

低成本超疏水棉布的制备 及其应用于油水混合物分离的研究

张雪梅¹ 王 航¹ 王 广² 高云艳³ 付 峰¹ 高晓明¹ 牛凤兴¹

(1.延安大学化学与化工学院,陕西省化学反应工程重点实验室,延安 716000;
2.宁夏百川新材料有限公司,银川 750409;3.兖州煤业榆林能化有限公司,榆林 719000)

摘 要 近年来因仿生界面材料特殊的表面效应,将其应用于油/水混合物高效分离领域引起了国内外研究者的极大关注。采用 TiO_2 和月桂酸对棉布进行表面改性,制备出超疏水/超亲油棉布,其表面水接触角高达 156° ,通过搭建连续分离装置,可实现油/水混合物的快速、高效、连续分离,且经过 20 次循环分离,分离效率仍高达 94%。超疏水棉布制备工艺简单、成本低廉、环境友好,无需特殊的设备,在海上石油及有机化学品泄漏导致的水污染处理领域具有良好的应用前景。

关键词 棉纤维,超疏水,超亲油,油水分离

Preparation of low-cost superhydrophobic cotton fabric for oil-water separation

Zhang Xuemei¹ Wang Hang¹ Wang Guang² Gao Yunyan³ Fu Feng¹
Gao Xiaoming¹ Niu Fengxing¹

(1.Shaanxi Key Laboratory of Chemical Reaction Engineering, Department of Chemistry and
Chemical Engineering, Yan'an University, Yan'an 716000; 2.Ningxia Baichuan New Materials
Co., Ltd., Yinchuan 750409; 3.Yulin Nenghua Co., Ltd., of Yanzhou Coal Industry, Yulin 719000)

Abstract In recent years, the special surface effect of bionic interfacial materials has attracted much attention from researchers at home and abroad for its application in separation of oil/water mixtures field. The surface of cotton fibre was modified used TiO_2 and lauric acid. The water contact angle of superhydrophobic cotton fabric was up to 156° . It can realize rapid, efficient and continuous separation of oil/water mixture through constructing the continuous separation device. Moreover, the separation efficiency of oil/water mixture was as high as 94% above after 20 cycles. The preparation technology was simply, low cost, friendly environment and without special equipments. All of these satisfactory properties made the as-prepared cotton as an ideal absorbents for oily industrial wastewater and oil spills in oceans.

Key words cotton fabric, superhydrophobic, superoleophilic, oil-water separation

近年来随着城市化和工业化进程的加快,水体中油类污染物和海上石油泄漏的问题日益突出,对人类健康、水环境以及生态环境平衡造成了很大的危害,油污染水源已成为全球亟需解决的重要环境问题之一^[1-3]。研究人员发现,超疏水材料由于其特殊的表面效应^[4-5],在油/水混合物的分离领域已得到广泛应用。目前超疏水棉布应用于油水分离领域已有报道^[6-9],但现有报道大多数采用昂贵的低表面能物质修饰材料表面或是制备过程需要特殊设备。

因此,开发一种制备过程简单、成本低廉、环境友好、可重复使用的油水分离材料已迫在眉睫。

本研究报道了 TiO_2 /硬脂酸棉布的制备方法,即在棉纤维骨架表面修饰纳米 TiO_2 颗粒增加其表面粗糙度,再用硬脂酸进行表面改性,降低其表面能。棉织物和硬脂酸都是可再生可降解的物质,纳米 TiO_2 也是一种低成本环境友好的物质。因此,制备的超疏水材料可以作为传统油水分离材料的环保替代品,在今后的工业油/水分离和海上石油泄漏

基金项目:陕西省教育厅重点实验室项目(17JS141);延安大学校级大学生创新创业训练计划项目(D2018030)

作者简介:张雪梅(1987-),女,硕士,讲师,主要从事水处理与功能材料方面的研究。

油回收领域中有一定的应用前景。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

棉布,市售;月桂酸(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;纳米 TiO_2 、油红 O、亚甲基蓝,均为分析纯,Macklin 公司;无水乙醇、正己烷、正辛烷、甲苯、十六烷、氯仿,天津市天力化学试剂有限公司;汽油、柴油,中国石油化工集团公司。

接触角测试仪(DM501 型),日本协和界面科学株式会社;傅里叶红外变换光谱仪(FT-IR, Tensor II 型),德国布鲁克公司;扫描电子显微镜(SEM, EVO-18 型),德国蔡司公司;鼓风干燥箱(DHG-9013A 型),上海一恒科学仪器有限公司;超声波清洗机(CJ-009SD 型),上海德意生公司。

1.2 超疏水棉纤维的制备

将原始棉布采用蒸馏水和无水乙醇溶液交替洗涤数次,随后经完全干燥的棉布浸于 TiO_2 的乙醇溶液(2%, wt, 质量分数,下同)中,超声分散 30min。取出棉布置于干燥箱中 80°C 下干燥 90min,得到负载 TiO_2 的棉布。将以上 TiO_2 /棉布完全浸于月桂酸无水乙醇溶液(4%)中室温下表面改性 18h,将经改性后的棉布置于干燥箱中完全干燥,即可得到超疏水/超亲油棉布。

2 结果与讨论

2.1 超疏水棉纤维材料的表征

本实验测得超疏水棉布的水接触角为 156° ,因此,改性后棉布具有优异的超疏水性能。

原始棉布、超疏水棉布和月桂酸的 FT-IR 谱图见图 1。由图可知,棉布的主要成分为纤维素,其在 $1000\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰为纤维素特征吸收峰, $3500\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 范围内为 $-\text{OH}$ 伸缩振动峰^[10]。在月桂酸的 FT-IR 谱图中, 2920cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2$ 的不对称伸缩振动峰, 2844cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2$

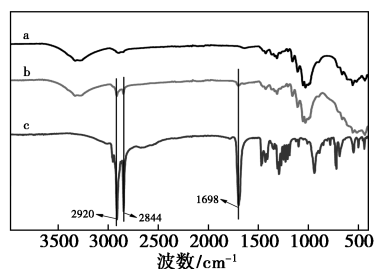


图1 原始棉布(a)、超疏水棉布(b)和月桂酸(c)的 FT-IR 谱图

的对称伸缩振动峰, 1698cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{O}$ 的振动峰^[11]。在超疏水棉布 FT-IR 谱图的相应位置可以找到月桂酸的特征峰,且没有发现新的特征峰,这些结果证实棉布和月桂酸相互之间没有新的化学键形成。

原始棉布和超疏水棉布的 SEM 图见图 2。由图可知,原始棉布骨架表面基本光滑,而超疏水棉布的纤维结构上附着许多颗粒状物质,正是因为这种粗糙结构的存在使改性后的棉布表现出超疏水现象。

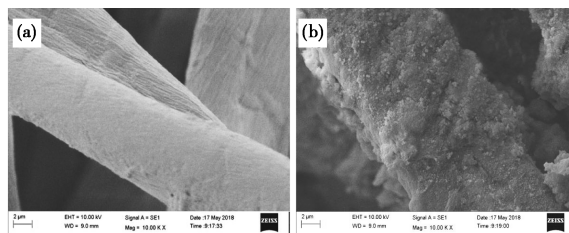


图2 原始棉布(a)和超疏水棉布(b)的 SEM 图

2.2 超疏水棉布的油水分离性能研究

由于超疏水棉布的超亲油和超疏水性,使其在油水混合物分离领域有一定的应用前景,本研究制备的超疏水棉布可用于油/水混合液分离过程,见图 3。取两种密度不同的油/水混合液,即正己烷/水和氯仿/水混合液,为了便于观察,将正己烷和氯仿均用油红 O 染色。图 3(a)为超疏水棉布分离正己烷/水混合液过程图,在外力作用下,水面上的正己烷逐渐被超疏水棉布吸收,直至正己烷液滴完全从水中分离出来,水面洁净如初,该过程非常迅速。同样,超疏水棉布在外力作用下分离氯仿/水混合液[图 3(b)],烧杯底部的氯仿被完全分离。因此,不管是水上油还是水下油,超疏水棉布均能轻松实现油水分离。

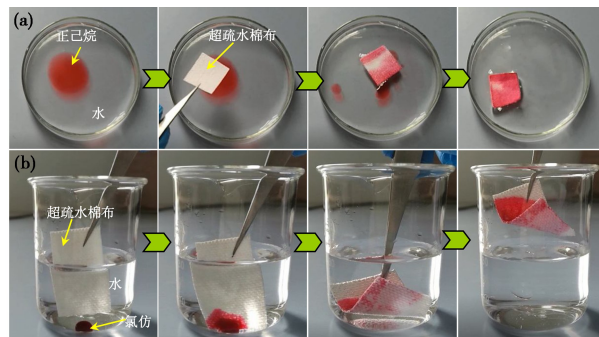


图3 超疏水棉布分离正己烷/水混合液过程图(a)和超疏水棉布分离氯仿/水混合液过程图(b)

超疏水棉布对油/水混合液分离能力的研究,本研究采用两个中空玻璃管,以超疏水棉布为滤膜搭建油水分离装置,见图 4。由图可知,将氯仿/水混

合溶液(水用亚甲基蓝染色)缓慢连续的倒入搭建的分离装置中,在重力作用下氯仿轻松穿过超疏水棉布并滴落到锥形瓶底部,而水则被阻隔在超疏水棉布之上,从而实现油/水混合液的分离。这种现象可以解释为:分离之前,当水滴滴落在超疏水棉布表面时,由于棉布的超疏水性使得水滴与棉纤维间存在少量空气,水滴与棉纤维被空气阻隔开,水滴在棉纤维表面滚动。而油滴滴落在超疏水棉布表面时,油滴与棉纤维间没有空气阻隔开,油滴很容易穿透棉纤维^[11]。

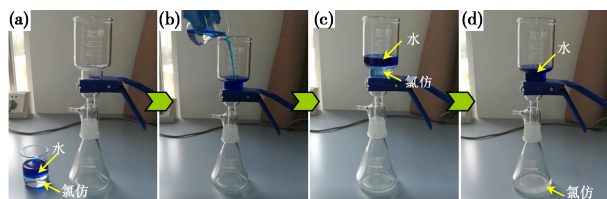


图 4 以超疏水棉布为滤布分离氯仿/水混合液的过程图
[(a)装置图;(b)导入混合液;(c)分离;(d)分离完成]

评价超疏水棉布对油/水混合液(汽油/水、柴油/水、正辛烷/水、正己烷/水、十六烷/水、氯仿/水)的分离效率采用分离后和分离前油的质量比来计算^[12],结果见图 5。由图 5(a)可知,对 6 种油品的分离效率均达到 95%以上。超疏水棉布对油/水混合液循环分离效率是其在实际应用中的一项重要指标,本研究进一步对汽油/水混合物体系进行多次循环分离,每次分离后用乙醇将超疏水棉布清洗并烘干,循环 20 次,由图 5(b)可见,随着分离次数的增加,汽油的分离效率逐渐下降,但循环 20 次后分离

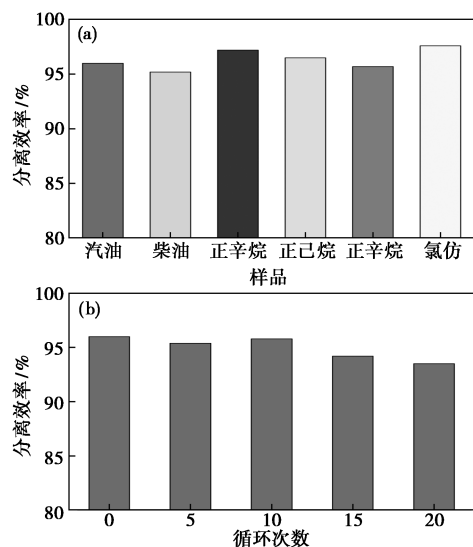


图 5 超疏水棉布用于不同油/水混合物的分离效率图(a)和超疏水棉布用于汽油/水混合物分离效率与分离次数关系图(b)

效率仍然高达 94%,表明该超疏水棉布有着良好的循环使用性能。

为了实现连续高效的油/水混合液分离,本研究搭建图 6 所示装置,分别将 $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 2\text{cm}$ 的海绵包在原始棉布和超疏水棉布中,并固定在硅胶管一端。将包有原始棉布和超疏水棉布的硅胶管管口分别插入油/水混合液(水用亚甲基蓝染色)烧杯中,硅胶管的另一侧放入空烧杯,启动蠕动泵。结果发现,包有原始棉布一侧的油水混合液被蠕动泵同时转移到另一侧的烧杯中,油水混合液并没有被分离开。而包有超疏水棉一侧的油水混合液,只有油被蠕动泵转移到另一侧的烧杯,而水则保留在原烧杯中,油水混合液被完全分离开。因此,本研究制备的超疏水棉布在海上溢油处理或海底石油开采等领域具有很大的应用价值和前景。

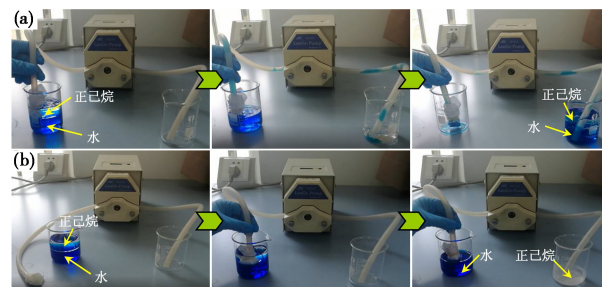


图 6 原始棉布连续分离正己烷/水混合液过程图(a)和超疏水棉布连续分离氯仿/水混合液过程图(b)

3 结论

(1)采用高效、简便及环境友好的方法制备出了 TiO_2 /月桂酸超疏水棉布,制备过程无昂贵的氟化物和特殊设备,其表面水接触角高达 156° 。SEM 分析表明,改性后棉纤维骨架表面由光滑变为粗糙度均匀的微纳米结构。

(2)本研究制备的超疏水棉布对 6 种油/水混合液的油分离效率均高于 95%。将超疏水棉布用于汽油/水混合液分离,经 20 次循环使用汽油的分离效率仍高达 94%。此外,本研究通过包有 3D 海绵的超疏水棉布搭建的分离装置可实现油/水混合液连续、快速和高效的分离,在工业生产和生活中油水混合物分离领域具有一定的应用前景。

参考文献

- [1] Wang Ben, Liang Weixin, Guo Zhiguang, et al. Biomimetic super-lyophobic and superlyophilic materials applied for oil/water separation: a new strategy beyond nature[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(1): 336-361.

- [2] Peng Huili, Wang Hao, Wu Jianning, et al. Preparation of superhydrophobic magnetic cellulose sponge for removing oil from water [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(3): 832-838.
- [3] Wang Jintao, Wang Hongfei, Geng Guihong. Highly efficient oil-in-water emulsion and oil layer/water mixture separation based on durably superhydrophobic sponge prepared via a facile route [J]. Marine Pollution Bulletin, 2018, 127: 108-116.
- [4] Wen Liping, Tian Ye, Jiang Lei. Bioinspired super-wettability from fundamental research to practical applications [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(11): 3387-3399.
- [5] Xu Changlian, Song Fei, Wang Xiuli, et al. Surface modification with hierarchical CuO arrays toward a flexible, durable super-hydrophobic and self-cleaning material [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 11: 1328-1334.
- [6] Wang Hao, Huang Xuewu, Li Bei, et al. Facile preparation of super-hydrophobic nanofibrous membrane for oil/water separation in a harsh environment [J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(14): 10111-10121.
- [7] Gao Shouwei, Huang Jianying, Li Shuhui, et al. Facile construction of robust fluorine-free superhydrophobic TiO₂ @ fabrics with excellent anti-fouling, water-oil separation and UV-protective properties [J]. Materials & Design, 2017, 128: 1-8.
- [8] Cheng Quanyong, Liu Meichen, Li Yidong, et al. Biobased super-hydrophobic coating on cotton fabric fabricated by spray-coating for efficient oil/water separation [J]. Polymer Testing, 2018, 66: 41-47.
- [9] Zhou Qingqing, Chen Guoqiang, Xing Tieling. Facile construction of robust superhydrophobic tea polyphenol/Fe@ cotton fabric for self-cleaning and efficient oil-water separation [J]. Cellulose, 2018, 25(2): 1513-1525.
- [10] Wang Bin, Lei Binghang, Tang Yuhao, et al. Facile fabrication of robust superhydrophobic cotton fabrics modified by polysiloxane nanowires for oil/water separation [J]. Journal of Coatings Technology & Research, 2018, 15(3): 611-621.
- [11] Shen Qiang, Ouyang Jing, Zhang Yi, et al. Lauric acid/modified sepiolite composite as a form-stable phase change material for thermal energy storage [J]. Applied Clay Science, 2017, 146: 14-22.
- [12] Shang Qianqian, Liu Chengguo, Zhou Yonghong. One-pot fabrication of robust hydrophobia and superoleophilic cotton fabrics for effective oil-water separation [J]. Journal of Coatings Technology & Research, 2017(7): 1-11.

收稿日期: 2018-09-27

(上接第 256 页)

- [2] 熊子佳, 洪锦祥, 邓成, 等. 不同聚合物基废旧塑料改性沥青及混合料的路用性能研究 [J]. 新型建筑材料, 2016, 43(8): 54-57.
- [3] 万路. 相变控温沥青混凝土的制备与性能研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
- [4] 白雪, 贾秦龙. 高速公路沥青路面病害分析及处治维修 [J]. 筑路机械与施工机械化, 2016, 33(9): 76-79.
- [5] 王元明, 丁云飞, 吴会军, 石蜡/碳纳米管复合相变材料的性能研究 [J]. 现代化工, 2015, 35(1): 130-134.
- [6] Yang J, Qi G Q, Liu Y, et al. Hybrid graphene aerogels/phase change material composites: thermal conductivity, shape-stabilization and light-to-thermal energy storage [J]. Carbon, 2016, 100: 693-702.
- [7] 何丽红. 复合相变储热沥青路面材料研制及降温机理 [D]. 重庆: 重庆交通大学, 2016.
- [8] Ma B, Wang S S, Li J. Study on application of PCM in asphalt mixture [J]. Advanced Materials Research, 2011, 168-170: 2625-2630.
- [9] Ma B, Ma J, Wang D L, et al. Preparation and properties of composite shape-stabilized phase change material for asphalt mixture [J]. Applied Mechanics & Materials, 2011, 71-78: 118-121.
- [10] 李文虎, 何丽红, 朱洪洲, 等. PEG/SiO₂ 相变颗粒对沥青混合料储热及高温性能的影响 [J]. 公路交通科技, 2015, 32(4): 16-20.

收稿日期: 2018-01-16

(上接第 259 页)

- [7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 23763—2009, 光催化抗菌材料及制品抗菌性能的评价 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [8] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 21866—2008, 抗菌涂料(漆膜)抗菌性测定法和抗菌效果 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB 21551.2—2010, 家用和类似用途电器的抗菌、除菌、净化功能抗菌材料的特殊要求 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [10] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. FZ/T 73023—2006, 抗菌针织品 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [11] American Society for Testing and Materials. ASTM E 2149-13a, Standard test method for determining the antimicrobial activity of antimicrobial agents under dynamic contact conditions [S]. US: ASTM International, 2013.
- [12] 中华人民共和国卫生部. 消毒技术规范 [S]. 北京: 人民卫生出版社, 2002.
- [13] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 1741—2007, 漆膜耐霉菌性测定法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

收稿日期: 2018-01-05

修稿日期: 2019-02-18