

# 石墨烯复合微球的制备及吸油性能研究

吕亚博<sup>1\*</sup>, 李娟<sup>1</sup>, 刘倩虞<sup>1</sup>, 谢添思<sup>1</sup>, 王崇阳<sup>1</sup>, 余亚兰<sup>2</sup>

(1. 中国石油西南油气田分公司川中北部采气管理处, 四川 遂宁 629000;

2. 西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500)

**摘要:** 吸附法因操作简单、运行成本低、吸附剂可回收利用及处理污染物的优异性能, 已成为有效的含油污水处理技术之一。基于液滴微流控技术可控制制备油包水乳液, 以乳液为模板制备氧化石墨烯(GO)@海藻酸钙复合微球, 再将微球进行还原处理, 得到具有亲油疏水、一定机械强度以及环境友好性的还原 GO@海藻酸钙微球, 具备良好的油吸附性能。GO 投加量为 0.05 g 的复合微球还原后吸附 0# 柴油的能力约为 5.6 g/g, 吸油能力是还原前的微球的 2 倍。研究结果为开发高效油污吸附剂提供了有价值的理论参考依据。

**关键词:** 微流控技术; 乳液; 复合微球; 石墨烯; 吸油性能

**中图分类号:** TQ325.2

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2025)S2-0314-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.054

## Preparation of graphene composite microspheres and study on their adsorption properties for oil

LV Ya-bo<sup>1\*</sup>, LI Juan<sup>1</sup>, LIU Qian-yu<sup>1</sup>, XIE Tian-si<sup>1</sup>, WANG Chong-yang<sup>1</sup>, YU Ya-lan<sup>2</sup>

(1. Sichuan Central-North Gas Production Management Office, PetroChina Southwest Oilfield and

Gasfield Company, Suining 629000, China; 2. College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

**Abstract:** Due to its operation simplicity, low operation cost, reusable adsorbent, and superior performance in treating oily wastewater, the adsorption method has emerged as an effective technology for oily wastewater treatment. This study employs liquid drop microfluidic technology to precisely control the preparation of oil-in-water emulsion, which is subsequently used as template to fabricate graphene oxide@ calcium alginate composite microspheres. These microspheres are then treated to produce reduced graphene oxide@ calcium alginate microspheres, which exhibit hydrophobic and lipophilic properties, along with adequate mechanical strength and environmental compatibility. These reduced graphene oxide@ calcium alginate microspheres demonstrate excellent oil adsorption capacity, which can adsorb approximately 5.6 g/g of 0# diesel when they have a 0.05 g of graphene oxide dosage. Notably, the oil adsorption capacity of the reduced graphene oxide microspheres is double that of graphene oxide@ calcium alginate microspheres. The findings in this study offer valuable theoretical insights for the development of highly efficient oil pollution adsorbents.

**Key words:** microfluidic technology; emulsion; composite microsphere; graphene; oil-adsorbing properties

含油废水是各种工业部门产生的主要副产品, 以石油和天然气生产过程为例, 无论是提取过程还是精炼过程, 都产生大量的含油废水。废水中的油和其他有毒有机污染物(如芳烃)会导致严重的环境后果, 例如水污染、水生生物破坏和威胁公众健康。因此, 开发高效、经济、环保的含油废水处理技术已成为全球研究人员和环保从业者面临的重大挑战<sup>[1-2]</sup>。目前化学法、电化学法、物理法及微生物降解法处理含油废水较为普遍, 虽然这些方法已被广泛用于处理废水, 但在效率、选择性和环境影响方面往往存在缺点<sup>[3-4]</sup>。而吸附法<sup>[5]</sup>因操作简单、运行成本低、吸附剂的可回收性以及多种污染物的高效去除性能, 已成为最有效的处理技术之一。吸附法的核心是吸附剂, 碳质材料<sup>[6]</sup>因出色的去除率、易获得和具有成本效益的废水污染物去除而成为商

业上最常见和最受欢迎的吸附剂, 尤其是石墨烯<sup>[7]</sup>, 由于大表面积、易于规模化制备、可定制的表面化学性质、非腐蚀性特性及表面含氧官能团的可用性, 比其他传统吸附剂性能更好<sup>[8]</sup>。本文基于同轴微流控技术制备油包水乳液, 接收液中氯化钙与乳液滴反应生成氧化石墨烯(GO)@海藻酸钙复合微球。再将微球进行还原处理, 得到具有亲油疏水、一定机械强度以及环境友好性的还原 GO@海藻酸钙复合微球, 系统研究了微球制备条件、化学组成、微观形貌及油吸附性能。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂及仪器

海藻酸钠、无水氯化钙、无水乙醇, 成都科隆化学品有限公司; 聚甘油蓖麻醇酯(PGPR), 丹尼斯克

收稿日期: 2025-03-06; 修回日期: 2025-08-05

作者简介: 吕亚博(1985-), 男, 本科, 研究方向为油气田开发与环保, 通讯联系人, 1052834754@qq.com。

有限公司;GO,深圳市粤创进化科技有限公司;乳化剂 Pluronic F127, SIGMA-ALDRICH 公司。

光学显微镜(CX31),日本 OLYMPUS 公司;拉针仪(PN-31),日本 Narishige 公司;注射泵(TYD01-01),保定雷弗流体科技有限公司;红外光谱仪(WQF520),北京瑞丽分析仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM, KYKY-EM6900),北京中科科仪股份有限公司。

## 1.2 复合微球的制备

以方形和圆柱形玻璃毛细管组成同轴微通道,用环氧树脂胶密封固定于载玻片上,构建单级微流控装置<sup>[9-12]</sup>。玻璃毛细管在正辛醇中浸泡一定时间进行疏水改性。注射泵以稳定流速输送内外相流体进入微流控装置,其中,内水相流体为不同质量的GO与6 mL、质量分数为1%的海藻酸钠溶液的混合液,乳化剂F127的质量分数为1%。外油相为含12%聚蓖麻酸甘油酯(PGPR)的大豆油。由于内外相流体之间的剪切作用,在注射管锥口形成单分散的油包水(W/O)乳液。以不同质量分数的氯化钙溶液作为接收液,当海藻酸钠液滴进入氯化钙溶液后,液滴中的Na<sup>+</sup>与氯化钙中的Ca<sup>2+</sup>发生离子交换,交联形成海藻酸钙微球<sup>[13]</sup>。用无水乙醇和去离子水分别洗涤微球,去除未反应的单体与乳化剂,得到纯净微球。为得到具有良好吸附性能的复合微球,本文系统研究了GO添加量、内外相流速比、接收液浓度的影响。

## 1.3 复合微球油吸附性能研究

在容器中加入去离子水,量取0.08 mL含苏丹Ⅲ的0#柴油置于水面,称取定量干燥的海藻酸钙复合微球加入水面,使微球与柴油充分接触。观察水面浮油变化,重复滴加柴油直至微球达到饱和吸附状态。记录加入柴油的总体积,并计算微球的油吸附量,对比不同GO添加量的微球在还原前后的吸附性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合微球制备条件优化

#### 2.1.1 接收液浓度对微球形貌的影响

以2%、5%、10%和20%这4种质量分数的氯化钙(CaCl<sub>2</sub>)溶液作接收液时,微球成型均良好且为黑色不透光状态,其中,10%的CaCl<sub>2</sub>作接收液时所制备的微球的球形度最优,结构致密且形态良好,如图1所示。海藻酸根与钙离子的交联是通过静电相互作用完成,当海藻酸钠液滴进入CaCl<sub>2</sub>溶液,CaCl<sub>2</sub>

中带正电的钙离子与钠离子交换,与海藻酸根交联生成海藻酸钙。因此,后续实验选择10% CaCl<sub>2</sub>溶液作接收相。

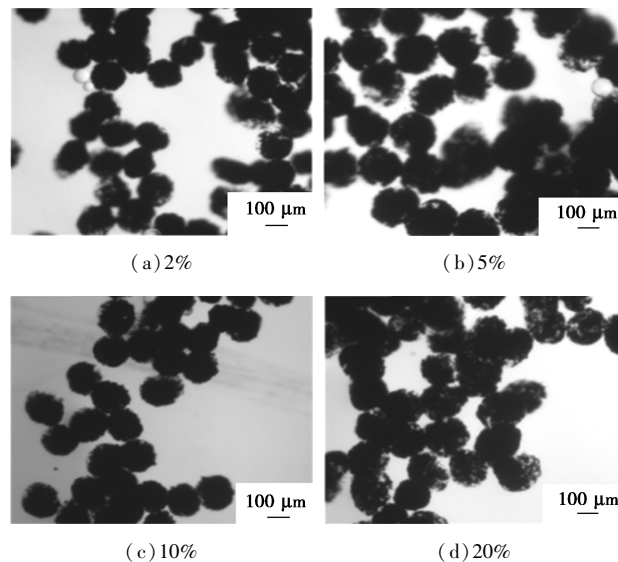
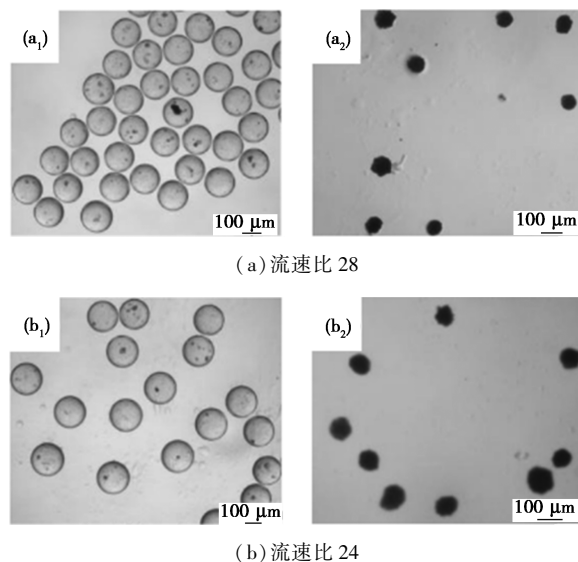


图1 不同CaCl<sub>2</sub>接收液浓度制备的GO@海藻酸钙微球光学显微图

#### 2.1.2 内外相流速的影响

固定内相流速为0.005 mL/min,调节外相流速,在流速比分别为28、24、20、16和12的条件下,制备乳液及干燥后的复合微球,如图2所示。对应的乳液滴平均粒径分别为223.1、241.4、265.3、278.3 μm和298.1 μm,而干燥后微球的平均粒径为92.1、97.3、102.1、107.9 μm和112.5 μm。随着流速比的降低,乳液滴粒径逐渐增大,乳液粒径分布均匀,表现良好的球形度和单分散性,干燥后的微球因为凝胶网络失去了水分,相比乳液粒径大幅减小。在保持内外相浓度、黏度及装置条件一致的情况下,



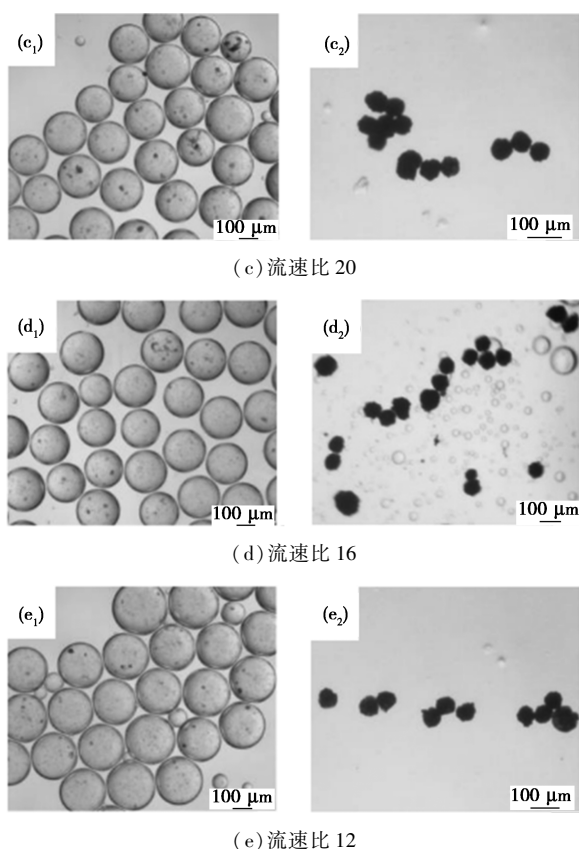
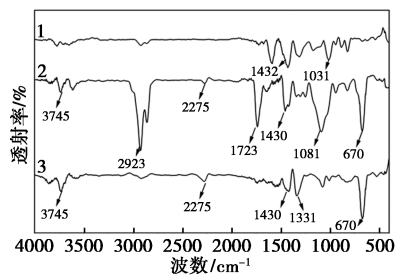


图 2 固定内相流速 0.005 mL/min, 不同外相流速下制备的乳液及 GO@海藻酸钙复合微球光学显微图

外相流速增加导致剪切力的增大和剪切频率的升高,增强的剪切作用促使乳液滴平均粒径减小。因此,通过调整内外相流速比(外相流速/内相流速),能有效地调控乳液滴粒径大小,体现了微流控技术在可控制备不同尺寸微颗粒方面的显著优势。

### 2.2 复合微球的红外分析

如图 3 所示,GO 在 1 723  $\text{cm}^{-1}$  处存在强烈的 C=O 伸缩振动特征峰,但还原氧化石墨烯(rGO)@海藻酸钙复合微球在 1 723  $\text{cm}^{-1}$  处并未出现 C=O



1—海藻酸钠;2—GO@海藻酸钙复合微球;  
3—rGO@海藻酸钙复合微球

图 3 GO 添加量为 0.05 g 的复合微球与海藻酸钠红外光谱图

特征峰。同样,1 081  $\text{cm}^{-1}$  处的强 C—O 伸缩振动峰在 rGO@海藻酸钙复合微球相应减弱。说明复合微球中 GO 表面的大量含氧官能团已被有效去除,从而证实了氧化石墨烯的成功还原。海藻酸钠在 1 430  $\text{cm}^{-1}$  的 C—H 弯曲振动峰为甲基基团,此特征峰在 GO@海藻酸钙复合微球及 rGO@海藻酸钙复合微球中均存在,说明 GO 被成功包载于海藻酸钙复合微球,且 rGO@海藻酸钙复合微球也成功制备。

### 2.3 复合微球的微观形貌

如图 4 所示,相较 GO@海藻酸钙复合微球,rGO@海藻酸钙复合微球表面展现更复杂的褶皱结构,这些褶皱更加丰富明显,且存在多孔结构[图 4(c)、(d)]。而 GO@海藻酸钙复合微球表面则显得相对光滑,褶皱较少[图 4(a)、(b)]。rGO@海藻酸钙复合微球表面丰富的褶皱结构为油污的吸附提供了更多的有效接触面积和吸附位点,从而显著增强油吸附能力,为微球在油污处理领域的应用提供了强有力支撑。还原后的复合微球表面具有更多的褶皱结构的原因是,还原过程石墨烯的片层堆积无序度提高,还原程度增大,且 GO 片层的高柔性产生层内形变,造成了平面的起伏。

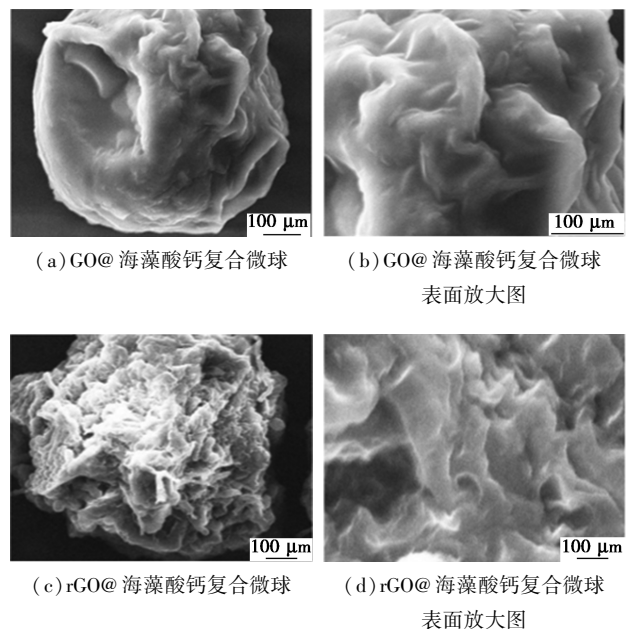


图 4 复合微球的 SEM 图

### 2.4 氧化石墨烯添加量对复合微球形貌的影响

由图 5 可知,当氧化石墨烯添加量从 0.02 g 增至 0.05 g 时,干燥后的微球球形度良好且更加致密,不透光性增强。由于海藻酸钙是一种多糖类化合物,分子链上含多个羧基和羟基等官能团,这些官能团与石墨烯表面的官能团发生相互作用,形成化

学键或氢键<sup>[14]</sup>, 石墨烯添加量越大, 形成的微球结构越致密。因此, 适当增加石墨烯含量能够增加微球的强度, 且石墨烯能够提供更多的油吸附位点<sup>[15]</sup>。部分微球间出现轻微的黏附现象, 可能是干燥过程中, 气液界面表面张力增大, 凝胶内的孔道坍塌与破裂, 同时, 在水分蒸发过程中, 表面张力使微球凝胶网络相互吸引并黏附<sup>[16]</sup>。

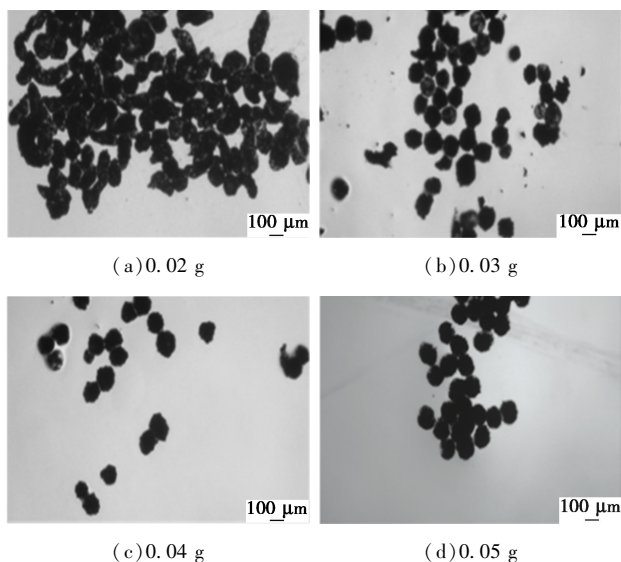
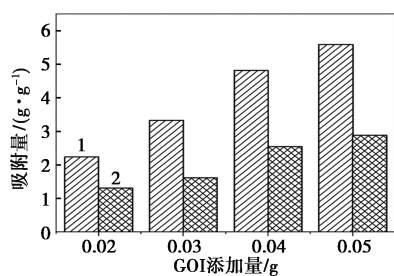


图5 不同氧化石墨烯添加量的 GO@海藻酸钙微球光学显微图

### 2.5 复合微球的油吸附性能

如图6所示, rGO@海藻酸钙复合微球对0#柴油的吸附效果明显优于还原前的微球, 且微球吸油能力随着石墨烯添加量的增加而增强。含有0.02 g 石墨烯复合微球的油吸附量约为2.3 g/g, 而含0.05 g 石墨烯的微球油吸附量增至5.6 g/g, 并且它们的吸附量明显高于还原前的1.3 g/g和2.9 g/g。微球优异的吸附性能主要归因于rGO出色的油污吸附能力及复合微球丰富的多孔结构, 这些孔隙为油污提供了良好的吸附位点。研究结果表明干燥的



1—rGO@海藻酸钙复合微球; 2—GO@海藻酸钙复合微球

图6 石墨烯海藻酸钙复合微球还原前后油吸附性能对比

rGO@海藻酸钙复合微球对油污具有良好的吸附性, 为油污处理提供了一种有效的材料选择。

### 2.6 氧化石墨烯还原前后的接触角分析

当水滴靠近GO时, 被瞬间吸收, 表现出强烈的亲水性, 分析GO的分子结构可知含有大量的亲水性官能团, 如—O—、—OH和—COOH, 具有极强的亲水疏油性。而rGO的接触角为112°, 表现出明显的疏水亲油性, 这可能得益于还原过程中, GO上大量的亲水性含氧官能团被还原, 由亲水疏油转变为了亲油疏水, 从而增强复合微球对油相的亲合力(图7)。

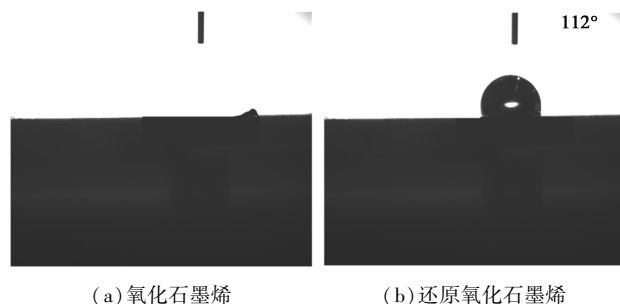


图7 氧化石墨烯还原前后的接触角

## 3 结论

本论文基于液滴微流控技术可控制备W/O乳液, 以乳液为模板成功制备了氧化石墨烯(GO)@海藻酸钙复合微球, 再将微球进行了还原处理。还原后的rGO微球接触角为112°, 良好的疏水性使微球具备良好的油吸附性能, GO含量为0.05 g的微球还原后的油吸附量约为5.6 g/g, 明显高于还原前的吸附量。研究结果为进一步开发高效油污吸附材料提供了有价值的参考。

### 参考文献

- [1] 夏诗杨, 马文鑫, 杜胜男, 等. 油田采油废水处理技术的研究进展[J]. 现代化工, 2022, 42(1): 61-65, 70.
- [2] 王长青, 张西华, 宁朋歌, 等. 含油废水处理工艺研究进展及展望[J]. 化工进展, 2021, 40(1): 451-462.
- [3] 胡天佑, 唐瑾, 陈志莉. 石油工业含油废水处理进展[J]. 水处理技术, 2021, 47(6): 12-17.
- [4] 周春于, 汪燕秋, 王俊. 油田采油废水处理技术的研究进展[J]. 现代化工, 2020, 40(2): 67-71, 75.
- [5] 杜国勇, 杨月, 王永红. 含油废水吸附处理技术研究综述[J]. 应用化工, 2021, 50(9): 2490-2495.
- [6] 胡敏, 白雪, 张祉瑶, 等. 碳质功能材料在废水处理中的应用[J]. 功能材料, 2023, 54(11): 11070-11079.
- [7] 王自娜, 付义乐, 田乐, 等. 改性氧化石墨烯复合气凝胶的制备及其对抗生素的吸附[J]. 材料工程, 2024, 52(12): 159-170.

(下转第323页)

80℃、 $1.6 \times 10^5$  mg/L NaCl、 $9 \times 10^3$  mg/L CaCl<sub>2</sub> 的高温高矿化度条件下均能达到超低界面张力水平。同时,AEO-C 与原油基本不发生乳化行为,AEO-C 浓度为 0.005 mol/L 以上可实现即刻破乳。

### 参考文献

- [1] 康万利,赵晗,邵硕,等.表面活性剂复配提高超低渗油藏渗吸采收率[J].油田化学,2019,36(4):667-671.
- [2] 雷群,翁定为,罗健辉,等.中国石油油气开采工程技术进展与发展方向[J].石油勘探与开发,2019,46(1):139-145.
- [3] 吴雄军,林永学,金军斌,等.川西低渗气藏井壁修补强化钻井液技术[J].断块油气田,2021,28(2):269-273.
- [4] 白佳佳,司双虎,陶磊,等.DES+CTAB 复配驱油剂体系提高低渗致密砂岩油藏采收率机理[J].岩性油气藏,2024,36(1):169-177.
- [5] 蔡萌.大庆油田采油工程主体技术现状及展望[J].石油钻采工艺,2022,44(5):546-555.
- [6] 李国欣,雷征东,董伟宏,等.中国石油非常规油气开发进展、挑战与展望[J].中国石油勘探,2022,27(1):1-11.
- [7] 赵方园,伊卓,吕红梅,等.表面活性聚合物性能评价及驱油机理[J].石油化工,2021,50(12):1310-1316.
- [8] 王晓燕,蔡明俊,王贵江,等.油田化学驱用部分水解聚丙烯酰胺环境基准值研究[J].石油学报(石油加工),2022,38(2):425-435.
- [9] 冉立君,陈琪,陈钊,等.高分子醇醚羧酸盐表面活性剂活性物含量的测定[J].日用化学工业,2022,52(4):345-354.
- [10] 张玉,王凤,魏丽敏,等.国内外化学驱技术标准对比[J].油田化学,2021,38(4):727-731.
- [11] 陈俊耀,田雨,郑皓轩,等.阳离子型疏水缔合聚合物的合成与性能评价[J].石油化工,2024,53(12):1766-1771.
- [12] 曹功泽,胜利油田水驱与聚合物驱油藏微生物群落特征差异[J].大庆石油地质与开发,2023,42(3):115-121.
- [13] 张海波.油田开发后期采油工程技术优化及经济效益评价研究[J].中国化工贸易,2024(29):64-66.
- [14] 张娜,元福卿,魏翠华,等.普通稠油油藏聚合物驱提高采收率研究与实践——以孤岛油田 B21 单元为例[J].油气地质与采收率,2021,28(6):101-106.
- [15] 郭先哲,杨超,陈武,等.非常规气田含油采出水反相破乳剂及絮凝剂研究进展[J].化工环保,2023,43(3):304-313.
- [16] 渠慧敏,孙玉海,张广中,等.难破乳采出液的乳化影响因素及量化分析[J].油田化学,2024,41(3):516-521.
- [17] 安丽媛,郭立伟,石响,等.复合表面活性剂驱油体系的合成及应用[J].当代化工,2022,51(11):2614-2617.
- [18] 刘平,安文庆,寇燕如,等.耐温抗高钙镁油藏驱油表面活性剂复配体系的研究[J].石油化工,2023,52(12):1710-1715.
- [19] 胡俊,金诚,施雷庭,等.用于中低渗油藏的表面活性聚合物驱油剂[J].精细化工,2023,40(9):2064-2072.
- [20] 刘建益,钱飞,方银军,等.壬基环己醇聚氧乙烯醚硫酸钠的合成及性能[J].精细化工,2024,41(1):121-126.
- [21] 王玲玲,刘巍洋,马秀君,等.脂肪醇嵌段聚醚硫酸盐的合成与性能[J].应用化工,2024,53(1):113-117.
- [22] 王业飞,张楚晗,崔佳,等.表面活性剂对油湿性致密砂岩渗吸作用与界面协同效应[J].中国石油大学学报(自然科学版),2024,48(5):129-137.
- [23] Fu L, Ren Z, Chen W, et al. Polyetheramine enhanced biosurfactant/biopolymer flooding for enhanced oil recovery [J]. Journal of Molecular Liquids, 2024, 411: 125757.
- [24] 侯向前,卢拥军,方波,等.渗吸驱油用改性纳米 SiO<sub>2</sub> 研究现状及展望[J].现代化工,2023,43(10):84-88.
- [25] Arab D, Bryant S L, Torsæter O, et al. Water flooding of sandstone oil reservoirs; Underlying mechanisms in imbibition vs. drainage displacement [J]. Journal of Petroleum Science & Engineering, 2022, 213: 110379.
- [26] 王秀民,崔健鹏,王志坤,等.耐温耐盐 CO<sub>2</sub> 响应型叔胺泡沫的性能及响应机理[J].石油与天然气化工,2024,53(4):73-78.
- [27] 田浩睿,田雨,郑皓轩,等.含有 PO 基团的阴非离子表面活性剂的制备及其抗盐性能研究[J].应用化工,2023,52(11):2998-3002. ■

(上接第 317 页)

- [8] 冯子卿,张萌,吴文帅,等.MGO 修饰的 SBC 复合材料的制备及其对水中 TC 的吸附研究[J].环境科学与技术,2024,47(12):88-100.
- [9] 余亚兰,尹峰,唐仕波.基于微流控法单分散多孔微球的制备及其油吸附性能研究[J].现代化工,2018,38(6):136-139.
- [10] Low W, Nouri A, Chua S F, et al. Immobilization of graphene oxide into microbead for fluidized-bed adsorption of methylene blue [J]. Desalination and Water Treatment, 2024, 317: 100135.
- [11] Yu Y L, Zhao M X, Cao X R, et al. Monodisperse microporous microspheres prepared by microfluidic methods and their oil adsorption performance [J]. Colloids & Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 579: 123617.
- [12] Yu Y L, Zhou Z H, Yu W T, et al. Preparation of magnetic porous microspheres and their ability to remove oils [J]. Macromolecular Materials & Engineering, 2020, 305(1): 1900452.
- [13] 孙青,罗威,张俭,等.海藻酸钙/埃洛石载药微球的制备与缓释盐酸二甲双胍性能[J].化工进展,2018,37(8):3138-3145.
- [14] 王学宝,李晋庆,罗运军.干燥方式对高氯酸铵/石墨烯复合材料的结构和热分解行为的影响[J].物理化学学报,2013,29(10):2079-2086.
- [15] 岳娟娟,孙红娟,彭同江,等.三维石墨烯材料的制备及在水处理中的应用研究进展[J].材料导报,2018,32(15):2601-2608,2617.
- [16] 陈师响,宋畅,陈艺玲,等.基于复合凝聚法制备红曲色素微胶囊及其稳定性表征[J].食品科学,2024,45(23):221-231. ■