

纳米粒子包覆聚苯乙烯膜分离油水乳液

Chioma Deborah Mbakaogu, Ngozi Claribelle Nwogu, Nkemakolam Chinedu Izuwa, Stanley Toochukwu Ekwueme
尼日利亚 奥韦里 联邦理工大学石油工程系

摘要: 在过去的几十年里, 由于在许多工业活动中的适用性提高, 对膜的需求大大增加。在石油和天然气工业中, 过滤膜比其他类型的膜更受欢迎, 因为它们使用微过滤和 / 或超滤技术分离油水乳液。研究人员一直致力于开发性能更好的膜, 以提高分离效率和防污性能。纳米技术的发展使纳米颗粒可用来进一步提高膜的性能和性能, 增加了膜在乳液分离中的应用。在本工作中, 尺寸为 $0.1 \mu\text{m}$ 的聚苯乙烯膜通过涂覆氧化铝纳米颗粒来提高抗污染性能和分离效率。利用制备的复合膜体系对油水乳液进行了分离实验。结果表明, 该膜系统在 60% 行程和 80% 行程压力下的排油效率分别为 97.86% 和 97.54%, 在 80% 行程和 60% 行程压力下的渗透通量分别为 $2.433 \text{ ml/cm}^2\text{-min}$ 和 $1.944 \text{ ml/cm}^2\text{-min}$ 。结果表明, 压力的增加对膜效率的影响较小。氧化铝涂层的应用提高了膜的效率, 降低了膜的污染特性。

关键词: 氧化铝; 乳液; 纳米颗粒; 膜; 聚苯乙烯

Oil-Water Emulsion Separation Using Nanoparticle-Coated Polystyrene Membrane

Chioma Deborah Mbakaogu, Ngozi Claribelle Nwogu, Nkemakolam Chinedu Izuwa, Stanley Toochukwu Ekwueme

Department of Petroleum Engineering, Federal University of Technology, Owerri, Nigeria

Abstract: The demand for membranes have increased enormously in the last decades due to increased applicability in many industrial activities. In the oil and gas industry, filtration membranes gain popularity over other types of membranes due to their usage in separation of oil-water emulsion using microfiltration and/or ultrafiltration techniques. Researchers have geared interest in the development of better performance membranes aimed at improving the efficiency of separation and antifouling properties. Developments in nanotechnology has made available nanoparticles which are used to further enhance the properties and performance of membranes, adding credence to membrane usage in emulsion separation. In this work, Polystyrene membrane of size $0.1 \mu\text{m}$ is enhanced by coating with Aluminium oxide nanoparticle for improve fouling resistance properties and separation efficiency. Experiments were conducted in separation of oil-water emulsion using the prepared composite membrane system. Results show that the membrane system yields 97.86% and 97.54% efficiency in terms of oil rejection for a pressure application of 60% stroke and 80% stroke respectively while the permeation fluxes are $2.433 \text{ ml/cm}^2\text{-min}$ and $1.944 \text{ ml/cm}^2\text{-min}$ for 80% stroke and 60% stroke pressure applications respectively. The results reveal that increase in pressure has less effect in the membrane efficiency. The application of aluminum oxide coating increased the efficiency of the membrane and reduced its fouling characteristics.

Keywords: Aluminium oxide; Emulsion; Nanoparticles; Membranes; Polystyrene

1. 简介

在处理油水乳液时, 油水分离技术的发展是至关重要的。乳液是两种不相溶的液体的非均质混合物, 其中一种液体以液滴的形式紧密地分散在另一种液体中。膜已经被研究过, 特别是在许多工业过程中遇到, 如制药, 食品加工, 海水淡化, 废水处理, 化工等。在石油工业中, 在油气作业的钻井、加工、生产和运输阶段, 水和原油之间会发生乳化。油水乳液可以是稳定的, 也可以是不稳定的, 这取决于原油体系中存在的乳化剂。乳液可以是油为分散相时油在水中, 水为分散相时水在油中, 也可以是混合型乳液^[2,3]。

油水乳化液的分离方法存在着固有的困难, 多年来一直受到人们的广泛关注。其中一个困难是导致生态系统污染的处置问题。油水乳液的另一个缺点是乳液体系中捕油陷阱所产生的经济效益的损失。如果采用合适的破乳方法, 这些问题可以得到处理和最小化^[4,5]。研究人员发现, 与重力沉降、混凝、浮选、絮凝、臭氧化和化学方法等传统技术相比, 使用膜进行油 / 水乳液分离更有效。这些常规方法由于运行成本高、能耗高、效率低以及产生次生污染物等问题, 在油水乳状液的处理中效果不佳^[6,7]。用于油水乳状液分离的乳状液是用于微滤和超滤过程的过滤型膜。

所有的膜分离都依赖于一个穿过膜的驱动力来诱导流动或通量, 以及一个阻止某些物质交叉的分离因子。压力是最常见的驱动因素, 在这种情况下, 低压渗透流因快速扩散组分而富集, 而较慢的组分则集中在滞留流中。产物可以是渗透液或保留液^[8,9]。

根据所用材料的不同, 膜可分为 3-4 类, 包括聚合物膜、金属膜、陶瓷膜(金属氧化物、碳玻璃)和液体膜。高分子膜作为过滤材料已得到广泛应用。聚偏氟乙烯(PVDF)、聚砜(PSf)、聚醚砜(PES)等聚合物已应用于油水乳剂的分离。大多数聚合物膜由于其固有的性质是亲油的, 这意味着他们吸引油到他们的表面。聚合物膜表面的油脂滞留已被证明是膜污染的原因。为了提高高分子膜的亲水性和防污性能, 可以在膜中掺入亲水性组分或对膜表面进行表面改性。陶瓷膜因其较高的化学、热和机械稳定性而变得越来越重要, 这使得它们适合在腐蚀性和高温环境等恶劣条件下使用。但由于其孔径的限制, 使用陶瓷膜进行油水乳液分离存在严重的污染问题和低通量的风险。尽管如此, 碳化硅、氧化锆、氧化钛等陶瓷材料却能忍受恶劣的温度条件, 在溶剂介质^[11]中表现出稳定的性能。

理想的膜材料应具有高选择性、渗透通量、稳定性和抗污性。然而, 油水分离过滤膜的主要问题是膜污染, 由表面活性剂吸附或油滴堵塞孔隙导致渗透通量降低。在大多数情况下, 膜的清洁是不可避免的要求^[12,13]。膜清洗涉及额外的维护停机时间, 化学品和能源。这增加了操作成本, 并可能威胁到膜分离的好处。随着纳米技术的发展, 无机纳米颗粒已被证明可以通过改变膜孔结构或增加膜的亲水性来提高膜的渗透性和抗污性。

聚苯乙烯(PS)是一种合成芳烃聚合物, 由苯乙烯单体生产而成。在化学上, 聚苯乙烯是一种长链碳氢化合物, 其中交替的碳中心连着苯基。聚苯乙烯(PS)是应用最广泛的塑料之一, 全球工业年产量达数百万吨。聚苯乙烯通常被认为是不可生物降解的, 是海洋塑料碎片的主要组成部分, 也是白色污染的主要原因。由于其疏水和亲油的特性, PS 作为吸油剂具有很高的应用前景。在油水乳液分离的吸收应用中, 对高比表面积的 PS 材料有很高的要求。

Yang 等^[14]研究了 TiO₂ 纳米颗粒。他们将纳米颗粒包覆在聚砜超滤膜上, 并成功地应用于煤油/水乳液的分离。此外, 还观察到该膜具有增强的防污性能。

Li 等^[15]将 Al₂O₃ 纳米颗粒与 PVDF-UF 膜共混。他观察到 Al₂O₃ 纳米颗粒的加入增加了 PVDF 膜的亲水性, 但对膜的有效孔径和孔隙率没有影响。

Liu 等^[16]研究了“由超柔性超亲水核壳有机/无机纳米纤维结构衍生的高效油水分离膜”。他们使用放大制造方法制造了超亲水和水下超疏油有机/无机纳米纤维膜。合成的膜保留了 PVDF-HFP 结构的精致有机核心和 CuO 纳米片结构的无机外壳, 由于 PVDFHFP 骨架

的优点, 这提供了超柔性特性, 以及锚定在柔性 PVDF-HFP 上的 CuO 纳米片的极其粗糙的表面所贡献的超亲水性功能。这种有机芯无机壳结构, 不仅在防污、高通量、低能耗等方面提高了膜的性能, 而且通过增强膜的机械强度和耐碱性, 延长了膜的使用寿命, 扩大了膜的适用范围。所得膜表现出良好的油水分离效率, 排油率超过 99.7%, 并且对不同的油水乳剂具有良好的防污性能。

在本工作中, 将聚苯乙烯膜材料与氧化铝纳米颗粒涂层工程用于油水乳液分离。

Size	Pore Density (pores/cm ²)	Open Area (%)	Nom. Thickness (μm)	Nom. Weight (mg/cm ²)	Bubble Point (psi)	Water Flow Rate (mL/min/cm ²)	Air Flow Rate (L/min/cm ²)
0.1 μm	4 × 10 ⁶	3.1	10	0.8	30	2.5	1.5
0.2 μm	3 × 10 ⁶	9.4	10	1.3	20	10	3
0.4 μm	1 × 10 ⁶	32.6	10	1.2	12	33	7.5
0.8 μm	3 × 10 ⁵	15.1	9	1.1	7	90	18
1.0 μm	2 × 10 ⁵	15.7	11	1.3	6	130	20

Size	Pore Density (pores/cm ²)	Open Area (%)	Nom. Thickness (μm)	Nom. Weight (mg/cm ²)	Bubble Point (psi)	Water Flow Rate (mL/min/cm ²)	Air Flow Rate (L/min/cm ²)
2.0 μm	2 × 10 ⁵	6.3	10	1.3	3	300	16.5
3.0 μm	2 × 10 ⁵	14.1	9	1.1	2	440	37.5
5.0 μm	4 × 10 ⁴	7.9	10	1.3	1.2	700	30
8.0 μm	1 × 10 ⁴	5.0	7	1.0	0.7	1000	30
10.0 μm	1 × 10 ⁴	7.9	9	1.3	0.9	1150	34.5

表 1. 胶乳分离用普通聚苯乙烯膜材料^[17]的性能。

表 1 给出了几种用于过滤工艺的聚苯乙烯膜的性能。水流量和空气流量表示在施加压力时(在气泡点)可以通过膜孔的水和空气的体积。

2. 材料与方法

2.1. 材料

0.1 微米大小的聚苯乙烯(PS)膜材料与氧化铝纳米颗粒一起从市场上购买。所使用的原油样品来自尼日尔三角洲流动井。实验所用的其他材料如异己烷、密封剂、石油醚、硝酸银等均从市场购买。



图 1. 聚苯乙烯膜支撑材料。

2.2. 实验过程

实验过程包括: 1) 原油乳液混合物的制备 2) 纳米颗粒混合物的制备及膜支撑材料的包覆 3) 油水乳液实际分离。

对于原油乳液制备, 测量 50ml 原油倒入烧杯。原油中加入 500ml 去离子水。所得到的混合物被彻底搅拌, 以获得均匀的油/水乳液。然后在高速搅拌机中以 20,000rpm(高转速)混合 1 分钟。然后用光学显微复制法测量油滴的大小。

接下来是氧化铝纳米颗粒的制备和膜材料的涂层：在此过程中，将 5g 硅密封胶溶解在 10ml iso 己烷中。将 40g 氧化铝纳米颗粒放入 500ml 烧杯中。然后在硅密封胶 - 异己烷溶液中加入 40g 氧化铝纳米颗粒，室温保存 1 分钟，形成糊状浆液。然后将得到的混合物大力搅拌，浇铸在每个膜支架的顶部，静置 10 分钟使其沉降。



图 2. 铸造在复合膜上。

将涂膜后的膜样品固定在膜过滤装置上，然后在室外晾干约 1 小时。将制备好的油水乳液在环境条件下搅拌 60 分钟，使其混合均匀。要使用的膜在用于分离之前被预先润湿。将乳化液倒入过滤装置的量筒中。采用真空泵在 80% 冲程和 60% 冲程压力下进行。



图 3. 膜分离过程采用真空泵。

图 3 给出了膜系统进行分离的描述。由于真空泵施加压力，过滤装置中的乳化液混合物被加压并开始过滤。由于所使用的聚苯乙烯膜材料是亲油的，该装置允许水通过，而油保留在膜材料上。

3. 结果与讨论

聚苯乙烯膜材料 80% 行程和 60% 行程的结果见表 2。

Parameter	Raw sample	Polystyrene	
		80% stroke	60% stroke
pH	3.89	2.7	6.65
Conductivity, S/cm	33	44.95	50
Turbidity, NTU	15.7	49	57
Chemical Oxygen Demand (COD), mg/l	7800	1740	5520
Viscosity, mPa.s	18.9	22.33	20.75
Filtration time, min	-	7	12
Oil Content in filtrate, %	14	0.4	0.34
Volume of filtrate, ml	-	172	126
Volume retained, ml	-	25	20
Total volume of emulsion used, ml	200	-	-
Volume absorbed by membrane	-	3	4
Volume of oil content in filtrate	-	0.69	0.6
Separation Efficiency	-	97.34	97.86
Permeation Flux, ml/cm ² -min	-	2.443	1.944
Average Filtrate Flowrate, ml/min	-	24.57	14.67

表 2. 实验结果。

表 2 总结了聚苯乙烯分离原油乳化液的实验结果。分离过程是通过真空泵施加压力来促进的。在聚苯乙烯

膜材料上施加 60% 行程和 80% 行程的压力。由表 2 可知，80% 冲程和 60% 冲程时膜材料吸收的液体体积分别为 3ml 和 4ml。80% 冲程和 60% 冲程时滤液中油量分别为 0.69ml 和 0.6ml;80% 冲程和 60% 冲程时的排油率分别为 97.54% 和 97.86%。因此，从结果中可以明显看出，压力变化与分离效率之间没有明显的差异。80% 冲程和 60% 冲程的渗透通量分别为 2.443 ml/cm²-min 和 1.944 ml/cm²-min。80% 冲程和 60% 冲程滤液的平均流速分别为 24.57ml/min 和 14.67ml/min。

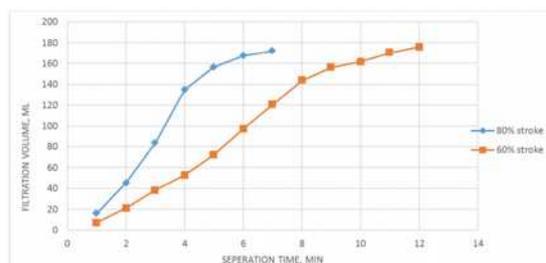


图 4. 聚苯乙烯膜材料滤液体积与分离时间曲线图。

从图 4 可以看出，80% 冲程的滤液量起初较大，但相对于 60% 冲程持续的时间较短。60% 行程由于分离时间较长，流量较小，但滤液体积回收率较高。因此，由于施加的压力较小，需要更多的时间来实现更高的过滤量。另外，从图 4 中可以看出，60% 冲程压力比 80% 冲程压力去除的水更多。这是因为在较高的压力下，即使膜表面是亲油的，油相也可能变形并获得足够的能量通过膜表面到滤液侧。

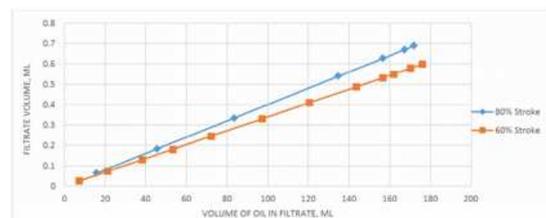


图 5. 聚苯乙烯膜材料滤液体积与滤液中油的体积曲线图。

图 5 清楚地说明了由于增加更高的压力，滤液中产生更多的油。从图中可以看出，表示 80% 行程压力的蓝线位于表示 60% 行程压力的红线上方。

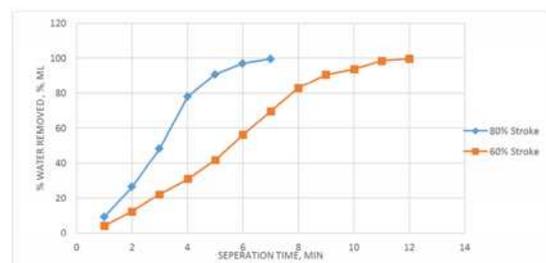


图 6. 从聚苯乙烯膜材料中去除水的百分比图。

从图 6 可以看出，在分离过程结束时，60% 行程的水去除率大于 80% 行程的水去除率。但最初由于压力较高，平均流量较高，80% 冲程每次分离的水更多，但与 60% 冲程相比，持续时间更短。

4. 结论

研究了氧化铝纳米颗粒包覆聚苯乙烯膜材料在原油乳化液分离中的应用。聚苯乙烯膜具有良好的渗透通量, 涂覆氧化铝纳米颗粒后, 其排油效率大大提高, 除了提高分离效率外, 还提高了其机械稳定性, 同时改善了其抗污染特性。复合膜的排油效率为 80% 冲程 97.86%, 60% 冲程 97.54%。该方法在文献中用于油水分离的聚合物膜范围内, 效率较高。预计填充更多的聚苯乙烯薄膜将进一步提高排油效率。

5. 建议

针对尼日尔三角洲油气活动中频繁出现的原油乳化液分离问题, 推荐采用聚苯乙烯聚合物膜进行分离。膜的制造必须是稳定的, 以承受施加的分离压力。此外, 由于聚苯乙烯膜的亲油性质, 涂上氧化铝等纳米颗粒可使膜具有额外的机械强度和抗污性。

更多的研究应该集中在添加共聚物以实现膜-共聚物-铝纳米颗粒膜结构, 从而获得更高效和持久的膜应用, 用于分离更多种类的油水乳液。此外, 聚苯乙烯膜衬垫片预计在排油方面产生更高的分离效率。

参考文献

[1] Abdel-Raouf M. E. (2012). Crude Oil Emulsions - Composition Stability and Characterization, InTech Janeza, Croatia.

[2] Matsuyama Hideto and Yoshioka Tomohisa (2019). Development of ultrathin durable membrane for efficient oil and water separation. *Journal of Material Chemistry*.

[3] Zhu Yuzhang, Wang Dong, Jiang Lei, and Jin Jian. (2014). Recent progress in developing advanced membranes foremulsified oil/water separation. *NPG Asia Materials*. Nature publishing group. Vol 6.

[4] Mohammadian, E.; Taju Ariffin, T. S.; Azdarpour, A.; Hamidi, H.; Yusof, S.; Sabet, M.; Yahya, E. (2018). Demulsification of Light Malaysian Crude Oil Emulsions Using an Electric Field Method. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 57, 13247 - 13256.

[5] Roshan, N.; Ghader, S.; Rahimpour, M. R. (2018). Application of the response surface methodo logy for modeling demulsification of crude oil emulsion using a demulsifier. *J. Dispers. Sci. Technol*, 39, 700 - 710.

[6] Yu Qianqian, Wenbo Zhang, Xinyue Zhao, Guoliang Cao, Feng Liu, Xin Di, Haiyue Yang, Yazhou Wang and Chengyu Wang (2018). A Simple, Green Method to Fabricate Composite Membranes for Effective Oil-in-Water Emulsion Separation. *Polymers*.

[7] Tiron, L. G., Pintilie, S. C., Vlad, M., Birsan, I. G., and Baltă, S. (2017). Characterization of Polysulfone Membranes Prepared with Thermally Induced Phase Separation Technique. *International Conference on Innovative Research, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 209.

[8] Saki Seda & Uzal Nigmat (2018). Preparation and characterization of PSF/PEI/CaCO₃ nanocomposite membranes for oil/water separation. *Environmental Science and Pollution Research*. Springer-Verlag GmbH Germany.

[9] Wang Guowei, Yu Bin, Chen Shiguo & Uyama Hiroshi (2017). Template-free synthesis of polystyrene monoliths for the removal of oil-in-water emulsion. *Scientific reports* 17: 6534 | doi: 10.1038/s41598-017-06572-7.

[10] Shehzad, F.; Hussein, I. A.; Kamal, M. S.; Ahmad, W.; Sultan, A. S.; Nasser, M. S. (2018). Polymeric surfactants and emerging alternatives used in the demulsification of produced water: A review. *Polym. Rev.*, 58, 63 - 101.

[11] Borisov Ilya, Ovcharova Anna, Bakhtin Danila, Bazhenov Stepan, Volkov Alexey, Ibragimov Rustem, Gallyamov Rustem, Bondarenko Galina, Mozhchil Rais, Bilydukevich Alexandr and Volkov Vladimir (2017). Development of Polysulfone Hollow Fiber Porous Supports for High Flux Composite Membranes: Air Plasma and Piranha Etching.

[12] Oh S, Ki S, Ryu S, Shin MC, Lee J, Lee C, Nam Y. (2019). Performance Analysis of Gravity-Driven Oil-Water Separation Using Membranes with Special Wettability. *ACS Publications, USA*.

[13] Saad, M. A. Kamil, Mohammed Abdurahman, N. H. Yunus, R. M and Awad, O. I. (2019). An Overview of Recent Advances in State-of-the-Art Techniques in the Demulsification of Crude Oil Emulsions. *Processes* 2019, 7, 470.

[14] Yang Y. N., Zhang, H. X., Wang, P., Zheng, Q. Z. & Li, J., (2007) *Journal of Membrane Science*. 288, 231.

[15] Li, X. Y. Hu, D. Huang, K. Yang, C. F. (2014). *J. Mater. Chem. A*, 2, 11830.

[16] Liu Zhi, Qin Detao, Zhao Jianghui, Feng Quan, Li Zhengtao, Bai Hongwei, and Sun Darren D. (2019). Efficient Oil/Water Separation Membrane Derived from Super-Flexible and Superhydrophilic Core - Shell Organic/Inorganic Nanofibrous Architectures. *Polymers (Basel)* vol. 11 (6).

[17] Sterlitech Corporation (2019). Hydrophilic Polyester (PETE) Membrane Filters. <https://www.sterlitech.com/>.