

超亲水-超疏油硅藻土多孔陶瓷制备及其连续油水乳液分离性能

韩磊, 李孝建, 李发亮, 张海军

(武汉科技大学, 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081)

摘 要: 以发泡-注凝工艺所制备的硅藻土多孔陶瓷为基体, 借助溶剂热法原位生成的 SiO_2 微球提高硅藻土多孔陶瓷的表面粗糙度, 以 Capstone FS-50 (CS-50) 为改性剂改变多孔陶瓷的润湿状态, 制备可用于油水乳液连续分离的 SiO_2 微球和 CS-50 共改性的超亲水-超疏油硅藻土多孔陶瓷(SSMDPC), 研究了 TEOS 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 加入量及 CS-50 溶液的浓度对所制备改性试样微观形貌、润湿性及油水分离性能的影响。研究表明: SSMDPC 在空气中和水下的油接触角最高分别可达 153° 和 158° ; 其最佳制备工艺条件如下: TEOS 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 加入量及 CS-50 溶液的掺杂量分别为 5% (体积分数) 和 2% 及 5%。SSMDPC 对食用油/水混合液体及食用油/水乳液(5:95, 质量比)的连续分离通量和分离效率分别为 $162.3 \text{ kg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 98.3%、 $93.7 \text{ kg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 91.3%; SSMDPC 在 pH=1、pH=14、1 mol/L NaCl、 -196°C 及 200°C 的条件下, 仍能保持稳定的亲水疏油性, 说明其在油水乳液分离方面具有广阔的应用前景。

关键词: 油水乳液; 超亲水-超疏油; 硅藻土多孔陶瓷; 表面改性

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)09-2388-09

网络出版时间: 2022-08-12



Preparation of Superhydrophilic-Superoleophobic Diatomite Porous Ceramics and Its Oil-Water Emulsion Continuous Separation Performance

HAN Lei, LI Xiaojian, LI Faliang, ZHANG Haijun

(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: Diatomite porous ceramics prepared by a foam-gelcasting route were used as a matrix, and SiO_2 microspheres *in-situ* formed by a solvothermal method were used to modify the surface roughness of diatomite porous ceramics. Capstone FS-50 (CS-50) was used as a modifier to prepare SiO_2 microspheres and CS-50 co-modified superhydrophilic-superoleophobic diatomite porous ceramics (SSMDPC) for the use of continuous separation of oil/water emulsions. The effects of TEOS/ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ addition and CS-50 concentration on the microstructure and wettability of the obtained samples as well as the oil/water separation continuous performance and extreme environmental stability were investigated. The results show that the maximum oil contact angles in air and water of the prepared SSMDPC are 153° and 158° respectively at TEOS/ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ addition of 5%/2% and CS-50 addition of 5% respectively. The continuous separation flux and separation efficiency of SSMDPC for edible oil/water mixture and edible oil-in-water emulsion with a surfactant (5/95, mass ratio) are $162.3 \text{ kg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ and 98.3%, $93.7 \text{ kg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ and 91.3%, respectively. Moreover, SSMDPC can still maintain stable hydrophilic and hydrophobic properties under corrosion conditions (*i.e.*, pH value of 1, pH value of 14 and 1 M NaCl), even at -196°C and 200°C , which has broad application prospects in oil-in-water emulsion.

Keywords: oil-water emulsion; superhydrophilic-superoleophobic; diatomite porous ceramics; surface modification

含油污水的大量排放给人类健康和环境带来了极大的危害^[1-4], 含油污水按照其油类的物理状态可

分为游离油、分散油、乳化油和溶解油^[5], 其中, 乳化油的分离尤为困难^[6-10]。

收稿日期: 2022-03-08。 修订日期: 2022-03-22。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51872210、52072274 和 52102366); 湖北省教育厅高等学校优秀中青年科技创新团队计划(T201602)和中国博士后科学基金(2021M702535)。

第一作者: 韩磊(1987—), 男, 博士。

通信作者: 张海军(1970—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-03-08. Revised date: 2022-03-22.

First author: HAN Lei (1987—), male, Ph.D..

E-mail: hlad0422@163.com

Correspondent author: ZHANG Haijun (1970—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zhanghaijun@wust.edu.cn

近年来,利用材料表面浸润性相反的原理而发展的油水分离新技术,成为引领当今油水分离领域的发展方向之一。现阶段超浸润性油水分离材料主要可分为超疏水-超亲油^[11]、超亲水-水下超疏油^[12]和超亲水-空气中超疏油^[12]等类型。在实际的油水分分离应用中:1)超疏水-超亲油材料易被油污堵塞孔隙,从而破坏其表面性质、降低其油水分离的速率和效果^[13];2)超亲水-水下超疏油材料在空气中亲水-亲油、在水下疏油,但其在油水分离前需润湿材料^[14-15];3)超亲水-空气中超疏油材料具有使用方便、重复使用性强和使用限制少等优势,在油水分离领域具有广阔的应用前景。

三维块体多孔材料因具有多孔、低密度及便于重复利用等优势,成为油水乳液分离材料的研究热点。目前研究较多的碳纤维气凝胶、石墨烯气凝胶及聚氨酯海绵等三维多孔油水乳液分离材料存在着以下问题^[16-17]:1)分离材料的化学稳定性和耐磨耐久性普遍较差;2)力学性能普遍偏低,不利于材料的大规模应用;3)改性聚氨酯海绵、纤维及石墨烯等分离材料普遍存在着制备工艺复杂、流程长及生产成本较高等缺点。

多孔陶瓷具有强度高、耐磨性好、密度低、孔隙率高、耐高温、耐腐蚀、化学稳定性好及可再生等优点被广泛应用于冶金、化工、电子及医学等领域^[18]。硅藻土具有高孔隙率、高比表面积及强吸附性的优点,同时价格低廉、环保无害及来源广泛,而我国是世界第2大硅藻土生产国,储量高达 3.5×10^{11} kg。

研究表明:材料表面的润湿性可通过改变其表面结构及化学组成来调控^[19]。由Wenzel和Cassie方程可知^[20],材料表面粗糙度越大,其润湿性能越好。因此,提高疏油材料表面粗糙度是改善其疏油性能的主要方法之一。Qing等^[21]以PVA纳米纤维膜为基底材料,采用StÖber法在纳米膜表面原位合成了SiO₂纳米颗粒,并以此对纳米纤维膜进行改性,最终成功制得了超亲水-水下超疏油的纳米纤维膜。结果表明:改性前PVA纤维膜的水下油接触角为120.6°,而改性后PVA纤维膜的水下油接触角高达161.8°,其原因可归结为SiO₂纳米颗粒的形成显著改善了纤维膜的表面粗糙度,进而提高了其疏油性能。

基于此,以发泡-注凝工艺所制备的硅藻土多孔陶瓷(DPC)为基体、正硅酸乙酯(TEOS)为硅源,借助溶剂热法原位生成的SiO₂微球提高多孔陶瓷的

表面粗糙度,通过Capstone FS-50(CS-50)改变多孔陶瓷的表面润湿状态,制备了可用于油水乳液连续分离的SiO₂微球和CS-50共改性的超亲水-空气中超疏油硅藻土多孔陶瓷(SSMDPC),研究了SSMDPC的微观形貌、润湿性及油水分离性能。

1 实验

1.1 样品制备

原料为工业级硅藻土粉体(纯度为92.9%,粒径<0.045 mm)、Isobam-104(工业级,分子量约为 $65\ 000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)、黄原胶[(C₃₅H₄₉O₂₉)_n, GXT, 中黏度]、十二烷基硫酸钠(C₁₂H₂₅O₄SNa, SDS, 40%)、氢氧化钠(NaOH, 分析纯)、无水乙醇(C₂H₅OH, 分析纯)、正硅酸乙酯(C₈H₂₀O₄Si, 分析纯)、氨水(NH₃·H₂O, 分析纯)、聚丙烯酸钠[(C₃H₃NaO₂)_n, 分析纯]及Capstone FS-50(CS-50, 分析纯)等。

首先,称取40 g硅藻土粉体,加入到60 g去离子水中并均匀混合,然后加入0.24 g GXT、0.2 g Isobam-104及0.1 g SDS,并通过机械搅拌制得泡沫陶瓷浆料,再经注模(160 mm×30 mm×30 mm)、室温干燥(24 h)、脱模及100 °C保温24 h干燥制得干坯,随后将坯体置于马弗炉中以4 °C/min的升温速率加热至1 100 °C并保温2 h,再冷却至室温制得硅藻土多孔陶瓷(DPC)。

1.2 SiO₂微球表面修饰硅藻土多孔陶瓷

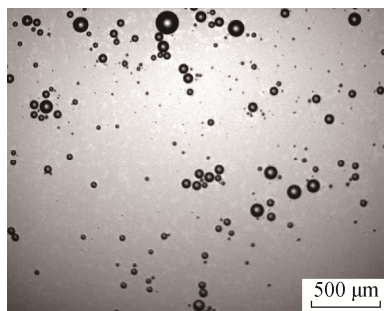
先将乙醇和去离子水的混合液(醇和水的体积比为3:1)置于聚四氟乙烯内衬中,然后加入1%(质量分数)的聚丙烯酸钠(相对于水的质量)及一定量的TEOS和NH₃·H₂O(相对于乙醇的体积),随后将DPC置于内衬中,经120 °C反应2 h后制得SiO₂微球修饰的硅藻土多孔陶瓷(SMDPC)。

1.3 CS-50改性制备超亲水-超疏油硅藻土多孔陶瓷

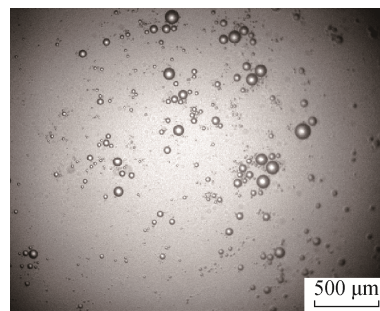
以CS-50为改性剂、乙醇为溶剂,配制浓度为0~7%(体积分数)的改性溶液;然后,将所制备的SMDPC浸没到改性溶液中,经100 Pa保温4 h真空浸渍及80 °C保温6 h烘箱干燥,最终制得超亲水-超疏油硅藻土多孔陶瓷(SSMDPC)。

1.4 油水乳液的配制

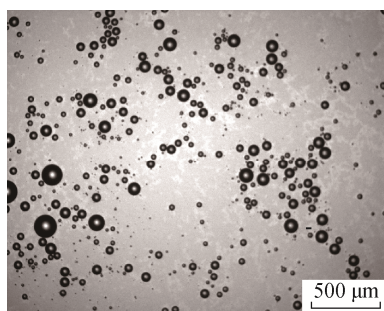
将水和食用油按一定体积比(98:2、95:5、90:10及85:15)混合,以表面活性剂SDS(1%,相对于油的质量)为乳化剂,经1 h超声(300 W)及6 h磁力搅拌(300 r/min),制得不同油浓度的油/水乳液。此外,还采用光学显微镜对不同油浓度的油水乳液中油滴的尺寸进行了表征,其结果如图1所示。



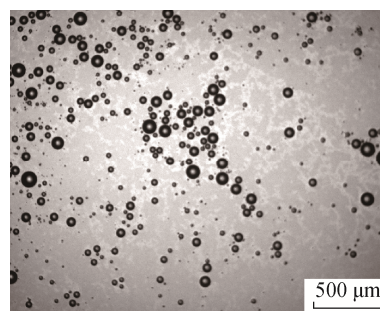
(a) Optical micrographs of edible oil–water emulsion with concentrations of $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$



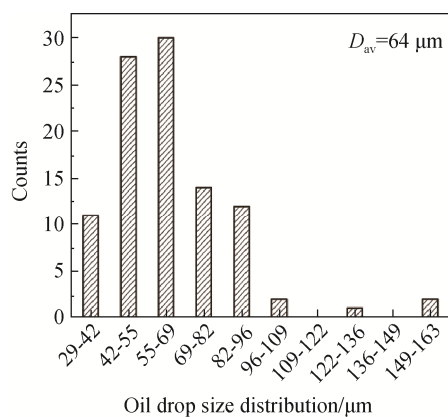
(b) Optical micrographs of edible oil–water emulsion with concentrations of $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$



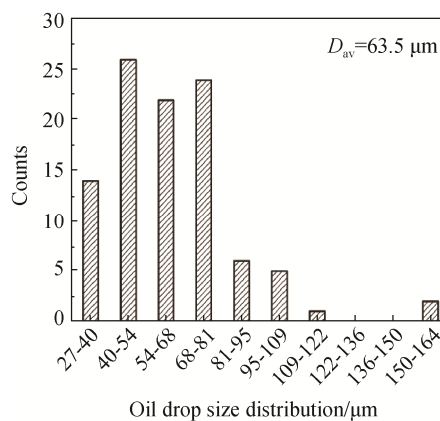
(c) Optical micrographs of edible oil–water emulsion with concentrations of $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$



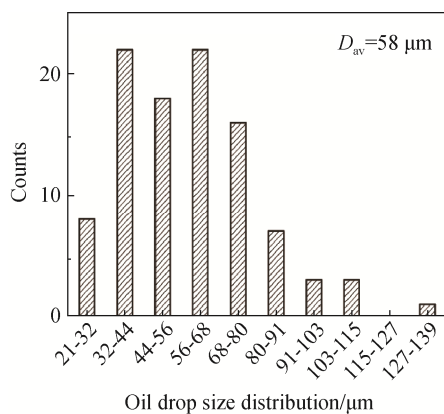
(d) Optical micrographs of edible oil–water emulsion with concentrations of $150 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$



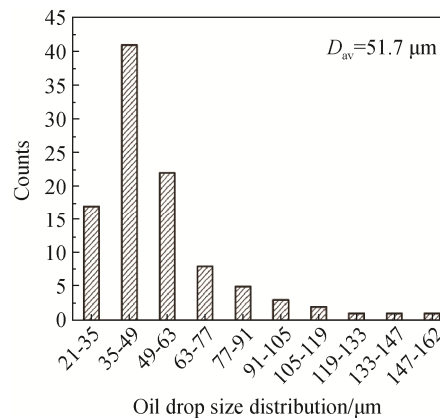
(e) Oil droplet size distribution of Fig. 1(a)



(f) Oil droplet size distribution of Fig. 1(b)



(g) Oil droplet size distribution of Fig. 1(c)



(h) Oil droplet size distribution of Fig. 1(d)

图1 不同浓度食用油–水乳液的光学照片及油滴尺寸分布

Fig. 1 Optical micrographs and oil droplet distribution of edible oil–water emulsion with different concentrations

类似地,在不加入SDS的条件下,分别制备了体积比为5:95的煤油-水、白油-水、食用油-水及真空泵油-水混合液体。

1.5 油水乳液的连续分离

将所制备的SSMDPC一侧打孔,塞入胶皮管、密封后与真空泵相连。采用自制的连续分离装置对油水乳液进行分离,通过紫外线对分离前后液体中的油浓度进行表征。通过计算单位时间通过有效截面积的液体质量及分离前后液体中油的浓度计算其分离通量和分离效率。

同样,采用自制油水分离装置对油水乳液进行循环稳定性测试,每5 min取样1次,利用上述公式对其油水分离性能进行表征。由于所制备试样自身的亲水-疏油特性,使其具有自清洁性,故每次使用完之后,仅需用去离子水超声清洗10 min,然后将其放置在100 °C的烘箱中干燥2 h后即可再次使用。

1.6 样品表征

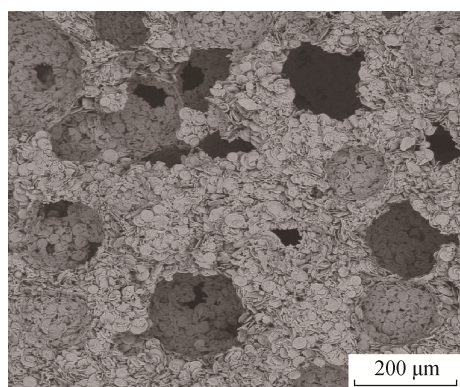
用X-Pert Pro型X射线衍射仪分析产物物相组成,测试条件为:Cu靶,管电压40 kV,管电流30 mA。用

Nova 400 Nano型SEM分析产物显微结构,测试电压15 kV。用SGW型万能压力实验机分析力学性能,试样尺寸为20 mm×20 mm×20 mm。用Archimedes排水法测定试样的体积密度和气孔率。用OCA15EC型接触角测试仪表征试样的表面的润湿性。用Netzsch STA 449C型热重分析仪在氩气气氛下研究改性试样的热质量损失过程,升温速率为5 °C/min。用VG Multilab 2000型X射线光电子能谱(XPS)研究试样的表面组成。

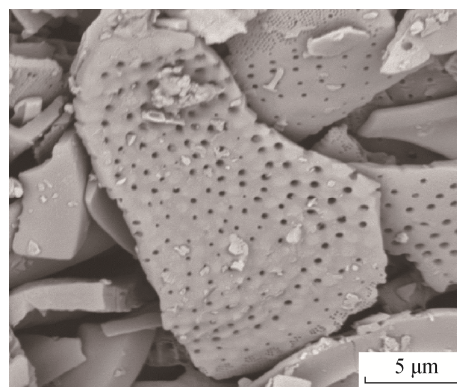
2 结果与讨论

2.1 DPC的物理性能及显微结构

经1 100 °C保温2 h烧结所制备DPC的孔隙率、密度及耐压强度分别为83.2%、0.39 g·cm⁻³及1.5 MPa,其SEM照片见图2。由图2可见,试样中同时存在着球形大气孔和窗口小气孔,这些球形大气孔和窗口小气孔相互连接在一起,形成相互连通的多级孔结构,可为油水分离提供良好的通道。此外,从其局部放大图可知,圆盘状硅藻土颗粒的表面比较光滑。此时,DPC试样同时表现出亲水和亲油性。



(a) SEM photograph at 1 100 °C



(b) A magnified photograph of square in Fig. 2(a)

图2 1 100 °C时所制备DPC的SEM照片

Fig. 2 SEM images of DPC prepared at 1 100 °C

2.2 溶剂热对SSMDPC微观形貌及润湿性的影响

图3为TEOS和NH₃·H₂O用量对SSMDPC显微结构的影响。由图3可知:随着TEOS(图3a~图3d)和NH₃·H₂O(图3e~图3h)用量的增加,试样表面SiO₂微球的生成量逐渐增多,圆盘状颗粒的表面粗糙度明显增大。CS-50改性后试样[CS-50 5%(体积分数)]的表面润湿性能研究表明:TEOS和NH₃·H₂O最佳用量分别为5%和2%;此时,所得SSMDPC试样的水接触角约为0°,其油接触角高达153°。

2.3 CS-50浓度对SSMDPC润湿性能的影响

图4为CS-50浓度对SSMDPC表面润湿性能的影响。由图4可见,当CS-50浓度为0时,SSMDPC

既亲水又亲油,表明单一的SiO₂微球改性不能赋予其选择润湿性;随着CS-50浓度的增加,SSMDPC表现出选择润湿性,且其油接触角呈现出先增大后不变的趋势,当CS-50浓度为5 g·L⁻¹时,SSMDPC的油接触角达最大,约为153°。此外,SSMDPC的水接触角始终趋近于0°。因此,改性剂CS-50的最佳浓度为5 g·L⁻¹。还对SSMDPC的孔隙率、密度及耐压强度进行了表征,其依次分别为82.9%、0.40 g·cm⁻³及1.5 MPa,表明改性后的试样依然具有适宜的孔隙率和强度。与传统的三维油水分离海绵和气凝胶等材料相比^[16-17],其强度分别为海绵和气凝胶分离材料的50-80倍和100-125倍。

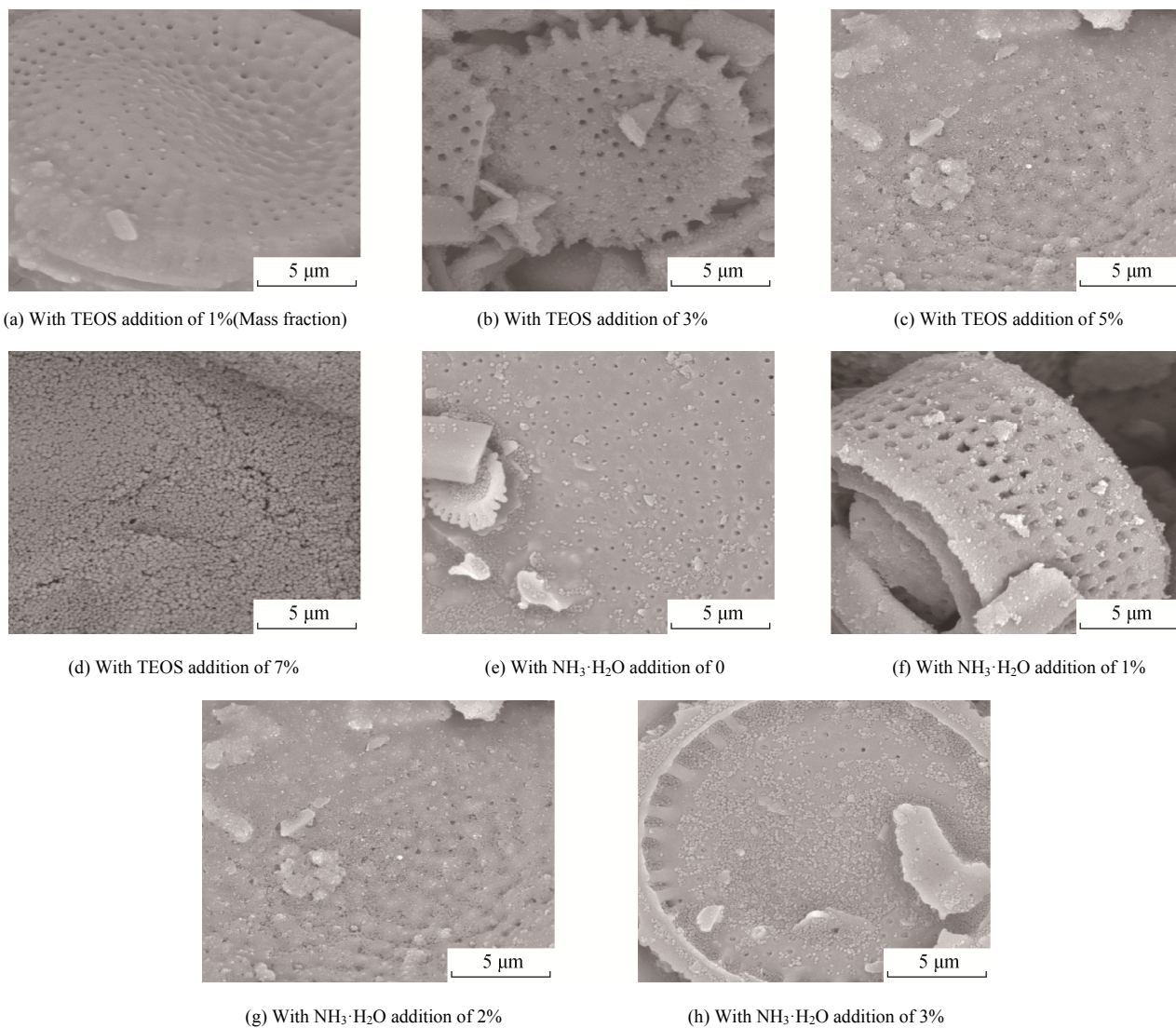
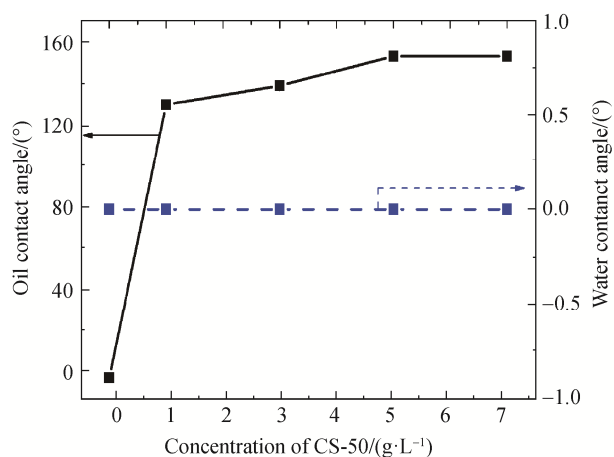
图3 TEOS和 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 用量对SMDPC显微结构的影响Fig. 3 Effect of TEOS and $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ addition on the microstructures of SMDPC

图4 CS-50浓度对SSMDPC表面润湿性能的影响

Fig. 4 Effect of concentration of CS-50 on surface wettability of SSMDPC

采用XPS对CS-50改性前后的试样进行表征, 结果表明: 与改性前的试样相比, 在改性后试样的XPS谱中

能够检测到F元素(见图5), 表明改性剂CS-50成功地修饰在SSMDPC表面, 并赋予其超亲水-超疏油特性。

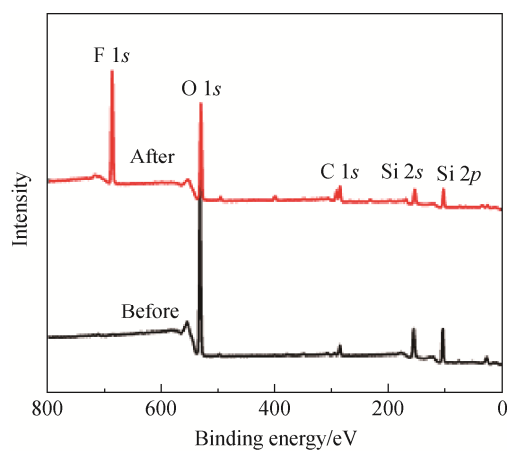


图5 CS-50改性前后SMDPC的XPS全谱

Fig. 5 Overall XPS spectra of SMDPC before and after CS-50 modification

2.4 SSMDPC的连续油水乳液分离性能

2.4.1 SSMDPC 对表面活性剂稳定的油水乳液的连续分离性能 图6为SSMDPC的油水乳液分离性能。由图6a可见,其水下的油接触角可达 158° ,展现出优异的水下超疏油性,这将有利于对油水乳液的高效分离。而后研究了所制备SSMDPC对食用油/水乳液的连续分离性能。由图6b可知,分离前油水乳液呈乳白色,透光性较差,从其光学显微照片中可观察到大量的油滴;经SSMDPC分离后的液体明显变得澄清透

明,基本观察不到油滴的存在,这表明SSMDPC对油水乳液具有良好的分离性能。还研究了所制备SSMDPC对不同浓度(20、50、100 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 及150 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)食用油/水乳液的分离效率及分离通量,其结果依次分别为92.2%、91.3%、90.6%、90.6%及99.8、93.7、89.8、84.5 $\text{kg}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ (图6c)。将所制备SSMDPC的油水乳液分离性能与文献[22–27]对比表明,本研究不仅实现了多孔陶瓷的连续油水乳液分离,而且其具有相对较高的分离通量及相近的分离效率(表1)。此外,还对以油浓度为50 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

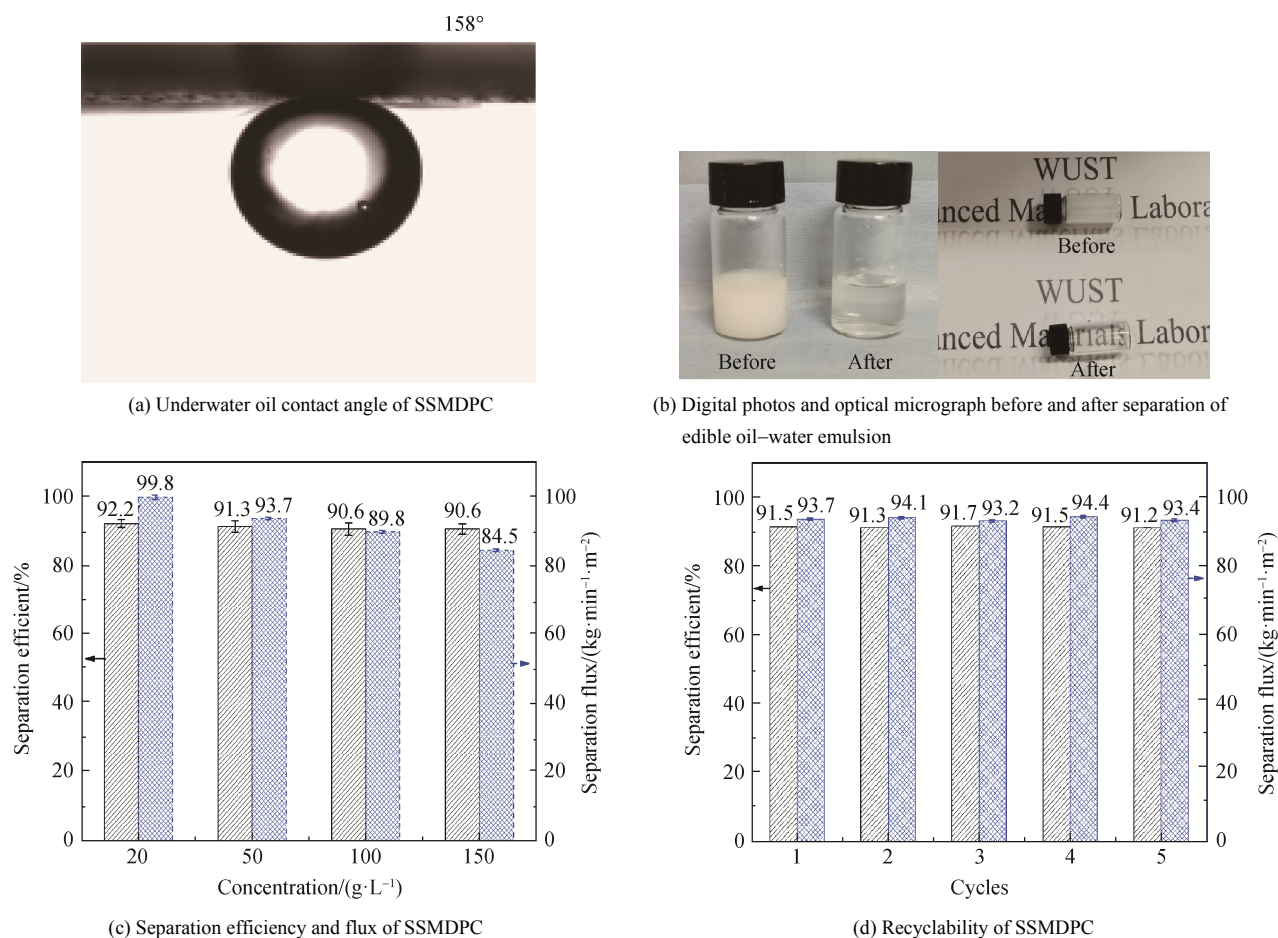


图6 SSMDPC的油水乳液分离性能

Fig. 6 Emulsion separation performance of SSMDPC

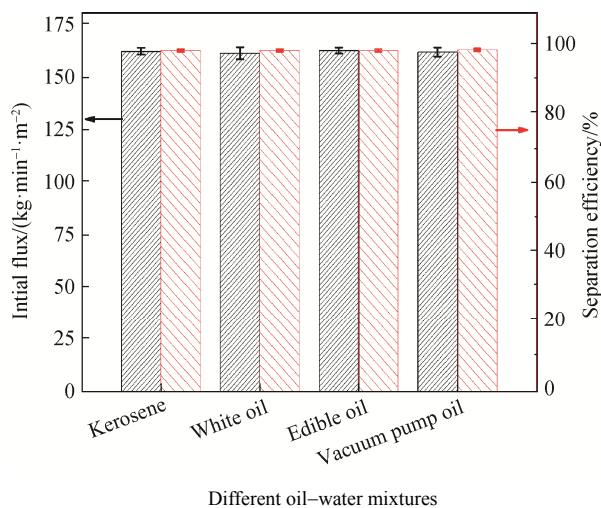
表1 不同分离材料的油水乳液分离性能对比

Table 1 Comparison of oil-water emulsion separation property of various separation materials

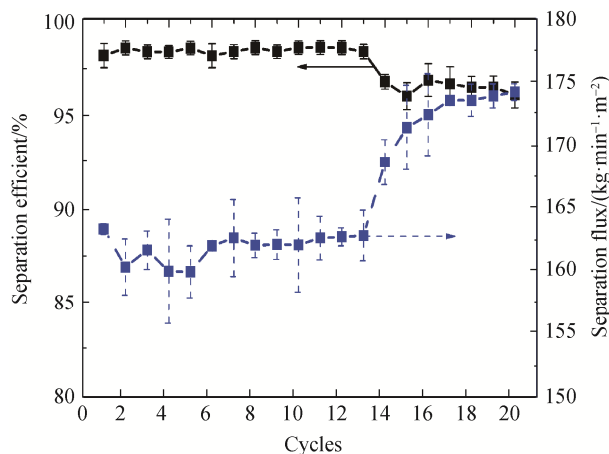
Material	Oil	Water contact/(°)	Oil contact underwater/(°)	Separation efficiency/%	Separation flux/($\text{kg}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)	Reference
WO_3/TiO_2 decorated commercial stainless steel meshe	Trichloromethane		153.8	>98.5	3.3	[22]
Nanofibrous membrane	<i>n</i> -hexane		162	>99.9	85.9	[23]
Cellulose nanocrystal/palygorskite nanorod membranes	Soybean oil		164.7	98.5	2.3	[24]
Cellulose sponge	Toluene		150	99.9	5.0	[25]
Filter paper	Hexadecane	158.6		96.8		[26]
Multi-walled carbon nanotubes/titanium oxide-PVDF nanofiber membrane	Edible oil		140	97.3	13.5	[27]
SSMDPC	Edible oil		158	92.2	99.8	This work

的食用油/水乳液循环稳定性进行了表征(图 6d)。研究表明,经 5 次循环后,其分离效率及分离通量均不发生明显变化,这表明所制备的 SSMDPC 具有良好的循环稳定性。

2.4.2 SSMDPC 对油水混合液体的连续分离性能 图 7 为 SSMDPC 对油水混合液(分散油)的连续分离性能及其循环稳定性。由图 7 可见,SSMDPC 对煤油/水、白油/水、食用油/水及真空泵油/水混合液的分离通量分别为 162.0 、 161.0 、 162.3 $\text{kg}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ 及 161.6 $\text{kg}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$,同时,其相应地分离效率分别为 98.3%、98.3%、98.3%及 98.5%;即使经过 13 次循环后,其分离通量和分离效率依然可达 162 $\text{kg}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 98.3%。即使循环次数增加到 20 次时,其分离效率仍高达 96.0%,表明 SSMDPC 具有良好的循环稳定性。



(a) Initial separation flux and efficiency of SSMDPC on different oil-water mixtures



(b) Circulating separation flux and separation efficiency of edible oil and water mixture

图 7 SSMDPC 的油水分离性能及循环稳定性

Fig. 7 Oil-water separation performance and cycle stability of the prepared SSMDPC

2.5 极端环境下SSMDPC的稳定性

图 8 SSMDPC 在不同环境下的油接触角。由图 8 可见,腐蚀前 SSMDPC 的油接触角为 153° ;经 1 M NaCl、pH=1 酸及 pH=14 碱溶液腐蚀 12 h 后,其油接触角分别为 153° 、 152° 及 153° 。腐蚀前后的油接触角无明显变化,表明其具有优异的耐化学腐蚀性。SSMDPC 试样经 -196 、 100 、 150 、 200 $^\circ\text{C}$ 及 250 $^\circ\text{C}$ 处理 4 h,其油接触角分别为 153° 、 152° 、 151° 、 148° 及 142° ,高温下试样的油接触角略有降低的原因是改性剂 CS-50 在热处理过程中的部分分解。TG-DSC 结果表明:CS-50 在 191.6 $^\circ\text{C}$ 到 273.1 $^\circ\text{C}$ 范围内快速分解,且在 600 $^\circ\text{C}$ 时完全分解,其质量损失达最大约为 2.52%,这说明改性剂 CS-50 的负载量约为 2.52%,也表明 SSMDPC 在不高于 200 $^\circ\text{C}$ 的温度下具有较好的热稳定性。

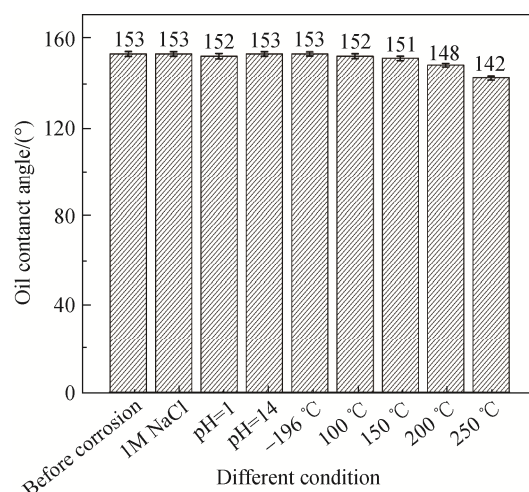


图 8 SSMDPC 在不同环境下的油接触角

Fig. 8 SSMDPC oil contact angle in different condition

基于以上结果可知,以廉价的硅藻土粉体为原料,采用发泡-注凝结合溶剂热表面修饰及改性工艺制得了 SSMDPC,且所制备的试样具有相对较高的孔隙率和适宜的力学性能,能够实现多种极端环境下油水乳液及油水混合液体的连续、高效分离;通过进一步优化,提高其油水分离性能,将有望成为新一代的高效环保油水分离材料。

2.6 超亲水-超疏油机理分析

为了进一步揭示所试样超亲水-超疏油的机理,采用 Young 方程对其进行分析。当在固-气-水界面时,材料的接触角可用式(1)加以计算:

$$\cos \theta_w = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sw}}{\gamma_{wv}} \quad (1)$$

其中: γ_{sv} 、 γ_{sw} 及 γ_{wv} 分别为气-固、水-固及水-气的表面张力; θ_w 为材料在空气中的水接触角。

当在固-气-油界面时,材料的接触角可用式(2)加以计算:

$$\cos\theta_0 = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{so}}{\gamma_{ov}} \quad (2)$$

其中: γ_{ov} 、 γ_{so} 及 γ_{sv} 分别为气-油、油-固及气-固之间的界面张力; θ_0 为空气中油接触角。

进而推导可得,材料的水下油接触角(θ_{ow})的表达式为:

$$\cos\theta_{ow} = \frac{\gamma_{ov} \cdot \cos\theta_0 - \gamma_{wv} \cdot \cos\theta_w}{\gamma_{ow}} \quad (3)$$

其中: θ_w 与 θ_0 为空气中水和油的接触角; γ_{ow} 为水-油之间的表面张力。

基于此,可对不同界面的材料润湿行为进行分析,如表 2 所示。对于超亲水-超疏油材料,由于水的表面张力比油的大,一般疏油材料的表面同样也疏水,故超亲水-超疏油的材料制备具有一定的难

度。从分子层面上进行分析^[28],水分子为极性分子,而油分子通常为非极性分子;由相似相溶原理可知,空气中材料表面的亲水-疏油性可通过在材料表面修饰极性分子来实现,由于油的表面张力低,相比在材料表面修饰一些表面能更低的含氟物质更易实现材料的表面疏油性,同时 C—F 为强极性键,可通过相似相溶及低表面能的协同作用实现含氟物质改性材料表面的亲水-疏油性。此外,若材料的表面在空气中表现为亲水性,根据相似相溶原理:水分子和材料表面的分子均为极性,当将表面呈极性的材料置于水中,极性水分子在材料表面具有更大的吸附能并表现出更强的亲和能力和润湿性;而非极性油分子与极性材料间的相互作用较弱,若将极性材料置于油水乳液中,极性水分子会在材料表面形成致密的水分子层,对油分子具有一定的阻碍作用,使得油分子与材料表面表现出弱亲和能力和相疏性。

表 2 不同界面的润湿性
Table 2 Wettability of different interface

Wettability	Air	Underwater
Hydrophilic ($\gamma_{sv} > \gamma_{sw}$)		$\gamma_{ov} \cdot \cos\theta_0 > \gamma_{wv} \cdot \cos\theta_w$, Lipophilic
Hydrophilic ($\gamma_{sv} > \gamma_{sw}$)		$\gamma_{ov} \cdot \cos\theta_0 < \gamma_{wv} \cdot \cos\theta_w$, Oleophobic
Hydrophobic ($\gamma_{sv} < \gamma_{sw}$)	$\gamma_{sv} < \gamma_{so}$, Oleophobic	$\gamma_{ov} \cdot \cos\theta_0 > \gamma_{wv} \cdot \cos\theta_w$, Lipophilic
Hydrophobic ($\gamma_{sv} < \gamma_{sw}$)	$\gamma_{sv} < \gamma_{so}$, Oleophobic	$\gamma_{ov} \cdot \cos\theta_0 < \gamma_{wv} \cdot \cos\theta_w$, Oleophobic
Hydrophobic ($\gamma_{sv} < \gamma_{sw}$)	$\gamma_{sv} > \gamma_{so}$, Lipophilic	Lipophilic

基于以上公式、模型及理论表明:试样空气中及水下均具有超亲水-超疏油性,主要可归结为改性剂 CS-50 的亲水-疏油性及 SiO₂ 微球构筑的粗糙表面协同所致。

3 结论

1) 以所制备的 DPC 为基体,以乙醇/水的混合溶液为溶剂,以 TEOS 为硅源、NH₃·H₂O 为催化剂、CS-50 为改性剂,采用溶剂热-表面改性工艺制备了可用于连续油水分离的 SSMDPC,且在空气中和水下的油接触角最高分别可达 153°和 158°,其最佳工艺条件为:TEOS 用量、NH₃·H₂O 添加量及 CS-50 浓度分别为 5%、2%及 5%。

2) 借助自制的油水分离装置可实现 SSMDPC 对油水乳液的连续、快速及高效分离。研究表明,其对食用油/水混合液体及食用油/水乳液的初始分离通量和分离效率分别为 162.3 kg·min⁻¹·m⁻² 和 98.3%、93.7 kg·min⁻¹·m⁻² 和 91.3%。

3) 所制备的 SSMDPC 具有较好的耐高温、低温、盐、强酸(pH=1)及强碱(pH=14)等极端环境的稳

定性,在油水乳液分离方面具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 李孝建,张海军,李赛赛,等.超亲水疏油材料的制备及其油水分离性能[J].化学进展,2020,32(6):851-860.
LI Xiaojian, ZHANG Haijun, LI Saisai, et al. Prog Chem (in Chinese), 2020, 32(6): 851-860.
- [2] BI Yubao, HAN Lei, ZHENG Yangfan, et al. Lotus-seedpod-bioinspired 3D superhydrophobic diatomite porous ceramics comodified by graphene and carbon nanobelts[J]. ACS App Mater Inter, 2018, 10(32): 27416-27423.
- [3] HAN Lei, WU Wenhao, HUANG Zhong, et al. Preparation and characterization of a novel fluorine-free and pH-sensitive hydrophobic porous diatomite ceramic as highly efficient sorbent for oil-water separation[J]. Sep Purif Technol, 2021, 254: 11760.
- [4] 殷俊,陈猛,蔡新安.聚醚醚复合超滤膜的制备及其油水分离性能[J].硅酸盐学报,2020,48(4):100-108.
YIN Jun, CHEN Meng, CAI Xinan. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(4): 100-108.
- [5] 李孝建,韩磊,黄仲,等.发泡-注凝成型/表面改性制备超亲水-疏油硅藻土多孔陶瓷[J].硅酸盐学报,2021,49(12):2572-2580.
LI Xiaojian, HAN Lei, HUANG Zhong, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(12): 2572-2580.
- [6] 张俊,韩磊,曾渊,等.选择性油水分离材料[J].化学进展,2019,31(1):134-143.

- ZHANG Jun, HAN Lei, ZENG Yuan, et al. Prog Chem (in Chinese), 2019, 31(1): 134–143.
- [7] HUANG Zhong, ZHANG Jun, LI Saisai, et al. Joule-heatable bird-nest-bioinspired/carbon nanotubes-modified sepiolite porous ceramics: An efficient, sturdy, and continuous strategy for oil recovery[J]. J Hazard Mater, 2021, 417: 125979.
- [8] ZHANG Chunhui, ZHANG Yuheng, XIAO Xiao, et al. Efficient separation of immiscible oil/water mixtures using a perforated lotus leaf[J]. Green Chem, 2019, 21(24): 6579.
- [9] YOU Xiaofei, LIAO Yuan, TIAN Miao, et al. Engineering highly effective nanofibrous membranes to demulsify surfactant-stabilized oil-in-water emulsions[J]. J Membrane Sci, 2020, 611: 118398.
- [10] ZHANG Jie, HUANG Dan, WU Gang, et al. Highly-efficient, Rapid and continuous separation of surfactant-stabilized Oil/Water emulsions by selective under-liquid adhering emulsified droplets[J]. J Hazard Mater, 2020, 400: 123132.
- [11] KRISHNAN S, WANG N, OBER C K, et al. Comparison of the fouling release properties of hydrophobic fluorinated hydrophilic PEGylated block copolymer surfaces: Attachment strength of the diatom navicula and the green alga ulva[J]. Biomacromolecules, 2006, 7(5): 1449–1462.
- [12] 李文涛, 雍佳乐, 杨青, 等. 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.
- LI Wentao, YONG Jiale, YANG Qing, et al. Chin J Chem Phys (in Chinese), 2018, 34(5): 18–37.
- [13] 屈孟男, 马利利, 何金梅, 等. 特异润湿型油水分离材料的研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(10): 152–161.
- QU Mengnan, MA Lili, HE Jinmei, et al. Mater Rev (in Chinese), 2017, 31(10): 152–161.
- [14] YANG Jin, ZHANG Zhaozhu, XU Xianghui, et al. Superhydrophilic-superoleophobic coatings[J]. J Mater Chem, 2012, 22(7): 2834–2837.
- [15] 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, 30(1): 73–86.
- ZENG Xinjuan, WANG Li, PI Pihui, et al. Prog Chem (in Chinese), 2018, 30(1): 73–86.
- [16] LI Yuzhen, ZHANG Guangfa, GAO Ailin, et al. A robust Graphene/poly (vinyl alcohol) Janus aerogel with hierarchical architecture for highly-efficient switchable separation of oil/water emulsions[J]. ACS Appl Mater Inter, 2019, 11(40): 36638–36648.
- [17] GUSELNIKOVA O, BARRAS A, ADDAD A, et al. Magnetic polyurethane sponge for efficient oil adsorption and separation of oil from oil-in-water emulsions[J]. Sep Purif Technol, 2020, 240: 116627.
- [18] 王军凯, 张远卓, 李赛赛, 等. Fe 催化硅藻土碳热还原反应制备 3C-SiC 及其机理[J]. 材料研究学报, 2018, 32(10): 767–774.
- WANG Junkai, ZHANG Yuanzhuo, LI Saisai, et al. Chin J Mater Res (in Chinese), 2018, 32(10): 767–774.
- [19] WEN Jiating, SUN Zhe, XIANG Jun, et al. Preparation and characteristics of waterborne polyurethane with various lengths of fluorinated side chains[J]. Appl Surf Sci, 2019, 494: 610–618.
- [20] 隋涛, 汪家道, 陈大融. Cassie 状态到 Wenzel 状态转换的能量分析[J]. 化工学报, 2011, 62(5): 1352–1357.
- SUI Tao, WANG Jiadao, CHEN Darong. Ciesc J (in Chinese), 2011, 62(5): 1352–1357.
- [21] QING Weihua, LI Xianhui, WU Yifan, et al. In situ silica growth for superhydrophilic-underwater superoleophobic Silica/PVA nanofibrous membrane for gravity-driven oil-in-water emulsion separation[J]. J Membrane Sci, 2020, 612: 118476.
- [22] WANG Bo, CHEN Chao, LIU Hongtao, et al. WO₃/TiO₂ superhydrophilic and underwater superoleophobic membrane for effective separation of oil-in-water emulsions[J]. Thin Solid Films, 2018, 665: 9–16.
- [23] GE Jianlong, ZONG Dingding, JIN Qing, et al. Biomimetic and superwetttable nanofibrous skins for highly efficient separation of oil-in-water emulsions[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(10): 1705051.
- [24] ZHAN Hui, ZUO Tao, TAO Rongjun, et al. Robust tunicate cellulose nanocrystal/palygorskite nanorod membranes for multifunctional oil/water emulsion separation[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2018, 6(8): 10833–10840.
- [25] CHEN Junjun, ZHANG Yingxin, CHEN Cheng, et al. Cellulose sponge with superhydrophilicity and high oleophobicity both in air and under water for efficient oil–water emulsion separation[J]. Macromol Mater Eng, 2017, 302(9): 1700086.
- [26] LI Yong, ZHANG Zhaozhu, WANG Mengke, et al. One-pot fabrication of nanoporous polymer decorated materials: From oil-collecting devices to high-efficiency emulsion separation[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(10): 5077–5087.
- [27] VENKATESH K, ARTHANAREESWARAN G, BOSE A C, et al. Diethylenetriaminepentaacetic acid-functionalized multi-walled carbon nanotubes/titanium oxide-PVDF nanofiber membrane for effective separation of oil/water emulsion[J]. Sep Purif Technol, 2021, 257: 117926.
- [28] LIANG Jie, QIAN Yingying, YUAN Xingzhong, et al. Span80/Tween80 stabilized bio-oil-in-diesel microemulsion: Formation and combustion[J]. Renew Energ, 2018, 126: 774–782.