硫酸镁颗粒高效分离油包水乳液

蒋光明¹, 田登辉¹, 吕晓书^{1*}, 杜安珂³, 彭敏¹, 王燕¹, 龚海峰¹, 张贤明¹, 董帆^{1,2*}

1. 重庆工商大学环境与资源学院, 废油资源化技术与装备教育部工程研究中心, 催化与环境新材料重庆市重点实验室, 重庆 400067;

2. 电子科技大学基础与前沿研究院, 环境与能源催化研究中心, 成都 611731;

3. 重庆市科学技术研究院, 重庆 401123

* 联系人, E-mail: lyuxiaoshu@zju.edu.cn; dfctbu@126.com

2021-01-12 收稿, 2021-02-09 修回, 2021-02-23 接受, 2021-03-18 网络版发表

国家自然科学基金(51978110, 21822601)、重庆市青年拔尖人才培养计划和重庆市教委科学技术研究重点项目(KJZD-K202000802)资助

摘要 乳化油中微量水分的分离脱除是工业废油净化, 实现资源化回用的关键步骤. 本研究通过乙二胺四乙酸(EDTA)诱导 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 结晶, 成功合成单分散硫酸镁微米颗粒($\text{MgSO}_4 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$, MSH). 该颗粒在脱除乳化水分方面具有优异的性能, 针对含10 mg/mL水的乳化变压器油: (1) 添加16.0 g/L_{oil} MSH可去除95.56%的水分, 提高添加量或分离温度可进一步提高水分去除率至98.74%; (2) 颗粒吸水后尺寸从4.1 μm 膨胀至40 μm , 易于从油中分离, 无残留; (3) 可循环再利用, 初步估算处理每立方乳化油成本为733.68元, 低于目前报道的其他材料. 机理探讨发现, MSH优异的除水功能归功于其在常温下可重排的晶格结构, 可腾出空间来捕获并固定乳化油中的微量水分(水分固定于MSH晶格间隙), 其晶格空间水容量达0.63 g_{H₂O}/g_{MSH}, 分别是已报道的双金属氧化物(LDO, 0.48 g_{H₂O}/g_{LDO})和半水硫酸钙(HH, 0.18 g_{H₂O}/g_{HH})的1.31和3.50倍. 本研究结果将为工业乳化废油的提纯净化提供新的策略和材料, 积极推进我国工业废油的绿色高效资源化回用进程, 符合国家节能环保战略需求.

关键词 硫酸镁, 油水分离, 油包水乳液, 纳米颗粒, 晶格固定

随着石油/煤化工、机械制造、交通运输和餐饮业的迅猛发展, 全球废油排放量不断增长, 仅废润滑油每年排放量就达500万吨. 这些废油成分复杂、生物毒性大、扩散性强, 具有较大的环境风险, 部分已列入国家危废名录, 因此必须对其妥善处置. 通过资源化回用将其变废为宝, 被认为是最经济、绿色且可创造二次价值的处理处置方式^[1,2]. 废油的回用需经过提纯净化、分级蒸馏和加氢精炼3个阶段^[3,4], 提纯净化作为第一步, 旨在脱除废油中的杂质, 包括水分、颗粒物、有机酸和离子等. 水分是废油中最常见的杂质, 易与油形成乳化状态; 它的存在是油品性能下降的主要诱因(如微量水分导致绝缘油的介质损耗显著增加), 同时也是影

响后期废油精制效率的关键因素, 因此将乳化水分从油液中分离是实现废油资源化回用的重要环节^[5].

目前, 常用的将水从油液中分离的技术有机械分离、吸附分离和膜分离三大类. 机械分离: 包括旋转离心、真空过滤和电场分离^[6,7], 可实现连续流操作, 智能化控制, 处理量大, 但仅适用于乳化程度不高的油水混合物. 针对乳化程度较高(含表面活性剂)、水滴尺寸较小(< 2 μm)的乳化油, 分离效率不高^[8]. 吸附分离: 效率高、可操作性强、简单经济, 且可通过吸附剂表面功能改性来协同破乳, 是广受推崇的分离手段^[9]. 但因被吸附水分存在脱附情况、吸附材料回收不彻底及吸附剂再生难/贵等问题, 在实际处理乳化油应用中往往

引用格式: 蒋光明, 田登辉, 吕晓书, 等. 硫酸镁颗粒高效分离油包水乳液. 科学通报, 2021, 66: 4551–4560

Jiang G M, Tian D H, Lü X S, et al. Manganese sulfate microparticles with superior performance in water separation from a water-in-oil emulsion (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 4551–4560, doi: 10.1360/TB-2021-0052

受到限制^[10~13]. 膜分离: 是近年来迅速发展的一种油水分离技术, 当膜具备独特的孔隙结构和表面润湿性时, 能够连续分离乳化油中的微量水分^[14~16]. 然而, 由于乳化油中水滴尺寸小, 膜孔径必须控制在相应区间, 且因油液黏度和表面张力较大, 使膜通量受到限制^[17~19]. Tao等人^[20]开发了一种超疏水超亲油的聚四氟乙烯膜用于分离乳化油中的微量水分, 当油相为正己烷时, 通量达 $(8180 \pm 755) \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h})$; 但当油相为黏度和密度更大的大豆油时, 通量降低为 $(282 \pm 31) \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h})$. 此外, 膜污染及膜再生也是膜分离技术发展中亟须解决的问题^[21~23]. 针对高稳定的乳化废油, 研究者亦开发多种手段强化破乳, 以提高后期油水分离效率, 包括电场破乳^[7]、化学药剂破乳^[24,25]、纤维聚结破乳^[26,27]及生物破乳^[28]等. 这些破乳方式虽在某些应用场景展现一定的高效率, 但针对油黏度大、乳化程度高、水分含量低的乳化废油, 其在油水分离效率、经济成本和添加剂回收等方面仍具有提升空间.

鉴于该现状, 本课题组^[29,30]于2016年报道了一种新型的特别针对乳化油中微量水分的分离技术, 即利用特种化合物晶体遇水晶格重排, 提供额外晶格空间来捕获并固定油液中的水分子, 最终通过脱除固相颗粒实现高效油水分离. 我们首先发现半水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, HH)具备此特性, 研发制备了HH纳米零维球和一维线, 可从由表面活性剂稳定的乳化变压器油中去除99.2%的水分(初始浓度为 $10 \text{ mg}/\text{mL}$); 同时, 使用后的HH颗粒会从纳米尺寸胶凝转化为微米尺寸, 利于固相回收; 使用后的固体还可再生回用, 经济性高, 无二次污染; 再加上该技术无需考虑通量和介质污染问题, 因此在乳化废油的提纯净化应用中具有广阔的前景. 然而, HH的实际使用仍受其较低水容量限制($0.18 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{HH}}$), 处理含水量较高的乳化废油时固体消耗量较大. 为此, 张育新课题组^[31]提出用镁铝双金属氧化物(layered double oxide, LDO)来替代HH. LDO遇水可转化为层状双金属氢氧化物, 其水容量较大($0.48 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{LDO}}$), 相同条件下固体消耗量仅为HH的1/3, 但LDO缺点在于固水后颗粒形貌粒径不变, 仍维持在纳米尺寸, 为固相的回收增加了难度, 在实际应用中存在固相残留致使油二次污染的风险.

鉴于此, 本研究制备了一种单分散, 平均粒径为 $4.10 \mu\text{m}$, 含1.25结晶水的硫酸镁微米颗粒($\text{MgSO}_4 \cdot 1.25 \text{ H}_2\text{O}$, MSH), 用于分离变压器油中的微量水分($10 \text{ mg}/\text{mL}$). 通过实验发现, 该颗粒晶格空间最大容水

量可达 $0.63 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{MSH}}$, 分别是HH和LDO的3.50和1.31倍; 同时该材料在固定水后颗粒粒径增至 $40 \mu\text{m}$, 是原始的10倍, 上述特性预示着该材料较HH和LDO更适合于乳化废油中水分的去除. 本研究同时考察了硫酸镁微米颗粒不同制备条件对其形貌和纯度的影响; 研究了材料投加量和分离温度对水分分离效率、水固定效率及晶格空间利用率的影响, 并通过表征分离前后固体颗粒和乳液界面变化, 及颗粒晶格、尺寸和形貌的变化, 探究分离机制. 同时, 系统分析分离回收油液基本性质, 包括含水量、黏度、酸值、抗氧化性和离子含量等, 与纯净油品对比, 确定该技术的实用性. 最后, 通过循环实验, 考察该材料的循环利用办法和产品性能稳定性, 核算该技术的经济成本. 在本研究中, MSH微米材料不仅展现出优异的分离能效, 而且经济性佳, 不污染油品, 是一种极具应用前景的油水分离功能材料.

1 实验

(i) MSH微米颗粒的制备. 称取 0.2 g 乙二胺四乙酸二钠(Na_2EDTA)溶于 2.0 mL 水(H_2O)形成母液A; 称取一定量(0.5 、 1.0 、 2.0 和 3.0 g)的七水硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)溶于 1.5 mL 水形成母液B. 将母液A加入到 25 mL 乙二醇中, 磁力搅拌, 在特定温度(150 、 160 、 170 或 180°C)维持 20 min ; 在该温度下快速加入母液B, 搅拌反应 30 min , 将溶液抽滤, 并用无水乙醇冲洗3次, 分离后真空常温下烘干, 得到MSH.

(ii) 油包水乳液的制备. 油包水乳液配置参考Shi等人^[18]的方法. 具体地, 将 $1.0 \text{ mL H}_2\text{O}$, 100 mL 变压器油和 0.1 g 表面活性剂Span 80加入烧杯中混合超声至乳白色, 磁力搅拌 2.0 h ($500 \text{ r}/\text{min}$, 25°C), 继续超声 3.0 h (45 kHz , $25\sim 30^\circ\text{C}$), 得到液滴均匀分散的油包水乳液. 每次配置的乳液需保证其在一周内不会出现分层.

(iii) 油水分离过程. 称取一定量新鲜制备的MSH颗粒, 加入到处于搅拌状态下的乳液中($400 \text{ r}/\text{min}$), 保持搅拌 30 min 使MSH与乳液中水分充分反应, 结束后混合液离心分离($3000 \text{ r}/\text{min}$, 5 min), 回收上清油液. 为进一步再生和分析固相, 收集后的固体用正己烷洗涤后, 置于真空干燥箱 30°C 烘干. 本研究分别用水分离效率、水固定效率和晶格空间利用率来表征MSH的油水分离性能.

水分离效率(η)指被MSH去除的水的质量占乳液中

初始水量(10 mg/mL)的百分比:

$$\eta = (C_0 - C_t) \times V / C_0 \times V \times 100\% \\ = (10 - C_t) / 10 \times 100\%, \quad (1)$$

其中, C_0 和 C_t 分别为初始和被处理后乳液中水的浓度(mg/mL), V 为乳液的体积(20 mL).

水固定效率(α)指被晶格空间固定的水的质量占总被分离水质量的百分比:

$$\alpha = (m_{\text{H}_2\text{O in collected solid}} - m_{\text{H}_2\text{O in MSH}}) / (C_0 - C_t) \\ \times V \times 100\%, \quad (2)$$

其中, $m_{\text{H}_2\text{O in collected solid}}$ 和 $m_{\text{H}_2\text{O in MSH}}$ 分别为收集的固体中和MSH原料中含有的结晶水含量(mg).

晶格空间利用率(β)指被晶格固定的水的质量占MSH晶格空间最大水容量百分比:

$$\beta = (m_{\text{H}_2\text{O in collected solid}} - m_{\text{H}_2\text{O in MSH}}) / m_{\text{Capacity}} \times 100\%, \quad (3)$$

其中, m_{Capacity} 表示MSH晶格空间的最大固水容量(mg).

(iv) 样品表征. 使用X射线衍射仪(XRD, SHIMADZU 6100, 日本)和扫描电子显微镜(SEM, Inspect F50, FEI, 美国)分析固体颗粒晶型结构和微观形貌; 使用热重分析仪(TG, TGA 4000, Perkin Elmer, 荷兰)和差示扫描量热仪(DSC, DSC4000, Perkin Elmer, 荷兰)分析固体颗粒成分(特别是结晶水和有机物含量); 使用傅里叶变换红外光谱(FTIR, IRPrestige-21, SHIMADZU, 日本)分析固体表面基团; 采用卡尔费休水分测定仪(915 KF Ti-Touch, Metrohm, 瑞士)和顶空卡式水分样品加热处理器(885 Compact Oven SC, Metrohm, 瑞士)测定油相中水含量; 使用全自动表面张力仪(Q200, 上海方瑞仪器有限公司, 中国)和电位滴定仪(905 Titrando, Metrohm, 瑞士)测定油液表面张力值和酸值; 利用变压器油氧化安定性测试仪(SYD-0206, 上海昌吉地质仪器有限公司, 中国)氧化油液; 使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Optima 8000, Perkin Elmer, 美国)检测油相中 Mg^{2+} 浓度.

2 结果与讨论

2.1 MSH颗粒的制备与表征

本研究提出了一种绿色简易的、在乙二醇中由乙二胺四乙酸(EDTA)诱导 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 离子结晶形成MSH的方法. 在该方法中, Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 离子由 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶解供应(提前溶于1.5 mL水), 这既可保

证1:1的Mg/S比, 又便于调控溶液中 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度^[32]. 图1(a)为170°C使用3.0 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 合成的MSH的SEM图, 结果显示MSH呈均一类球形, 平均直径为4.10 μm . 图1(b)的XRD分析结果显示MSH中唯一晶相为 $\text{MgSO}_4 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ (PDF# 028-0631), 其特征峰较宽, 表明结晶性不佳. 图1(c)的TG和DSC曲线显示MSH被加热至330°C时, 存在一个较大的脱水峰(峰位置对应温度为78.2°C), 重量损失为13.1wt%(重量百分比), 与 $\text{MgSO}_4 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ 中结晶水含量接近(15.7wt%), 进一步证实MSH中 $\text{MgSO}_4 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ 为主要物相. 图1(c)还显示, 温度超过330°C后, MSH进一步失重, 重量损失为13.6wt%, 推测该失重源于颗粒表面吸附的EDTA^[33]. 图1(d)中MSH的FTIR谱图出现多个基团的吸收峰, 其中1650 cm^{-1} 为C=O的拉伸振动, 1560和1400 cm^{-1} 为-COOH的不对称和对称拉伸振动, 1260~1065和875 cm^{-1} 为-CH₂的变形振动, 935 cm^{-1} 为-OH的变形振动, 这些峰的出现证实了MSH表面EDTA的存在^[34,35]. 进一步地, 通过图1(c)中两个温度段的失重量, 可计算出MSH含86.4wt%的 $\text{MgSO}_4 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ 和13.6wt%的EDTA. 图1(e)给出了 MgSO_4 固水前后的晶体结构, 可看出固水前 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 上沿Z轴方向呈交替层排列, SO_4^{2-} 层间距为6.51 Å; 晶格重排后 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 交替层排列方式不变, 但离子位置稍有偏移, 更重要的是层间距扩大为11.86 Å, 为 H_2O 分子的捕获和固定提供了巨大的空间(黄色区域). 根据这个晶体结构可确定每份 MgSO_4 最多可固定7份 H_2O (即 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). 假设MSH中 $\text{MgSO}_4 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ 可被全部用于固水, 根据MSH中 $\text{MgSO}_4 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ 的纯度及反应式:

可计算获得MSH固水容量为0.63 $\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{MSH}}$, 分别是LDO(0.48 $\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{LDO}}$)和HH(0.18 $\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{HH}}$)的1.31和3.50倍.

我们探索了前驱体 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用量和反应温度对颗粒形貌和样品纯度的影响. 图S1(a)为使用0.5、1.0、2.0和3.0 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 时制得的MSH的SEM图(170°C, 0.2 g Na_2EDTA). 结果显示, 随着 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度增大, MSH颗粒逐渐变大, 平均粒径分别为(1.4 ± 0.2)、(2.2 ± 0.3)、(3.4 ± 0.4)和(4.1 ± 0.4) μm ; 低浓度下制备的颗粒因粒径较小, 团聚较严重, 而高浓度下制备的颗粒轮廓分明且较分散. 图S1(b)的XRD分析结果显示不同投加量下合成的MSH主要成分均是 $\text{MgSO}_4 \cdot 1.25$

图1 硫酸镁微米颗粒(MSH)的SEM(a)、XRD(b)、TG/DSC(c)、FTIR(d)以及 MgSO_4 固水前后晶格结构示意图(e)

Figure 1 The SEM image (a), XRD pattern (b), TG/DSC pattern (c), and FTIR pattern (d) of magnesium sulfate microparticles (MSH), and the crystal structure of MgSO_4 before and after the immobilization of water molecules (e)

H_2O ; 但在低投加量下(0.5和1.0 g) $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 被检出。图S2(a)是分别在150、160、170及180°C下所制MSH的SEM图(2.0 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.2 g Na_2EDTA)。结果显示, 随着反应温度升高, 颗粒形貌和粒径变化不明显, 但在180°C颗粒间出现黏连(界限不清晰)。图S2(b)的XRD图结果显示在所研究温度范围内, $\text{MgSO}_4 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ 是主要晶相; 在150和160°C时 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 被检出, MSH中 $\text{MgSO}_4 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ 纯度随反应温度升高而提高。

2.2 MSH颗粒油水分离性能

将MSH用于分离乳化变压器油中的微量水分。根据MSH固水容量, 处理20 mL含10 mg/mL水分的乳化变压器油, MSH理论投加量为16.0 g/ L_{oil} 。图2(a)为原始稳定的乳化变压器油, 呈均匀乳白色。如图2(b)所示, 加入的MSH粉末在搅拌过程中能均匀分散于乳化液中, 并不出现团聚情况, 这可能是因为MSH表面吸附有EDTA, 使其具有较好的表面润湿性, 能分散于油相。图2(c)显示随着反应的进行, 颗粒逐渐下沉, 乳液变澄清。图2(d)为经过低速离心将固相收集后的油液, 已完全澄清。图2(e), (f)对比了处理前后油液的光学显微镜图像, 结果显示, 原始乳液中存在较多分散且稳定的

水滴(箭头所示, 平均尺寸为2.50 μm), 而处理后水滴几乎全部消失, 油液变得干净, 初步表明水分被去除, 且无MSH残留。进一步的水含量测试结果证实回用油中的水含量为0.44 mg/mL, 确定水分去除率为95.56%。

对比原始MSH与收集的固相颗粒SEM图(图2(g), (h)), 可发现固水后颗粒呈六棱柱形, 表面平滑(无粉碎颗粒出现), 平均尺寸从原来的4.1 μm 激增到40 μm 。MSH颗粒这个吸水膨胀的特性与HH类似, 非常利于其从油相中分离, 降低对油品的污染风险。图2(i)的XRD图表明MSH中大部分 $\text{MgSO}_4 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ 已吸收4.75倍的水转化为 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (PDF#024-0719), 仅小部分 $\text{MgSO}_4 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ 残留。图2(j)中TG/DSC曲线则显示, 收集到的固相颗粒含水率达46.1 wt%(温度区间25~310°C), 远高于原始MSH的13.1 wt%, 进一步证实MSH晶格空间固定了更多的水分。根据此晶格水分增加量, 可计算出该条件下水固定效率为83.28%, MSH中晶格空间利用率为78.95%。同时通过对比, 可发现被晶格固定的水比实际所去除的水要少(0.16 vs. 0.19 g), 这可能是因为少部分水是被吸附在颗粒表面或破乳失稳后被离心去除的。

另外需指出的是, 收集的固相在更高温度下

图2 (网络版彩色)MSH粉末油水分离效果表征。(a~d) MSH粉末分离乳化变压器油过程照片;(e, f) 变压器油除水前后光学显微镜图像; MSH和收集的固相颗粒SEM图(g, h)和XRD图(i); (j) 收集的固相颗粒TG/DSC图

Figure 2 (Color online) Performance of the MSH in oil/water separation. (a~d) Digital images of the water separation process for the emulsion by MSH powders; (e, f) optical microscope image of the emulsion before and after water separation. Typical SEM images (g~h) and XRD patterns (i) of the fresh MSH and the solid phase collected after water separation; (j) the TG/DSC patterns of the solid after collected water separation

(>310°C)失重大幅减少, 对应温度区间DSC曲线上无明显吸热峰; 图S3的FTIR分析结果显示使用后的固相中有机官能团(包括羧基、羟基和碳氢键)峰强大幅降低, 这些均说明颗粒表面EDTA在使用过程中有所流失, 并可能进入油相。如果按MSH里EDTA含量13.6wt%计, 且假设所有EDTA均进入油中, 那么最终回收油中EDTA含量为2 mg/mL(0.32 g×13.6%/20 mL)。另外, ICP检测发现回收油中含Mg, 其浓度为(10.3 ± 1.3) μg/L(原始油<1 μg/L)。可看出, MSH的使用会使一些化学物质进入油相, 但EDTA和Mg²⁺残留量较小, 我们认为其不足以对油品质量造成影响。为证实此判断, 本研究对比了市售变压器油和回收油的基本理化性质, 包括含水率、表面张力、酸值和抗氧化性(通过评估氧化前后油表面张力和酸值变化, 图S4给出了氧化前后油的外观颜色对比)。表S1结果表明, 除了含水率略高外, 回收油在表面张力、酸值及抗氧化性方面, 与市售变压器油品质接近。

2.3 MSH循环再利用和经济成本核算

图3中XRD和TG/DSC分析表明, 回收的固相主要成分是MgSO₄·6H₂O和MgSO₄·1.25H₂O, 因此可替代MgSO₄·7H₂O作为Mg²⁺和SO₄²⁻源合成MSH(流程与初始MSH步骤合成一致)。XRD分析结果表明, 回收的固体可用于再生MSH, 产品晶相和初始MSH一致(图3(a))。图3(b)显示循环再生的MSH应用于油水分离时, 其水分分离效率与初始MSH非常接近。MSH的可循环再利用特性既避免了固废的产生, 又大大降低了经济成本, 使技术的可应用性增强。

对MSH的合成成本进行粗略核算, 根据制备方法合成1 t MSH需花费11.18万元(如表1所示, 详细计算步骤见S2和S3), 比已报道的LDO纳米片(51.79万元)、HH纳米球(76.35万元)和Fe₃O₄基材料(>250万元)均要便宜, 但比HH纳米线(8.74万元)稍贵, 说明MSH在制备成本上具有一定的优势。进一步计算其处理每立方乳

图3 (网络版彩色)5次循环再生的MSH的XRD图(a)以及MSH循环利用处理乳化变压器油水分分离效率(b)

Figure 3 (Color online) XRD patterns (a) and the water separation efficiencies (b) for the regenerated MSH during the 5 cycles of water-oil separation

表1 材料合成成本和每立方乳液处理成本对比

Table 1 The cost for the material synthesis and the treatment of every cubic meter of the water-in-oil emulsion

材料	每吨材料合成成本(万元)	处理每立方乳液成本(元)	文献
MSH	11.18	733.68	本工作
层状双金属氧化物	51.79	1036.45	[31]
HH纳米线	8.74	2628.27	[30]
HH纳米球	76.35		[29]
Fe ₃ O ₄	286.29	不可回用, 处理成本高	[36]
Fe ₃ O ₄	263.11		[37]
Fe ₃ O ₄	1298.7		[38]

液的成本时发现MSH处理成本仅为733.68元, 比上述所有材料(包括HH纳米线)都要便宜。这主要得益于其较大的晶格固水容量和良好的可循环利用特性。

2.4 操作条件影响

鉴于MSH分离乳化液的高效表现, 本研究进一步探究了MSH投加量和分离温度对水分分离效率、水固定效率及晶格空间利用率的影响。图4(a)首先对比了使用8.0、10.0、12.0、14.0和16.0 g/L_{oil} MSH处理后乳液的照片, 结果显示在投加量小于12.0 g/L_{oil}时, 回收的油液不够清澈。图4(b)的水分分离效率和水固定效率结果显示, 随着MSH添加量的增大, 更多的水分通过晶格固定的方式被去除; 但MSH晶格利用率逐渐降低, 表明有多余的晶格容量没有被利用起来, 造成了材料的浪费。为验证该结论在更大MSH添加量时的正确性, 本

研究将添加量增至24.0 g/L_{oil}。图4(a), (b)结果表明水分分离效率和水固定效率进一步提高, 但增幅有限; 而晶格利用率下降明显, 仅有56.0%。

图4(c)为不同温度下使用16.0 g/L_{oil} MSH分离处理后乳液的数码照片。很明显, 油液均较为清澈, 但实际操作中发现, 温度越高所需处理时间越短, 从20°C的31 min, 减少到40°C的16 min, 60°C的5 min和40°C的3 min。图4(d)显示, 随着反应温度的升高, 分离效率逐渐升高, 这可能得益于高温下水分子扩散团聚及晶格转化速率均加快。但水固定效率和晶格空间利用率却随温度呈现火山型变化趋势, 说明温度超过60°C后, 水分不容易进入晶格, 而是通过离心或吸附的方式被去除, 这可能归结于三方面的原因: (1) 温度较高时, 乳液中小水滴加速碰撞, 变得不稳定(易破乳), 容易通过离心或吸附被脱除; (2) 温度较高时, 操作时间较短, MSH晶格空间来不及固定水分; (3) 温度较高时, MSH晶格转化或水分进入晶格的能垒变高, 类似的情况在硫酸钙晶格转化过程中亦被报道^[29]。

3 结论

本研究通过EDTA诱导Mg²⁺和SO₄²⁻结晶, 成功合成单分散MSH微米颗粒; 进一步地, 利用其“在常温下可晶格重排腾出空间捕获吸附水分子”的特性, 来分离脱除乳化变压器油中的微量水分。MSH的晶格空间水容量达0.63 g_{H₂O}/g_{MSH}, 分别是双金属氧化物(LDO, 0.48 g_{H₂O}/g_{LDO})和半水硫酸钙(HH, 0.18 g_{H₂O}/g_{HH})的1.31和3.50倍。针对含10 mg/mL水的乳化变压器油, 添加16.0 g/L_{oil} MSH可去除95.56%的水分, 提高添加量或

图4 (网络版彩色)投加量和操作温度对MSH分离性能的影响。(a, c)分离后油液的数码照片;(b, d)相应条件下的水分离效率、水固定效率和晶格空间利用率。晶格固定水分质量通过回收固相TG/DSC分析结果计算获得,见图S5、S6

Figure 4 (Color online) Effects of the dose and operating temperature on the oil/water separation performance of MSH. (a, c) Digital images of the oil phase after treatment; (b, d) corresponding water removal efficiency, water immobilization efficiency by the crystal lattice of MSH. The mass of the water immobilized into the crystal lattice of MSH was obtained from the TG/DSC analyses results, as observed in Figures S5 and S6

分离温度可进一步提高水分去除率至98.74%;颗粒吸水后尺寸从4.1 μm膨胀至40 μm,易于从油中分离,不残留污染油品;可循环再利用,初步估算处理每立方乳

化油成本仅为733.68元,比目前报道的其他材料都低。总体而言,本研究所制备的MSH颗粒是一种极具应用前景的工业废油脱水净化材料。

参考文献

- 1 Laura H R, Bernard E, Delove A A, et al. Climate change and oil pollution: A dangerous cocktail for tropical zooplankton. *Aquat Toxicol*, 2021, 231: 105718
- 2 Benk A. The affects of heat and/or acid treatment on bleaching properties of serpentine to be utilized in reclaiming waste engine oil. *Fuel*, 2021, 290: 120022
- 3 Wang C, Wang Y, Chen M, et al. Comparison of the regenerability of Co/sepiolite and Co/Al₂O₃ catalysts containing the spinel phase in simulated bio-oil steam reforming. *Energy*, 2021, 214: 118971
- 4 Tang L, Wang G, Zeng Z, et al. Three-dimensional adsorbent with pH induced superhydrophobic and superhydrophilic transformation for oil recycle and adsorbent regeneration. *J Colloid Interface Sci*, 2020, 575: 231–244
- 5 Fazal M A, Haseeb A S M A, Masjuki H H. Comparative corrosive characteristics of petroleum diesel and palm biodiesel for automotive materials. *Fuel Process Technol*, 2010, 91: 1308–1315
- 6 Gong H, Li W, Zhang X, et al. Effects of droplet dynamic characteristics on the separation performance of a demulsification and dewatering device coupling electric and centrifugal fields. *Sep Purif Technol*, 2021, 257: 117905
- 7 Gong H, Li W, Zhang X, et al. Simulation of the coalescence and breakup of water-in-oil emulsion in a separation device strengthened by coupling electric and swirling centrifugal fields. *Sep Purif Technol*, 2020, 238: 116397

- 8 Wang Z J, Wang Y, Liu G J. Rapid and efficient separation of oil from oil-in-water emulsions using a Janus cotton fabric. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 12: 1313–1316
- 9 Zhou J, Sun Z, Chen M, et al. Macroscopic and mechanically robust hollow carbon spheres with superior oil adsorption and light-to-heat evaporation properties. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 5368–5375
- 10 Rius-Ayra O, Bouhounf-Riahi O, LLorca-Isern N. Superhydrophobic and sustainable nanostructured powdered iron for the efficient separation of oil-in-water emulsions and the capture of microplastics. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 45629–45640
- 11 Shi Y L, Feng X J, Wang Y S, et al. Preparation of oil sorbents of corn straw and its application in oil-water separation (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2018, 64: 87–94 [石彦龙, 冯晓娟, 王永生, 等. 玉米秸秆油污吸附剂的制备及其在油水分离中的应用. 科学通报, 2018, 64: 87–94]
- 12 Huang J, Yan Z. Adsorption mechanism of oil by resilient graphene aerogels from oil-water emulsion. *Langmuir*, 2018, 34: 1890–1898
- 13 Cao X, Zang L, Bu Z, et al. Microfluidic fabrication of magnetic porous multi-walled carbon nanotube beads for oil and organic solvent adsorption. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 10479–10485
- 14 Gu J C, Zhang L, Zhang J W, et al. Recent advance of two-dimensional carbon-based films and their polymer functionalized membranes for oil/water separation (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2019, 64: 2316–2331 [谷金翠, 张磊, 张佳玮, 等. 二维碳基薄膜及其高分子复合材料的构筑和油水分离性能研究进展. 科学通报, 2019, 64: 2316–2331]
- 15 Zhang L, Zhao N, Xu J. Surfaces with special wettability: Applications in oil/water separation (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2013, 58: 3372–3380 [张靓, 赵宁, 徐坚. 特殊浸润性表面在油水分离中的应用. 科学通报, 2013, 58: 3372–3380]
- 16 Wu M, Liu W, Mu P, et al. Sacrifice template strategy to the fabrication of a self-cleaning nanofibrous membrane for efficient crude oil-in-water emulsion separation with high flux. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 53484–53493
- 17 Zhang W, Shi Z, Zhang F, et al. Superhydrophobic and superoleophilic PVDF membranes for effective separation of water-in-oil emulsions with high flux. *Adv Mater*, 2013, 25: 2071–2076
- 18 Shi Z, Zhang W, Zhang F, et al. Ultrafast separation of emulsified oil/water mixtures by ultrathin free-standing single-walled carbon nanotube network films. *Adv Mater*, 2013, 25: 2422–2427
- 19 Luo W, Sun D, Chen S, et al. Robust microcapsules with durable superhydrophobicity and superoleophilicity for efficient oil-water separation. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 57547–57559
- 20 Tao M, Xue L, Liu F, et al. An intelligent superwetting PVDF membrane showing switchable transport performance for oil/water separation. *Adv Mater*, 2014, 26: 2943–2948
- 21 Wang Y, Wang J, Ding Y, et al. *In situ* generated micro-bubbles enhanced membrane antifouling for separation of oil-in-water emulsion. *J Membr Sci*, 2021, 621: 119005
- 22 Zeng X, Qian L, Yuan X, et al. Inspired by *Stenocara* beetles: From water collection to high-efficiency water-in-oil emulsion separation. *ACS Nano*, 2016, 11: 760–769
- 23 Yin Y, Zhu L, Chang X, et al. Bioinspired anti-oil-fouling hierarchical structured membranes decorated with urchin-like α -FeOOH particles for efficient oil/water mixture and crude oil-in-water emulsion separation. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 50962–50970
- 24 Hao L, Jiang B, Zhang L, et al. Efficient demulsification of diesel-in-water emulsions by different structural dendrimer-based demulsifiers. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55: 1748–1759
- 25 Yuan H, Zhang Z, Mi Y, et al. Demulsification of water-containing crude oil driven by environmentally friendly SiO_2 @CS composite materials. *Energy Fuels*, 2020, 34: 8316–8324
- 26 Yang Q, Lu H, Li Y D, et al. Research process of coalescence separation in oily wastewater treatment (in Chinese). *Chin J Environ Eng*, 2021, 15: 767–781 [杨强, 卢浩, 李裕东. 聚结分离技术在含油污水处理中的应用研究进展. 环境工程学报, 2021, 15: 767–781]
- 27 Lu H, Yang Q, Xu X, et al. Effect of the mixed oleophilic fibrous coalescer geometry and the operating conditions on oily wastewater separation. *Chem Eng Technol*, 2016, 39: 255–262
- 28 Huang X, Xiong Y, Yin W, et al. Demulsification of a new magnetically responsive bacterial demulsifier for water-in-oil emulsions. *Energy Fuels*, 2016, 30: 5190–5197
- 29 Jiang G, Li J, Nie Y, et al. Immobilizing water into crystal lattice of calcium sulfate for its separation from water-in-oil emulsion. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 7650–7657
- 30 Jiang G, Fu W, Wang Y, et al. Calcium sulfate hemihydrate nanowires: One robust material in separation of water from water-in-oil emulsion. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 10519–10525
- 31 Jiang G, Fu W, Shu S, et al. MgAl layered double oxide: One powerful sweeper of emulsified water and acid for oil purification. *J Hazard Mater*, 2019, 367: 658–667
- 32 Jiang G, Fu H, Savino K, et al. Nonlattice cation- SO_4^{2-} ion pairs in calcium sulfate hemihydrate nucleation. *Cryst Growth Des*, 2013, 13: 5128–5134
- 33 Ren Y, Abbood H A, He F, et al. Magnetic EDTA-modified chitosan/ $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ adsorbent: Preparation, characterization, and application in heavy

- metal adsorption. *Chem Eng J*, 2013, 226: 300–311
- 34 Chen S, Xie F. Selective adsorption of copper (II) ions in mixed solution by Fe_3O_4 - MnO_2 -EDTA magnetic nanoparticles. *Appl Surf Sci*, 2020, 507: 145090
- 35 Qi M, Yao S, Liu X C, et al. Nanosheet-assembled carbonated hydroxyapatite microspheres prepared by an EDTA-assisted hydrothermal homogeneous precipitation route. *CrystEngComm*, 2020, 22: 2884–2888
- 36 Palchoudhury S, Lead J R. A facile and cost-effective method for separation of oil-water mixtures using polymer-coated iron oxide nanoparticles. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 14558–14563
- 37 Duan C, Zhu T, Guo J, et al. Smart enrichment and facile separation of oil from emulsions and mixtures by superhydrophobic/superoleophilic particles. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 10475–10481
- 38 Mirshahghassemi S, Lead J R. Oil recovery from water under environmentally relevant conditions using magnetic nanoparticles. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 11729–11736

补充材料

- 图S1 不同前驱体添加量下合成的MSH颗粒SEM图
- 图S2 不同温度下合成的MSH颗粒SEM图
- 图S3 新鲜合成的MSH和使用后收集的固相颗粒的傅里叶红外吸收对比图
- 图S4 市售变压器油氧化前后与回收油氧化后的数码照片
- 图S5 不同MSH添加量用于油水分离后, 收集的固相TG分析图
- 图S6 不同分离温度下收集的固相TG分析图
- 表S1 原始油和回收油的基本指标对比
- 表S2 合成每吨MSH成本估算
- 表S3 与文献中已有分离材料合成成本对比

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “硫酸镁颗粒高效分离油包水乳液”

Magnesium sulfate microparticles with superior performance in water separation from a water-in-oil emulsion

Guangming Jiang¹, Denghui Tian¹, Xiaoshu Lü^{1*}, Anke Du³, Min Peng¹, Yan Wang¹, Haifeng Gong¹, Xianming Zhang¹ & Fan Dong^{1,2*}¹ Chongqing Key Laboratory of Catalysis and Environmental Materials, Engineering Research Center for Waste Oil Recovery Technology and Equipment, Ministry of Education, College of Environment and Resources, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China;² Research Center for Environmental and Energy Catalysis, Institute of Fundamental and Frontier Sciences, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China;³ Chongqing Academy of Science and Technology, Chongqing 401123, China

* Corresponding authors, E-mail: lyuxiaoshu@zju.edu.cn; dfctbu@126.com

Nowadays the rapid development in the transportation, mining, chemical and machinery industry has dramatically raised the consumption of both petroleum and synthetic oil products (such as lubricating oil, transformer oil, etc.), which, as a result, leads to the production of million tons of waste oil every year (the waste oil is referred to the one that has totally or partially lost the function due to the inclusion of impurities and the change in its composition). These waste oils have posed a huge threat to the ecological safety of the environment (e.g., oil-induced water, air and soil pollution). It is therefore urgent to find efficient approaches for proper and safe disposal of them. Oil regeneration through a stepwise purification (removal of water, acids, particles, etc.) -refining (rectification, hydrogenation, hydrodechlorination, etc.) strategy is one promising and green alternative, which also contributes to saving the petroleum resources. Separation/removal of trace water from emulsified oil is an indispensable but challenging step in the purification of waste oil before its refining. Current techniques, including the magnetic separation, oil skimming, selective adsorption and membrane filtration, have afforded unsatisfactory performances towards the emulsified waste oil, primarily due to the high oil viscosity, low water content, small droplet size and high stability of the emulsion. Herein, we report a facile and green approach to the monodisperse magnesium sulfate microparticles ($\text{MgSO}_4 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$, MSH) via an ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA)-induced self-assembly strategy, and demonstrate their superior performances in removal of trace water from the emulsified transformer oil. Specifically, 16.0 g/L_{oil} of MSH enables to treat 20 mL of emulsion (water content: 10 mg/mL) with a separation efficiency of 95.56%, and intriguingly this efficiency can be increased to 98.74% when increasing the MSH dose or the separation temperature. Furthermore, after use, the MSH is converted to larger microparticles with its mean size increasing from 4.1 to 40 μm , and can therefore be readily collected from the oil phase, avoiding the oil contamination by the solid phase. The collected solid phase can be regenerated to MSH particles that preserve the robust oil/water separation performance, and this unique renewable feature improves the economics of oil purification. Accordingly, purification of every cubic meter of emulsion (water content: 10 mg/mL) costs about 733.68 yuan, much lower than other materials reported in the literature. The mechanism study reveals that the water removal function of MSH is attributed to its rearrangeable lattice structure at room temperature, which releases extra space to capture and fix the water in its lattice gap. The water capacity of MSH reaches 0.63 g_{H₂O}/g_{MSH}, which is 1.31 and 3.50 times the reported bimetal oxide (LDO, 0.48 g_{H₂O}/g_{LDO}) and calcium sulfate hemihydrate (HH, 0.18 g_{H₂O}/g_{HH}), respectively. This research provides new strategies and materials specific for the purification of industrial emulsified waste oil, and actively promotes its recycling in a green and efficient way.

magnesium sulfate, oil-water separation, water-in-oil emulsion, nanoparticles, water immobilizationdoi: [10.1360/TB-2021-0052](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0052)