

文章编号:1000-4092(2022)02-360-06

CNTs/Fe₃O₄磁性破乳剂的制备及性能研究*

贾新磊¹,李哲²,常小妮¹,许兰娟¹,耿孝恒¹,郭海莹¹,魏立新²

(1. 滨州学院化工与安全学院,山东 滨州 256603;2. 东北石油大学石油工程学院,黑龙江 大庆 163318)

摘要:为了实现破乳剂的绿色环保可回收,选择将功能化后的碳纳米管(CNTs)和四氧化三铁(Fe₃O₄)进行复合,通过溶剂热法制备磁性破乳剂CNTs/Fe₃O₄,并用XRD、FT-IR及SEM对破乳剂的结构进行了表征,研究了CNTs/Fe₃O₄磁性破乳剂对水包油型乳液的破乳性能,并探究其达到最佳破乳性能的条件及回收性能。研究表明:通过溶剂热法将Fe₃O₄和CNTs成功复合在一起,制备的磁性破乳剂CNTs/Fe₃O₄分散性明显增强。当破乳温度为65℃、破乳剂加量为600 mg/L、破乳时间为90 min、pH值为6时的破乳效果最佳,处理后含油废水的透光率可高达96.03%,水中含油量为0.017 g/L。CNTs/Fe₃O₄在循环利用4次时的破乳效果显著,透光率仍然可达91.43%。

关键词:CNTs/Fe₃O₄;磁性破乳剂;溶剂热法;破乳;回收

文献标识码:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.02.029

中图分类号:TE39

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 前言

随着工业的快速发展,石油产品得到广泛应用。同时我国大多数油田的开采已经进入中后期,由于采用注水驱油的方法导致采出液含水率居高不下^[1],而处理乳状液最常用的方法是利用破乳剂来迫使油水分离,常规破乳剂主要是嵌段聚醚类破乳剂和超支化结构的破乳剂等,尽管这些破乳剂性能优良,但无法实现重复利用^[2]。

纳米材料凭借其结构的优越性和巨大的发展前景在医学、化学、催化等领域有着不可替代的地位^[3]。与常规破乳剂相比,纳米磁性破乳剂具有强磁性,在外界磁场的作用下,能够从复杂的体系中分离出来^[4]。制备磁性破乳剂时,就要选择具有磁性、能被磁铁吸附的物质,例如铁、钴、镍是典型的磁性金属元素,其中四氧化三铁(Fe₃O₄)具有制备简单、成本低、相容性好等特点^[5]。单独的纳米Fe₃O₄

粒子具有破乳能力,但由于其自身结构特性会发生团聚现象,因此,将其与其它粒子进行复合应用^[6]。Li^[7]以商品破乳剂M-5010与环氧基官能化的Fe₃O₄@SiO₂微球制备了一种新型的纳米磁性反相乳化剂,破乳率最高可达97.3%,回收5次后的破乳率保持在70.4%以上。

碳纳米管(CNTs)作为新兴纳米材料,自面世以来就掀起了广泛的研究热潮。CNTs在同等密度的材料中强度最大^[8],硬度与金刚石相当,却拥有良好的柔韧性。更重要的是,由于CNTs独特的管式中空结构,使其拥有了高的比表面积和强的吸附性能^[9]。因此,基于CNTs具有的相容性和吸附性能,本文将其与Fe₃O₄结合,通过“一步法”制备了CNTs/Fe₃O₄磁性破乳剂,通过SEM、红外光谱、X-衍射、XPS分析了CNTs/Fe₃O₄磁性破乳剂的结构,通过振动样品磁强计(VEM)分析了CNTs/Fe₃O₄磁性破乳剂的磁性能,并评价了CNTs/Fe₃O₄磁性破乳剂的破

* 收稿日期:2021-06-28;修回日期:2021-09-28。

基金项目:山东省自然科学基金青年基金“蜡和沥青质协同作用下蜡晶絮凝体微观行为及成泥机理研究”(项目编号ZR2020QE111),滨州学院科研基金“复合含能微球的制备及成形机理研究”(项目编号BZXYL1913)。

作者简介:贾新磊(1990—),男,讲师,中北大学兵器科学与技术专业博士(2019),从事油田助剂研发及油气储运安全评价相关工作,通讯地址:256603 山东省滨州市滨城区黄河5路391号滨州学院,E-mail:1004024260@qq.com。

乳性能和破乳回收性能。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

过硫酸钾,氢氧化钾,油酸,无水乙醇,天津市天力化学试剂有限公司;多壁碳纳米管,乙酰丙酮铁,油胺,二苄醚,上海麦克林生化有限公司;正己烷,天津市凯通化学试剂有限公司,以上试剂均为分析纯。实验用油,来自辽河油田某区块,20 °C下黏度为 127.38 mPa·s,密度为 0.89 g/cm³,反应用水为去离子水,配液用水为浓度 50 mmol/L 的 NaCl 水溶液。

Bruker D8 型 X 射线衍射仪,德国布鲁克仪器有限公司;QUANTA FEG 650 扫描电子显微镜,美国 FEI 科技公司;Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪,美国赛默飞公司;SQUID 型振动样品磁强计,美国 Quantum Design 公司。

1.2 实验方法

(1) 氧化碳纳米管的制备^[10]

将 100 mg 原始 CNTs 和 100 mL 去离子水加入烧瓶中,在室温下用超声波水浴分散;再在烧瓶中加入 1 g KPS,加入 KOH 溶液调节反应体系的 pH 值至 13,在 85 °C 下搅拌 8 h;反应结束后将烧瓶中的产物用水稀释后分散,然后在 5000 r/min 下离心 5 min,从溶液中分离除去杂质和捆绑的碳纳米管;最后将产品在 80 °C 下烘干 8 h。

(2) CNTs/Fe₃O₄ 破乳剂的制备

采用溶剂热法制备 CNTs/Fe₃O₄ 破乳剂(图 1)。具体地,首先向烧杯中加入一定量的乙酰丙酮铁、油酸、油胺、0.02 g Ox-CNTs 和溶剂二苄醚,搅拌均匀后超声分散 30 min;将烧杯中的试剂倒入反应釜内,通入氮气去除釜内空气后将反应釜放至马弗炉内,在 230 °C 下保温反应 5 h。反应结束后取出反应釜,自然冷却。将反应后釜内的产物取出,利用磁铁将具有磁性的破乳剂产物分离,采用乙醇和正己烷等体积比的混合溶剂清洗磁性破乳剂产物 3~5

次,将产品在 60 °C 烘干 12 h。

(3) 测试与表征

采用 SEM,在 15 kV 的加速电压的条件下观察 CNTs/Fe₃O₄ 样品的形貌特征。

对 CNTs/Fe₃O₄ 样品进行 XRD 分析,实验过程中角度 2θ 为 5°~70°。

在温度为 300 K 下利用振动样品磁强计(VSM)测试 CNTs/Fe₃O₄ 的磁学性能。

(4) 破乳实验

向 0.1 g 原油中加入 100 mL 浓度为 50 mmol/L 的 NaCl 溶液,使用均质乳化机以 10000 r/min 转速乳化 10 min,配制乳状液。根据中国石油天然行业标准 SY/T 5281—2000《原油破乳剂使用性能检测方法(瓶试法)》,采用瓶试法评价 CNTs/Fe₃O₄ 的破乳性能。先将提前配制好的原油乳液进行分装,每根试管分别装入 20 mL 乳液,放置在 65 °C 的水浴中加热 5 min,防止乳液中油滴凝固;然后分别加入一定量的破乳剂溶液,以不加破乳剂溶液实验为对照组;在 65 °C 水浴中加热 5 min,并在 1 min 内来回摇晃 100 次,使破乳剂和原油乳液完全混合;最后将试管放置于 65 °C 水浴中静置沉降,并分别于 5、15、30、60、90、120 min 后取出观察破乳效果。采用分光光度计测定处理后含油废水的透光率,并设置初始透光率为 0;参考中国石油天然气行业标准 SY/T 0530—2011《油田采出水中含油量测定方法 分光光度法》测定处理后含油废水的含油量。

(5) 破乳剂回收性能测试

在破乳实验结束后,通过外加磁场作用回收其中的 CNTs/Fe₃O₄ 磁性破乳剂。用正己烷对回收产物进行洗涤,然后使用超声波清洗器清洗 15 min,让破乳剂充分分散,再通过外部磁场进行回收,洗涤 3~4 次,直到洗液无色透明。最后将产物置于 60 °C 真空干燥箱中干燥 6 h,重复下一次破乳实验。

2 结果与讨论

2.1 CNTs/Fe₃O₄ 磁性破乳剂的结构表征

2.1.1 扫描电镜分析

图 2 为 Ox-CNT、Fe₃O₄ 和 CNTs/Fe₃O₄ 的 SEM 照片。由图 2 可知,Ox-CNTs 具有完整的结构;Fe₃O₄ 存在着严重的自聚现象。当 Fe₃O₄ 与 CNTs 复合后,呈现出球状颗粒状态,且粒径大小均匀,分散性明显增强。

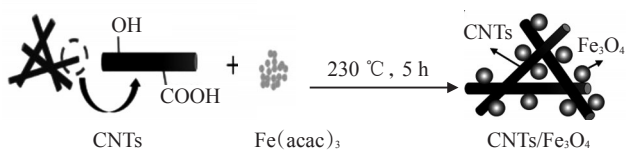


图 1 CNTs/Fe₃O₄ 磁性破乳剂的制备示意图

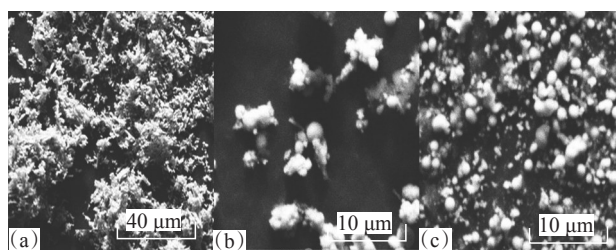


图2 Ox-CNTs(a)、Fe₃O₄(b)、CNTs/Fe₃O₄(c)的SEM图像

2.1.2 X衍射分析

图3为Fe₃O₄、Ox-CNTs和CNTs/Fe₃O₄的X衍射(XRD)谱图。Fe₃O₄的XRD谱图中,2θ在30.14°,35.39°,44.37°,53.47°,57.01°和62.43°处的衍射峰分别对应(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440)晶面,与Fe₃O₄的标准谱图相吻合。Ox-CNTs的XRD谱图中,2θ在26.42°,44.61°和53.57°处的衍射峰分别对应(010)、(013)、(016)晶面,与CNTs的标准谱图相吻合。而在CNTs/Fe₃O₄的XRD谱图中,2θ在26.04°处有一个强度较低的衍射峰,这个可归因于CNTs的存在,值得注意的是,代表CNTs的部分特征衍射峰强度较弱,并且并未发现(013)、(016)晶面代表CNTs的特征衍射峰,这是由于CNTs的结晶度低于Fe₃O₄所致。

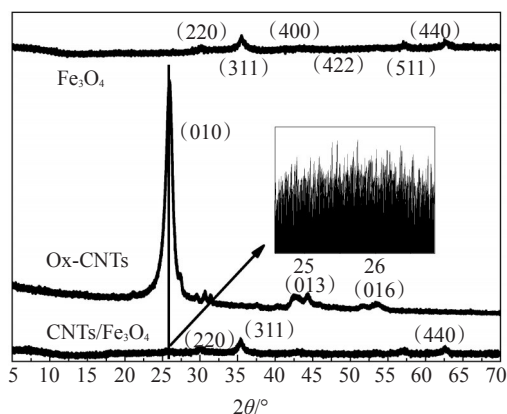


图3 Fe₃O₄、Ox-CNTs和CNTs/Fe₃O₄的XRD谱图

2.1.3 XPS分析

图4为CNTs/Fe₃O₄的XPS谱图,其中图4(a)为CNTs/Fe₃O₄的全谱XPS图。由图可以清晰地看出,CNTs/Fe₃O₄存在Fe、O、C3种元素。图4(b)为Fe2p的XPS谱图,其中,724.8 eV对应Fe 2p_{1/2}的特征峰,711.0 eV对应Fe 2p_{3/2}的特征峰,且未发现伴峰存在,是四氧化三铁的典型特征峰,证明Fe₃O₄被成功合成。另外,由图4(c)为O1s的XPS谱图,其中,

530.0 eV处为Fe₃O₄中O元素的典型特征峰,进一步证明合成了Fe₃O₄。另外,532.3 eV处为C—O键的特征峰,证明氧化碳纳米管的存在。图4(d)为C1s的谱图,284.8 eV处为C—C键的特征峰。综上分析,CNTs/Fe₃O₄被成功合成。

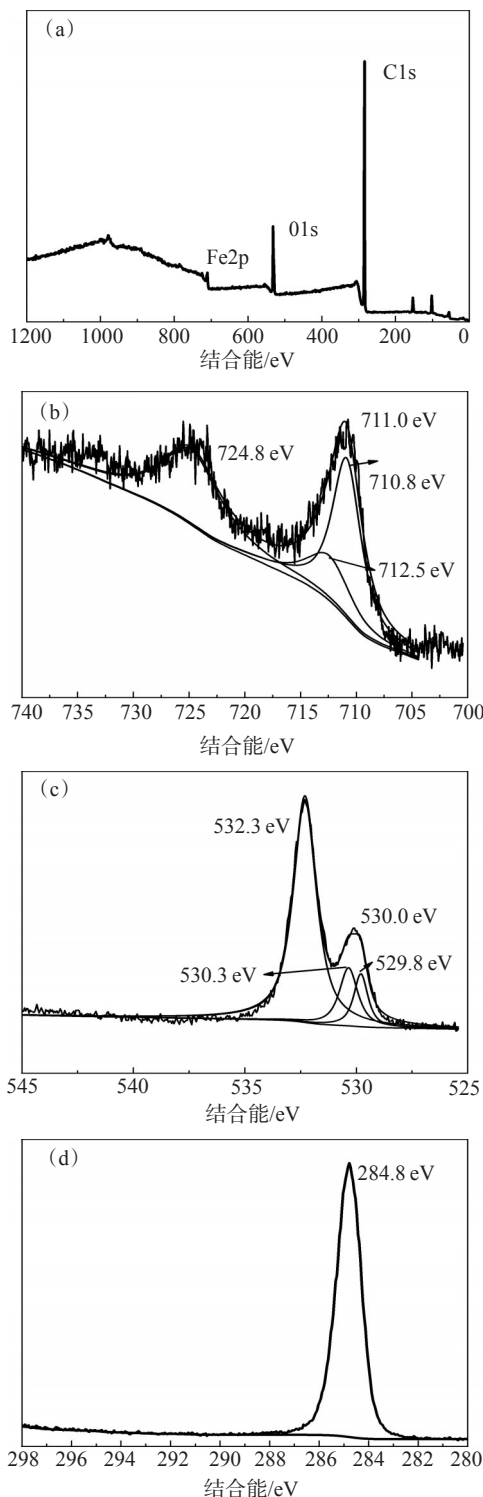
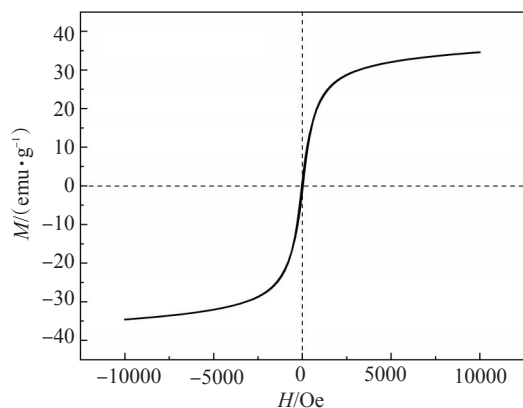


图4 CNTs/Fe₃O₄的XPS谱图

2.1.4 VSM 分析

图 5 为 CNTs/Fe₃O₄ 磁性破乳剂在温度 300 K 条件下的磁滞回线图。由图 5 可以看出, 磁滞回线经过原点, 表明该破乳剂没有剩余磁化强度和矫顽力, 即破乳剂具有超顺磁性。该破乳剂的饱和磁化强度为 34.5 emu/g, 表明该破乳剂具有较好的磁性能, 具备在外加磁场条件下从乳状液中分离的能力。



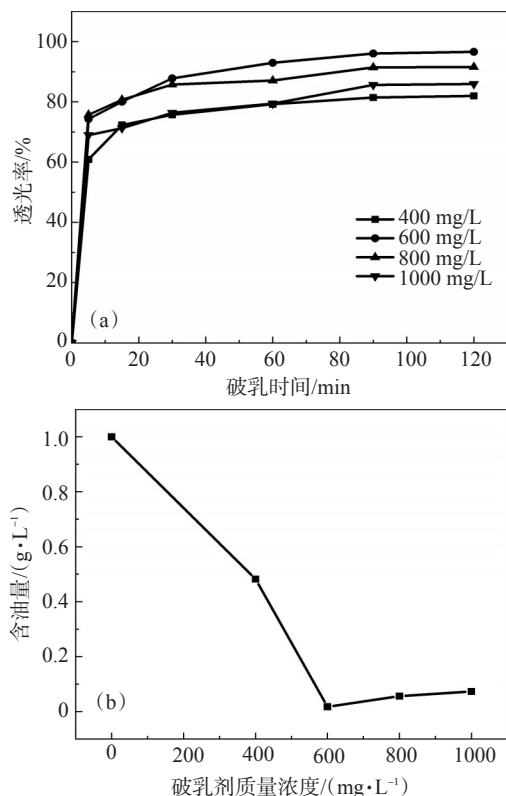
破乳性能影响因素分析

图 5 CNTs/Fe₃O₄ 的磁滞回线图

2.2 破乳性能影响因素分析

2.2.1 破乳剂加量对破乳性能的影响

图 6 反映了在温度 65 °C 下, 向乳状液中加入不同量 (0~1000 mg/L) 的 CNTs/Fe₃O₄ 磁性破乳剂, 处

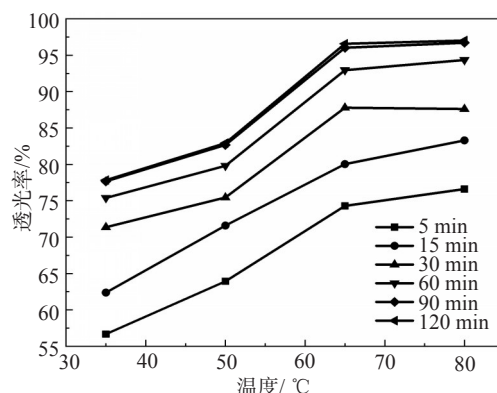
图 6 不同浓度下 CNTs/Fe₃O₄ 对含油污水的破乳效果

理后含油废水的透光率随破乳时间的变化及水中含油量随破乳浓度的变化。由图 6 可知, 加入 CNTs/Fe₃O₄ 破乳剂后, 随破乳时间的延长, 处理后含油废水的透光率逐渐增大。当 CNTs/Fe₃O₄ 加量为 600 mg/L 时, 处理后含油废水清澈且油滴挂壁少; 随着 CNTs/Fe₃O₄ 加量的继续增大, 处理后含油废水的清澈度降低且油滴挂壁量变多。

同时, 随 CNTs/Fe₃O₄ 加量的增大, 处理后含油废水的含油量先明显降低后略有增加, CNTs/Fe₃O₄ 加量为 600 mg/L 时, 处理后含油废水的含油量最低, 为 0.017 g/L。因此, CNTs/Fe₃O₄ 加量为 600 mg/L 时的破乳效率最高, 也表明 CNTs/Fe₃O₄ 磁性破乳剂能有效地分离含油乳液中油滴, 是一种非常有效的含油废水破乳剂。

2.2.2 破乳时间对破乳性能的影响

图 7 反映了在一定温度 (35~80 °C) 下, 向乳状液中加入 600 mg/L 的 CNTs/Fe₃O₄ 磁性破乳剂, 不同破乳剂作用时间下处理后含油废水的透光率。随着作用时间的延长, 处理过的含油废水颜色逐渐变得透明, 与含油乳液充分混合后的 CNTs/Fe₃O₄ 磁性破乳剂颗粒随着油滴漂浮到液面。当作用时间达到 90 min 时, 溶液变得清澈且油滴挂壁少; 随着作用时间的延长, 溶液清澈度变化并不明显。因此破乳时间以 90 min 较为合适。

图 7 不同破乳时间下 CNTs/Fe₃O₄ 对含油污水的破乳效果

2.2.3 温度对破乳性能的影响

在不同温度下, 加入不同量的 CNTs/Fe₃O₄ 磁性破乳剂破乳处理 90 min 时含油废水的透光率及水中含油量见图 8。在一定破乳剂加量下, 随破乳温度的升高, 透光率增大, 破乳效率增强, 且破乳剂加量为 600 mg/L 时均达到最高点。同时, 在温度为

80℃时,处理后含油废水的透光率达到最高,水中含油量达到最低,即破乳效率达到最高。当破乳温度达到65℃后,提高破乳剂作用温度后,处理后废水的透光率略有增大。提高破乳温度会增加成本,因此破乳温度以65℃较为合适。

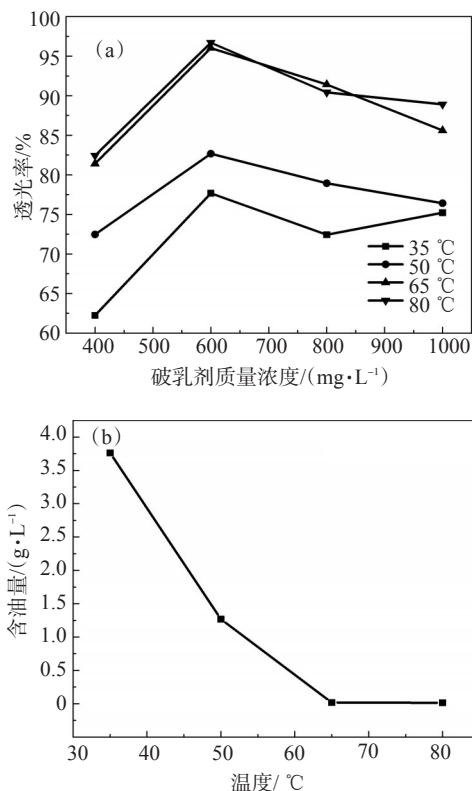


图8 不同温度下CNTs/Fe₃O₄对含油污水的破乳效果

2.2.4 pH值对破乳性能的影响

在实验温度为65℃、不同pH值下,加量为600 mg/L的CNTs/Fe₃O₄磁性破乳剂对含油污水的破乳效果见图9。在pH值为6时,处理后废水的透光率最高,水中含油量最低,即破乳效率达到最高。该磁性破乳剂在酸性条件下有较好的破乳能力,而碱性条件下破乳效果变差,这归因于pH值的增大导致油滴与破乳剂间的静电斥力增大。

2.3 CNTs/Fe₃O₄的回收性能分析

磁性破乳剂CNTs/Fe₃O₄具有强磁性,当有外界磁场作用时,能够将破乳剂从溶液中分离出来,经过干燥洗涤后进行再次使用。CNTs/Fe₃O₄加量为600 mg/L、破乳温度为65℃、处理时间为90 min时,CNTs/Fe₃O₄多次回收使用的破乳效果见图10。当破乳剂循环利用4次后,处理后含油废水的透光率为91.43%,水中含油量为0.057 g/L,破乳效果与初

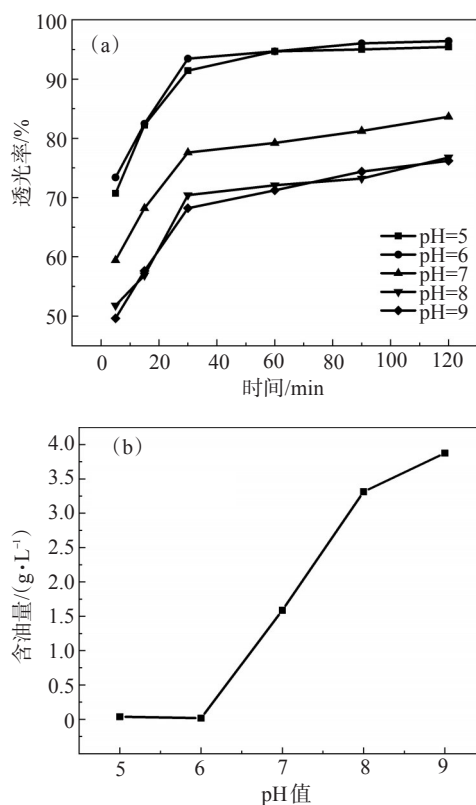


图9 不同pH值下CNTs/Fe₃O₄对含油污水的破乳效果

始作用时相差不大。但是,从第5次循环开始,CNTs/Fe₃O₄对含油污水的破乳效果变差,当循环第7次和第8次时,处理后含油废水的透光率仅为50.91%和41.23%。这是由于原油中部分组分吸附在磁性破乳剂表面,使破乳剂失去了破乳作用。CNTs/Fe₃O₄不仅具有优异的破乳性能而且具有良好的可回收性,循环利用可达4次,能够降低生产成本,保护环境。

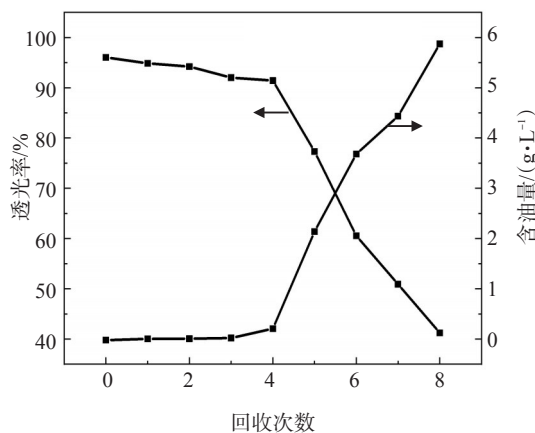


图10 CNTs/Fe₃O₄的可回收性

2.4 CNTs/Fe₃O₄的破乳机理

破乳剂 CNTs/Fe₃O₄破乳机理如图 11 所示。在含油污水中加入磁性破乳剂 CNTs/Fe₃O₄后,通过外力作用使磁性破乳剂与含油污水液滴充分结合,由于 CNTs/Fe₃O₄具有的高比表面积特性,且存在共轭芳香环的结构,使得该破乳剂成为相当大的离域π体系^[11]。CNTs/Fe₃O₄遇到原油中的胶质、沥青质时,通过π-π相互作用,吸附小油滴使其聚并成大油滴从而使油水分离。另外,CNTs和Fe₃O₄的高疏水性也有利于吸附油滴,从而使油水分离加快。同时,外加磁场对破乳剂的吸附作用进一步增加了吸附在破乳剂上的小油滴聚并成为大油滴的机会。通过外加磁场作用,磁性破乳剂 CNTs/Fe₃O₄被回收,通过试剂洗涤再重复利用。

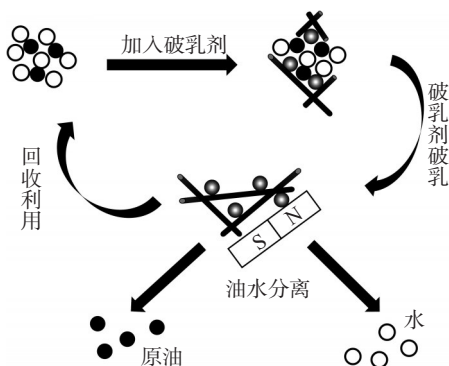


图 11 CNTs/Fe₃O₄的破乳机理

3 结论

利用溶剂热法将 Fe₃O₄和 CNTs 成功复合在一起,制备了磁性破乳剂 CNTs/Fe₃O₄,其分散性明显增强。CNTs/Fe₃O₄的最佳加量为 600 mg/L,最佳破乳

时间为 90 min,最佳破乳温度为 65 °C,破乳作用环境最佳 pH 值为 6。该磁性破乳剂可在外界磁场作用下进行回收再利用,循环利用 4 次后,处理后含油废水的透光率仍然可达 91.43%,水中含油量为 0.057 g/L。说明该磁性破乳剂具备优良的破乳性能,且能在复杂的多相流体环境下实现重复利用,具有相当广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 姜伟. 丙烯酸改性聚醚破乳剂的制备与破乳性能评价[J]. 油田化学, 2017, 34(1): 171-174.
- [2] 蒲涛,李永强,朱焯,等. 海上平台快速除油剂的制备与应用[J]. 油田化学, 2018, 35(4): 698-701.
- [3] 朱脉勇,陈齐,童文杰,等. 四氧化三铁纳米材料的制备与应用[J]. 化学进展, 2017, 29(11): 1366-1394.
- [4] 陈婷,方申文,宋先雨,等. 磁化破乳剂的研究现状[J]. 石油化工, 2016, 45(4): 501-507.
- [5] 陈维,马钰,谢婧婧,等. 树枝状大分子 PAMAM 修饰的磁性纳米颗粒的制备及表征[J]. 化学工程师, 2020, 34(7): 13-16.
- [6] 张鑫宇,王红,方云,等. 共轭亚油酸修饰 Fe₃O₄ 纳米颗粒的刺激响应性[J]. 高等学校化学学报, 2020, 41(11): 2519-2525.
- [7] LI S Q, LI N X, YANG S B, et al. The synthesis of a novel magnetic demulsifier and its application for the demulsification of oil-charged industrial wastewaters [J]. J Mater Chem A Mater Energy Sustain, 2014, 2(1): 94-99.
- [8] 涂西. 碳纳米管表面改性及其与聚苯乙烯纳米粒子复合的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2014: 1-8.
- [9] 叶晃青. 木质素磺酸钠非共价功能化碳纳米管的制备及其 Pickering 乳化性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016: 5-7.
- [10] ZHANG L, NI Q Q, FU Y, et al. One-step preparation of water-soluble single-walled carbon nanotubes [J]. Appl Surf Sci, 2009, 255(15): 7095-7099.
- [11] YE F, WANG G, AO Y L, et al. Recyclable amine-functionalized carbon nanotubes for the separation of oily wastewater [J]. Chemosphere, 2022, 288: 132571.

Preparation and Performance of CNTs/Fe₃O₄ Magnetic Demulsifier

JIA Xinlei¹, LI Zhe², CHANG Xiaoni¹, XU Lanjuan¹, GENG Xiaoheng¹, GUO Haiying¹, WEI Lixin²

(1. Department of Chemical Engineering and Safety, Binzhou University, Binzhou, Shandong 256603, P R of China; 2. School of Petroleum Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing, Heilongjiang 163318, P R of China)

Abstract: In order to realize the environmental protection and recyclability of the demulsifier, functionalized carbon nanotubes (CNTs) and Fe₃O₄ were composited and the CNTs/Fe₃O₄ magnetic demulsifier was prepared by solvothermal method, and the demulsifier was characterized by XRD, FT-IR and SEM. The demulsification performance of the CNTs/Fe₃O₄ magnetic demulsifier was studied, and the conditions for achieving the best demulsification performance and the recovery performance were explored. The results showed that the dispersibility of the prepared magnetic demulsifier CNTs/Fe₃O₄ was significantly enhanced by successfully compounding Fe₃O₄ and CNTs together through the solvothermal method. The best demulsification effect was achieved when the demulsification temperature was 65 °C, the concentration of demulsifier was 600 mg/L, the demulsification time was 90 min and the pH value was 6. The light transmittance of the treated oily wastewater was up to 96.03% and the oil content of the wastewater was 0.017 g/L. CNTs/Fe₃O₄ still had a significant demulsification effect recycling four times and the light transmittance was still up to 91.43%.

Keywords: CNTs/Fe₃O₄; magnetic demulsifier; solvothermal method; demulsification; recyclability