

# 超疏水铜网的低成本制备 及油水分离应用研究

侯珂珂, 陈新华, 张万强, 赵志明

(许昌学院化学化工学院, 河南 许昌 461000)

**摘要:**以铜网为基底,采用氧化法构筑微米粗糙结构表面,并用廉价无氟低表面能物质硬脂酸进行修饰,制备了具有超疏水特性的铜网。考察了制备条件对铜网疏水性能的影响,并利用扫描电子显微镜(SEM)、X射线粉末衍射仪(XRD)、接触角测试仪等对所得超疏水铜网表面的形貌、化学组成及浸润性等进行表征,同时探讨超疏水铜网在油水分离中的应用效果。结果表明,所制备的铜网表面具有超疏水特性,接触角为 $155^\circ$ ,成功应用于油水混合液的分离,油水分离效率达到了95.17%。

**关键词:**超疏水;低成本制备;铜网;油水分离

**中图分类号:**0647.5

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2017)02-0137-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.02.031

## Low-cost fabrication of super-hydrophobic copper mesh and its application in oil/water separation

HOU Ke-ke, CHEN Xin-hua, ZHANG Wan-qiang, ZHAO Zhi-ming

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xuchang University, Xuchang 461000, China)

**Abstract:** Nanoscale rough structures on copper mesh surfaces are obtained by oxidation method. The subsequent hydrophobization is performed by using the cost-efficient stearic acid to fabricate superhydrophobic surface. The effect of preparation conditions on the hydrophobicity of the copper mesh is studied. The surface morphology, surface chemical composition and wetting behavior are characterized by using SEM, XRD and contact angle measurement. The application of the superhydrophobic copper mesh in the separation of oil and water is also discussed. The results show that the modified copper mesh surface exhibits superhydrophobicity with water contact angle of about  $155^\circ$ . This superhydrophobic copper mesh can be successfully applied in the separation of the mixture of oil and water. The separation efficiency could reach 95.17%.

**Key words:** superhydrophobic; low-cost preparation; copper mesh; oil/water separation

随着经济的发展和工业化进程的加快,全球范围内越来越多的水源已经或正在遭到破坏。在所有污染中油水污染对于生命的延续威胁最大。不完全统计,每年就会有32亿 $m^3$ 的油浸入水中成为含油污水,此外,与油有直接相关的生产中都会有油的残留,特别是石油的水上泄露严重性更大,被称为海洋污染的超级杀手<sup>[1]</sup>。传统的除油方法如原位燃烧、围栏吸油法、受控燃烧法<sup>[2]</sup>、化学分散法<sup>[3]</sup>、固化法<sup>[4]</sup>、生物氧化法和浮选法<sup>[5]</sup>等存在效率低,回收利用难,吸附性能低,危害环境及成本高等局限性。为了解决上述难题,各国学者都在积极从自然界获取灵感,利用自然超疏水现象(如荷叶、水稻叶等表面“出淤泥而不染”的自清洁性<sup>[6-8]</sup>,蝉翼透明轻薄且具有超疏水的特性<sup>[9-10]</sup>,以及蚊子的眼睛具有超疏水性能<sup>[11]</sup>),积极研究新型超疏水材料,利用材料特殊浸润性对水和油的不同作用来实现油水分离。2004年,中科院江雷等报道了一种通过喷涂聚四氟乙烯乳液然后烘干的方法制备出具有超疏水性与超

亲油性质的网膜,并应用于油水分离<sup>[12]</sup>。近年来,人们对超疏水材料的研究不断深入,制备出了一系列具有超疏水特性的复合材料<sup>[13-18]</sup>。新型复合材料使用工艺繁琐,步骤繁杂,成本较高,材料的性能不稳定,不适宜大规模工业生产<sup>[19]</sup>。因此,更进一步地深化改良这些新型材料,探索制备方法简单、成本低以及绿色环保的网膜生产技术和是亟待解决的关键。

在上述研究的基础上,以不同目数的紫铜网为基底,采用氧化法构筑具有粗糙结构的超疏水表面,通过价格低廉的无氟低表面能物质硬脂酸修饰其表面,从而制备出具有疏水性能的铜网,并成功应用于油水混合物的分离。

## 1 实验部分

### 1.1 超疏水铜网的制备

剪取尺寸为6 cm × 6 cm不同目数紫铜网试样,用砂纸打磨后依次用无水乙醇和去离子水各超声清洗30 min,自然晾干。将处理好的紫铜网浸入含有

25 mL 一定浓度的氢氧化钠水溶液、10 mL 0.5 mol/L 过硫酸钾水溶液和 15 mL 去离子水的混合液中。样品在室温条件下反应一定的时间后取出,用去离子水冲洗,之后样品在 180°C 的恒温干燥箱中干燥 3 h,取出后自然冷却。之后将样品浸入 50 mL 0.01 mol/L 硬脂酸的乙醇溶液中,修饰一定时间后取出,依次用无水乙醇和去离子冲洗,自然晾干,即得样品。

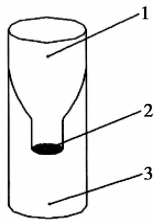
### 1.2 样品的表征与测试

利用 D8-Adrance 型 X 射线粉末衍射仪、EVO LS-15 型扫描电子显微镜对所得滤网物质组成、表观形貌进行表征。利用 JC2000D2 型接触角测量仪测定样品对水的润湿性,每个样品分别测试 3 个不同的位置后求平均值。

### 1.3 铜网在油水分离中的应用

为了探讨该超疏水铜网在油水混合物分离中的应用,设计 1 个能够进行油水分离的装置,如图 1 所示<sup>[20]</sup>。取一定体积的水(质量为  $n$ )和一定体积的汽油(93<sup>#</sup>),将油与水混合,搅拌均匀,配制出油水混合液。将混合液倒入图 1 所示装置中,汽油很快透过滤网流入下方收集器中,而水则留在滤网上方。电子天平测得分离出来水的质量为  $n_1$ ,则分离效率  $\eta$  为<sup>[21]</sup>

$$\eta = (n_1/n) \times 100\% \quad (1)$$



1—水收集容器;2—油水分离滤网;3—油收集容器

图 1 油水分离装置示意图

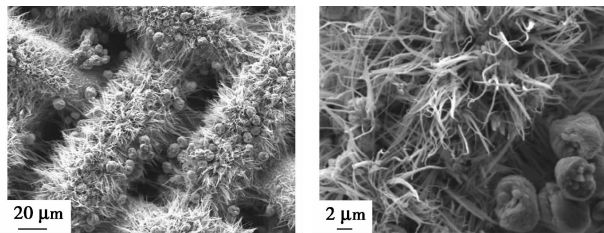
## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的形貌分析

#### 2.1.1 氧化后铜网的形貌分析

把铜网在 NaOH 和  $K_2S_2O_8$  混合溶液中浸泡后,溶液逐渐变为蓝色且颜色越来越深,一段时间后铜网表面逐渐变为蓝黑色,铜网下表面逐渐变为淡蓝色,经过扫描电镜观察发现,铜网表面生成微纳米针状结构,如图 2 所示。从图 2(a)可以看出,每根铜丝的表面都构筑有均匀的粗糙结构。图 2(b)可以看出,网丝表面均匀地生长着直径为 100 ~ 200 nm 左右的针状物质,长度为 5 ~ 7  $\mu\text{m}$ 。并且纳米针状

结构是朝着不同的方向排列相互交叉生长的。这样的微纳米结构极大地增加了铜网表面的粗糙程度。

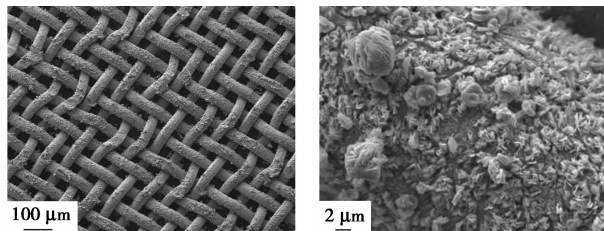


(a)放大 1 000 倍 (b)放大 5 000 倍

图 2 NaOH 和  $K_2S_2O_8$  混合溶液浸泡后铜网表面形貌

#### 2.1.2 修饰后铜网的形貌分析

硬脂酸修饰后铜网的 SEM 照片如图 3 所示。从图 3(a) 可以看到,在硬脂酸修饰后,网孔并没有被堵塞,因此在进行油水分离实验时,液体可以自由通过,对于油水分离非常有利。从图 3(b) 可以看到,上面布满了团状花簇,其直径为 1 ~ 6  $\mu\text{m}$ ,这样高度粗糙的结构,为铜网的高度疏水性提供了结构基础。硬脂酸有效地覆盖在铜网表面,降低了铜网的表面能。

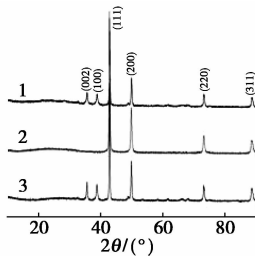


(a)放大 200 倍 (b)放大 5 000 倍

图 3 硬脂酸修饰后铜网表面形貌

### 2.2 样品的 XRD 表征分析

预处理铜网及修饰前和修饰后铜网的 XRD 分析图如图 4 所示。图 4 中可以看到 1 个最强最尖的衍射峰(111 晶面),为基底 Cu 的晶面。次强峰也是 Cu 的晶面(200 晶面和 220 晶面)。图中小的衍射峰为  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  晶面(002 晶面和 100 晶面),可以证明在铜网表面生成的是  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。衍射峰较尖锐,没有其他杂质峰,说明样品结晶性良好,并且纯度较高<sup>[22]</sup>。



1—修饰前的铜网;2—预处理的铜网;3—修饰后的铜网

图 4 铜网样品的 XRD 图谱

## 2.3 铜网接触角测定

水滴在预处理后和修饰后的铜网表面的光学图片如图5所示。

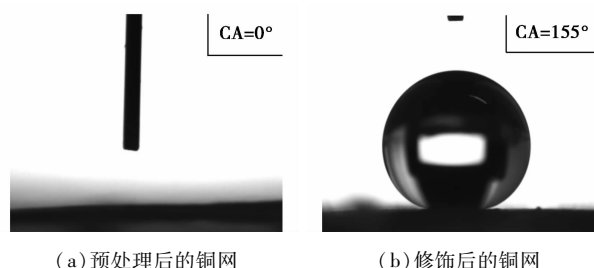


图5 水滴在预处理后和修饰后的铜网表面的光学图片

图5(a)可以看出,水滴滴到铜网上,会发现水滴很快消失,接触角为 $0^\circ$ 。表面构筑微纳结构并用硬脂酸乙醇溶液修饰后所得铜网对水的润湿情况如图5(b)所示。由图5(b)可以看出,水滴滴在铜网表面,水滴很难从针尖表面落到铜网样品表面,水滴呈圆球形状,其在铜网表面的接触角为 $155^\circ$ ,表现出优异的疏水性,因此可作为分离膜在油水分离装置中得到应用。

## 2.4 影响因素分析

### 2.4.1 铜网孔径大小对其疏水性能的影响

为了说明铜网孔径大小对其疏水性能的影响,分别采用100、200、300、400目4种不同孔径的铜网在相同的实验条件下进行试验。所制备的超疏水铜网对水的润湿情况如图6所示。上述实验条件下所制备的超疏水铜网对水的接触角分别为 $136^\circ$ 、 $140^\circ$ 、 $144.5^\circ$ 和 $149.5^\circ$ 。因此在相同实验条件下,铜网的孔径越小,其疏水性能越好。

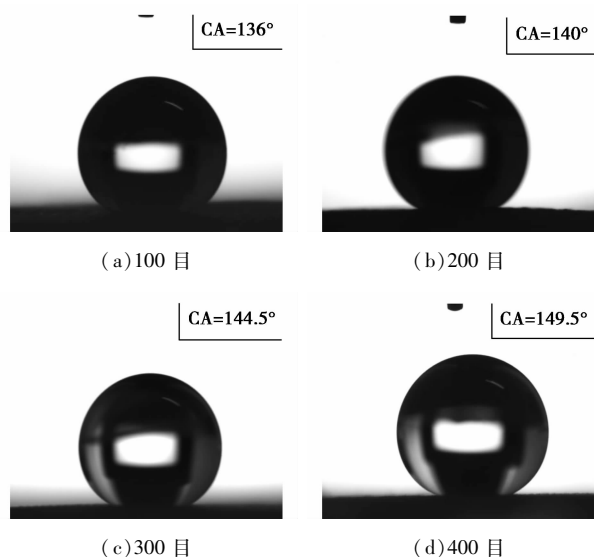


图6 铜网孔径对水滴接触角的影响

### 2.4.2 刻蚀时间对铜网疏水性能的影响

同样大小的400目铜网4块,刻蚀时间分别为45、60、75 min和90 min,其余实验条件相同。所制备的超疏水铜网对水的润湿情况如图7所示。所制备的超疏水铜网对水的接触角分别为 $138.5^\circ$ 、 $148^\circ$ 、 $151^\circ$ 和 $147^\circ$ 。因此,在一定范围内,刻蚀时间越长,铜网的疏水性能越好,最宜的刻蚀时间为75 min。继续延长刻蚀时间会对铜网的表面结构造成毁坏,疏水性能反而下降。

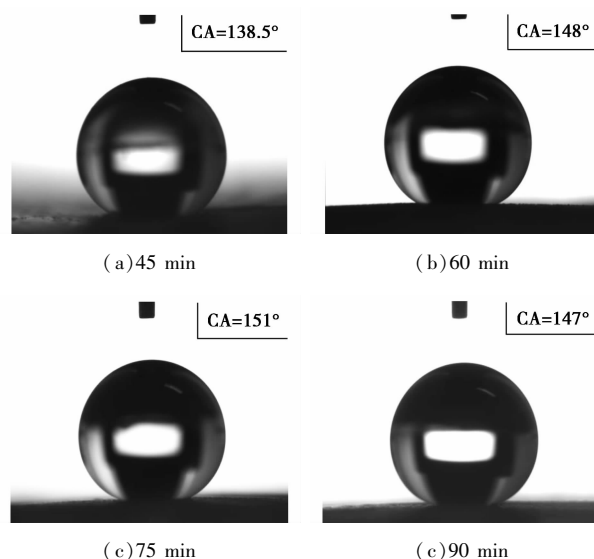


图7 不同刻蚀时间对水滴接触角的影响

### 2.4.3 修饰时间对铜网疏水性能的影响

取同样大小的400目铜网4块,修饰时间分别为12、24、36 h和48 h,其余实验条件相同,所制备的超疏水铜网对水的润湿情况如图8所示。所制备的超疏水铜网对水的接触角分别为 $137.5^\circ$ 、 $148^\circ$ 、 $154^\circ$ 和 $140^\circ$ 。

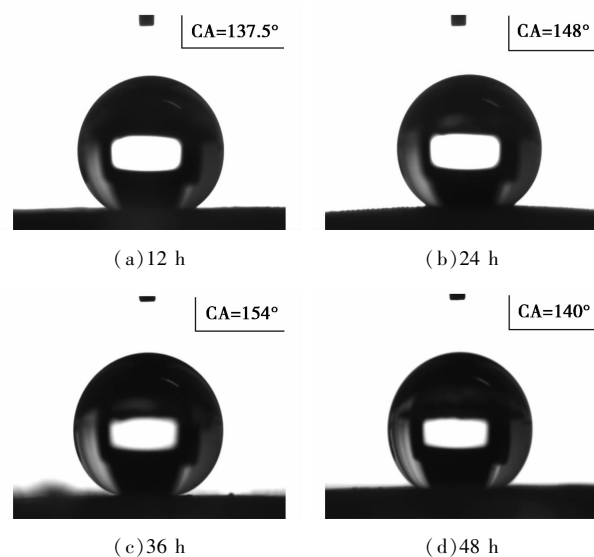


图8 不同修饰时间对水滴接触角的影响

154°和 140°。因此,在一定范围内,修饰时间越长,铜网的疏水性能越好,但修饰时间继续延长,铜网的疏水性能反而下降,最宜的修饰时间为 36 h。

#### 2.4.4 刻蚀液浓度对铜网疏水性能的影响

同样大小的 400 目铜网 4 块,刻蚀液中所添加的氢氧化钠溶液的浓度分别为 2、3.5、5 mol/L 和 6.5 mol/L,其余实验条件相同。所制备的超疏水铜网对水的润湿情况如图 9 所示。所制备的超疏水铜网对水的接触角分别为 139.5°、146°、151°和 142.5°。因此,在一定范围内,刻蚀液中氢氧化钠的浓度越大,铜网的疏水性能越好,但当氢氧化钠的浓度继续增加,即破坏了铜网的表面结构,铜网的疏水性能反而下降,因此,最宜的氢氧化钠浓度为 5 mol/L。

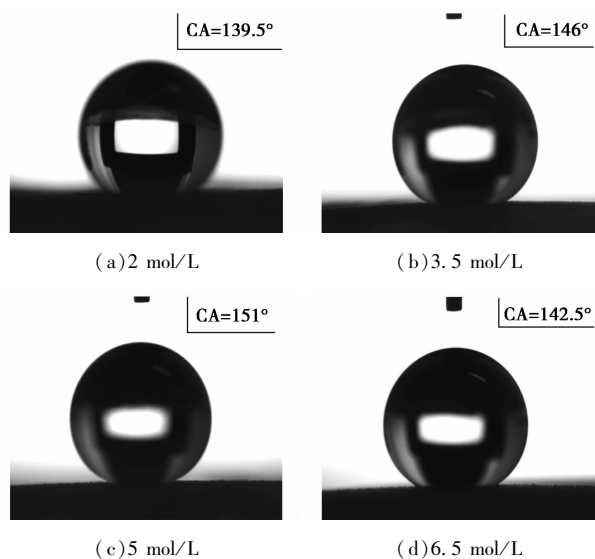


图 9 刻蚀液浓度对水滴接触角的影响

#### 2.5 铜网在油水分离中的应用效果

铜网孔径和不同油水体积比对油水分离效率的影响如图 10 所示。由图 10(a)可知,铜网孔径越小,分离效率越高,400 目的铜网分离效率为 94.79%,100 目的铜网分离效率为 89%,较大的孔径会使一部分水在液体压强的作用下穿过铜网,造成分离效率下降,同时也表明密集的丝网结构对超

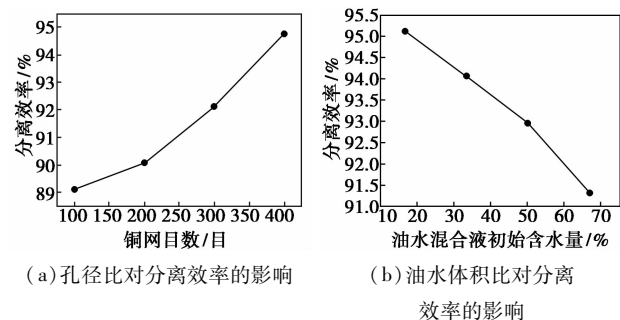


图 10 铜网在油水分离中的应用

疏水铜网表面粗糙结构的构筑具有一定的促进作用。由图 10(b)可知,当油水体积比较小时,铜网的分离效率相对较低,随着油水体积比的增大,分离效率也在变大。初始混合液油水体积比为 1:2 时分离效率为 91.3%,油水体积比为 5:1 时,分离效率最大,达到 95.17%,说明此超疏水铜网具有较好的油水分离性能,同时也说明该滤网适用于油多水少的情况。

### 3 结论

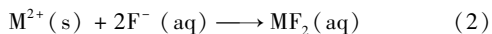
(1)以紫铜网为基底,采用氧化法构筑具有粗糙结构的超疏水表面,通过价格低廉的无氟低表面能物质硬脂酸修饰其表面,制备具有疏水性能的铜网。当采用浓度为 5 mol/L 的 NaOH 溶液和 0.5 mol/L 的  $K_2S_2O_8$  溶液混合制成刻蚀液,400 目的铜网经该刻蚀液刻蚀 75 min,并用硬脂酸修饰 36 h 后,可以得到接触角为 155°超疏水铜网。

(2)所制备超疏水铜网成功应用于油水分离试验,当油水体积比为 5:1 时,400 目的超疏水铜网对油水混合液的分离效率最高,达到 95.17%。

(3)超疏水铜网的制备方法简单易行,且所使用的原料环境污染小,廉价易得,适于规模化生产与应用。同时,所制备超疏水铜网油水分离效率高,易清洗保存,可反复使用。

### 参考文献

- [1] 于春艳,梁斌,韩庚辰,等.海洋溢油生态损害评估程序及方法探讨[J].海洋开发与管理,2015,(1):92-96.
- [2] Buist I, Potter S, Nedwed T, et al. Harding surfactants to contract and thicken oil spills in pack ice for in situ burning[J]. Cold Regions Science and Technology, 2011, 67(1/2): 3-23.
- [3] Elizabeth B Kujawinski, Melissa C Kido Soule, David L Valentine, et al. Fate of dispersants associated with the deepwater horizon oil spill[J]. Environ Sci Technol, 2011, 45(4): 1298-1306.
- [4] Jadhav S R, Vemula P K, Kumar R, et al. Sugar-derived phase-selective molecular gelators as model solidifiers for oil spills[J]. Angew Chem Int Ed, 2010, 49(42): 7695-7698.
- [5] 胡晓林,刘红兵.几种油水分离技术介绍[J].热力发电,2008, 37(3): 91-92.
- [6] 陈恒真.  $SiO_2$  聚合物纳米复合超疏水材料的制备及其性能研究[D].河南:河南大学,2014.
- [7] 雷胜.超疏水铜网的制备及其油水分离性能研究[D].江西:南昌航空大学,2014.
- [8] 尚延伟.超疏水/超亲油静电纺纤维膜的制备及油水分离的研究[D].上海:东华大学,2012.
- [9] 高淑雅.超疏水超亲油二氧化硅微纳纤维复合膜的制备与性能研究[D].陕西:西安理工大学,2013.



其中:反应(1)通过控制温度和 HF 的浓度少量发生;反应(2)中 M 来源于锂矿石、盐湖及生产设备中的 Fe、Ca、Zn、Mg、Gr 等金属元素<sup>[9]</sup>。

通过球磨和真空干燥,增大氟化锂晶体的表面活化能,进一步释放结晶包覆的轻组分杂质。

## 1.2 原材料规格

### 1.2.1 氟化锂产品质量规格

氟化锂质量指标如表 1 所示。

表 1 氟化锂质量指标 %

项目	质量分数	项目	质量分数
氟化锂(LiF)	≥99	氯(Cl)	≤0.005
二氧化硅(SiO <sub>2</sub> )	≤0.05	钙(Ca)	≤0.1
铁(Fe)	≤0.005	铝(Al)	≤0.01
硫酸盐(以 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 计)	≤0.05	镁(Mg)	≤0.01

### 1.2.2 无水氟化氢产品质量规格

无水氟化氢质量指标如表 2 所示。

表 2 无水氟化氢质量指标 %

等级	质量分数				
	HF	H <sub>2</sub> O	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S
特等品	99.98	0.005	0.0005	0.003	0.004
优等品	99.95	0.03	0.007	0.005	0.010
一等品	99.90	0.06	0.015	0.020	0.020
合格品	99.70	0.10	0.03	0.050	0.050

## 1.3 实验方法

(1)用 8 MΩ·cm 超纯水将无水氟化氢调配成

质量分数为 5% ~ 20% 的有水氢氟酸,调配温度控制在 0 ~ 10℃。

(2)将有水氢氟酸与氟化锂调配成一定质量浓度的氟化锂料浆,在搅拌条件下,氟化锂料浆被连续送入酸式溶出磨进行球磨;球磨机内悬浊液温度控制在 60 ~ 100℃,溶出液质量浓度控制在 70 ~ 110 g/L。

(3)当球磨机内物料温度超高时,通过调整进料有水氢氟酸温度来降温。

(4)待物料在球磨机内溶出完成后,将磨出液进行过滤、洗涤,获得氟化锂微晶体。

(5)高纯氟化锂微晶在氮气保护下进行气流干燥,气流干燥温度控制在 150℃;经一次气流干燥完成后的物料再进行真空干燥。并在 1 h 内升温至 300℃,保持温度 12 h,待干燥完成后得到微孔状态的氟化锂晶体。

## 1.4 实验结果

(1)实验 1:取 10 kg 氟化锂、300 kg 10% 氢氟酸进行调配,调配好的料浆送入溶出磨中。溶出磨温度为 85℃,磨头压力为 92 kPa,控制磨出液质量浓度为 100 g/L。待溶出完成后,将溶出液过滤,洗涤后得固体 9.1 kg,将固体进行气流干燥,真空干燥 2 次。最终获得微晶氟化锂样品 8.8 kg,滤液 299 kg,成品收率为 88%。

(2)实验 2:取 25 kg 氟化锂、1 000 kg 18% 氢氟酸进行调配,调配好的料浆送入溶出磨中。溶出磨温度为 88℃,磨头压力为 102 kPa,控制磨出液质量浓度为 91 g/L。待溶出完成后,将溶出液过

(上接第 140 页)

[10] 陈宁. 超疏水超亲油多孔材料的制备及在油水分离中的应用[D]. 黑龙江:哈尔滨工业大学,2012.

[11] 黄建业,王峰会,侯绍行. 超声刻蚀法构建分级结构的超疏水表面[J]. 高等学校化学学报,2014,35(9):1968-1974.

[12] Lin Feng, Zhongyi Zhang, Zhenhong Mai, et al. A super-hydrophobic and super-oleophilic coating mesh film for the separation of oil and water[J]. Angew Chem Int Ed, 2004, 43(15): 2012-2014.

[13] Li Hong, Li Yushan, Liu Qinzhuang. ZnO nanorod array-coated mesh film for the separation of water and oil[J]. Nanoscale Research Letters, 2013, 8(1): 1-6.

[14] Zang Dongmian, Wu Chunxiao, Zhu Ruiwen, et al. Porous copper surfaces with improved superhydrophobicity under oil and their application in oil separation and capture from water[J]. Chem Commun, 2013, 49, 8410-8412.

[15] Wang Fajun, Yu Shijin, Xue Mingshan, et al. Superhydrophobic and superoleophilic miniature mesh box for oil spill clean up[J]. New

Journal of Chemistry, 2014, 1(3): 1-5.

[16] Wang Fajun, Yu Shijin, Xue Mingshan, et al. Superhydrophobic and superoleophilic miniature device for the collection of oils from water surfaces[J]. J Phys Chem, 2014, 118, 6344-6351.

[17] Yang Yizhou, Li Hongdong, Cheng Shaoheng, et al. Robust diamond meshes with unique wettability properties[J]. Chem Commun, 2014, 50: 2900-2903.

[18] 杨辉,王凤奇. 新型涂布法制备功能性超疏水涂层[J]. 现代化工, 2013, 33(12): 51-55.

[19] 刘山虎,许庆峰,邢瑞敏,等. 超疏水油水分离材料研究进展[J]. 化学研究, 2015, 26(6): 561-574.

[20] 姬悄悄. 高疏油超亲水材料的制备及其在油水分离中的应用[D]. 天津:天津理工大学,2014.

[21] 卜祥玮. 超疏水超亲油滤网的制备与应用研究[D]. 辽宁:大连理工大学,2013.

[22] Pan Qinmin, Wang Min, Wang Hongbo. Separating small amount of water and hydrophobic solvents by novel superhydrophobic copper meshes[J]. Applied Surface Science, 2008, 254: 6002-6006. ■