

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2023.02.014

# 基于岩棉的超亲水/水下疏油过滤材料的制备 及在油水分离中的应用

聂伟, 童庆东, 许健, 李倩倩, 王强英, 杨文

(合肥工业大学 化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

**摘要:**文章以岩棉为基质,通过一步光引发聚合方法在岩棉纤维表面引入亲水性聚丙烯酰胺,成功制备了油水分离材料。聚丙烯酰胺改性后的岩棉为超亲水/水下超疏油性质,可以有效分离汽油、植物油等各种油品与水的混合物。分离过程中,分离效率在97%以上,分离通量超过 $15 \times 10^3 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。考虑到高效率、低价格以及易制备等特点,基于岩棉的该过滤材料在现实中的油水分离领域具有广阔的应用前景。

**关键词:**岩棉;聚丙烯酰胺;超亲水;光引发聚合;油水分离

**中图分类号:** TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1003-5060(2023)02-0236-05

## Preparation of super-hydrophilic/underwater oleophobic filter based on rock wool and its application in oil-water separation

NIE Wei, TONG Qingdong, XU Jian, LI Qianqian, WANG Qiangying, YANG Wen

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** In this study, rock wool was used as the substrate, and polyacrylamide was grafted on the surface of rock wool fiber by light-initiated polymerization to prepare oil-water separation material. The modified rock wool showed super-hydrophilic/underwater oleophobic property, which could effectively separate water mixtures with various oil, such as gasoline and vegetable oil. The separation efficiency was over 97% and the separation flux was beyond  $15 \times 10^3 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ . Considering the high efficiency, low costs, and easy preparation, this kind of filter based on rock wool has great potential in broad applications in oil-water separation.

**Key words:** rock wool; polyacrylamide; super-hydrophilic; light-initiated polymerization; oil-water separation

海上石油泄漏事件时有发生,工业含油污水排放问题长久以来未得到有效解决,餐厨垃圾中含有大量的食用油,这些含油废水无疑对自然环境和人体健康产生了巨大的危害。因此,研发新型油水分离技术是迫在眉睫的重要课题<sup>[1-2]</sup>。目前,已有多种疏水亲油过滤材料被研发,并成功地应用于油水分离<sup>[3-6]</sup>。然而疏水亲油型过滤材料在使用过程中很容易因吸附固体颗粒而被污染甚

至堵塞孔隙,严重影响分离效率<sup>[7-8]</sup>。不仅如此,在过滤材料表面或内部吸附的油品也很难去除干净。如果简单抛弃,那么会对环境产生新的污染。因此开发一种抗油污染的高效油水分离材料十分必要。

超亲水过滤材料在水下会呈现出超疏油性质,油品难于吸附在过滤材料表面,具有良好的抗油污染能力<sup>[9-10]</sup>。目前已有多种亲水性物质,如

收稿日期:2020-11-04;修回日期:2020-12-25

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21204016);安徽省自然科学基金资助项目(1808085ME112)

作者简介:聂伟(1995—),男,安徽合肥人,合肥工业大学硕士生;

杨文(1973—),女,安徽合肥人,合肥工业大学副教授,硕士生导师,通信作者,E-mail:wenyang@hfut.edu.cn.

氧化锌<sup>[11]</sup>、二氧化钛<sup>[12]</sup>、水凝胶<sup>[13]</sup>、高分子膜<sup>[14]</sup>和氧化石墨烯<sup>[15]</sup>等已被用于制备超亲水/水下疏油过滤材料,所使用的方法包括表面直接氧化法、层层自组装法、水热法等。文献[16]将铜网直接用过硫酸铵氧化,在铜网纤维表面上形成一层均匀的氢氧化铜纳米线,不仅有效在铜网表面形成微纳多级结构,并且由于氢氧化铜的亲水性而赋予铜网超亲水/水下疏油性。文献[17]将壳聚糖/二氧化硅粒子混合溶液涂在不锈钢网表面,并用戊二醛交联,一方面利用二氧化硅粒子构成微纳粗糙结构;另一方面利用带羟基的壳聚糖实现超亲水/水下疏油性。尽管目前已有多种亲水物质与改性方法用于构建油水分离过滤材料,但是所用基体以铜网或不锈钢网等金属网居多。金属材料价格高和不耐腐蚀是限制其广泛应用的重要因素。因此研发一种价廉、耐腐蚀的超亲水/水下疏油过滤材料是非常有意义的。

岩棉是由白云石、玄武岩等矿石经熔融、纺丝、堆积形成,具有类似棉絮的多孔结构,目前多用于建筑外墙保温<sup>[18-19]</sup>。因为生产原料成本低、生产厂家多,所以岩棉的价格相对较低。岩棉的主要成分是二氧化硅<sup>[5]</sup>,因而具有良好的耐化学腐蚀性。将岩棉作为超亲水/水下疏油材料的基材具有成本和性能上的优势。本文通过原位聚合方法将亲水性聚丙烯酰胺引入到岩棉纤维表面,并成功地将改性岩棉用于油水分离。改性岩棉表现出良好的超亲水/水下疏油性,可以有效地分离各种油水混合物,分离效率普遍达到97%以上,分离通量超过 $15 \times 10^3 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 实验药品

丙烯酰胺单体、N,N-亚甲基双丙烯酰胺、2,2-二乙氧基苯乙酮均购于阿拉丁化学试剂有限公司;聚丙烯酰胺、正己烷和石油醚均购于国药集团化学试剂有限公司;汽油和煤油均购于当地市场;岩棉购于安徽广德施可达岩棉有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 超亲水/水下疏油岩棉的制备

本研究中聚丙烯酰胺改性岩棉的制备方法参考文献[20-21],并根据实际情况进行调整。首先,将丙烯酰胺单体(10 g)、N,N-亚甲基双丙烯酰胺交联剂(0.3 g)、2,2-二乙氧基苯乙酮光引发剂(0.2 g)和聚丙烯酰胺黏结剂(0.1 g)分散于50 mL的去离子水中搅拌30 min,随后用超声清洗器(功

率为500 W)进行超声分散约30 min。将岩棉(50 mm×50 mm×10 mm)完全浸没于上述混合溶液中。然后,缓慢取出,沥干表面,置于手持式紫外灯下以365 nm的波长光波照射150 min,翻面后再照射150 min。以去离子水清洗岩棉,去除残余的单体。最后放到90 °C烘箱中烘干。

### 1.3 结构表征

应用GeminiSEM 500场发射扫描电子显微镜(德国蔡司)观察改性岩棉;应用OCA20接触角测试仪(德国Dataphysics)测试改性岩棉的水下油接触角;应用TG 209 F3热重分析仪(德国耐驰)对改性岩棉进行热重分析,工作温度为30~800 °C;利用Nicolet iS10傅立叶变换红外光谱仪(美国Thermoscientific)分析样品的表面化学组成,扫描范围为 $4\,000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 。

### 1.4 岩棉孔隙率的测定

根据样品的密度计算原始岩棉和改性岩棉的孔隙率,计算公式为:

$$\Phi = \rho_a / \rho_c,$$

其中: $\Phi$ 为孔隙率; $\rho_a$ 为样品的密度; $\rho_c$ 为粒状石英的密度( $2.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ )。

### 1.5 油水分离测试

油/水混合物在重力驱动下通过改性岩棉过滤材料,然后测量分离后油品的质量,与原始油品质量比较后计算得到改性岩棉的油水分离效率。计算公式为:

$$\eta = (m_1 / m_0) \times 100\%,$$

其中: $\eta$ 为油水分离效率; $m_1$ 为分离后收集油的质量; $m$ 为分离前油的质量。

分离过程中水的通量计算公式为:

$$f_w = V / (S t),$$

其中: $f_w$ 为水的通量; $V$ 为水的体积; $S$ 为改性岩棉的有效过滤面积; $t$ 为分离时间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性岩棉的微观结构

改性岩棉的红外光谱如图1所示。图1中:3297  $\text{cm}^{-1}$ 处收峰被归属于缔合氨基;2923、2854  $\text{cm}^{-1}$ 吸收峰分别反映了亚甲基的反对称伸缩振动和对称伸缩振动;1654  $\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰是羰基的特征;1606  $\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰由N—H弯曲振动引起;1448  $\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰则是由亚甲基变形造成的。但在原始岩棉的红外光谱上并没有亚甲基和羰基的特征吸收峰。因此可以得出,聚丙烯酰胺已经被成功地引入到岩棉纤维表面。

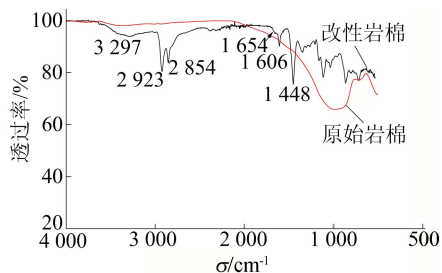


图 1 改性岩棉的红外光谱图

岩棉的微观形貌如图 2 所示。从图 2a 可以看出,原始岩棉纤维表面光滑<sup>[5]</sup>,由许多直径约为  $2\ \mu\text{m}$  的纤维交错排列构成,内部有很大空隙,这保证了岩棉能够作为过滤材料应用。从图 2b、图 2c 可以看出,聚丙烯酰胺紧紧地粘附在岩棉纤维的表面,且纤维表面粗糙,存在较多的突起。根据文献<sup>[22]</sup>中的方程,表面粗糙度与亲水物质的配合能够提供材料表面以超亲水性。

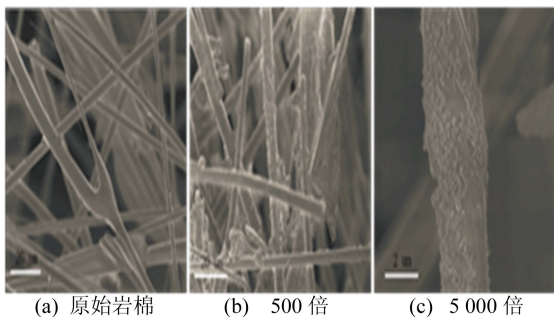


图 2 原始岩棉及其改性后的扫描电子显微镜图

为了确定改性岩棉表面引入的聚丙烯酰胺的质量分数,本文对改性岩棉用热失重方法进行了分析,结果如图 3 所示。

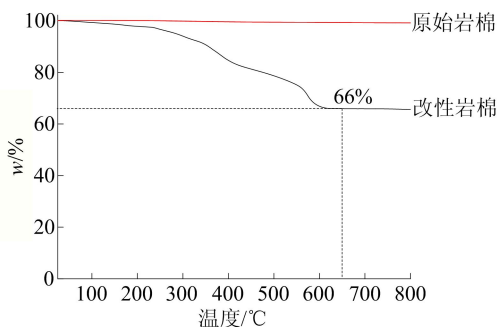


图 3 改性岩棉的热重分析结果

从图 3 可以看出,原始岩棉在室温到  $800\ ^\circ\text{C}$  范围内基本没有失重,即原始岩棉表面无有机物。而改性岩棉有明显的失重现象,应当是由接枝的聚丙烯酰胺热分解引起的。在高温下,聚丙烯酰胺先软化,后烧焦糊化,最后完全分解生成二氧化碳和氮氧化物。根据热失重测试结果可知,改性

岩棉中聚丙烯酰胺的质量分数约为 34%。

## 2.2 改性岩棉的表面性质与油水分离性能

改性岩棉在水下表现为超亲水性和水下疏油性,如图 4 所示。图 4 中,图 4b、图 4c 均为水下测试结果。在空气中,水滴在改性岩棉表面完全铺展,并迅速地被吸收,反映出改性岩棉具有超亲水性(图 4a)。以  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  为例,对改性岩棉进行测试的结果表明:在水下的改性岩棉对  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  完全不吸收(图 4b);采用接触角仪测试  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  的接触角约为  $146^\circ$ ,接近于超疏油标准,即大于等于  $150^\circ$  (图 4c)。经聚丙烯酰胺表面改性的岩棉具有超亲水性和水下疏油性,可以令水通过而截留油,这为即将开展的油水分离实验奠定了坚实基础。

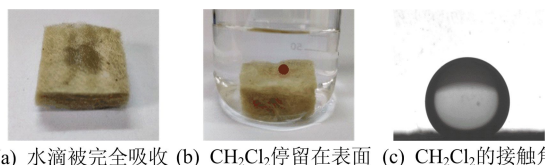


图 4 改性岩棉的表面性质

本文应用改性岩棉分别对正己烷、汽油、煤油等油品与水混合物进行分离实验,研究了油水分离性能。分离正己烷-水混合物以及汽油-水混合物的实际情况如图 5 所示。

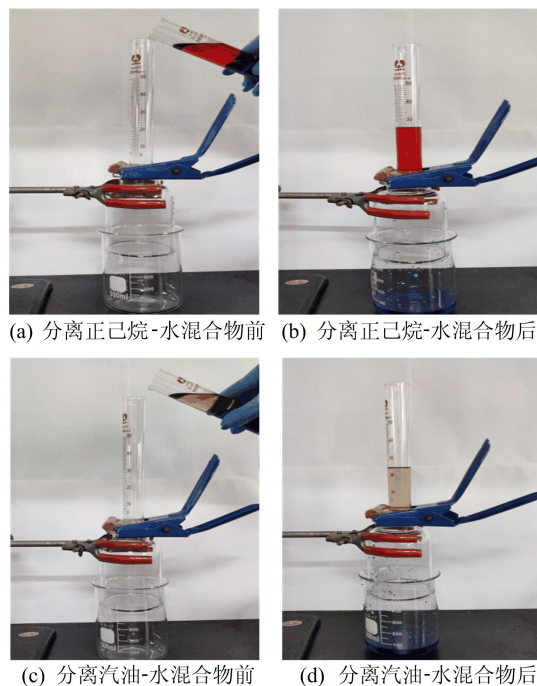


图 5 改性岩棉分离油水混合物

图 5 中:蓝色液体是经染色后的水;红色液体是染色后的正己烷;浅黄色液体是汽油。从图 5

可以看出,分离后正己烷和汽油都被截留,而水则流下。这种仅依赖重力的分离方式是非常节能和高效的<sup>[20-23]</sup>。在分离器下方的烧杯里,没有任何红色痕迹,表明正己烷被完全截留;类似地,汽油也被完全截留。

分离效率和分离通量是表征油水分离材料的2个重要指标。若分离效率高,则表明油水分离材料能够有效截留油而只让水通过,对于净化污水,回收废油有重要的意义;若分离通量大,则表明油水分离材料能够在短时间内分离大量的油水混合物,工业应用价值高。在本研究中,以汽油、煤油、植物油这些常见工业和生活用油以及正己烷和石油醚为典型代表,研究改性岩棉的分离效率和分离通量,结果如图6所示。

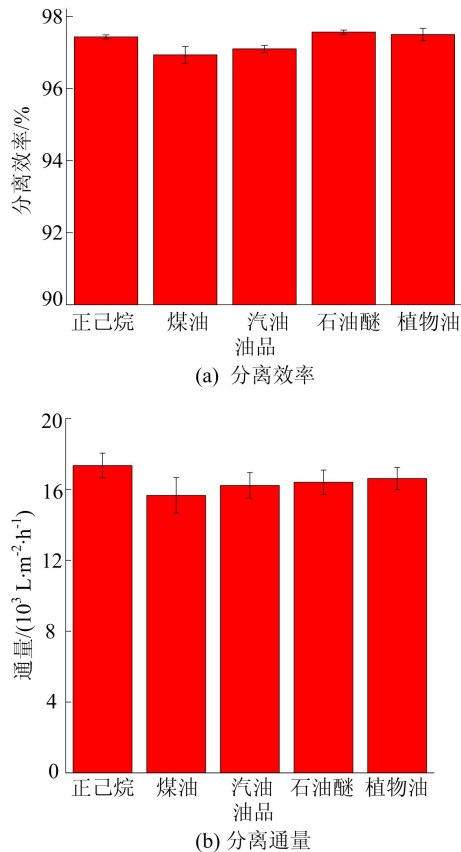


图6 不同油品对改性岩棉的分离效率和通量的影响

从图6可以看出,分离效率普遍在97%以上;而分离通量普遍在 $15 \times 10^3 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 以上。与文献<sup>[16,20,23]</sup>比较后发现,改性岩棉的分离效率与金属网相当。但是,分离通量要低于金属网的 $(1.0 \sim 1.6) \times 10^5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,这是由于岩棉样品厚度(4 mm)是金属网厚度( $50 \mu\text{m}$ )的8倍。在换算到相同厚度时,岩棉的分离通量其实大于金属网的分离通量。同时本文对改性岩棉的厚度

以及平均孔隙率对于分离通量的影响进行研究,结果如图7所示。从图7a可以看出,随着厚度的增加,改性岩棉的分离通量下降,这是由于随着岩棉厚度的增加,岩棉纤维对水的阻碍作用增强,从而导致分离通量下降。从图7b可以看出,随着改性岩棉平均孔隙率的提高,孔隙越大,对于水的阻碍作用越小,其分离通量也就越高。

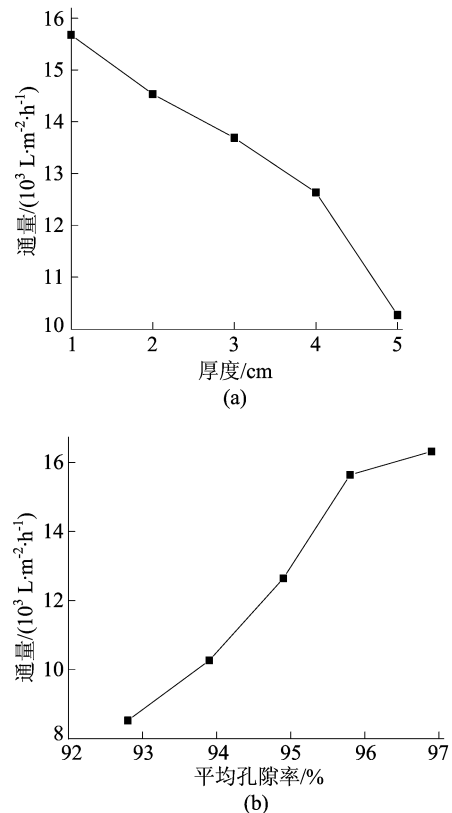


图7 改性岩棉厚度和平均孔隙率对分离通量的影响

在实际应用过程中,油水分离材料要具备多次循环使用能力。多次循环使用能力体现了油水分离材料表面结构的稳定性,对降低操作成本、减少浪费具有重要意义。改性岩棉在10次循环使用后,对汽油和正己烷的分离效率基本无变化,仍然保持在97%左右,如图8所示。

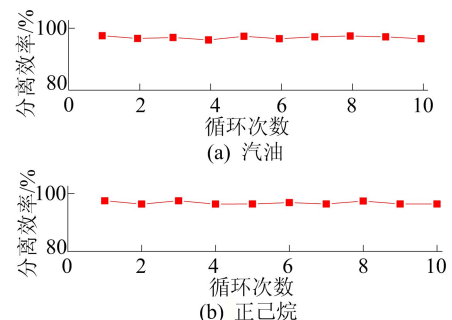


图8 改性岩棉在多次循环使用过程中的油水分离效率

### 3 结 论

本文以廉价的岩棉为基质,通过简单的光引发聚合方法用聚丙烯酰胺将岩棉改性为超亲水/水下疏油过滤材料,该过滤材料仅依赖重力就能有效地分离油水混合物。分离通量超过  $15 \times 10^3 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,分离效率在 97% 以上。而且,改性岩棉油水分离材料还表现出良好的循环使用能力。与传统的基于铜网或钢丝网的油水分离材料相比,这种基于岩棉的油水分离材料具有廉价、易制备等特点,能够被广泛地应用于含油工业废水、生活污水以及治理海上石油泄漏污染等方面。

### [参 考 文 献]

- [1] 高丰,王会才,徐征,等. 超亲水超疏油油水分离材料的研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(13): 26-31.
- [2] ZHANG N, QI Y, ZHANG Y, et al. A review on the oil/water mixture separation material[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(33): 14546-14568.
- [3] 杨思民,王建强,刘富. 油水分离膜研究进展[J]. 膜科学与技术, 2019, 31(3): 132-141.
- [4] QIU L, SUN Y H, GUO Z G. Designing novel superwetting surfaces for highefficiency oil-water separation: design principles, opportunities, trends and challenges[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8: 16831-16853.
- [5] HAO W T, XU J, LI R, et al. Developing superhydrophobic rock wool for high-viscosity oil/water separation[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 368: 837-846.
- [6] 沈兵兵,俞志敏,吴文涛,等. 发泡聚丙烯泡沫的吸油特性研究[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2015, 38(4): 543-547.
- [7] ZHANG B, HUANG D M, SHEN Y, et al. Treatment of alkali/surfactant/polymer flooding oilfield wastewater with polytetrafluoroethylene microfiltration membrane: Performance and membrane fouling[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(5): 234-238.
- [8] 杨用峰,朱海霖,王峰,等. 亲水疏油改性对 PTFE 平板膜油水分离性能的影响[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2019, 41(5): 579-585.
- [9] DING Y J, WU J D, WANG J Q, et al. Superhydrophilic carbonaceous-silver nanofibrous membrane for complex oil/water separation and removal of heavy metal ions, organic dyes and bacteria[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 8(4): 364-369.
- [10] 李孝建,张海军,李赛赛,等. 超亲水疏油材料的制备及其油水分离性能[J]. 化学进展, 2020, 32(6): 851-860.
- [11] VELAY E, NOROUZBEIGI R. A mesh membrane coated with dual-scale superhydrophobic nano zinc oxide: efficient oil-water separation[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 4(6): 125-134.
- [12] ZHANG L, YANG X, JIANG B, et al. Superhydrophilic and underwater superoleophobic Ti foam with robust nanoarray structures of TiO<sub>2</sub> for effective oil-in-water emulsion separation[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 22(6): 117-208.
- [13] CABRERA J N, ROJAS G, D'ACCORSO N B, et al. Membranes based on polyacrylamide coatings on metallic meshes prepared by a two-steps redox polymerization performance for oil-water separation and biofouling effects[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 4(8): 116-124.
- [14] GUO Y, GONG L, GAO S, et al. Cupric phosphate mineralized polymer membrane with superior cycle stability for oil/water emulsion separation[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 5(8): 1184-1197.
- [15] HAN L, BI H, XIE X, et al. Superhydrophobic graphene-coated sponge with microcavities for high efficiency oil-in-water emulsion separation[J]. Nanoscale, 2020, 12(34): 17812-17820.
- [16] ZHANG F, ZHANG W B, SHI Z, et al. Nanowire-Haired inorganic membranes with superhydrophilicity and underwater ultralow adhesive superoleophobicity for high-efficiency oil/water separation[J]. Advanced Materials, 2013, 25(30): 4192-4198.
- [17] LIU J, LI P, CHEN L, et al. Superhydrophilic and underwater superoleophobic modified chitosan-coated mesh for oil/water separation[J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 307: 171-176.
- [18] 周锦泉,赵帅. 建筑用岩棉保温材料选型释疑[J]. 科技创新导报, 2019, 16(19): 148-149.
- [19] 程新,詹炳根,周安. 玄武岩纤维对泡沫混凝土收缩开裂的影响[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2019, 42(8): 1114-1118.
- [20] XUE Z, WANG S, LIN L, et al. A novel superhydrophilic and underwater superoleophobic hydrogel-coated mesh for oil/water separation [J]. Advanced Materials, 2011, 23(37): 4270-4273.
- [21] 周淑千,毛亚俊,周正发,等. 单巯酯基高折射率单体及涂层的制备与性能[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2018, 41(4): 97-100.
- [22] WENZEL R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. Transactions of the Faraday Society, 1936, 28(8): 988-994.
- [23] XIE Y, GU Y H, MENG J, et al. Ultrafast separation of oil/water mixtures with layered double hydroxide coated stainless steel meshes (LDH-SSMs)[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 35(4): 122-134.

(责任编辑 张 镛)