

油水分离铜网材料的制备及分离效率研究

徐向辉*, 叶乾乾, 金文中, 安俊超

洛阳理工学院材料学院, 河南 洛阳
Email: *xxh2973133@126.com

收稿日期: 2020年12月11日; 录用日期: 2021年1月7日; 发布日期: 2021年1月14日

摘要

近年来特殊浸润性材料以其疏水或疏油的优良特性在油水分离领域中大受欢迎。铜网作为一种廉价易得的惰性金属滤网, 有较强的稳定性和可加工性。通过化学镀的方法, 在铜网材料表面沉积一层银粒子, 经硫醇修饰后制得超疏水亲油的表面材料, 进行油水分离考察。采用两种不同表面张力的油性液体(正己烷、石油醚)分别与不同含盐量的水样(去离子水、10%盐水、15%盐水)混合进行油水分离试验, 计算不同表面张力油水混合物的分离效率并分析相应机理。研究发现: 铜网孔径越小, 疏水性能越好, 油水分离效率也更高, 网孔直径380 μm 的铜网的接触角 167° , 针对不同油水混合物, 其油水分离效率最高可达到99.62%。

关键词

铜网, 超疏水亲油, 油水分离, 分离效率

Study of Preparation and Separation Efficiency of Oil-Water Separation Materials

Xianghui Xu*, Qianqian Ye, Wenzhong Jin, Junchao An

Materials Science and Engineering School, Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang Henan
Email: *xxh2973133@126.com

Received: Dec. 11th, 2020; accepted: Jan. 7th, 2021; published: Jan. 14th, 2021

Abstract

In this thesis, superhydrophobic and lipophilic copper mesh has been fabricated by simple elec-

*通讯作者。

文章引用: 徐向辉, 叶乾乾, 金文中, 安俊超. 油水分离铜网材料的制备及分离效率研究[J]. 材料科学, 2021, 11(1): 1-8. DOI: 10.12677/ms.2021.111001

troless galvanic deposition methods. The wetting behaviors and oil-water separation of the as-prepared copper mesh were investigated. The surface morphology and composition were also evaluated to understand the forming mechanism of superhydrophobicity. Oil-water separation experiments were carried out by mixing oil liquids with different surface tensions (n-hexane, petroleum ether) and water samples with different salt contents (deionized water, 10% and 15% NaCl solution), respectively. The separation efficiency of oil-water mixtures with different surface tensions was calculated and the corresponding mechanism was analyzed. The results show that the contact angle of the copper mesh with pore size of 380 μm is 167°. And the oil-water separation efficiency increased as pore size of the copper mesh decreased. For different oil-water mixtures, the highest oil-water separation efficiency can reach 99.62%.

Keywords

Copper Mesh, Super Hydrophobic and Lipophilic, Oil-Water Separation, Separation Efficiency

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着现代工业的迅速发展,在石油的开采、储存与运输过程中,由于操作不当等原因,漏油事故频发,海洋浮油污染越来越严重,油水分离已经成为举世关注的问题。一方面,原油泄漏带来的大面积水域污染,严重影响到全球生态系统的健康;另一方面,生产生活中油水混合物的肆意排放也威胁到了内陆水系的清洁和安全[1] [2] [3]。因此,如何进行简单高效、操作方便、利用率高的油水分离成为近些年研究的重点。

工业中常用的油水分离方法主要有重力式分离、离心式分离、电分离、吸附分离、气浮分离、凝聚和絮凝等方法,但这些方法通常成本较高,分离效率低,不能够反复利用,甚至会造成二次污染,不适用于大规模海洋浮油的清理,其应用往往大幅度受限[4] [5] [6] [7]。因此,如何选择一种清洁、高效又能够大规模重复利用的油水分离方法成为研究的重点。近年来,仿生学的迅速发展引发了对界面材料的研究热潮。通过对荷叶表面超疏水现象的研究,发现表面的微纳复合形貌和低表面能的化学组成是其超疏水的原因。受此启发,科研人员致力于超疏水材料的仿生制备,并且成功应用于油水分离领域[8] [9] [10] [11] [12]。此外,金属网状材料因为机械强度高、表面易加工处理,在分离和收集含油废水实践中得到广泛的应用。

研究以铜网材料为基体,通过化学镀的方法,在铜网表面沉积纳米银层;经正十八醇修饰后,铜网材料浸润性发生变化,制备出超疏水亲油的网状材料。选择不同表面张力的油性介质(正己烷、石油醚)与不同含盐量的水样(去离子水、10%盐水、15%盐水)配制成油水混合液,进行油水分离测试,测量并计算不同表面张力油水混合物的分离效率,并分析讨论微观结构和表面组成调控对浸润性及油水分离效率的影响。

2. 实验过程

2.1. 实验材料

实验所使用的材料和化学试剂如表 1 所示:

Table 1. Reagents and their materials involved in the work
表 1. 实验所使用的材料和化学试剂

材料	规格	供应厂家
铜网(Cu)	14 目(1180 μm) 20 目(830 μm) 40 目(380 μm)	上海宏翔筛网有限公司
去离子水	25 L	洛阳牡丹厂
无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)	500 mL	烟台市双双化工有限公司
硝酸银(AgNO_3)	AR25/100 g	天津市风船化学试剂科技有限公司
正十八硫醇($\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{S}$)	100 g	上海麦克林生化科技有限公司
食用盐(NaCl)	320 g	广西壮族自治区银鹏多品种盐公司
正己烷	500 ml	天津市风船化学试剂科技有限公司
石油醚	500 ml	天津市德恩化学试剂有限公司
甲基蓝	25 g	天津市德恩化学试剂有限公司

2.2. 实验步骤

1) 配置 0.15 M 的硝酸银乙醇溶液, 将清洗后的铜网放置进硝酸银乙醇溶液中浸泡时间为 20 s。取出, 去离子水清洗表面后吹干待用。

2) 配置 0.01 M 的十八硫醇的乙醇溶液, 将化学镀后的铜网放入 1~2 h, 取出清洗后 60 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥即可得到超疏水亲油的铜网材料。

3) 分别以正己烷、石油醚为油样, 以去离子水、10% 盐水、15% 盐水为水样(水样经亚甲基蓝染色) 制备油水混合物。利用制备的超疏水亲油铜网作为分离装置进行油水混合物, 并记录分离效率。

2.3. 实验仪器

采用 JSM-6701F 型场发射扫描电子显微镜表征表面微观结构, 适用光电子能谱(XPS): VG ESCALAB 210, 英国 VG Scitntific 公司; 使用 Smart APEX II 型 X 射线衍射仪对表面成分进行分析; 采用 DSA100 接触角测量仪测定表面接触角, 测试液体体积 5 μL , 五点测量取平均值。

3. 结果与分析

3.1. 铜网浸润性分析

疏水化处理完成后, 铜网表面由原先的金黄色改变为黑色如图 1 所示, 这是由于表面化学沉积的纳米银层所导致。沉积的纳米银层较薄, 对铜网孔径影响不大。测量表面接触角列于表 2, 从结果可以看出, 处理前, 铜网表面接触角在 70 $^{\circ}$ ~91 $^{\circ}$ 间, 并随着铜网孔径降低增大, 这是由于铜网本身由于网孔造成的毛细管力使得与水的接触角较大。经疏水化处理, 铜网表面接触角增大, 铜网孔径 380 μm 时最大为 167 $^{\circ}$, 表面呈现超疏水状态。

图 2 是孔径 380 μm 超疏水铜网试样的 FESEM 照片, 如图 2(a), 图 2(b)所示, 铜网处理前, 表面光滑, 粗糙度较低。疏水化处理, 被还原的银颗粒附着于铜网表面形成团簇凸起, 导致表面粗糙度增加; 将处理后的样品放大 6000 倍后, 可见纳米银粒子的排列形成类珊瑚状的枝晶, 在枝晶间形成较大孔隙, 如图 2(c); 继续放大至 11,000 后, 可看到类珊瑚状枝晶是由无数几百个纳米的小颗粒组成的, 枝晶间存在大量微米级的孔隙, 如图 2(d)。化学镀后, 铜表面的微米孔洞和纳米银颗粒构建出微纳相间的复合结构, 这是铜网表面超疏水化的结构因素。

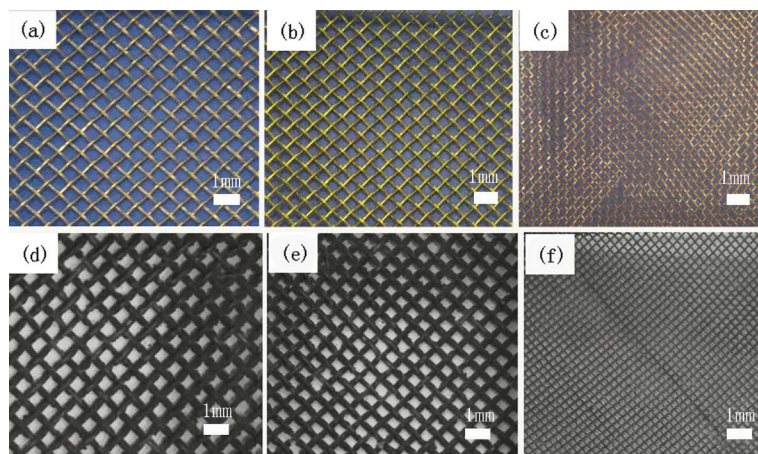


Figure 1. The photo of copper mesh before (a) 1180 μm , (b) 830 μm , (c) 380 μm and after superhydrophobic treatment with different mesh size (d) 1180 μm , (e) 830 μm , (f) 380 μm

图 1. 铜网疏水化处理前后照片。处理前(a) 1180 μm , (b) 830 μm , (c) 380 μm 处理后: (d) 1180 μm , (e) 830 μm , (f) 380 μm

Table 2. The contact angle of copper mesh before after superhydrophobic treatment with different mesh size

表 2. 疏水化处理前后不同孔径铜网表面接触角

接触角	1180 μm	830 μm	380 μm
处理前	74°	88°	91°
处理后	149°	159°	167°

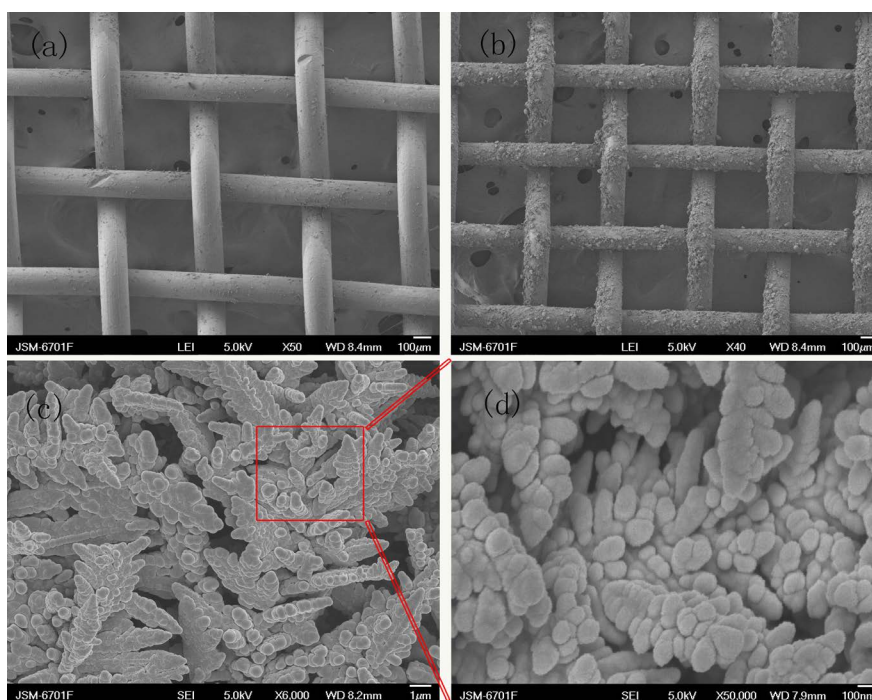


Figure 2. FESEM of the surface of superhydrophobic copper mesh (380 μm), (a) original mesh, (b) superhydrophobic mesh, (c) surface structures (d) larger view of c

图 2. 超疏水铜网(380 μm)表面的 FESEM 电镜照片, (a) 原始铜网, (b) 超疏水铜网, (c) 表面形貌, (d) 表面形貌高倍照片

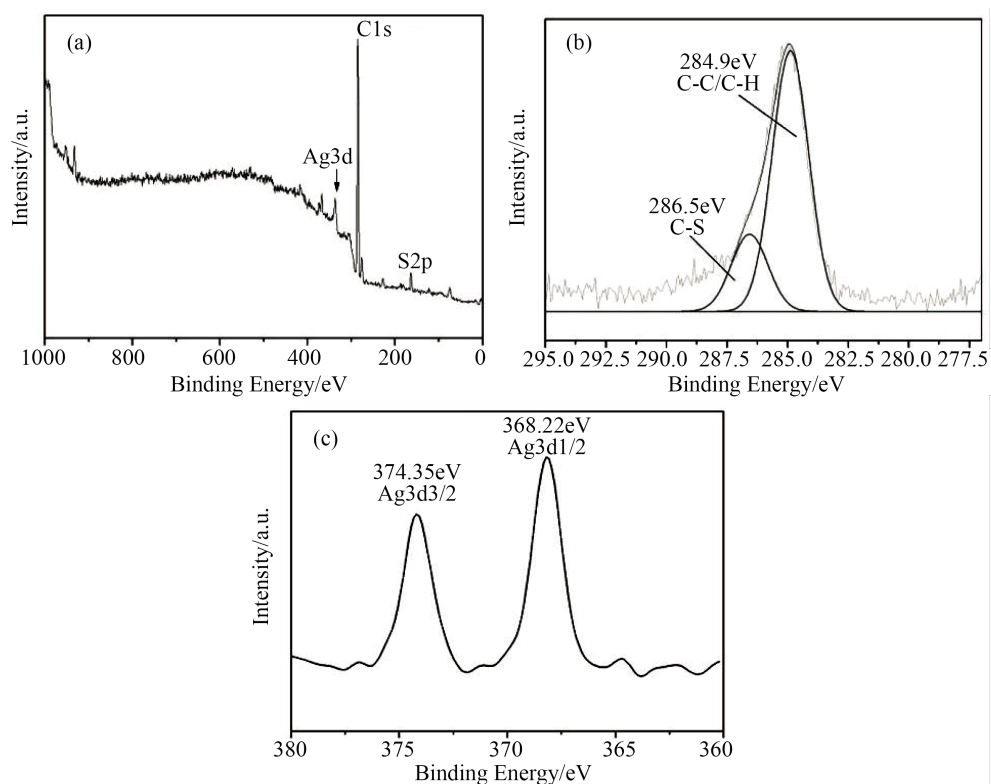


Figure 3. XPS spectra of the surface of superhydrophobic copper mesh, (a) survey scan, (b) C 1 s, (c) Ag3/2p

图 3. 超疏水铜网表面的 XPS 图谱, (a) 全谱, (b) 碳分谱, (c) 银分谱

为了对铜网表面进行化学成分的分析, 图 3 给出了超疏水亲油铜网表面的 XPS 图谱。从图 3(a) 全谱中可以明显看到银、碳和硫元素的三个峰。图 3(b)、图 3(c) 分别给出了碳和银的分谱。通过吉布斯拟合, 碳元素可拟合为两种: 碳碳/碳氢键(C-C/C-H)和碳硫键(C-S)。在 368.1 eV 和 374.1 eV 处的两个峰对应于 Ag3d3/2 和 Ag3d1/2, 由于在金、银等金属元素(软酸)与巯基硫元素(软碱)之间会遵循软硬酸碱理论[13] 形成稳定的 Au-S 和 Ag-S 键, 从成分分析可知铜网表面化学沉积的银粒子与硫醇中的硫优先形成稳定的 Ag-S 共价键[13] [14]。既可在银纳米粒子表面通过形成化学键包覆一层硫醇分子, 起到降低表面能, 达到表面超疏水化的目的。

3.2. 油水分离效率



Figure 4. The schematic diagram of Oil-water separation

图 4. 油水分离示意图

将正己烷和石油醚分别和水性介质(采用亚甲基蓝染色)混合后,利用超疏水亲油的铜网进行分离,如图4所示。油水分离测试过程中,分别记录分离前水性介质质量 m_1 和分离后水性介质质量 m_2 。采用下列公式计算油水分离效率:

$$\eta = \frac{m_2}{m_1} \times 100\%$$

未处理铜网由于表面亲油亲水,油水混合物会通过铜网孔洞流入烧杯,无法进行有效分离,即使孔径 $380 \mu\text{m}$ 的铜网接触角可达到 91° ,但是由于水珠会黏附在铜网表面,之后随水量增加在重力作用下仍会穿过铜网和油性介质混合,没有油水分离能力,认定分离效率为0。

Table 3. The density and surface tension of different liquids

表 3. 不同种类液体的密度和表面张力

液体种类	水	10% 盐水	15% 盐水	石油醚	正己烷
密度(g/mL)	1	1.071	1.109	0.64-0.66	0.66
表面张力 γ_{lv} ($\mu\text{N/m}$)	72.7	75.9	76.6	17.5	18.4

表3中是几种液体的密度和表面张力[15],三种水样的表面张力和密度都要比正己烷和石油醚大许多,因此,油水分离时,表面张力低的油性介质石油醚和正己烷在铜网表面迅速润湿铺展并透过,而表面张力大的水性介质在铜网表面呈球状滚落,从而实现油水分离。图5中黑色曲线表示铜网对油性介质/水的分离效率。对正己烷和石油醚这两类油性介质,分离效率分别为97%和98%。实验结果证明,所制得的超疏水亲油铜网可以将表面能有差异的油水混合物进行有效分离,在处理水面浮油污染方面具有较大的应用前景。

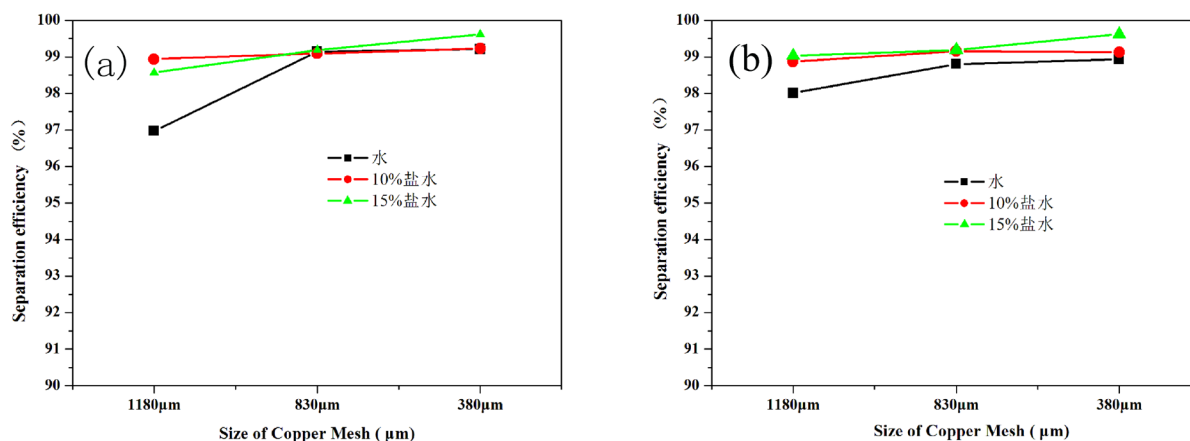


Figure 5. The separation efficiency of superhydrophobic copper mesh with different size in (a) n-hexane/water solution, (b) petroleum ether/water solution

图 5. 不同孔径超疏水亲油铜网分离效率(a) 环己烷/水性介质体系 (b) 石油醚/水性介质体系

为了考察实际环境水质中油水分离效果,我们配置不同浓度氯化钠盐水溶液,考察盐度变化对油水分离效率的影响。从图5中可以看出,随含盐量增加,分离效率逐渐增加,所有铜网对油水混合物的分离效率都在96%以上。并且随着铜网孔径降低,铜网表面与水的接触角变大,表面对水的排斥和对油吸附效果差异越大,从而使分离效率提高。同时,我们也发现,含盐量不同的油水混合物分离效率相差不大,两种油性液体与不同水样的最大分离效率分别为99.44% (正己烷与15%盐水混合液)、99.62% (石油

醚与 15% 盐水混合液), 表明水中含盐量对本实验所制得的铜网的分离效率影响不大, 这也说明采用化学镀方法制备的油水分离铜网材料对海洋浮油的处理具有较强的适应性。

油水分离实验后, 铜网经过清洗, 表面接触角经测量仍能保持与实验前差别不大, 结果如表 4 所示。表明油水分离过程对超疏水铜网表面浸润性没有影响, 铜网可重复循环利用进行油水分离。

Table 4. The contact angle of copper mesh before after oil-water separation

表 4. 油水分离前后不同孔径铜网表面接触角

接触角	1180 μm	830 μm	380 μm
油水分离前	149°	159°	167°
油水分离后	148°	159°	166°

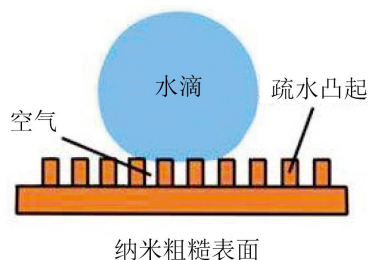


Figure 6. The schematic diagram of superhydrophobic state

图 6. 超疏水状态示意图

分析原因, 化学镀后铜网表面的粗糙度增加, 形成了微纳相间的复合阶层结构; 经十八硫醇化学修饰后, 铜网从亲水状态变为超疏水状态, 水性介质在铜网表面的浸润性得到逆转。如图 6 所示, 当水接触到铜网表面时, 由于表面微纳复合结构的存在, 大量空气储存在这些微小的凹凸之间, 相当于在液体水和铜网之间形成了一层极薄的空气层, 此时, 水和铜网接触的表面由固-液接触变为固-气接触, 固-气-液三相接触线变得不连续, 气液接触界面扩大, 使液滴保持球状不自动铺展, 接触角随之增大, 就达到了超疏水状态, 阻碍了水在铜网表面铺展穿过。而对于表面张力小的油性介质(环己烷、石油醚等), 表面呈现亲油性。当油性介质接触到铜网表面时, 迅速润湿铺展并透过铜网孔洞, 从而实现油水分离。

4. 结论

本文选用 14 目、20 目、40 目三种规格的铜网作为研究材料, 通过简单方便的化学镀的方法, 实现了铜网表面超疏水并进行油水分离效率研究。研究结论如下:

- 1) 化学镀后的铜网具有超疏水的特性, 其中疏水接触角最大可达到 167°, 且重复多次油水分离实验后, 仍然能保持良好的超疏水特性。
- 2) 随着铜网孔径的减小, 油水混合物分离效率逐渐增加, 最高可达到 99.62%。
- 3) 含盐量对超疏水亲油铜网的分离效率影响不大, 铜网可适用于海洋环境浮油的清理分离。

基金项目

本研究由河南省高等学校重点科研项目(18A430019)资助。

参考文献

- [1] Feng, X.Q., Gao, X.F., Wu, Z.N., Jiang, L. and Zheng, Q.-S. (2007) Superior Waterrepellency of Water Strider Legs with Hierarchical Structures: Experiments and Analysis. *Langmuir*, **23**, 4892-4896. <https://doi.org/10.1021/la063039b>

- [2] Liu, J.L., Feng, X.Q. and Wang, G.L. (2007) Buoyant Force and Sinking conditions of a Hydrophobic Thin Rod Floating on Water. *Physical Review E*, **76**, Article ID: 066103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.76.066103>
- [3] Xu, L.H., Shen, Y., Ding, Y. and Wang, L.M. (2018) Superhydrophobic and Ultraviolet-Blocking Cotton Fabrics Based on TiO₂/SiO₂ Composite Nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **18**, 6879-6886. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.15463>
- [4] 张东光, 李陵汉, 吴亚丽, 等. 超疏水/超亲油铜网表面的一步法制备及其油水分离应用[J]. 中国表面工程, 2019, 32(1): 31-37.
- [5] 栾仁杰, 宁宇震, 马晓轩, 等. 超疏水铜网的制备及其油水分离应用[J]. 水处理技术, 2020, 46(3): 27-30.
- [6] 孔祥清, 吴承伟. 蚊子腿表面多级微纳结构的超疏水特性[J]. 科学通报, 2010, 55(16): 1589-1564. <http://dx.chinadoi.cn/10.1360/972009-1300>
- [7] 吴承伟, 张伟, 孔祥清. 生物与仿生材料表面微纳力学行为[J]. 力学进展, 2010, 40(5): 542-562
- [8] 王庆成. 超疏水生物水面超大承载机制及其仿生研究[D]: [博士学位论文]. 长春: 长春理工大学, 2012, 64-78.
- [9] Dominic, V. (2008) Floating Objects with Finite Resistance to Bending. *Langmuir*, **24**, 8701-8706. <https://doi.org/10.1021/la800245k>
- [10] 杨福生, 张妍, 刘小斌, 等. 种子生长法构筑超疏水 - 超亲油滤纸及其在油水分离中的应用[J]. 材料导报, 2020, 34(4): 132-136.
- [11] Zhou, Q.Q., Chen, G.Q. and Xing, T.L. (2018) Facile Construction of Robust Superhydrophobic Tea Polyphenol/Fe@Cotton Fabric for Self-Cleaning and Efficient Oil-Water Separation. *Cellulose*, **25**, 1513-1525. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1654-1>
- [12] 蒋美慧子, 罗方, 向美苏, 等. 超疏水超亲油 Cu-Ni 复合镀层的制备及油水分离应用[J]. 中国表面工程, 2017, 30(6): 11-17.
- [13] Jiang, Z.X., Geng, L., Huang, Y.D. (2010) Design and Fabrication of Hydrophobic Copper Mesh with Striking Loading Capacity and Pressure Resistance. *Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 9370-9378. <https://doi.org/10.1021/jp1009516>
- [14] Feng, L., Zhang, Z.Y., Mai, Z.H., Ma, Y.M., Liu, B.Q., Jiang, L. and Zhu, D.B. (2004) A Super-Hydrophobic and Super-Oleophilic Coating Mesh Film for the Separation of Oil and Water. *Angewandte Chemie International Edition*, **43**, 2012-2014. <https://doi.org/10.1002/anie.200353381>
- [15] 谭兴文. 液体表面张力系数与温度的关系的实验研究[J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2007, 32(4): 115-118. <http://dx.chinadoi.cn/10.3969/j.issn.1000-5471.2007.04.026>