



油水乳化液在复合疏水网膜上破乳与分离实验研究

于志家*, 赵小航, 于得旭, 王松, 姜营营

(大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 油水分离对于采油、炼油,以及含油废水的处理有着重要的意义.以不锈钢丝网为基底,采用喷涂-高温塑化的方法复合聚苯硫醚-聚四氟乙烯(PPS-PTFE)涂层,得到了表面形态不同的复合网膜.采用扫描电镜、接触角测量仪等设备对其表面形态与疏水性进行了表征.具有立体纤维网状结构的破乳网膜对乳化液具有良好的破乳效果,从而使乳化油转化为分散油和浮油,然后由超疏水油水分离网膜对油水混合物进行多级分离,达到油水分离的目的.实验过程对不同操作条件下的油水分离效果进行了研究,在优化的操作条件下,经五级分离,出口水中油含量可降至 25 mg/L,良好的分离效果为超疏水油水分离网膜今后的应用奠定了基础.对破乳分离机理进行了简要分析.

关键词: 油水分离;疏水网膜;破乳过程;浮油

中图分类号: TQ028.4 **文献标识码:** A **doi:** 10.7511/dllgxb201501001

0 引言

随着人们生活水平的不断提高,对石油的依赖也越来越强烈.经过多年的开采,许多油田进入了开发的中晚期,此时常采用注水等方式驱油,使原油含水率增高,如我国大庆油田目前原油含水率已达 90% 以上^[1-2],增大了分离成本.原油开采和石油炼制等过程产生的含油废水不仅对人体健康和生存环境产生严重的威胁,同时也造成了资源的严重浪费.由于油水分离的难度较大,传统的吸附、离心、凝聚、气浮^[3-6]等分离方法又存在着占地面积大、能耗较高、二次污染严重等缺陷,因此开发经济有效的新型油水分离方式就成了亟待解决的问题.

近年来,超疏水现象研究快速发展,在诸多领域都能够看到其广泛应用前景^[7].油水两相在超疏水表面的润湿性存在巨大差异,透过超疏水孔道的穿透压显著不同,这为油水分离提供了一种新方法^[8].Feng 等^[9]采用喷涂的方式制备聚四氟

乙烯(PTFE)网膜,并发现其具有疏水亲油的特性,认为这是一种新型的油水分离方式. Konishi 等^[10]使用 PTFE 微孔膜分离水/油/细菌体系,发现 PTFE 微孔膜可以仅选择性地让油透过. Pan 等^[11]在铜网上进行修饰得到超疏水网膜,并对其进行简单的分离实验,发现其对低油含量的油水混合物具有良好的分离效果.但目前,国内外的此类报道主要集中在超疏水表面的制备和表征方面,而对于将其用于油水分离领域,大多只是简单测试或提出设想,实用性分离工艺与装置鲜有报道. Qin 等^[12]在不锈钢基底上采用喷涂-高温塑化的方法制备出超疏水油水分离膜,并采用六级分离的方法对浮油进行分离,取得了显著成效. 彭洪祥^[13]又进行了制膜条件的改进,对乳化油的破乳有着明显的效果. 本文在此基础上,采用聚四氟乙烯复合网膜,结合自行设计的油水分离装置,对油水混合物进行先破乳、再分离的组合实验研究,为新型油水分离技术开发提供理论基础与实验积累.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器为视频光学接触角测量仪(OCA20,德国 Dataphysics 公司)、高倍扫描电镜(KYKY-2800B,中国科学院北京科学仪器研制中心)、喷枪(W-71,台湾维克多气动工具股份有限公司)、电热鼓风干燥箱(WG-20,天津市泰斯特仪器有限公司)、超声波清洗机、集热式恒温加热磁力搅拌器、箱式电阻炉、电子分析天平、压缩空气泵等。试剂为聚四氟乙烯(PTFE)浓缩分散液(固含量 60%)、聚苯硫醚(PPS, $\geq 99.5\%$)、聚乙烯醇(分析纯)、三氧化二铬(分析纯)、氢氧化钠、磷酸钠、二氧化钛等。

1.2 油水分离网膜的制备

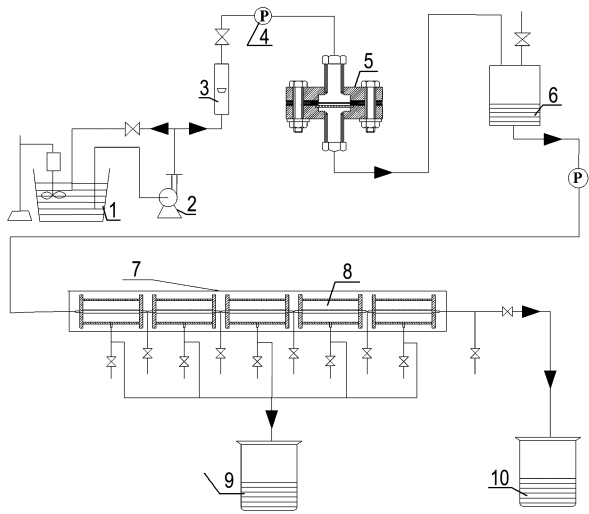
将孔径 $25\ \mu\text{m}$ 的不锈钢网膜依次进行碱洗、酸洗、磷化、钝化的预处理,将 PTFE 和 PPS 按不同比例溶于助剂中制成悬浮液备喷涂。

分离网膜是经过喷涂-高温塑化而成的具有多层复合结构的超疏水网膜:将 PPS 与 PTFE 乳液按照优化的质量配比分散于助剂中制成悬浮液,放入超声中振荡 $5\ \text{min}$,使颗粒分布更加均匀,再用孔径 $74\ \mu\text{m}$ 的滤网过滤。将滤液在 $0.3\ \text{MPa}$ 空气压力下喷涂于分离网膜底层。将喷涂好的网膜放入马弗炉中 $330\ ^\circ\text{C}$ 烧结后随炉冷却至室温。破乳网膜是在分离网膜的制备基础上,改进其制备工艺得到的具有立体纤维状的疏水网膜。

1.3 油水分离实验装置及流程

分离过程如图 1 所示。将一定比例的油水混合物倒入原料储槽中,在搅拌机的高速搅拌下使得油和水混合完全并乳化,通过旁路调节的方式调节料液在分离装置中的流量与分离压力,并保持乳化液状态稳定。料液在一定的流量与压力下通过破乳器,破乳后的混合物到达储槽后流经分散油和浮油分离器。在一定的压力下,油能够通过超疏水油水分离膜而水不能通过,透过相油收集在油储槽中,残留相油水混合液到达下一级分离单元,经过五级分离后水收集在水储槽中,使得油水混合物得到分离。

水中油含量的测量采用吸光光度法,按照石油天然气行业标准 SY/T 0530—93 进行。实验用油为 0# 柴油,先用定量的正己烷萃取已知油含量的油水混合液,再用紫外分光光度计测试其在 $254.5\ \text{nm}$ 处吸光度,绘制出水样中油含量的标准曲线,从而测量油水混合物中油的含量。



1 原料储槽;2 泵;3 转子流量计;4 压力表;5 破乳器;6 缓冲槽;7 分离器;8 油水分离膜;9 油储槽;10 水储槽

图 1 油水分离流程图

Fig. 1 Schematic diagram of oil-water separation

2 结果与讨论

在实验过程中对复合疏水网膜的表面特性进行了表征,对分离时间与分离压力对膜通量的影响进行了探讨,同时考虑了五级分散油与浮油分离装置的各级分离情况以及分离时间对分离效果的影响。

2.1 复合疏水网膜的表面特征

对所制得的分离网膜与破乳网膜进行表征,如图 2 所示。图中的(a)和(b)为超疏水油水分离网膜的 SEM 图片,其中(a)放大 $1\ 000$ 倍,(b)放大 $10\ 000$ 倍。从图中可以看出膜的表面具有微米级和纳米级的球状结构。取 $4\ \mu\text{L}$ 水滴在网膜的三处不同位置分别测量接触角,发现其均在 150° 以上。在网膜的表面分别滴加一滴油和一滴水,发现油滴在较短的时间内通过网膜而水滴则在网膜上

呈现球形,这都说明网膜具有良好的超疏水超亲油性.

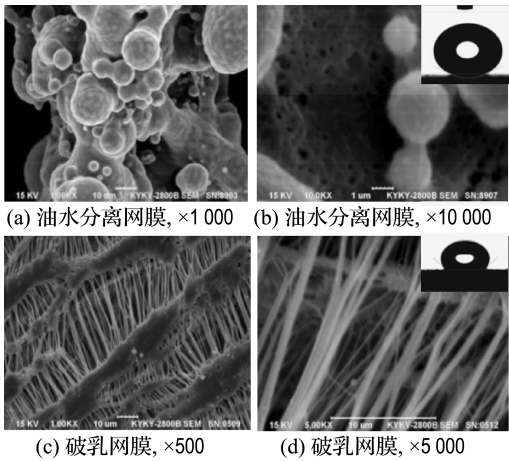


图2 超疏水油水分离网膜和破乳网膜的电镜扫描图片和接触角图片

Fig.2 The SEM and CA photos of super-hydrophobic oil-water separation mesh film and demulsification mesh film

图2的(c)和(d)为破乳网膜的SEM图片,其中(c)放大500倍,(d)放大5000倍.破乳网膜的表面呈现纤维状拉丝结构,丝与丝之间的距离小于 $2\text{ }\mu\text{m}$.用 $4\text{ }\mu\text{L}$ 水滴在网膜的三处不同位置测量其接触角,接触角大小在 130° 左右.图3为质量浓度 20 g/L 的乳化液的显微镜图片,从图中可以看出油水乳化液呈现水包油型的球形,其直径分布不均匀.对前述电镜图片进行分析可得,乳化液的粒径在 $1\sim 8\text{ }\mu\text{m}$,按统计学分析其平均粒径为 $1.7\text{ }\mu\text{m}$ 左右.由破乳网膜的电镜图片与乳化液的显微镜图片对比可见,纤维拉丝的间距与乳化液的平均粒径相近,油滴在流经破乳网膜时会产生变形、破裂与聚并,利于乳化液的破乳分离.

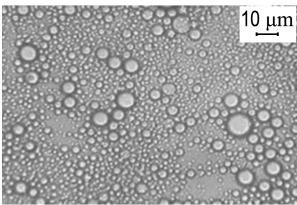


图3 乳化液的显微镜照片

Fig.3 The microscope image of emulsion

2.2 分离时间与分离压力对破乳网膜处理量的影响

透过相在分离网膜内的透过通量是膜分离过程的重要参数.实验中考察了等压差条件下膜通量随时间的变化.图4为在压力 60 kPa ,油含量 10 g/L 的条件下破乳网膜膜通量随时间的变化曲线.可见随着时间的增加破乳网膜的通量在快速减小,在 20 min 左右达到平衡,此时膜通量基本不随时间而变.破乳后的混合物中大油滴快速上浮,使得浮油储槽中上层为油下层为水,油水混合物得到初步分离.

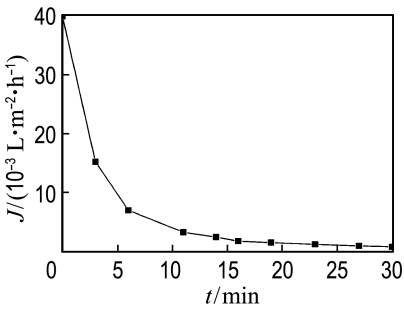


图4 破乳网膜通量随时间的变化

Fig.4 Flux curve of demulsification mesh film with time

图5显示破乳网膜在分离油含量 10 g/L 的油水混合物时,膜通量随着分离压力的增大而逐渐增大.但在实际分离过程中不是分离压力越大越好,分离压力过大会使膜通量过大,流过网膜的水会冲走还没有来得及聚并的小油滴而使膜的破乳效果下降.实验的操作压力维持在 $50\sim 230\text{ kPa}$,随着分离过程的进行,膜通量会逐渐减小,应逐步提高膜两侧的分压差使其通量维持在一个稳定的范围内.

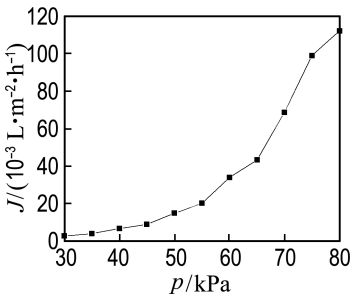


图5 操作压力对膜通量的影响

Fig.5 Effect of operating pressure on flux

2.3 五级浮油分离装置对分离效果的影响

分离效果是一种分离技术与工艺能否应用于生产实际的重要标志. 对于以处理含油废水为目标的水油分离过程, 其分离效果可由透余水相中油含量表征. 图 6 为初始油含量分别为 5、10、20 g/L 的油水混合物通过油水分离装置的分离效果对比图. 可见, 随着分离级数 n 的增加, 出口水中油含量 B 逐渐减小, 分离到第三级时油含量已降到 50 mg/L 以下, 到第五级时油含量降到 25 mg/L 以下. 其中, 初始油含量为 5 g/L 时的出口水中油含量仅为 15 mg/L.

可见随着初始油含量的增加, 每级分离后的水中油含量逐渐增大, 在混合物通过三级分离装置后水中油含量趋于一致.

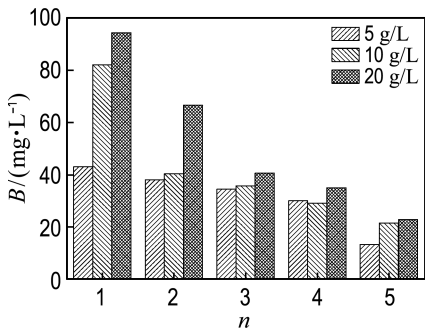


图 6 初始油含量与分离级数对分离效果的影响

Fig. 6 Influences of initial oil content and stage numbers on separation effect

3 分离机理分析

分离实验中油水的分离是由两个过程完成的, 即破乳过程和分离过程. 假设疏水网膜的表面是由规则的圆柱形孔道排列而成的, 由 Young 方程和 Wenzel 方程联合可得其表面粗糙度 R_a 为 1.68 左右. 由毛细现象知

$$\Delta p = 2\delta_{lv} \frac{\cos \theta'}{R} \quad (1)$$

将 Wenzel 方程代入可得

$$\Delta p = \frac{2}{R} \cdot R_a \cdot (\delta_{sv} - \delta_{sl}) \quad (2)$$

式中: δ_{lv} 、 δ_{sv} 、 δ_{sl} 分别为液汽、固汽、固液界面张力; R 为孔道半径; R_a 为表面粗糙度.

由电镜图片可知网膜表面孔径在 25 μm 左右, 代入式(2)可知水在聚四氟乙烯毛细孔道中的毛细压力为 -4.8 kPa, 油在聚四氟乙烯毛细孔道中的毛细压力为 1.6 kPa, 则在提供一个较小的压力下即可实现油水的分离. 由式(2)可知随着半径的减小毛细压力的差值将变大, 可操作压力范围将变广.

对破乳过程, 破乳网膜的表面由层层重叠的纤维拉丝状结构组成, 丝与丝之间的距离接近水包油型乳化液的平均粒径, 在较大的压力下水包油型乳化液的球形结构被破坏, 油水混合液进入毛细孔道内. 假设油水混合液在毛细孔道内的流动为稳态流动, 即各个参数不随时间而变; 油水混合物只沿管道的方向流动, 其径向和周向的速度分量为 0; 整个流动过程是轴对称的. 按 Navier-Stokes 方程, 用极坐标替换直角坐标可得

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dv}{dr} \right) = \frac{1}{\mu} \frac{\partial p}{\partial z} \quad (3)$$

假设整个过程压力随着管长的变化是均匀的, 即

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \frac{\Delta p}{l} \quad (4)$$

将式(4)代入式(3)可得 Hagen-Poiseuille 方程:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dv}{dr} \right) = \frac{1}{\mu} \frac{\Delta p}{l} \quad (5)$$

式中: r 为管内流体的径向坐标, l 为毛细管的长度即膜厚, v 为流体沿管道方向的流速, μ 为流体的黏度, Δp 为膜两端的压力差. 通过分析毛细现象可知膜两端的压力差分为外界压力差 Δp_a 、毛细压力差 Δp_c 和重力压力差 Δp_h . 测得破乳网膜的接触角为 133° , 膜的耐水压达 2 m, 可得破乳网膜的粗糙度为 1.29 (粗糙表面实际表面积与其投影面积的比值), 代入式(2)可得当量半径为 4.72 μm .

将上面的 Hagen-Poiseuille 常微分方程积分可得毛细管内流体的流速随着管径的分布:

$$v(r) = \frac{1}{4\mu} r^2 \frac{\Delta p}{l} - \lambda \frac{1}{2\mu} R \frac{\Delta p}{l} - \frac{1}{4\mu} R^2 \frac{\Delta p}{l} \quad (6)$$

从上式可以看出流体的流速随着毛细管半径的变化而变化, 将上式在流体流过的截面内积分

就可以知道流体在单位时间内流过截面的通量 Q 以及流体在整个截面的平均速度 $\bar{v}$ 。

将式(6)在截面内积分,即单位时间截面的流体通量

$$Q = \int_0^R v(r) 2\pi r dr = \frac{1}{8\mu} \frac{|\Delta p|}{l} \pi R^4 + \frac{1}{8\mu} \frac{|\Delta p|}{l} 4\lambda \pi R^3 = \frac{\pi}{8\mu} \frac{|\Delta p|}{l} (R^4 + 4\lambda R^3) \quad (7)$$

平均速度 $\bar{v}$ 为单位时间内单位面积的流体通量,即

$$\bar{v} = \frac{Q}{\pi R^2} = -\frac{\Delta p}{l} \frac{1}{8\mu} (R^2 + 4\lambda R) \quad (8)$$

油水分离实验中所使用的破乳网膜的整体厚度为 0.6 mm,油膜厚所产生的压力差 Δp_b 与外界压力差 Δp_a 和毛细压力差 Δp_c 相比可忽略不计。将毛细管半径 R 、破乳网膜表面粗糙度 R_a 代入式(2)中可得 $\Delta p_c = -19.6$ kPa,假定实验过程所用的压力差 $\Delta p_a = 60$ kPa,计算可知水的压差 $\Delta p_w = 40.4$ kPa。在超疏水微通道内的实验表明,水在超疏水表面上的流动发生了滑移现象,其滑移长度 λ 为 $4 \mu\text{m}$,将数据代入式(8)可知水在毛细管中的流速为 $5.53 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。用同样的方法可以算出油在破乳网膜中的毛细压力差为 6.56 kPa,实验所用的压力差为 60 kPa,计算可知油的压差 Δp_o 为 66.56 kPa。分离网膜仍属超亲油,油的流动无滑移,可得油在毛细管中的流速为 $2.7 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。水在毛细管中的流动速度较快而油的流动速度较慢且吸附在网膜的毛细管的内壁上。在流动过程中网膜内壁不断地吸附混合物主体的油,而逐渐形成大油滴。当大油滴透过破乳网膜以后在密度差的作用下迅速浮到水的上面,从而使乳化油破乳,变成分散油和浮油。

4 结 论

(1)破乳网膜为表面具有纤维拉丝结构的多孔复合网膜,其丝与丝之间的距离与乳化油平均粒径相近,实验测得破乳网膜具有良好的破乳效果。破乳网膜在定压下随操作时间的延续,透过通

量下降,20 min 后通量达到稳定。膜通量随着压力的升高而增加。

(2)超疏水油水分离网膜具有微纳米二重结构,具有良好的疏水亲油性,其表面上水的接触角在 150° 以上。在分离过程中使用较小的压力便可使油通过膜而水被截留,使得油水分离,具有低能耗、高效率等特点。

(3)油水分离装置采用先破乳再逐级分离的方法,具有较好的分离效果。对不同初始油含量混合物,经五级分离后测得残留相水中油含量均小于 25 mg/L,在较低初始油含量的操作条件下,可达 15 mg/L。

(4)对疏水亲油网膜破乳过程进行了初步的分析。破乳网膜使得乳化液在毛细管道内发生破乳聚并现象,油水因其在微孔道内滑移性的差别而形成流动速度的差异。为深入认识疏水亲油网膜破乳机制提供了借鉴。

参考文献:

- [1] Xue Z X, Wang S T, Lin L, *et al.* A novel superhydrophilic and underwater superoleophobic hydrogel-coated mesh for oil/water separation [J]. **Advanced Materials**, 2011, **23**(37):4270-4273.
- [2] 龚大利. 大庆油田高含水原油流变性的研究[J]. 油气储运, 2005, **24**(8):25-30.
GONG Da-li. Study on the rheology of high water-content crude oil in Daqing oil field [J]. **OGST**, 2005, **24**(8):25-30. (in Chinese)
- [3] Schubert M F. Advancements in liquid hydrocyclone separation systems [C] // **OTC6869, the 24th Annual OTC in Houston, Texas**. Texas: Offshore Technology Conference, 1992.
- [4] Ahmad A L, Sumathi S, Hameed B H. Coagulation of residue oil and suspended solid in palm oil mill effluent by chitosan, alum and PAC [J]. **Chemical Engineering Journal**, 2006, **118**(1-2):99-105.
- [5] Zeng D F, Wu J J, Kennedy J F. Application of achitosan flocculant to water treatment [J]. **Carbohydrate Polymers**, 2008, **71**(1):135-139.
- [6] Moosai R, Dawe R A. Gas attachment of oil

- droplets for gas flotation for oily waste water clean up [J]. **Separation and Purification Technology**, 2003, **33**(3):303-314.
- [7] 李艳峰,于志家,于跃飞,等. 铝合金基体上超疏水表面的制备[J]. 高校化学工程学报, 2008, **22**(1):6-10.
- LI Yan-feng, YU Zhi-jia, YU Yue-fei, *et al.* Fabrication of super-hydrophobic surfaces on aluminum alloy [J]. **Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities**, 2008, **22**(1): 6-10. (in Chinese)
- [8] Tao L S, Lin F, Xue F G, *et al.* Bioinspired surfaces with special wettability [J]. **Accounts of Chemical Research**, 2005, **38**(8):644-652.
- [9] Feng L, Zhang Z Y, Mai Z H. A super-hydrophobic and super-oleophilic coating mesh film for the separation of oil and water [J]. **Angewandte Chemie International Edition**, 2004, **43**(15):2012-2014.
- [10] Konishi M, Kishimoto M, Tamesui N, *et al.* The separation of oil from an oil-water-bacteria mixture using a hydrophobic tubular membrane [J]. **Biochemical Engineering Journal**, 2005, **24**(1):49-54.
- [11] Pan Q M, Wang M, Wang H B. Separating small amount of water and hydrophobic solvents by novel superhydrophobic copper meshes [J]. **Applied Surface Science**, 2008, **254**(18):6002-6006.
- [12] Qin F T, Yu Z J, Fang X H, *et al.* A novel composite coating mesh film for oil-water separation [J]. **Frontiers of Chemical Engineering in China**, 2009, **3**(1):112-118.
- [13] 彭洪祥. 新型聚四氟乙烯微孔膜的油水分离特性[D]. 大连:大连理工大学, 2011.
- PENG Hong-xiang. Oil-water separation characteristics of a new type of PTFE microporous membrane [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2011. (in Chinese)

Experimental research on demulsification and separation of emulsified oil-water mixture on composite hydrophobic mesh films

YU Zhi-jia*, ZHAO Xiao-hang, YU De-xu, WANG Song, JIANG Ying-ying

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Oil-water separation is of great significance for oil mining and refining, and for the treatment of oily wastewater. Taking stainless steel mesh as substrate, a composite mesh film with different surface morphologies is made by spraying-plasticizing method to compound polyphenylene sulfite (PPS) and polytetrafluoroethylene (PTFE) coating. The surface morphology is studied by scanning electron microscopy. Water contact angle is measured by contact angle measuring instrument. The demulsification mesh film with cubic fiber mesh structure has a good effect on changing the emulsified oil to disperse and floating oil. Then, super-hydrophobic oil-water separation mesh film is adopted to deal with the mixture to separate oil and water. The experimental results show that this kind of mesh film has good separation effect on a mixture of oil and water in different separation conditions. Under optimized operating conditions, through five-stage separation, oil content in retentate water can be reduced to 25 mg/L, which lays a foundation for the application of this kind of super-hydrophobic oil-water separation mesh film. Finally, separation and demulsification mechanisms are briefly analyzed.

Key words: oil-water separation; hydrophobic mesh film; demulsification process; floating oil