者简介: 陈艳霞(1994-), 女, 山西忻州人, 硕士研究生, 主要从事疏水膜材料制备及应用方面的研究。

通信作者: 张勇, E-mail: zhangyong@zstu.edu.cn

efficiency of the membrane was above 97%, indicating that PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO superhydrophobic membrane has the application potential for bilge water-oil separation process.

Key words: PET; SiO<sub>2</sub>; superhydrophobic membrane; non-woven fabric; oil-water separation

## 0 引言

舱底水是海上船舶在营运过程中排入海中的一类物质,由于其组分复杂、含油量高、乳化程度高,不断地排入将严重破坏海洋的生态环境,影响人类的生活和健康<sup>[1-3]</sup>。因此,国际海事组织《MARPOL》公约要求船舶必须配有油水分离器<sup>[4-5]</sup>,舱底水经处理达标后才能排放。滤材是油水分离器中不可或缺的元件<sup>[6-7]</sup>,滤材性能对油水分离效果起核心作用。当前,超疏水膜鉴于其优良的疏水亲油性,可以实现从水中有选择性地过滤油组分而不产生污染,被广泛用作油水分离用滤材<sup>[8-9]</sup>。目前,已经有多种材料被用于超疏水膜的制备,如碳基复合材料、陶瓷膜、泡沫材料、金属膜等。然而,这些材料存在原材料昂贵、可回收性差、废弃后造成环境污染等问题,而无纺膜具有材料成本低和可循环利用等优点,更加适合作为超疏水膜的基材。

除考虑超疏水膜基材的性质外,油水分离膜超疏水表面的构建方法也至关重要。超疏水膜疏水表面的构建主要通过增加材料粗糙度和降低表面能两方面实现。例如:Yue等<sup>[10]</sup>采用水热法在镁表面制备了羟基磷灰石/脂肪酸盐超疏水复合膜,通过羟基磷灰石增加了镁合金表面的粗糙度,硬脂酸降低了镁合金的表面能,水接触角达到154.5°,然后利用该超疏水膜进行油水分离实验,油水分离效率高达94.4%。Fan等<sup>[11]</sup>通过热诱导相分离法,以疏水性SiO<sub>2</sub>纳米颗粒、二甲苯酮、安息香和PPS为原料,制备了超疏水-超亲油性聚苯硫醚膜,所得疏水膜的水接触角达到156.9°,可用于强酸性或碱性环境中的油/水分离。Zhang等<sup>[12]</sup>通过静电纺丝和表面改性的方法制备了腔体中嵌入金纳米颗粒的超疏水聚丙烯腈纳米纤维膜,所得疏水膜的水接触角约为155.5°,可以有效实现油水分离。肖财明<sup>[13]</sup>利用电沉积法在泡沫铜表面制备宝塔状的微米铜颗粒,氧化后生成Cu(OH)<sub>2</sub>纳米线,然后通过十二烷基硫酸(NDM)降低膜材料的表面能,制备了水接触角为154°的Cu(OH)<sub>2</sub>/NDM泡沫铜,将其与亲水膜结合使用,应用于一种双向式油水连续分离器,可以高效地分离油水乳液。上述方法均通过增加材料粗糙度和降低表面能构建了超疏水表面,然而,应用水热

法、热诱导相分离法和静电纺丝法等工艺较为复杂,复杂的制备工艺成为油水分离膜大规模应用的主要阻碍。研发一种简单可行的方法构建超疏水表面,制备可大规模应用于油水分离的超疏水膜材料,对含油污水的处理具有重要意义。

本文以聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)无纺布为基材,以正辛基三乙氧基硅烷(NOEO)为改性剂,在PET表面原位生长疏水二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)颗粒,一步制备PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO超疏水膜,并对其油水分离性能进行评价,以期能为轮船舱底水油水分离器提供可大规模应用的过滤材料,为其他行业的含油污水处理提供参考。

## 1 实验

### 1.1 实验材料与试剂

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET, 30 g/m<sup>2</sup>, 佳联达无纺布有限公司)、泵油(100#, 浙江宁波联亚化有限公司)、燃料油(4#, 寿光市鑫浩化工有限公司)、乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, ACS, ≥99.7%, 杭州高晶化工有限公司)、盐酸(HCl, AR, 36%~37%, 杭州高晶化工有限公司)、硅酸四乙酯(TEOS, GR, 99.99%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、正辛基三乙氧基硅烷(NOEO, 97%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、氨水(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, AR, 25%~28%, 上海麦克林生化科技股份有限公司)、氢氧化钠(NaOH, AR, 96%, 上海麦克林生化科技股份有限公司)。

### 1.2 制备方法

SiO<sub>2</sub>溶胶的制备:配制20.0 mL乙醇溶液(H<sub>2</sub>O与C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH体积比1:9),机械搅拌下加入5.0 mL TEOS,逐滴加入氨水,搅拌10 min,配制浓度0.1 mol/L NaOH和0.1 mol/L HCl溶液,调节上述溶液pH,滴加NOEO后,搅拌2 h。

PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO超疏水膜的制备:剪取3×3 cm<sup>2</sup>的PET无纺布膜浸入上述溶液中,搅拌2 h后,超声10 min取出,60℃条件下热处理6 h,得到PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO超疏水膜(如图1所示)。

在制备PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO超疏水膜过程中,反应温度、溶液pH、NOEO:TEOS(体积比)和氨水量通过Design Expert v. 8响应面优化软件设计得到。实验因素与水平如表1所示。

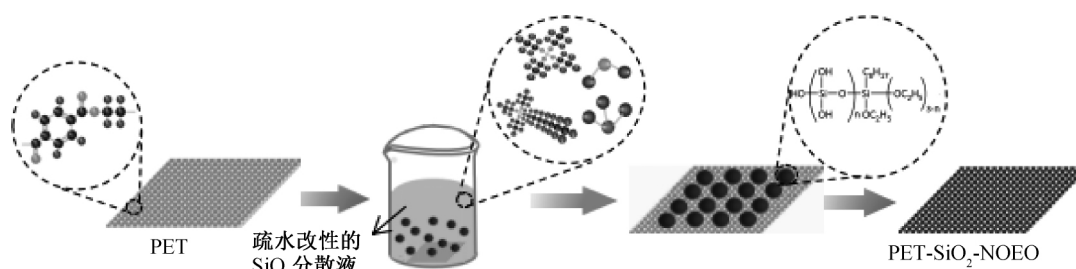
图1 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜制备示意

表1 实验因素与水平表

因素	水平		
	-1	0	+1
反应温度(A)/℃	20(A <sub>1</sub> )	30(A <sub>2</sub> )	40(A <sub>3</sub> )
溶液 pH(B)	6(B <sub>1</sub> )	8(B <sub>2</sub> )	10(B <sub>3</sub> )
NOEO:TEOS(C)	0.5(C <sub>1</sub> )	1.0(C <sub>2</sub> )	1.5(C <sub>3</sub> )
氨水用量/mL	4.0(D <sub>1</sub> )	6.0(D <sub>2</sub> )	8.0(D <sub>3</sub> )

### 1.3 测试与表征

#### 1.3.1 表面形貌

对 PET 无纺布和 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜喷金处理,使用 Hitachi S-4800 场发射扫描电子显微镜对其表面形貌进行观察。

#### 1.3.2 化学结构

使用 Nicolet 5700 衰减全反射傅里叶变换红外光谱仪和 ARL X'TRA X 射线衍射仪对 PET 无纺布、SiO<sub>2</sub>-NOEO 粉末和 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜化学结构进行分析。

#### 1.3.3 热稳定性

使用 Perkinelmer Pyris 1 热重分析仪对 PET 无纺布和 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜热稳定性进行对比。

#### 1.3.4 化学稳定性

轮船舱底水成分复杂,乳化程度高,油水分离膜在复杂环境下保持稳定的疏水性和油水分离效率对油疏水膜的实际应用至关重要<sup>[14]</sup>。将 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜浸泡在不同 pH 和盐浓度的溶液中,使用 C601 视频接触角张力仪测定 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜表面水接触角。

考虑到轮船舱底水中的油主要包括燃料油和用于真空泵及其他部件的润滑油,4# 燃料油是轮船常用燃料油,100# 泵油是常用润滑油,因此选用 4# 燃料油和 100# 泵油配制油水混合物,4# 燃料油和 100# 泵油质量比 1:1,配制含油量 0.015、0.020、0.030、0.060 g/L 和 0.150 g/L 的油水混合物,超声 48 h,利用紫外光谱吸收法测定其吸光度。以含油量为横坐标,吸光光度值为纵坐标,绘制标准曲

线。配制 100.0 mL 含油量 30.000 g/L 的油水混合物(4# 燃料油和 100# 泵油质量均为 1.5 g),超声 48 h,得到油滴均匀分散的液体 L<sub>1</sub>(模拟污水),配制 100.0 mL 油水乳化混合物(4# 燃料油、100# 泵油和表面活性剂十二烷基苯磺酸钠盐质量分别为:1.5、1.5 g 和 0.1 g),超声 48 h,得到液体 L<sub>2</sub>,在真空泵压力 0.1 MPa 条件下利用 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜分别对液体 L<sub>1</sub> 和 L<sub>2</sub> 进行过滤,测定过滤后水溶液中的油含量,根据式(1)计算油水分离效率  $\eta$ :

$$\eta/\% = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

其中: $C_0$ 、 $C_1$  分别为液体在膜分离前后的油含量, g/L。

#### 1.3.5 膜通量

在真空泵压力 0.1 MPa 条件下利用 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜对液体 L<sub>1</sub> 进行过滤,记录过滤所需时间和膜的有效面积,根据式(2)计算膜通量  $J$ :

$$J = \frac{V}{T \times S} \quad (2)$$

其中: $J$  单位为 L/(m<sup>2</sup>·h); $V$  为取样体积, L;  $T$  为取样时间, h;  $S$  为膜有效面积, m<sup>2</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 超疏水膜的优化制备

根据 Design Expert v. 8 响应面优化软件设计实验,测试不同条件下 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜的水接触角,作为超疏水膜疏水性的衡量标准,实验结果和模型回归系数显著性检验结果如表 2 和表 3 所示。

由表 3 可知,模型  $P < 0.01$ ,失拟项  $P > 0.05$ ,表明此模型对实验数据拟合良好,可将此模型用于对 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜优化制备工艺的初步分析和预测。二次回归方程如下:

$$\begin{aligned} \theta = & 159.47 + 0.19a - 2.72b - 1.53c + 0.62d + \\ & 2.00ab - 3.99ac - 4.98ad - 1.44bc + 3.62bd + \\ & 1.92cd - 2.30a^2 - 1.71b^2 - 1.89c^2 - 1.27d^2 \end{aligned}$$

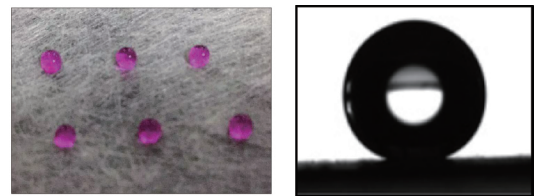
表2 响应面实验设计与结果

序号	因素				水接触角/(°)	序号	因素				水接触角/(°)
	A	B	C	D			A	B	C	D	
1	+1	+1	0	0	154.32	16	0	-1	0	+1	156.45
2	0	+1	+1	0	149.48	17	0	+1	0	+1	159.45
3	0	0	0	0	159.29	18	+1	-1	0	0	156.24
4	-1	0	+1	0	158.34	19	-1	-1	0	0	160.37
5	-1	0	0	-1	149.23	20	+1	0	-1	0	161.27
6	0	0	+1	-1	152.33	21	0	-1	-1	0	158.56
7	0	0	0	0	159.42	22	0	0	+1	+1	156.98
8	+1	0	+1	0	150.11	23	+1	0	0	+1	151.79
9	0	-1	+1	0	158.53	24	0	+1	-1	0	155.27
10	-1	+1	0	0	150.44	25	0	0	-1	+1	156.23
11	-1	0	0	+1	160.27	26	0	0	0	0	159.49
12	0	+1	0	-1	150.34	27	0	0	0	0	158.89
13	0	0	-1	-1	159.28	28	0	0	0	0	160.28
14	-1	0	-1	0	153.53	29	0	-1	0	-1	161.83
15	+1	0	0	-1	160.67						

表3 模型回归系数显著性检验结果

来源	平方和	自由度	均方	F	P	显著性
模型	434.42	14	31.03	46.13	<0.0001	极显著
A-反应温度	0.41	1	0.41	0.61	0.4476	
B-溶液 pH	89.00	1	89.00	132.31	<0.0001	
C-NOEO:TEOS	28.12	1	28.12	41.81	<0.0001	
D-氨水用量	4.68	1	4.68	6.95	0.0195	
AB	16.04	1	16.04	23.85	0.0002	
AC	63.76	1	63.76	94.79	<0.0001	
AD	99.20	1	99.20	147.48	<0.0001	
BC	8.29	1	8.29	12.33	0.0035	
BD	52.49	1	52.49	78.04	<0.0001	
CD	14.82	1	14.82	22.04	0.0003	
AA	34.39	1	34.39	51.12	<0.0001	
BB	19.08	1	19.08	28.36	0.0001	
CC	23.08	1	23.08	34.31	<0.0001	
DD	10.44	1	10.44	15.52	0.0015	
失拟项	8.39	10	0.84	3.27	0.1327	不显著

由二次回归方程可知,各因素对超疏水油水分分离膜疏水性影响的主次顺序从大到小依次为:溶液 pH、NOEO:TEOS、氨水用量、反应温度。为进一步确定最佳点,运用 Design-Exper v8.0 分析,得出制备分离膜的最佳工艺条件:反应温度 25℃;溶液 pH 10;NOEO:TEOS 为 1.5 (NOEO 用量 7.5 mL, TEOS 用量 5.0 mL);氨水用量 6.0 mL,在上述条件下进行 3 次验证实验,得到平均水接触角 161.90° (PET 无纺布原始水接触角 103.65°),与理论值较为接近,说明该 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜的制备工艺可行。图 2 显示了 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜的数码照片和水接触角,可以直观地看到 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜的疏水性。



(a) 水滴在超疏水膜上的照片 (b) 超疏水膜的水接触角

图2 水滴在 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜上的数码照片及超疏水膜的水接触角

## 2.2 超疏水膜的表面形貌和结构

为了进一步研究超疏水膜的表面形貌和结构,通过场发射电镜(FESEM)、衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)和 X 射线衍射(XRD)对 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜进行表征。图 3(a)和图 3(b)

分别为不同放大倍数下 PET 无纺布的 FESEM 图。从图 3 中可以看出, PET 无纺布纤维表面光滑平整。图 3(c)~(e) 为不同放大倍数下 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜的扫描电镜图, 可以看到, PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜与 PET 无纺布相比, 纤维表面被颗粒物质包裹, 初步证明疏水 SiO<sub>2</sub> 颗粒生长于 PET 表面, 纤维表面更加粗糙, 这有利于疏水表面的构建<sup>[15]</sup>。

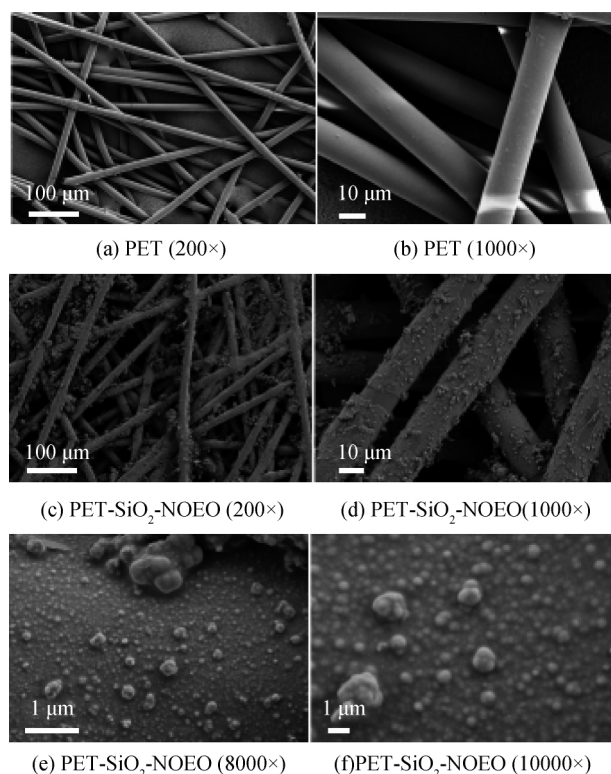


图 3 PET 无纺布与 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜的 FESEM 图

图 4 为 PET 无纺布、SiO<sub>2</sub>-NOEO 和 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜的红外光谱图。从图 4 中可以看出, PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜的红外谱图中,

791 cm<sup>-1</sup> 处出现 Si—C 键的振动峰<sup>[16]</sup>; 819 cm<sup>-1</sup> 处和 1078 cm<sup>-1</sup> 处出现 Si—O—Si 键的弯曲振动峰和伸缩振动峰<sup>[17]</sup>, 这是由于 TEOS 水解后与 NOEO 反应, 形成了 Si—C 键和 Si—O—Si 键(如图 5 所示); 1263 cm<sup>-1</sup> 处出现与 PET 无纺布相同的 C—O—C 键的不对称伸缩振动峰<sup>[18]</sup>; 1738 cm<sup>-1</sup> 处为 C=O 键的伸缩振动吸收峰, 与 PET 无纺布的红外谱图相比, 峰的位置红移, 这是由于 PET 的酯键在碱性条件下断裂, 表面形成羟基(如图 5 所示); 改性后的 SiO<sub>2</sub> 表面也存在大量羟基基团, 与 PET 表面的羟基形成氢键, 在加热处理过程中, 改性的 SiO<sub>2</sub> 与 PET 之间会进一步增强结合<sup>[19]</sup>; 2854 cm<sup>-1</sup> 处出现 C—H 键的对称伸缩振动峰, 2924 cm<sup>-1</sup> 处和 2955 cm<sup>-1</sup> 处出现 C—H 键的不对称伸缩振动峰<sup>[20]</sup>, 进一步证明疏水改性的 SiO<sub>2</sub> 颗粒生长于 PET 表面, 提高了 PET 表面的粗糙度, 降低了 PET 表面的表面能, 使 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜具有超疏水性。

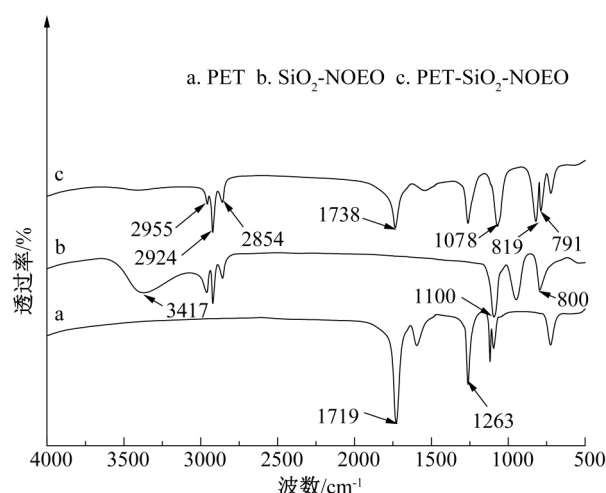
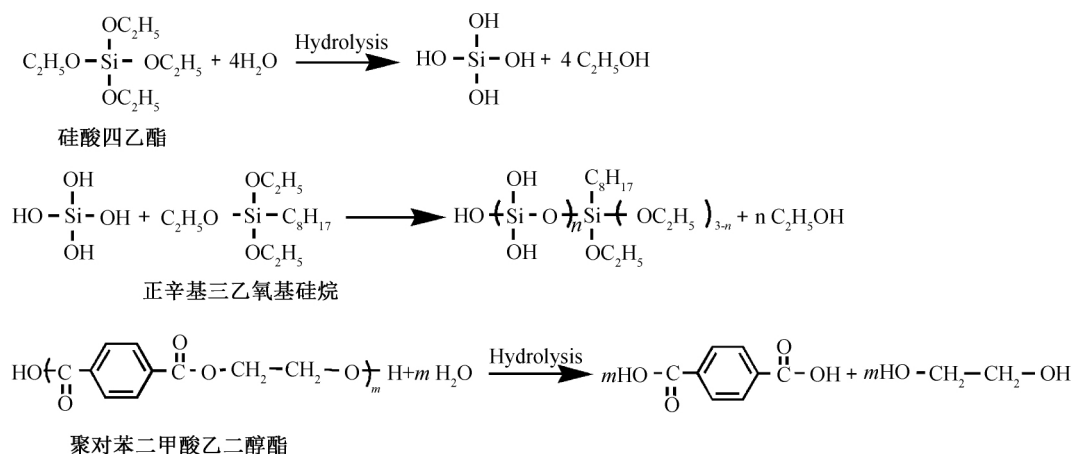


图 4 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜的红外光谱图



由 PET 无纺布和 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜的 X 射线衍射谱图(如图 6 所示)可以看出,PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜与 PET 无纺布在衍射角 18.14°、22.98°和 26.04°处出现了特征峰,PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜与 PET 无纺布相比,衍射峰位置没有发生变化,但是衍射峰强度增加,说明 PET 无纺布表面生长疏水改性 SiO<sub>2</sub> 颗粒后晶型没有变化,但结晶度升高。这是由于 PET 无纺布在碱性条件下部分水解,分子链段蠕动更加容易,易于结晶,提高了 PET 的结晶程度。

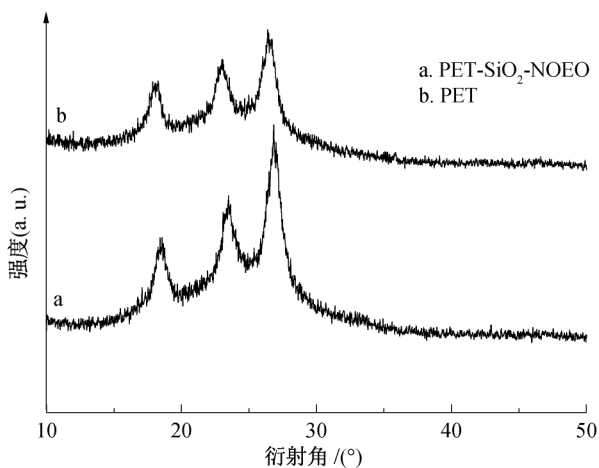
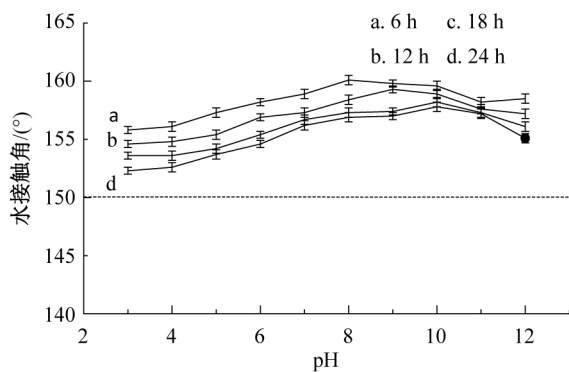
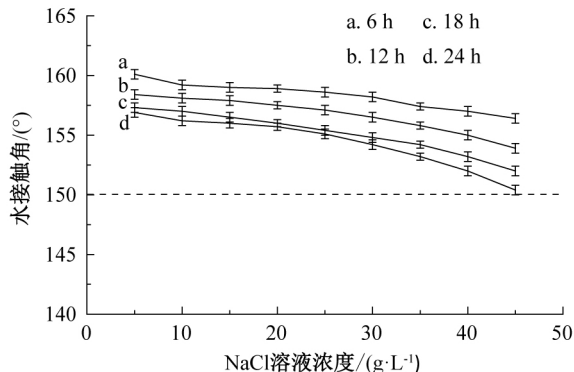


图 6 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜的 X 射线衍射谱图



(a) 不同 pH 溶液浸泡后超疏水膜的水接触角



(b) 不同盐浓度溶液浸泡后超疏水膜的水接触角

图 8 不同溶液浸泡后 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜的水接触角

现 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜的水接触角始终保持在 150°以上,由此证明,PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜在苛刻条件下依然能够保持其超疏水性,这对于超疏水膜的实际应用至关重要。

超疏水膜的油水分离效率是评价其性能的最重要因素之一,利用 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜对 pH 3~12 和盐浓度 5.000~35.000 g/L 条件下未添加表面活性剂的含油液体进行油水分离,再对 pH 3~12 和盐浓度 5.000~35.000 g/L 条件下添加表面活性剂十二烷基苯磺酸钠盐

## 2.3 超疏水膜的热稳定性

图 7 为 PET 无纺布和 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜的 TGA 曲线图,可以看出,PET 无纺布和 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜均在 400 °C 左右加速热降解,450 °C 后热降解速减缓;但是当降解温度为 600 °C 时,PET 无纺布热降解至原质量的 19%,PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜热降解至原质量的 25%,比 PET 无纺布提高 6%。

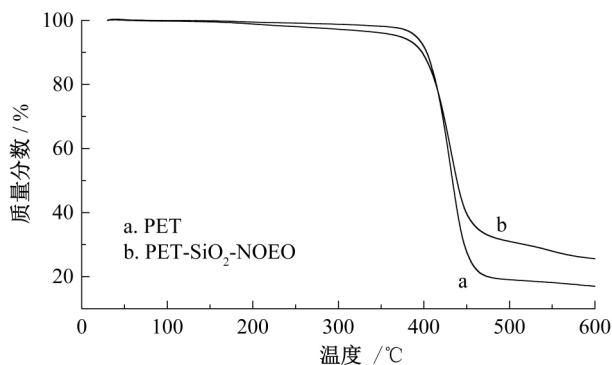


图 7 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 的 TGA 谱图

## 2.4 超疏水膜的化学稳定性

将 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜浸泡于 pH 3~12 和盐浓度 5.000~35.000 g/L 溶液中,分别浸泡 6、12、18、24 h 后测试其水接触角,如图 8 所示,发

的含油液体进行油水分离。如图 9 所示,(a)——(b)为未添加表面活性剂的含油液体油水分离前后的数码照片,(c)——(d)为添加表面活性剂的含油液体油水分离前后的数码照片,可以看出 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜对油水混合液的分离效果良好。

测定过滤后水溶液吸光度,根据其标准曲线确定其油含量,计算 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜对含油液体的油水分离效率,结果如图 10 和图 11 所示。从图 10 和图 11 中可以看出 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜在

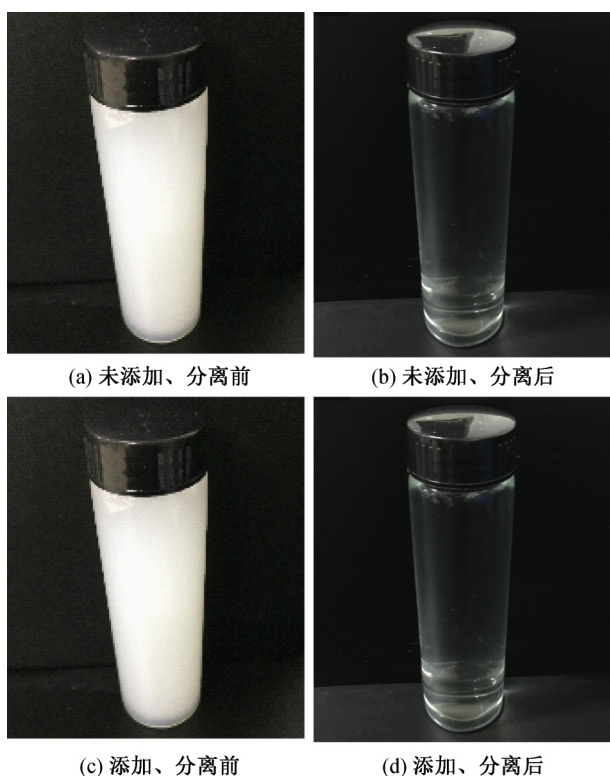


图9 添加表面活性剂与否的含油液体油水分离前后照片

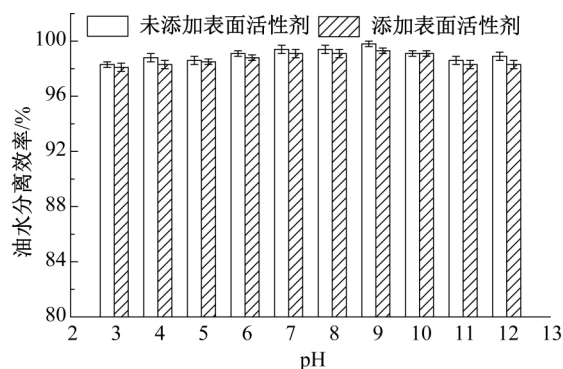
苛刻条件下对含油液体的油水分离效率仍然在 97% 以上,且超疏水膜的分离效率受表面活性剂的影响较小。超疏水膜对含油液体进行油水分离后,使用正己烷对其进行清洗,在循环使用 10 次以后,超疏水膜对含油液体的油水分离效率下降不明显,证明 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜具有优良的化学稳定性。

### 2.5 超疏水膜的膜通量

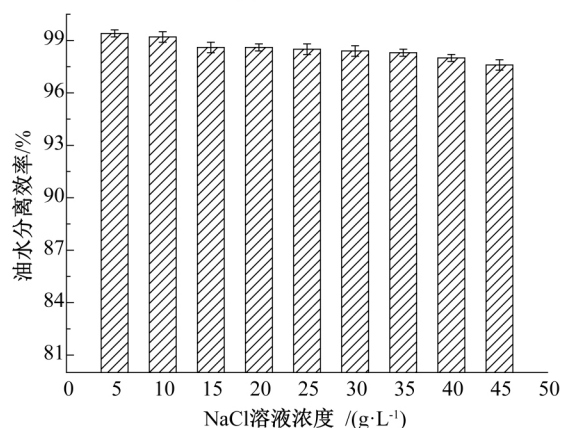
根据膜通量计算公式可以得到, PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜分别对未添加表面活性剂和添加表面活性剂十二烷基苯磺酸钠盐的含油液体进行油水分离,膜通量分别为 63662 L/(m<sup>2</sup>·h) 和 60621 L/(m<sup>2</sup>·h),与现有常用船用油水分离器的纤维滤芯<sup>[21]</sup> (70000 L/(m<sup>2</sup>·h)) 相比较小,但是 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜的工作电压 (0.1 MPa) 相比于常用船用油水分离器的工作压力 (0.3 MPa) 减小,这主要是因为 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜良好的亲油性,通过减小油水分离器的工作压力可以降低其膜分离运行成本。

## 3 结论

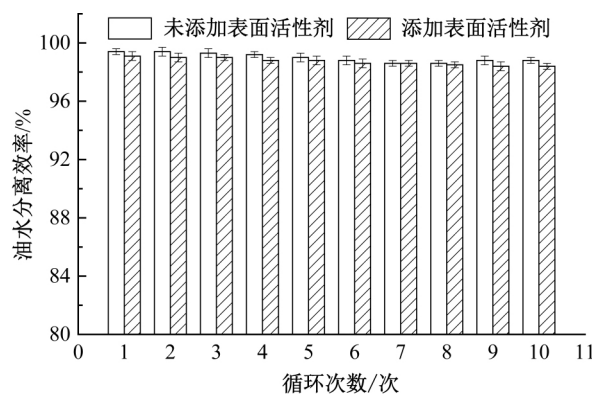
本文通过溶胶凝胶法在 PET 表面原位生长疏水 SiO<sub>2</sub> 颗粒,一步制备 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜。分析了 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜的结构、化学稳定性和油水分离性能,主要研究结论如下:



(a) 不同pH溶液



(b) 不同盐浓度溶液

图10 不同液体浸泡后 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜的油水分离效率图11 循环不同次数后 PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜的油水分离效率

a) PET 表面生长疏水 SiO<sub>2</sub> 颗粒后表面粗糙度增加,形貌发生变化,化学结构改变,热稳定性有一定程度的升高。

b) PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜在不同酸碱度和盐浓度含油污水(模拟)中浸泡 24 h 后水接触角仍保持 150° 以上。

c) PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO 超疏水膜对不同酸碱度和盐浓度含油污水(模拟)的油水分离效率可以达到 97% 以上。

d)PET-SiO<sub>2</sub>-NOEO超疏水膜分别对未添加表面活性剂和添加表面活性剂十二烷基苯磺酸钠盐的含油液体进行油水分离,膜通量分别为63662 L/(m<sup>2</sup>·h)和60621 L/(m<sup>2</sup>·h),有望为处理轮船舱底水的油水分离器提供性能良好的滤膜材料。

#### 参考文献:

- [1] Busch J, Barthlott W, Brede M, et al. Bionics and green technology in maritime shipping: an assessment of the effect of salvinia air-layer hull coatings for drag and fuel reduction [J]. Philosophical Transactions Mathematical Physical & Engineering Sciences, 2018, 377(2138): 1-13.
- [2] Tiselius P, Magnusson K. Toxicity of treated bilge water: The need for revised regulatory control [J]. Marine Pollution Bulletin, 2017, 114(2): 860-866.
- [3] 石星星, 陈锋涛, 陈小兵, 等. 兼具荷电和亲水的PVDF/PVDF-g-PMABSA复合膜的制备及其抗蛋白质污染性能研究[J]. 浙江理工大学学报, 2018, 39(2): 242-250.
- [4] Karakulski I K, Gryta M. The application of ultrafiltration for treatment of ships generated oily wastewater[J]. Chemical Papers, 2017, 71(6): 1165-1173.
- [5] Vyrides L, Drakou E M, Ioannou S, et al. Biodegradation of bilge water: Batch test under anaerobic and aerobic conditions and performance of three pilot aerobic moving bed biofilm reactors (MBBRs) at different filling fractions [J]. Journal of Environmental Management, 2018, 217: 356-362.
- [6] Krasian T, Punyodom W, Worajittiphon P. A hybrid of 2D materials (MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub>) as an effective performance enhancer for poly(lactic acid) fibrous mats in oil adsorption and oil/water separation [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 369: 563-575.
- [7] Babiker D M D, Zhu L, Yagoub H, et al. Hydrogen-bonded methylcellulose/poly (acrylic acid) complex membrane for oil-water separation [J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 367: 49-57.
- [8] Wang J T, Wang H F. Ultra-hydrophobic and mesoporous silica aerogel membranes for efficient separation of surfactant-stabilized water-in-oil emulsion separation [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 212: 597-604.
- [9] 韩怀远, 张蕾, 冯春磊, 等. 纳米硅乳液改性聚丙烯/二氧化钛超疏水-自清洁共混疏水微孔膜的研究[J]. 膜科学与技术, 2016, 36(3): 41-47.
- [10] Yue X J, Zhang T, Yang D Y, et al. Oil removal from oily water by a low-cost and durable flexible membrane made of layered double hydroxide nanosheet on cellulose support [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 180: 307-315.
- [11] Fan T T, Miao J L, Li Z H, et al. Bio-inspired robust superhydrophobic-superoleophilic polyphenylene sulfide membrane for efficient oil/water separation under highly acidic or alkaline conditions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 373: 11-22.
- [12] Zhang Z J, Yang Y, Li C L, et al. Porous nanofibrous superhydrophobic membrane with embedded Au nanoparticles for the integration of oil/water separation and catalytic degradation [J]. Journal of Membrane Science, 2019, 582: 350-357.
- [13] 肖财明. 仿生超浸润金属筛的电化学调控及其在油水分离方面的应用[D]. 太原: 太原理工大学, 2016: 1-81.
- [14] Akarsu C, Ozay Y, Dizge N, et al. Electrocoagulation and nanofiltration integrated process application in purification of bilge water using response surface methodology [J]. Water Science and Technology, 2016, 74(3): 564-579.
- [15] Yan H Q, Lu X L, Wu C R, et al. Fabrication of a super-hydrophobic polyvinylidene fluoride hollow fiber membrane using a particle coating process [J]. Journal of Membrane Science, 2017, 533: 130-140.
- [16] Lazzari L K, Zampieri V B, Zanini M, et al. Sorption capacity of hydrophobic cellulose cryogels silanized by two different methods [J]. Cellulose, 2017, 24(8): 3421-3431.
- [17] Jadav G L, Aswal V K, Singh P S. In-situ preparation of polydimethylsiloxane membrane with long hydrophobic alkyl chain for application in separation of dissolved volatile organics from wastewater [J]. Journal of Membrane Science, 2015, 492: 95-106.
- [18] Nabil B, Morshed M N, Ahmida E, et al. Development of new multifunctional filter based nonwovens for organics pollutants reduction and detoxification: High catalytic and antibacterial activities [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 356(15): 702-716.
- [19] 刘云鸿, 李光吉, 陈超, 等. 超疏水 PET 织物的制备及其抗菌性能 [J]. 化工学报, 2014, 65(4): 1517-1525.
- [20] Li Y M, Li Q, Zhang C Q, et al. Intelligent self-healing superhydrophobic modification of cotton fabrics via surface-initiated ARGET ATRP of styrene [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 323: 134-142.
- [21] 刘邵宏, 童伟. 小型船用油水分离器的创新设计与实现 [J]. 机床与液压, 2014, 42(5): 116-118.

(责任编辑:刘国金)