

2014 中華民國營建工程學會第十二屆營建產業 永續發展研討會

利用氟包覆二氧化矽塗層製備高效油/水分離膜

謝建德 (Chien-Te Hsieh)

元智大學化學工程與材料科學學系

韓道昀 (Tao-Yun Han)

萬能科技大學營建科技系

摘要

現今許多行業的含油廢水仍然是嚴重的課題，其中包括：原油生產、製造潤滑劑、石油化工、煉油廠、製作冷凍劑、冶金廠、洪水洗滌和金屬、食品與紡織等加工。油在水中以幾種不同形式存在，分別為游離油(油滴大小： > 150 微米)、分散油(油滴大小： $20-150$ 微米)、乳化油(油滴大小： < 20 微米)。根據環保準則，排放廢水中最大含油濃度應在 $10-15$ mg/L 之間，則此問題日益增加並導致海洋污染，加上多起船舶溢油事件，由此可見，油水分離是個世界性的議題。

本研究擬製備可重複使用的油水分離薄膜，以纖維布作基材，利用微波輻射輔助成長二氧化矽奈米粒子，再利用商用含氟樹脂進行表面改質，以達到超疏水特性。根據實驗結果，纖維布的油水分離效果關鍵在於二氧化矽的濃度，此改質碳纖維布不僅具有超疏水性，日常使用的液滴(例如水、牛奶和紅酒等等)無法沾附，也可使油水(橄欖油/蒸餾水混合溶液)分離效果高達 93.5 wt.%。基於以上所述，本研究提供了更簡潔的塗佈方法，並有效加強油水分離的實用性。

關鍵字：疏水性、含氟樹脂、油水分離、二氧化矽奈米粒子

Preparation of fluorine-coated silica coating for efficient oil/water separation membranes

Abstract

Oily wastewater is still a serious challenge in many industries including crude oil production, lubricant, petrochemical industry, oil refinery, cooling agents, metallurgical, flood washing, and metal, food, and textile processing. It is generally recognized that

oil exists in several forms in the oily wastewater as it is classified into free oil (oil droplet size $> 150 \mu\text{m}$), dispersed oil ($20 \mu\text{m} < \text{oil droplet size} < 150 \mu\text{m}$) and emulsified oil (oil droplet size $< 20 \mu\text{m}$). The maximum total oil and grease concentrations in the released waters should be within 10–15 mg/L, according to environmental guidelines. Accordingly, oil-water separation is a worldwide issue due to the increasing industrial oily wastewaters and polluted oceanic waters, as well as the frequent oil spill accidents.

In this study, a novel effective and reusable membrane for oil-water separation process is introduced based on fluorine-coated silica nanoparticles onto fabrics. An efficient microwave method is capable of growing silica nanoparticles under microwave irradiation. Commercial F-containing copolymer is adopted to chemically modify the surface of silica particles, inducing super water repellency. A typical fabric serves as substrate, which are uniformly coated with different surface loadings of resulting silica nanoparticles. Herein the silica concentration is chosen as a key factor in tuning the efficiency of oil-water separation in the modified fabrics. On the basis of experimental results, the F-coated fabrics display not only super hydrophobicity toward daily-used droplets (e.g., water, milk, red wine, and so on) but also excellent oil-water separation performance with high efficiency of $> 93.5 \text{ wt.}\%$. The coating method provides a straightforward way to enhance oil-water separation efficiency with simplicity, effectiveness, and reusability.

Keywords: Water repellency, Fluorine copolymer, Oil-water separation, Silica nanoparticles

一、前言

台灣的工業提供了台灣的重要經濟來源，自1970年來經濟迅速發展，但一體兩面的負面問題當然也不容小覷，環境汙染和生態破壞接踵而來，其中排放廢水至今仍然是嚴重的問題。許多工業(例如：原油生產、製造潤滑劑、石油化工、煉油廠、製作冷凍劑、冶金廠、洪水洗滌和金屬、食品與紡織等)在製作過程中會產生大量廢水，排放廢水和廢水排放後對環境造成的影響都是嚴重的問題，因此，如何降低廢水中的有害物質是現今必須重視的課題。

二、研究主體

2.1 介紹

油與水皆為液體，但由於油的比重約為 0.8 kg/L ，而水的比重為 1 kg/L ，因

此兩者混和後從表面看似兩者上下分離，但其實油分別以幾種不同的形式存在水中，分別為居於最上層的游離油(油滴大小： > 150 微米)、分散在中間位置的分散油(油滴大小： $20-150$ 微米)與油水接觸面所產生的乳化油(油滴大小： < 20 微米)，這個形式是因為油與水接觸所發生的乳化作用，而形成穩定的乳化油，是最難進行分離的狀態。

2.2 實驗步驟及方法

將纖維布裁成 $5*5\text{ cm}^2$ 的大小作為實驗用基材，利用微波輻射輔助成長二氧化矽奈米粒子，再分別含浸在濃度為： $0.025\text{ wt.}\%$ 、 $0.05\text{ wt.}\%$ 與 $0.075\text{ wt.}\%$ 的含氟樹脂溶液中，再分別放置 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱裡。實驗溶液則分別秤油 $10\text{ g}(W_1)$ 與水 10 g ，將油水倒入同一個容器中並利用手搖的方式進行混和，等待基材烘乾之後即可開始進行實驗。

首先準備一個透明玻璃(以便於觀察實驗過程)標本瓶，秤出玻璃瓶的空瓶重量並記錄在瓶子上，將烘乾後的 $0.025\text{ wt.}\%$ 纖維布利用橡皮筋固定在開口處，並在下方放置培養皿，以避免實驗過程中溶液流失導致計算上的失誤。接著用滴管吸取混和的油水溶液滴在不織布上，以不溢出開口大小為原則，等待溶液是否會滲入底下的樣本瓶中，再慢慢滴入新的混合溶液，直到所有溶液都進行過篩後放置五分鐘，讓油水分離徹底完成並靜止後將玻璃樣本瓶拿去秤重，將所秤得的重量扣除玻璃空瓶的重量，即為通過油水分離薄膜且滲入下方的油重(W_2)，將此數值計算出分離率(Eff)，其分離率計算如R1所示。接著，將含浸在的不同濃度的 $0.05\text{ wt.}\%$ 和 $0.075\text{ wt.}\%$ 的纖維布以相同的方法進行油水分離實驗，並分別計算出各自的分離率(Eff)，以作討論。

$$Eff\text{ (wt}\%) = \frac{W_2}{W_1} \times 100\% \quad (R1)$$

2.3 結果與討論

首先分別將水、牛奶和醬油滴在含浸在不同濃度($0.025\text{ wt.}\%$ 、 $0.05\text{ wt.}\%$ 與 $0.075\text{ wt.}\%$)的纖維布上，並測得其接觸角，用來探討含氟樹脂的濃度對於纖維布的疏水性有無直接的關連性。由實驗結果可知以含浸在含氟樹脂濃度為 0.05% 的纖維布所測得的接觸角最大。

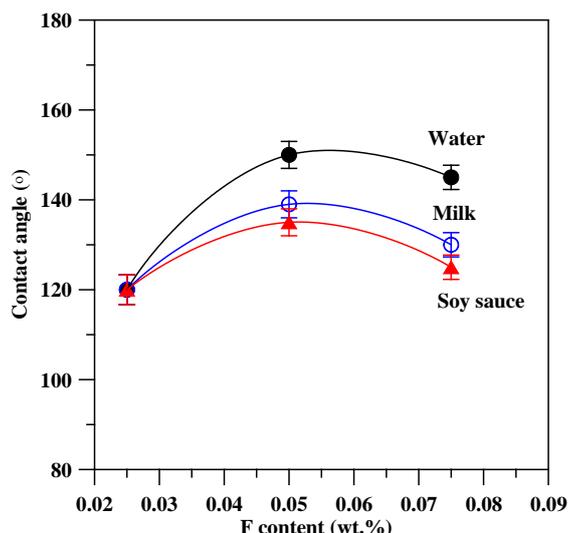


圖1、分別將水、牛奶和醬油滴在含浸不同濃度的含氟樹脂(包括：0.025 wt.%、0.05 wt.%以及0.075 wt.%)之纖維布上，並測得其接觸角。

Fig. 1. Variation of contact angle (including water, milk, and soy sauce droplets) with concentration of fluorine-containing resin on the treated fabrics.

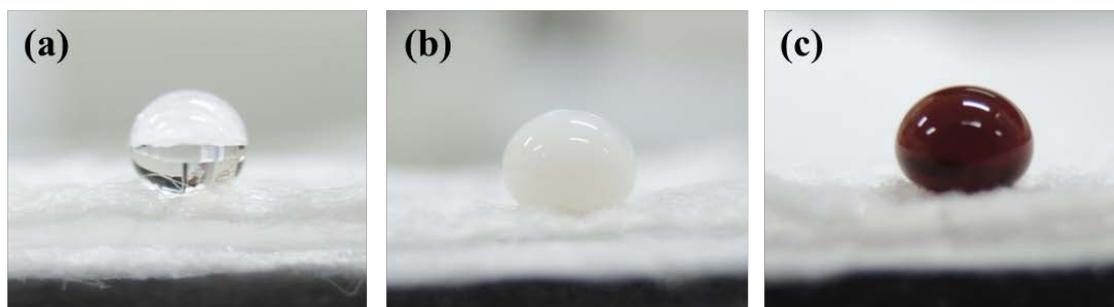


圖2、將不同溶液滴在濃度為0.05 wt.%的纖維布上：(a)水、(b)牛奶和(c)醬油。

Fig. 2. Different liquid droplets sat on the fabrics with 0.05 wt.% F content: (a) water, (b) milk, and (c) soy sauce.

在油水分離實驗進行中可清楚觀察到油可以通過含浸在含氟樹脂的纖維布並滲入下方玻璃樣本瓶中，水則停留在纖維布的上方無法通過，若上方水過多時則會溢到外部的培養皿中。在使用濃度為0.025 wt.%之基材的實驗過程中，因油浸濕纖維布的範圍較廣且速度較快，導致油容易透過基材最外緣的地方觸碰到玻璃樣本瓶外壁而流至培養皿中，使分離效果降低，其油水分離率為65.4 wt.%；則使用濃度為0.05 wt.%之基材的實驗過程中，油滲入玻璃樣本瓶中的速度較慢且範圍也相對較小，水被阻擋在纖維布的上方無法滲入瓶中，上方的水積少成多後會流入培養皿中，其分離率高達93.5 wt.%；最後，使用濃度為0.075 wt.%的基材進行實驗時，因油滲入瓶中的速度非常緩慢，纖維布上方過多的水流至底部的培養

皿時會順勢帶走少量未滲入下方的油，使分離效果稍微降低，其分離率為91.1 wt.%。由此實驗結果可知，以含浸在含氟樹脂濃度為0.05 wt.%的纖維布分離效果最佳。

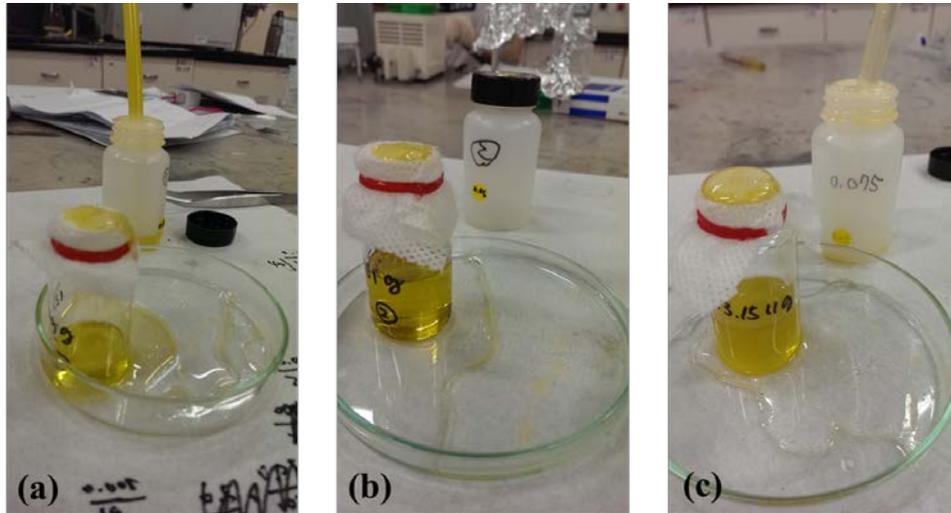


圖3、分別用含浸在不同濃度的含氟樹脂濃度之纖維布作油水分離實驗。其中(a)為濃度0.025 wt.%、(b) 0.05 wt.%和(c) 0.075 wt.%。

Fig. 3. Photographs illustrating the oil-water separation efficiency of the treated fabrics with different F contents: (a) 0.025 wt.%, (b) 0.05 wt.%, and (c) 0.075 wt.%.

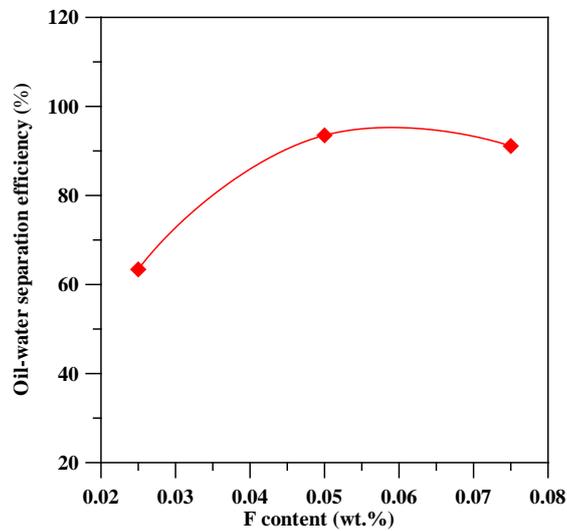


圖4、含氟樹脂的濃度對於油水分離效率的影響。

Fig. 4. Variation of oil-water separation efficiency with F content on the treated fabrics.

三、結論

根據實驗結果顯示，含氟樹脂有效使纖維布表面達到親油疏水的特性，當油

水混合溶液倒至纖維布上方時，油可通過處理過的基材滲入下方的玻璃樣本瓶中，而水則停留在纖維布表面上或滑落至外部的培養皿中，且最高可達到 93.5 wt.% 的分離效果。將日常生活使用的溶液滴在纖維布上，其液滴與纖維布的接觸角以含浸在含氟樹脂濃度為 0.05 wt.% 的基材上最佳，由此可證明接觸角大小和基材的分離效率有正相關，接觸角越大則分離效果越好。基於以上所述，本研究提供一種簡單的塗佈方法，在製作過程上可以降低成本，並有效加強油水分離的實用性，運用在工業排放油廢水之前，短時間且高效率的條件下進行油水分離，降低排放廢水的油含量。不僅如此，這種油水分離薄膜也可以運用在海上的漏油事件，可在第一時間迅速地將漏油回收，降低燃料油對海洋生態的汙染。最後，這種可以重複使用的油水分離薄膜，讓資源不再浪費，有效達到回收再利用的環保概念。

四、參考文獻

- [1] W. Chen, Y. Su, L. Zheng, L. Wang, Z. Jiang, The improved oil/water separation performance of cellulose acetate-graft-polyacrylonitrile membranes, *J. Membr. Sci.* 337 (2009) 98–105.
- [2] M. Cheryan, N. Rajagopalan, Membrane processing of oily streams. Wastewater treatment and waste reduction, *J. Membr. Sci.* 151 (1998) 13–28.
- [3] C. Su, Y. Xu, W. Zhang, Y. Liu, J. Li, Porous ceramic membrane with superhydrophobic and superoleophilic surface for reclaiming oil from oily water, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 2319–2323.
- [4] Y. Shang, Y. Si, A. Raza, L. Yang, X. Mao, B. Ding, J. Yu, An in situ polymerization approach for the synthesis of superhydrophobic and superoleophilic nanofibrous membranes for oil–water separation, *Nanoscale* 4 (2012) 7847–7854.