

纳米二氧化硅改性不锈钢网用于油水分离

展悦, 崔永岩*, 王嘉宁, 余正发

(天津科技大学 化工与材料学院, 天津 300457)

摘要: 以正硅酸乙酯为原料, 采用溶胶-凝胶法制备了硅溶胶, 将硅溶胶与预沉积聚多巴胺 (PDA) 的不锈钢网 (SSM) 反应, 采用分步沉积和原位生长法制备了超亲水-水下超疏油不锈钢网 (SSM-PDA-SiO₂)。采用 FTIR、XRD、TG、SEM 和接触角测量仪对其进行了测试。探究了硅溶胶反应时间对 SSM-PDA-SiO₂ 亲水-疏油性能的影响, 通过自重力驱动测试了其油水分离性能, 考察了其循环分离性和力学稳定性。结果表明, PDA 作为“桥梁”将纳米 SiO₂ 沉积到 SSM 表面上, 硅溶胶与 SSM 反应 8 h 制备的 SSM-PDA-SiO₂-8 具有最佳的亲水-疏油性能, 水滴能在其表面 60 ms 内完全铺展, 其对二氯甲烷等 5 种有机溶剂的水下油接触角在 156.4°~160.9°之间, 对二氯甲烷的滚动角为 4.0°, 表现出超亲水-水下超疏油特性。首次分离正庚烷/水的油水混合物水通量为 40165 L/(m²·h), 分离效率 99.3%, 在 50 次分离循环时水通量为 17728 L/(m²·h), 分离效率仍>98%。经过 35 次砂纸摩擦循环后, SSM-PDA-SiO₂-8 保持了 98% 以上的分离效率。PDA 的羟基、氨基等亲水基团提高了 SSM-PDA-SiO₂ 的超亲水-水下超疏油特性, 纳米 SiO₂ 增加了其表面粗糙度。

关键词: 聚多巴胺; 纳米 SiO₂; 油水分离; 超亲水-水下超疏油性; 不锈钢网; 功能材料

中图分类号: TG142.71; TQ028 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 09-1933-08

Nano-silica modified stainless steel mesh for oil-water separation

ZHAN Yue, CUI Yongyan*, WANG Jianing, YU Zhengfa

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Silica sol, prepared by sol-gel method using ethyl orthosilicate as raw material, reacted with stainless steel mesh (SSM) pre-deposited with polydopamine (PDA) through stepwise deposition and *in-situ* growth to obtain superhydrophilic-underwater superoleophobic stainless steel mesh (SSM-PDA-SiO₂), which was further characterized by FTIR, XRD, TG, SEM, and contact angle tester. The effect of reaction time on the hydrophilic-oleophobic properties of SSM-PDA-SiO₂ was investigated. The oil-water separation performance was evaluated by self-gravity driving, while its cyclic separation and mechanical stability were further explored. The results showed that PDA acted as a "bridge" to deposit nano-SiO₂ onto the surface of SSM. SSM-PDA-SiO₂-8 prepared with reaction time of 8 h exhibited the best hydrophilic and lipophobic properties, with water droplets spreading completely on its surface within 60 ms, the underwater oil contact angle to dichloromethane and other 5 organic solvents between 156.4°~160.9°, and the rolling angle to dichloromethane 4.0°, demonstrating its super-hydrophilic-underwater super-oleophobic properties. The modified stainless-steel mesh achieved an initial separation flux of 40165 L/(m²·h) with a separation efficiency of 99.3%, and still maintained a flux of 17728 L/(m²·h) and a separation efficiency of >98% even after 50 separation cycles, indicating its good recyclability. Moreover, the modified stainless steel mesh with 35 cycles of sandpaper abrasion retained a separation efficiency of over 98%, showing its good mechanical stability. Hydrophilic groups such as hydroxyl and amino groups of PDA improved the superhydrophilic and underwater superlipophobic properties of SSM-PDA-SiO₂, while nano-SiO₂ increased its surface roughness.

Key words: polydopamine; nano SiO₂; oil-water separation; superhydrophilic-underwater superhydrophobic properties; stainless steel mesh; functional materials

近年来,原油泄漏和工业废油排放对海洋生态环境和人类健康造成了巨大的危害^[1-2]。围油栏、撇油器、吸附剂等传统含油废水处理方法存在处理难度大、效率低、成本高的缺点,因此石油的回收和循环利用显得尤为重要^[3]。超亲水-水下超疏油性膜材料被认为是处理油水混合物的潜在候选材料^[4-5]。海绵^[6]、聚合物膜^[7-9]、棉织物^[10-11]和金属网^[12-14]已被广泛应用于油水分离,但这些材料在可回收性、坚固性和大规模生产方面存在局限,降低了其在油水分离中的实际应用价值^[15]。此外,在油水分离过程中,这些材料的微/纳结构容易遭受流体的剪切作用而坍塌,导致其丧失润湿性^[16-17]。因此,为了满足含油废水处理的要求,构建稳定、耐久的超亲水-水下超疏油材料具有重要意义。

超亲水改性策略主要基于以下两方面:引入亲水基团来增加表面能;在膜表面构建微/纳结构来提高表面粗糙度^[17-18]。WANG 等^[19]通过聚多巴胺(PDA)涂层的黏附和 Ca²⁺一步螯合到网格上,得到了具有稳定性的水下超疏油网,分离效率达 98.7%,在循环分离油/热水混合物 80 次后,仍具有水下超疏油性。ZENG 等^[20]对硝酸镁溶液浸泡的不锈钢网进行高温处理,制备了具有微/纳珊瑚状结构的不锈钢网,具有超亲水-水下超疏油性,油水分离效率达到 99.0%,通量达到 6195 L/(m²·h),并且反复使用 10 次后油水分离效率仍高达 98.0%。QING 等^[21]利用静电纺丝/原位生长策略来制备纳米纤维膜,采用静电纺丝技术在聚乙烯醇(PVA)纳米纤维上原位生长了 SiO₂ 纳米颗粒,纳米纤维上丰富的羟基可使纳米 SiO₂ 颗粒均匀稳定地沉积,同时实现了高表面能和多尺度粗糙度,制备的膜具有良好的亲水性和水下疏油性,可有效分离油水混合物和不同表面活性剂稳定的水包油乳液。

不锈钢网(SSM)作为基材,具有抗化学侵蚀、通量较大、牢固且易于获得等优点^[22],与亲水材料结合可增加表面粗糙度,从而实现水下超疏油。多巴胺能在氧化条件下发生自聚合生成 PDA, PDA 可黏附在几乎所有的有机和无机表面上^[23]。纳米 SiO₂ 是一种简单、易得的纳米材料,采用简单的溶胶-凝胶法可制备,表面含有大量的 Si—OH,使纳米 SiO₂ 表面呈亲水疏油的特点^[24]。

为解决制备过程复杂、成本较高、稳定性和可靠性差的问题,本文拟利用多巴胺在碱性条件下自聚合成 PDA 黏附在不锈钢网表面,通过 PDA 引入

的酚羟基使纳米 SiO₂ 稳定沉积,以期得到具有较高表面能和粗糙度的表面,进而制备具有超亲水-水下超疏油的膜材料。探究硅溶胶加入时间对湿润性的影响,并应用于油水分离,探究改性不锈钢网的水通量、分离效率和耐磨性等性能。旨在获得一种制备方法简单、成本低廉,具有较好的稳定性和可靠性超亲水-水下超疏油不锈钢网,使该材料的大规模生产和应用成为可能,从而更好地满足实际应用的需求。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

多巴胺盐酸盐,AR,天津希恩思奥普德科技有限公司;三(羟甲基)氨基甲烷盐酸盐(Tris-HCl),AR,天津市江天化工技术股份有限公司;氨水(质量分数 28%)、正硅酸乙酯(TEOS)、二氯甲烷、正庚烷、正己烷、环己烷、石油醚、无水乙醇、丙酮,AR,上海麦克林生化科技股份有限公司;去离子水,自制;不锈钢网(400 目),鑫港通达五金销售中心。

VECTOR-22 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),德国 Bruker 公司;6100 型 X 射线衍射仪(XRD),北京普析通用仪器有限责任公司;HCT-1 型热重分析仪(TG),北京恒久实验设备有限公司;JSM-6380LV 型扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社;SPA-300HV 型原子力显微镜(AFM),日本 Takara 公司;FEI_Apreo 型场发射扫描电子显微镜(SEM),美国 Scilogex 公司;FD-8 冷冻干燥机,北京博医康实验仪器有限公司;JC2000D1 型接触角测量仪,上海中辰动力科技公司。

1.2 方法

1.2.1 不锈钢网预处理

首先将市售不锈钢网裁剪成 4 cm×4 cm 尺寸,分别放入无水乙醇、丙酮中超声 30 min 以除去表面的油污,再用水冲洗干净在真空干燥箱中烘干待用。

1.2.2 多巴胺聚合

将 0.6057 g Tris-HCl 溶于 100 mL 去离子水中,配制 50 mmol/L 的 Tris-HCl 缓冲液;接着,加入适量氨水调节 pH 至 8.5,加入 0.2 g 多巴胺盐酸盐,搅拌 30 min;然后,将处理过的 6 个不锈钢网放入溶液中,置于遮光的环境下反应 24 h,得到的材料记为 SSM-PDA。

1.2.3 硅溶胶的制备

采用溶胶-凝胶法制备纳米 SiO₂。将 1 mL TEOS

溶于 20 g 无水乙醇和 10 g 去离子水的混合液中, 加入适量氨水调节体系 pH=8, 搅拌 24 h, 得到硅溶胶。

1.2.4 SiO₂ 自组装

在多巴胺聚合 24 h 后, 将硅溶胶加入并继续反

应一定时间 (x, h), 然后将得到的不锈钢网 SSM-PDA-SiO₂ 在 80 °C 下干燥 24 h。将不同反应时间得到的不锈钢网记为 SSM-PDA-SiO₂- x ($x=2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16$)。其制备过程及原理如图 1 所示。

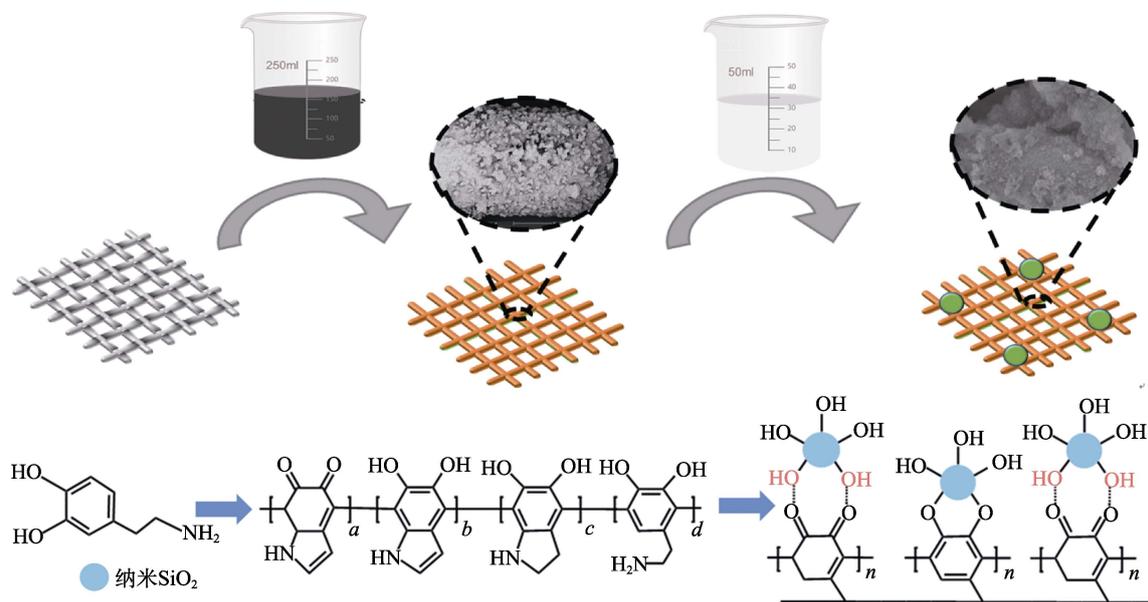


图 1 SSM-PDA-SiO₂ 的制备过程及原理示意图

Fig. 1 Separation process and schematic diagram of SSM-PDA-SiO₂

1.3 表征方法与性能测试

FTIR 测试: 将硅溶胶在 -20 °C 下冷冻 12 h, 冻干机中冻干 2 d 得到 SiO₂ 粉末, 采用 KBr 压片法对 SiO₂、SSM-PDA 和 SSM-PDA-SiO₂- x ($x=4, 8, 12, 16$) 进行测试, 波数范围 4000~400 cm⁻¹。XRD 测试: 靶材 Cu, 管电压 40 V, 管电流 40 mA, 扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 50^\circ$, 扫描速率 5 (°)/min。SEM 测试: 工作电压 200 kV。EDS 测试: 电压 20 kV, 电流 10 mA。TG 测试: 样品在高纯氮气气氛下, 从环境温度以 10 °C/min 的速率加热至 800 °C。AFM 测试: 扫描面积 5 μm×5 μm, 采样扫描频率 0.996 Hz。

接触角测试: 分别测量空气中水接触角、水下油接触角和油滴滚动角, 测量时, 将约 2 μL 油滴滴在浸入水中的改性不锈钢网上。

分离性能测试: 以多种有机溶剂 (正庚烷、正己烷、石油醚、环己烷和二氯甲烷) 为油相, 对改性不锈钢网进行油水分离测试。油和水分别用油红和亚甲基蓝着色, 将油/水混合物 (油、水各 100 g) 倒入无砂芯的过滤装置中, 在重力驱动下进行油水分离实验。记录分离所需时间和前后油相的质量, 根据式 (1) 和 (2) 计算分离效率、水通量, 以此来衡量材料的油/水分离能力:

$$R/\% = \frac{m_0}{m_1} \times 100 \quad (1)$$

$$J = \frac{V}{S\Delta t} \quad (2)$$

式中: R 为分离效率, %; m_0 和 m_1 分别为分离前后油的质量, g; J 为水通量, L/(m²·h); V 为过网孔的水体积, L; S 为网孔的有效过滤面积, m²; Δt 为过滤时间, h。

循环稳定性能测试: 以正庚烷为油相, 进行 50 次循环分离测试, 测试不锈钢网 J 和 R 的变化。

耐磨性能测试: 将不锈钢网置于 1000 目砂纸上, 在其上面放置 1 个 200 g 金属砝码, 每拉动金属网移动 20 cm 为 1 次, 测量随摩擦次数增加, 不锈钢网 R (以正庚烷为油相) 的变化。

2 结果与讨论

2.1 化学成分及表面形貌分析

2.1.1 FTIR 分析

图 2 为 SSM-PDA、SiO₂ 和 SSM-PDA-SiO₂- x ($x=4, 8, 12, 16$) 的 FTIR 谱图。

从图 2a 可以看出, SSM-PDA 和 SSM-PDA-SiO₂-8 均在 1589 cm⁻¹ 处出现芳香环中 C=C 键的伸缩振动和 N-H 弯曲振动的重叠吸收峰, 1097 cm⁻¹ 处出现 C-O 键的特征峰, 表明多巴胺盐酸盐已在弱碱性条件下聚合成 PDA^[19]。SiO₂ 在 950 和 1089 cm⁻¹ 处出现了 Si-OH 和 Si-O-Si 的吸收峰, 是 Si-OEt 水解形成 Si-OH, Si-OH 自身脱水缩合形成纳米 SiO₂ 造成的^[21], 说明 SiO₂ 成功沉积在 PDA 表面。SSM-PDA-SiO₂-8 在 3500 cm⁻¹ 左右的羟基的伸缩振

动吸收峰明显向低波数移动,这是 PDA 的羟基与纳米 SiO₂ 表面羟基形成的氢键造成的。

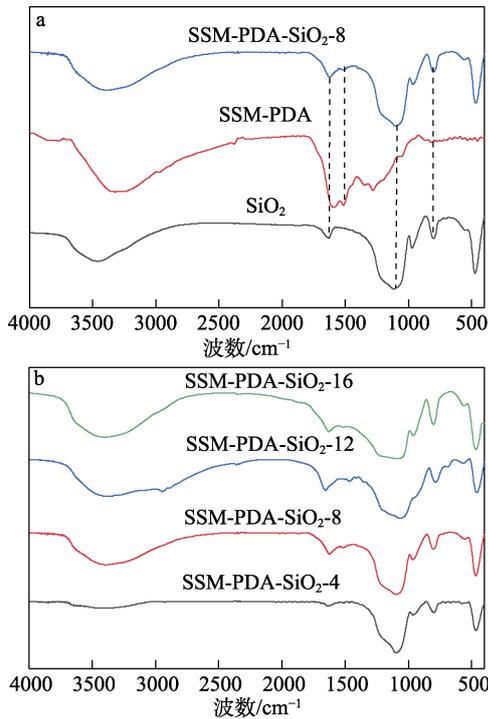


图 2 SSM-PDA、SiO₂、SSM-PDA-SiO₂-8 (a) 及 SSM-PDA-SiO₂-x (x=4、8、12、16) (b) 的 FTIR 谱图
Fig. 2 FTIR spectra of SSM-PDA, SiO₂, SSM-PDA-SiO₂-8 (a) and SSM-PDA-SiO₂-x (x=4, 8, 12, 16) (b)

从图 2b 可以看出,随着时间的增加,SSM-PDA-SiO₂ 羟基吸收峰强度逐渐变大,是 PDA 酚羟基和 SiO₂ 羟基叠加导致的,且羟基吸收峰向低波数移动,说明纳米 SiO₂ 与 PDA 形成的氢键增强, Si—OH 和 Si—O—Si 的吸收峰也随着硅溶胶加入反应时间的延长而增强,说明纳米 SiO₂ 的沉积量增多。

2.1.2 XRD 和 TG 分析

图 3 为 SiO₂ 和 SSM-PDA-SiO₂-8 的 XRD 谱图和 TG 曲线。

从图 3a 可以看出, SiO₂ 在 2θ=22.5° 处出现了 SiO₂ 纳米颗粒非晶衍射峰,这与文献[25-26]报道的一致。在 SSM-PDA-SiO₂-8 的 XRD 谱图中,无定形

的 SiO₂ 特征衍射峰位置不变,证明 PDA 的存在没有改变纳米 SiO₂ 的形态。

从图 3b 可以看出,纳米 SiO₂ 在 20~800 °C 内失重率较为均匀,800 °C 时质量保留率为 73.28%,具有良好的热稳定性。SSM-PDA-SiO₂-8 在第 I 阶段 (20~200 °C) 对应的是吸附的物理水的失去,第 II 阶段 (200~800 °C) 为 PDA 的分解^[27]和纳米 SiO₂ 化学结合水的失去^[25]。SiO₂ 表面的羟基随着温度的升高通过脱水缩合形成 Si—O—Si 键,进一步说明纳米 SiO₂ 在 PDA 表面的沉积。

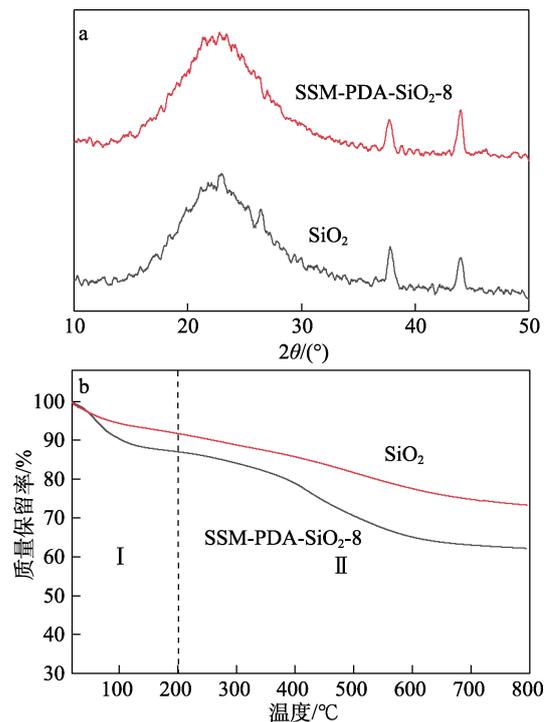
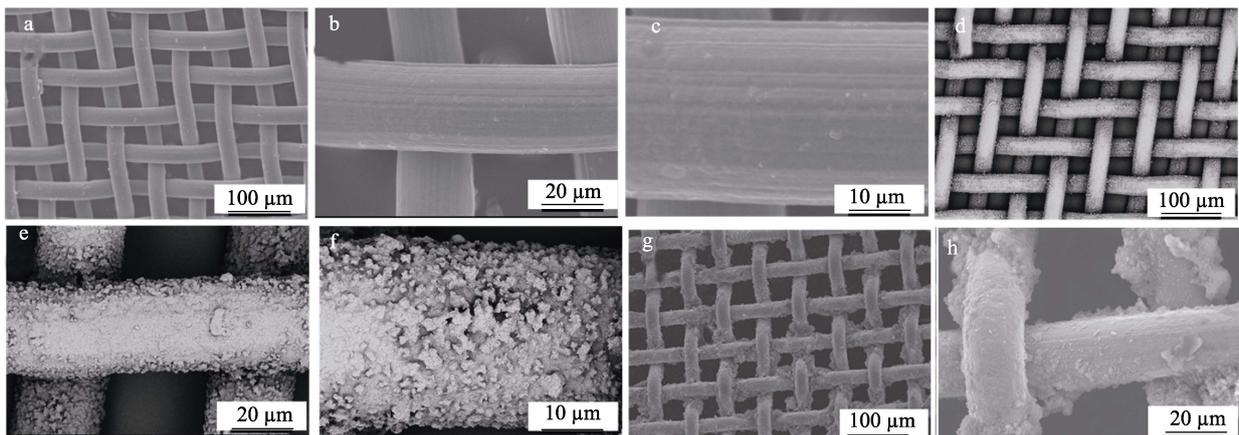


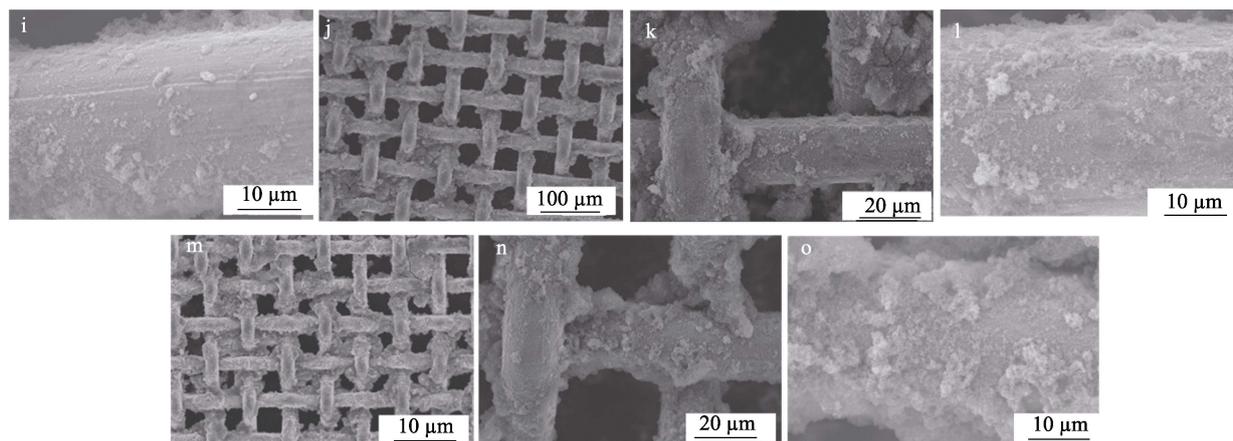
图 3 SiO₂、SSM-PDA-SiO₂-8 的 XRD 谱图 (a) 及 TG 曲线 (b)

Fig. 3 XRD patterns (a) and TG curves (b) of SiO₂ and SSM-PDA-SiO₂-8

2.1.3 SEM 分析

图 4 为不锈钢网、SSM-PDA 和 SSM-PDA-SiO₂-x (x=4、8、12) 的 SEM 图。





a~c—不锈钢网; d~f—SSM-PDA; g~i—SSM-PDA-SiO₂-4; j~l—SSM-PDA-SiO₂-8; m~o—SSM-PDA-SiO₂-12

图 4 不锈钢网、SSM-PDA 和 SSM-PDA-SiO₂-x (x=4、8、12) 的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of stainless steel mesh, SSM-PDA and SSM-PDA-SiO₂-x (x=4、8、12)

从图 4a~c 可以看出, 不锈钢网表面光滑, 网孔清晰, 孔径约为 33 μm。从图 4d~f 可见, SSM-PDA 表面出现附着物, 有很多微米尺寸的小凸起, 这是由于多巴胺在弱碱性条件下自聚合形成了 PDA, 黏附在不锈钢网表面上。SSM-PDA-SiO₂-4 有较少的纳米 SiO₂ 颗粒沉积在网表面 (图 4g~i)。SSM-PDA-SiO₂-8 的纳米 SiO₂ 沉积量明显增加, 且分布较均匀, 粗糙程度增加 (图 4j~l)。由于 PDA 的预沉积引入了酚羟基, 使纳米 SiO₂ 能均匀稳定地沉积。TEOS 在碱性条件下水解成的纳米 SiO₂ 呈球形^[28], 粒径约在 300 nm 左右。SSM-PDA-SiO₂-12 的纳米 SiO₂ 沉积越来越多, 而且有些已经遮住了网孔 (图 4m~o)。沉积的 SiO₂ 纳米颗粒赋予了不锈钢表面多尺度粗糙度。根据 Cassie-Baxter 理论^[29], 当微/纳结构被诱导到表面时, 水很容易被捕获到粗糙结构中, 通过这种方式, 被困在粗糙结构中的水成为排斥液相, 从而阻止油滴的渗透, 从而增强水下超疏油和低黏附性。

2.1.4 AFM、EDS 分析

图 5 为 SSM-PDA 和 SSM-PDA-SiO₂-8 的 AFM 图。

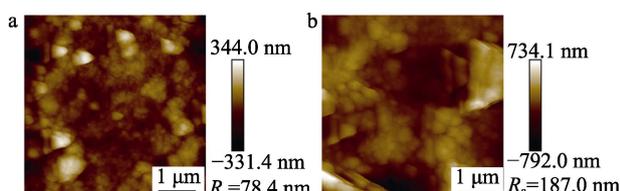
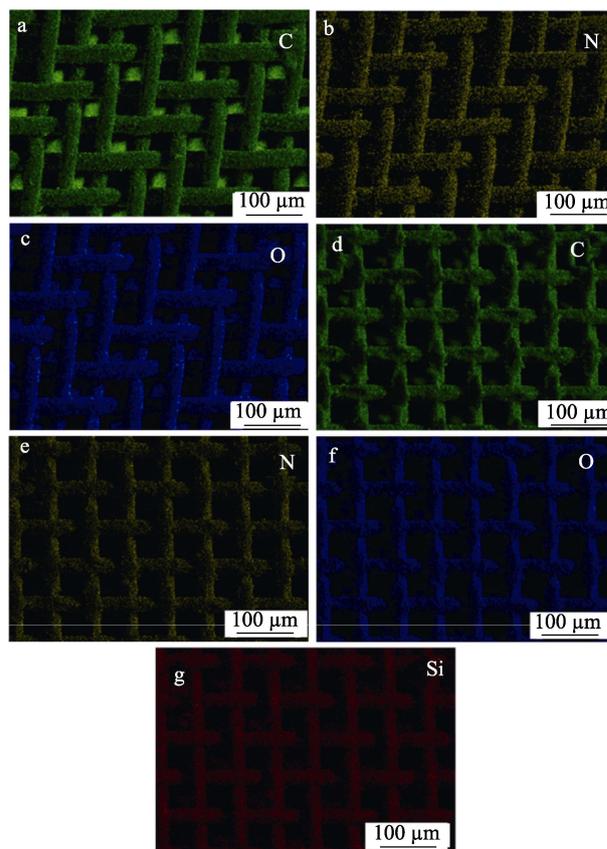


图 5 SSM-PDA (a) 及 SSM-PDA-SiO₂-8 (b) 的 AFM 图
Fig. 5 AFM images of SSM-PDA (a) and SSM-PDA-SiO₂-8 (b)

从图 5 可以看出, SSM-PDA 的表面粗糙度 (R_a) 为 78.4 nm, 而 SSM-PDA-SiO₂-8 的 R_a 为 187.0 nm, 说明纳米 SiO₂ 的引入可提高材料的表面粗糙度。结合 SEM 图可以看出, 较高的粗糙度归因于纳米颗粒

沉积在网格表面, 粗糙度的增加有利于提高表面的湿润性。因此, 纳米 SiO₂ 的加入可进一步提高不锈钢网的亲水性。

图 6 为 SSM-PDA 和 SSM-PDA-SiO₂-8 的 EDS 谱图。



a~c—SSM-PDA; d~g—SSM-PDA-SiO₂-8

图 6 SSM-PDA 和 SSM-PDA-SiO₂-8 的 EDS 谱图
Fig. 6 EDS spectra of SSM-PDA and SSM-PDA-SiO₂-8

从图 6 可以看出, C、N、O 元素为二者共有, Si、O 元素来自于 TEOS 的水解产物纳米 SiO₂。SiO₂

的存在增加了 PDA 的表面粗糙程度, Si 元素随着网格分布, 证明纳米 SiO₂ 沉积在由 PDA 包覆的 SSM 上, 且分布均匀, 没有堵塞网孔。

2.2 SSM-PDA-SiO₂ 油水分离性能分析

图 7 为 SSM-PDA-SiO_{2-x} 水下油接触角和滚动角, 其中, 油相为二氯甲烷。

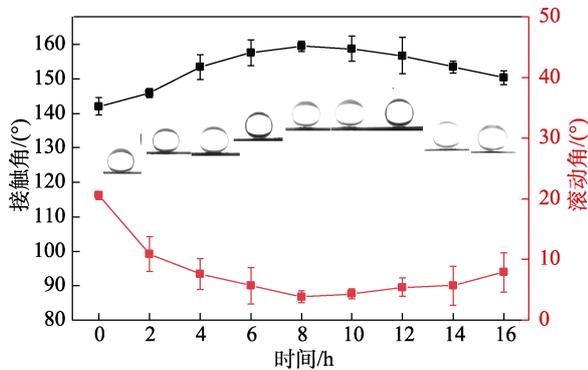


图 7 SSM-PDA-SiO_{2-x} 的湿润性
Fig. 7 Wettability of SSM-PDA-SiO_{2-x}

当液滴所在的固体表面逐渐倾斜时, 液滴刚好能够滚出固体表面时对应固体表面的倾角即为液滴的滚动角。滚动角越大, 液滴与固体表面的附着力越大^[22]。从图 7 可以看出, PDA 未加入硅溶胶时 ($x=0$), 水下油接触角为 142.0°, 具有较高的疏油性, 这归因于 PDA 含有羟基和氨基等亲水性基团, 更容易捕获水分子, 从而达到疏油的效果; 但其滚动角达到 20.0°, 对油的黏附性较高, 不利于后期油水分离。随着硅溶胶加入后反应时间的增加 ($x=0\sim 8$), 水下油接触角呈增大趋势, 滚动角逐渐减小, 对油的黏附性降低。特别是硅溶胶加入反应 8 h 后 ($x=8$) 水下油接触角最大 (159.6°) 和滚动角最小 (4.0°)。这归因于纳米 SiO₂ 的引入增加了 PDA 表面的粗糙度。当油滴与固体表面接触时, 水分子容易被表面形成的微纳结构捕获, 从而排斥油滴。高水下油接触角和低滚动角保证了油对固体表面极低的黏附性, 有利于减少油对不锈钢网的污染。随着硅溶胶加入后反应时间的继续增加 ($x=8\sim 16$), 水下油接触角下降, 滚动角略有增加, 可能是随着时间的延长, PDA 的沉积量过多, 导致纳米 SiO₂ 构建的微纳米结构被覆盖。其中, SSM-PDA-SiO₂₋₈ 具有最大水下油接触角和最小滚动角, 后续以其为研究对象, 探究其湿润性、油水分离性能和耐磨性。

图 8 为 SSM-PDA 和 SSM-PDA-SiO₂₋₈ 的水、油润湿性能的测试结果。

从图 8a 可以看出, 水在刚接触到 SSM-PDA 表面时能迅速铺展, 在 1000 ms 内水接触角达到 0°。

这是因为, PDA 的羟基、氨基等极性基团容易与水形成氢键^[30], 将水捕获在不锈钢网表面, 但是这种由 PDA 改性的不锈钢网亲水能力有限, 需要进一步提高其粗糙度。

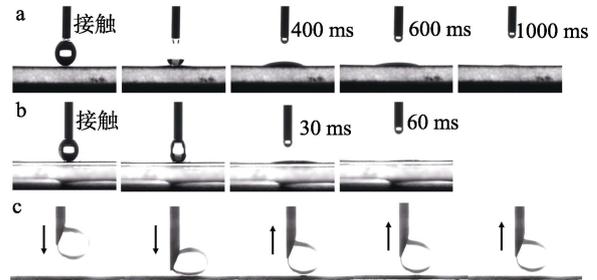


图 8 水滴在 SSM-PDA (a) 与 SSM-PDA-SiO₂₋₈ (b) 表面的润湿过程; 水下二氯甲烷接触 SSM-PDA-SiO₂₋₈ 表面过程 (c)

Fig. 8 Wetting process of water droplets on surface of SSM-PDA (a) and SSM-PDA-SiO₂₋₈ (b); Underwater oil droplets in contact with SSM-PDA-SiO₂₋₈ surface process (c)

从图 8b 可以看出, 水滴能在 SSM-PDA-SiO₂₋₈ 的表面上 60 ms 内完全铺展, 亲水效果进一步增强。

从图 8c 可以看出, 二氯甲烷液滴在接触到不锈钢网时, 随着针头的下降, 二氯甲烷并没有附着在不锈钢网表面, 也没有纵向变形, 而是横向变形, 表明 SSM-PDA-SiO₂₋₈ 表面疏油性极高, 不允许油滴附着, 具有较低的黏附性。随着针头的上升, 二氯甲烷随之缓慢上升, 并保持原有的形态。这是因为, 不锈钢网经 PDA 和纳米 SiO₂ 改性后, SSM-PDA-SiO₂₋₈ 不仅具有亲水性的羟基和氨基, 还具有较高的表面粗糙度, 使极性水分子很容易被捕获到粗糙结构中, 被困在粗糙结构中的水作为排斥液相阻止油滴 (二氯甲烷) 的渗透。

图 9 为 SSM-PDA-SiO₂₋₈ 对有机溶剂的水下油接触角和油水分离性能。

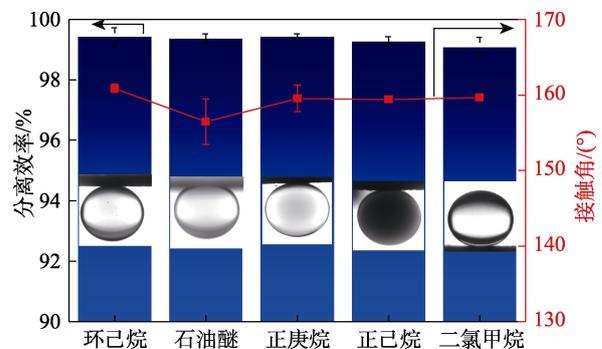


图 9 SSM-PDA-SiO₂₋₈ 对有机溶剂的水下油接触角和油水分离性能

Fig. 9 Underwater contact angle and oil-water separation performance of SSM-PDA-SiO₂₋₈ for organic solvents

从图 9 可以看出, SSM-PDA-SiO₂-8 对环己烷、石油醚、正庚烷、正己烷、二氯甲烷的水下油接触角分别为 160.9°、156.4°、159.5°、159.4°、159.6°, 均表现为超疏油性。SSM-PDA-SiO₂-8 对上述 5 种有机溶剂的油水分离效率均在 99% 以上, 表现出较高的分离效率。

图 10、11 为 SSM-PDA-SiO₂-8 对正庚烷/水的分离循环稳定性测试结果及在油水分离循环 10、20、30、40 次的 SEM 图。

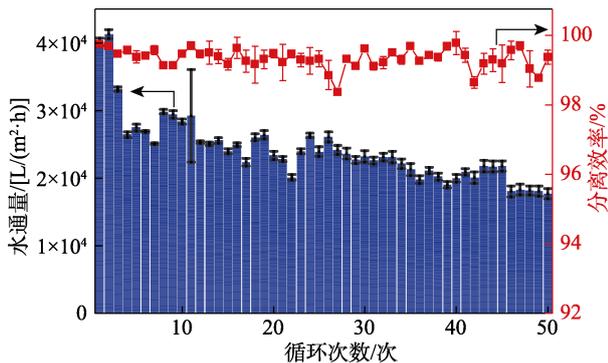


图 10 SSM-PDA-SiO₂-8 水通量及分离效率的循环稳定性
Fig. 10 Cyclic stability of SSM-PDA-SiO₂-8 water flux and separation efficiency

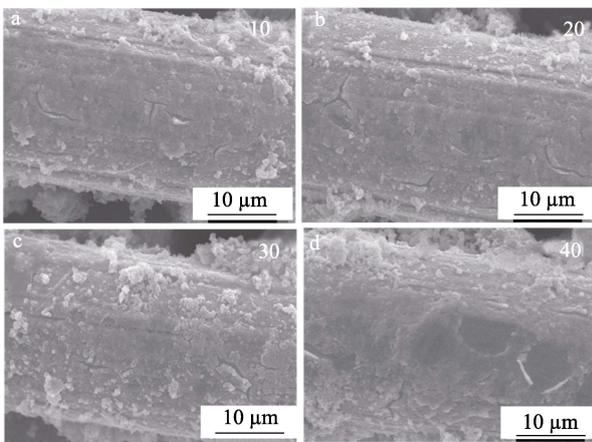


图 11 SSM-PDA-SiO₂-8 在油水分离循环 10、20、30、40 次的 SEM 图
Fig. 11 SEM images of SSM-PDA-SiO₂-8 for 10, 20, 30 and 40 cycles of oil-water separation

从图 10 可以看出, SSM-PDA-SiO₂-8 首次分离正庚烷/水时, 其水通量达到 40165 L/(m²·h), 分离效率为 99.3%, 分离时间为 8.81 s, 表明 SSM-PDA-SiO₂-8 能够快速有效地分离正庚烷/水的油水混合物; 在循环 3 次分离后, 水通量明显降至约 35000 L/(m²·h)。这可能是由部分正庚烷未能完全被冲洗出微纳米结构所致。如图 11 所示, 随着循环次数的增加, SSM-PDA-SiO₂-8 表面涂层出现裂痕, 且裂痕数量逐渐增多; 在循环 40 次后, 其表面的附着物有少量脱落, 可能是由于水流冲击作用。尽管如

此, 在循环 45 次分离后, 分离时间约为 15 s, 水通量仍保持在 20000 L/(m²·h) 以上; 在循环 50 次时, 水通量为 17728 L/(m²·h), 分离时间为 19.96 s。分离效率随着分离次数的增加略有降低, 但仍保持在 98% 以上, 具有较高的重复利用性。循环稳定性测试结果表明, 在实际的分离过程中, SSM-PDA-SiO₂-8 在保证较高的水通量和分离效率的同时, 还具有较好的循环性能, 能满足实际应用中对快速高效油水分离的需求。

2.3 耐磨性能分析

图 12 为 SSM-PDA-SiO₂-8 耐磨性能测试结果, 图 13 为经不同摩擦次数 (左上角数字) 后的表面 SEM 图。

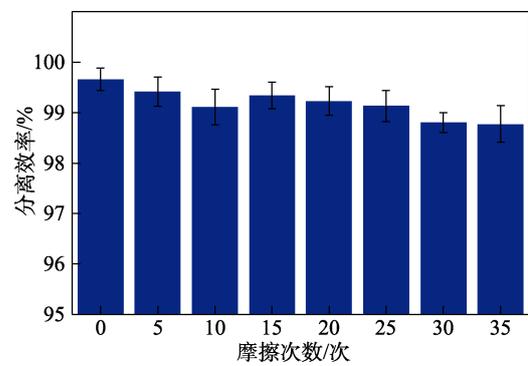


图 12 摩擦次数对 SSM-PDA-SiO₂-8 油水分离性能的影响
Fig. 12 Effect of friction times on oil-water separation performance of SSM-PDA-SiO₂-8

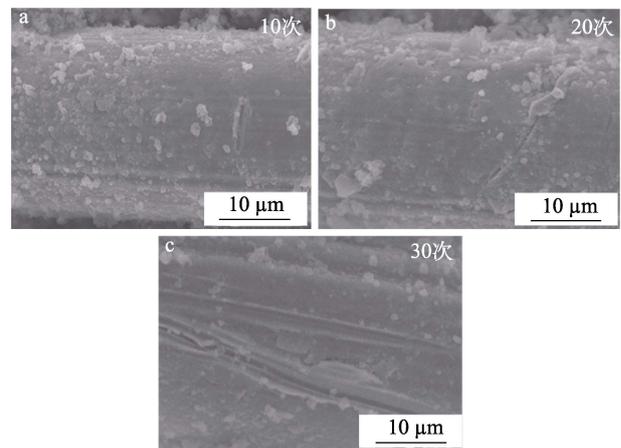


图 13 SSM-PDA-SiO₂-8 经不同摩擦次数后的表面 SEM 图
Fig. 13 Surface SEM images of SSM-PDA-SiO₂-8 after different friction times

从图 12 可知, 随着摩擦次数的增加, SSM-PDA-SiO₂-8 对正庚烷/水的油水分离效率大体上呈下降趋势, 但经 35 次摩擦后, 其分离效率仍在 98% 以上。SSM-PDA-SiO₂-8 分离效率降低的原因可能是砂纸的摩擦造成 SSM-PDA-SiO₂-8 表面沉积的纳米 SiO₂ 脱落, 微/纳结构遭受破坏, 表面粗糙度降低。

从图 13 可以看出, 随着摩擦次数的增加, SSM-

PDA-SiO₂-8 表面的划痕逐渐增大, 摩擦 30 次后, 表面出现粗的划痕, 纳米 SiO₂ 脱落较为严重, PDA 涂层受到损伤, 微/纳结构受到破坏, 导致分离效率下降。

2.4 循环利用性对比

表 1 为 SSM-PDA-SiO₂-8 与其他不锈钢网油水分离性能的对比如。

表 1 SSM-PDA-SiO₂-8 与其他不锈钢网油水分离性能的对比如
Table 1 Comparison of oil-water separation performance among SSM-PDA-SiO₂-8 and other SSM materials

油水分离膜	水通量/ [L/(m ² ·h)]	分离 效率/%	循环 次数/次	分离效率 降幅/%	参考 文献
PDA-HNTs/SSM	30284	99.0	50	3.5	[31]
MgO&SSM	6195	99.0	10	≈0	[20]
CTS-PVA-TiO ₂	16000	99.9	60	≈0	[32]
PVA/TA-Fe ³⁺	62000	98.0	30	1.0	[33]
SSM-PDA-SiO ₂ -8	40165	99.3	50	1.3	本文

注: HNTs 为碳纳米管; CTS 为壳聚糖; TA 为单宁酸; 分离效率降幅为第一次分离效率与达到循环次数后分离效率之差。

从表 1 可以看出, SSM-PDA-SiO₂-8 水通量较高, 同时高表面粗糙度和亲水基团的引入使 SSM-PDA-SiO₂-8 具有较高的分离效率, 循环分离 50 次后, 其分离效率降幅仅为 1.3%。与其他不锈钢网相比, SSM-PDA-SiO₂-8 具有更大的优势, 这归因于 PDA 和 SiO₂ 纳米颗粒的引入赋予改性不锈钢网超亲水-水下超疏油的特性, 油类不易污染网格表面, 从而使改性不锈钢网具有良好的循环性能。

3 结论

采用原位生长和分步沉积的方法, 将纳米 SiO₂ 沉积在 PDA 包裹的不锈钢网上, 得到了超亲水-水下超疏油不锈钢网(SSM-PDA-SiO₂)。PDA 的羟基、氨基等亲水基团赋予了 SSM-PDA-SiO₂ 较高的表面能, 纳米 SiO₂ 赋予了 SSM-PDA-SiO₂ 较高的粗糙度, 通过 FTIR、XRD、TG、SEM 和 EDS 证明了纳米 SiO₂ 的成功沉积。纳米 SiO₂ 沉积 8 h 得到的 SSM-PDA-SiO₂-8 具有超亲水-水下超疏油性, 其对环己烷、石油醚、正庚烷、正己烷、二氯甲烷的水下油接触角在 156.4°~160.9°之间, 对二氯甲烷的滚动角为 4.0°, 水滴能在其表面 60 ms 内完全铺展。在分离正庚烷/水的油水混合物测试中, SSM-PDA-SiO₂-8 的首次分离水通量高达 40165 L/(m²·h), 分离效率为 99.3%, 经 50 次循环分离, 其水通量为 17728 L/(m²·h), 分离效率>98%。经砂纸摩擦 35 次后, 仍具有>98%的分离效率。

本文通过原位沉积在不锈钢网上得到了 PDA 涂层, PDA 作为“桥梁”将纳米 SiO₂ 颗粒沉积到金属表面, 改性方法简便, 可以大规模生产; 可以实

现油/水混合物的高效分离、具有较高的循环利用性和耐摩擦性能, 在实际工业生产生活中对含油废水的分离具有较高的实际应用价值。

参考文献:

- [1] MISHRA S, CHAUHAN G, VERMA S, *et al.* The emergence of nanotechnology in mitigating petroleum oil spills[J]. *Mar Pollut Bull*, 2022, 178: 113609.
- [2] QI X Y, GAO Z W, LI C X, *et al.* Underwater superoleophobic copper mesh coated with block nano protrusion hierarchical structure for efficient oil/water separation[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2023, 119: 450-460.
- [3] ZHANG M J, MA W J, WU S T, *et al.* Electrospun frogspawn structured membrane for gravity-driven oil-water separation[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2019, 547: 136-144.
- [4] OTITOJU T A, AHMAD A L, OOI B S. Superhydrophilic (superwetting) surfaces: A review on fabrication and application[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 47: 19-40.
- [5] WANG M, HU D D, LI Y D, *et al.* Biobased mussel-inspired underwater superoleophobic chitosan derived complex hydrogel coated cotton fabric for oil/water separation[J]. *Int J Biol Macromol*, 2022, 209(Part A): 279-289.
- [6] SHI Z, ZENG H, YUAN Y S, *et al.* Constructing superhydrophobicity by self-assembly of SiO₂@polydopamine core-shell nanospheres with robust oil-water separation efficiency and anti-corrosion performance[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(16): 2213042.
- [7] ZHU Z G, LI Z Y, ZHONG L L, *et al.* Dual-biomimetic superwetting silica nanofibrous membrane for oily water purification[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 572: 73-81.
- [8] LIU S Y, WANG J T. Eco-friendly and facile fabrication of polyimide mesh with underwater superoleophobicity for oil/water separation via polydopamine/starch hybrid decoration[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 250: 117228.
- [9] CHEN W W (陈微微), CHEN Y (陈妍), XIA M S (夏孟胜). Preparation of superhydrophilic natural polyphenol modified membrane and its oil-water separation performance[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(4): 829-837.
- [10] YANG Y Y, GUO Z P, HUANG W, *et al.* Fabrication of multifunctional textiles with durable antibacterial property and efficient oil-water separation via *in situ* growth of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) on cotton fabric[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 503: 144079.
- [11] GUO H S, YANG J, XU T, *et al.* A robust cotton textile-based material for high-flux oil-water separation[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(14): 13704-13713.
- [12] LI B B, LIU X Y, ZHANG X Y, *et al.* Stainless steel mesh coated with silica for oil-water separation[J]. *European Polymer Journal*, 2015, 73: 374-379.
- [13] BAIG U, GONDAL M A, DASTAGEER M A, *et al.* Rapid fabrication of textured membrane with super-wettability using simple spray-coating of Pd-doped WO₃ nanoparticles for efficient oil-water separation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 609: 1125643.
- [14] SU Y (苏莹). Preparation of ZnO superhydrophobic surface at room temperature and oil-water separation performance[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(6): 1092-1097.
- [15] GAO D G (高党鸽), LI P Y (李鹏宇), SU Y (苏莹). Research progress of oil water separation materials with special wettability[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(9): 1746-1755.
- [16] SUTRISNA P D, KURNIA K A, SIAGIAN U W R, *et al.* Membrane fouling and fouling mitigation in oil-water separation: A review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107532.
- [17] LI Z K, LIU Y, LI L, *et al.* Ultra-thin titanium carbide (MXene) sheet membranes for high-efficient oil/water emulsions separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 592: 10453.
- [18] DING L, GAO J, CHUNG T S. Schiff base reaction assisted one-step self-assembly method for efficient gravity-driven oil-water emulsion separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 213: 437-446.
- [19] WANG J T, LIU S Y, GUO S W. Calcium ions enhanced mussel-inspired underwater superoleophobic coating with superior mechanical stability and hot water repellence for efficient oil/water separation[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 503: 144180.

(下转第 1957 页)