

废铁再利用制备超疏水聚氨酯海绵用于油吸附研究

丁丽萍, 朱家俊, 吴敏烨, 刘媛*

南通大学, 江苏 南通

收稿日期: 2021年9月15日; 录用日期: 2021年11月4日; 发布日期: 2021年11月15日

摘要

由于石油产业的日益发展, 海上溢油事故频繁发生, 开发出一种低成本、高效率的油水分离技术成为现今研究任务之一。本论文利用废铁中的铁离子与单宁酸(TA)的络合反应对聚氨酯海绵的表面进行基础改性, 进而在海绵基材上引入十六烷基硫醇进行疏水改性。利用红外光谱对改性海绵的化学结构进行表征, 通过接触角测量仪测试其疏水性, 利用对比实验、水下吸油实验、油水分离实验和重复使用性实验测试了改性海绵的实际应用能力。结果表明, 改性海绵的水接触角可以达到 140° 以上, 并具有良好的油水分离能力, 并展示出优异的循环使用性能。该方法具有价格低廉、工艺简单等优点, 对资源的再利用及环境保护具有重大的意义。

关键词

超疏水, 表面改性, 油水分离, 废铁, 单宁酸, 十六烷基硫醇

Preparation of Superhydrophobic Polyurethane Sponge from Reused Iron Scrap for Oil Adsorption Study

Liping Ding, Jiajun Zhu, Minye Wu, Yuan Liu*

Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Sep. 15th, 2021; accepted: Nov. 4th, 2021; published: Nov. 15th, 2021

Abstract

Due to the increasing development of the oil industry and the frequent occurrence of offshore oil

*通讯作者。

文章引用: 丁丽萍, 朱家俊, 吴敏烨, 刘媛. 废铁再利用制备超疏水聚氨酯海绵用于油吸附研究[J]. 纳米技术, 2021, 11(4): 288-296. DOI: 10.12677/nat.2021.114031

spills, developing a low-cost and high-efficiency oil-water separation technology has become one of today's research tasks. In this thesis, the surface of polyurethane sponge was modified on the basis of complexation reaction between iron ions in waste iron and tannic acid (TA), and then cetyl mercaptan was introduced on the sponge substrate for hydrophobic modification. The microstructure of the modified sponge was observed by microscopy, the structure of the modified sponge was characterized by infrared spectroscopy, its hydrophobicity was tested by contact angle measurement, and the practical application capability of the modified sponge was tested by comparative experiments, underwater oil absorption experiments, oil-water separation experiments and reusability experiments. The results show that the water contact angle of the modified sponge can reach more than 140°, and has good oil-water separation ability and demonstrates excellent recyclability. The method has the advantages of low price and simple process, which is of great significance to the reuse of resources and environmental protection.

Keywords

Superhydrophobicity, Surface Modification, Oil-Water Separation, Scrap Iron, Tannic Acid, Cetyl Mercaptan

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

石油产业的飞速发展导致陆地上石油资源匮乏,于是人们逐渐将注意力转向海洋石油开发。由于海上石油采集的技术不成熟及运输过程的操作不当,导致海上石油泄漏事故频发[1]。石油泄漏后油品会迅速扩散,在海面上形成一层油膜,油膜的存在会导致鱼类无法呼吸而死亡、影响水鸟产卵等生态问题,并且海洋生态平衡和海滨风景也遭到破坏。这些对于海洋生物系统、渔业、旅游业等均有很大影响[2] [3] [4] [5]。

目前传统的处理含油废水的方法主要有物理法(重力法[6]、粗粒化法[7]、膜分离法[8]、离心法、吸附法[9])、化学法(絮凝法[10]、化学氧化法[11] [12]、电化学法[13])和生物法(活性污泥法、生物膜法、微生物破乳[14] [15])。在这些方法中,吸附法又是效果最好的方法之一。常用于吸附法的材料主要有天然有机吸油材料、天然无机吸油材料和化工合成材料等,其中属于合成材料的海绵由于具有三维多孔结构,经改性后可成为优秀的油水分离材料。改性海绵的种类主要有超疏水磁性海绵[16]、超疏水纳米海绵[17]、超疏水石墨烯海绵[18]等。而目前针对海绵表面的改性方法主要有浸涂法[19]、层层自组装法[20]、枝接改性法[19]、溶胶-凝胶法[21]、化学刻蚀法[22]、诱导结晶法[23]、静电纺丝法[24]等。其中浸涂法由于其操作简便、成本低廉等优势受到了广泛的关注。

单宁酸作为一种天然的多酚类化合物,其广泛存在于多种植物及植物果实中,如桦树,五倍子等[25] [26]。其结构中含有的丰富的酚羟基使其具有许多独特的性质,如单宁酸可与金属离子螯合形成络合物,使材料表面改性,可用于油水分离领域。与此同时,在机械工业生产以及日常生活中,大量的边角铁料以及生锈铁器被废弃,这不仅浪费资源,还污染环境。如果能将废铁运用于油水分离,就既能够完成废铁的再利用,又能够解决含油废水的问题。不仅解决了海洋环境、生态问题,还能够节约资源,保护环境。

本文以聚氨酯海绵为基体,将海绵与废铁和单宁酸通过简单浸泡法反应,然后经过十六烷基硫醇改

性制备具有疏水亲油特性的聚氨酯海绵材料,并将其应用于油吸附研究。经实验验证,聚氨酯海绵在经改性后不仅能够具备超疏水超亲油的性能,还具备超高的循环吸附能力,能够有效地应用于油水分离领域。

2. 实验

2.1. 改性聚氨酯海绵的制备

将 25 根铁钉浸泡在无水乙醇(分析级,上海凌峰化学试剂有限公司)中超声处理 10 分钟。之后,用去离子水清洗掉铁钉上的无水乙醇,将铁钉风干后备用。然后在 250 mL 烧杯中倒入 50 mL 的 10% HCl (36.46%,上海凌峰化学试剂有限公司)溶液,将洗涤干净并风干后的铁钉放置在烧杯顶部,铁钉之间留有距离且不要碰到烧杯壁,铁钉需与烧杯内的 HCl 溶液保持一定距离(大约 3.8 cm),最后将烧杯密封好后,保存在避免阳光直射的地方,静置 24 h。反应后的铁钉在去离子水中浸泡 10 分钟后,用去离子水清洗并风干。干燥的锈钉保存在密闭容器内备用。

将聚氨酯海绵裁剪成 2 cm × 3 cm × 1 cm 的尺寸,用无水乙醇清洗后再用去离子水清洗掉无水乙醇,重复三次上述操作,洗净后放入 80℃ 烘干箱中烘干。待聚氨酯海绵烘干后,备用。

将预处理后的海绵浸泡在单宁酸(分析级,上海阿拉丁试剂有限公司)溶液中 30 min,然后将生锈的铁钉放进单宁酸溶液中反应 20 h。反应结束后,将海绵放入烘干箱中烘干。烘干后的海绵放入配比为 1:100 的十六烷基硫醇(分析级,上海阿拉丁试剂有限公司)的乙醇溶液中,充分反应 24 h 后取出,用去离子水洗净残留乙醇溶液后放入 80℃ 烘干箱中烘干 2 h,制得超疏水超亲油的聚氨酯海绵。

2.2. 改性聚氨酯海绵的表征与测试

1) 红外光谱分析。采用型号为 Nicolet IS 10 型红外光谱仪对改性前、中、后的聚氨酯海绵测试红外表征,光谱扫描范围 500~4000 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} 。

2) 接触角测试分析。采用型号为 SDC-100 的接触角测试仪对改性好的聚氨酯海绵进行空气中水的接触角度数测试,观察疏水效果。用注射器针头将 5 μl 的去离子水滴在材料表面,每个样品至少测 5 个不同区域,然后取接触角的平均值作为改性材料的润湿性结果的最值。

3) 疏水亲油测试。将用萘酚(分析级,国药集团化学试剂有限公司)染红的硅油(分析级,国药集团化学试剂有限公司)和甲基蓝(分析级,国药集团化学试剂有限公司)染蓝的去离子水滴在改性前和改性后的聚氨酯海绵上对比以验证其疏水亲油性能。同时进行水下油吸附实验以验证其疏水亲油性。

4) 油水分离测试。采用二氯甲烷(分析级,上海润捷化学试剂有限公司)与去离子水混合液对改性聚氨酯材料进行油水分离测试,检测改性海绵的油水分离性能。

5) 重复利用性测试。重复利用性对于改性海绵是极其重要的一项指标。通过称取改性后的聚氨酯海绵净干重,将海绵浸入油相中,浸润后取出海绵并称取海绵的重量。往复挤压共 50 次,每五次挤压后测量海绵吸附重量,测试其重复利用性。其中海绵的吸收量为:

$$AC = \frac{w_a - w_b}{w_b} \quad (1.1)$$

式(1.1)中 w_a 为吸收有机溶剂/油后的质量, w_b 为海绵干相重量。

3. 结果与讨论

3.1. 傅立叶红外光谱分析

将原样聚氨酯海绵,经生锈铁钉与单宁酸溶液反应后的聚氨酯海绵以及经十六烷基硫醇改性后的聚

氨酯海绵放入傅立叶红外光谱仪中进行分析, 观察其表面化学组成的变化。结果如图 1, 对比反应中(经生锈铁钉与单宁酸溶液反应后的聚氨酯海绵)与反应后(经十六烷基硫醇溶液反应后的聚氨酯海绵)的红外光谱图发现, 在 1036 cm^{-1} 处的 C-O 伸缩振动峰增加。在 1536 cm^{-1} 处, 峰值增大, 表明聚氨酯海绵表面的 C=C 增多, 说明有单宁酸的存在。且在 $2849\sim 2917\text{ cm}^{-1}$ 处有 $-\text{CH}_2$ 的弯曲振动峰, 表明有疏水性质的十六烷基硫醇的烷基基存在。

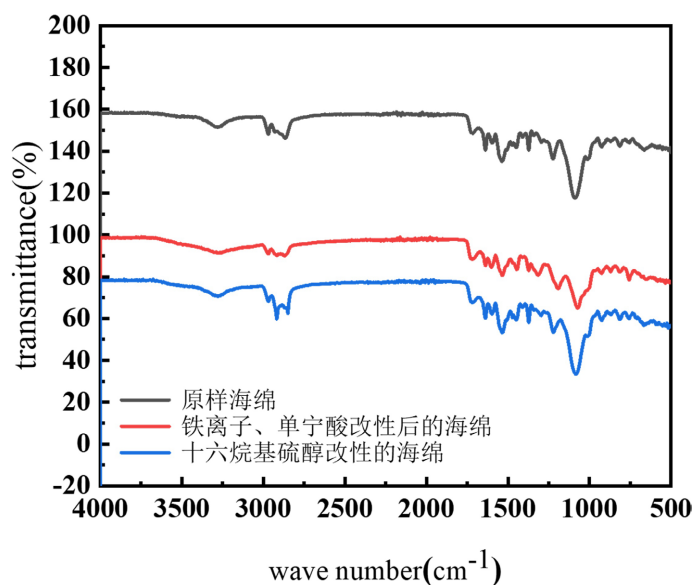


Figure 1. Infrared spectra of polyurethane sponge before, during and after modification

图 1. 改性前中后期的聚氨酯海绵红外光谱图

3.2. 接触角测试分析

采用接触角测量仪通过测量样品表面的水接触角以验证其疏水性。从图 2(a)中可直观的观察到的经改性后的聚氨酯海绵的表面具有较好的疏水性, 水滴在其表面形成近乎为球形的水珠而不是浸润在海绵内。从图 2(b)中可看出, 经过改性后的海绵的水接触角达到了 141° , 表明其具有较好的疏水性。

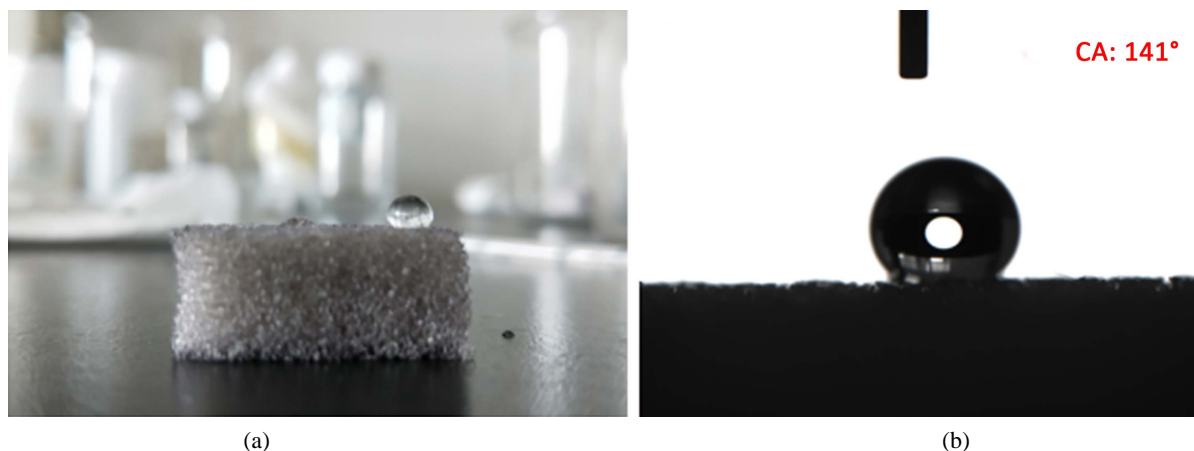


Figure 2. Hydrophobicity test of modified polyurethane sponge: (a) Sample hydrophobicity; (b) Sample contact angle

图 2. 改性后聚氨酯海绵的疏水性测试图: (a) 样品疏水性; (b) 样品接触角

3.3. 疏水亲油测试

为了使实验结果更加明显,将硅油用萘酚染红,去离子水用甲基蓝染蓝,分别在原始聚氨酯海绵以及改性后的聚氨酯海绵上滴一滴染色后的硅油和去离子水。从图 3 中可发现,改性前的聚氨酯海绵既亲水也亲油,但经过改性之后的聚氨酯海绵,对于油类物质,其接触角度数近乎为 0° ,与此同时,却有着极佳的疏水性,其接触角度数高达 140° 以上。由此可见,聚氨酯海绵经生锈铁钉和单宁酸溶液及十六烷基硫醇改性后,具备了疏水亲油的双重性质。

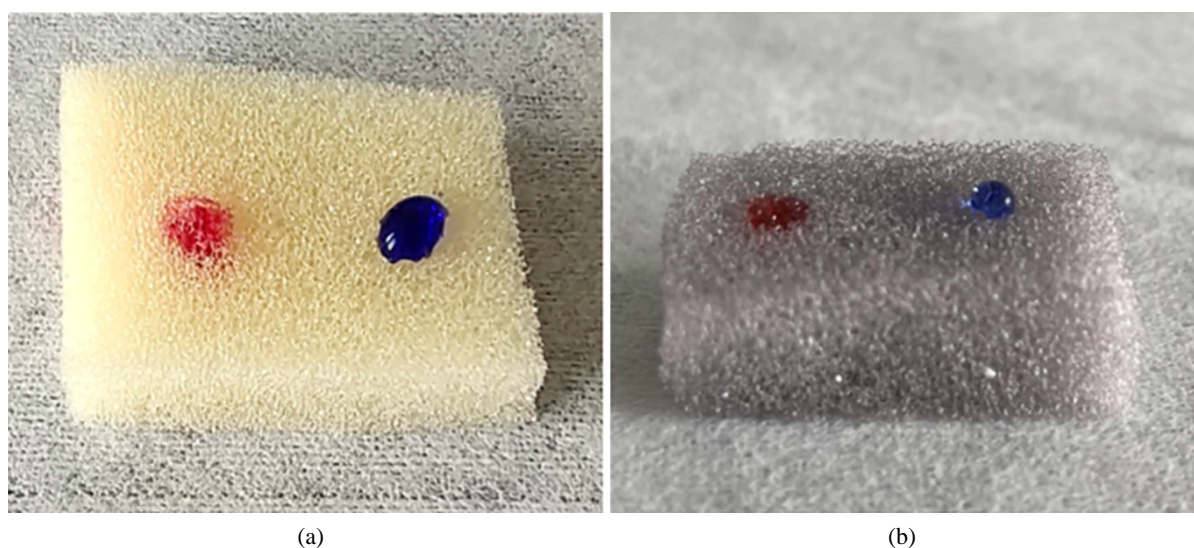


Figure 3. Hydrophobicity and lipophilicity of polyurethane sponge before and after modification; (a) Original polyurethane sponge; (b) Modified polyurethane sponge

图 3. 改性前后聚氨酯海绵的疏水亲油性; (a) 原始聚氨酯海绵; (b) 改性后的聚氨酯海绵

为了进一步验证其亲油疏水性质,将改性前后的聚氨酯海绵放入水中,发现改性前的聚氨酯海绵沉入水中,而改性后的聚氨酯海绵则会漂浮在水面上(如图 4),说明改性前的聚氨酯海绵具有亲水性而经过改性之后就变为疏水。这进一步证实了改性之后的聚氨酯海绵具有疏水的性质。

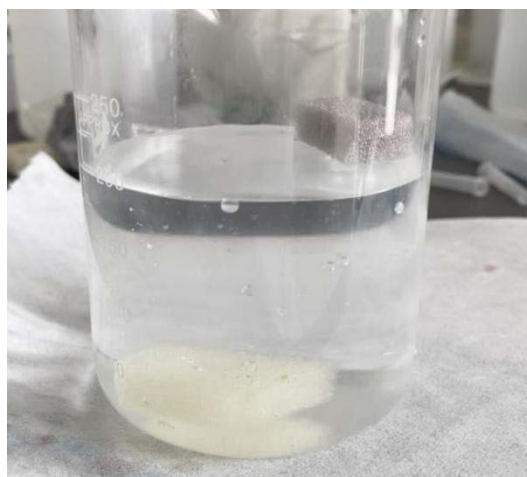


Figure 4. Comparison of hydrophobicity of polyurethane sponge before and after modification in water

图 4. 改性前后的聚氨酯海绵在水中的疏水对比

为了进一步表征改性后的聚氨酯海绵的疏水性，对其进行水下油吸附实验。在烧杯中倒入去离子水，用针管吸取密度比水大的油，本实验选取的是二氯甲烷，将装有二氯甲烷的针管深入水底后滴一滴，接着用镊子夹取改性后的聚氨酯海绵深入水底沾取水底的二氯甲烷(如图 5)。结果显示，改性后的聚氨酯海绵能够吸取水底的二氯甲烷，并且取出后，海绵表面没有水份的残留，内部也没有吸入水份，这归因于改性后的海绵表面的疏水亲油层。这就证实了，改性后的聚氨酯海绵不仅具有疏水亲油性质，而且还能够同时生效。

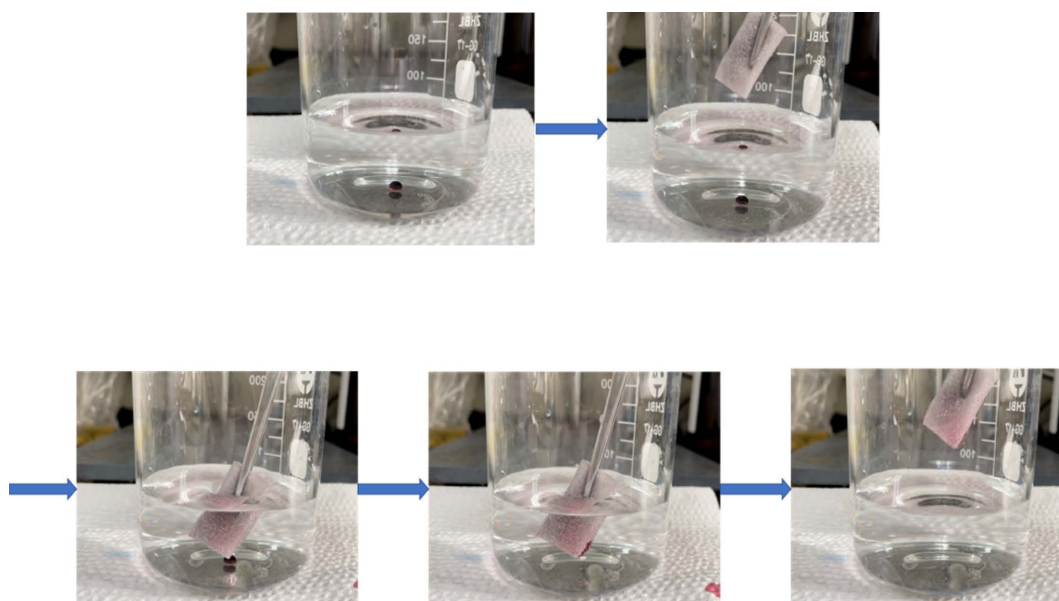


Figure 5. Flow chart of underwater oil adsorption experiment of modified polyurethane sponge
图 5. 改性后的聚氨酯海绵水下油吸附实验流程图

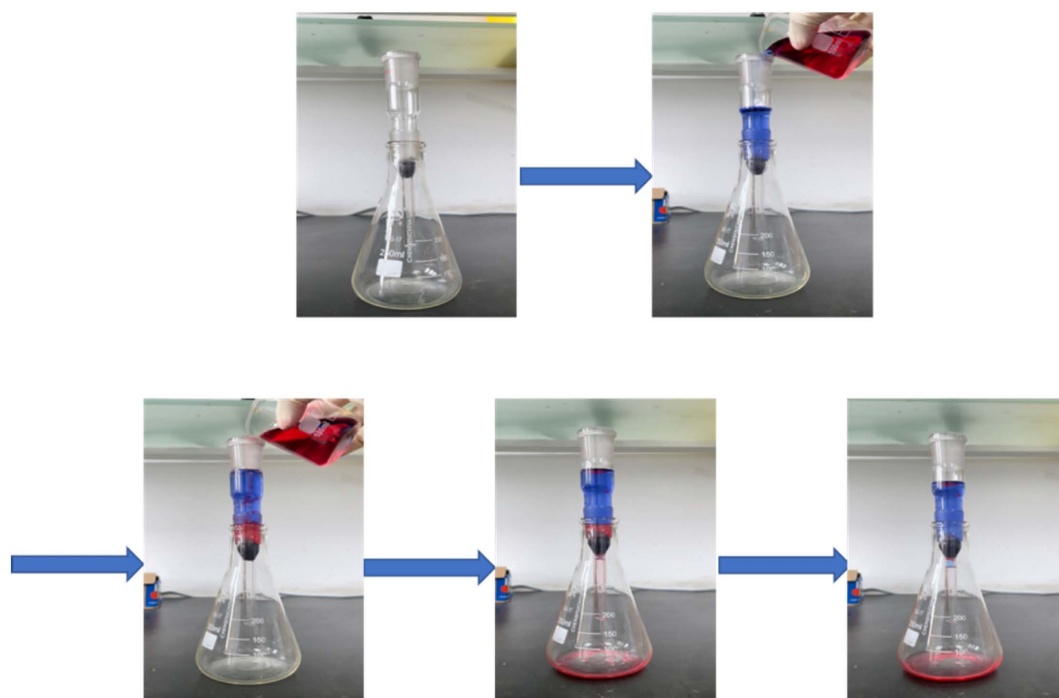


Figure 6. Flow chart of oil water separation experiment
图 6. 油水分离实验流程图

3.4. 油水分离测试

为验证改性后的聚氨酯海绵具有优异的油水分离性能。我们将改性后的聚氨酯海绵塞入锥形瓶口，把染色后的去离子水与二氯甲烷先后倒入过滤管中，二氯甲烷沉在去离子水下，并通过海绵被过滤出来，而去离子水在重力作用下也不会被过滤下来(如图 6)。从图中可看出本实验所制备的改性聚氨酯海绵具有极佳的油水分离能力，可以用作处理石油泄露等环境问题，具备良好的实际应用能力。

3.5. 重复利用性测试

虽然改性后的聚氨酯海绵有着超强的疏水性质和亲油性质，但优异的重复利用性才是实际应用的关键。通过重复利用性测试，我们发现改性后的海绵可吸收有机溶剂/油的重量约为海绵干重的 40~80 倍(如图 7)，且随着循环次数的增加，吸附的能力会产生一定程度的下降，其性能下降应为海绵本身的结构被挤压所破坏导致。经过吸油/有机溶剂 10 次和 50 次之后的海绵疏水接触角度数仍在 120° 以上(如图 8)。这就说明，此改性海绵不仅拥有优良的油水分离能力，还具有很高的循环使用性。这一特性使其在日后的有机溶剂/油相的循环吸收等方面具有很好的应用前景。

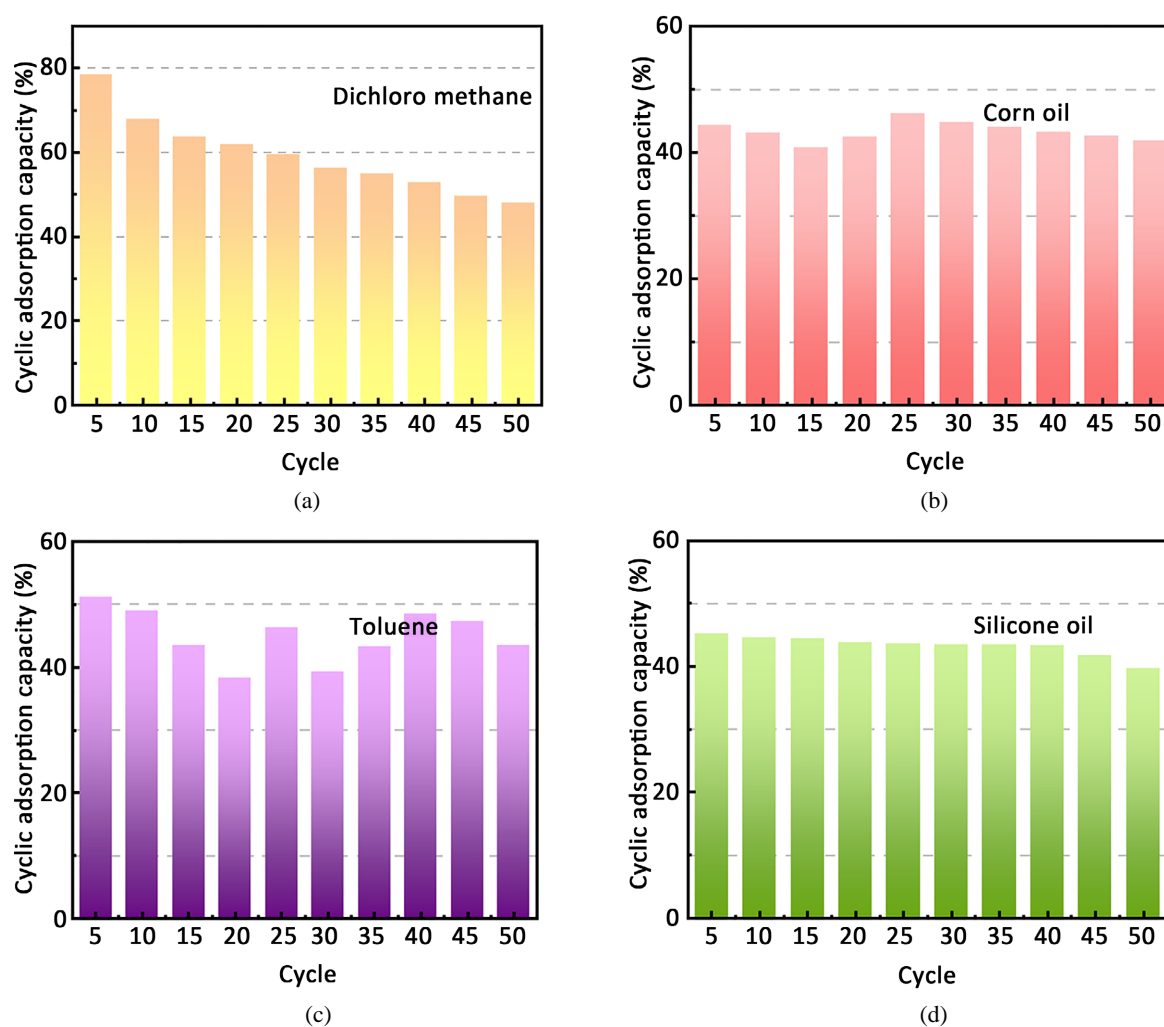


Figure 7. Cyclic absorption capacity of modified sponge for different organic solvents/oils: (a) Dichloromethane; (b) Corn oil; (c) Toluene; (d) Silicone oil

图 7. 改性海绵对不同有机溶剂/油的循环吸收能力: (a) 二氯甲烷; (b) 玉米油; (c) 甲苯; (d) 硅油

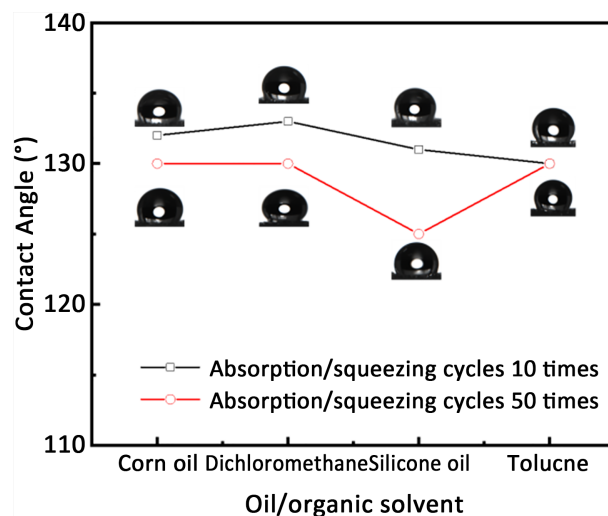


Figure 8. Change of contact angle of modified sponge after 10/50 times of extrusion

图 8. 被挤压 10 次/50 次后的改性海绵的接触角变化

4. 结论

1) 实验采用聚氨酯海绵为基底, 利用单宁酸增加涂层与海绵材料的黏附能力, 同时使用废铁钉中的铁离子与单宁酸螯合, 增加材料表面粗糙度, 再使疏水长链的十六烷基硫醇接枝到螯合物上, 使得聚氨酯海绵改性为具备疏水亲油双重特性的材料。

2) 改性聚氨酯海绵具有优秀的疏水亲油特性, 并且对于不同种类的油类物质都有较好的吸附性, 同时其也具备水下吸油能力和油水分离能力, 能够处理海洋原油泄漏等环境污染问题。

3) 改性海绵对有机溶剂/油的吸附能力很强, 均能达到海绵干重的 40~80 倍。通过吸油后反复挤压海绵等操作, 改性海绵的接触角仍保持在 120° 以上。结果表明, 改性海绵具有优异重复使用性, 有较好的应用前景。

参考文献

- [1] Wang, C.F. and Lin, S.J. (2013) Robust Superhydrophobic/Superoleophilic Sponge for Effective Continuous Absorption and Expulsion of Oil Pollutants from Water. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5**, 8861-8864. <https://doi.org/10.1021/am403266v>
- [2] 马伟, 徐赛男, 陈克, 等. 海绵状活性炭/有机复合多孔材料的制备及其吸油性能[J]. 新型炭材料, 2015, 30(5): 425-431.
- [3] Cortese, B., Caschera, D., Federici, F., *et al.* (2014) Superhydrophobic Fabrics for Oil-Water Separation through a Diamond like Carbon (DLC) Coating. *Journal of Materials Chemistry, A. Materials for Energy and Sustainability*, **2**, 6781-6789. <https://doi.org/10.1039/C4TA00450G>
- [4] Beyer, H., Trannum, H.C., Bakke, T., *et al.* (2016) Environmental Effects of the Deepwater Horizon Oil Spill: A Review. *Marine Pollution Bulletin*, **110**, 28-51. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.06.027>
- [5] Yang, C., Kaipa, U., Mather, Q.Z., *et al.* (2011) Fluorous Metal-Organic Frameworks with Superior Adsorption and Hydrophobic Properties toward Oil Spill Cleanup and Hydrocarbon Storage. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 18094-18097. <https://doi.org/10.1021/ja208408n>
- [6] 谈红. 重量法测定含动、植物油和矿物油废水应注意的问题[J]. 新疆环境保护, 2002, 24(2): 40-42.
- [7] 杨骥, 许德才, 贾金平, 等. 聚丙烯、聚乙烯苯和丁苯橡胶粗粒化法处理模拟含油废水[J]. 环境化学, 2006, 25(6): 752-756.
- [8] 桑义敏, 张广远, 陈家庆, 等. 膜法处理含油废水研究进展[J]. 化工环保, 2006, 26(2): 122-125.

- [9] 李思凡, 王新洋, 李萍. 吸附法处理含油废水的研究进展[J]. 当代化工, 2014, 43(1): 45-47, 61.
- [10] Zhao, C.L., Zheng, H.L., Gao, B.Y., *et al.* (2018) Ultrasound-Initiated Synthesis of Cationic Polyacrylamide for Oily Wastewater Treatment: Enhanced Interaction between the Flocculant and Contaminants. *Ultrasonics Sonochemistry*, **42**, 31-41. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.11.006>
- [11] 赵朝成, 赵东风. 超临界水氧化技术处理含油污水研究[J]. 干旱环境监测, 2001, 15(1): 25-28.
- [12] 王亮, 王树众, 张钦明, 等. 含油废水的超临界水氧化反应机理及动力学特性[J]. 西安交通大学学报, 2006, 40(1): 115-119.
- [13] Mostefa, N.M. and Tir, M. (2004) Coupling Flocculation with Electroflotation for Waste Oil/Water Emulsion Treatment. Optimization of the Operating Conditions. *Desalination: The International Journal on the Science and Technology of Desalting and Water Purification*, **161**, 115-121. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(04\)90047-1](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(04)90047-1)
- [14] Huang, X.F., Xiong, Y.J., Lu, L.J., *et al.* (2017) Manipulation of Surface Hydrophobicity and Charge of Demulsifying Bacteria Using Functional Magnetic Nanoparticles: A Mechanistic Study of Demulsification Performance. *Energy & Fuels*, **31**, 3295-3304. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02674>
- [15] Xiong, Y.J., Huang, X.F., Liu, J., *et al.* (2018) Preparation of Magnetically Responsive Bacterial Demulsifier with Special Surface Properties for Efficient Demulsification of Water/Oil Emulsion. *Renewable Energy*, **129**, 786-793. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.03.078>
- [16] 张雪梅, 王航, 郝彬彬, 等. 磁性超疏水聚氨酯海绵的制备及其性能研究[J]. 当代化工, 2019, 48(8): 1714-1717.
- [17] 闫茜, 谢彦, 盛学佳, 等. 超疏水纳米海绵制备及其二甲苯吸附性能[J]. 化工进展, 2020, 39(10): 4095-4101.
- [18] 李威, 任瑞鹏. 石墨烯基吸油材料的研究进展[J]. 现代化工, 2017, 37(8): 19-24.
- [19] 杨振生, 张阳阳, 李春利, 等. 疏水聚氨酯海绵吸油材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2019, 47(8): 34-38.
- [20] 姬中峰, 刘波, 杜芳林. 超疏水涂层的制备及其应用展望[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2020, 41(6): 31-38.
- [21] 程甜甜. 超疏水材料的制备技术及在工业领域的应用[J]. 化工管理, 2020(28): 101-102.
- [22] 张欣, 关金鹤, 尹华伟, 等. 超疏水表面在金属抗腐蚀应用中的研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(2): 132-141.
- [23] 刘勋聪, 王琦, 夏琳. 聚乙烯基超疏水材料的制备及研究进展[J]. 弹性体, 2021, 31(1): 57-63.
- [24] 李国滨, 刘海峰, 李金辉, 等. 超疏水材料的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(12): 142-150.
- [25] 张亮亮, 汪咏梅, 徐曼, 等. 植物单宁化学结构分析方法研究进展[J]. 林产化学与工业, 2012, 32(3): 107-116.
- [26] 郭林新, 马养民, 强涛涛, 等. 植物单宁的结构改性研究进展[J]. 化工学报, 2021, 72(5): 2448-2464.