

膨胀石墨用于溢油污染治理

任京成¹, 董风之¹, 沈万慈²

(¹淄博学院, 山东 淄博 255200)

(²清华大学, 北京 100084)

摘要:膨胀石墨是一种新型多孔碳材料, 对水中油类有超大吸附量, 且易于回收循环再利用, 是一种优良的水中油类吸附剂。本文简要介绍了溢油污染及治理方法, 并展望了膨胀石墨在溢油污染治理方面的应用前景。

关键词:溢油; 海洋污染; 膨胀石墨; 溢油清除

中图分类号:X55 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2001)02-0035-04

1 前言

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^[1], 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。

世界油船事故溢油每年 40 万 t。据统计, 从 1956~1980 年, 100t 以上溢油事故约 101 起; 从 1980~1983 年, 一次溢油量在 100 万加仑以上的事故共 42 次。我国在 1974~1984 年期间发生的 100t 以上溢油事故 19 起, 约有 24 万 t 石油溢入海洋。

随着全球经济一体化的加快, 水上交通运输业的发展和浅海油气资源的不断开发, 溢油事故发生呈上升趋势, 给海洋环境带来极大威胁。

2 传统治理方法

传统的清除浮油的主要方法有: 机械回收法、化学处理法。

所谓机械回收法, 通常是采用围油拦围油后, 用机械抽吸配以聚胺酯多孔材料吸附的办法。但聚胺酯材料丝的吸附能力不强而且循环使用次数很低, 使用失效后燃烧处理

又造成对大气的二次污染。应急处理时,使用的其他吸附剂如活性炭、棉花、蛭石、草木灰等也存在吸附量小、吸附后下沉、不易捕捞、二次污染等缺点。

化学处理法主要是向水中喷洒化学药剂。药剂种类主要有:消油剂、集油剂和固化剂。集油剂和固化剂价格昂贵、作用期短暂,而且仍需辅以机械回收的手段,因而使用不多;而消油剂的使用又受到限制。

因此,解决水中油污染的关键技术之一是要开发具有从水中排除油污染特征的新材料,膨胀石墨作为一种新型环境材料倍受青睐^[2]。

3 膨胀石墨用于溢油污染治理

3.1 膨胀石墨的结构及特征

天然鳞片石墨经插层反应后水洗、烘干得到的可膨胀石墨仍保持层片状,层片板块之间有一定的缝隙。对可膨胀石墨进行充分膨化得到的蠕虫进行扫描电子显微镜观察(见图 1)发现,经高温膨化后,石墨原先的平面层已经明显裂开。由于表面热力学性质的改变,产生不均匀变形,平面呈卷曲形态。

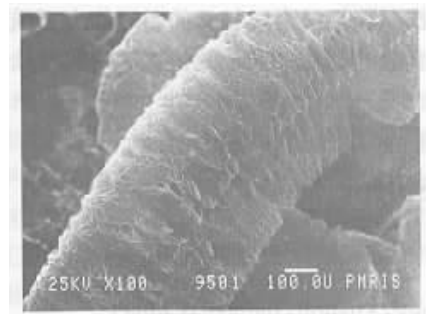


图 1 膨胀石墨形貌图

石墨层间化合物的合成已有广泛研究,且柔性石墨密封材料已于 70 年代末产业化^[3]。而膨胀石墨作为一种疏松多孔物质,对其吸附性能的研究则是近年来才得到重视。研究发现,膨胀石墨蠕虫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。其表面孔径集中在中孔、大孔范围,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大分子。又由于膨胀石墨的极性很小,故易于吸附非极性和弱极性物质,从而使得膨胀石墨成为自水溶液中吸附疏水物质的一种良好吸附剂^[4]。

3.2 膨胀石墨用于海洋溢油污染治理

富永真一等(日本)在所发表的专利^[5]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。

Maryasin, Ilya (以色列)等在 1991 年发表的专利^[6]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。根据膨胀石墨的物理特点,它不吸附水,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。另外,与目前通常使用的捕油器相比也有很多显著的特点。因为机械式捕油器采到的油在后期处理时会造成很重的负担,并且还会在设备及管道中产生沉淀。

3.2.1 膨胀石墨对油类吸附

清华大学^[7]用天然鳞片石墨(粒度 0.3mm,含碳量 99%),经过电化学插层制得比表面积为 $69.81\text{m}^2/\text{g}$ 的膨胀石墨对油类进行浸泡吸附实验,结果见图 2~3。

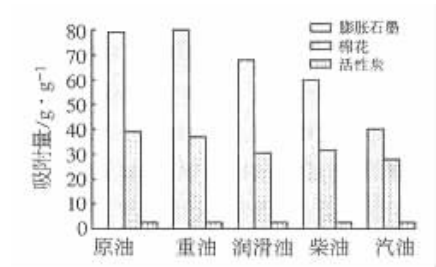


图 2 膨胀石墨、棉花、粒状活性炭对各种油品的浸泡吸附量

由图 2 可以看出,膨胀石墨对各种油品的浸泡吸附量较大,其中对粘度较大的原油、

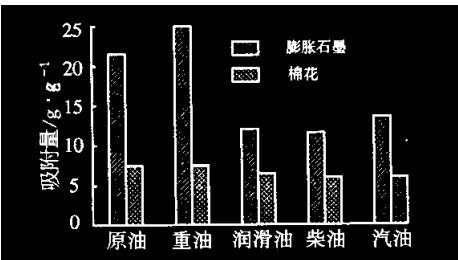


图 3 膨胀石墨、棉花吸附加压后的残余吸附量

重油比粘度较小的柴油、汽油吸附量更大一些。

比较三种吸附剂的浸泡吸附量可以看出,膨胀石墨的吸附量最大。其中对重油的吸附量达到 79.2g/g,对汽油也高达 37.7g/g;而棉花的吸附量则相对较小,粒状活性炭最小。这是因为棉花和粒状活性炭在浸泡吸附过程中所能利用的吸油贮油空间不如膨胀石墨大。

由图 3 可见,加压后,膨胀石墨和棉花仍具有一定残余吸附量。其中,膨胀石墨的残余吸附量比棉花的残余吸附量更大。其原因是由于加压只排除了大部分颗粒之间或纤维之间的滞油量,但膨胀石墨内部孔隙和棉花纤维内部孔隙所形成的吸附量、以及加压后颗粒之间和纤维之间变小的贮油空隙仍保留部分滞油量,这就导致了一定的残余吸附量。

3.2.2 膨胀石墨对水上漂浮油的吸附

用膨胀石墨对水上漂浮的各类油品进行吸附实验,取得以下结果(见表 1)。由表 1 可见,膨胀石墨对各种漂浮油品的吸附量均很高,其中与油品粘度的关系与上节讨论相似。但绝对吸附量明显高于单纯油品的浸泡吸附量(对漂浮重油可达 84.2g/g)。吸附量增大的原因,主要是在吸油的同时也吸附滞留了一部分水份。

表 1 膨胀石墨对水上漂浮油品的吸附

项目	原油	重油	润滑油	柴油	汽油
吸附量/g·g ⁻¹	79.6	84.2	72.3	68.9	50.2

值得指出的是,膨胀石墨颗粒由于其疏

水性,在对水上漂浮油的吸附中,主要以吸油为主,只是由于吸油滞油的夹带作用,才吸附很少量的水。这一特性对于应用膨胀石墨清除溢油很重要。

膨胀石墨所吸附的油品,可通过挤压、溶解或加热的方法回收,且膨胀石墨循环再用性能良好,因此是一种很有前途的清除溢油污染的环境保护材料。

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,取得很好的清除效果。

此外,膨胀石墨的上述特性,对去除水中微量油污染也很有效,对含油浓度不同的水样做吸附实验,其结果示于表 2:

表 2 膨胀石墨对低含量油的脱除效果

项 目		处理前含油量 /10 ⁻⁶	处理后含油量 /10 ⁻⁶
静态	第一次	100	4
	第二次	6	0
动态	第一次	100	5
	第二次	6	0.1

利用这一特性,可以净化船舶油污水和其他工业含油废水或饮用水。

4 结 语

膨胀石墨具有良好的环境协调性和超大量的吸附能力,初步展现了其在清除海洋油污方面良好的应用前景。然而,由于其自身强度很低加之海洋环境的复杂性,如何进行大规模应用尚存在很多问题需要解决,日本等国正在加紧该项目的应用开发研究。我国是石墨资源大国且海洋油污污染较为严重,组织相关科技人员合作,将多种处理方法实现优势互补,尽快将膨胀石墨用于清除海洋污染,将对保护人类赖以生存的地球上最后一个宝库——海洋,产生积极影响。

[主要参考文献]

1 卓诚裕. 海洋油污污染防治技术[M]. 北京:国防工业出版社,1996. 8

- 2 任京成,杨赞中,沈万慈,陈从喜. 膨胀石墨——
一种新型环境材料[J]. 非金属矿工业导刊,1999
(3):6
- 3 樊邦棠. 一种新颖工程材料——膨胀石墨[J]. 化
学通报,1987(10):34~39
- 5 W. C. Shan et al., Liquid — phase adsorption
performance on expanded graphite.

- International Symposium of Carbon, 1998
(Tokyo)
- 6 日本公开特许 昭 59—95333,1981
- 7 Marysin I. Shelef G. Sandbank E, Expanded
graphite and preparation and use in removing oil
from water, E. P. 435766(1991)
- 8 曹乃珍. 清华大学博士学位论文[D]. 1997

Application of Expand Graphite in Treatment of Spilled Oil at Sea

REN Jing-cheng¹, DONG Feng-zhi¹, SHEN Wan-ci²

(¹ Zibo Institute, Zibo, Shandong, China)

(² Tsinghua University, Beijing, China)

Abstract: Spilled oil at sea can produce a great of marine pollution. In this paper, spilled oil pollution at sea and some treatment methods were introduced briefly. Being a novel porous material, expanded graphite has excellent adsorption capacity in removing oil from water and can be used as a supper oil sorbent. Applications of expanded graphite in treatment of spilled oil pollution were also discussed.

Key words: Spilled oil; Marine pollution; Expanded graphite; Treatment