



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105907131 B

(45)授权公告日 2018.06.26

(21)申请号 201610273122.7

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2016.04.27

C09D 1/00(2006.01)

C02F 1/40(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105907131 A

审查员 赵丹

(43)申请公布日 2016.08.31

(73)专利权人 浙江工业大学

地址 310014 浙江省杭州市下城区潮王路
18号

专利权人 浙江理工大学

(72)发明人 吴化平 刘爱萍 鲁聪达 李吉泉

丁浩 柴国钟 朱凯 曹彬彬

吴兵兵

(74)专利代理机构 杭州天正专利事务所有限公

司 33201

代理人 王兵 黄美娟

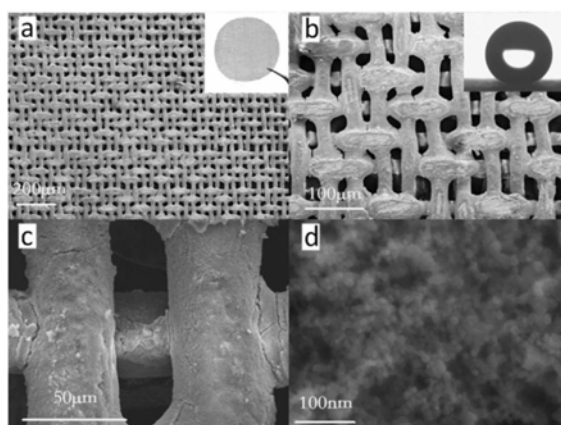
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种硅烷改性二氧化钛涂料及应用

(57)摘要

一种硅烷改性二氧化钛涂料及应用,所述涂料的制备为在二氧化钛悬浮液中加入硅烷,经过改性的二氧化钛具有疏水亲油的特性;将处理过的二氧化钛悬浮液喷涂到金属网或棉花上,当油水混合液倾倒在铜网上时,由于涂层疏水亲油的特性,油可以透过铜网而水则被隔离出来;当棉花浸入油水混合液中时,棉花可以快速除去水中油污,从而实现油水分离。本发明的有益效果是:该涂层制备方法简单、特性稳定,重复性好,二氧化钛纳米涂层附着在铜网上形成微纳复合结构,增强表面疏水性,使得水接触角达到 156° ,能承受更大的油水混合液的压力,提高油水分离的效率,可广泛用于制药、化工等行业的含油污水处理。



1. 一种硅烷改性二氧化钛涂料,按照如下方法制备:

1) 制备二氧化钛悬浮液:将二氧化钛粉末与无水乙醇混合后在50~100Hz条件下超声配成0.01~0.02g/mL的二氧化钛悬浮液;

2) 制备硅烷改性二氧化钛喷涂液:在二氧化钛悬浮液中加入硅烷,继续在50~100Hz条件下超声混匀,然后室温下反应10~15h,得到超疏水二氧化钛喷涂液,即硅烷改性二氧化钛涂料,其中所述硅烷与二氧化钛悬浮液体积比为0.01~0.03:1;

所述的硅烷为十八烷基三甲氧基硅烷。

2. 如权利要求1所述的一种硅烷改性二氧化钛涂料,其特征在于:步骤1)中的超声时间为30~60min。

3. 如权利要求1所述的一种硅烷改性二氧化钛涂料,其特征在于:步骤2)中的超声时间为10~20min。

4. 权利要求1~3任意一项所述的一种硅烷改性二氧化钛涂料在油水分离中的应用方法,其特征在于:所述的应用方法按以下步骤进行:

(1) 清洁基体,并将基体调整成与直通管接头相适应的大小;

(2) 将硅烷改性二氧化钛喷涂液喷涂在清洁干净的基体后置于100℃烘箱内处理1~2h,得到带疏水涂层的基体;

(3) 将带疏水涂层的基体装填到直通管接头内部,然后将直通管接头固定到支架上,直通管接头的出液端与收集器的进液口连通;

(4) 将待分离的油水混合物倒入直通管接头上端的进液口,此时,油水混合物中的油性液体吸附在基体表面的硅烷改性二氧化钛涂层上,而亲水液体从直通管接头的出液端流出收集到收集器内,从而实现油水的分离。

5. 如权利要求4所述的应用方法,其特征在于:步骤(4)中所述的油性液体为原油、汽油、柴油、食用油、烷烃类有机溶剂或脂类有机溶剂。

6. 如权利要求1所述的一种硅烷改性二氧化钛涂料,其特征在于:所述的二氧化钛替换成二氧化硅纳米粒子。

一种硅烷改性二氧化钛涂料及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种硅烷改性二氧化钛涂料及应用。

背景技术

[0002] 日常生活中含油废水的大量排放和海上原油泄露事故的频繁发生,以及石油、化工和制药等行业含油污水的排放,对人类赖以生存的生活环境带来了严重的破坏,对我们的身体健康也带来了不利的影响。所以对含油污水的处理引起了人们的关注,传统的油水分离方法有:沉降分离法、离心分离法、电脱分离法和气浮分离法等,但是这些方法各自都存在一些缺陷,有的分离效率不高,有的能耗过高,有的需要的设备昂贵,不宜推广。

[0003] 随着人们在超疏水方面研究工作的深入,发现一些具有超疏水特性的材料,同时具备超亲油的特性。CN1265931A公开了一种利用聚全氟乙丙烯粉末疏水亲油的特性进行油水分离的方法,其先将聚全氟乙丙烯粉末喷涂到金属网上,再进行高温熔融等工艺。但是,该制备方法复杂,聚全氟乙丙烯在300℃左右才会聚结在金属网表面。CN1907549A公开了一种在不锈钢网上烧结聚四氟乙烯薄膜进行油水分离的方法,将不锈钢网在聚四氟乙烯乳液中浸润后进行三四次烧结,在不锈钢网表面形成聚四氟乙烯薄膜。但是,这种方法不易控制,聚四氟乙烯要加热到380℃以上才会熔融成膜。CN101708384A公开了一种油水分离网的制备方法,其先用化学刻蚀技术在金属网上刻蚀出微观凸起,再在其表面修饰一层低表面能的化合物。但是用酸刻蚀来得到粗糙度会降低金属网的强度,同时也造成二次污染。CN104802488A公开了一种具有阶层粗糙结构涂层的超疏水油水分离材料,其首先在金属网上沉积两层粒径不同的二氧化硅纳米粒子,再用低表面能化合物进行修饰。但是其需要不同粒径的涂层,制备方法复杂。

发明内容

[0004] 本发明针对目前的传统的油水分离方法及设备存在分离效率不高、能耗过高、设备昂贵和不宜推广的问题,提出了一种能高效的实现油水分离,而且制备方法简单,无二次污染的硅烷改性二氧化钛涂层涂料及应用。。

[0005] 本发明所述的一种硅烷改性二氧化钛涂料,其特征在于:按照如下方法制备:

[0006] 1) 制备二氧化钛悬浮液:将二氧化钛粉末与无水乙醇混合后在 50~100Hz条件下超声配成0.01~0.02g/mL的二氧化钛悬浮液;

[0007] 2) 制备硅烷改性二氧化钛喷涂液:在二氧化钛悬浮液中加入硅烷,继续在50~100Hz条件下超声混匀,然后室温下反应10~15h,得到超疏水二氧化钛喷涂液,其中所述硅烷与二氧化钛悬浮液体积比为 0.01~0.03:1。

[0008] 所述的硅烷为十八烷基三甲氧基硅烷,由于其分子结构中含有比较长的碳链,当十八烷基三甲氧基硅烷和二氧化钛结合后可获得较好的疏水效果;由于有机改性剂一般由亲水的极性基和亲油的非极性基两部分组成,当它和极性的二氧化钛分子接触时,它的极性基便被吸附在二氧化钛表面,让非极性基展露在外与其他有机介质亲和,从而使表面张

力降低,使得二氧化钛表面从亲水性转变为疏水性,而且由于亲油的非极性基的存在,使得二氧化钛表面同时具有亲油的特性。

[0009] 步骤1)中的超声时间为30~60min。

[0010] 步骤2)中的超声时间为10~20min。

[0011] 本发明所述的硅烷改性二氧化钛涂层在油水分离中的应用,其特征在于:所述的应用方法按以下步骤进行:

[0012] (1)清洁基体,并将基体调整成与直通管接头相适应的大小;

[0013] (2)将硅烷改性二氧化钛喷涂液喷涂,其中喷嘴直径0.3mm,喷涂量为500mL/min,喷压控制为250kPa~300kPa,喷涂时间为1~3s,在清洁干净的基体,保证涂层厚度为5~10 μm ,后置于100℃烘箱内处理1~2h,得到带疏水涂层的基体;

[0014] (3)将带疏水涂层的装填到直通管接头内部,然后将直通管接头固定到支架上,直通管接头的出液端与收集器的进液口连通;

[0015] (4)将待分离的油水混合物倒入直通管接头上端的进液口,此时,油水混合物中的油性液体吸附在基体表面的疏水涂层上,而亲水液体从直通管接头的出液端流出收集到收集器内,从而实现油水的分离。

[0016] 步骤(4)中所述的油性液体为原油、汽油、柴油、食用油、烷烃类有机溶剂或脂类有机溶剂。

[0017] 根据本发明所述的应用构建的专用设备,其特征在于:包括基体、直通管接头、支架和收集器,所述的基体表面涂覆硅烷改性二氧化钛涂层,所述的基体填装在所述的直通管接头内部,所述的直通管接头装在所述的支架上,并且保持所述的直通管接头的出液口与收集器的进液口连通。

[0018] 所述的基体为金属网或脱脂棉。

[0019] 所述的基体为铜网。

[0020] 所述的直通管接头材料为聚四氟乙烯。

[0021] 所述的铜网的清洁方法包括以下步骤:

[0022] ①用砂纸打磨铜网,得到粗糙的铜网表面,以便更好的吸附纳米粒子,增强表面疏水性

[0023] ②用3~5M的稀硝酸浸泡铜网1~2min去除铜网表面的氧化物;

[0024] ③经稀硝酸处理的铜网依次放入丙酮、乙醇和水中各超声 10~15min清洗;超声频率为50~100Hz;

[0025] ④将超声之后的铜网置于室温下干燥后剪成与直通管接头内径匹配的大小。

[0026] 当油水混合液中的油比较少时,可以将改性过的二氧化钛悬浮液喷涂到棉花上,再用棉花吸附水中的油。

[0027] 本发明的有益效果是:1)利用硅烷改性二氧化钛后疏水亲油的特性,工艺简单,反应条件温和,而且成本较低;2)本涂层具有优异的疏水性,二氧化钛纳米涂层附着在铜网上形成微纳复合结构,增强表面疏水性,使得水接触角达到156°,可以受更大的油水混合液的压力,提高油水分离的效率,而且油水混合液中的杂质不易在涂层表面附着,便于清理。

附图说明

[0028] 图1为实施例二中处理后铜网在电镜下的形貌图,a中嵌入图为处理后铜网的照片,b中嵌入图为处理后铜网对水的接触角测试图,接触角为 156.1° ;

[0029] 图2(a)为油水分离装置示意图;其中标号分别为:1带超疏水涂层的铜网;2连通管接头;3支架;4油收集器;5油水混合物;6分离出的水;(7)分离出的油;(b)为铜网的局部放大示意图。

[0030] 图3为铜网表面疏水性示意图,其中(a)代表硅烷直接处理的铜网表面与水接触示意图,水接触角为 116° ;(b)未打磨的铜网表面涂覆图层与水接触示意图,水接触角为 138° ;(c)代表先打磨之后并涂覆涂层的铜网表面与水接触示意图,水接触角为 156° ;

[0031] 图4为实施例二中的聚四氟乙烯管,将铜网放入b管的螺纹连接口中,a管和b管通过螺纹连接的同时将铜网固定;

[0032] 图5为实施例二中用处理好的铜网去分离水(下层)和十二醇(上层)的实物效果;

[0033] 图6为实施例二中用处理好的铜网去分离水(上层)和三氯甲烷(下层)的实物效果;

[0034] 图7为实施例三中a)将处理过和未处理过的棉花同时放置到水面上后的结果对比图,b)同时将水滴和油滴滴落到处理过的棉花上后结果对比图;

[0035] 图8为实施例三中用处理好的棉花去吸附漂浮在水面上的十二醇的实施过程;

[0036] 图9为实施例三中用处理好的棉花去吸附水下的三氯甲烷的实施过程。

具体实施方式

[0037] 下面结合附图进一步说明本发明

[0038] 参照附图:

[0039] 实施例1本发明所述的一种硅烷改性二氧化钛涂料,其特征在于:按照如下方法制备:

[0040] 1)制备二氧化钛悬浮液:将0.1g二氧化钛粉末与10mL无水乙醇混合后在100Hz条件下超声配成0.01g/mL的二氧化钛悬浮液;

[0041] 2)制备硅烷改性二氧化钛喷涂液:在二氧化钛悬浮液中加入0.2mL十八烷基三甲氧基硅烷,继续在100Hz条件下超声混匀,然后室温下反应12h,得到超疏水二氧化钛喷涂液,其中所述硅烷与二氧化钛悬浮液体积比为0.02:1。

[0042] 步骤1)中的超声时间为60min。

[0043] 步骤2)中的超声时间为15min。

[0044] 实施例2本发明所述的硅烷改性二氧化钛喷涂液在油水分离中的应用,其特征在于:所述的应用方法按以下步骤进行:

[0045] (1)清洁基体,并将基体调整成与直通管接头相适应的大小;

[0046] (2)将硅烷改性二氧化钛喷涂(喷嘴直径0.3mm,喷涂量为500mL/min,喷压控制为300kPa,喷涂时间为3s)液喷涂在清洁干净的基体(涂层厚度为 $5\mu\text{m}$)后置于 100°C 烘箱内处理2h,得到带疏水涂层的基体;

[0047] (3)将带疏水涂层的基体装填到直通管接头内部,然后将直通管接头固定到支架上,直通管接头的出液端与收集器的进液口连通;

[0048] (4)将待分离的油水混合物倒入直通管接头上端的进液口,此时,油水混合物中的

油性液体吸附在基体表面的疏水涂层上,而亲水液体从直通管接头的出液端流出收集到收集器内,从而实现油水的分离。

[0049] 步骤(4)中所述的油性液体为原油、汽油、柴油、食用油、烷烃类有机溶剂或脂类有机溶剂。

[0050] 实施例3根据实施例2所述的应用构建的专用设备,如图2所示,包括基体1、直通管接头2、支架3和油收集器4,所述的基体1 表面涂覆硅烷改性二氧化钛涂层,所述的基体1填装在所述的直通管接头2内部,所述的直通管接头2装在所述的支架3上,并且保持所述的直通管接头2的出液口与收集器4的进液口连通,5为油水混合液,6为分离出的水,7为分离出的油。

[0051] 所述的基体1为金属网或脱脂棉。

[0052] 所述的基体1为铜网,其中铜网剪成直径为30mm左右的圆形,所述铜网尺寸为直径:50 μ m,孔:60 μ m \times 40 μ m。

[0053] 所述的直通管接头2材料为聚四氟乙烯。

[0054] 实施例4实施例2中所述的铜网的清洁方法包括以下步骤:

[0055] ①用砂纸打磨铜网,得到粗糙的铜网表面,以便更好地吸附纳米粒子,增强表面疏水性;

[0056] ②用4M的稀硝酸浸泡铜网2min,去除铜网表面的氧化物;

[0057] ③经稀硝酸处理的铜网依次放入丙酮、乙醇和水中各超声15min 清洗;超声频率为100Hz;

[0058] ④将超声之后的铜网置于室温下干燥后剪成与直通管接头内径匹配的大小。

[0059] 硅烷直接处理的铜网表面和未打磨的铜网涂层表面疏水性对于如图3(a)和(b)所示,水接触角分别为116°和138°;二氧化钛在其中起到了增大表面粗糙度和增强疏水性的效果;将铜网打磨后再喷涂涂层是为了铜网表面能更好地吸附二氧化钛纳米粒子,增强疏水性,打磨前后铜网涂层表面疏水性对比如图3(b)和(c)所示,打磨后接触角从138°增大到156°,实现了超疏水的效果。

[0060] 实施例5本发明所述的专用装置在油水分离中的应用

[0061] 将铜网先用砂纸分别沿x、y方向进行打磨,使铜网变得粗糙,然后将铜网置于4M的硝酸中处理1min,除去表面氧化物;再依次放入丙酮、乙醇和水中各超声清洗10min,最后室温下干燥。把烘干的铜网剪成直径为30mm左右的圆,再将改性过的二氧化钛悬浮液喷涂到铜网上,置于烘箱中100℃处理1h。如图1所示,在电镜下可以看出涂层很好的附着在铜网表面,水的接触角可以达到156°(图 1b),而油的接触角基本接近0°。将铜网放到带螺纹的聚四氟乙烯管口上(图4b),通过螺纹连接另一段聚四氟乙烯管(图4a)的同时将铜网固定住。然后,用支架上的夹子将连接在一起的聚四氟乙烯管夹住,管子下面接干净的烧杯。如图5和图6所示,分别将密度比水小的己烷和密度比水大的三氯甲烷与水混合(水分别被苏丹红和亚甲基蓝染色)(V_油:V_水=1:1),再缓慢倒入直通管中,发现都能很好的分开。

[0062] 实施例6本发明所述的涂料在水清洁中的应用

[0063] 将改性过的二氧化钛喷涂液喷涂到脱脂棉上,再将脱脂棉置于烘箱中100℃处理1h。如图7所示,a)当将处理好的脱脂棉和未处理的脱脂棉同时放到水面上,处理过的脱脂棉会一直漂浮在水面,而未处理的则会迅速被水浸润。b)分别将水和油滴滴在处理过的脱

脂棉上,油滴会迅速浸润脱脂棉而水则一直保持液滴形态。说明处理过的脱脂棉已经被很好的疏水化,同时喷涂液也加强了脱脂棉的亲油性。如图8、图9所示,用镊子夹住烘干后的脱脂棉,去吸附少量混在水中的三氯甲烷或者己烷(油被油红O染色),可以看出水中的油渍都被很好的吸附出来。

[0064] 本说明书实施例所述的内容仅仅是对发明构思的实现形式的列举,本发明的保护范围不应当被视为仅限于实施例所陈述的具体形式,本发明的保护范围也包括本领域技术人员根据本发明构思所能够想到的等同技术手段。

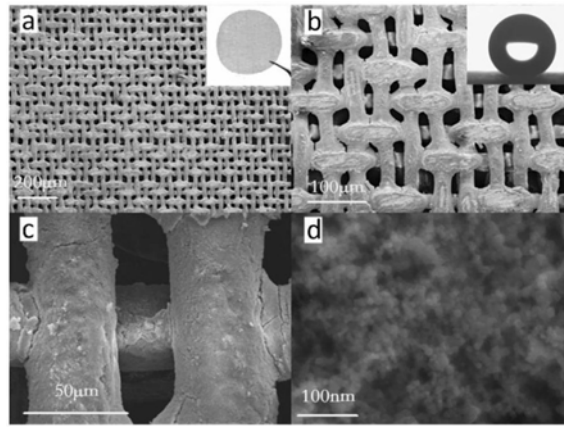


图1

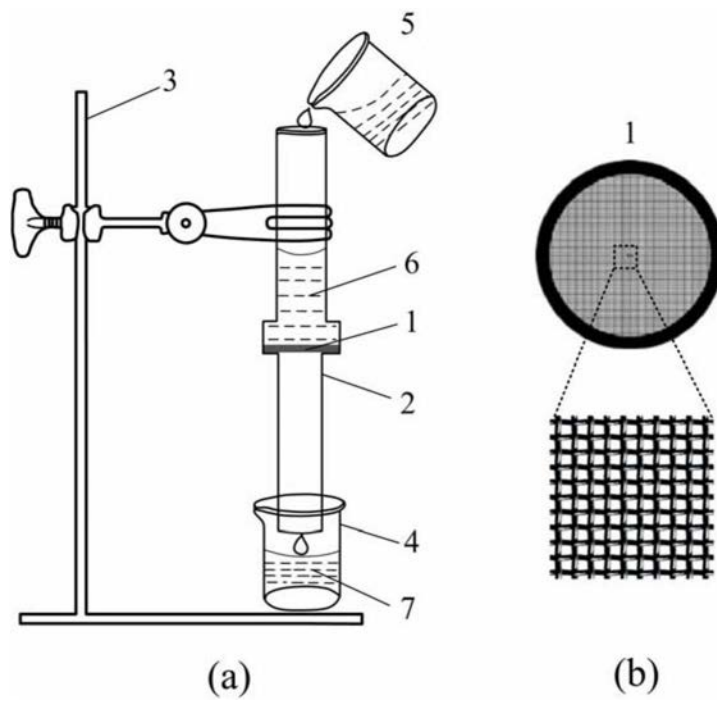


图2

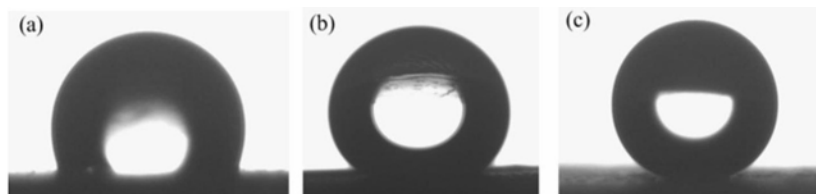


图3

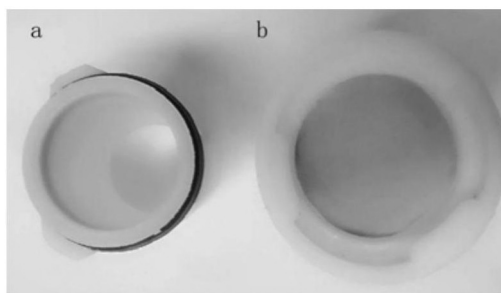


图4

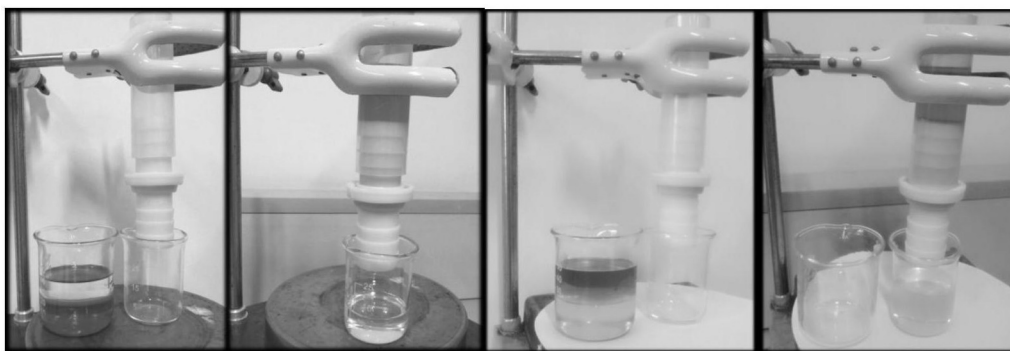


图 5

图 6

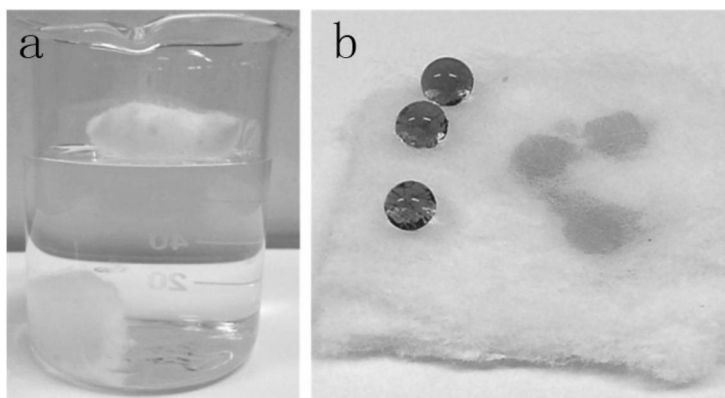


图7

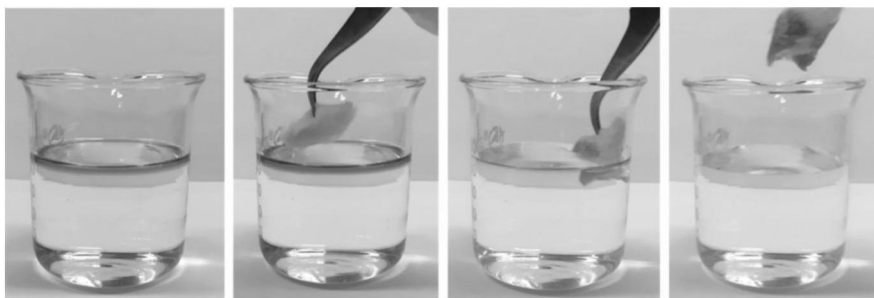


图8

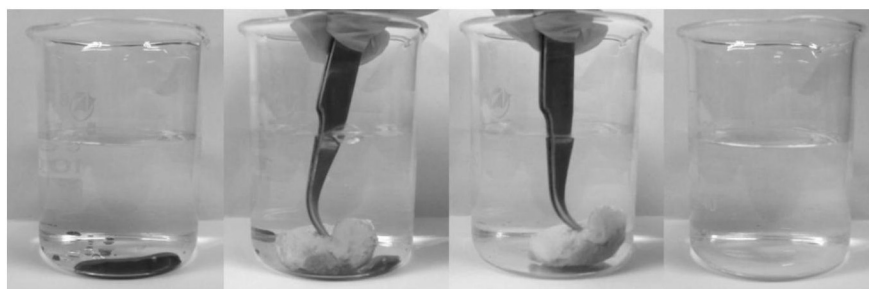


图9