

钴铁氧体/膨胀石墨及其聚吡咯复合物的制备和油水分离性能

陈海峰 马 歌 李良超* 吴锡植 肖秋实 许 锋
(浙江师范大学化学系, 先进催化材料教育部重点实验室, 金华 321004)

摘要: 用化学共沉淀法和原位乳液聚合法分别制备了钴铁氧体/膨胀石墨复合微粒(CF/EG)和钴铁氧体/膨胀石墨/聚吡咯复合物(CF/EG/PPy)。用现代分析技术表征了样品的组成、结构、形貌、电-磁性能和油水分离性能。结果表明, CF 粒子已嵌入到膨胀石墨的层间, CF/EG/PPy 复合物的核(CF/EG)和壳(PPy)之间存在着一定的相互作用, 样品的油水分离效果与膨胀石墨的层间空隙成正比, 其次序为: EG>CF/EG>CF/EG/PPy。磁性的 CF/EG 微粒回收容易, 重复使用性能优良, 循环 5 次的效率不低于 90%。

关键词: 钴铁氧体; 膨胀石墨; 聚吡咯; 电-磁性能; 油水分离

中图分类号: O647.3; TB34 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2013)03-0479-07

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.057

Preparation and Oil/Water Separation of Co-Ferrite/Expanded Graphite and Its Polypyrrole Composites

CHEN Hai-Feng MA Ge LI Liang-Chao* WU Xi-Zhi XIAO Qiu-Shi XU Feng
(Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials,
Department of Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004, China)

Abstract: Cobalt ferrite/expanded graphite complex particles (CF/EG) and cobalt ferrite/expanded graphite/polypyrrole composites (CF/EG/PPy) were prepared by chemical co-precipitation method and in-situ emulsion polymerization, respectively. The composition, structures, morphology, electrical and magnetic properties, and oil/water separation property of samples were characterized by means of modern analytical techniques. The results indicated that CF particles embedded in layers of EG, and there was some interaction between the core (CF/EG) and shell (PPy) in the CF/EG/PPy composites. The oil/water separation effect of samples was proportional to the spacing of layers in EG, their sequence was EG > CF/EG > CF/EG/PPy. The CF/EG complex particles with magnetism could be easily recovered and had good performance for repeated use. And its efficiency by cycling of five times was not less than 90%.

Key words: cobalt ferrites; expanded graphite; polypyrrole; electrical and magnetic properties; oil/water separation

0 引 言

膨胀石墨是吸附性能优良的新型碳功能材料^[1], 具有密度低、化学稳定性高、无毒及循环利用率高等特点, 在密封填料^[2]、阻燃^[3]、纺织废水处理^[4]及电磁屏蔽^[5-8]等方面具有广泛的用途。膨胀石墨表

面的非极性基团^[9]对水溶液中的疏水物质, 尤其是对油类具有良好的吸附性能^[4,10-13]。据报道, 1 g 膨胀石墨可吸附约 80 g 石油^[14]。然而, 由于膨胀石墨质轻、易漂移导致回收不方便, 使其实际应用受到了限制。近年来, 改性膨胀石墨作为一种新型吸附材料用于处理溢油污染备受关注^[15,16]。如果用磁性粒

收稿日期: 2012-07-19。收修改稿日期: 2012-09-14。

国家自然科学基金(No.21071125)和浙江省科技计划重大专项(No.2010C11053)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: sky52@zjnu.cn; 会员登记号: S060016574M。

子填充或包覆膨胀石墨,生成的磁性复合微粒不仅能克服膨胀石墨的漂移,而且有利于膨胀石墨的回收和重复利用。基于上述设想,本文将磁性能良好的钴铁氧体与膨胀石墨复合,制成的钴铁氧体/膨胀石墨复合微粒(CF/EG)有利于膨胀石墨(EG)的回收和吸附油的脱除,提高了EG的重复使用效率;聚吡咯(PPy)具有质量轻、易加工成形、环境稳定性好等特点^[17-18],用PPy包覆CF/EG磁性微粒,可获得油水分离性能可控的钴铁氧体/膨胀石墨/聚吡咯复合物(CF/EG/PPy)。

1 实验部分

1.1 试剂

Co(NO₃)₂·6H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O, 无水乙醇, 十二烷基苯磺酸(DBSA), 过硫酸铵(APS)和氢氧化钠等都是分析纯试剂。所有药品均购于上海国药集团。

1.2 膨胀石墨(EG)的制备

取适量可膨胀石墨在700℃处理15 s, 即制得膨胀石墨(EG)。

1.3 钴铁氧体/膨胀石墨复合微粒(CF/EG)的制备

称取一定量的EG分散于适量的无水乙醇中, 超声处理6 h。按CoFe₂O₄化学计量比准确称取适量的Fe(NO₃)₃·9H₂O、Co(NO₃)₂·6H₂O, 用蒸馏水溶解, 然后缓慢加入到膨胀石墨-乙醇混合物中, 持续搅拌0.5 h; 用1 mol·L⁻¹ NaOH溶液调节pH值约为10, 80℃恒温搅拌2 h, 冷至室温, 用磁铁分离; 将固相物置于80℃干燥至恒重, 300℃烧结2 h, 即得 m_{EG}/m_{CF} 值分别为0.2、0.4、0.6、0.8、1.0的钴铁氧体/膨胀石墨复合微粒(CF/EG)。

综合考虑吸油效果和方便回收, 选用磁性能和吸油效果相对较好的CF/EG($m_{EG}/m_{CF}=0.8$)微粒制备CF/EG/PPy复合物。

1.4 钴铁氧体/膨胀石墨/聚吡咯(CF/EG/PPy)复合物的制备

用原位乳液聚合法制备CF/EG/PPy复合物^[19]。称取一定量的CF/EG($m_{EG}/m_{CF}=0.8$)复合微粒, 加入60 mL 十二烷基苯磺酸(0.01 mol·L⁻¹), 再加入1 mL 吡咯单体, 持续搅拌30 min成均匀乳液。将一定量的过硫酸铵溶液(与吡咯单体的物质的量比为1:1)缓慢滴加到上述乳液中(30 min内滴加完毕), 0℃反应12 h后, 静置至乳液分层; 减压抽滤, 依次用无水乙醇和二次蒸馏水洗涤至中性, 80℃真空干燥至恒重, 即得钴铁氧体/膨胀石墨/聚吡咯复合物(CF/EG/PPy)。

用上述方法制备出PPy的质量分数(ω_{PPy})分别为10%、30%、50%、70%和90%的CF/EG/PPy复合物。

1.5 油-水分离实验

配制浓度为20 mg·L⁻¹的柴油-水溶液, 进行紫外吸收测定, 确定其最大吸收峰所对应的波长。配制浓度分别为1 mg·L⁻¹、5 mg·L⁻¹、10 mg·L⁻¹、15 mg·L⁻¹、20 mg·L⁻¹、25 mg·L⁻¹的柴油-水溶液, 测定吸光度, 绘制标准曲线。分别向50 mL浓度为20 mg·L⁻¹的柴油-水溶液中加入一定量的EG、CF/EG和CF/EG/PPy样品, 搅拌、超声、静置, 测定样品处理后的油水溶液中油的含量, 比较它们的油水分离性能。

1.6 样品的回收和重复利用

将10 mg CF/EG微粒加入到50 mL浓度为20 mg·L⁻¹的柴油-水溶液中进行油水分离实验, 测定紫外吸光度; 过滤, 将回收的样品置于20 mL 环己烷中浸泡1 h(脱去吸附油), 过滤, 重复脱吸附操作3次; 用无水乙醇和二次蒸馏水洗涤回收样品至中性, 80℃真空干燥至恒重。重复上述吸附-脱吸附过程, 进行多次重复利用。

1.7 样品的表征

用Philips-PW3040/60型X-射线衍射仪分析样品的物相结构, Cu K α 辐射($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$), 工作电压为40 kV, 工作电流为40 mA, 扫描范围 $2\theta=20^\circ\sim80^\circ$; Hitachi S-4800型电子扫描显微镜(SEM)观测样品的颗粒尺寸和微观形貌, 操作电压为50 kV; TGA/SDTA851型热分析仪记录样品的温度-质量变化关系(空气气氛, 升温速率为10℃·min⁻¹, 室温~700℃), 傅立叶红外光谱仪(FT-IR, KBr压片, 扫描范围400~4 000 cm⁻¹)记录样品的红外光谱; SDY-4型四探针测试仪测定样品的电导率, Lakeshore 7404型振动样品磁强计检测样品在室温下的磁性能。用Shimadzu UV-2501PC紫外-可见光谱仪(去离子水为溶剂, 扫描范围200~800 nm)测定油-水体系中油的相对含量。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图1是CF/EG/PPy复合物和PPy的XRD图。从图1中获知, CF/EG/PPy复合物在 2θ 为18.04°, 22.79°, 26.63°, 30.50°, 35.95°, 54.67°, 63.39°处出现衍射峰(a~e)。其中, 22.79°处的宽峰归属为PPy的弥散衍射峰(f), 26.63°, 54.67°对应于EG(111)和(222)晶

面的特征峰, 而 18.04° , 30.50° , 35.95° , 57.10° , 63.39° 5 个特征峰应分别对应于 CF (111)、(220)、(311)、(511) 和 (440) 晶面 (PDF No.22-1086)。同时, 随着 CF/EG/PPy 复合物中 PPy 含量的增加, PPy 的特征峰逐渐变强。根据以上结果可以推测, 复合物是由 EG、CF 和 PPy 按一定比例复合而成。

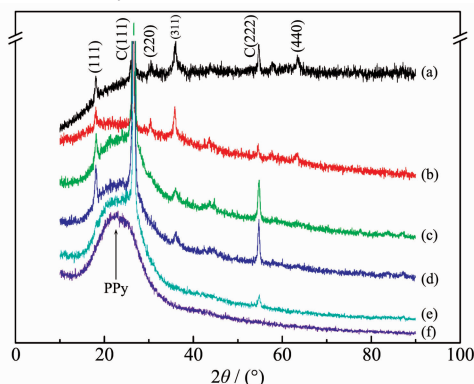


图1 ω_{PPy} 为 10% (a)、30% (b)、50% (c)、70% (d)、90% (e) 的 CF/EG/PPy 复合物和 PPy (f) 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of CF/EG/PPy composites with ω_{PPy} of 10% (a), 30% (b), 50% (c), 70% (d), 90% (e) and PPy (f)

2.2 红外光谱

图 2 为 CF/EG/PPy 复合物(a~c)和 PPy(d)的红外光谱图。在 PPy 谱图(d)中, 3423.49 cm^{-1} 被指认为聚吡咯中 N-H 伸缩振动峰, 1556.23 cm^{-1} 为吡咯环中 C=C 伸缩振动, 1191.10 cm^{-1} 和 1047.81 cm^{-1} 归属为 C-H 面内弯曲振动, 915.79 cm^{-1} 为 C-H 面外弯曲振动。CF/EG/PPy 复合物的红外光谱(a~c)与 PPy 基本相似, 波数为 3423.49 , 1556.23 , 1191.10 , 1047.81 和 915.79 cm^{-1} 处可归属于 PPy 的特征吸收峰, 且均

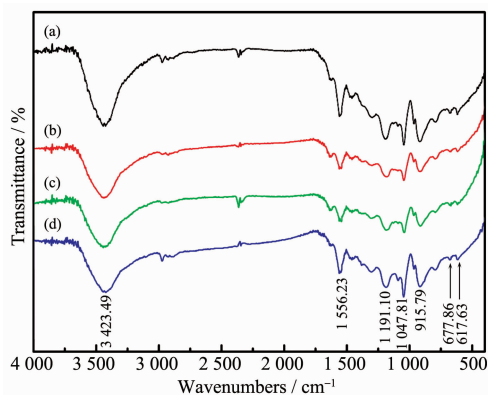


图2 ω_{PPy} 为 30% (a)、50% (b)、70% (c) 的 CF/EG/PPy 复合物和 PPy (d) 的红外光谱

Fig.2 FT-IR spectra of CF/EG/PPy composites with ω_{PPy} of 30% (a), 50% (b), 70% (c) and PPy (d)

有不同程度的蓝移。其原因可能是在 PPy 与 CF/EG 复合的过程中, CF/EG 微粒被 PPy 链包覆, 它们之间可能存在的化学键合和分子间相互作用, 改变了 PPy 链上的电子云密度, 影响了化学键的力常数和振动频率, 导致复合物的吸收峰蓝移。这些现象表明 PPy 对 CF/EG 微粒并不是简单的物理包覆, 它们之间发生了一定的相互作用。此外, CF 已填充在 EG 的层间, 且 PPy 对 CF/EG 微粒有较好包覆作用, 故在复合物的谱图上没有观察到 CF 的四面体位 ($600\sim 580\text{ cm}^{-1}$) 和八面体位 ($440\sim 410\text{ cm}^{-1}$) M-O 键的特征振动峰^[20]。

2.3 热失重

图 3 是 CF/EG (a)、CF/EG/PPy 复合物 (b、c) 和 PPy(d) 的热失重行为曲线。从图中获悉, CF/EG(a) 中 EG 完全被氧化的温度高于 550°C , 残留物的质量分数约 62%, 主要为 CF 和少量的碳; PPy(d) 的分解区间为 $230\sim 650^\circ\text{C}$; CF/EG/PPy(b、c) 的热失重主要经历两个阶段: 在 $230\sim 550^\circ\text{C}$ 区间对应于 PPy 分解, 550°C 之后, 主要是 EG 的氧化。从图中还发现, CF/EG/PPy 复合物的残余质量略高于其理论值, 说明残留物除了 CF 外, 还有少量的碳。这可能是由于 PPy、EG 中的碳未完全氧化所致。

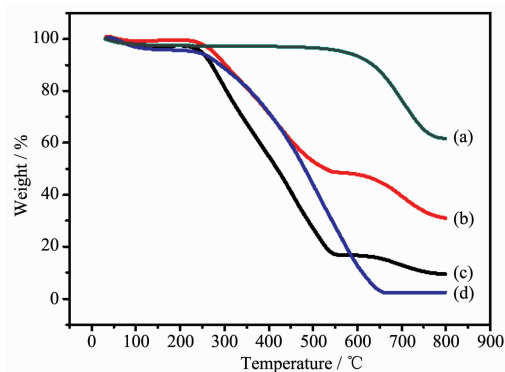
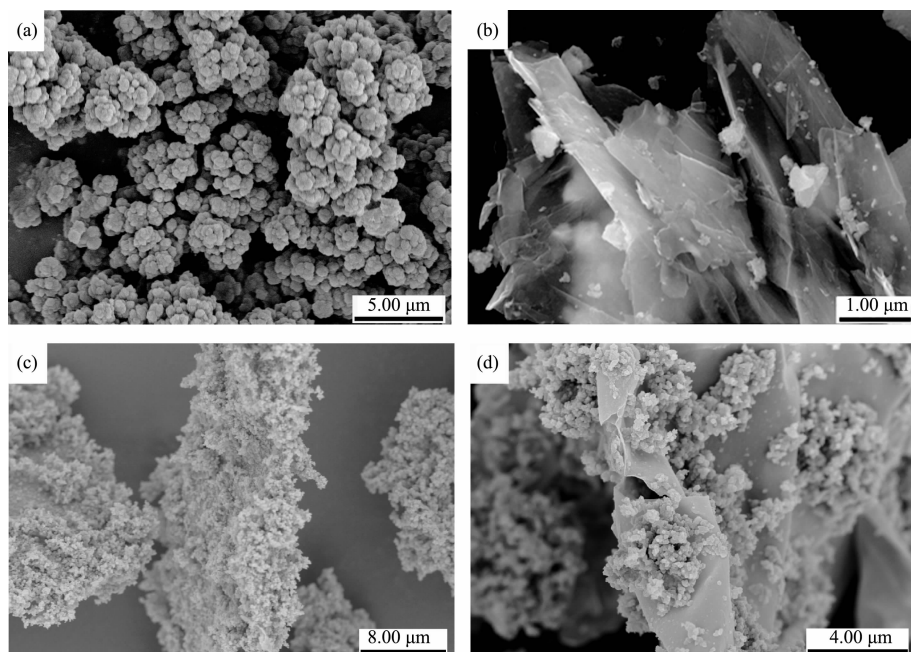


图3 CF/EG (a)、 ω_{PPy} 为 50% (b) 和 90% (c) 的 CF/EG/PPy 复合物、PPy (d) 的热失重曲线

Fig.3 TGA curves of CF/PPy (a), CF/EG/PPy composites with ω_{PPy} of 50% (b) and 90% (c), and PPy (d)

2.4 SEM

图 4 是 PPy(a)、CF/EG(b) 和 ω_{PPy} 为 50% 的 CF/EG/PPy 复合物(c、d) 的扫描电子显微镜(SEM)照片。从图 4(a)中可以看出, PPy 粒子近似于球形, 并有一定程度的团聚; 图 4(b)中, CF 球形颗粒较好地分散在膨胀石墨片层间; 图 4(c、d)表明, PPy 沉积在 CF/EG 粒子的表面, 并对其产生了较好的包覆, 即形成一种以 CF/EG 为核和 PPy 为壳的复合物。

图 4 PPy (a)、CF/EG (b)和 ω_{PPy} 为 50 % 的 CF/EG/PPy 复合物(c、d)的 SEM 照片Fig.4 SEM images of PPy (a), CF/EG (b) and CF/EG/PPy composites with ω_{PPy} of 50 % (c, d)

2.5 电导率

表 1 列出了 PPy、EG、CF/EG 和 CF/EG/PPy 复合物的电导率。由表 1 得知,CF/EG 的电导率随 EG 含量的增加而增大。因为 EG 是良导体、CF 是绝缘体,当 $m_{\text{EG}}/m_{\text{CF}}$ 值较小时(≤ 0.2),CF 粒子在 EG 层间或表层起绝缘体的作用,CF/EG 的电导率受 EG 含量的支配;随着 $m_{\text{EG}}/m_{\text{CF}}$ 值的增加,在较高温度下部分 C 原子可能嵌入到 CF 粒子的间隙中,根据渗阈理论^[21]CF 粒子可能由绝缘体转变为导体,因此,位于 EG 层间的 CF 粒子能起到桥联作用,导致 EG 价

表 1 PPy、EG、CF/EG、CF/EG/PPy 复合物的电导率

Table 1 Values of conductivity for PPy, EG, CF/EG and CF/EG/PPy composites

	Samples	Conductivity $\sigma / (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$
CF/EG/PPy	$\omega_{\text{PPy}}=10\%$	0.531
	$\omega_{\text{PPy}}=30\%$	0.130
	$\omega_{\text{PPy}}=50\%$	0.792
	$\omega_{\text{PPy}}=70\%$	1.302
	$\omega_{\text{PPy}}=90\%$	1.134
CF/EG	$m_{\text{EG}}/m_{\text{CF}}=0.2$	82.99
	$m_{\text{EG}}/m_{\text{CF}}=0.4$	141.84
	$m_{\text{EG}}/m_{\text{CF}}=0.6$	512.82
	$m_{\text{EG}}/m_{\text{CF}}=0.8$	588.235
	$m_{\text{EG}}/m_{\text{CF}}=1.0$	523.76
	PPy	2.933
	EG	110.497

带位于其导带和空带之间,禁带减小,故其电导率会大幅增加^[8]。CF/EG/PPy 复合物随 PPy 含量的增加呈先减小后增加的趋势。当 $\omega_{\text{PPy}} \leq 30\%$ 时,部分 CF/EG 微粒受到 PPy 包覆后相互被隔离,其导电网络被破坏,且 CF/EG 微粒也会部分阻塞 PPy 的导电通道,故复合物的电导率随着 ω_{PPy} 的增大而减少;当 $\omega_{\text{PPy}} \geq 50\%$ 时,由于 PPy 含量较高,PPy 对 CF/EG 微粒的包覆比较完整,PPy 的含量成为支配复合物电导率的主要因素,且随着 PPy 含量的进一步增加,其电导率接近于 PPy。CF/EG/PPy 复合物的电导率的变化说明 PPy 和 CF/EG 之间存在着比较复杂的相互作用。

2.6 磁性能

表 2 列出了不同 $m_{\text{EG}}/m_{\text{CF}}$ 值的 CF/EG 的磁性参数。与 CF 相比,CF/EG 复合微粒的饱和磁化强度 (M_s) 总体上随 EG 含量的增加呈先减小后增大的变

表 2 CF 和 CF/EG 的 M_s 和 H_c Table 2 M_s and H_c of CF and CF/EG

	Samples	$M_s / (\text{emu} \cdot \text{g}^{-1})$	H_c / Oe
CF/EG	CF	58.79	669.85
	$m_{\text{EG}}/m_{\text{CF}}=0.2$	14.44	469.73
	$m_{\text{EG}}/m_{\text{CF}}=0.4$	11.00	482.93
	$m_{\text{EG}}/m_{\text{CF}}=0.6$	11.29	441.16
	$m_{\text{EG}}/m_{\text{CF}}=0.8$	16.86	275.23
	$m_{\text{EG}}/m_{\text{CF}}=1.0$	11.69	680.37

化;当 $m_{EG}/m_{CF}=0.8$ 时,样品的 M_s 达到最大。其原因可能是:一方面,非磁性 EG 的加入对母体 CF 的磁性起到了一种稀释作用;另一方面,EG 和 CF 的协同作用 (CF 在 EG 层间的有序排列,使 EG 受到了 CF 的磁化)使样品的 M_s 达到最大。

图 5 给出了 CF/EG/PPy 复合物在应用磁场下的磁滞回线。由图 5 可知, ω_{PPy} 为 30% 的 CF/EG/PPy 复合物的 M_s 比 ω_{PPy} 为 70% 的高。这是因为复合物的 M_s 与磁性组分的含量相关联^[2],非磁性的 PPy 作为外壳包覆在 CF/EG 粒子表面,必然会对复合物的磁性能起到稀释作用,故随着 PPy 质量分数的增加, M_s 减弱。

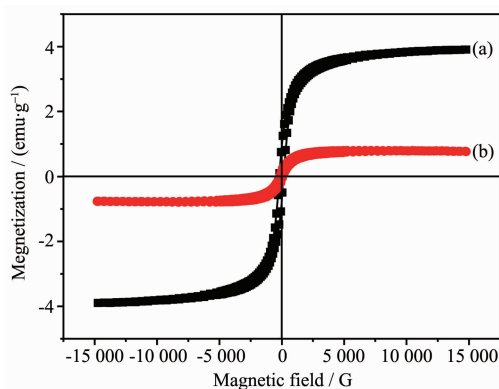


图 5 ω_{PPy} 为 30% (a) 和 70% (b) 的 CF/EG/PPy 复合物的磁滞回线

Fig.5 Hysteresis loops of CF/EG/PPy composites with ω_{PPy} of 30% (a) and 70% (b)

2.7 油水分离

2.7.1 柴油-水溶液最大紫外-可见吸收波长的测定

配制浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的柴油-水溶液,通过紫外-可见吸收确定其最大吸收峰对应的波长为 223 nm(下面的数据都是在该波长下测定的)。

配制一系列浓度的柴油-水溶液,测定其紫外吸光度,得到标准曲线为 $A=0.0428+0.0088c$, $R^2=0.9869$,其中, c , A 分别为柴油-水溶液的浓度和吸光度, R 为相关系数。

2.7.2 EG 的油水分分离性能

在 50 mL 浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的柴油-水溶液中加入不同质量的膨胀石墨,测定其紫外吸光度,结果如图 6 所示。

由图 6 可知,随着 EG 加入量的增加,柴油-水溶液的浓度逐渐降低。若在 50 mL 浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的柴油-水溶液中加入 10 mg 膨胀石墨,溶液的

吸光度降至 0.037 6,经计算得知该柴油-水溶液中柴油的相对含量小于 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,符合国家规定的油类污水排放标准($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),说明 EG 具有良好的油水分离性能。

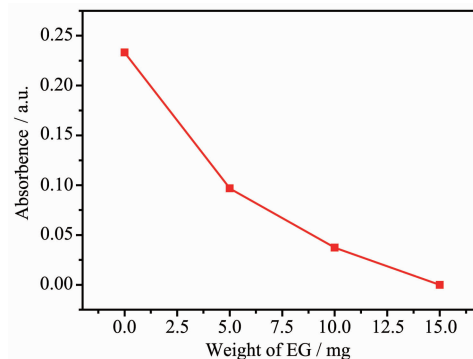


图 6 柴油-水溶液紫外-可见吸收随 EG 质量变化的曲线

Fig.6 UV-Vis absorption depend on EG mass for the oil / water solution

2.7.3 CF/EG 的油水分分离性能

在 50 mL 浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的柴油-水溶液中加入不同质量的 CF/EG($m_{EG}/m_{CF}=0.8$),测定其紫外吸光度,结果如图 7 所示。

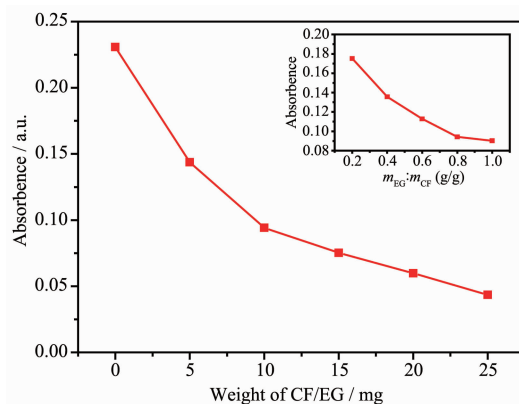


图 7 柴油-水溶液的紫外-可见吸收随 CF/EG 质量变化的曲线

Fig.7 UV-Vis absorption depend on CF/EG mass for the oil / water solution

图 7 表明,随着样品质量的增加,油水溶液中的油浓度逐渐减小,同样在 50 mL 浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的柴油-水溶液中加入 10 mg 该复合微粒,溶液的吸光度降至 0.094 2,经计算,柴油-水溶液中油的相对含量为 $5.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,符合国家规定的油类污水排放标准 ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),表明该复合微粒也具有较好的油水分离性能。

由插图获悉,CF/EG 复合微粒的油水分分离效果

(实验条件同上)与 $m_{\text{EG}}/m_{\text{CF}}$ 值成正比,但变化趋缓,至 $m_{\text{EG}}/m_{\text{CF}}=1.0$ 时,样品的吸光度 (0.0903) 比 $m_{\text{EG}}/m_{\text{CF}}=0.8$ 的样品略小(0.094 2),其油水分离效果相差不多,但后者的 M_s 比前者的大得多。因此,综合考虑样品的油水分离效果和回收方便 (M_s 较大) 等因素,选用 $m_{\text{EG}}/m_{\text{CF}}=0.8$ 的 CF/EG 复合微粒制备 CF/EG/PPy 复合物是比较合理的。

2.7.4 CF/EG/PPy 复合物的油水分离性能

在 50 mL 浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的柴油-水溶液中加入 10 mg ω_{PPy} 不同的 CF/EG/PPy 复合物,其紫外吸光度的测定结果如图 8 所示。由图可知, ω_{PPy} 不同的 CF/EG/PPy 复合物的油水分离性能存在差异,复合物中 PPy 含量越高,油水分离性能越低。例如,在 50 mL 浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的柴油-水溶液中加入 10 mg ω_{PPy} 为 30% 的 CF/EG/PPy 复合物,溶液的吸光度降至 0.120 3,经计算,柴油-水溶液中柴油的相对含量为 $8.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,也符合国家规定的油类污水排放标准 ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$);在相同条件下, ω_{PPy} 为 10% 的 CF/EG/PPy 复合物可使该柴油-水溶液中柴油的相对含量降低至 $6.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。因此,通过控制复合物中 PPy 的含量,可用来处理不同浓度的含油废水。

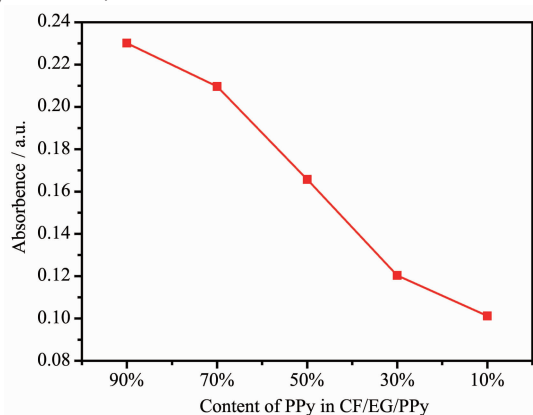


图 8 柴油-水溶液的紫外-可见吸收随 CF/EG/PPy 复合物中 ω_{PPy} 变化的曲线

Fig.8 UV-Vis absorption depend on ω_{PPy} in CF/EG/PPy composites for the oil / water solution

2.7.5 EG/CF/EG/CF/EG/PPy 的吸油性能比较

综上,在 50 mL 浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的柴油-水溶液中分别加入 10 mg EG、10 mg CF/EG 和 10 mg ω_{PPy} 为 10% 的 CF/EG/PPy 复合物,柴油-水溶液中油的相对含量均小于国家规定的油类污水排放标准 ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),结果如表 3 所示。

由表 3 获悉,3 种试样的油水分离效果是:EG>CF/EG>CF/EG/PPy。其原因可能是:一方面,3 种试

表 3 EG/CF/EG/CF/EG/PPy 复合物的吸油性能比较
Table 3 Comparison of the oil absorption property for EG, CF/EG and CF/EG/PPy composites

Samples	EG	CF/EG	CF/EG/PPy ($\omega_{\text{PPy}}=10\%$)
Dosage / mg	10	10	10
Oil-water volume / L	0.05	0.05	0.05
Concentration before handling / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	20	20	20
Concentration after handling / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	<1	5.9	6.7
Adsorptive oil mass for samples / ($\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$)	>0.095	0.071	0.067

样的油水分离主要依赖于 EG 的吸附性,对于相同质量的 3 种试样,对吸油起决定作用的 EG 的相对含量按 EG/CF/EG 和 CF/EG/PPy 次序减小,故油水分离效果也按上述次序减小;另一方面,膨胀石墨对油的吸附主要为填充式吸附,油类物质主要被吸附在膨胀石墨的大孔和膨胀石墨的层间空隙内^[23-24],由于 CF/EG 复合微粒中的 CF 插入到 EG 层间(少量附着在表面),减少了 CF/EG 中 EG 的孔隙和层间空隙,从而减少了其存储油类物质的空间,故 CF/EG 复合微粒的吸油性能比纯 EG 略低;对于 CF/EG/PPy 复合物,由于 PPy 包覆在 CF/EG 表面,使复合物中的 EG 的孔隙和层间空隙进一步减小,故 CF/EG/PPy 复合物的吸油性能比 EG 和 CF/EG 都低。虽然 CF/EG 的油水分离性能比纯 EG 低,但由于前者有磁性,比后者更方便回收再利用、更经济实惠。故 CF/EG 在油水分离方面更有应用价值。

2.7.6 CF/EG 的重复使用效果

将 10 mg CF/EG 加入到 50 mL 浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的柴油-水溶液中进行多次吸附-脱吸附重复利用实验,其吸油效果见表 4。

表 4 CF/EG 重复使用的吸油性能

Table 4 Oil absorption property of the CF/EG complex particles reusing

Numbers	1	2	3	4	5
Dosage / mg	10	10	10	10	10
Oil-water volume / L	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Concentration before handling / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	20	20	20	20	20
Concentration after handling / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	5.9	6.1	6.2	6.4	6.4

表4中可以发现,CF/EG经过4次重复使用,其吸油效果仅下降了8.4%,具有良好的重复使用效果。

3 结 论

用化学共沉淀法和原位乳液聚合法成功制备了CF/EG复合微粒和核-壳结构的CF/EG/PPy复合物;用现代测试技术表征了样品的结构和电-磁性能。在柴油-水溶液中分别加入一定量的EG、CF/EG和CF/EG/PPy样品,其油水分离效果为:EG>CF/EG>CF/EG/PPy。虽然CF/EG的油水分离性能比纯EG低,但前者比后者更容易回收再利用。 ω_{PPy} 不同的CF/EG/PPy复合物的油水分离性能存在差异,复合物中PPy含量越高,油水分离性能越低。上述3种介质中,综合评判CF/EG复合微粒是油水分离的最适宜材料。

参考文献:

- [1] Kong Y, Yuan J, Wang Z L, et al. *Appl. Clay Sci.*, **2009**,**46**: 358-362
- [2] Toyoda M, Inagaki M. *Spill Sci. Technol. Bull.*, **2003**,**8**:467-471
- [3] MENG Guang-Yao(孟广耀), PENG Ding-Kun(彭定坤). *Chin. J. Nature(Ziran Zazhi)*, **1996**,**18**(3):151-155
- [4] HAN Zhi-Dong(韩志东), ZHANG Da-Wei(张达威), DONG Li-Min(董丽敏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(2):286-290
- [5] WANG Lu-Ning(王鲁宁), CHEN Xi(陈希), ZHENG Yong-Ping(郑永平), et al. *China Non-metallic Mining Industry Herald(Zhongguo Feijinshukuang Gongye Daokan)*, **2004**,**5**: 559-562
- [6] LIU Lan-Xiang(刘兰香), WANG Yu-An(黄玉安), WANG Lun-Sheng(黄润生), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(9):1667-1670
- [7] Chen K Y, Chen X, Li L C, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**: 6449-6556
- [8] Li L C, Chen X, Qian H S, et al. *J. Mater. Res.*, **2011**,**26**: 2683-2688
- [9] CAO Nai-Zhen(曹乃珍), SHENG Wan-Ci(沈万慈), JIN Chan-Bo(金传波). *China Environ. Sci. (Zhongguo Huanjing Kexue)*, **1997**,**17**:188-192
- [10] XU Zi-Gang(徐子刚), WU Qing-Zhou(吴清洲), WU Wen-Bin(伍文斌). *Non-metallic Mines(Fei Jinshu Kuang)*, **2003**, **23**(4):33-36
- [11] CHU Mo(初茉), REN Sou-Zheng(任守政). *Coal Process. Comprehen. Utilizat. (Meitan Jiagong Yu Zhonghe Liyong)*, **1999**,**5**:19-23
- [12] ZHOU Wei(周伟), YAO Heng(兆恒), HU Xiao-Fang(胡小芳), et al. *Technol. Water Treatment(Shuichuli Jishu)*, **2001**, **6**(27):335-338
- [13] Dedov A V. *Chem. Technol. Fuels Oils*, **2005**,**41**:496-498
- [14] WANG Hong-Xi(王宏喜), WANG Hong-Xia(王宏霞), XUE Li(薛丽). *Carbon Technol.(Tansu Jishu)*, **2004**,**23**:21-25
- [15] ZHANG Yan-Qing(张晏清), SUN Qing-Rong(孙庆荣). *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2008**,**23**:794-798
- [16] Muzzarelli R A A, Tanfani F, Emanuelli M. *Carbohydr. Res.*, **1982**,**107**:199-214
- [17] Blinova N V, Stejskal J, Trchová M, et al. *Eur. Polym. J.*, **2007**,**43**:2331-2341
- [18] Tüken T. *Surf. Coat. Technol.*, **2006**,**200**:4713-4719
- [19] LI Liang-Chao(李良超), HAO Bin(郝斌), XIANG Chen(向晨). *Acta Chim. Sin.(Huaxue Xuebao)*, **2010**,**68**:583-588
- [20] Jiang J, Li L C, Xu F J. *Appl. Polym. Sci.*, **2007**,**105**:944-950
- [21] Stauffer D. *Phys. Rep.*, **1979**,**54**:1-6
- [22] Gruger A, Novak A, Regis A, et al. *J. Mol. Struct.*, **1994**, **328**:153-157
- [23] Pang X Y, Ren H L, Gong F, et al. *J. Environ. Sci. Engin.*, **2008**,**2**(10):18-23
- [24] FAN Ping(樊平), HU Li-Xin(扈立新), YUE Xue-Qing(岳学庆), et al. *Chin. Powder Sci. Technol.(Zhongguo Fenti Jishu)*, **2008**,**14**(4):40-42