

文章编号: 1000-6524(2003)04-0374-03

膨胀石墨对机油吸附性能的实验研究

曹宏¹, 宾晓蓓², 陈加藏¹

(1. 武汉化工学院 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074; 2. 武汉理工大学
资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘要: 探讨了不同温度下膨胀石墨对纯机油的饱和吸附, 采用静态吸附和动态过滤方法研究了膨胀石墨对水面漂浮机油的吸附效果。结果表明, 饱和吸附量与其膨胀容积和温度有关, 最大可达 80.7 g/g; 在小于饱和吸附量的情况下, 静态吸附后水中残留油含量与初始油浓度和膨胀容积有关, 一般在 50 mg/L 以下, 经一次动态过滤, 滤液中残留油含量已低于检测限, 多次过滤冲洗亦未使已吸附机油脱附。膨胀石墨对机油具有超大饱和吸附量, 静态和动态方法都可有效清除水面漂浮机油。

关键词: 膨胀石墨; 机油; 吸附; 污染处理

中图分类号: P578.1⁺6

文献标识码: A

Adsorption properties of machine oil on exfoliated graphite

CAO Hong¹, BIN Xiaobei² and CHEN Jiayang¹

(1. School of Material Science and Technology, Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan 430074, China;
2. School of Resource and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: In this paper, the saturation adsorption of machine oil on the exfoliated graphite at different temperatures was studied, and the adsorption effect of machine oil was observed by static adsorption and dynamic filtration. The results show that the saturation adsorption capacity is related to the expansion volume of exfoliated graphite and the oil temperature. The largest adsorption quantity can reach 80.7 g/g. When the oil content is lower than the saturation adsorption, the concentration of remnant oil after static adsorption is related to the expansion volume and original concentration, being generally lower than 50 mg/L. The concentration of remnant oil in water is zero after the first dynamic filtration, whereas the de-adsorption of the oil in the exfoliated graphite can not be realized even after many times of filtration. In conclusion, the exfoliated graphite has a super-adsorption capacity for machine oil, and the floating machine oil can be effectively cleared away by static or dynamic filtration.

Key words: exfoliated graphite; machine oil; adsorption; pollution control

石油泄漏导致海洋污染和生态破坏, 被列为全球最主要污染源之一(马晓丽, 2000)。我国大量采油污水的未达标排放对环境造成了严重的油污染(孙铁珩等, 2000)。如何有效控制和治理水体油污已成为迫切需要解决的问题。

膨胀石墨(Exfoliated Graphite, 以下简称 EG)是天然或人工石墨经化学处理生成的石墨层间化合物再经高温膨胀后的产物。1996年首次发现膨胀石墨对重油具有超大吸附性(Shen Wan-ci *et al.*, 1996)。近年研究表明, 膨胀石墨可以快速完全吸附水面原油(Savoskin *et al.*, 2000)、煤焦油、柴油

(Inagaki *et al.*, 2002), 最高吸附量高达 70 g/g (Toyada, 2000); 对水中低含量乳化油、溶解油也具有完全、快速的吸附和浓缩能力(周伟等, 2001)。本文探讨了膨胀石墨对纯机油的饱和吸附性及对水面漂浮机油的动态、静态吸附性。

1 膨胀石墨对机油的饱和吸附容量

1.1 实验材料及步骤

采用内蒙兴和石墨矿产 LG8099 天然鳞片石墨, 经 H₂SO₄

收稿日期: 2003-07-28; 修订日期: 2003-09-24

基金项目: 湖北省教育厅优秀中青年项目(2003B001)

作者简介: 曹宏(1965-), 男, 博士, 高级工程师, 现主要从事环境矿物材料、高性能碳材料研究。

+ HNO₃ 酸浸 → 水洗 → 高温膨胀而成, 膨胀温度分别为 600、800、1 000 °C, 所得 EG 编号为 EG01、EG02、EG03, 膨胀容积 (松堆密度的倒数) 分别为 125 mL/g、218 mL/g 和 287 mL/g。机油样品为中国石化长城润滑油武汉分公司生产 40CC 柴机油, 测试密度为 0.875 g/cm³。

实验步骤为: 称量 EG 得 m_1 → 装入滤网浸于具有温度 t 的足量机油中 1h → 取出挂滴至不滴油, 称重得 m_2 → 称取粘油的空滤网质量 m_3 。这样得到 EG 的单位质量饱和和吸油量 $A = (m_2 - m_1 - m_3) / m_1$, 单位 g/g。

1.2 实验结果及分析

实验发现, 3 min 的吸油量已达 1 h 吸油量的 98%, 10 min 后基本不再增加, 因此吸附 1 h 应已达到饱和。

实验测得, A 的最低值为 30.0 g/g, 最高达 80.7 g/g。图 1 是各 EG 样品的 A - t 曲线。在 t 相同时, 样品膨胀容积越大其 A 值越高; 60 °C 以下时各样品的 A 值随温度升高而增大, 70 °C 时所有样品的 A 值锐减。

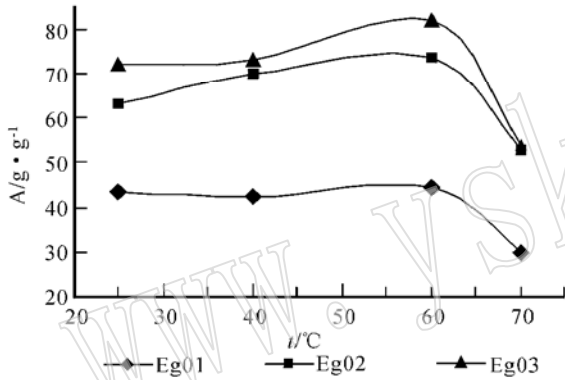


图 1 不同温度下 EG 对机油的饱和和吸附量

Fig. 1 Saturation adsorption of machine oil on EG samples at different temperatures

不同温度下同一 EG 样品具有不同 A 值可能与机油粘度有关。实验中, 用自由沉降法(贺英侠等, 1998)粗略测定了不同温度下机油的粘度值 η , 在 25、40、60、70 °C 时其值分别为 6.25、2.76、1.29、0.91 N·m⁻²·s, 随温度升高 η 下降。据文献, EG 对油具有超大吸附性的主要原因是吸油后 EG 相互缠绕, 从而形成了大的储油空间(周伟等, 2001), 该空间的尺度远大于 EG 孔隙尺度。因此, 缠绕空间中的油是否能被保持与油的粘度有关, 粘度大容易被保持。但随粘度增大, 油的流动性将减弱, 进入储油空间难度将加大, 吸附量也不会达到最大, 所以只有在粘度适当时吸附量才会最大。

2 膨胀石墨对水面浮油的吸附

2.1 浮油静态吸附

将机油溶解于石油醚中(沸程 60~ 90 °C), 配制成不同浓度溶液, 以空白为参比, 用 722 型分光光度计在 340 nm 波长

测定吸光度, 绘制浓度-吸光度标准曲线; 称取一定量机油 m_{o1} 倒入 100 mL 自来水中, 配制成不同浓度的油水混合液; 称取膨胀石墨 m_{EG1} 克, 倒入混合液中搅拌 0.5 h, 静置 0.5 h; 捞出 EG, 滴干, 称重得 m_{EG2} ; 将残液用石油醚萃取, 用分光光度计测试浓度, 计算残留油质量 m_{o2} ; 用石油醚洗涤烧杯, 测试浓度, 计算烧杯壁沾油量 m_{o3} , 则有效油量 $m_o = m_{o1} - m_{o3}$, EG 吸油量 $m_{AO} = m_o - m_{o2}$, EG 吸水量 $m_{AW} = m_{EG2} - m_{EG1} - m_{AO}$ 。样品 EG01、EG02、EG03 的计算结果(表 1) 表明: ① 无论初始浓度如何, EG 对水面浮油都具有很好的清除效果, 经吸附水中残留油含量最高 135mg/L; ② 水中浮油量均小于样品饱和吸附量, 此条件下 EG 具有很好的浮油吸附效果; ③ 3 个样品对浮油清除效果由高到低依次为 EG03 > EG02 > EG01, 与膨胀容积由高到低一致, 说明膨胀容积越大对浮油清除能力越强。

表 1 EG 静态吸附浮油实验结果

Table 1 Test results of static adsorption of floating oil on EG

	m_o/g	m_{o2}/mg	m_{AO}/g	除油率/%	m_{AW}/g
EG01	0.999	2.4	0.997	99.8	1.595
	2.002	2.1	2.000	99.9	2.351
	2.977	4.5	2.973	99.9	3.826
	3.922	7.5	3.915	99.8	10.301
	4.893	13.5	4.879	99.7	15.825
EG02	0.982	2.4	0.980	99.8	1.645
	2.001	2.4	1.999	99.9	2.213
	2.966	4.5	2.934	98.9	4.034
	3.928	4.2	3.924	99.9	11.698
	4.948	8.7	4.940	99.8	16.143
EG03	1.048	2.7	1.045	99.7	2.819
	2.016	0.3	2.016	100	1.971
	2.965	8.1	2.957	99.7	4.258
	3.983	4.8	3.978	99.9	9.268
	4.954	4.5	4.949	99.9	16.666

图 2 表明, 随浮油初始浓度增加, 经 EG 吸附后残留油浓度也增加, EG01、EG02 尤为明显, 进一步说明高膨胀容积有利于水面浮油的彻底清除。另外, 从表 1 还可得知, EG 在吸附机油的同时也吸附了相当多的水, 并且水含量随混合物中浮油含量增加而增加, 但总吸附量均远小于纯机油的饱和和吸附量。

2.2 浮油动态吸附

在 500 mL 自来水中加入约 3 g 机油, 配制成浮油混合液; 在 $\Phi 38$ mm × 498 mm 有砂芯衬底的吸附柱中填装 EG, 略微压实; 以 100 mL/min 的流速使混合液通过吸附柱; 取 50 mL 滤液用石油醚萃取后在分光光度计上测试油含量, 得滤液中残留油含量 m_{OR} ; 余下滤液再次通过吸附柱, 如此反复 4

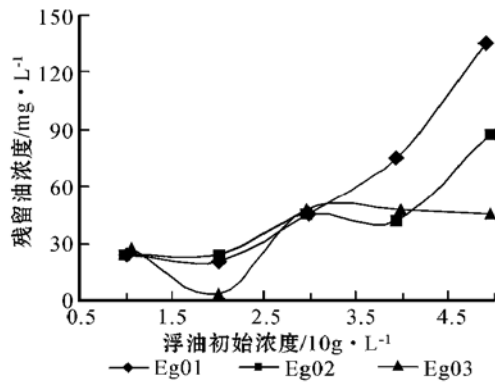


图 2 浮油初始浓度与残留油浓度的关系

Fig. 2 Relationship between original concentration of floating oil and concentration of remnant oil

次。实验结果(表 2)表明,各种膨胀容积的 EG 在动态条件下,对水中浮机油有极好的清除效果,只需过滤一次就可以完全清除水中浮油,而且多次冲洗也没有将已吸附的机油洗出。

表 2 EG 对浮油动态吸附实验结果

Table 2 Test results of dynamic adsorption of floating oil on EG

样品编号	EG01	EG02	EG03
EG 质量/g	0.616 0	0.430 0	0.394 9
EG 填充高度/mm	70	80	95
浮油量/ $\text{g}\cdot 500\text{mL}^{-1}$	2.908 7	2.562 7	2.860 4
一次滤液的 $m_{\text{OR}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0	0	0
二次滤液的 $m_{\text{OR}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0	0	0
三次滤液的 $m_{\text{OR}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0	0	0
四次滤液的 $m_{\text{OR}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0	0	0

3 结 论

(1) EG 对机油有较高的饱和吸附量,EG 膨胀容积越大,吸附量越大。饱和吸附量与机油粘度有关,在适当粘度时达到最大,为 80.7 g/g 。

(2) 采用静态过滤法,EG 可以有效清除水面漂浮机油;采用动态吸附法,EG 可完全清除浮机油。

References

- He Yingxia and Wu Feng. 1998. Experiment of College Physics (2nd version) [M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Press, 32 (in Chinese).
- Inagaki M and Nagata T. 2002. Sorption kinetics of various oils into exfoliated graphite [A]. The 3rd International Conference on Oil Pollution [C]. Moscow, 532~ 533.
- Ma Xiaoli. 2000. Ranks of global environment pollution resource [N]. China Medicine and Medication, 11~ 19 (in Chinese).
- Savoskin M V and Yaroshenko A P. 2000. Oil sorption from water surface by expanded graphite [A]. EUROCARBON. 1st world conference on carbon [C]. Berlin, 673~ 674.
- Shen Wanci and Cao Naizheng. 1996. The porous structure and surface chemical state of expanded graphite [A]. EUROCARBON. Proc. Of the European Carbon Conference [C]. Newcastle: The Royal Society of Chemistry, 348~ 349.
- Sun Tiehang, Guo Shuhai and Li Peijun. 2000. The entirmentment report about China large scale oil field [N]. Science Times, 11~ 17 (in Chinese).
- Toyada M. 2000. Heavy oil sorption using exfoliated graphite: New application of exfoliated graphite to protect heavy oil pollution [J]. Carbon, 38(2): 199~ 210.
- Zhou Wei, Zhao Heng, Hu Xiafang, *et al.* 2001. Behavior and mechanism of oil sorption on expanded graphite [J]. Technology of Water Treatment, 27(6): 335~ 337 (in Chinese).
- 贺英侠, 吴 锋. 1998. 大学物理实验(第二版) [M]. 昆明: 云南科技出版社. 32.
- 马晓丽. 2000. 全球环境污染“元凶”排行榜 [N]. 中国医药报, 11~ 19.
- 孙铁珩, 郭书海, 李培军. 2000. 中国大型油田的生态环境情况 [N]. 科学时报, 11~ 17.
- 周 伟, 兆 恒, 胡小芳, 等. 2001. 膨胀石墨水中吸油行为及机理的研究 [J]. 水处理技术, 27(6): 335~ 337.

附中文参考文献