

Effect of Modified Polyurethane Sponge on Diesel

Yanxin Zhang, Yingquan Chen, Bin Yue, Zhiwei Wang, Zhuoxin Yin

School of Geography and Environmental Engineering, Lanzhou City University, Lanzhou Gansu
Email: 1240251814@qq.com

Received: Apr. 3rd, 2019; accepted: Apr. 18th, 2019; published: Apr. 25th, 2019

Abstract

In order to understand the oil absorption effect of modified polyurethane sponge on diesel oil, polyurethane sponge with hydrophobic and lipophilic properties was prepared by soaking in stearic acid and palmitic acid. The effects of contact time, temperature and amount of modifier used on diesel absorption onto polyurethane sponge in modified reaction were studied, respectively. Results showed that when the modification time was 30 min, temperature was 30°C, and the mass ratio of modifier and polyurethane sponge ratio was 0.06, the result for adsorption of diesel onto polyurethane sponge was better than the other experimental conditions, and the maximum adsorption capacity for sponge was 14.60 g/g, and the modification effect of stearic acid was better than palmitic acid.

Keywords

Stearic Acid, Palmitic Acid, Polymeric Sponge, Modification, Adsorption

改性聚氨酯海绵对柴油吸油效果分析

张燕馨, 陈映全, 岳斌, 王志伟, 尹卓忻

兰州城市学院-地理与环境工程学院, 甘肃 兰州
Email: 1240251814@qq.com

收稿日期: 2019年4月3日; 录用日期: 2019年4月18日; 发布日期: 2019年4月25日

摘要

为了解改性后的聚氨酯海绵对柴油的吸油效果, 用硬脂酸和棕榈酸浸涂聚氨酯海绵, 制备了具有疏水亲油性质的聚氨酯海绵作为吸附材料。探究了改性时的反应时间、反应温度和改性剂用量对柴油在聚氨酯海绵上吸附效果的影响。实验结果表明, 当改性反应时间为30 min, 温度30°C, 改性剂与聚氨酯海绵的

质量比为0.06时, 改性效果最佳, 对柴油的吸附效果最好。改性后的聚氨酯海绵对柴油的最大吸附量达到14.60 g/g, 硬脂酸作为改性剂的改性效果较棕榈酸好。

关键词

硬脂酸, 棕榈酸, 聚氨酯海绵, 改性, 吸附

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着全球石油需求量不断增加和石油工业的发展, 环境中因采油、运油、加工过程中产生的油污染现象也比较普遍, 特别是各类溢油事故以及含油污水的排放对水体和生态环境造成的油类污染也随之严重[1] [2] [3]。随着人们对环境保护意识的增强, 对含油废水的产生、组成及造成的环境污染问题以及含油污水的处置研究越来越受到人们的重视[4] [5]。

在含油废水处理技术中, 吸附法是一种较为常见的处理方法。根据所利用的吸附剂的不同, 该法可分为物理和化学吸附剂吸附[6]、生物吸附剂[7]和电磁吸附[8]。物理和化学吸附剂具有多孔结构和较大的比表面积、表面活性强, 从而具有较强的吸附能力, 可将水中污染物通过吸附聚集, 实现对含油废水中污染物质的去除[9]。该法具有对石油污染物的去除效果好, 处理水质稳定, 二次污染小, 吸附剂可循环利用等优点, 因此在含油废水处理中, 具有优良的应用前景[10]。近年来, 研发高效吸油材料处理含油废水的研究引起较多关注[11] [12] [13] [14]。优良的吸油材料应具有超疏水超亲油性、较高的吸油能力、良好的储油效果、吸油后易回收等特点, 同时具有良好的回用性[15]。

聚氨酯海绵材料是一种具有多孔结构的高分子材料, 以聚氨酯为基体材料制备的改性海绵已被广泛应用于含油废水的处理中[16] [17]。徐从斌[18]等人采用复合改性法, 利用膨胀石墨、氧化锌、月桂酸, 在硅烷偶联剂的作用下, 制备出改性聚氨酯海绵。程千会[19]等人用纳米氧化锌和十六烷基三甲氧基硅烷对聚氨酯海绵进行改性, 成功制备了具有优异的油水分离特性的超疏水亲油聚氨酯海绵, 所制备的吸油材料对大豆油、机油、汽油、润滑油及正己烷等油品都具有较高的吸油能力。经以上研究表明, 改性后的聚氨酯海绵具有良好的超疏水亲油性能。本实验主要利用硬脂酸和棕榈酸对聚氨酯海绵进行改性, 然后对含油污水的处理效果进行分析。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

聚氨酯海绵、硬脂酸(AR)、棕榈酸(AR)、无水乙醇(AR)、丙酮(AR)、柴油; 分析天平(YP5002)、双屏超声波清洗器(KQ-500E)、电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9240A)。

2.2. 硬脂酸、棕榈酸涂层聚氨酯海绵的制备及其吸油效果测试

首先用丙酮和去离子水依次超声清洗已称重的聚氨酯海绵 30 min, 将其放入 80℃ 的烘箱中干燥至恒重(误差不大于 0.01 g); 然后将 50 mg 硬脂酸和棕榈酸样品分别超声分散于体积 50 mL 的乙醇溶液中(超声分散 50 min), 作为浸涂液; 将完全干燥的海绵分别浸入上述两种浸涂液中 5 min, 可看到海绵吸附饱

和, 将浸涂好的海绵置于 80℃ 的烘箱中干燥 12 h 完全去除乙醇, 所得样品分别为硬脂酸改性聚氨酯海绵和棕榈酸改性聚氨酯海绵。使用苏丹 I 号染料将柴油染色, 当海绵放入静态的柴油水混合体系中时, 水中的柴油会被改性后的海绵在数秒之内吸收; 称取同质量的未改性海绵作对比实验, 测试改性后海绵的吸油效果。吸油量 $Q(\text{g/g})$ 是通过计算海绵吸油前后重量差计算得到。然后考察改性因素, 改性时间、改性温度和改性剂用量对改性海绵吸油效果的影响。

$$Q = (M_1 - M_0) / M_0$$

式中: M_0 为原始海绵的质量, g;

M_1 为海绵吸油的质量, g。

2.3. 空白实验

取 0.50 g 未改性的聚氨酯海绵放入 10 mL 柴油与 100 mL 水的混合体系中, 分别测出柴油和水的质量和体积, 并计算吸油量 $Q(\text{g/g})$ 。

2.4. 制备改性海绵的影响因素

2.4.1. 改性时间

取两个规格相同的烧杯 1 和烧杯 2, 分别依次加入 50 mL 无水乙醇和准确称取的 0.50 g 聚氨酯海绵, 然后将一定质量的硬脂酸加入烧杯 1 中, 将相同质量的棕榈酸加入烧杯 2 中, 置于 20℃ 超声波中分散不同时间(0、10、20、30、40 和 50 min)。分散结束后用无水乙醇清洗聚氨酯表面剩余的硬脂酸和棕榈酸, 干燥以去除乙醇, 将两种改性聚氨酯海绵完全浸没在一定浓度柴油和水的混合体系中, 使海绵吸附饱和, 分别测出柴油和水的质量和体积, 并计算吸油量 $Q(\text{g/g})$ 。

2.4.2. 改性温度

取两个规格相同的烧杯 1 和烧杯 2, 分别依次加入 50 mL 无水乙醇和准确称取的 0.50 g 聚氨酯海绵, 然后将一定质量的硬脂酸加入烧杯 1 中, 将相同质量的棕榈酸加入烧杯 2 中, 于不同温度下(20、30、40 和 50℃)超声波中分散 30 min。分散结束后用无水乙醇清洗聚氨酯表面剩余的硬脂酸和棕榈酸, 干燥以去除乙醇, 将两种改性聚氨酯海绵完全浸没在一定浓度柴油和水的混合体系中, 使海绵吸附饱和, 分别测出柴油和水的质量和体积, 并计算吸油量 $Q(\text{g/g})$ 。

2.4.3. 改性剂用量

取两个规格相同的烧杯 1 和烧杯 2, 分别依次加入 50 mL 无水乙醇和准确称取的 0.50 g 聚氨酯海绵, 然后将不同质量的硬脂酸(硬脂酸与海绵质量比 2%、4%、6%、8% 和 10%)加入烧杯 1 中, 将不同质量的棕榈酸(棕榈酸与海绵质量比 2%、4%、6%、8% 和 10%)加入烧杯 2 中, 置于 30℃ 下超声波中分散 30 min。分散结束后用无水乙醇清洗聚氨酯表面剩余的硬脂酸和棕榈酸, 干燥以去除乙醇, 将两种改性聚氨酯海绵完全浸没在一定浓度柴油和水的混合体系中, 使海绵吸附饱和, 分别测出柴油和水的质量和体积, 并计算吸油量 $Q(\text{g/g})$ 。

3. 结果与讨论

3.1. 海绵改性前后对柴油的吸油效果

聚氨酯海绵用丙酮和去离子水超声清洗, 烘干至恒重后; 分别在硬脂酸和棕榈酸的乙醇溶液中浸没, 制得硬脂酸和棕榈酸改性的聚氨酯海绵。使用苏丹 I 号染料将柴油染色后, 利用上述两种改性海绵放入柴油和水的混合体系, 可看到水中的柴油能被改性后的海绵在数秒之内吸收, (图 1 和图 2)。



Figure 1. Oil absorption of polyurethane sponge modified by stearic acid

图 1. 硬脂酸改性聚氨酯海绵的吸油现象



Figure 2. Oil absorption of polyurethane sponge modified by palmitic acid

图 2. 棕榈酸改性聚氨酯海绵的吸油现象

由图 1 和图 2 可看出改性后的聚氨酯海绵对柴油有着很好的吸油效果，但是棕榈酸的吸油效果不如硬脂酸的吸油效果好。未改性的海绵吸油量少，吸收速率慢，吸油效果不明显。

3.2. 未改性海绵对柴油的吸油效果

通过实验由表 1 可知，未改性海绵的吸油体积为 4.5 mL，吸水体积为 16.83 mL，吸油量 Q 为 7.30 g/g，而未改性海绵的吸水量是吸油量的 3~4 倍，说明未改性的海绵具有超吸水性能，吸油量较少。

Table 1. Effect of unmodified sponge on oil absorption of diesel oil

表 1. 未改性海绵对柴油的吸油效果

样品	吸油量		吸水量		油水总吸量		吸油量占总吸量的体积比(%)	吸油量 Q (g/g)
	体积(mL)	质量(g)	体积(mL)	质量(g)	体积(mL)	质量(g)		
平行 1	4.5	3.65	15	14.39	19.5	18.04	23	7.30
平行 2	4	3.24	18	17.26	22	20.50	18	6.48
平行 3	5	4.06	17.5	16.78	21.5	20.84	23	8.12
平均值	4.5	3.65	16.83	16.14	21	19.79	21	7.30

3.3. 改性时间对吸油效果的影响

通过实验由表 2 可知, 改性时间对改性效果影响很大, 当改性时间小于 30 min 时, 随着改性时间的增加, 单位吸油量逐渐增加, 当时间大于 30 min 时, 随着改性时间的增加, 单位吸油量逐渐减少, 时间为 30 min 时改性效果最好, 此时, 改性后海绵的吸油体积为 9 mL, 吸油量 Q 为 14.60 g/g, 说明, 改性时间为 30 min 时改性效果最佳。

Table 2. Effect of modified time on oil absorption of modified sponge by stearic acid

表 2. 改性时间对硬脂酸改性海绵吸油效果的影响

改性海绵质量(g)	改性时间(min)	吸油量		吸水量		油水总吸量		吸油量占总吸量的体积比(%)	吸油量 Q (g/g)
		体积(mL)	质量(g)	体积(mL)	质量(g)	体积(mL)	质量(g)		
0.52	10	7	5.68	11	10.55	18	16.23	39	10.92
0.49	20	8	6.49	8.5	8.15	16.5	14.64	48	13.24
0.50	30	9	7.30	9	8.63	18	15.93	50	14.60
0.51	40	8	6.49	9	8.63	17	15.12	47	12.73
0.50	50	8	6.49	10	9.59	18	16.08	44	12.98

Table 3. Effect of modified time on oil absorption of modified sponge by palmitic acid

表 3. 改性时间对棕榈酸改性海绵吸油效果的影响

改性海绵质量(g)	改性时间(min)	吸油量		吸水量		油水总吸量		吸油量占总吸量的体积比(%)	吸油量 Q (g/g)
		体积(mL)	质量(g)	体积(mL)	质量(g)	体积(mL)	质量(g)		
0.49	10	8	6.49	7	6.71	15	13.20	53	13.24
0.50	20	8	6.49	7.5	7.13	15.5	13.62	52	12.98
0.50	30	9	7.30	11	10.55	20	17.85	45	14.60
0.50	40	7	5.68	11	10.55	18	16.23	39	11.36
0.50	50	7	5.68	11.5	11.03	18.5	16.71	38	11.36

通过实验由表 3 可知, 改性时间对改性效果影响很大, 当改性时间小于 30 min 时, 随着改性时间的增加, 单位吸油量逐渐增加, 当时间大于 30 min 时, 随着改性时间的增加, 单位吸油量逐渐减少, 时间为 30 min 时改性效果最好, 此时, 改性后海绵的吸油体积为 9 mL, 吸油量 Q 为 14.60 g/g, 说明, 改性时间为 30 min 时改性效果最佳。

3.4. 改性温度对吸油效果的影响

通过实验由表 4 可知, 当确定最佳改性时间时, 改性温度的变化对柴油的吸油效果影响并不明显,

Table 4. Effect of modified temperature on oil absorption of modified sponge by stearic acid

表 4. 改性温度对硬脂酸改性海绵吸油效果的影响

改性海绵质量(g)	改性温度(°C)	吸油量		吸水量		油水总吸量		吸油量占总吸量的体积比(%)	吸油量 Q (g/g)
		体积(mL)	质量(g)	体积(mL)	质量(g)	体积(mL)	质量(g)		
0.52	20	7.5	6.08	10	9.59	17.5	15.67	43	11.69
0.51	30	8	6.49	9.5	9.11	17.5	15.60	46	12.73
0.52	40	7	5.68	10	7.67	17	13.35	41	10.92
0.51	50	7	5.68	9	8.63	16	14.31	44	11.14

吸油量 Q 在 11.62 g/g 左右, 因为反应进行时, 温度的改变只会影响实验反应的快慢, 增加或缩短反应时间, 所以温度的变化对硬脂酸的改性效果的影响可忽略。因此, 本实验将设定 30℃ 为最适温度。

Table 5. Effect of modified temperature on oil absorption of modified sponge by palmitic acid

表 5. 改性温度对棕榈酸改性海绵吸油效果的影响

改性海绵质量(g)	改性温度(℃)	吸油量		吸水量		油水总吸量		吸油量占总吸量的体积比(%)	吸油量 Q (g/g)
		体积(mL)	质量(g)	体积(mL)	质量(g)	体积(mL)	质量(g)		
0.50	20	7	5.68	10.5	10.07	17.5	15.75	40	11.36
0.51	30	7.5	6.08	12	11.51	19.5	17.59	38	11.92
0.51	40	7	5.68	7.5	7.19	14.5	12.87	48	11.14
0.51	50	5.5	4.46	12	11.51	17.5	15.97	31	8.75

通过实验由表 5 可看出当确定最佳改性时间时, 改性温度在 20℃~40℃ 范围时, 棕榈酸对柴油的单位吸油量 Q 在 11.47 g/g 左右; 改性温度升高到 50℃ 时, 改性效果最差, 吸油量 Q 达到 8.75 g/g。因此, 本实验将设定 30℃ 为最适温度。

3.5. 改性剂用量对吸油效果的影响

通过实验由表 6 可看出, 当确定最佳改性时间和改性温度时, 改性剂用量对吸油效果影响较大, 当改性剂用量少于 30 mg 时, 随着硬脂酸用量的增加, 吸油量逐渐增加, 当改性剂用量超过 30 mg 时, 随着硬脂酸用量的增加, 吸油量变化不大。因此, 当改性剂用量为聚氨酯海绵质量的 6% 时, 硬脂酸改性聚氨酯海绵的吸油量为 14.60 g/g, 改性效果最佳。

Table 6. Effect of stearic acid dosage on oil absorption of sponge

表 6. 硬脂酸用量对海绵吸油效果的影响

改性海绵质量(g)	硬脂酸质量(mg)	吸油量		吸水量		油水总吸量		吸油量占总吸量的体积比(%)	吸油量 Q (g/g)
		体积(mL)	质量(g)	体积(mL)	质量(g)	体积(mL)	质量(g)		
0.50	10	7	5.68	4	3.83	11	9.51	64	11.36
0.50	20	8	6.08	5	4.84	13	10.92	62	12.16
0.50	30	9	7.30	4.5	4.36	13.5	11.66	67	14.60
0.50	40	7.5	6.08	4.5	4.36	12	10.44	63	12.16
0.50	50	7.5	6.08	5	4.84	12.5	10.92	60	12.16

Table 7. Effect of palmitic acid dosage on oil absorption of sponge

表 7. 棕榈酸用量对海绵吸油效果的影响

改性海绵质量(g)	棕榈酸质量(mg)	吸油量		吸水量		油水总吸量		吸油量占总吸量的体积比(%)	吸油量 Q (g/g)
		体积(mL)	质量(g)	体积(mL)	质量(g)	体积(mL)	质量(g)		
0.50	10	6	4.87	16	15.34	22	20.21	27	9.74
0.51	20	7	5.68	16	15.34	23	21.02	30	11.14
0.50	30	8	6.49	15.5	14.87	23.5	21.26	34	12.98
0.50	40	7.5	6.08	14.5	13.91	22	19.99	34	12.16
0.51	50	7	5.68	15	14.39	22	20.07	32	11.14

通过实验由表 7 可看出, 当确定最佳改性时间和改性温度时, 改性剂用量对吸油效果影响较大, 当改性剂用量少于 30 mg 时, 随着棕榈酸用量的增加, 吸油量逐渐增加, 当改性剂用量超过 30 mg 时, 随着棕榈酸用量的增加, 吸油量降低。因此, 当改性剂用量为聚氨酯海绵质量的 6% 时, 棕榈酸改性聚氨酯海绵的吸油量为 12.98 g/g, 改性效果最佳。

4. 结论

1) 通过对柴油的吸油量得到最佳改性条件是改性时间为 30 min, 改性温度为 30℃, 改性剂质量与海绵质量比为 6%。

2) 在最佳条件下, 硬脂酸改性聚氨酯海绵的吸油量为 14.60 g/g; 棕榈酸改性聚氨酯海绵的吸油量为 12.98 g/g, 硬脂酸的改性效果大于棕榈酸。

参考文献

- [1] 谢红艳. 石油污染土壤修复技术研究现状[J]. 广东化工, 2018, 45(11): 108-109.
- [2] 池帛洋, 林永波. 硬脂酸改性磁铁矿对石油污水的处理研究[J]. 环境保护科学, 2013, 39(3): 25-28.
- [3] 林永波, 张恩浩, 陈维璞, 蔡体久. 硬脂酸改性磁铁矿在含油污水处理中的应用[J]. 环境工程学报, 2010, 4(7): 1498-1502.
- [4] 张超, 李本高. 石油化工污水处理技术的现状与发展趋势[J]. 工业用水与废水, 2011, 42(4): 6-11+26.
- [5] 陈平, 王晨, 刘明伟, 任彦中, 阚连宝. 含油废水处理技术的研究进展[J]. 当代化工, 2016, 45(6): 1286-1288.
- [6] 王月. 海泡石吸附剂的制备及处理含油废水的研究[D]: [硕士学位论文]. 沈阳: 东北大学, 2009.
- [7] 路炬晶. 生物吸附处理含油废水及回收脂质的利用[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 武汉工业学院, 2008.
- [8] 刘亚鹏. 疏水亲油复合材料的制备及其处理含油废水的研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- [9] 付永川, 杨海蓉, 张君, 封丽. 含油废水吸附处理技术研究进展[J]. 应用化工, 2017, 46(10): 2035-2038.
- [10] 周洪洋, 侯影飞, 李春虎, 相湛昌, 王亮. 吸附剂在含油废水处理中的应用研究进展[J]. 工业水处理, 2009, 29(2): 1-5.
- [11] 陈莉, 邹龙, 孙卫国. 废弃亚麻热解处理吸油材料的制备及其吸附性能[J]. 纺织学报, 2017, 38(6): 17-22.
- [12] 陈莉, 邹龙, 孙卫国. 改性废弃丙纶的吸油性能[J]. 纺织学报, 2015, 36(03): 6-10.
- [13] 张倩倩, 孙卫国. 木棉纤维性能测试与研究[J]. 山东纺织科技, 2013, 54(05): 35-37.
- [14] 周俊伟, 汤甜玉, 钟妙珍, 申哲昊, 崔龙哲. 木棉纤维对水中柴油的吸附性能[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(7): 17-20+43.
- [15] 李辈辈. 亲油疏水型海绵和膜基油水分离材料的制备及其性能研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 上海大学, 2016.
- [16] Liu, Y., Ma, J., Wu, T., *et al.* (2013) Cost-Effective Reduced Graphene Oxide-Coated Polyurethane Sponge as a Highly Efficient and Reusable Oil-Absorbent. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5**, 10018-10026. <https://doi.org/10.1021/am4024252>
- [17] Nguyen, D.D., Tai, N.H., Lee, S.B., *et al.* (2012) Superhydrophobic and Superoleophilic Properties of Graphene-Based Sponges Fabricated Using a Facile Dip Coating Method. *Energy & Environmental Science*, **5**, 7908. <https://doi.org/10.1039/c2ee21848h>
- [18] 徐从斌, 马乐宽, 赵越, 杨文杰. 改性聚氨酯海绵的合成及其油水分离性能[J]. 环境科学研究, 2016, 29(7): 1083-1088.
- [19] 程千会, 刘长松. 用于油水分离的超疏水氧化锌海绵的制备及其性能[J]. 中国表面工程, 2018, 31(1): 148-155.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2164-5485，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：aep@hanspub.org