

# 膨胀石墨在环境污染治理中的应用

李增新 王彤 孟韵 薛淑云

(青岛大学师范学院化学系, 青岛 266071)

**摘要** 膨胀石墨是一种新型的多孔碳质吸附材料。它具有发达的孔结构,对于大分子的物质具有超大的吸附能力。膨胀石墨作为新型纳米功能材料,广泛应用于石油、化工、冶金、机械和环保等领域。在概述膨胀石墨的吸附性能和机理的基础上,介绍了其在海洋溢油污染、水中微量油污染、印染废水和有毒气体治理等方面的应用,并对膨胀石墨的最新合成方法和应用发展趋势进行了展望和预测。

**关键词** 膨胀石墨 废水处理 吸附 纳米复合材料

中图分类号 TQ165 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2007)02-0069-04

## Application of expanded graphite in treatment of environmental pollution

Li Zengxin Wang Tong Meng Yun Xue Shuyun

(Department of Chemistry, Normal College of Qingdao University, Qingdao 266071)

**Abstract** Expanded graphite is a kind of new porous carbon-based adsorption material. It is also novel functional nanometer material widely used in various chemical industry fields such as petroleum chemical industry, metals making, machinery, aero space, etc. Its application is introduced with a brief description of its preparation as absorbent material used to treat spilled oil at sea, phenol aldehyde compound, living waste oil of absorption oil material, sewage from woolen mill and formaldehyde gas. The developing trend and existing problems were proposed.

**Key words** expanded graphite; wastewater treatment; adsorption; nanometer compound material

膨胀石墨是由天然鳞片石墨经插层、水浇、干燥、高温膨化得到的一种疏松多孔的颗粒状新型碳材料。它既保留了天然石墨的耐热性、耐腐蚀性、耐辐射性和无毒害等性质,又具有天然石墨所没有的吸附性、环境协调性和生物相容性等特性,广泛应用于石油化工、原子能、电力、农药、建材和机械等工业中<sup>[1]</sup>。

膨胀石墨从结构上说是一种纳米级复合材料,具有二维物理和化学特性。膨胀石墨作为环境材料的研究是近年来陆续开展的。膨胀石墨的孔结构有开放和封闭孔2种,孔容积占98%左右,孔径分布范围1~103 nm,峰值103 nm。由于它是以大孔、中孔为主,所以与活性炭、分子筛等微孔材料在吸附特性上有所不同,它更适于液相吸附,在液相吸附中亲油疏水,可以在水中有选择性地除去非水性的组分,如除去水中浮油。吸附大量油后可集结成块,浮在液面,便于收集,并可再生处理,循环使用。由于膨胀石墨基本由纯碳组成,无毒和具有化学惰性,所以在水中不会造成二次污染。此外,膨胀石墨还可用

于工业废水乳状液除油以及除去可溶于油的物质,如农药等,并对许多其他有机或无机有害液体、气体、染料有良好的吸附效果。这些应用预示了膨胀石墨在环境污染治理中可起重要作用。

## 1 膨胀石墨的吸附性能及机理

### 1.1 吸附性能

膨胀石墨是经高温加热所形成的,具有疏松多孔而又蜷曲的蚯蚓状结构(俗称蠕虫),其比表面积很大,表面能很高,吸附力很强,可以直接在机械压力下,依靠自身的相互吸引和嵌合而联结在一起。膨胀石墨孔结构多为中、大型孔,能形成较大的“贮油空间”,吸收大分子量的油污,对水中的腐殖酸、致癌物质 $\text{CHCl}_3$ 、有机分子和生物大分子等具有很

收稿日期:2006-02-07; 修订日期:2006-05-03

作者简介:李增新(1957~),男,教授,博士研究生,主要从事环境化工研究。E-mail:lixz57@qingdaonews.com

好的吸附功能<sup>[2]</sup>。

## 1.2 吸附机理

在石墨晶体中,层间的结合是借助于电子的结合力,这种结合力很弱,只有 17 kJ/mol,使得层间存在一定的空隙,在一定的条件下,某些酸类反应物可进入层间空隙,使石墨层间失去较活泼的电子而被氧化,生成石墨酸或酸式盐层间化合物,并使得石墨能沿某轴方向膨胀数倍制成膨胀石墨<sup>[3]</sup>。

(1)膨胀石墨是一种非极性吸附材料,尽管油类的成分较复杂,其主要成分为非极性物质,这种相似的结构能使其吸附油污物质。油水共存时,优先吸附油污物质,在这方面优于聚氨酯泡沫吸附材料。

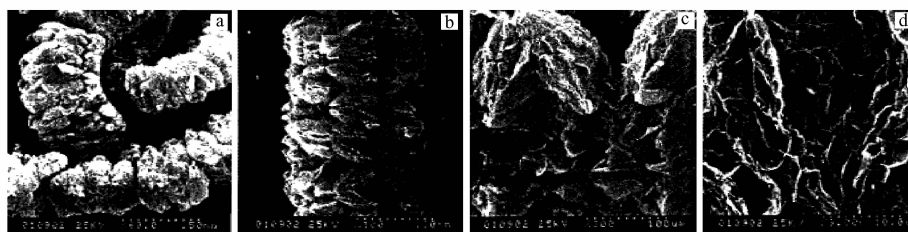
(2)膨胀石墨的层面由石墨微晶组成,由扫描电镜(见图1)可见,膨胀发生在层面之间,微晶无论在膨胀过程中,还是在活化过程中都不发生化学变化,使膨胀石墨保持原有的非极性。膨胀后生成的石墨蠕虫内为空洞,蠕虫的外壁上也有若干孔,这些孔相互连通组成网络状孔隙结构。膨胀石墨主要以大孔和中孔为主,这就决定了膨胀石墨适合吸附大

分子物质。

(3)膨胀石墨蠕虫表面的非极性、高的活性和表面形貌的不规则性,本身即具有结合(或粘合、搭接)在一起的趋势,膨胀石墨吸附了油分子后,相互结合、粘合、搭接在一起形成了较大的蠕虫表面,吸附了多层的实验油品分子,蠕虫空腔产生了“贮油空间”,故表现出大的吸附量。

(4)通过膨胀石墨自身的孔隙,利用毛细管吸油现象,将油吸附到“贮油空间”。它们的吸附大多是可逆的物理吸附,即在一定温度和压力下,达到平衡的体系,在高温低压下,被吸附的油污质,能解吸出来。也就是说,膨胀石墨表面在吸附、解吸过程中与被吸附质不产生化学反应,解吸后,内部表面又恢复到原来的状态。利用这种物理吸附、解吸现象,使得膨胀石墨回收和除去油污成为可能。

(5)由于鳞片石墨层间插入的有机化合物的量不同,经膨胀后形成的膨胀体积也不同,其所拥有的大、中孔的数量不同,膨胀体积越大,大、中孔的数量越多,对油类的吸附量也越大。



a. 表面形貌      b. 微胞结构与第1级孔形貌      c. 第2级孔形貌      d. 第3级孔形貌

图1 膨胀石墨的扫描电镜

Fig.1 SEM photo for expanded graphite

## 2 膨胀石墨在环境污染治理中的应用

### 2.1 溢油污染治理

众所周知,溢油污染是海洋污染中最为引人注目的一种油污染,溢油主要来自船舶作业和船舶事故,特别是油船事故以及石油平台、贮油和输油设施等偶发性事故。油类污染是当今世界面临的一个严峻问题,据估计因海上运输、生产、事故和陆地注入海洋的油量达 400 000 t/a,严重威胁着人类的生存<sup>[1]</sup>。膨胀石墨作为一种疏松多孔物质,表面具有丰富的网状结构、很高的比表面积和少量的化学基团,层与层之间为多边形或多边形楔孔。因此特别适于吸附活性炭和活性炭纤维所不能有效吸附的水溶液中疏水物质。早在 1981 年,日本科学家在所发

表的专利中指出,膨胀石墨可以在水中有选择地除去被吸附的非水溶液,特别是从海上、河流和废水中除去油类及有机成分。以色列科学家在 1991 年发表的专利中指出,蠕虫状膨胀石墨具有从水中吸附矿物油、植物油及石油产品的性能,而且既可以散粒作吸附剂,也可做成垫板状、毡状、水栅栏和作为过滤介质进行吸附处理<sup>[4]</sup>。由于膨胀石墨具有疏水亲油的性能,在吸附了大量的油后,结成块状浮在水面而不下沉,很便于收集。所以膨胀石墨与传统的治理海面溢油污染的方法相比,具有不可比拟的优势。有报道称,1 g 膨胀石墨可吸附 80 g 以上的重油。1997 年,日本福冈近海油轮泄漏,围油后用多孔材料包覆膨胀石墨自水中浮升到水面吸附溢油,然后打捞捕集,取得了很好的清除效果<sup>[5]</sup>。膨胀石

墨所吸附的油品,可通过挤压、加热或溶解的方法加以回收,且膨胀石墨可循环再用,性能良好,因此,是一种很有前途的清除溢油污染的环境保护材料。

## 2.2 去除水中微量油污染

在化工企业废水治理中,环保工程往往是多种方法、材料并用。对常用的微生物(细菌)处理,膨胀石墨是一种很好的微生物载体,所以膨胀石墨在化工废水处理中,特别是对油脂类有机大分子污染的水处理中,它有很好的应用前景,并且由于其化学稳定性,治污后的再生复用也相对容易。为解决石油开采、炼制加工、储运过程中所产生的工业废水具有广泛的应用前景。Kang Feiyu 等<sup>[6]</sup>综述了清华大学研究组近年来所进行的膨胀石墨吸附重油和生物体液的研究成果。大庆油田含油 100 mg/L 的水用膨胀石墨处理 2 次,含油量降到 0.1 mg/L<sup>[11]</sup>。刘芹芹等<sup>[7]</sup>用膨胀石墨对油脂类有机大分子污染的水处理中的研究表明,膨胀石墨的膨胀体积对其吸附性有影响,膨胀体积越大其吸附量也越大;膨胀石墨对柴油的吸附性与脱脂棉和活性炭相比较,具有明显的优越性。曹乃珍等<sup>[8]</sup>探讨了膨胀石墨对重油的亲和吸附情况,发现膨胀石墨的饱和吸附量高达 22.7 g/g,而粒状活性炭的相应数值仅为 0.3 g/g。针对膨胀石墨强度较低,大规模应用困难的弱点,有些学者用吸油性较好的膨胀石墨与酚醛树脂基活性炭复合,制成用于吸收生活废油的吸油材料。王勇等<sup>[9]</sup>研究了膨胀石墨与酚醛树脂基活性炭复合材料中膨胀石墨与酚醛树脂基活性炭的不同配比、温度时复合材料吸油率的影响等,通过扫描电镜对吸油复合材料微观结构的观察,分析和探讨了吸油复合材料的吸油机理。研究表明,膨胀石墨-酚醛树脂基活性炭复合材料产生较大的间隙而形成新的更大“贮油空间”,能吸附大小不同尺寸的油滴,而且贮油量大,克服了单一膨胀石墨材料只能吸附大尺寸油污和污水中大固体物的缺点。此外,复合材料还能吸附污水中的微量元素、细菌和微小固体物,具有净化污水的功能。这种复合材料应用广泛,除了用于油污回收外,还可以作为油雾过滤材料、芳香剂和杀虫剂等的基本材料使用。

## 2.3 处理印染废水

由于印染废水中的污染物是多相混合物,因此在评价处理效果时,不能单独以某一种物质或者几种物质的含量作为判断标准,而主要应以测定综合水质指标作为依据。李冀辉<sup>[10]</sup>研究了膨胀石墨对

活性染料、酸性染料及直接染料的吸附脱色作用。以自制的膨胀体积为 250 mL/g 的膨胀石墨为吸附剂,探讨了对水相中酸性媒介黄 GG 的脱色效果。结果表明:对质量浓度 100 ~ 300 mg/L 的酸性媒介黄 GG 溶液,在膨胀石墨用量为 0.20 g/25 mL, pH 为 2 时,脱色率在 97% 以上。王鲁宁等<sup>[11]</sup>为了保证膨胀石墨在使用时不会破碎变形,将膨胀石墨加压制成低密度板后用于处理毛纺厂印染废水,静态条件下,废水中 COD 的平均去除率达到了 40%,色度平均降低 40%。现场应用时,废水中 COD 的平均去除率达到 20%,色度平均降低 20%。膨胀石墨低密度板是一种具有大孔结构的吸附材料,这种孔结构使得膨胀石墨低密度板能够有效去除印染废水中的相应污染物。膨胀石墨低密度板在吸附能力和一次使用时间上明显优于活性炭,在实用性和经济性上有独特的优势。膨胀石墨作为吸附剂处理印染废水具有潜在应用价值。

## 2.4 吸附有毒气体

近年来,人们利用膨胀石墨高孔隙率,大表面积等特点,开始探讨它在吸附有毒气体中的应用。曹乃珍等<sup>[12]</sup>通过 SO<sub>2</sub> 动态柱吸附实验分析了膨胀石墨对 SO<sub>2</sub> 吸附脱除能力,取得了很好的结果。连锦明等<sup>[13]</sup>探讨了膨胀石墨对甲醛废气的吸附性能。主要探讨了采样时间、气体流速、环境温度以及膨胀石墨粒径对吸附行为的影响。结果表明,膨胀石墨对甲醛的吸附以物理吸附为主,吸附量随温度升高而逐渐减小,膨胀石墨对甲醛的吸附量比活性炭吸附剂大 3 倍,说明膨胀石墨对甲醛废气具有较好的吸附效果。通过研究膨胀石墨对 NO<sub>x</sub> 的吸附性能发现,单位质量活性碳的吸附量为 0.069 mg/g,而单位质量膨胀石墨的吸附量为 3.06 mg/g,这表明膨胀石墨与活性碳相比较,对 NO<sub>x</sub> 的吸附性能好得多<sup>[14]</sup>。

## 3 膨胀石墨的合成方法

### 3.1 化学氧化法

工业化合合成膨胀石墨的传统方法是化学氧化法,在 100 °C 左右氧化剂与浓硫酸按一定比例配成氧化酸液,把鳞片石墨浸泡其中,使硫酸根离子插入石墨层间与已经被氧化的碳原子相结合,生成纳米级复合材料。使用的氧化剂一般有固体和液体 2 类,固体氧化剂有 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、KMnO<sub>4</sub>、NaNO<sub>3</sub>、KClO<sub>4</sub>、NaClO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 等,液体氧化剂有 HNO<sub>3</sub>、

HClO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>等。

### 3.2 电化学法

电化学法是将石墨和辅助阳极一起构成阳极室浸泡在插层剂电解液中,通以适当的阳极电流,经过一定的氧化时间后取出,水洗干燥后即可得到膨胀石墨,用这种方法制得的膨胀石墨含硫量低,不需添加任何其他氧化剂,通过调节电流电压等电化学参数控制反应的进行,可以大批量地合成<sup>[15]</sup>。

### 3.3 低硫或无硫膨胀石墨的合成

采用硫酸法生产膨胀石墨时,由于制备过程中引入了硫酸根离子,膨胀石墨中残硫的存在,在使用过程中易加速金属腐蚀,缩短设备的使用寿命<sup>[16]</sup>。因此,低硫或无硫膨胀石墨的研制对于推广应用至关重要。一种方法是使非强酸类插入剂进入石墨层间以部分地取代硫酸,从而降低膨胀石墨中的含硫量。另外一种方法是将传统工艺制备的膨胀石墨浸泡在草酸和硝酸的混合溶液中,可有效减少可膨胀石墨中硫的含量,该方法比传统方法要降低79%~87%的硫含量<sup>[17]</sup>。

## 4 发展趋势

目前国际上对于膨胀石墨处理动态下含微量乳化油的废水吸附性能还没有专门的理论探讨,这将是未来重点研究的方向。膨胀石墨板材的主要缺点是抗拉强度低、质脆,在一些领域受到限制,如何将膨胀石墨板材与长纤维或薄金属板组成复合材料,既保持膨胀石墨板材的特点,又克服其机械强度低的不足也是未来开发的重点<sup>[18-21]</sup>。我国有着丰富的石墨储量,并以质量好而闻名世界。而石墨深加工产品却不能满足需要,随着我国加入WTO,制备低硫高强度膨胀石墨由低级产品向深加工产品发展,由作坊式生产向自动化规模生产方向发展将是未来膨胀石墨发展方向。

### 参考文献

- [1] 李增新,薛淑云. 新型生态环境替代材料. 化学教育, **2005**,26(9):5~8
- [2] 于仁光,乔小晶. 纳米复合材料——可膨胀石墨的合成及应用. 材料导报, **2003**, 17(2):125~126,113
- [3] 曹乃珍,沈万慈,温诗铸,等. 膨胀石墨的吸附作用. 新型碳材料, **1995**,10(4):51~53
- [4] Chen Xiling, Song Kemin, Li Jihui, et al. Preparation of lower sulfuric expanded graphite. Carbon, **1996**,34(12):1559~1561
- [5] 任京成,董风之,沈万慈. 膨胀石墨用于溢油污染治理. 矿产综合利用, **2001**, (2):36~38
- [6] Kang Feiyu, Zheng Yongping, Zhao Heng, et al. Sorption of heavy oils and biomedical liquias into exfoliated graphite-Research in China. New Carbon Material, **2003**, 18(3):161~173
- [7] 刘芹芹,张勇,杨娟,等. 膨胀石墨制备及其吸油性能研究. 非金属矿, **2004**,27(6):39~41
- [8] 曹乃珍,沈万慈,温诗铸. 膨胀石墨对油亲和吸附分析. 化学研究与应用, **1997**,9(1):54~56
- [9] 王勇,吴胜军,万涛. 膨胀石墨-酚醛活性炭复合材料处理油污的研究. 武汉理工大学学报, **2004**,26(2):15~17
- [10] 李冀辉. 膨胀石墨对水中酸性媒介黄 GG 的吸附研究. 化工环保, **2004**,24(增刊):374~375
- [11] 王鲁宁,陈希,郑永平,等. 膨胀石墨处理毛纺厂印染废水的应用研究. 中国非金属矿工业导刊, **2004**, (5):59~62
- [12] 曹乃珍,沈万慈,刘英杰. 膨胀石墨对 SO<sub>2</sub> 的吸附. 炭素, **1995**,33(3):9~14
- [13] 连锦明,陈前火,甘晖,等. 膨胀石墨对甲醛废气吸附行为的研究. 吉林化工学院学报, **2005**,22(1):1~3
- [14] 连锦明,陈前火,张晓勤,等. 膨胀石墨对氮氧化物的吸附. 第一届全国环境化学学术讨论会论文集. 北京:中国化学会, **2002**. 154~155
- [15] Kang F., Zang T. Y., Leng Y. Electrochemical synthesis and characterization of formic acid-graphite intercalation compound. Carbon, **1997**,35(8):1089~1091
- [16] 王慎敏,乔英杰. 低硫抗氧化膨胀石墨及其制品研究. 炭素, **2000**,38(2):31
- [17] Luo X., Chung D. D. L. Electromagnetic interference shielding reaching 130 dB using flexible graphite. Carbon, **1996**,34(10):1293~1295
- [18] L. N. Songb, M. Xiaoa, X. H. Li, Y. Z. Meng. Short carbon fiber reinforced electrically conductive aromatic polydisulfide/expanded graphite nanocomposites. Materials Chemistry and Physics, **2005**,93(3):122~128
- [19] Girkant Richard J. Method for expanding lamellar forms of graphite and resultant product. USP:6287694, **2001**
- [20] Noel M., Santhanam R. Electrochemistry of graphite intercalation compounds. J. Power Source, **1998**,72(2):53~65
- [21] Dresselhaus M. S., Dresselhaus G. Interrelation compounds of graphite. Advanced Physics, **1981**, 30(2):139~146