

# 水下超疏油不锈钢网的制备及其油水分离性能研究

武金龙<sup>1a,1b,2</sup>, 付玉坤<sup>1a,1b</sup>, 李郝琪<sup>1a,1b</sup>, 施冬梅<sup>1a</sup>,  
范瑞娟<sup>1c</sup>, 张永兰<sup>1a</sup>, 谭梦妍<sup>1a</sup>, 王鹏<sup>1a,1b</sup>

(1.北方民族大学 a.材料科学与工程学院 b.高分子材料及制造技术重点实验室 c.生物科学与工程学院, 银川 750021; 2. “工业废弃物循环利用及先进材料” 国际科技合作基地, 银川 750021)

**摘要:** **目的** 利用简便工艺, 得到具有抗菌和可循环性的油水混合物高效分离用水下超疏油不锈钢网 (SSM) 材料。**方法** 将酸洗预处理后的不锈钢网依次浸入羧甲基纤维素、海泡石分散液和壳聚糖季铵盐溶液中改性处理, 得到可高效分离油水混合物的水下超疏油不锈钢网。利用接触角测量仪、扫描电子显微镜和傅里叶变换红外光谱仪等设备对改性后不锈钢网的微观形貌结构、润湿性、稳定性、抑菌性以及油水分离效果进行了测试分析。**结果** 改性后不锈钢网表面被成功地构筑了一层具有微/纳米级结构的绿色亲水涂层, 在空气中水接触角可达到  $0^\circ$ , 水下对不同油的接触角都可达到  $150^\circ$  以上 (在经酸、碱、盐溶液腐蚀浸泡 8 h 及物理刮擦 20 次后依然如此); 对于不同种类的油水混合物分离效率都可达到 98% 以上, 经过 20 次循环分离及酸碱盐溶液腐蚀浸泡 8 h 后分离效率仍大于 97%, 且对于金黄色葡萄球菌具有良好的抗菌效果。**结论** 通过浸涂与液相沉积方法简便环保地在水下超疏油涂层, 对于多种油水混合物都表现出优异的分性能, 本研究为超亲水-水下超疏油分离材料低成本绿色简便制备提供了新的思路。

**关键词:** 不锈钢网; 超亲水; 水下超疏油; 油水分离; 海泡石; 羧甲基纤维素; 壳聚糖季铵盐

**中图分类号:** TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)09-0358-10

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.09.032

## Preparation and Oil-water Separation Performance of Underwater Superoleophobic Stainless Steel Mesh

WU Jin-long<sup>1a,1b,2</sup>, FU Yu-kun<sup>1a,1b</sup>, LI Hao-qi<sup>1a,1b</sup>, SHI Dong-mei<sup>1a</sup>, FAN Rui-juan<sup>1c</sup>,  
ZHANG Yong-lan<sup>1a</sup>, TAN Meng-yan<sup>1a</sup>, WANG Peng<sup>1a,1b</sup>

(1. a. School of Materials Science & Engineering, b. Key Laboratory of Polymer Materials and Manufacturing Technology, c. School of Biological Science & Engineering, North Minzu University, Yinchuan 750021, China; 2. International Scientific & Technological Cooperation Base of Industrial Waste Recycling and Advanced Materials, Yinchuan 750021, China)

**ABSTRACT:** Materials with superwetting surface coating based on metal mesh substrates have attracted a large number of research interests in recent years. Herein, an effective superhydrophilic/underwater superoleophobic modified stainless steel

收稿日期: 2022-07-13; 修订日期: 2022-12-13

Received: 2022-07-13; Revised: 2022-12-13

基金项目: 宁夏自然科学基金 (2019AAC03107); 宁夏重点研发计划 (2022BDE92037)

Fund: Ningxia Natural Science Foundation (2019AAC03107); Ningxia Key Research and Development Plan (2022BDE92037)

引文格式: 武金龙, 付玉坤, 李郝琪, 等. 水下超疏油不锈钢网的制备及其油水分离性能研究[J]. 表面技术, 2023, 52(9): 358-367.

WU Jin-long, FU Yu-kun, LI Hao-qi, et al. Preparation and Oil-water Separation Performance of Underwater Superoleophobic Stainless Steel Mesh[J]. Surface Technology, 2023, 52(9): 358-367.

mesh (SSM) material was manufactured by a facile strategy. The underwater superoleophobic stainless steel mesh was prepared by simple process of dip coating and liquid phase deposition, which was modified by natural polymers and inorganic materials for efficient oil-water mixture separation and bacterial inhibition.

The original stainless steel mesh cleaned with ethanol, acetone and deionized water was successively put into 2 mol/L hydrochloric acid solution for oxide layer removal treatment for 16 h, and then it was immersed in 0.5wt.% sodium carboxymethyl cellulose solution and 0.5wt.% sepiolite nanoparticles dispersion solution for 1 hour sequentially. Sepiolite nanoparticles were obtained from 200 mesh sepiolite powder after ball milling at 600 r/min for 6 hours. After drying at 60 °C for 1 hour, the sample was immersed in 0.5wt.% chitosan quaternary ammonium salt solution for 1 hour to construct the superhydrophilic/underwater superoleophobic coating on the surface of stainless steel mesh. After drying at 60 °C for 1 hour, the modified superhydrophilic/underwater superoleophobic stainless steel mesh was obtained. The water contact angle and underwater oil contact angle were measured by contact angle measuring instrument (JC2000D2). The chemical composition analysis was recorded on Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR, WQF-520A) with KBr pellets. The micromorphology and the distribution of elements on the samples surface were measured by field emission scanning electron microscopes (SEM, Zeiss SIGMA500). The antibacterial property of the sample was tested by the bacteriostatic halo experiment. The oil-water separation performance of the sample was tested by the independently built separation device.

After modification, a coating with micro/nano structure was successfully constructed on the surface of the stainless steel mesh. It could be seen from the SEM images that the coating was a micro/nano structure formed by a large number of regular and orderly shape spindle shaped particles with diameters of tens to hundreds of nanometers. As carboxymethyl cellulose and chitosan quaternary ammonium salt had different charges respectively, they were combined through charge action. The two molecular chains contained a large number of —COOH and —NR groups, which could coordinate with  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and other metal ions contained on the surface of stainless steel mesh and sepiolite nanoparticles. A combination of multiple actions led to the formation of these spindle shaped nanoparticles with regular and orderly shape and superhydrophilic/underwater superoleophobic coating. Thus, the micro/nano rough structure was formed and the surface roughness of the stainless steel mesh was greatly increased. The contact angle of water in air on the modified stainless steel mesh nearly reached 0°. Meanwhile, the contact angles of different kinds of oil (Toluene, Diesel oil, Kerosene, Petroleum ether, Hexane, Gasoline) underwater on the modified stainless steel mesh were more than 150°, even though after immersion in acid, alkali and salt corrosive solutions for 8 h and scratching for 20 times. The separation efficiency was more than 98% for different oil-water mixtures, and could be still greater than 97% after 20 cycles of separation and immersion in acid, alkali and salt solution corrosion immersion for 8 h. After 48 h culture with bacteria, it was found that the superhydrophilic/underwater superoleophobic modified stainless steel mesh had a good inhibitory effect on the growth of *Staphylococcus aureus*. This was beneficial to the separation material in preventing bacterial contamination and might help to reduce the number of bacteria in the separated water.

Therefore, a novel superhydrophilic/underwater superoleophobic separation membrane material based on the stainless steel mesh with green and simple fabrication process for efficiently separating various oil-water mixtures is provided.

**KEY WORDS:** stainless steel mesh; superhydrophilic; underwater superoleophobic; oil-water separation; sepiolite; carboxymethyl cellulose; chitosan quaternary ammonium salt

海洋原油泄漏以及工业含油污水一直对生态系统带来严重的破坏,具有超浸润特性表面的油水分离材料因其操作简单,分离效率高,成本低等优势而被广泛关注<sup>[1-7]</sup>。其中超亲水-水下超疏油特殊浸润性的分离材料在油水分离领域中的表现出色,通过在不同的基底如:海绵<sup>[8-9]</sup>、织物<sup>[10-12]</sup>、金属网<sup>[13-14]</sup>、滤纸<sup>[15]</sup>等上构建水下超疏油涂层的研究也越来越多,且都获得了不错的效果。在这些基底材料中,金属网,尤其是不锈钢网(Stainless Steel Mesh, SSM)因其成本低,强度高,延展性和重复使用性好等优点而被广泛地选用。

天然高分子及无机材料因其绿色和低成本的优势,近年来被广泛应用于油水分离的研究<sup>[16-18]</sup>。其中,羧甲基纤维素(Carboxymethyl Cellulose, CMC)作为纤维素的衍生物,具有绿色无毒成本低的优点<sup>[19-20]</sup>,与纤维素相比它在水中具有更好的溶解性,且同样含有丰富的亲水性基团,在自然界中可以被快速降解吸收,不会对环境产生二次危害,因此可以用作理想的亲水涂层材料。海泡石(Sepiolite, SPL)是一种具有纤维状微结构的含水硅酸镁,并常含有铝、钙、铁等元素,在自然界中分布广泛,具有无毒、环保、吸水性好等优点<sup>[21]</sup>,同时其自身具有的丰富纳米级通道

是用来构筑微纳结构的理想选择<sup>[22]</sup>。膜污染一直是油水分离膜类材料所面临的一项巨大挑战,水下超疏油分离材料相较于超疏水分离材料而言已能够较好地避免油类试剂污染,但极少量残留的油污及其他有机物依然可能出现材料表面被细菌附着生长从而导致表面被污染和破坏的现象,从而影响油水分离效果。壳聚糖季铵盐(Quaternary Chitosan, QCS)作为壳聚糖的一种亲水性衍生物分子,因含有大量氨基及季铵盐基团而具有很好的抗菌性能,已被广泛用于各类抗菌产品中<sup>[23-24]</sup>。

利用环境友好的羧甲基纤维素、海泡石和壳聚糖季铵盐良好的亲水性,通过液相沉积在不锈钢网表面构筑超亲水-水下超疏油涂层,制备条件温和,工艺简便,更为可贵的是过程中不涉及含氟化合物等昂贵与有害化学试剂,绿色节能。

## 1 试验

### 1.1 材料

不锈钢网(300目),购自安平县初霖金属丝网制品有限公司;海泡石(200目),购自罗恩试剂公司;羧甲基纤维素钠(300~800 mPa·s)、盐酸、正己烷、甲苯、煤油、石油醚、氯仿、油红O、亚甲基蓝及其他常规试剂均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;壳聚糖季铵盐(取代度92%)、蛋白胨、牛肉浸粉、琼脂粉、金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)、大肠杆菌(*Escherichia coli*)购自麦克林试剂公司;柴油(0#)、汽油(92#)购自中国石油加油站。

### 1.2 水下超疏油不锈钢网的制备

纳米海泡石分散液的制备:将200目海泡石粉加入球磨机(QM-3SP04,南京南大仪器),以600 r/min球磨处理6 h后得到纳米海泡石粉。取一定量球磨后的纳米海泡石粉加入乙醇中超声分散30 min,得到海泡石分散液备用。

水下超疏油不锈钢网的制备:将不锈钢网依次用乙醇、丙酮、去离子水超声清洗20 min去除表面的杂质与油污。在室温下将清洗后的不锈钢网置于预先配制好的2 mol/L的盐酸溶液中浸泡16 h进行酸洗处理,以去除表面的氧化层。然后将酸洗后的金属网放入预先配制的0.5%(质量分数)羧甲基纤维素钠溶液中浸泡1 h后取出,再放入上述的纳米海泡石分散液中静置1 h后取出,在60℃下烘干1 h,最后放入预先配制的质量分数为0.5%的壳聚糖季铵盐溶液中浸泡1 h后取出,60℃干燥1 h后即可得到超亲水-水下超疏油不锈钢网。

### 1.3 水下超疏油不锈钢网的表征分析

使用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, WQF-520A,

北京北分瑞利分析仪器有限公司)对样品化学成分进行分析,扫描范围为4 000~400 cm<sup>-1</sup>。采用场发射扫描电子显微镜综合系统(SEM, EDS, SIGMA500, 德国蔡司)观察样品表面形貌结构和表面分析元素分布状况,样品测试前均需要喷金处理。使用接触角测量仪(JC2000D2, 上海中晨)测量样品对不同液体的接触角,测量温度均为室温。

### 1.4 油水分离测试

使用自行搭建的油水分离装置,在室温下分别测试己烷、甲苯、煤油、柴油、汽油、石油醚6种不同油与水的混合液的水油分离效率。水下超疏油不锈钢网在使用前先用蒸馏水润湿。将油溶剂用油红O染色。按油水体积比1:2的比例配制好不同的油水混合液,从装置上方倒入,水通过不锈钢网流下,油被拦截在网上方。分离结束后通过测量油和水的体积及分离所需时间计算油水分离效率 $E$ 和分离通量 $F$ ,计算公式如下:

$$E = V_1/V_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$F = V_2/(st) \quad (2)$$

式中: $E$ 表示油水分离效率; $V_0$ 和 $V_1$ 分别表示分离前后的油体积(mL); $V_2$ 表示分离通过的水体积(mL); $s$ 和 $t$ 分别表示不锈钢网的分离有效面积(cm<sup>2</sup>)和油水分离所用时间(s)。

### 1.5 抗菌性能测试

将10 g蛋白胨,10 g牛肉浸粉,10 g NaCl和20 g琼脂粉加入到1 000 mL蒸馏水中,在加热条件下磁力搅拌30 min并用NaOH溶液调节pH=7.8后转移到培养皿中,在无菌通风橱中静置24 h固化后获得平板培养基。将金黄色葡萄球菌和大肠杆菌菌种均匀分散到无菌水中制备菌液,并将菌液均匀地涂覆在平板培养基上。将原始和改性后的不锈钢网放置在平板培养基上并使之滑移一段距离后密封,先在4℃冰箱中预扩散12 h,再在37℃培养箱中培养48 h后,取出观察抗菌效果。考虑灭菌过程(0.1 MPa, 120℃, 20 min)对不锈钢网抗菌性能可能的影响,设置了未经灭菌和灭菌的样品组别作为对照试验。

## 2 结果及分析

### 2.1 不锈钢网的微观形貌与红外分析

采用扫描电子显微镜观察和比较海泡石在球磨处理后发生的变化,以及原始不锈钢网与经过改性后制备得到的水下超疏油不锈钢网的表面微观形貌。如图1a1所示,原始的海泡石大多是由长几十微米的纳米纤维束或短的纳米纤维堆叠成的颗粒组成。而图1a2和图1a3中经过球磨处理后的海泡石粒径明显减小到几十纳米至几微米,且已观察不到明显的较长纤

维状结构,表明球磨处理成功减小了海泡石颗粒的粒径。由图 1b1—b3 可以看出,原始不锈钢网是由直径约  $50\text{ }\mu\text{m}$  的不锈钢丝有序交错形成的,表面光滑,均匀分布有孔径约  $60\text{ }\mu\text{m}$  大小的有序网孔。进一步放大后,不锈钢丝表面平整光滑无明显微米或纳米级粗糙形貌。而经过改性处理后,由图 1c1—c3 可以看出,原始不锈钢网的表面覆盖上了一层明显的颗粒物,经放大图可以看到这些颗粒物是由大量粒径几十到上百纳米,外形较为规则有序的纺锤体形状粒子形成的微纳米尺寸的结构。由于羧甲基纤维素和壳聚糖季铵盐各自带有异性电荷,会通过电荷作用发生结合,且两种分子链上含有大量的  $-\text{COOH}$  和  $-\text{NR}$  基团,这些基团可以与不锈钢网及纳米海泡石粒子表面含有的  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  等金属离子发生配位作用,多种作用综合起来导致了这些外形规则的纺锤体形状纳米粒子及超亲水涂层的形成,从而构成了微纳粗糙结构而大大增加了不锈钢网表面的粗糙度。由图 1c3 还可以发现这些堆叠在一起的颗粒之间存在着大量的缝隙,这些亲水缝隙可以在为水提供流通通道的时候也使得部分水被保留在其中,在不锈钢网的表面整体可以形成一层水膜,从而阻隔油与材料表面的接触达到油水快速分离的效果。

由图 2 中元素分布图像可以观察到,改性后的不

锈钢网上分布着大量的 C、O、Mg、Si、Ca 和 Al 元素,这表明不锈钢网表面已经被成功构筑了改性涂层。由图 3 的傅里叶变换红外光谱图可见,原始不锈钢网在  $1\,604\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,365\text{ cm}^{-1}$  附近出现的吸收峰主要是用于压片的溴化钾吸附了空气中的水所致,而  $484\text{ cm}^{-1}$  处出现的峰则可能是不锈钢网表面的  $\text{Fe}-\text{O}$  振动引起的,其余出现的吸收峰可能主要是来自于不锈钢网中的  $\text{Cr}-\text{O}$  振动。改性后不锈钢网在  $3\,500\sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$  处出现了新的吸收峰  $3\,423\text{ cm}^{-1}$ ,这归因于羧甲基纤维素与壳聚糖季铵盐中  $\text{O}-\text{H}$ 、 $\text{N}-\text{H}$  的伸缩振动,  $1\,363\sim 775\text{ cm}^{-1}$  间的波形较原始不锈钢网发生了明显的变化,  $1\,081\text{ cm}^{-1}$  处出现的宽峰可能是  $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{N}$  与  $\text{Si}-\text{O}$  的峰值发生了重合导致的峰型拉宽<sup>[25-27]</sup>,  $1\,151\text{ cm}^{-1}$  对应于  $\text{C}-\text{H}$  的变形振动<sup>[28]</sup>,  $1\,016\text{ cm}^{-1}$  处对应了  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  的伸缩振动<sup>[29]</sup>。这些峰的出现也表明了不锈钢网表面被成功进行了改性。

## 2.2 润湿性与抗污性分析

通过在不锈钢网表面构筑亲水性涂层,制备出了超亲水-水下超疏油不锈钢网。探究改性前后不锈钢网润湿性的转变,测量了原始不锈钢网在空气中的水接触角,以及改性后不锈钢网在水下对于重油和轻油的油接触角。

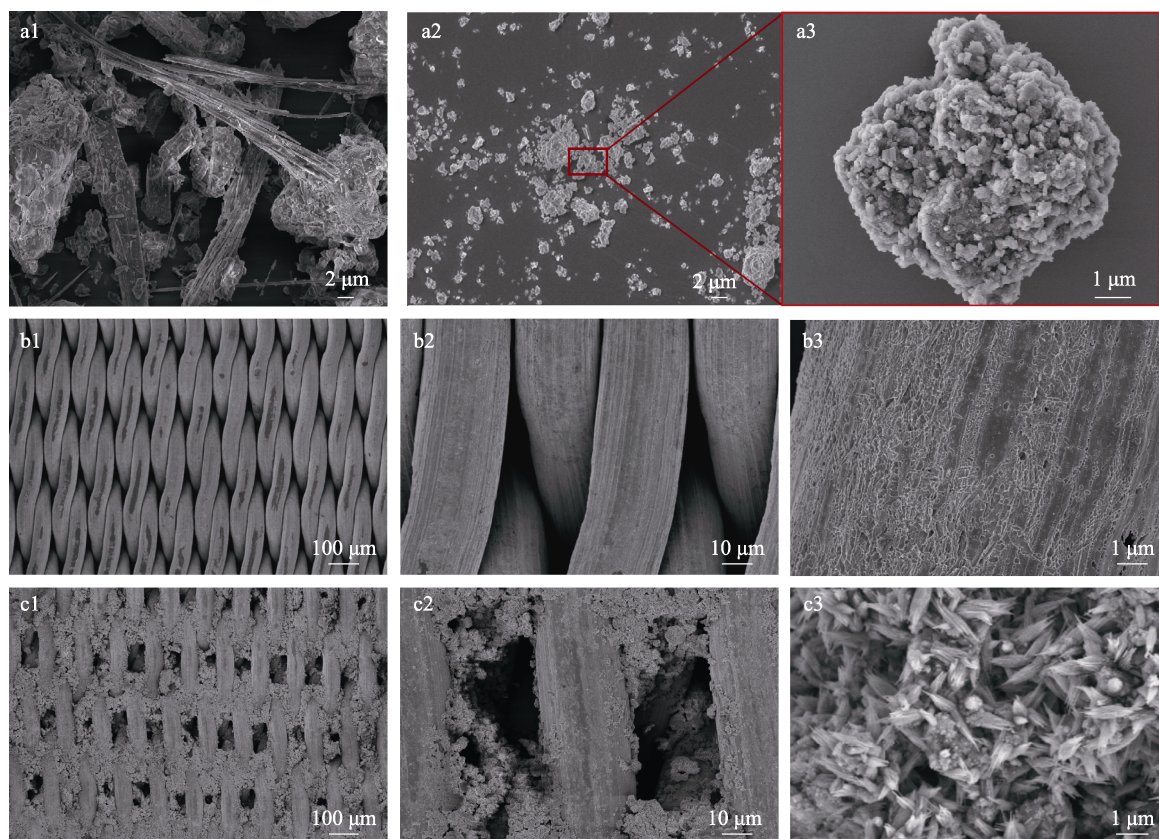


图 1 海泡石及不锈钢网表面微观形貌 SEM 图: (a1) 球磨前海泡石;

(a2— a3) 球磨后海泡石; (b1— b3) 原始不锈钢网; (c1— c3) 水下超疏油不锈钢网

Fig.1 Surface micromorphology of sepiolite powder and stainless steel mesh: a1) sepiolite before ball milling; a2-a3) sepiolite after ball milling; b1-b3) original stainless steel mesh; c1-c3) underwater superoleophobic stainless steel mesh



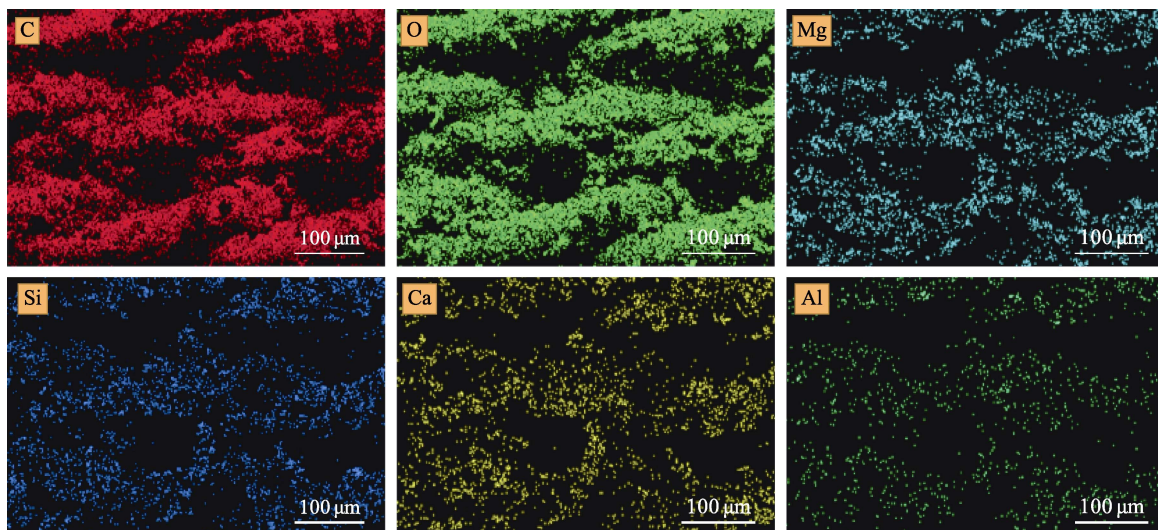


图2 改性后不锈钢网 EDS 图  
Fig.2 EDS of stainless steel mesh after modification

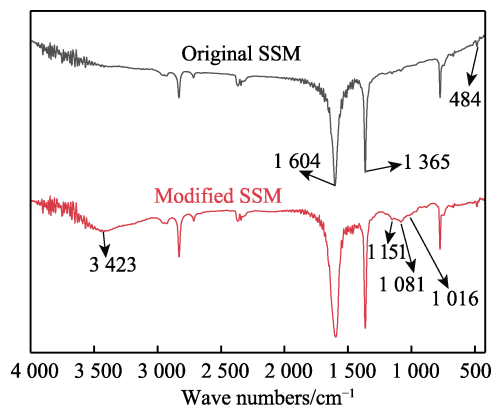


图3 原始与改性后不锈钢网傅里叶红外光谱图  
Fig.3 FTIR of stainless steel mesh before and after modification

由图 4a 可以看出, 经亚甲基蓝染色的水滴在原始不锈钢网上呈球状, 接触角为  $120^\circ$ , 说明其表面在空气中是疏水性的。经涂层改性处理后, 在水下的环境中, 氯仿 (图 4b)、煤油 (图 4c)、柴油 (图 4d) 在不锈钢网表面接触角均不小于  $152^\circ$ , 展现出了优异的超疏油效果。在空气中, 将水从针头挤出球形水滴并缓慢下降直至液滴接触到改性后的不锈钢网表面。如图 5a 所示, 水滴在刚接触改性后不锈钢网表面的瞬间即发生浸润并铺展开, 水接触角达到  $0^\circ$ , 表现出空气中超亲水效果。图 5b 展示了氯仿在水下接触改性后不锈钢网的情况, 将氯仿液滴与改性不锈钢网接触并使液滴压至变形后提起针头, 氯仿可以轻松从改性后不锈钢网表面脱离而并不发生浸润。图 5c 展示了将改性后不锈钢网固定在装有水的容器底部, 并将容器倾斜一定角度, 在网上方滴加经过油红 O 染色的红色氯仿液体, 氯仿液滴可以快速从材料表面滚落而不发生停滞。这表明改性不锈钢网具有优异的水下疏油及抗油污染能力。

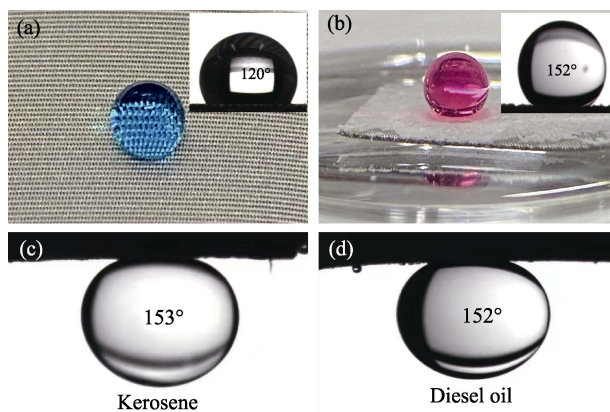


图4 原始与改性后不锈钢网表面液体接触角照片:  
(a) 原始不锈钢网空气中水接触角; (b—d) 改性后不锈钢网水下油接触角, 油滴依次为氯仿、煤油、柴油  
Fig.4 Contact angle photos of liquid drops on the surface of original and modified stainless steel mesh: a) water contact angle of original stainless steel mesh in air; b-d) underwater oil contact angle of the modified stainless steel mesh for chloroform, kerosene and diesel oil in turn

## 2.3 油水分离性能分析

通过自主搭建的分离装置对水下超疏油不锈钢网进行测试, 分离装置及过程如图 6 所示, 选用柴油、汽油、正己烷、甲苯、煤油石油醚 6 种不同的油与水分别配制油水混合物进行分离试验。为便于观察, 油全部用油红 O 染色。在分离试验前, 改性后不锈钢网需要用水彻底润湿并固定在两根导管之间, 油水混合物倒入上方的导管中, 水快速地通过分离材料被下方的容器收集。分离过程中油被阻挡在材料的上方, 没有在下方的容器中发现红色的油滴, 表明制备得到的水下超疏油不锈钢网具有良好的油截留性能。

图 7a 展示了根据 1.4 节中公式 (1) 计算得到的水下超疏油不锈钢网对于不同种类油水混合物的油

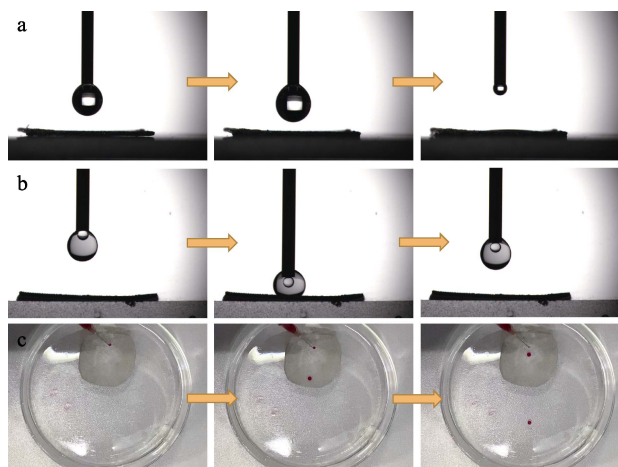


图 5 改性后不锈钢网表面浸润行为: (a) 空气中水的浸润行为; (b) 水下氯仿的浸润行为; (c) 水下氯仿滚动行为

Fig.5 Surface wetting behavior of modified stainless steel mesh: a) wetting behavior of water in air; b) wetting behavior of chloroform underwater; c) rolling behavior of chloroform underwater

水分离效率。可以看出, 制备得到的水下超疏油不锈钢网对于上述 6 种油水混合物的分离效率都可以达到 98% 以上, 这表明改性后不锈钢网具有良好的适用性, 可用于不同种油水混合液的分离。

此外, 改性后不锈钢网对于上述的 6 种油水混合物都可以实现快速分离。由公式 (2) 计算得到的分离水通量如图 7b 所示, 对于柴油这种高粘度油与水的混合物分离通量也可达到  $5\,500\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$  以上, 对于正己烷与水的混合物分离水通量更是超过了  $10\,000\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。此外, 如图 8 所示, 改性不锈钢网对煤油与水的混合液经过 20 次循环分离后, 得到的油水分离效率依然能够达到 97% 以上。

## 2.4 稳定性分析

油水分离材料在实际应用中会面临许多复杂的水体环境情况, 为了考察改性不锈钢网对酸、碱、盐腐蚀溶液的耐受性, 分别配制不同 pH 值的 HCl 和 NaOH 以及 3% NaCl 溶液进行化学稳定性测试。将水下超疏油不锈钢网浸入上述配制的腐蚀性溶液中 8 h 后, 在网表面滴加氯仿液滴, 通过接触角测量仪观察接触角的变化。

由图 9 可以看出, 在不同 pH 的 HCl、NaOH 及 3% NaCl 溶液中, 改性不锈钢网都可以保持良好的水下疏油效果, 水下油接触角都可以达到  $150^\circ$  以上。通过 SEM 分析经腐蚀性溶液浸泡处理后的改性不锈钢网表面变化情况, 结果如图 10 所示, 经过 pH=1 的 HCl 溶液浸泡处理 8 h 后, 改性不锈钢网表面的涂层

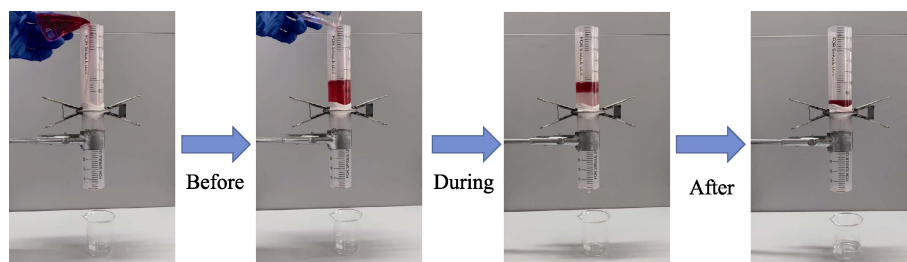
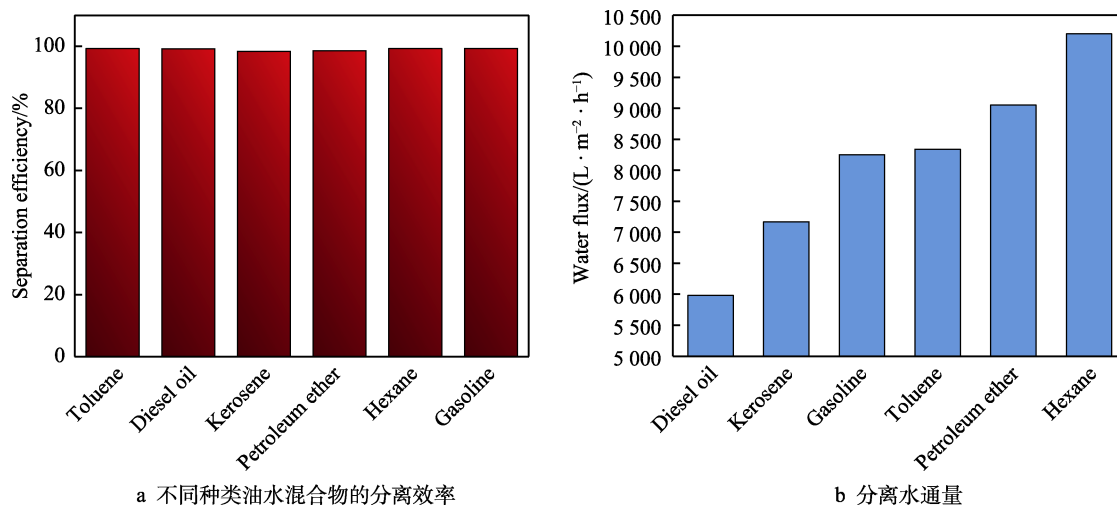


图 6 油水混合物分离过程  
Fig.6 Separation process of oil-water mixture



a 不同种类油水混合物的分离效率

b 分离水通量

图 7 油水混合物分离性能:

Fig.7 Separation performance of oil-water mixture: a) separation efficiency of different oil-water mixtures; b) water flux



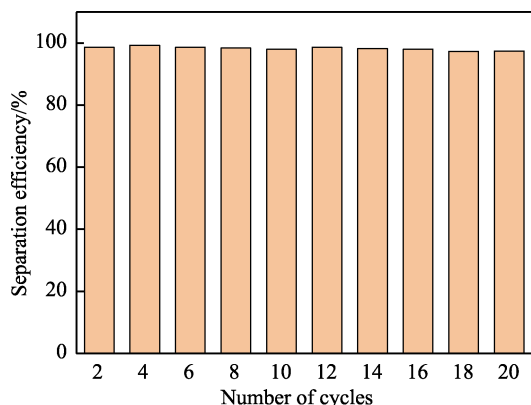


图 8 改性不锈钢网对煤油与水混合物循环分离效率  
Fig.8 Cycling separation efficiency of kerosene/water mixture with modified stainless steel mesh

被部分破坏剥离,但依然有大量微纳米级的粗糙结构在不锈钢网表面和缝隙中附着。而经过 pH=13 的 NaOH 溶液及 3% NaCl 溶液浸泡处理后,改性不锈钢网表面涂层与未经处理相比无明显破坏或减少的现象,通过更高的倍数观察涂层可以发现,改性不锈钢网表面涂层中的纳米规则纺锤体结构几乎与处理前无明显变化,这使得改性不锈钢网依然可以保持良好的水下疏油效果。

为进一步探究改性后不锈钢网在强酸、强碱以及盐溶液中的分离性能,分别配制 pH=1 的 HCl 溶液、pH=14 的 NaOH 溶液和 3% NaCl 溶液与煤油混合后使用经过腐蚀处理的改性不锈钢网进行分离并计算油水分离效率。

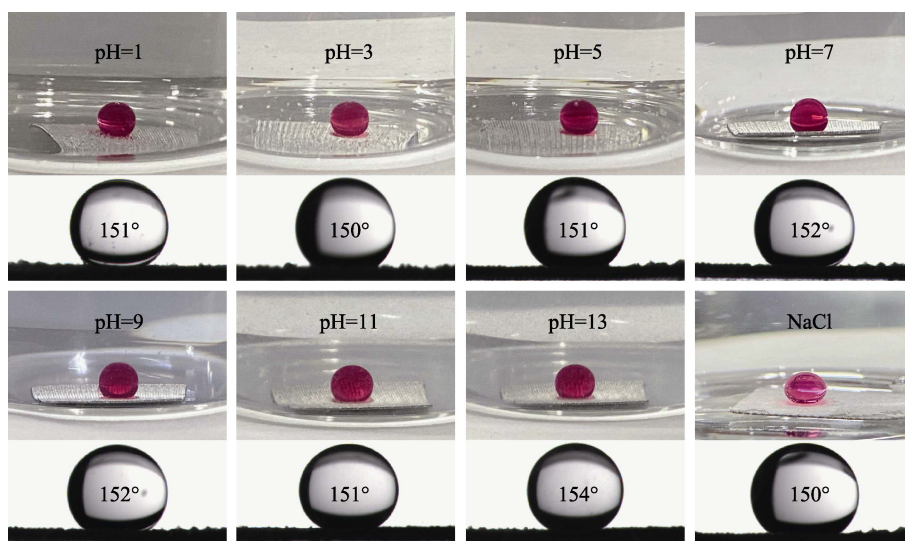


图 9 改性不锈钢网在不同 pH 值与 NaCl 溶液中水下疏油角  
Fig.9 Underwater chloroform contact angle of modified stainless steel mesh in different pH and NaCl solutions

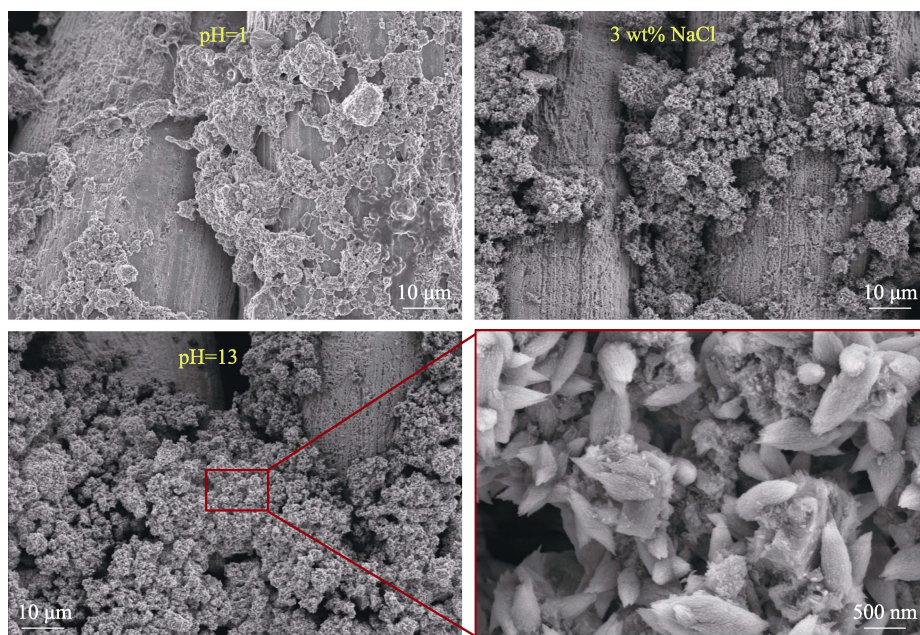


图 10 改性不锈钢网在腐蚀溶液中浸泡 8 h 后的表面微观形貌  
Fig.10 Surface micromorphology of modified stainless steel mesh after immersion in corrosive solutions for 8 h

结果如图 11 所示, 3 种油水混合物分离效率都可达到 98%以上。腐蚀性液体较快地通过改性不锈钢网被收集, 煤油则被完全阻隔在上方无法通过, 这表明在经过腐蚀处理后改性不锈钢网依然可以高效地分离油水混合物。

在实际应用中, 机械稳定性同样是衡量分离材料性能的一项重要指标, 在此测试了改性不锈钢网的耐刮擦性能, 如图 12 所示, 将 100 g 砝码压在改性不

锈钢网上, 并在 1000 目砂纸上拖行 10 cm, 每 5 次为一周期测量刮擦后改性不锈钢网的水下油接触角, 以此来衡量其机械稳定性。在经过 30 次刮擦破坏之后, 改性不锈钢网依然表现出了较好的水下疏油效果, 水下油接触角依然可以保持在 144°, 这表明改性不锈钢网具备良好的机械稳定性。

2.5 抗菌性能测试

改性不锈钢网涂层中因含有壳聚糖季铵盐而可能具有抗菌性。因此选用革兰氏阳性细菌金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*) 与革兰氏阴性细菌大肠杆菌 (*Escherichia coli*) 两种常见细菌测试不锈钢网的抗菌效果, 结果如图 13 所示。放置有原始不锈钢网的金黄色葡萄球菌与大肠杆菌处理组中细菌在平板培养基上都可以正常生长, 均长满了菌且无抑菌环出现, 表明原始不锈钢网对这两种菌都不具有抗菌效果。而改性不锈钢网对金黄色葡萄球菌处理组中在样品移动过的位置均无细菌生长, 留下一条透明的空白区域, 表现出了良好的抑制该细菌生长的效果。改性不锈钢网样品是否经过灭菌处理对其抗菌效果并无明显影响。而在改性不锈钢网对大肠杆菌处理组中,

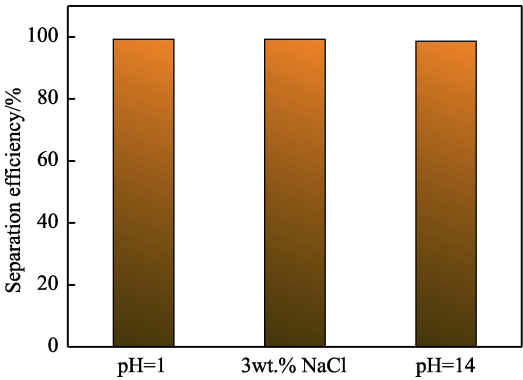


图 11 腐蚀性溶液与煤油混合物的分离效率  
Fig.11 Separation efficiency of corrosive solution/kerosene mixture

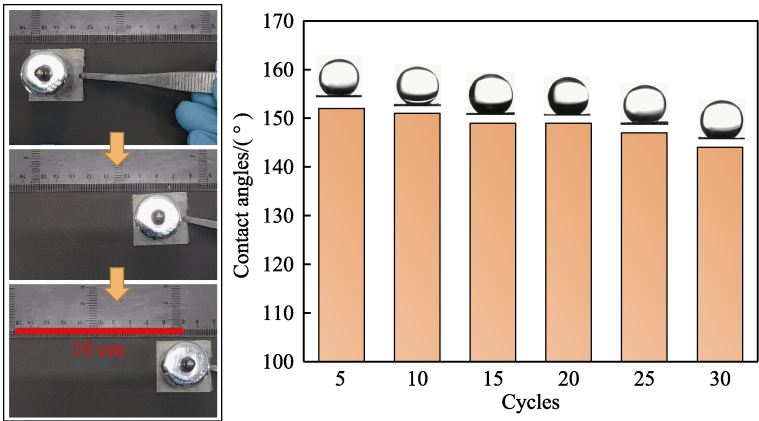


图 12 改性不锈钢网耐刮擦性能测试  
Fig.12 Scratch resistance test of modified stainless steel mesh

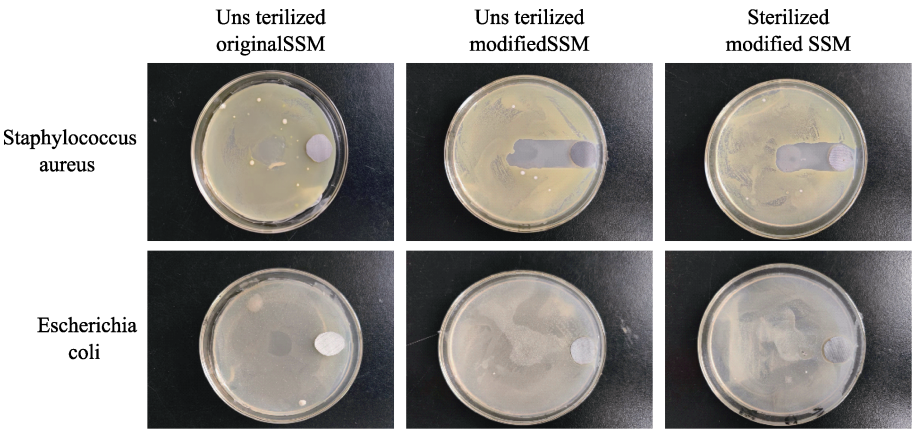


图 13 原始和改性不锈钢网的抑菌性能  
Fig.13 Antibacterial property of original and modified stainless steel meshes



细菌在培养基上的生长基本未受影响,改性不锈钢网滑过的地方依然有大肠杆菌生长,无抑菌环出现,表明改性不锈钢网对大肠杆菌无明显抗菌作用。已有研究表明,革兰氏阴性菌相比于革兰氏阳性菌对季铵盐类抗菌剂有着更强的抗性<sup>[30-31]</sup>。结合测试结果可知,改性后的不锈钢网对金黄色葡萄球菌具有良好的抗菌性。

### 3 结论

1) 通过将天然高分子衍生物及海泡石液相沉积在不锈钢网表面构筑了微纳粗糙结构涂层,该涂层具有超亲水-水下超疏油性能,对多种不同油在水下接触角均可达到 150°以上。选用的主要改性材料都为无毒无害且可生物降解的环保材料,且制备工艺简便,不涉及有毒和昂贵的化学试剂,更加绿色的同时大大缩减了成本。

2) 超亲水-水下超疏油不锈钢网适用于分离不同种类的油水混合物,油水分离效率不小于 98%,且对酸、碱、盐溶液具有较好的耐受性,经刮擦测试 30 次后仍然具有良好的水下疏油性能,循环使用 20 次后仍具有较高的分离效率。

3) 超亲水-水下超疏油不锈钢网对金黄色葡萄球菌表现出良好的抗菌性能,这将有益于分离材料自身防止细菌污染并可能有助于减少分离后水中的细菌数量。

### 参考文献:

- [1] 楼燕铃, 奚建锋, 蒋珊, 等. 水下超疏油纸基材料的制备及其油水分离性能[J]. 林业工程学报, 2021, 6(5): 82-88.  
LOU Yan-ling, XI Jian-feng, JIANG Shan, et al. Underwater Superoleophobic Paper-Based Materials and Their Oil-Water Separation Performance[J]. Journal of Forestry Engineering, 2021, 6(5): 82-88.
- [2] 王洪杰, 赵娜, 潘显苗, 等. 超疏水聚酯纤维织物的制备及其油水分离性能研究[J]. 高分子通报, 2022(6): 46-53.  
WANG Hong-jie, ZHAO Na, PAN Xian-miao, et al. Preparation of Superhydrophobic Polyester Fabric and Its Oil-Water Separation Property[J]. Polymer Bulletin, 2022(6): 46-53.
- [3] WANG Yi, YANG Hao, YANG Y, et al. Poly(Vinylidene Fluoride) Membranes with Underwater Superoleophobicity for Highly Efficient Separation of Oil-in-Water Emulsions in Resisting Fouling[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 285: 120298.
- [4] ZHAO Si-yang, LIANG Yong-min, YANG Yu, et al. A Robust Surface with Superhydrophobicity and Underwater Superoleophobicity for On-Demand Oil/Water Separation [J]. Nanoscale, 2021, 13(36): 15334-15342.

- [5] NAYAK K, TRIPATHI B P. Molecularly Grafted PVDF Membranes with In-Air Superamphiphilicity and Underwater Superoleophobicity for Oil/Water Separation[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 259: 118068.
- [6] HE Xuan-ting, LI Bo-yu, LIU Jia-xiang, et al. Facile Fabrication of 2D MOF-Based Membrane with Hierarchical Structures for Ultrafast Oil-Water Separation[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 297: 121488.
- [7] WU Ming-ming, XIANG Bin, MU Peng, et al. Janus Nanofibrous Membrane with Special Micro-Nanostructure for Highly Efficient Separation of Oil-Water Emulsion[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 297: 121532.
- [8] 刘超, 陈素华, 杨周驰昊, 等. 基于牡蛎壳制备水下超疏油海绵及其油水分离应用[J]. 南昌航空大学学报(自然科学版), 2021, 35(3): 77-85.  
LIU Chao, CHEN Su-hua, YANG Zhou-chi-hao, et al. Preparation of Underwater Superoleophobic Sponge Based on Oyster Shell and Its Application in Oil-Water Separation[J]. Journal of Nanchang Hangkong University (Natural Sciences), 2021, 35(3): 77-85.
- [9] 宋健, 贾婧, 张宝浩, 等. 超分子凝胶剂对海绵的表面改性及油水分离性能研究[J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版), 2022, 55(4): 331-336.  
SONG Jian, JIA Jing, ZHANG Bao-hao, et al. Supramolecular Gelator Modified Melamine Sponge for Efficient Oil/Water Separation[J]. Journal of Tianjin University (Science and Technology), 2022, 55(4): 331-336.
- [10] WANG Jin-tao, FU Yu-kun, ZHANG Xiu-xia, et al. Fabrication of Polypropylene Fabric with Green Composite Coating for Water/Oil Mixture and Emulsion Separation [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 641: 128554.
- [11] 杨福生, 张振宇, 李云清, 等. 层层自组装法制备超疏水/超亲油棉织物及其油水分离性能[J]. 材料导报, 2021, 35(12): 12190-12195.  
YANG Fu-sheng, ZHANG Zhen-yu, LI Yun-qing, et al. Fabrication of Superhydrophobic-Superlipophilic Cotton Fabric by Layer Self-Assembly Method and Its Oil-Water Separation Performance[J]. Materials Reports, 2021, 35(12): 12190-12195.
- [12] ZHONG Qi, SHI Guo-gui, SUN Qing, et al. Robust PVA-GO-TiO<sub>2</sub> Composite Membrane for Efficient Separation Oil-in-Water Emulsions with Stable High Flux [J]. Journal of Membrane Science, 2021, 640: 119836.
- [13] WANG Jin-tao, WANG Shen. A Simple and Eco-Friendly Route for Fabricating Iron-Based Coating on Metal Mesh for Efficient Oil/Water Separation[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 226: 31-38.
- [14] MOSAYEBI E, ZHAO Tian-cong, AZIZIAN S, et al. Synthesis of a Durable and Efficient Superhydrophobic Copper Mesh Coated by Organosilica Nano/Microstructures for Separating Oil from Water[J]. Surfaces and Interfaces, 2021, 27: 101464.

- [15] AO Cheng-hong, ZHAO Jiang-qi, LI Qing-ye, et al. Biodegradable All-Cellulose Composite Membranes for Simultaneous Oil/Water Separation and Dye Removal from Water[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 250: 116872.
- [16] LI Hui, WU L, ZHANG Hui-min, et al. Mussel-Inspired Fabrication of Superhydrophobic Cellulose-Based Paper for the Integration of Excellent Antibacterial Activity, Effective Oil/Water Separation and Photocatalytic Degradation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 640: 128490.
- [17] 程建雯, 尚倩倩, 雷文, 等. 油水分离用超疏水纤维素基织物的制备及研究进展[J]. 化学通报, 2021, 84(6): 524-529.
- CHENG Jian-wen, SHANG Qian-qian, LEI Wen, et al. Preparation and Research Progress of Superhydrophobic Cellulose-Based Fabric for Oil-Water Separation[J]. Chemistry, 2021, 84(6): 524-529.
- [18] 叶泽权, 吴青芸, 顾林. 纤维素基油水分离材料研究进展[J]. 化工进展, 2022, 41(6): 3038-3050.
- YE Ze-quan, WU Qing-yun, GU Lin. Recent Progress in Cellulose-Based Materials for Oil-Water Separation[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(6): 3038-3050.
- [19] 姚曜, 孙振炳, 李晓宝, 等. 羧甲基纤维素复合膜的研究现状[J]. 包装工程, 2022, 43(1): 10-16.
- YAO Yao, SUN Zhen-bing, LI Xiao-bao, et al. Research Status of Carboxymethyl Cellulose Composite Film[J]. Packaging Engineering, 2022, 43(1): 10-16.
- [20] 张少飞, 胡文斌, 王都留, 等. 环糊精-壳聚糖/羧甲基纤维素水凝胶的制备及其缓释性能研究[J]. 高分子通报, 2021(4): 43-49.
- ZHANG Shao-fei, HU Wen-bin, WANG Du-liu, et al. Preparation of Cyclodextrin-Chitosan/Carboxymethyl Cellulose Hydrogel and Study on Its Slow Release Property[J]. Polymer Bulletin, 2021(4): 43-49.
- [21] HUANG Zhi, LIU Yu-cheng, HE Wei, et al. Fabrication of Sepiolite-Based Super-Hydrophobic Stainless Steel Mesh for Enhanced Stability and High Efficiency Oil-Water Separation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 635: 127938.
- [22] YANG Fang-fang, WANG Ai-qin. Recent Researches on Antimicrobial Nanocomposite and Hybrid Materials Based on Sepiolite and Palygorskite[J]. Applied Clay Science, 2022, 219: 106454.
- [23] LI Jie, XIE Bing, XIA Kai, et al. Facile Synthesis and Characterization of Cross-Linked Chitosan Quaternary Ammonium Salt Membrane for Antibacterial Coating of Piezoelectric Sensors[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 120: 745-752.
- [24] 曾安蓉, 曾安然, 汪扬涛, 等. 低密度聚乙烯/壳聚糖季铵盐复合材料制备及抗菌性能[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(9): 144-149.
- ZENG An-rong, ZENG An-ran, WANG Yang-tao, et al. Preparation and Antibacterial Properties of Low Density Polyethylene/Quaternized Chitosan Composites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(9): 144-149.
- [25] WANG Kui, XIE Jie, LI Tian-tian, et al. Surface Modification of Sepiolite: Effects on Thermomechanical Properties of PP/PA6 Blends[J]. Journal of Polymer Research, 2020, 27(2): 1-8.
- [26] 王扬, 张磊, 王磊, 等. 海泡石超疏水复合涂层的制备和性能[J]. 材料研究学报, 2021, 35(12): 942-950.
- WANG Yang, ZHANG Lei, WANG Lei, et al. Preparation and Properties of Sepiolite Superhydrophobic Composite Coating[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2021, 35(12): 942-950.
- [27] 任静静, 郑刘春, 张丹凤, 等. 不同类型酸修饰-磁化海泡石对水体 Cd(II) 的吸附研究[J]. 环境科学学报, 2021, 41(12): 4812-4824.
- REN Jing-jing, ZHENG Liu-chun, ZHANG Dan-feng, et al. Adsorption of Cd(II) Onto Different Types of Acid Modified-Magnetized Sepiolite[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2021, 41(12): 4812-4824.
- [28] 李运涛, 易绍平, 王涛庆, 等. 聚吡咯纳米线的合成及热稳定性研究[J]. 应用化工, 2011, 40(5): 799-803, 806.
- LI Yun-tao, YI Shao-ping, WANG Tao-qing, et al. Preparation and Thermal Stability of Polypyrrole Nanowires[J]. Applied Chemical Industry, 2011, 40(5): 799-803, 806.
- [29] AKBELEN M, DURMUŞ M. An Experimental Study on the Effect of the Acid and Heavy Metal Treatments on the Adsorption of CH<sub>4</sub> by Sepiolite[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(12): 13194-13204.
- [30] CHAIDEZ C, LOPEZ J, CASTRO-DEL CAMPO N. Quaternary Ammonium Compounds: An Alternative Disinfection Method for Fresh Produce Wash Water[J]. Journal of Water and Health, 2007, 5(2): 329-333.
- [31] 邹立扣, 吴国艳, 程琳, 等. 季铵盐类消毒剂及大肠杆菌对其耐药性研究进展[J]. 食品科学, 2014, 35(17): 338-345.
- ZOU Li-kou, WU Guo-yan, CHENG Lin, et al. Progress in Research on the Resistance of Escherichia Coli to Quaternary Ammonium Compounds(QACs)[J]. Food Science, 2014, 35(17): 338-345.

责任编辑: 万长清