

石墨烯/聚酯纤维复合材料的制备及对油污的吸附性研究

吴蕊含¹ 崔宁¹ 朱璐¹ 周思蕊¹ 杨胜韬¹

摘要: 石墨烯泡沫被广泛地应用于除油, 然而由于原油的复杂性和高黏度性, 石墨烯泡沫在原油吸附方面的应用受限。为此, 对石墨烯/聚酯纤维复合材料对原油等污染物的吸附性进行了研究, 研究表明石墨烯/聚酯纤维复合材料制备方法简单, 可以应用于油及有机溶剂的去除, 具有很快的吸附速率; 石墨烯/聚酯纤维复合材料对原油的吸附量可达 63 g/g; 石墨烯/聚酯纤维复合材料有很强的选择吸收能力, 利用其亲油疏水性可以选择性地从海水中吸附原油。

关键词: 石墨烯/聚酯纤维复合材料; 制备; 油污; 吸附性

Doi:10.3969/j.issn.1006-6896.2016.8.006

Preparation of Graphene/Polyester Fiber Composites and Their Application in Oil Adsorption

Wu Ruihan, Cui Ning, Zhu Lu, Zhou Sirui, Yang Shengtao

Abstract: Graphene sponge is widely applied in oil removal. However, due to the complexity and high viscosity of crude oil, graphene sponge could hardly been used for crude oil removal. Herein, this study developed the graphene/polyester fiber composites for the adsorption of crude oil and organic solvents. The result shows that the preparation protocol of graphene/polyester fiber composites is simple and the product could be applied in oil and organic solvent removal with very fast kinetics. Graphene/polyester fiber composites had good performance in absorbing crude oil with rapid kinetics with a capacity of 63 g/g. Graphene/polyester fiber composites have selectivity during the adsorption. Taking advantage of the hydrophobicity, graphene/polyester fiber composites could selectively adsorb oils from sea water.

Key words: graphene/polyester fiber; composite material; preparation; oil pollution; adsorption

为解决原油污染问题通常采用石油燃烧或者利用撇油器等^[1-3], 但这些方法往往效率很低而且还会造成其他的污染问题。研究表明, 石墨烯泡沫具有很大的表面积及多孔性, 可用于吸附污染物^[4]。但由于原油的复杂性及高黏度性, 普通石墨烯泡沫很难将油污从海水中选择性地去除。实验制备的石墨烯/聚酯纤维复合材料可以选择性地从水中去除油污, 迅速达到油水分离的效果。

1 实验部分

1.1 石墨烯/聚酯纤维复合材料的制备

将聚酯纤维浸入丙酮中超声洗涤 1 h, 并在 80 °C 烘干待用。用改进的 Hummers 方法制备氧化石墨烯^[5, 6], 并将其稀释至浓度为 1 mg/mL, 将洗净的聚酯纤维在石墨烯中浸泡 1 h, 取出烘干。调节

蒸馏水的 pH=9, 加入氧化石墨烯/聚酯纤维并逐滴加入水合肼, 80 °C 下还原反应 1 h。还原后的石墨烯/聚酯纤维复合材料用蒸馏水冲洗, 80 °C 烘干。产品用透射电子显微镜 (TEM, JEM-200CX, 日本 JEOL 公司)、扫描电子显微镜 (SEM, Quanta 200FEG, 美国 FEI 公司) 和 X 射线光电子能谱 (XPS, 英国 Kratos 公司) 表征。

1.2 吸附油污的性能测试

为测试石墨烯/聚酯纤维复合材料的吸附性能, 进行了以下实验:

(1) 向 1.5 g 十二烷中加入少量苏丹红 5B, 放入表面皿中, 用石墨烯/聚酯纤维复合材料对其进行吸附, 每分钟拍一次照片。

(2) 取 25 g 氯化钠、1.14 g 氯化钙、0.7 g 氯化

¹西南民族大学化学与环境保护工程学院

钾加入1 L蒸馏水中制成模拟海水，将十二烷以及原油分别放入模拟海水中。用石墨烯/聚酯纤维复合材料进行吸附，并拍摄照片。

(3) 将石墨烯/聚酯纤维复合材料称质量后放入污染物中吸附24 h。称量吸附后石墨烯/聚酯纤维复合材料的质量，计算出吸附量。

2 结果与讨论

2.1 石墨烯/聚酯纤维复合材料的表征

如图1(a)所示，石墨烯/聚酯纤维复合材料的TEM照片表明，复合材料中的石墨烯片层发生了明显的褶皱和堆叠，但是堆叠不严重，仅为少数层堆积；从图1(b) SEM照片可以看出，石墨烯/聚酯纤维复合材料呈纤维状，石墨烯片层包裹在聚酯纤维表面；XPS检测的结果显示氧化石墨烯被充分还原，样品中的石墨烯为还原石墨烯。

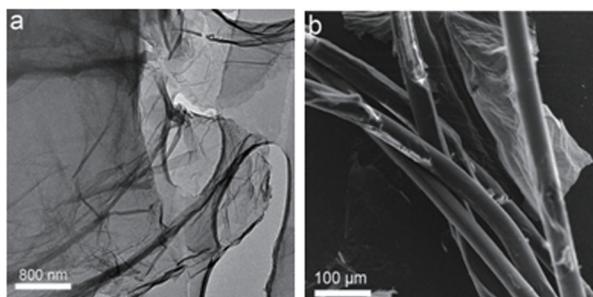


图1 石墨烯/聚酯纤维复合材料的TEM (a) 和SEM (b) 照片

2.2 对油及有机试剂的吸附

石墨烯/聚酯纤维复合材料具有多孔性和亲油疏水性，可将其应用于油水分离。首先测试了石墨烯/聚酯纤维复合材料对十二烷的吸附性。十二烷预先用苏丹红5B染色，以便观察。图2(a)为十二烷；图2(b)~(f)为加入石墨烯/聚酯纤维复合材料后每分钟拍照的情况。从图2可以看出，石墨烯/聚酯纤维复合材料在5 min内即可将十二烷彻底吸附，吸附速率很快，效果良好。

为了说明石墨烯/聚酯纤维复合材料油水分离的效果，将原油放入模拟海水中，用石墨烯/聚酯纤维复合材料接触原油及海水。图3(a)、(e)为模拟海水；图3(b)、(f)为原油漂浮在模拟海水上；图3(c)、(g)为石墨烯/聚酯纤维复合材料吸附原油；图3(d)、(h)为处理后的模拟海水，从图3可以看出原油迅速被吸附完全，达到油水分离的目的。由于石墨烯/聚酯纤维复合材料空隙较大，有利于原油在空隙里的扩散，吸附在1 min内完成。与之对比，文献[7]曾经报道过石墨烯泡沫对原油的吸附，需要60 min才能达到吸附平衡。石墨烯/聚酯纤维复合材料可以在原油未经任何预处理

的条件下快速吸附，可以应用于处理原油泄漏问题。

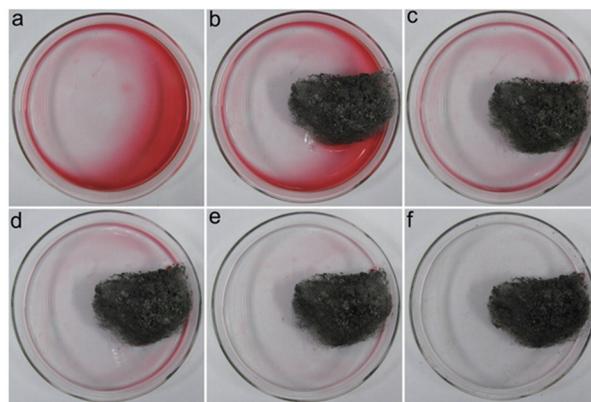


图2 石墨烯/聚酯纤维复合材料吸附十二烷

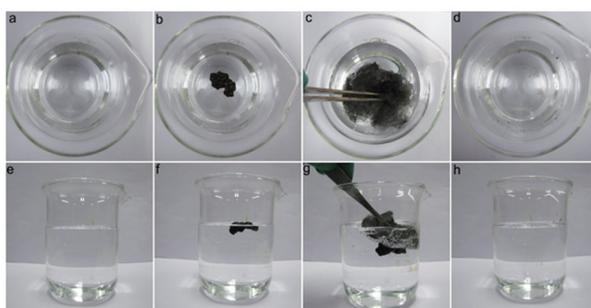


图3 石墨烯/聚酯纤维复合材料在模拟海水中吸附原油

最后，对石墨烯/聚酯纤维复合材料吸附油污及有机溶剂的吸附量进行定量分析(图4)。石墨烯/聚酯纤维复合材料对有机溶剂的吸附能力一般在15~25 g/g范围内；石墨烯/聚酯纤维复合材料对油污的吸附能力很高，最高可达78 g/g。这些结果均表明石墨烯/聚酯纤维复合材料在处理原油泄

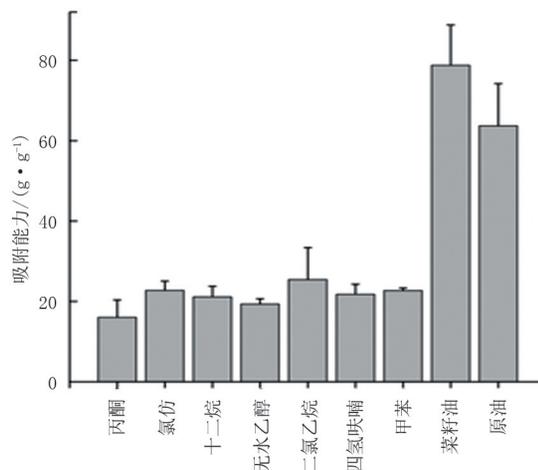


图4 石墨烯/聚酯纤维复合材料吸附油污及有机溶剂的吸附量

3 结语

(1) 石墨烯/聚酯纤维复合材料可以用于吸附油污及有机溶剂，具有较高的吸附能力和较快的吸

附速率。

(2) 由于其多孔性及疏水性, 石墨烯/聚酯纤维复合材料可以选择性地从海水中吸附原油, 从而解决因原油泄漏导致的油污污染问题。

参考文献

- [1] TOYODA M, INAGAKI M. Sorption and recovery of heavy oils by using exfoliated graphite[J]. Spill Science & Technology Bulletin, 2007, 8 (5-6): 467-474.
- [2] CHOI H M, CLOUD R M. Natural sorbents in oil spill cleanup[J]. Environmental Science Technology, 1992, 26 (4): 772-776.
- [3] DALTON T, JIN D. Extent and frequency of vessel oil spills in US marine protected areas[J]. Marine Pollution Bulletin, 2010, 60 (11): 1 939-1 945.
- [4] 杨胜韬, 赵连勤. 石墨烯吸附材料的制备与应用研究进展[J]. 西南民族大学学报 (自然科学版), 2014, 40 (2): 203-218.

[5] 赵连勤, 张孝亮, 谢静茹, 等. 水热法制备三氧化二铝掺杂石墨烯泡沫[J]. 西南民族大学学报 (自然科学版), 2014, 40 (6): 849-852.

[6] HUMMERS J R W S, OFFERMAN R E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80 (6): 1 339.

[7] WU D, WU W, YU Z, et al. Facile Preparation and characterization of modified polyurethane sponge for oil absorption [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research 2014, 53 (52): 20 139-20 144.

作者简介

吴蕊含: 西南民族大学化学与环境保护工程学院在读硕士研究生, 主要从事石墨烯泡沫处理油污的相关研究, 13688435898, 739254501@qq.com, 四川省成都市一环路南四段16号西南民族大学, 610041。

收稿日期 2016-03-22

(栏目编辑 李艳秋)

江苏油建为油区开展隐患治理

5月14日清晨, 当最后一根管线伴随着第一轮红日冉冉升起而安全回拖到位时, 标志着由中国石化石油工程建设公司江苏油建沙7东区集油干线隐患治理工程全面进入后续埋地管线施工阶段。

沙7东区集油干线隐患治理工程是江苏油田2016年重点隐患治理工程, 施工地点位于江苏高邮市三垛境内。该工程主要为新建沙26集油站至沙7接转站D114 mm×4.5 mm黄夹克管3 976 m, 其中定向钻穿越2处, 管线防腐采用2PE复合层外防及厚浆型无溶剂液体内防。该工程地处江苏油田沙埕油区, 水系较为发达, 河流、鱼塘较多, 陆地多为垛田, 交通很不便利。管线敷设常常需要跨越、穿越河流。由于受工农关系影响及场地条件限制, 定向穿越出土点至水泥路边距离仅为450 m, 要实现工程定向钻穿越1 031.1 m的距离给回拖造成了一定的难度。为确保回拖一次成功, 江苏油建现场技术人员通过精心设计、精准测量, 精细核算, 将该段穿越管线分三段进行预制, 并在定向钻管线回拖过程中, 采取“回拖一段, 连接一段, 再焊一段”的“三接一”施工方法, 解决了穿越管线预制场地不足的难题。

5月14日, 在江苏油建、业主和监理单位的科学组织下, 经过14 h的不间断作业, 穿越段管线于清晨回拖完毕, 定向钻施工顺利完成。



胡庆明 卜晓芹 报道