

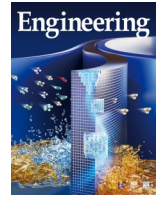


ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/eng



Research
Materials for Molecular Separations—Article

膜接触破乳——用于油包水乳液分离的超疏水 ZIF-8@rGO 膜

顾佳慧^a, 瞿周^a, 张祥宁^{a,d}, 范红玮^{a,*}, 李春喜^a, Jürgen Caro^c, 孟洪^{a,b,*}

^a State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

^b State Key Laboratory of Chemistry and Utilization of Carbon-Based Energy Resources, College of Chemistry, Xinjiang University, Urumqi 830046, China

^c Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Leibniz Universität Hannover, Hannover D-30167, Germany

^d Guangdong Engineering Technology Research Center of Advanced Insulating Coating, School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 October 2021

Revised 8 December 2021

Accepted 14 February 2022

Available online 21 February 2023

关键词

油包水乳液

破乳

油水分离

超疏水膜

摘要

水-油界面不平衡是实现油包水乳液破乳的关键。传统膜通常是依赖较高的跨膜压力破坏界面平衡而实现破乳。本文提出了可自然、快速地破坏水-油界面平衡的“接触破乳”的概念,开发了一种对有机组分具有高通量的新型破乳分离膜。具体制备过程分为两步,首先通过真空辅助抽滤法在聚四氟乙烯(PTFE)基底上组装 ZIF-8@rGO 微球(ZGS)层,再采用聚二甲基硅氧烷(PDMS)交联溶液进行固定化处理。由于 ZGS 表面为微纳米阶层结构,所制备的 ZIF-8@rGO@PDMS/PTFE(ZGPP)膜表面展现出超疏水性特性,当表面活性剂稳定的油包水乳液接触到膜表面时,微纳结构的超疏水膜表面会引起水-油界面不平衡。ZGPP 膜对油包水乳液具有良好的分离破乳性能,在 0.15 bar(15 kPa)的低跨膜压力下,分离效率可以达到 99.57%,通量可达到 $2254 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,且对于表面活性剂稳定的纳米级甲苯水乳液(平均液滴尺寸为 57 nm)的体系也可以实现破乳分离。“接触破乳”概念的提出有望为开发新一代油包水乳液分离的破乳膜提供新的思路。

© 2023 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

油水乳液主要源于工业生产、人类日常活动和油气开发过程,不仅污染环境,还会造成资源浪费。此外,燃油中含有的少量水会在发动机金属表面凝结,腐蚀机器,缩短发动机使用寿命[1–2]。因而,如何实现油水乳液的高效分离已成为亟待解决的热点问题。油水乳液中的乳化水滴直径通常小于 $20 \mu\text{m}$,且由于油水界面处的表面吸附作用[3–5],乳化水滴非常稳定。传统分离方法包括

重力分离、撇油、空气浮选、离心等,可分离水面浮油、不互溶的油水混合物等,但对表面活性剂稳定的油包水乳液的分离效果较差[6–8]。

与传统方法相比,膜技术具有低成本、低能耗、分离效率高、操作简单、膜孔尺寸可调等优点[9–11],在油水乳液分离方面具有广阔的应用前景。尽管已经有不同类型的疏水/亲油膜被广泛应用,但这些膜材料在使用过程中仍存在一定的局限性[12]:在分离过程中通常会同时吸附油相和水相,导致对乳液的分离选择性较差且效率较

* Corresponding authors.

E-mail addresses: fanhongwei@mail.buct.edu.cn (H. Fan), menghong@mail.buct.edu.cn (H. Meng).

2095-8099/© 2023 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

英文原文: *Engineering* 2023, 23(4): 73–81

引用本文: Jiahui Gu, Zhou Qu, Xiangning Zhang, Hongwei Fan, Chunxi Li, Jürgen Caro, Hong Meng. Membrane Contact Demulsification: A Superhydrophobic ZIF-8@rGO Membrane for Water-in-Oil Emulsion Separation. *Engineering*, <https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.02.017>

低，同时乳液破乳过程也比较依赖相对高的跨膜压力差（通常大于 0.5 bar，1 bar = 10^5 Pa）[13]。发展油（或水）选择性的高性能膜材料已成为油水乳液分离的迫切需求[14]。超润湿性材料对油和水的亲和性完全不同，具有可破坏水-油界面平衡的表面效应，有望实现高效的油水乳液分离[15]。近年来，超疏水/超亲油材料已被用于油包水乳液的分离[16–18]。例如，超疏水膜包括纳米纤维膜[19–20]、聚偏氟乙烯共六氟丙烯（PVDF-HFP）/聚四氟乙烯（PTFE）共混膜[21]、聚偏氟乙烯（PVDF）膜[22–23]、聚醚砜（PES）膜[24]、聚苯硫醚（PPS）膜[25]、聚砜（PSf）膜[26]及其他类型的超疏水膜[27–29]，可以基于“尺寸筛分”效应对油包水乳液进行分离[30–31]。因此，构建具有特殊结构的超疏水表面是分离油包水乳液的关键。

自然界中存在着许多超疏水表面，其中最常见的是荷叶。与单一尺度润湿行为的 Wenzel 理论不同，荷叶效应（亦被称为多尺度效应）的产生主要是基于微纳米阶层结构和低表面能的协同作用[32–33]。受荷叶效应的启发，研究人员开发了各种具有超疏水表面的功能材料[34–36]，并用于油包水乳液的分离。在前期工作[37]中，我们报道了一种由三维（3D）金属有机框架（MOF）@还原氧化石墨烯（rGO）微球组成的超疏水/超亲油杂化材料，该材料具有独特的微纳米阶层结构。皱褶的 rGO 纳米片形成了微米级的 3D 结构，确保油相的转移，从而提高有机组分的渗透性。而作为 MOF@rGO 微球的纳米级结构，疏水性的 ZIF-8 纳米晶体可有效解决 GO 纳米片的团聚堆积问题。MOF@rGO 微球表现出了优异的吸油性能，可作为超疏水膜材料的构筑基元，在膜法油水乳液分离过程中发挥重要作用。

基于上述分析，本研究发展了一种新型超疏水膜，具体制膜过程如图 1 所示。首先将一定量的 ZIF-8@rGO 微球（以下简称“ZGS”）通过真空抽滤法组装在 PTFE 基膜上，其后将组装 ZGS 后的 PTFE 基膜浸入聚二甲基硅氧烷（PDMS）交联溶液中，使 ZGS 微球紧密黏附在 PTFE 基膜表面，从而获得 ZGS@PDMS/PTFE 膜（即 ZGPP

膜）。ZGPP 膜具有超润湿特性和丰富的孔隙，展现出了高效油水分离和对不同表面活性剂稳定的油包水乳化液（SSE）的破乳潜力。

2. 结果与讨论

2.1. ZGPP 膜的表面形貌与润湿性

如图 1 所示，ZGPP 膜由 ZGS、PDMS 和 PTFE 三部分组成。尽管 ZGS 与 PDMS 之间以及 PDMS 与 PTFE 之间的相互作用主要是范德华力，但交联的 PDMS 形成的网络状结构可将微球牢牢固定在 PTFE 基膜上[38]，且由于聚合物链的相互缠绕作用，PDMS 与 PTFE 之间也具有很强的黏附力[39–40]。由图 2 (a) 可知，所制备的 ZGS 复合材料为规则球形，粒径约为 3~5 μm ，表面具有独特的微纳米阶层结构。PTFE 微滤膜的孔径为 0.22 μm [图 2 (b)]。同时制备了 ZGS 负载量为 0、0.15 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、0.5 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、1 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、2 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、4 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的 ZGPP 膜，分别命名为 ZGPP-0、ZGPP-0.15、ZGPP-0.5、ZGPP-1、ZGPP-2、ZGPP-4。浸渍 PDMS 后，ZGPP-0 膜的孔径相比 PTFE 基底明显减小[图 2 (c)]。不同 ZGS 添加量的 ZGPP 膜表面形貌差异较大。当 ZGS 的负载量较低（如 0.15~1 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ）时，ZGS 微球无法完全覆盖膜表面，留有较大的孔隙[图 2 (d)、附录 A 中的图 S1 和图 S2 (b) ~ (d)]。随着负载量的增大（2~4 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ），ZGS 微球可以相对均匀地分散在表面[图 2 (e)、(f)]，形成厚度为 20~37 μm 的完整 ZGS 层[附录 A 中的图 S2 (e)、(f)]。但由于 ZGS 微球之间的结合力较弱，即使浸渍了 PDMS，37 μm 厚的 ZGPP-4 膜层在分离过程中容易脱落。ZGS 负载量为 2 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的膜具有更好的结构稳定性[图 2 (e)]，因此对 ZGPP-2 膜进行了详细的结构表征和分析。

利用 EDXS 能谱对 ZGPP-2 膜表面元素分布进行分析。如图 2 (g) ~ (i) 所示，膜表面可以检测到 C、F、O、N、Si 和 Zn 等 6 种元素。Zn (La1_2) 元素主要源于 ZGS 的 ZIF-8 纳米晶体[图 2 (j)]，其分布也呈现明显的球形，表明 ZIF-8 纳米晶体在 ZGS 微球上分布均匀。由图 2 (k)

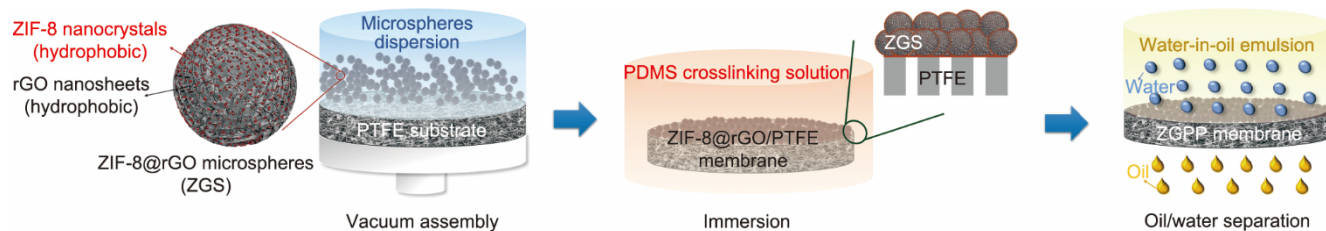


图 1. ZGPP 膜的制备及其分离油包水乳液中有机组分的示意图。PDMS：聚二甲基硅氧烷。

可知, PDMS均匀覆盖于微球及膜表面。F (Ka1_2) 元素主要存在于 PTFE 基膜, 但探测到的 F 元素极少[图 2 (l)], 说明 PTFE 基膜被 ZGS 微球完全覆盖。

进一步通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 对 ZGPP 膜的表面元素进行了分析。如图 2 (m) 所示, 401.8 eV 处的 N1s 峰表明 ZGPP 膜表面存在 ZIF-8。随着 ZGS 负载量的增大, 689.8 eV 处 PTFE 基膜的 F1s 峰强减弱。C1s 在 ZGPP 膜上出现了两个峰, 分别为 292.08 eV 处的 C-F 和 285.08 eV 处的 C-Si, 其中, C-F 峰随着 ZGS 负载量的增大逐渐消失, 这两处变化都表明 ZGS 在 PTFE 基底上分布良好并覆盖均匀。此外, 由于 XPS 探测深度低于 10 nm, ZGPP 膜的 XPS 峰谱图中 N1s 的存在也间接证实 PDMS 层的厚度较薄, 并不会完全覆盖 ZGS 微球表面的微纳米阶层结构。附录 A 中的图 S3 为傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱。PTFE 基膜的红外峰主要为 1215 cm^{-1} 和 1150 cm^{-1} 处的 C-F 伸缩振动峰。不同 ZGS 负载量的 ZGPP 膜均含有 PDMS 的特征峰, 分别为 1018 cm^{-1} 处的 Si-O 伸缩振动峰、804 cm^{-1} 处的 C-Si 伸缩振动峰和 2965 cm^{-1} 处的 C-H 伸缩振动峰, 表明 PDMS 在多层次 ZGS 堆积之后仍然可以均匀覆盖在膜表面。与 XPS 结果类似, FTIR 中的 C-F 伸缩振动峰的峰强随着 ZGS 负载量增加逐渐减弱, 也表明 PTFE 基底逐渐被 ZGS 所覆盖。

通过接触角仪对 ZGPP 膜表面的润湿性能进行了表征[图 2 (n)]。ZGS 在空气中的水接触角 (WCA) 为 158°, 具有优异的超疏水性, 这与之前的研究结果一致[37]。ZGPP 膜的 WCA 随 ZGS 负载量的增加先增大后减小, 但负载量过大时, ZGS 易发生聚集堆叠, 导致表面高度差过大, 使 ZGS 微球间的空隙分布不均, 膜表面的微纳结构优势无法充分发挥。当 ZGS 负载量增加到 4 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 表面微球有明显脱落现象, 膜表面微纳米阶层结构被破坏, WCA 随之减小。ZGPP-2 膜表面的 WCA 高达 155°, 为超疏水表面。

油接触角 (OCA) 用于分析 ZGPP 膜表面对油的润湿性, 可根据油滴滴落的瞬间值计算。随着 ZGS 负载量增加, OCA 逐渐降低, 表明 ZGPP 膜的亲油性增强。如附录 A 中的图 S4 所示, 超亲油 ZGS 的孔结构及膜与 ZGS 之间的 PDMS 的自由体积有利于有机相 (如甲苯或乙醇) 的渗透。ZGPP 膜的 ZGS 负载量越大, 油滴在 ZGPP 膜表面停留的时间就越短。接触角测量结果表明, ZGS 的微米纳阶层结构对膜表面的超疏水性具有重要影响。

2.2. ZGPP 膜对 SSEs 的分离性能

为探究 ZGPP 膜的分离性能, 分别配制了不同有机相

(如甲苯、石油醚、正庚烷) 与不同含水量的 SSEs, 并采用 DLS 测定其乳液液滴粒径分布范围, 结果如附录 A 中的图 S5 所示。将制备的超疏水 ZGPP 膜固定在真空过滤器中, 其后在膜的上方倒入 SSEs 并使其自发渗透。以平均液滴尺寸为 240 nm 的甲苯乳液 (SSE-240) 为例, 如图 3 (a) 所示, SSE-240 被成功分离, 且随着 ZGS 负载量的增加, ZGPP 膜的分离效率从 92.53% 提高到 99.61%, 同时渗透通量也略有提高, 透过液有机相纯度在 99.99% 以上。在不同 ZGPP 膜中, ZGPP-2 膜的分离效率最高, 即使增加跨膜压力 (0.15~0.5 bar), ZGPP-2 膜对 SSE-240 的分离效率仍超过 98.2% (附录 A 中的图 S6)。在较高 ZGS 负载量下, ZGPP 膜由疏水到超疏水特性的转变提高了其对 SSEs 的分离效率。

分别对比经 ZGPP-2 膜分离前后的 SSE-240 照片, 如图 3 (b) 所示, 乳液变成透明状, 表明膜具有良好的分离性能。由图 3 (b) 中的进料液 (SSE-240) 和透过液的光学显微镜图像可知, 透过液中的微小水滴几乎消失。图 3 (c) 为所测定的进料液液滴尺寸分布, 可以看出, 分离前乳化液中水滴的尺寸分布较广 (43~955 nm)。但透过液 (水含量低于 0.01 wt.%) 中[图 3 (d)], 粒径在 200~850 nm 的乳化水滴大部分消失, 仅剩粒径在 4~7 nm 之间的纳米液滴。这些液滴主要来自表面活性剂溶解而形成的胶束, 并非乳化水滴[41]。残留液中水滴的最大尺寸值变大[图 3 (e)], 表明乳化的液滴在分离过程中发生了汇聚。

ZGPP-2 膜对不同 SSEs 的分离性能如图 3 (f)、(g) 所示。当跨膜压力为 0.15 bar 时, SSE-57 的甲苯通量高达 2254 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 甲苯/水的分离效率为 99.57%。相比之下, 传统膜通常需要更高的跨膜压力来实现分离过程 (附录 A 中的表 S2), 以 PTFE/氟化乙烯丙烯 (FEP) 膜为例, 在 0.5 bar [13] 的跨膜压力下, 甲苯通量仅为 134~204 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

根据水滴尺寸大小分布, SSE-57 属于纳米乳液, 纳米级的水滴可以增加乳化水滴与膜表面的接触面积。随着接触面积的增加, 纳米乳液中的水油界面平衡受到干扰, 从而提高分离性能。乳液接触 ZGPP-2 膜后, 在进料液中呈现乳白色, 在透过液中为透明状态, 表明 ZGPP 膜具有较好的破乳能力。鉴于本研究使用的跨膜压力比文献报道的压力低 3~10 倍 (附录 A 中的表 S2), ZGPP 膜对微米乳液和纳米乳液的优异分离性能则主要是基于膜表面的接触破乳机制。

此外, 还研究了在无额外跨膜压力下膜对 SSEs 的接触破乳性能。如图 3 (h) 所示, ZGPP-2 膜对乳化水滴平均粒径不同的 SSEs 皆具有破乳效果, 而 PTFE 基底对 SSEs

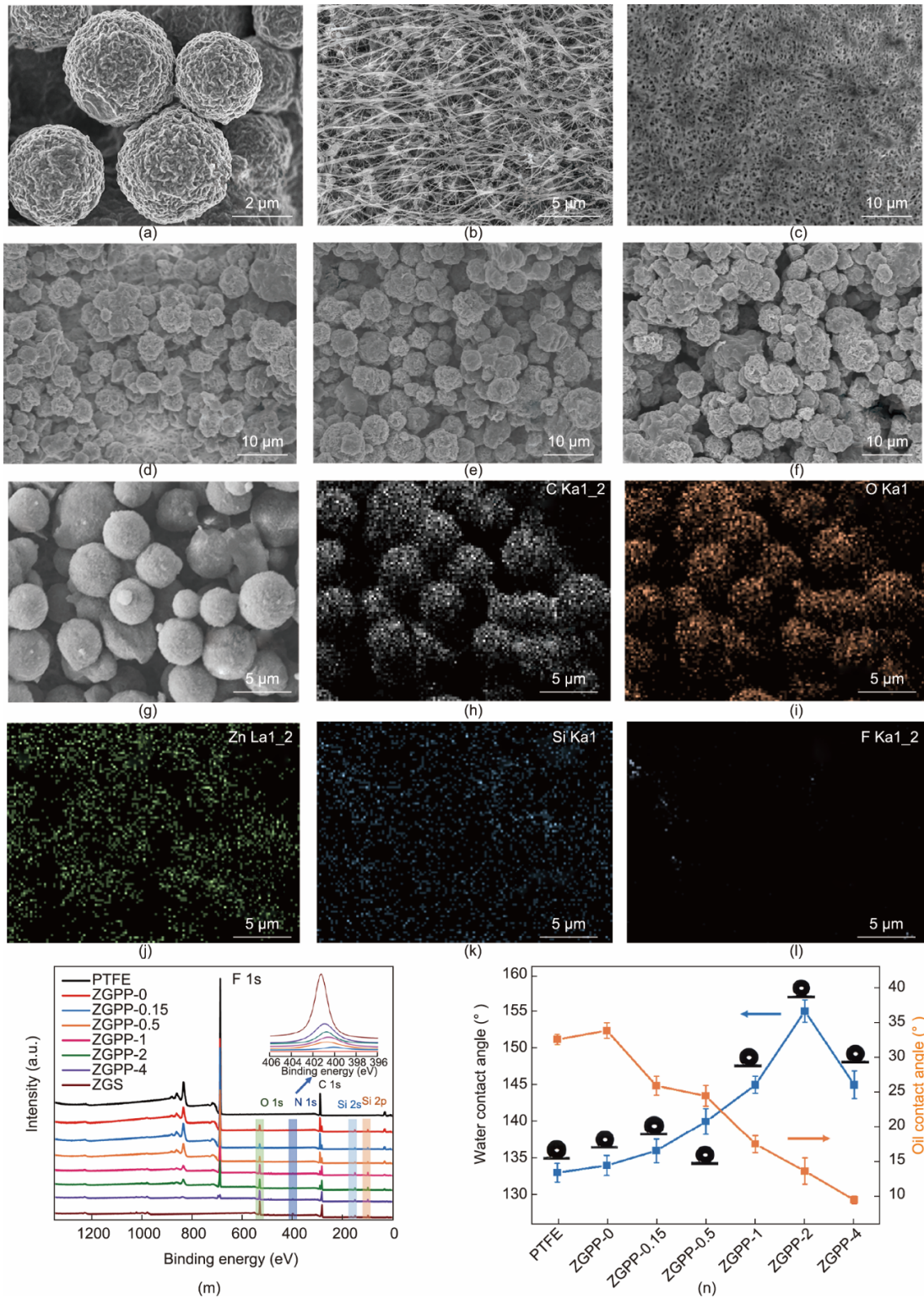


图2. (a) ZGS的SEM图；(b) PTFE基底的表面SEM图；(c)~(f)分别为ZGPP-0、ZGPP-1、ZGPP-2和ZGPP-4膜的表面SEM图；(g)~(l) ZGPP-2膜的EDXS图；(m) PTFE基底及不同ZGS负载量的ZGPP膜的XPS图；(n) 室温下不同ZGPP膜表面的水、油（甲苯）接触角值。

并未发生破乳现象。ZGPP-2膜可以在53~200 min内对平均液滴尺寸在126~1161 nm范围内的SSEs完全破乳。如附录A中的图S7所示，破乳状态始于20 min左右，进而澄清面积增大，70 min时乳白色乳液变成完全透明。经过卡尔

费休水分仪检测，上清液中水分含量低于 $0.01 \mu\text{g} \cdot \mu\text{L}^{-1}$ ，表明油包水乳液SSE-240成功破乳。即使是乳化水滴粒径低于100 nm的纳米乳液，ZGPP-2膜也表现出了良好的破乳能力。例如，对于平均液滴尺寸为57 nm（SSE-57）的

纳米乳液，ZGPP-2膜在室温下停留200 min后，乳液破乳为一半澄清一半乳液的状态（附录A中的图S8）。当温度升高至40 °C时，纳米乳液在180 min内得到完全破乳（附录A中的图S9）。

进一步通过紫外-可见吸光度实验对SSE-240破乳过程进行研究，实验操作条件为室温，波长为500 nm，结果如图3（i）所示。SSE-240乳液在0~3600 s内吸光度高

（约3.25）且稳定，SSE-240内的乳化水滴降低了乳液的透光率，增大了吸光度。在3600 s内保持高吸光度值表明乳液均一稳定。加入ZGPP-2膜后，比色皿中溶液吸光度持续降低。当实验时间达到7200 s时，吸光度接近零。这说明ZGPP-2的膜存在使SSE-240乳状液的液滴发生了聚集的趋势[图3（j）]，乳液的稳定性被破坏，进而导致SSE-240的破乳。

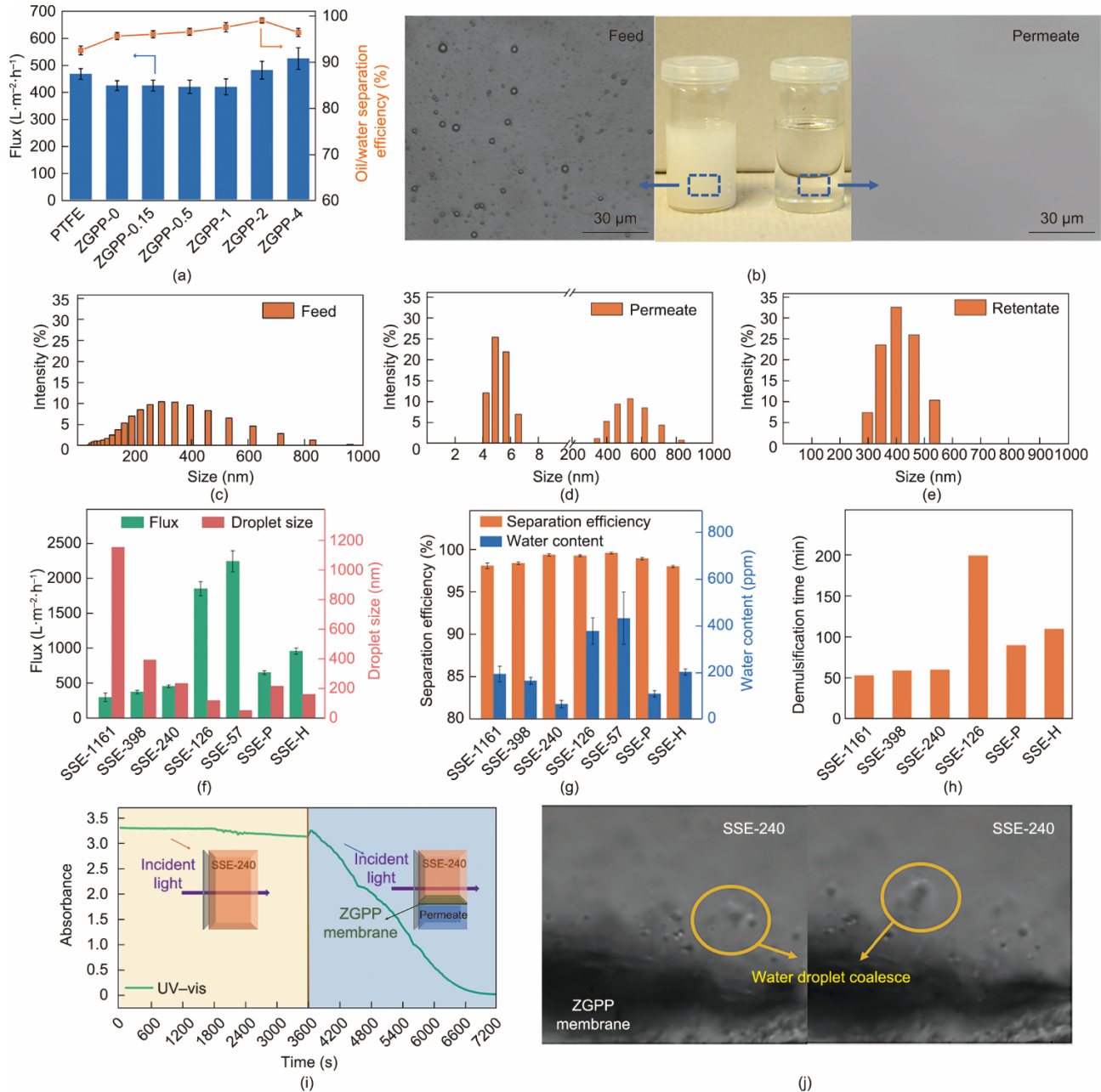


图3. (a) SSE-240在ZGPP膜上的油水分离性能（操作条件：0.15 bar，室温）；(b) SSE-240进料液和透过液的光学显微镜图像和照片；(c)~(e) SSE-240分别在进料液、透过液和残留液中的液滴尺寸分布；(f) ZGPP膜通量与SSEs平均液滴粒径（操作条件：0.15 bar，室温）；(g) ZGPP-2膜对SSEs的分离效率与透过液含水率；(h) ZGPP-2膜对不同乳液的破乳时间（操作条件：无额外跨膜压力，室温）；(i) ZGPP-2膜对SSE-240乳液破乳过程的紫外-可见吸光度数据图（波长为500 nm）；(j) SSE-240乳液破乳过程中水滴聚并的光学显微镜图像（见附录A中的视频S1）。SSE-1161、SSE-398、SSE-126和SSE-57分别代表基于甲苯的SSEs，平均液滴尺寸分别为1161 nm、398 nm、126 nm和57 nm。SSE-P和SSE-H分别代表基于石油醚和正庚烷的SSEs。详细信息见附录A中的表S1。

2.3. 分离机理分析

为揭示分离机理，通过 LF-NMR 测量膜材 ^1H 横向弛豫时间 T_2 ，用于分析膜孔隙大小或分子约束程度的信息。 T_2 分布图所对应的横向弛豫时间越短，说明孔径越小，相对应的， T_2 横向弛豫时间越长，孔径越大[42]。 T_2 弛豫时间小于 100 部分的甲苯通常归于样品表面的结合甲苯。在 PTFE 膜的 T_2 弛豫时间分布上，可以观察到两个 T_2 峰（附录 A 中的图 S1）： $10^2\sim 10^3$ ms 和 $10^3\sim 10^4$ ms，这主要是由于甲苯在膜不同孔径大小的孔中的运动，这两个峰分别对应孔径小于 100 nm 和孔径大于 100 nm 的孔。对于 ZGPP 膜，由于 PTFE 基膜的部分孔隙被 PDMS 填充， $10^2\sim 10^3$ ms 的 T_2 峰消失。ZIF-8 纳米晶体孔窗口的理论计算值为 0.34 nm，柔性骨架可使孔窗口尺寸增大至 0.43 nm，但仍然远小于甲苯分子直径（0.55 nm），即甲苯分子无法通过 ZIF-8 的微孔，因此 ZGS 的 T_2 信号分布只出现在 $10^3\sim 10^4$ ms。随着 ZGS 负载量的增加，ZGPP 膜在 $10^3\sim 10^4$ ms 之间 T_2 峰的面积趋于减少， T_2 弛豫时间最高峰值逐渐接近 ZGS。

附录 A 中的图 S11 展示了液滴在理想表面稳定时形成的气液固界面张力平衡。由 Young 方程描述：

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{s-g} - \gamma_{l-s}}{\gamma_{l-g}} \quad (1)$$

式中， θ 为接触角； γ_{s-g} 为固/气界面的表面张力； γ_{l-g} 为液/气界面的表面张力； γ_{l-s} 为液/固界面的表面张力。

众所周知，表面张力 γ_{l-g} 小于或等于固体临界表面张力的液体可在固体表面完全铺展。因此，为进一步分析甲苯分子对膜表面的界面效应，采用接触角分析仪 Zisman Plot 法计算了不同 ZGS 负载量膜的临界表面张力。当膜的临界表面张力接近于液/气界面张力时，液体更容易在膜的表面扩散。如附录 A 中的图 S12 所示，PTFE 基底的临界表面张力为 $15.3 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ，远小于水及甲苯在空气中的表面张力，水油均不能完全铺展，疏水并且亲油性弱。随着 ZGS 负载量的增加，ZGPP 膜的临界表面张力有所增大。ZGPP-4 膜的临界表面张力达到 $23.16 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ，接近甲苯的 γ_{l-g} [$28.83 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ （空气中，293 K）]，表明膜表面的亲油性得到了很大的改善。

附录 A 中的图 S13 展示了 ZGPP-2 膜的油（石油醚）下水接触角为 $145^\circ \pm 0.9^\circ$ 。根据 Young 方程，水滴停留在油下的固体表面时，油相/水相/固相在膜表面存在热力学平衡，膜表面与油相界面的表面张力小于与水相的表面张力，ZGPP 膜表面对油的亲和力大于对水的亲和力。因此，当乳化水滴周围的油被 ZGPP 膜吸引时，水滴周围的水/油界面不稳定，易引起乳化水滴破裂并使水分子聚结。

2.4. 分子动力学模拟分析

为进一步了解接触破乳的机理，对表面活性剂稳定的油（甲苯）包水乳液与 ZGS 表面、rGO 表面的相互作用进行了分子动力学（MD）模拟（附录 A 中的图 S14）。图 4（a）为表面活性剂稳定的甲苯水乳液在 ZGS 微球弯曲表面接触破乳过程的模拟结果。水滴聚并引起破乳进而实现对油水乳液的分离。从模拟结果可以看出，ZGS 表面模拟过程分别进行到 0.4 ns、0.7 ns 和 8.3 ns 时，乳化水滴发生聚并。然后 4 个水-司盘-80（表面活性剂）纳米液滴在 8.6 ns 时完全聚并保持到 30 ns。图 4（b）显示了表面活性剂稳定的甲苯水乳液在 rGO 纳米片弯曲表面的快照，4 个纳米液滴在模拟期间并未完全聚并。

通过计算接触破乳过程中的相互作用能定量分析接触破乳过程。如图 4（c）所示，计算所得的相互作用能均为负值，说明存在的相互作用力为吸引力。ZGS-水之间的相互作用能明显小于 rGO-水之间的相互作用能，从 $-62.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 减小到 $-10.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，ZGS-甲苯之间的相互作用能远大于 rGO-甲苯之间的相互作用能，从 $-69794.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 变成 $-82784.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，这些变化表明，ZGS 表面的 ZIF-8 纳米晶体和褶皱状的 rGO 纳米片形成的独特微纳米阶层结构，有效地增强了膜表面的疏水性和亲油性。

对 ZGS 表面与各相之间的相互作用能（包括范德华能和库仑能）做进一步的计算分析。如图 4（d）所示，对于 ZGS-水、ZGS-司盘-80 和 ZGS-甲苯，库仑能远小于范德华能，说明 ZGS 与乳液之间的作用力主要是范德华力。ZGS-水的范德华能和库仑能远低于 ZGS-司盘-80 和 ZGS-甲苯的范德华能和库仑能，这主要是因为 ZGPP 膜的超疏水性使 ZGS 与水之间的吸引力减弱[图 2（n）]。因此，当油（甲苯）包水乳液向 ZGPP 膜表面移动时，ZGS-司盘-80 引力会打破司盘-80 与水滴间的界面平衡，使水滴运动并聚并[图 3（j）、附录 A 中的视频 S1]。由于 ZGS 与甲苯之间的范德华力较大，甲苯很容易通过膜，完成乳液的分离及破乳过程（附录 A 中的图 S15）。本研究还通过 DLS 分析了残留液中尺寸水滴的形成过程，如图 3（e）所示，液滴平均粒径增大至 408 nm，进一步证实接触破乳过程发生了纳米水滴的聚并。

图 4（e）为模拟过程中 rGO 表面、ZGS 表面与水之间的最小距离。rGO 纳米片表面与水分子之间的最小距离在 0.16 nm 左右，并且从 5.5 ns 到模拟结束几乎没有改变，紧密接触，说明水分子吸附于材料表面。ZGS 材料表面，水分子与膜之间的最小距离随时间波动较大，而且最小距离也变大，这证明 ZGS 微纳米阶层结构表面不易发生水吸附，

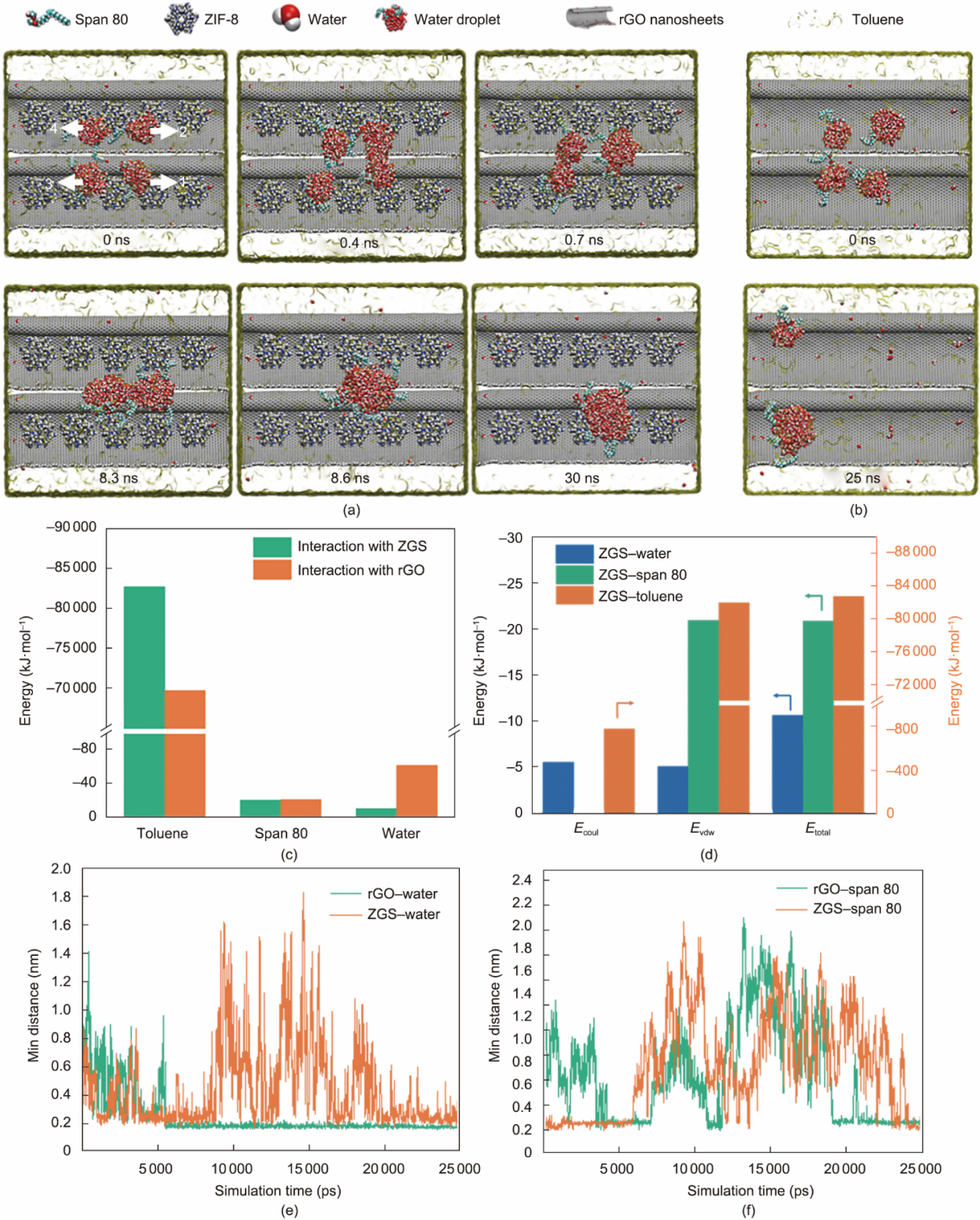


图4. (a) 表面活性剂稳定的甲苯水乳液在ZGS纳米片表面破乳过程的模拟图(为方便观察, 甲苯显示为透明状); (b) 表面活性剂稳定的甲苯水乳液在rGO纳米片表面破乳过程的模拟图; (c) 模拟过程中ZGS、rGO表面对甲苯、司盘-80和水的平均相互作用能(模拟时间: 25 ns); (d) 模拟破乳过程中ZGS表面与水、甲苯和司盘-80之间的范德华能、库仑能与总相互作用能的平均值(模拟时间: 25 ns); 模拟过程中rGO、ZGS表面与水(e)、司盘-80(f)之间的最小距离变化。

可以有效减少膜污染。ZGS表面、rGO表面与司盘-80之间的最小距离展现出了相似的模拟结果[图4(f)]。ZGS-司盘-80和ZGS-水之间的最小距离波动表明ZGPP膜易于清洗。

为评价ZGPP-2膜的稳定性, 对SSE-240油包水乳液进行了连续分离测定, 如图5(a)所示。100 min后, ZGPP膜分离性能无明显下降, 分离效率为99.2%, 通量

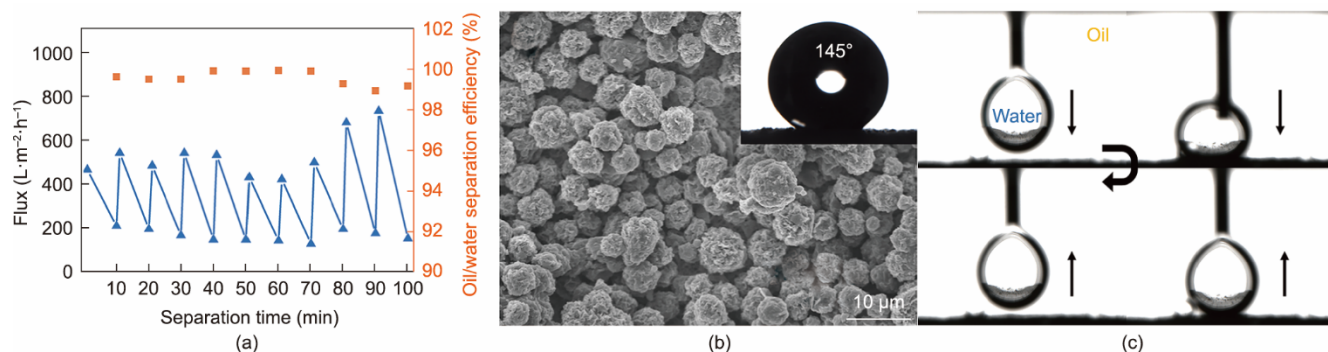


图5. (a) ZGPP-2膜稳定性测试；(b) ZGPP-2膜循环10次后的SEM图及WCA（见右上角图片）；(c)油（石油醚）下水滴在ZGPP-2膜表面接触、脱离过程。

为 $730 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。ZGPP膜具有良好的抗污染性能，每次循环结束后，分离性能可通过简单的洗涤恢复。在完成8个分离循环后，膜的通量略微增加，可能是由于极少量的游离ZGS脱落而导致的。即便如此，经过10次分离循环后，ZGPP-2膜仍然呈现出较高的WCA，且表面的ZGS微球分布良好[图5(b)]。图5(c)显示了油（石油醚）下水滴与ZGPP-2膜之间的接近、接触和脱离过程，即使施加外力使水滴产生严重变形，水滴仍很容易从ZGPP-2膜表面脱离。这些结果表明，ZGPP-2膜具有良好的耐久性和稳定性，在油水乳液分离中具有良好的应用前景。

3. 结论

总之，本研究提出了一种“接触破乳”概念来设计用于油包水乳液分离的高性能破乳膜。ZGS通过真空辅助法组装于PTFE基膜表面，进而与交联的PDMS结合可获得新型破乳膜。通过对ZGS负载量的调控可以使膜表面产生超疏水和强亲油性，实现自然、快速的破乳过程。所制备的膜对微米、纳米乳液均展现出了良好的分离效率和较高的渗透通量，在分离表面活性剂稳定的油包水乳液时具有巨大应用潜力。

致谢

本研究由国家自然科学基金资助项目(51773012)、中央高校基本科研业务费基金项目(buctrc202135)、国家留学基金委计划项目(201906880031)资助。

Compliance with ethics guidelines

Jiahui Gu, Zhou Qu, Xiangning Zhang, Hongwei Fan,

Chunxi Li, Jürgen Caro, and Hong Meng declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.02.017>.

References

- [1] Ghaffar A, Chen C, Zhu X, Chen B. Underwater superoleophobic PVA-GO nanofibrous membranes for emulsified oily water purification. *Environ Ence Nano* 2019;6(12):3723–33.
- [2] Zeng X, Qian L, Yuan X, Zhou C, Li Z, Cheng J, et al. Inspired by Stenocara beetles: from water collection to high-efficiency water-in-oil emulsion separation. *ACS Nano* 2017;11(1):760–9.
- [3] Zhang W, Liu N, Cao Y, Lin X, Liu Y, Feng L. Superwetting porous materials for wastewater treatment: from immiscible oil/water mixture to emulsion separation. *Adv Mater Interfaces* 2017;4(10):1600029.
- [4] Chen C, Chen S, Chen L, Yu Y, Weng D, Mahmood A, et al. Underoil superhydrophilic metal felt fabricated by modifying ultrathin fumed silica coatings for the separation of water-in-oil emulsions. *ACS Appl Mater Interfaces* 2020;12(24):27663–71.
- [5] Wei Y, Qi H, Gong X, Zhao S. Specially wettable membranes for oil-water separation. *Adv Mater Interfaces* 2018;5(23):1800576.
- [6] Cheryan M, Rajagopalan N. Membrane processing of oily streams. *Wastewater treatment and waste reduction. J Membr Sci* 1998;151(1):13–28.
- [7] Tummons E, Han Q, Tanudjaja HJ, Hejase CA, Chew JW, Tarabara VV. Membrane fouling by emulsified oil: a review. *Sep Purif Technol* 2020;248:116919.
- [8] Zhang W, Shi Z, Zhang F, Liu X, Jin J, Jiang L. Superhydrophobic and superoleophilic PVDF membranes for effective separation of water-in-oil emulsions with high flux. *Adv Mater* 2013;25(14):2071–6.
- [9] Macedonio F, Drioli E. Membrane engineering for green process engineering. *Engineering* 2017;3(3):290–8.
- [10] Zhang G, Jin W, Xu N. Design and fabrication of ceramic catalytic membrane reactors for green chemical engineering applications. *Engineering* 2018;4(6):848–60.
- [11] Dai L, Huang K, Xia Y, Xu Z. Two-dimensional material separation membranes for renewable energy purification, storage, and conversion. *Green Energy Environ* 2021;6(2):193–211.
- [12] Wang F, Lei S, Xue M, Ou J, Li W. In situ separation and collection of oil from water surface via a novel superoleophilic and superhydrophobic oil containment boom. *Langmuir* 2014;30(5):1281–9.
- [13] Huang Y, Xiao C, Huang Q, Liu H, Guo Z, Sun K. Robust preparation of

- tubular PTFE/FEP ultrafine fibers-covered porous membrane by electrospinning for continuous highly effective oil/water separation. *J Membr Sci* 2018;568:87–96.
- [14] Xue Z, Wang S, Lin L, Chen L, Liu M, Feng L, et al. A novel superhydrophilic and underwater superoleophobic hydrogel-coated mesh for oil/water separation. *Adv Mater* 2011;23(37):4270–3.
- [15] Yong J, Huo J, Chen F, Yang Q, Hou X. Oil/water separation based on natural materials with super-wettability: recent advances. *Phys Chem Chem Phys* 2018; 20(39):25140–63.
- [16] Liu YQ, Zhang YL, Fu XY, Sun HB. Bioinspired underwater superoleophobic membrane based on a graphene oxide coated wire mesh for efficient oil/water separation. *ACS Appl Mater Interfaces* 2015;7(37):20930–6.
- [17] Lin X, Heo J, Jeong H, Choi M, Chang M, Hong J. Robust superhydrophobic carbon nanofiber network inlay-gated mesh for water-in-oil emulsion separation with high flux. *J Mater Chem A* 2016;4(46):17970–80.
- [18] Yin X, Wang Z, Shen Y, Mu P, Zhu G, Li J. Facile fabrication of superhydrophobic copper hydroxide coated mesh for effective separation of water-in-oil emulsions. *Sep Purif Technol* 2020;230:115856.
- [19] Kang H, Zhang X, Li L, Zhao B, Ma F, Zhang J. Polydopamine and poly (dimethylsiloxane) modified superhydrophobic fiberglass membranes for efficient water-in-oil emulsions separation. *J Colloid Interface Sci* 2020;559:178–85.
- [20] Huang M, Si Y, Tang X, Zhu Z, Ding B, Liu L, et al. Gravity driven separation of emulsified oil–water mixtures utilizing in situ polymerized superhydrophobic and superoleophilic nanofibrous membranes. *J Mater Chem A* 2013;1(45):14071–4.
- [21] Wang X, Xiao C, Liu H, Chen M, Hao J, Wu Y. A study on fabrication of PVDF–HFP/PTFE blend membranes with controllable and bicontinuous structure for highly effective water-in-oil emulsion separation. *RSC Adv* 2018;8 (49):27754–62.
- [22] Chen L, Si Y, Zhu H, Jiang T, Guo Z. A study on the fabrication of porous PVDF membranes by in-situ elimination and their applications in separating oil/water mixtures and nano-emulsions. *J Membr Sci* 2016;520:760–8.
- [23] Wang X, Xiao C, Liu H, Huang Q, Hao J, Fu H. Poly(vinylidene fluoride–hexafluoropropylene) porous membrane with controllable structure and applications in efficient oil/water separation. *Materials* 2018;11(3):443.
- [24] Chen R, Xu J, Li S, Li Q, Wu H, He Q, et al. Multiscale-structured superhydrophobic/superoleophilic SiO₂ composite poly(ether sulfone) membranes with high efficiency and flux for water-in-oil emulsions separation under harsh conditions. *New J Chem* 2020;44(10):3824–7.
- [25] Lei T, Lu D, Xu Z, Xu W, Liu J, Deng X, et al. 2D→3D conversion of superwetting mesh: a simple but powerful strategy for effective and efficient oil/water separation. *Sep Purif Technol* 2020;242:116244.
- [26] Ji D, Xiao C, An S, Liu H, Chen K, Hao J, et al. Preparation of PSF/FEP mixed matrix membrane with super hydrophobic surface for efficient water-in-oil emulsion separation. *RSC Adv* 2018;8(18):10097–106.
- [27] Gao N, Xu ZK. Ceramic membranes with mussel-inspired and nanostructured coatings for water-in-oil emulsions separation. *Sep Purif Technol* 2019; 212: 737–46.
- [28] Gu J, Xiao P, Chen J, Liu F, Huang Y, Li G, et al. Robust preparation of superhydrophobic polymer/carbon nanotube hybrid membranes for highly effective removal of oils and separation of water-in-oil emulsions. *J Mater Chem A* 2014;2(37):15268–72.
- [29] Wu J, Li H, Lai X, Chen Z, Zeng X. Superhydrophobic polydimethylsiloxane@multiwalled carbon nanotubes membrane for effective water-in-oil emulsions separation and quick deicing. *Ind Eng Chem Res* 2019; 58(20):8791–9.
- [30] Yang J, Li HN, Chen ZX, He A, Zhong QZ, Xu ZK. Janus membranes with controllable asymmetric configurations for highly efficient separation of oil-in-water emulsions. *J Mater Chem A* 2019;7(13):7907–17.
- [31] An YP, Yang J, Yang HC, Wu MB, Xu ZK. Janus membranes with charged carbon nanotube coatings for deemulsification and separation of oil-in-water emulsions. *ACS Appl Mater Interfaces* 2018;10(11):9832–40.
- [32] Shi Z, Zhang W, Zhang F, Liu X, Wang D, Jin J, et al. Ultrafast separation of emulsified oil/water mixtures by ultrathin free-standing single-walled carbon nanotube network films. *Adv Mater* 2013;25(17):2422–7.
- [33] Sun T, Feng L, Gao X, Jiang L. Bioinspired surfaces with special wettability. *Acc Chem Res* 2005;38(8):644–52.
- [34] Pan J, Xiao C, Huang Q, Liu H, Zhang T. ECTFE hybrid porous membrane with hierarchical micro/nano-structural surface for efficient oil/water separation. *J Membr Sci* 2017;524:623–30.
- [35] Yuan X, Li W, Zhu Z, Han N, Zhang X. Thermo-responsive PVDF/PSMA composite membranes with micro/nanoscale hierarchical structures for oil/water emulsion separation. *Colloids Surf A* 2017;516:305–16.
- [36] Wei Y, Xie Z, Qi H. Superhydrophobic–superoleophilic SiC membranes with micro-nano hierarchical structures for high-efficient water-in-oil emulsion separation. *J Membr Sci* 2020;601:117842.
- [37] Gu J, Fan H, Li C, Caro J, Meng H. Robust superhydrophobic/superoleophilic wrinkled microspherical MOF@rGO composites for efficient oil–water separation. *Angew Chem Int Ed Engl* 2019;58(16):5297–301.
- [38] Mao H, Li SH, Zhang AS, Xu LH, Lu JJ, Zhao ZP. Novel MOF-capped halloysite nanotubes/PDMS mixed matrix membranes for enhanced n-butanol permselective pervaporation. *J Membr Sci* 2020;595:117543.
- [39] Zhang WD, Sun W, Yang J, Ren ZQ. The study on pervaporation behaviors of dilute organic solution through PDMS/PTFE composite membrane. *Appl Biochem Biotechnol* 2010;160(1):156–67.
- [40] Zhang N, Wu H, Li F, Dong S, Yang L, Ren Y, et al. Heterostructured filler in mixed matrix membranes to coordinate physical and chemical selectivities for enhanced CO₂ separation. *J Membr Sci* 2018;567:272–80.
- [41] Zhu Y, Wang J, Zhang F, Gao S, Wang A, Fang W, et al. Zwitterionic nanohydrogel grafted PVDF membranes with comprehensive antifouling property and superior cycle stability for oil-in-water emulsion separation. *Adv Funct Mater* 2018;28(40):1804121.
- [42] Zhang WH, Yin MJ, Zhao Q, Jin CG, Wang N, Ji S, et al. Graphene oxide membranes with stable porous structure for ultrafast water transport. *Nat Nanotechnol* 2021;16(3):337–43.