

磁性碳纳米球破乳剂的制备及性能研究

李哲¹, 张临¹, 刘超¹, 魏立新¹, 贾新磊^{2*}, 耿孝恒²

(1. 东北石油大学石油工程学院, 黑龙江 大庆 163318;

2. 滨州学院化工与安全学院, 山东 滨州 256603)

摘要: 为提供绿色、可重复利用的破乳剂, 降低破乳剂对环境的副作用, 采用溶剂热合成法制备磁性碳纳米球, 对其进行破乳测试及回收性能研究, 并通过 XRD、FT-IR 和 SEM 等对其形貌、结构等进行表征。结果表明, 磁性碳纳米球颗粒均匀、分散性良好, Fe_3O_4 与碳纳米球复合成功。破乳实验结果表明, 当破乳温度为 65°C 、破乳剂质量分数为 $600\ \mu\text{g/g}$ 、沉降时间为 $90\ \text{min}$ 时, 破乳效果较好, 在此条件下破乳效率可达 93.31% 。在 8 次循环回收实验中, 前 4 次的破乳效率稳定在 90% 以上, 证明破乳剂有良好的磁性和回收性能。

关键词: 磁性碳纳米球; Fe_3O_4 ; 破乳; 回收; 破乳机理

中图分类号: X741

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)12-0146-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.12.029

Preparation and performance study of magnetic carbon nanosphere demulsifying agent

LI Zhe¹, ZHANG Lin¹, LIU Chao¹, WEI Li-xin¹, JIA Xin-lei^{2*}, GENG Xiao-heng²

(1. School of Petroleum Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China;

2. Department of Chemical Engineering and Safety, Binzhou University, Binzhou 256603, China)

Abstract: In order to provide a green, reusable demulsifying agent and reduce the impact of demulsifying agent on the environment, magnetic carbon nanospheres are prepared through the solvothermal method, and their demulsifying and recovery performances are tested and evaluated. The magnetic carbon nanospheres are characterized by XRD, FT-IR and SEM. SEM results show that magnetic carbon nanospheres have uniform particles and good dispersibility. Analysis by FT-IR and XRD shows that Fe_3O_4 has been successfully combined with carbon nanospheres. Demulsification experiment shows that the best demulsification efficiency is realized with an demulsifying rate of 93.31% when the demulsifying temperature is at 65°C , the concentration of demulsifying agent is $600\ \text{ppm}$, and the time is $90\ \text{min}$. Among 8 cycles of recycling experiments, the demulsification efficiency of first 4 cycles exceeds 90% , representing a good recovery performance.

Key words: magnetic carbon nanosphere; Fe_3O_4 ; demulsification; recycle; demulsification mechanism

油田开采过程中产生大量油水乳状液, 处理不当会对人体和环境造成污染^[1-3]。乳状液的处理包括物理方法(加热、施加电场等)、化学方法(投放破乳剂等)和生物方法(微生物破乳等)^[4]。其中通过使用化学破乳剂(表面活性剂)进行化学处理是进行油水分离的主要方法^[5-6]。因此, 研究一种低成本、高效益、可重复利用的有效处理原油乳状液的材料或技术迫在眉睫^[7]。磁性纳米颗粒既具有磁性, 也表现出纳米颗粒的特性, 包括量子尺寸效应、表面效应等^[8]。其中, 四氧化三铁具有低毒和良好的相容性等优良性质, 制备简单、成本较低^[9-10], 适合合成磁性破乳剂。Xu^[11]利用膨胀珍珠岩对四氧化三铁表面改性, 该破乳剂具有优异的破乳性能和耐盐性。

碳纳米球是最近研究的热点材料, 在锂离子电池、催化等领域应用广泛^[12]。碳纳米球具有密度低、强度大、高比表面积等优点^[13-14], 但是在破乳相关领域的研究较少。

因此, 笔者将碳纳米球与 Fe_3O_4 相结合, 利用 Fe_3O_4 作为磁性基质与碳纳米球合成一种新型磁性破乳剂。对这种破乳剂的形貌和结构进行表征, 并探究影响破乳及回收性能的因素, 得到磁性破乳剂最佳破乳条件。

1 实验部分

1.1 主要药剂和仪器

药剂: 葡萄糖、正己烷, 天津市凯通化学试剂有限公司生产; 无水乙醇、油酸, 天津市天力化学试剂

收稿日期: 2021-07-30; 修回日期: 2021-10-05

基金项目: 中国博士后科学基金第 68 批面上基金(2020M681073); 山东省自然科学基金青年基金(ZR2020QE111)

作者简介: 李哲(1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向为油田助剂的研发, 15776584736@163.com; 贾新磊(1990-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为油田助剂研发及油气储运安全评价, 通讯联系人, 1004024260@qq.com。

有限公司生产;油胺、二苯醚,上海麦克林生化有限公司生产;乙酰丙酮铁,上海易恩化学技术有限公司生产。以上涉及试剂均为分析纯。实验原油来自辽河油田某区块原油。

仪器:KQ-300DE 型数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司生产;HH-2 数显恒温水浴锅,江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司生产;马弗炉,上海喆钛机械制造有限公司生产。

1.2 实验方法

1.2.1 碳纳米球的制备

首先称取 10 g 葡萄糖并倒入烧杯中,用量筒量取 100 mL 去离子水,将其倒入烧杯中。用玻璃棒搅拌至充分混合,然后倒入反应釜中。将反应釜密封后放置在马弗炉中,于 180℃ 恒温加热 12 h。反应后将会得到棕黑色的溶液,将该溶液用去离子水和无水乙醇洗涤 3 次,在 60℃ 下干燥,最终得到棕黑色碳纳米球。

1.2.2 磁性碳纳米球的制备

在溶剂热反应釜中,将乙酰丙酮铁、油酸、油胺按质量比 1:3:3 混合,加入 0.03 g 碳纳米球到烧杯中,之后加入溶剂二苯醚,超声分散 30 min。将烧杯中的物料倒入釜中并充氮气,将反应釜封存。于马弗炉中并在 230℃ 的条件下反应 5 h。反应结束,将反应釜在室温下冷却。将釜内产物倒入烧杯中。用磁铁将存在磁性的破乳剂产物分离出来,并向该产物中加入无水乙醇和正己烷体积比 1:1 的混合物,然后清洗磁性破乳剂 3~5 次。最后将产物置于真空干燥箱内并于 60℃ 下干燥 12 h,得到最终产品。

1.2.3 破乳实验

首先配置原油质量分数为 1% 的原油乳液,根据《SY/T 5281—2000 原油破乳剂使用性能检测方法(瓶试法)》,采用瓶试法对磁性碳纳米球的破乳性能进行评估。首先,将乳液加入到提前备好的 20 mL 的试管中。将试管在 65℃ 的水浴中加热 5 min。将配置好的磁性碳纳米球平均加入到试管中,其中没有加磁性碳纳米球的试管作为空白对照。接下来的 1 min 时间里摇晃试管 100 次,使磁性碳纳米球完全分散在乳液中。最后放置在 65℃ 的水浴中,静置 5、15、30、60、90 min 和 120 min,观察破乳效果。

2 结果与讨论

2.1 扫描电子显微镜(SEM)分析

C 纳米球及破乳剂的 SEM 图如图 1 所示。

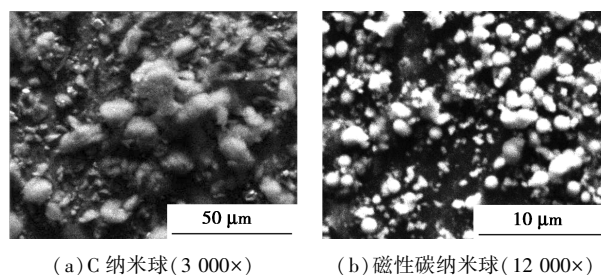


图 1 C 纳米球及破乳剂 SEM 图

由图 1(a)可知,碳纳米球的形状似球形,颗粒大小均匀,分散性较好。由图 1(b)中可以看出,磁性碳纳米球中观察到有呈球状物质附着在碳纳米球的表面,这些物质为 Fe_3O_4 , Fe_3O_4 分布比较均匀,未出现明显的团聚。

2.2 FT-IR 分析

C 纳米球、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$ 及 Fe_3O_4 红外光谱图如图 2 所示。

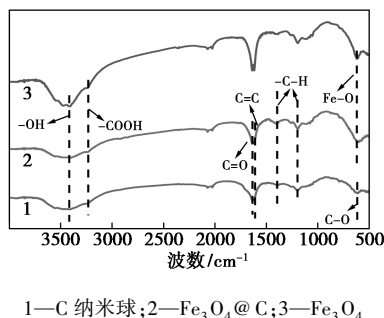


图 2 C 纳米球、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$ 及 Fe_3O_4 红外光谱图

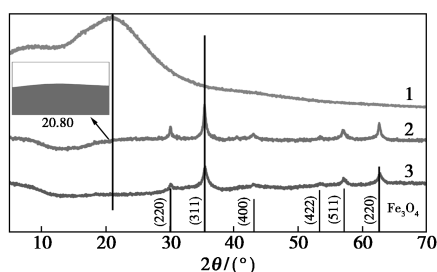
由图 2 中可以看出,碳纳米球和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$ 纳米粒子表面均有许多不同种类的官能团。在邻近 3 430 cm^{-1} 处的特征峰为—OH 官能团,在 3 247 cm^{-1} 附近的特征峰表示—COOH 基团,这 2 种基团的存在使得 Fe_3O_4 顺利依附在碳纳米球表面。1 643 cm^{-1} 处的特征峰是羰基官能团,1 214 cm^{-1} 处的特征峰是 C=C 官能团。以上基团的出现说明葡萄糖在形成碳纳米球的过程中出现了芳香化反应。

通过对比磁性碳纳米球和 Fe_3O_4 的 FT-IR 可知,在 628 cm^{-1} 处有 1 个特征峰,为 Fe—O 基团,此处的 Fe—O 基团中的铁离子为 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} ,结果表明 Fe_3O_4 已成功与碳纳米球复合。另外,与碳纳米球的 FT-IR 相比,除 Fe—O 基团之外的所有官能团的特征峰强度都有明显的减弱,原因在于碳纳米球被 Fe_3O_4 所依附,从而使其强度减弱。

2.3 XRD 分析

碳纳米球和磁性碳纳米球的 XRD 光谱图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,这 2 种物质的衍射

峰十分鲜明。碳纳米球在 2θ 为 20.87° 处出现 1 个突出的驼峰,该峰的峰宽说明碳纳米球的晶化度较低。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$ 出现了 6 处衍射峰。磁性碳纳米球的衍射峰的位置分别在 2θ 为 30.17° 、 35.47° 、 43.17° 、 53.43° 、 57.17° 和 62.63° 处。这 6 个衍射峰对应 Fe_3O_4 的 (220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 的 6 个晶面上。与 Fe_3O_4 的光谱相比, 2θ 为 30.17° 、 35.47° 和 62.63° 的衍射峰都有明显的增强。另外, $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$ 在 20.87° 处的衍射峰强度低, 归因于: 四氧化三铁的晶化度比 C 纳米球高, 导致 C 纳米球衍射峰强度低; 制备磁性破乳剂时 C 纳米球添加量较少, 从而导致衍射峰强度较低。结果表明 Fe_3O_4 已经与碳纳米球复合成功。



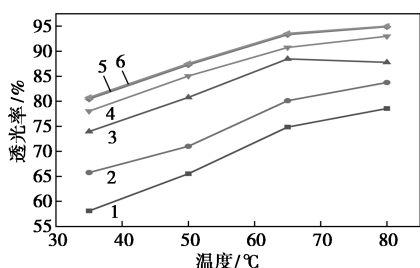
1—C 纳米球; 2— $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$; 3— Fe_3O_4

图 3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$ 、 Fe_3O_4 及 C 纳米球 XRD 谱图

2.4 破乳影响因素

2.4.1 破乳时间对破乳效率的影响

不同时间的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$ 对破乳效率的影响如图 4 所示。



1—5 min; 2—15 min; 3—30 min; 4—60 min;
5—90 min; 6—120 min

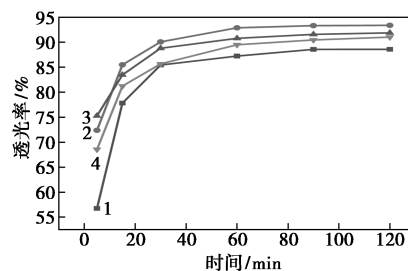
图 4 不同时间的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$ 对破乳效率的影响

加入磁性碳纳米球后, 沉降时间为 90 min 时, 原油乳液的分离效果显著, 原因在于磁性碳纳米球具有优异的界面活性。磁性碳纳米球迅速到达油水界面, 通过对界面膜进行破坏, 使小油滴聚并成大油滴, 从乳状液中分离出来。另外, 随着破乳时间的增加, 原油乳液的分离效果愈加显著。当时间为 120 min 时, 水相最为清澈。由图 4 可知, 破乳时间

从 90 min 增长到 120 min 后的破乳效率虽然仍有所增长, 但增长的幅度不大。因此, 从成本方面考虑, 破乳时间为 90 min 时, 破乳效率最高。破乳实验结果表明, 磁性碳纳米球可成为原油乳液分离的破乳剂。

2.4.2 破乳剂质量分数对破乳效率的影响

破乳温度为 65°C 、沉降时间为 90 min 时, 破乳剂质量分数对破乳效率的影响如图 5 所示。破乳剂质量分数为 $600\ \mu\text{g/g}$ 时的水相最清澈, 说明此时的破乳效果最好。由图 5 可知, 当破乳剂质量分数从 $400\ \mu\text{g/g}$ 增加到 $600\ \mu\text{g/g}$ 时, 破乳效率随之增加, 并且破乳剂质量分数为 $600\ \mu\text{g/g}$ 时, 破乳效果最好, 破乳效率为 93.31%。但是随着破乳剂质量分数的不断增加, 破乳效率显著下降。这是由于破乳剂的两亲性, 当破乳剂的质量分数过高时, 会发生乳化作用, 使油水不能完全分离。

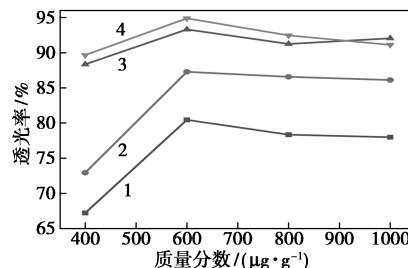


1— $400\ \mu\text{g/g}$; 2— $600\ \mu\text{g/g}$; 3— $800\ \mu\text{g/g}$; 4— $1\ 000\ \mu\text{g/g}$

图 5 不同质量分数下的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$ 对破乳效率的影响

2.4.3 破乳温度对破乳效率的影响

沉降时间为 90 min、破乳剂质量分数为 $600\ \mu\text{g/g}$ 时, 不同温度下 $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$ 对破乳效率的影响如图 6 所示。



1— 35°C ; 2— 50°C ; 3— 65°C ; 4— 80°C

图 6 不同温度下的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$ 对破乳效率的影响

由图 6 可知, 并且, 随着温度升高, 破乳率也是在不断增加的, 且在 80°C 时达到最高。值得注意的是, 从 65°C 升温到 80°C 时, 破乳率从 93.31% 提高到 94.89%, 破乳率仅增加不到 2%, 破乳变化不太明

显,故将破乳温度设置在 65℃ 比较合适。

2.5 回收性能研究

传统的破乳剂不能有效地回收。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$ 具有超强磁性,在破乳后具有很高的回收和再利用的潜力。研究发现,可通过循环再生次数来评定 $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$ 可回收性。因此对磁性碳纳米球进行了回收性能研究,实验步骤同破乳过程。第 1 次实验结束后,将用外部磁场回收的磁性碳纳米球用正己烷和无水乙醇分别清洗 3 次,之后进行真空低温干燥,为下次实验做准备。之后实验步骤不变,总共进行了 8 次循环回收实验,实验结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,前 4 次观察到破乳效率降低的不明显,破乳效率依旧在 90% 以上,说明可回收性极高,不仅增加了破乳剂的利用率,而且大大降低了成本。然而从第 5 次开始出现明显降低,说明磁性碳纳米球的破乳性能下降,磁性碳纳米球表面吸附胶质、沥青质较多,降低了破乳效果。因此, $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$ 在具有良好的破乳能力的同时,也具有较好的可回收性。

表 1 磁性碳纳米球的回收性能

回收次数	1	2	3	4	5	6	7	8
透光率/%	93.31	92.37	91.56	90.45	68.68	55.44	43.78	31.29

2.6 破乳机理

加入磁性破乳剂后,克服了界面膜对液滴的抑制作用,促进了分散相液滴的聚集。同时,由于碳纳米球所具有的共轭芳香环的结构,可以通过 $\pi-\pi$ 键与油滴中含有的沥青质、胶质作用,使得小油滴有机会聚并成大油滴,从而使油水分离。另外,碳纳米球和四氧化三铁都是纳米级的颗粒,比表面积大,吸附点位多,两者之间起到协同作用。由于四氧化三铁的疏水作用使得其更容易吸附油滴,也增大了油水分离效率。因此使油滴得以絮凝和聚结。最后,油相和水相分离,在顶层形成少量油。具体过程如图 7 表示。

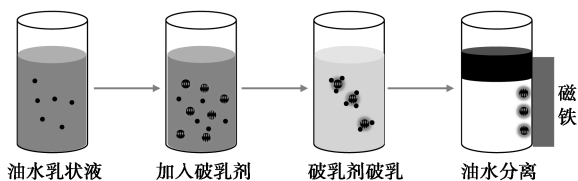


图 7 破乳机理图

3 结论

采用溶剂热合成法一步制备磁性碳纳米球破乳剂,通过 SEM 分析结果表明,制备的磁性碳纳米球

形似球状,分散性良好。磁性碳纳米球的 FT-IR 和 XRD 分析结果表明,碳纳米球已与 Fe_3O_4 成功复合到一起。破乳剂的破乳实验表明:磁性碳纳米球具备良好的破乳性能,破乳剂质量分数为 600 $\mu\text{g/g}$ 时,破乳效果最为明显,油水界面清晰,水相部分清晰。同时,当温度为 65℃、沉降时间为 90 min 时,破乳效率可达 93.31%。对破乳剂进行 8 次循环回收实验后,前 4 次破乳性能没有明显的下降,破乳效率保持在 90% 以上,说明制备磁性破乳剂能从复杂的油水体系中分离,且可重复利用性强。由于碳纳米球制备简单、环境友好,与四氧化三铁纳米粒子结合,一方面减少磁性粒子团聚,另一方面提高破乳剂效果并实现回收利用,具有一定的研究价值。

参考文献

- [1] 李静,李瑞海.一种高效原油破乳剂的合成与性能评价[J].科学技术与工程,2014,14(1):183-185,191.
- [2] 王志华,魏立新,王锦秀.不同破乳剂对老化油脱水处理的适应性评价[J].科学技术与工程,2009,9(23):6997-7001.
- [3] 郭脊,马丽娟,闫育蒙,等.丙烯酸改性腰果酚聚醚稠油破乳剂的合成与应用性能[J].精细化工,2020,37(7):1484-1492.
- [4] 陈家庆,黄松涛,沈玮玮,等.W/O 型原油乳化液高频电场破乳特性实验[J].油气储运,2017,36(6):694-701.
- [5] 全坤,张以河,宋启辉,等.稠油废水破乳剂的研究进展[J].化工环保,2013,33(1):28-32.
- [6] 张丽锋,詹宁宁,陈翠婷,等.改性超支化聚乙烯胺破乳剂的合成及其应用[J].石油学报(石油加工),2021,37(3):584-592.
- [7] Ming D, Zipei X, Yali Z, et al. Core-shell composite nanoparticles with magnetic and temperature dual stimuli-responsive properties for removing emulsified oil [J]. Advanced Powder Technology, 2017, 28(5): 1291-1297.
- [8] 黄翔峰,刘婉琪,熊永娇,等.功能化磁性纳米粒子在乳液液制备及破乳中的应用及作用机制[J].物理化学学报,2018,34(1):49-64.
- [9] 牛瑞霞,马钰,龙彪,等. Fe_3O_4 纳米颗粒的可控合成及其在破乳领域的应用研究进展[J].石油化工,2020,49(3):303-312.
- [10] 李贾东,谢志强,卢俊瑞.小粒径 Fe_3O_4 磁粉的制备及其在有机合成中的应用[J].精细化工,2019,36(7):1422-1427.
- [11] Xu H, Jia W, Ren S, et al. Novel and recyclable demulsifier of expanded perlite grafted by magnetic nanoparticles for oil separation from emulsified oil wastewaters [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 337: 10-18.
- [12] Li M, Li W, Liu S. Hydrothermal synthesis, characterization, and KOH activation of carbon spheres from glucose [J]. Carbohydr Res, 2011, 346(8): 999-1004.
- [13] 蔡莹莹,孙雷,纪月,等.单分散纳米碳球的可控制备及性能表征[J].化工新型材料,2020,48(5):120-124.
- [14] 施琴.溶剂热-模板法可控制备碳材料研究[D].北京:北京化工大学,2019. ■