

文章编号: 1000-4092(2023)01-143-06

超疏水型生物质复合气凝胶的制备及吸油性能评价*

祝金亮¹, 王雪枫¹, 何 龙², 黄雪莉¹

(1. 新疆煤炭清洁转化与化工过程重点实验室, 新疆大学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830017; 2. 中国石化碳酸盐岩缝洞型油藏提高采收率重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830011)

摘要:为拓宽生物质材料在油水分离领域中的应用,以新疆廉价的大宗废弃葵花杆为原料、壳聚糖为复合材料、硬脂酸为疏水改性剂,通过简单的冷冻干燥-常温浸渍法合成了一种具有超疏水性的杆茎纤维/壳聚糖复合气凝胶。采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),扫描电子显微镜(SEM),接触角测量仪对气凝胶进行表征,并评价了其吸油性能和循环使用性能。研究表明:当葵花杆纤维与壳聚糖质量比为6:1,硬脂酸加量为1.64%,浸渍时间为2.5 h时,复合气凝胶静态水接触角最大,为150.9°。对煤油等不同油品的吸附容量为12.34~21.85 g/g,并且经10次循环使用后仍保持稳定的吸油性能和疏水性能。研究成果不仅为油水分离材料的制备提供了一种新的方法,而且也在新疆丰富的秸秆高值化利用拓宽了途径。

关键词:葵花杆;气凝胶;超疏水;吸油

文献标识码:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2023.01.023

中图分类号:TE39;X131.2

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 前言

频繁发生的原油泄漏以及工业含油废水的排放不但给生态环境带来了巨大的危害,而且造成了极大的资源浪费^[1]。近些年来吸附法因操作简单、处理效果优良等特点在油水分离领域中得到长足的发展^[2-5]。羊毛、原棉、硅藻土、活性炭、海绵基材料、金属有机骨架化合物(MOFs)基材料及SiO₂气凝胶等已在油水分离领域广泛应用^[6-10],但普遍存在吸附性能低、回收性能差和制备工艺复杂等缺点。

生物质气凝胶因其原材料来源广泛、价格低廉等优点逐渐成为研究热点。研究者们以冬瓜、西瓜皮、莴笋、玉米叶、剑麻叶、杨柳絮等生物质为原料

制备的碳气凝胶,对油品具有较高的吸附容量^[11-19],但高温碳化能耗高、时间长,不利于大规模生产。因此,开发一种经济环保、制备方法简单、吸附性能高的油水分离吸附材料尤为重要。

葵花是新疆种植规模较大的油料作物之一,葵花杆作为一种废弃物,不仅数量巨大、易收集且含有丰富的纤维素。将甲壳素脱乙酰化得到的天然高分子物质壳聚糖,分子中含有丰富的羟基和氨基^[20],有利于与葵花杆纤维通过氢键作用复合,且壳聚糖溶解后具有一定黏性,可使纤维分散得更加均匀。因此,本文以葵花杆为原料、壳聚糖为复合材料、硬脂酸为疏水改性剂,通过简单的冷冻干燥-常温浸渍法合成了一种具有超疏水性的葵花杆纤维/壳聚糖

* 收稿日期:2022-02-27;修回日期:2022-05-07。

作者简介:祝金亮(1997—),男,新疆大学化学工程与技术专业硕士研究生(2022—),研究方向为生物质基油水分离材料,E-mail:2608251020@qq.com。黄雪莉(1965—),女,教授,本文通讯联系人,大连理工大学化学工艺专业博士(2008),研究方向为化工过程开发和油田化学,通讯地址:830017新疆维吾尔自治区乌鲁木齐市水磨沟区华瑞街777号新疆大学化工学院,E-mail:xuelih@163.com。

复合气凝胶,采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)、静态水接触角测量仪对所合成气凝胶进行表征,并评价了其吸油性能和循环使用性能。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

实验所用葵花秆取自新疆乌苏某农场;氢氧化钠,分析纯,天津市鑫铂特化工有限公司;亚氯酸钠,有效含量80%,上海阿拉丁生物科技股份有限公司;醋酸、硬脂酸,分析纯,成都市科隆化学制品有限公司;壳聚糖,脱乙酰度为85%,国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇,分析纯,天津市光复科技发展有限公司。机油、煤油、硅油、润滑油、轻质油、中质油、掺稀油、稠油,由中国石化股份有限公司西北石油局分公司提供;菜籽油,中粮食品营销有限公司。

SCIENTZ-10N型冷冻干燥机,宁波新芝生物科技股份有限公司;VERTEX 70型傅里叶变换红外光谱(FT-IR)仪,德国Bruker公司;SU8010型扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司;DSA25型接触角测量仪,德国Krüss公司。

1.2 实验方法

(1) 葵花秆纤维的提取

将葵花秆用自来水清洗3遍后在105℃下干燥3 h,待冷却后破碎,过40目筛子备用。取10 g的上述葵花秆原料倒入400 mL的浓度为1.25 mol/L的氢氧化钠溶液中,搅拌反应3 h,过滤并用蒸馏水洗涤至中性;然后倒入300 mL的用醋酸调节pH值为5的浓度为0.55 mol/L的亚氯酸钠溶液中反应3 h,过滤并用蒸馏水洗涤至中性;最后用适量无水乙醇洗涤除去纤维中的水分,在75℃下干燥一定时间即得葵花秆纤维。

(2) 葵花秆纤维气凝胶的制备

参照Han等的实验方法^[21],将一定质量的葵花秆纤维分散至水中,以1200 r/min速率机械搅拌1 h,待形成稳定的溶胶态后倒入模具中,将模具先置于冰箱中冷冻定型后再于-56℃下真空冷冻干燥48 h,即得葵花秆纤维气凝胶。

(3) 葵花秆纤维/壳聚糖复合气凝胶的制备

将葵花秆纤维与壳聚糖按一定质量比分散到

水中,加入一定量的醋酸并搅拌形成稳定的溶胶态混合物后倒入模具中,将模具先置于冰箱中冷冻定型后再于-56℃下真空冷冻干燥48 h,即得葵花秆纤维/壳聚糖复合气凝胶。

(4) 葵花秆纤维/壳聚糖复合气凝胶的疏水改性

向30 g的无水乙醇中加入一定量的硬脂酸,然后加入1.5 g干燥后的葵花秆纤维/壳聚糖复合气凝胶,浸渍一定时间后取出,并在60℃下干燥,即得疏水性葵花秆纤维/壳聚糖复合气凝胶。

(5) 结构表征与测试

采用压片法制样,利用傅里叶变换红外光谱仪对气凝胶进行官能团结构表征。

利用扫描电子显微镜观察气凝胶的微观形貌。

利用DSA25型接触角测量仪通过座滴法测量复合气凝胶的静态水接触角。

(6) 复合气凝胶吸油性能评价

采用文献^[16]中的方法,将一定质量 m_1 的气凝胶浸泡在温度为25℃的油中30 min,取出后测定气凝胶吸油后的质量 m_2 ,由 $(m_2-m_1)/m_1$ 计算气凝胶在油品中的吸附容量 C 。

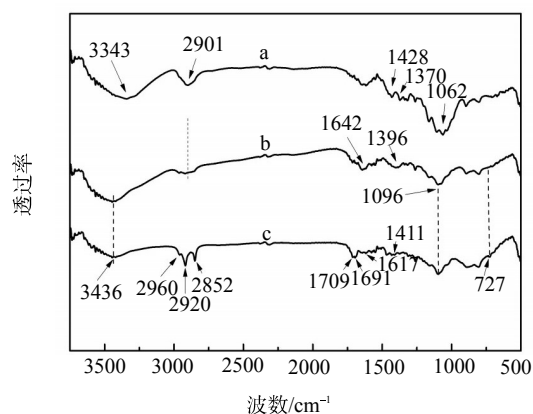
2 结果与讨论

2.1 气凝胶的结构分析

2.1.1 FT-IR 分析

葵花秆纤维气凝胶、葵花秆纤维/壳聚糖气凝胶、改性葵花秆纤维/壳聚糖气凝胶的FT-IR谱图如图1所示。在葵花秆纤维素气凝胶的红外光谱中,在3343 cm^{-1} 处为O—H键的伸缩振动吸收峰,2901 cm^{-1} 处为C—H键的伸缩振动吸收峰,1428、1370 cm^{-1} 处归属于C—H键的面内弯曲振动吸收峰,1062 cm^{-1} 处为C—O键的伸缩振动吸收峰,说明葵花秆纤维气凝胶主要是由葵花秆中提取的纤维素构成。

在葵花秆纤维/壳聚糖气凝胶的红外光谱中,3436 cm^{-1} 处对应O—H键和N—H键的伸缩振动吸收峰,由于壳聚糖—NH₂的N—H键的伸缩振动与—OH的O—H键伸缩振动在同一波段,壳聚糖的添加导致该波段电子云密度增大,所以峰朝高波数移动^[22]。1642 cm^{-1} 处对应于N—H键的弯曲振动吸收峰,1396 cm^{-1} 处对应于C—N键的伸缩振动吸收峰,说明复合气凝胶中有壳聚糖存在。1096 cm^{-1} 处对



a—葵花秆纤维气凝胶;b—葵花秆纤维/壳聚糖气凝胶;c—改性葵花秆纤维/壳聚糖气凝胶。

图1 葵花秆纤维气凝胶及葵花秆/壳聚糖复合气凝胶改性前后的FT-IR图

应于C—O键伸缩振动吸收峰且朝高波数移动,同样是由于壳聚糖的添加导致该波段峰值变大^[23]。

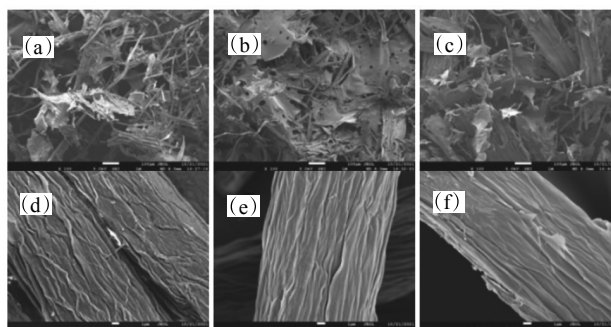
在改性葵花秆纤维/壳聚糖气凝胶的红外光谱中,3300~3500 cm^{-1} 处归属于O—H键和N—H键的伸缩振动峰明显减弱且变得宽而钝,说明硬脂酸改性剂与葵花秆纤维/壳聚糖复合气凝胶发生了化学反应。在2960、2920、2852 cm^{-1} 处出现的尖锐峰归属于硬脂酸的C—H键伸缩振动吸收峰,表明硬脂酸对葵花秆纤维/壳聚糖复合气凝胶改性成功。

对比改性前后的葵花秆纤维/壳聚糖气凝胶的红外光谱可以看到,在1691、1617、1411 cm^{-1} 处对应于酰胺键的C=O伸缩振动、N—H键面内弯曲振动以及C—N键的伸缩振动吸收峰,并且在727 cm^{-1} 处出现对应于伯酰胺键的N—H键的面外摇摆振动吸收峰^[24]。说明硬脂酸的羧基与壳聚糖上的氨基发生酰胺化反应,从而将疏水亲油性长碳链接枝于气凝胶表面。

2.1.2 SEM分析

葵花秆纤维气凝胶及葵花秆纤维/壳聚糖复合气凝胶改性前后SEM图如图2所示。由图2可知,葵花秆纤维气凝胶主要由纤维长度从几百微米到上千微米不等、纤维宽度在几微米到几十微米的扁平带状或棍棒状纤维交错穿插构成三维多孔结构。葵花秆纤维/壳聚糖复合气凝胶出现了类似叶片且含有多孔形状的膜结构将葵花秆纤维黏合起来,该膜结构是由壳聚糖形成的。而改性后的葵花

秆纤维/壳聚糖复合气凝胶与改性前相比其空间结构几乎没有变化。改性后的纤维表面比改性前的纤维表面更加光滑,这可能是由硬脂酸涂附于纤维表面造成的,进一步说明硬脂酸被成功地引入葵花秆纤维/壳聚糖复合气凝胶中。



(a,b,c) $\times 100$; (d,e,f) $\times 5000$ 。

图2 葵花秆纤维气凝胶(a,d),葵花秆纤维/壳聚糖复合气凝胶改性前(b,e)及改性后(c,f)的SEM图

2.2 葵花秆纤维/壳聚糖复合气凝胶影响因素及性能分析

2.2.1 壳聚糖加量对复合气凝胶吸附容量的影响

以葵花秆纤维/壳聚糖复合气凝胶对煤油的吸附容量为评价指标,探究壳聚糖加量对复合气凝胶吸附容量的影响,结果如图3所示。由图3可知,随着葵花秆纤维与壳聚糖质量比的降低,即壳聚糖加量的增大,复合气凝胶对煤油的吸附容量先增大后减小,当葵花秆纤维与壳聚糖质量比为6:1时,吸附容量最高,可达16.73 g/g ,而未添加壳聚糖的葵花秆纤维气凝胶($m_{\text{葵}}:m_{\text{壳}}=1:0$)对煤油的吸附容量仅为

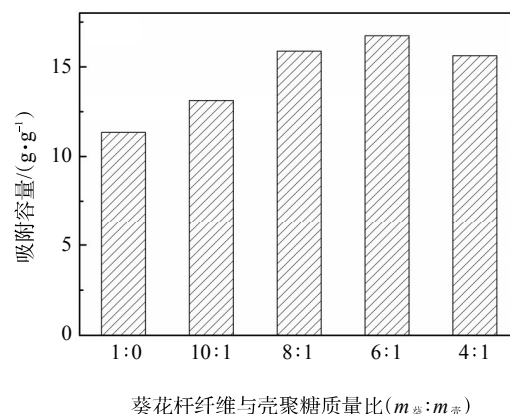


图3 不同葵花秆纤维与壳聚糖质量比下复合气凝胶对煤油的吸附容量

11.34 g/g,对煤油的吸附容量增加了47.53%。究其原因是壳聚糖上的羟基和氨基与纤维素的羟基之间发生了较强的氢键作用,在液相中形成分散的三维空间结构,干燥过程中壳聚糖分子在纤维素分子之间起到支撑和间隔作用,从而增加了复合气凝胶的孔隙率及比表面积。但是,当壳聚糖继续增大时,壳聚糖与壳聚糖分子之间氢键作用力较大,导致壳聚糖溶液黏性不断增加,同时纤维素分子表面通过氢键作用吸附了足够量的壳聚糖,使得空间结构不再继续扩展,孔隙率不再增加,从而导致吸附容量下降。

2.2.2 硬脂酸浓度对复合气凝胶疏水性的影响

改性前葵花秆纤维/壳聚糖复合气凝胶静态水接触角为 0° ,在表面滴入苏丹红染色的油滴和亚甲基蓝染色的水滴,二者均浸入到复合气凝胶中,说明此时葵花秆纤维/壳聚糖复合气凝胶既亲水又亲油,具有双亲性,不利于油水混合物的分离,因此需要进行疏水改性。硬脂酸分子具有疏水亲油的长链烷基,用于改性生物质气凝胶可提高其疏水性能,促进油水混合物的分离^[25]。

静态水接触角是评价疏水改性效果的常用指标。在葵花秆纤维和壳聚糖质量比为6:1、浸渍时间为2 h的条件下,不同硬脂酸加量下葵花秆纤维/壳聚糖复合气凝胶的疏水改性效果如图4所示。随着硬脂酸加量的不断增加,复合气凝胶的静态水接触角先上升后下降,当硬脂酸加量为1.64%时静态水接触角最大,为 143.5° 。当硬脂酸加量较小时,虽然硬脂酸的羧基与葵花秆纤维和壳聚糖的羟基及氨基发生化学反应使气凝胶接枝疏水亲油的长链烷基,但是不能够充分覆盖表面的活性基团,导致

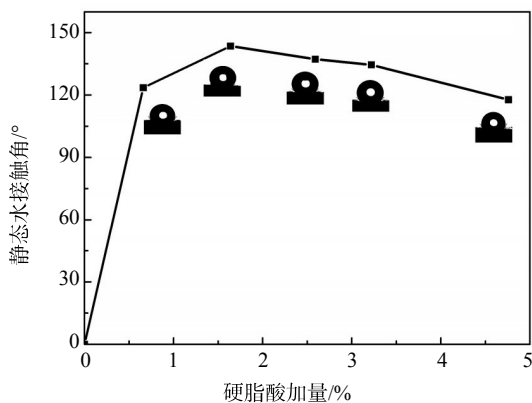


图4 硬脂酸浓度对复合气凝胶疏水性的影响

对复合气凝胶的改性不完全,疏水效果较差^[26]。

当硬脂酸加量为1.64%时,硬脂酸分子能够与葵花秆纤维及壳聚糖发生较高等度的化学反应,覆盖了纤维及壳聚糖表面的亲水基团,使得静态水接触角最大。硬脂酸微溶于水,100 g水中可溶解0.03 g^[27],且硬脂酸的端基—COOH为亲水基团,所以当硬脂酸加量超过1.64%时,葵花秆纤维/壳聚糖气凝胶表面覆盖的硬脂酸过多,导致亲水基团外露,接触角变小,复合气凝胶的疏水性能变差。

2.2.3 浸渍时间对复合气凝胶疏水性的影响

在葵花秆纤维和壳聚糖质量比为6:1,硬脂酸加量为1.64%条件下,不同浸渍时间下葵花秆纤维/壳聚糖复合气凝胶的疏水改性效果如图5所示。由图5可知,随着浸渍时间的延长,葵花秆纤维/壳聚糖复合气凝胶上的静态水接触角呈现先增加后平稳的趋势。当浸渍时间为0.5 h时,静态水接触角迅速增加至 112.7° ,当浸渍时间延长至2.5 h时,静态接触角增大至 150.9° ,成为超疏水状态^[28],浸渍时间的继续延长时静态接触角保持不变。

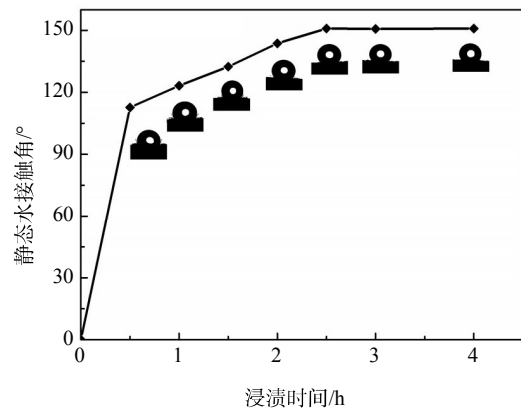


图5 浸渍时间对复合气凝胶疏水性的影响

此外,实验发现,改性前的复合气凝胶由于具有亲水性而吸收水分沉入水底;而改性后的复合气凝胶则漂浮在水面。这进一步说明了葵花秆纤维/壳聚糖复合气凝胶经硬脂酸改性后发生了由亲水性到疏水性的转变。

2.3 改性后复合气凝胶对不同油品的吸油性能

选用不同油品为评价对象,以吸附容量为评价指标,考察硬脂酸疏水改性后的葵花秆纤维/壳聚糖复合气凝胶的吸油性能,结果如图6所示。改性后葵花秆纤维/壳聚糖复合气凝胶对煤油的吸附容量

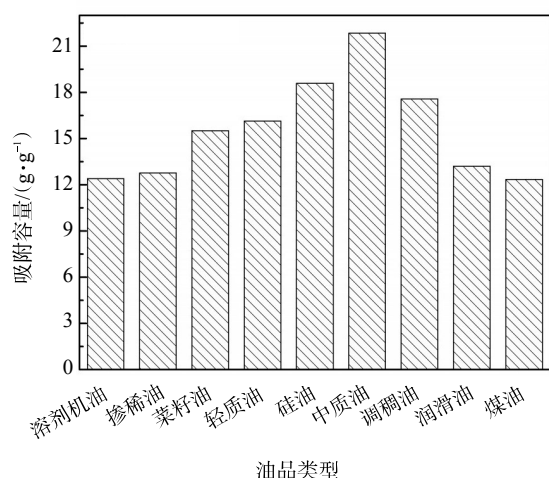


图6 改性后葵花杆纤维/壳聚糖复合气凝胶对不同油品的吸附容量

最低,为12.34 g/g,而对中质油的吸附容量最高,达到21.85 g/g。对溶剂机油、掺稀油、润滑油、菜籽油、轻质油、调稠油、硅油的吸附容量分别为12.4、12.77、13.21、15.51、16.14、17.57、18.59 g/g。各种油品在密度、黏度等性质上存在差异。改性后的复合气凝胶在吸附容量上优于碱/尿素法制备微晶纤维素/壳聚糖复合气凝胶及聚L-乳酸泡沫材料^[23, 29],且制备方法更为简单。

葵花杆纤维气凝胶、改性前后葵花杆纤维/壳聚糖气凝胶对煤油的吸附容量分别为11.34、16.73和12.34 g/g,由此可见,虽然经过改性后复合气凝胶吸油性有所降低,但是仍高于葵花杆纤维气凝胶。硬脂酸在葵花杆纤维及壳聚糖表面形成的涂层层,降低了气凝胶的孔隙率,从而导致吸附容量有所下降。但改性后的葵花杆纤维/壳聚糖复合气凝胶具有疏水亲油性,能够使油水混合物更易于分离,为今后的工业化大规模应用提供了便利。

2.4 循环使用性能

为探究改性后葵花杆纤维/壳聚糖复合气凝胶的循环使用性能,通过蒸馏的方式对溶剂机油回收并测定循环后的静态水接触角,结果如图7所示。由图7可知,改性葵花杆纤维/壳聚糖气凝胶经过10次循环吸附后,对溶剂机油的吸附容量由最初的12.40 g/g降至12.36 g/g,基本保持不变,静态水接触角由第1次后的150.9°降为第10次的149.8°,仅减少了1.1°。改性后葵花杆纤维/壳聚糖复合气凝胶的循环使用性能明显优于冬瓜碳气凝胶5次的循环

效果^[30],说明疏水改性的葵花杆纤维/壳聚糖复合气凝胶具有良好的循环使用性能。

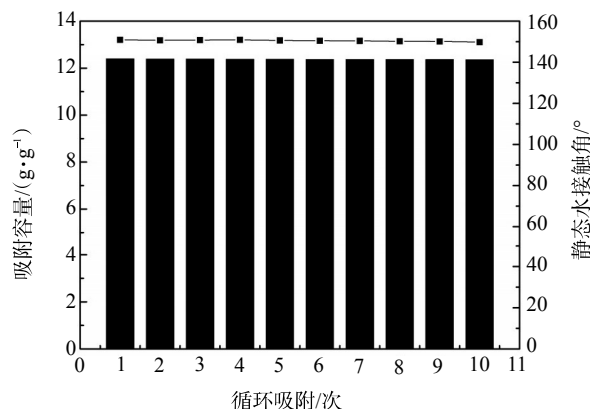


图7 疏水性葵花杆纤维/壳聚糖复合气凝胶的循环使用性能

3 结论

以新疆农业生物质废弃物葵花杆为原料,与壳聚糖进行复合并经硬脂酸改性可以制备成本低廉、工艺简单、性能良好的超疏水型葵花杆纤维/壳聚糖复合气凝胶。当葵花杆纤维和壳聚糖质量比为6:1、硬脂酸加量为1.64%、浸渍时间为2.5 h时,超疏水型葵花杆纤维/壳聚糖复合气凝胶的静态水接触角最大,为150.9°。

疏水型葵花杆纤维/壳聚糖复合气凝胶对不同种的油品均具有良好的吸附性能,吸附容量为12.34~21.85 g/g,且经过10次循环使用后还保持着稳定的吸附容量和疏水性能,在油水分离领域具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 王思亮,王源升,任小孟,等. 轮胎胎面胶粉/聚丙烯酸丁酯吸油膨胀材料预聚体的制备及其性能研究[J]. 油田化学, 2013, 115(1): 128-132.
- [2] 袁登森. 生物质碳气凝胶的制备及其油水分离性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2019: 5-8.
- [3] WANG Y, ZHU L, ZHU F Y, et al. Removal of organic solvents/oils using carbon aerogels derived from waste durian shell[J]. J Taiwan Inst Chem E, 2017, 78: 351-358.
- [4] BHATNAGAR A, SILLANPAA M. Removal of natural organic matter (NOM) and its constituents from water by adsorption-a review[J]. Chemosphere, 2017, 166: 497-510.
- [5] MALEKI H. Recent advances in aerogels for environmental remediation applications: A review[J]. Chem Eng J, 2016, 300: 98-118.

- [6] NGUYEN S T, FENG J, LE N T, et al. Cellulose aerogel from paper waste for crude oil spill cleaning[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52(51): 18386–18391.
- [7] NG Y F, GE L, CHAN W K, et al. An environmentally friendly approach to treat oil spill: Investigating the biodegradation of petrodiesel in the presence of different biodiesels [J]. *Fuel*, 2015, 139: 523–528.
- [8] ALI N, EL-HARBAWI M, JABAL A A, et al. Characteristics and oil sorption effectiveness of kapok fiber, sugarcane bagasse and rice husks: oil removal suitability matrix [J]. *Environ Technol*, 2012, 33(4): 481–486.
- [9] SU Y P, LI Z Y, ZHOU H J, et al. Ni/carbon aerogels derived from water induced self-assembly of Ni-MOF for adsorption and catalytic conversion of oily wastewater [J]. *Chem Eng J*, 2020, 402: 126–205.
- [10] ZHANG S M, LIU G J, GAO Y, et al. A facile approach to ultralight and recyclable 3D self-assembled copolymer/graphene aerogels for efficient oil/water separation [J]. *Sci Total Environ*, 2019, 694: 1–11.
- [11] CHEN J Q, YU Y, SHANG Q Q, et al. Enhanced oil adsorption and nano-emulsion separation of nanofibrous aerogels by coordination of pomelo peel-derived biochar [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 58: 8825–8835.
- [12] YUE X J, ZHANG T, YANG D Y, et al. Hybrid aerogels derived from banana peel and waste paper for efficient oil absorption and emulsion separation [J]. *J Clean Prod*, 2018, 199: 411–419.
- [13] WANG Z Q, JIN P X, WANG M, et al. Biomass-derived porous carbonaceous aerogel as sorbent for oil-spill remediation [J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2016, 8: 32862–32868.
- [14] JING Z F, DING J C, ZHANG T, et al. Flexible, versatility and superhydrophobic biomass carbon aerogels derived from corn bracts for efficient oil/water separation [J]. *Food Bioprod Process*, 2019, 115: 134–142.
- [15] YU Y, PENG Y X, ZHANG T, et al. Superhydrophobic, ultralight and flexible biomass carbon aerogels derived from sisal fibers for highly efficient oil-water separation [J]. *Cellulose*, 2018, 25(10): 1–12.
- [16] ZHANG T, YUAN D S, GUO Q, et al. Preparation of a renewable biomass carbon aerogel reinforced with sisal for oil spillage clean-up: Inspired by green leaves to green tofu [J]. *Food Bioprod Process*, 2019, 114: 154–162.
- [17] ZHANG J P, LI B C, LI L X, et al. Ultralight, compressible and multifunctional carbon aerogels based on natural tubular cellulose [J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(6): 2069–2074.
- [18] CHEN W S, ZHANG Q, UETANI K, et al. Sustainable carbon aerogels derived from nanofibrillated cellulose as high-performance absorption materials [J]. *ADV Mater Interfaces*, 2016, 3(10): 1600004–1600013.
- [19] CAI T L, WANG H W, JIN C D, et al. Fabrication of nitrogen-doped porous electrically conductive carbon aerogel from waste cabbage for supercapacitors and oil/water separation [J]. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2018, 29(5): 4334–4344.
- [20] LI A, LIN R J, LIN C, et al. An environment-friendly and multi-functional absorbent from chitosan for organic pollutants and heavy metal ion [J]. *Carbohydr Polym*, 2016, 148: 272–280.
- [21] HAN S J, SUN Q F, ZHENG H H, et al. Green and facile fabrication of carbon aerogels from cellulose-based waste newspaper for solving organic pollution [J]. *Carbohydr Polym*, 2016, 136: 95–100.
- [22] 朱永法, 宗瑞隆, 姚文清. 材料分析化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 74–92.
- [23] MENG G H, PENG H L, WU J N, et al. Fabrication of superhydrophobic cellulose/chitosan composite aerogel for oil/water separation [J]. *Fiber Polym*, 2017, 18(4): 706–712.
- [24] 袁广志. 纤维素-壳聚糖基复合海绵的制备及其在染料吸附中的应用 [D]. 南宁: 南宁师范大学, 2017: 3–5.
- [25] WU Y, WU X Y, YANG F, et al. The preparation of cotton fabric with super-hydrophobicity and antibacterial properties by the modification of the stearic acid [J]. *J Appl Polym Sci*, 2021, 50: 7–17.
- [26] 赵欢. 不锈钢超疏水性表面的制备及性能研究 [D]. 青岛: 山东科技大学, 2017: 10–12.
- [27] 刘光启, 马连湘, 项曙光. 化学化工物性数据手册, 有机卷 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 1–5.
- [28] HAO P F, YAO Z H, ZHANG X W. Study of dynamic hydrophobicity of micro-structured hydrophobic surfaces and lotus leaves [J]. *Sci China Phys Mech*, 2011(04): 675–682.
- [29] 刘瑞来, 徐婕, 穆寄林, 等. 聚L-乳酸泡沫材料制备及油水分离应用 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(4): 7–14.
- [30] LI Y Q, SAMAD Y A, LIAO K, et al. Carbon aerogel from winter melon for highly efficient and recyclable oils and organic solvents absorption [J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2014, 2(6): 1492–1497.

(下转第174页。to be continued on p.174)

- [40] 陈文林. 大庆油田四次采油凝胶颗粒+聚合物驱技术研究[J]. 特种油气藏, 2020, 27(5): 106-112.
- [41] 孙焕泉. 非均相复合驱油技术[M]. 科学出版社, 2016.
- [42] 赵方剑, 侯健, 元福卿. 高温高盐断块油藏非均相复合驱油技术研究与应用[C]// 2021年油气田勘探与开发国际会议. 青岛, IFEDC-20219124.
- [43] 罗健辉, 杨海恩, 肖沛文, 等. 纳米驱油技术理论与实践[J]. 油田化学, 2020, 37(4): 669-675.
- [44] 宫军, 徐文波, 陶洪辉. 纳米液驱油技术研究现状[J]. 天然气工业, 2006, 26(5): 105-107.
- [45] 郭小哲, 韩文磊, 牛慧珍, 等. 基于专利分析的纳米采油技术发展趋势[J]. 石油科技论坛, 2017, (3): 32-49.
- [46] 潘一, 廖松泽, 杨双春, 等. 纳米材料在提高原油采收率中的研究进展[J]. 中国材料进展, 2021, 40(3): 210-218.
- [47] 董献宇, 祖琳, 杨正明, 等. 基于核磁共振实验的纳米驱油剂驱油效果: 以大庆外围油田特低渗致密储层为例[J]. 大庆石油地质与开发, 2021, 41(4): 107-115.
- [48] 赵洋, 江绍静, 段景杰, 等. 特低渗透油藏超级纳米强降驱油剂的研究与应用: 以延长油区志丹油田试验区为例[J]. 非常规油气, 2019, 6(2): 68-72.
- [49] 袁有金. 吴起油田X区复合纳米微球驱油体系[D]. 西安: 西安石油大学, 2021.
- [50] 田苗, 王涛, 徐国瑞, 等. 纳米分散体驱油技术在渤海Q油田的研究与应用[J]. 非常规油气, 2020, 7(3): 77-81.
- [51] 李虎, 李翔, 郑举, 等. 蓬莱19-3油田纳米驱油技术研究与应用[J]. 石油化工应用, 2020, 39(8): 4-8.
- [52] 裴海华, 张贵才, 葛际江, 等. 化学驱提高普通稠油采收率的研究进展[J]. 油田化学, 2010, 27(3): 350-376.
- [53] 杨森, 许关利, 刘平, 等. 稠油化学降黏复合驱提高采收率实验研究[J]. 油气地质与采收率, 2018, 25(5): 80-86.
- [54] 于群, 曹绪龙, 郭兰磊, 等. 降黏化学驱提高普通稠油油藏采收率实验研究[C]// 2021年油气田勘探与开发国际会议. 青岛, IFEDC-20219258.
- [55] 梁伟. 稠油化学降黏冷采技术在胜利油田的研究及应用[J]. 内蒙古石油化工, 2019, 45(4): 68-69.
- [56] KANG X D, ZHANG J, SUN F J, et al. A review of polymer EOR on offshore heavy oil field in Bohai Bay, China [C]// SPE Enhanced Oil Recovery Conference. Kuala Lumpur, Malaysia, July 19-21, 2011.

Progress of Main Enhanced Oil Recovery Technologies for Oilfields in China (I)

LI Guangchao

(Research Institute of Petroleum Exploration and Production, Sinopec, Beijing 102206, P R of China)

Abstract: Nowadays, chemical flooding, gas injection, and heavy oil thermal recovery are the three main technologies of enhanced oil recovery (EOR) in China. In this paper, the application progress and trends of the chemical flooding, including polymer flooding, ASP flooding, binary combination flooding, heterogeneous combination flooding, etc., were expounded.

Keywords: polymer flooding; ASP flooding; binary combination flooding; heterogeneous combination flooding; nano flooding; review

(上接第148页。continued from p. 148)

Preparation and Oil Absorption Performance Evaluation of Superhydrophobic Biomass Composite Aerogels

ZHU Jinliang¹, WANG Xuefeng¹, HE Long², HUANG Xueli¹

(1. Key Laboratory of Cleaner Transition of Coal & Chemicals Engineering of Xinjiang Uyghur Autonomous Region, School of Chemical Engineering and Technology, Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang 830017, P R of China; 2. Key Laboratory of Enhanced Oil Recovery in Carbonate Fracture-cavity Reservoir, China Petrochemical Corporation, Urumqi, Xinjiang 830011, P R of China)

Abstract: In order to broaden the application of biomass materials in the field of oil-water separation, a kind of superhydrophobic stem fiber/chitosan composite aerogel was synthesized by a simple freeze-drying-normal temperature impregnation method using a large amount of cheap sunflower stems in Xinjiang as raw materials, chitosan as composite material, and stearic acid as hydrophobic modifier. The aerogel was characterized by FT-IR, SEM, and static water contact angle measuring instrument, and oil absorption and recycling performance were evaluated. The results showed that when the mass ratio of sunflower stem fiber and chitosan was 6:1, the stearic acid dosage was 1.64%, and the immersion time was 2.5 h, the static water contact angle of the obtained composite aerogel was the largest, being of 150.9°. The adsorption capacity of the composite aerogel to different oils such as kerosene was 12.34—21.85 g/g, moreover, it still maintained stable oil absorption and hydrophobicity after 10 cycles of use. The research not only provides a new method for the preparation of oil-water separation materials, but also broadens the way for the high value utilization of abundant straw in Xinjiang.

Keywords: sunflower stalk; aerogel; superhydrophobic; oil absorption