

研究论文

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20160786

石墨烯气凝胶的制备及其对水中油分的吸附特性

黄剑坤, 刘会娥, 黄扬帆, 马雁冰, 丁传芹

(中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室, 山东 青岛 266580)

摘要: 以改性 Hummers 法制备出的氧化石墨(GO)为原料, 乙二胺(EDA)为交联剂, 通过液相化学交联法制备出以石墨烯为主体的多孔网状气凝胶(EGA)。利用电子扫描电镜(SEM)、电子透射电镜(TEM)及选区电子衍射(SAED)对其进行表征。以水中柴油为研究对象, 考察所制 EGA 样品对水中柴油的吸附脱除效果。结果表明, 石墨烯气凝胶对柴油的吸附量在前 5 min 上升迅速, 在 30 min 左右达到吸附平衡。吸附过程遵循准二级动力学模型, 且吸附速率随温度的升高而增加, 体系的表现活化能 $E_a=23.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。颗粒内扩散模型拟合结果表明, EGA 对水中柴油的吸附分为表面孔道吸附、气凝胶内部孔道扩散以及石墨烯片层间小孔道扩散。石墨烯气凝胶对柴油的吸附等温线与 Freundlich 模型较为吻合。

关键词: 石墨烯气凝胶; 化学交联; 多孔; 吸附动力学

中图分类号: TQ 013.2

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2016) 12—5048—09

Facile synthesis of graphene aerogels as high-performance adsorbents for diesel removal

HUANG Jiankun, LIU Hui'e, HUANG Yangfan, MA Yanbing, DING Chuanqin

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Qingdao 266580, Shandong, China)

Abstract: Three dimensional (3D) graphene aerogels (EGA) with interconnected networks were fabricated from graphite oxide (GO) and ethylenediamine (EDA) via chemical crosslinking method. The properties of EGA were characterized by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM) and selected area electron diffraction (SAED). Adsorption performance of the aerogel in removing diesel oil in water was investigated. The results showed that the EGA adsorption capacities rose quickly in the first 5 min, and reached adsorption equilibrium in 30 min. The kinetic analysis indicated that the EGA adsorption behavior can be accurately fitted with a pseudo second-order model, and the adsorption rate increased with the increase of temperature. The activation energy (E_a), determined by Arrhenius law, was $23.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, suggesting physical adsorption dominated the adsorption of diesel oil onto aerogels. The intraparticle diffusion model (IPD) fitting results revealed that the adsorption sites for aerogels consisted of external surface, large inner pore spaces and small-size pore spaces between the graphene sheets. The adsorption isotherms were well fitted with Freundlich model.

Key words: graphene aerogel; chemical crosslinking; porous; adsorption kinetics

2016-06-06 收到初稿, 2016-09-06 收到修改稿。

联系人: 刘会娥。第一作者: 黄剑坤 (1992—), 男, 硕士研究生。

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金 (14CX05031A); 黄岛区科技项目 (2014-1-49)。

Received date: 2016-06-06.

Corresponding author: Prof. LIU Hui'e, liuhuie@upc.edu.cn

Foundation item: supported by the Fundamental Research Funds for the Central University (14CX05031A) and Huangdao District Science and Technology Project (2014-1-49).

引言

随着我国经济的迅猛发展, 人们对石油资源的依存度越来越高, 大规模石油资源的使用难免在开发、运输、炼油等过程中对自然界造成不可逆污染^[1]。石油污染也被称为地球的“毒瘤”, 其造成的后果对人类的危害日益加剧, 主要表现为污染源广及污染面积广。一般而言, 含油废水中油的存在形式可分为浮油、乳化油及溶解油, 其中浮油因具有较大的液滴直径, 导致其易于从污水中分离出来, 相反的是, 乳化油在水中具有较高的稳定性, 给后期分离带来巨大困难^[2-4]。目前, 含油废水常见的处理方法主要有物理法、生物法、化学法以及物理化学法等。然而, 前述治理方法存在许多局限性^[5]。值得关注的是, 物理吸附法因操作简便, 设备占地小以及投资费用低等特点而受到研究者的青睐^[6-7]。现行污水处理工艺中常用的吸附剂主要有活性炭、沸石分子筛、锯木屑和毛毡垫片等, 在工程应用中存在油水分离效率低, 以及再生性能差的问题^[2]。

石墨烯是一种新型纳米材料, 自 2004 年发现以来引起了科研工作者的普遍关注^[8], 其因具有较高的比表面积, 可有效吸附脱除水中有机物, 但是由于粉体状的石墨烯在水溶液中易于团聚, 在一定程度上降低了使用性能^[9-10]。近年来, 将纳米材料宏观化是纳米技术发展的热点趋势^[11-14], 也是解决粉体纳米吸附材料在水中有效分离、提高实用化的方法之一, 其中以石墨烯气凝胶为主要代表, 具有三维多孔的网络结构, 不仅能有效解决石墨烯片层在吸附过程中的团聚行为, 改善吸附效果, 并且类泡沫宏观结构赋予其在含油废水处理过程中的易回收性。当前研究更多的着眼于石墨烯气凝胶对于油品的吸附量^[13,15-16], 而关于吸附行为特性的研究却鲜有报道。

本文拟利用液相化学交联法制备石墨烯气凝胶, 改善石墨烯在水溶液中的团聚行为, 提高吸附能力, 将所得材料应用于含油废水的吸附处理过程, 以水中柴油为吸附对象, 探求吸附过程的动力学, 为吸附工艺优化和设备设计提供理论依据。

1 实验部分

1.1 药品和试剂

鳞片石墨 (graphite), 颗粒粒度 $\leq 30\ \mu\text{m}$; 浓硫

酸(98% H_2SO_4 , 质量分数)、浓盐酸(36% HCl , 质量分数)、过氧化氢(30% H_2O_2 , 质量分数)、氨水(28% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 质量分数), 国药化学集团化学试剂有限公司; 乙二胺(EDA)、高锰酸钾(KMnO_4)、硝酸钠(NaNO_3)、四氯化碳(CCl_4)、无水乙醇(EtOH), 分析纯 AR, 国药集团化学试剂有限公司; 0#柴油, 中国石化集团加油站(青岛); Milli-Q 超纯水(自制)。模拟含油废水(自制^[17])。

1.2 分析仪器和设备

JSM-7401F 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM), 日本电子株式会社; JEM-2010 透射电子显微镜(HR-TEM), 日本电子株式会社; 红外测油仪, 上海昂林科学仪器; KQ-400KDE 型高功率数控超声波清洗器, 常州诺基仪器; 电热恒温振荡水槽, 上海精宏实验设备; 粉末压片机, 天津市拓普仪器; 真空干燥箱, DZF-6020 型, 青岛 latern 仪器有限公司; 马尔文激光粒度仪, Mastersizer 2000, 英国; 冷冻干燥机, FD-1A 型, 北京博医康实验仪器有限公司。精密增力电动搅拌器, JJ-1 型, 常州国华电器有限公司。万能试验机, Z020 型, 德国 ZWICK-ROELL 公司。

1.3 氧化石墨的制备

采用优化后的 Hummers 法制备氧化石墨^[18-19], 步骤如下: 将 5.5 g 石墨粉、2.15 g 硝酸钠及一定量的浓硫酸混合后置于冰水混合物中冷却, 高速搅拌条件($2000\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)下加入 14.2 g 高锰酸钾。而后将混合溶液移至室温条件, 并加入提前预热到 $35\ ^\circ\text{C}$ 的去离子水, 反应 2 h 后将混合溶液置于 $98\ ^\circ\text{C}$ 油浴条件下, 再次加入提前预热到 $50\ ^\circ\text{C}$ 的去离子水和适量的 H_2O_2 溶液, 搅拌 10 min 后静置备用。取溶液中沉淀物先使用一定浓度的稀盐酸反复洗涤去除硫酸根离子, 而后使用去离子水反复洗涤至溶液呈中性, 将所得样品置于冷冻干燥机内进行 48 h 冷冻干燥, 得到氧化石墨(GO)备用。

1.4 石墨烯气凝胶的制备

采用溶液化学交联法制备石墨烯水凝胶(GH), 具体步骤如下, 取一定量 GO 分散于去离子水中, 采用超声液相剥离法制得氧化石墨烯水溶液($3\ \text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$), 而后加入交联剂 EDA $20\ \mu\text{l}$, 置于恒温干燥箱中于 $90\ ^\circ\text{C}$ 下加热 5 h 得到 GH, 将 GH 置于 $90\ ^\circ\text{C}$ 氨水溶液中(14%, 体积分数), 密封保存 1 h, 取出后进行冷冻干燥($-50\ ^\circ\text{C}$, 48 h), 得到石墨烯气凝胶, 并标记为 EGA。制备步骤如图 1 所示。

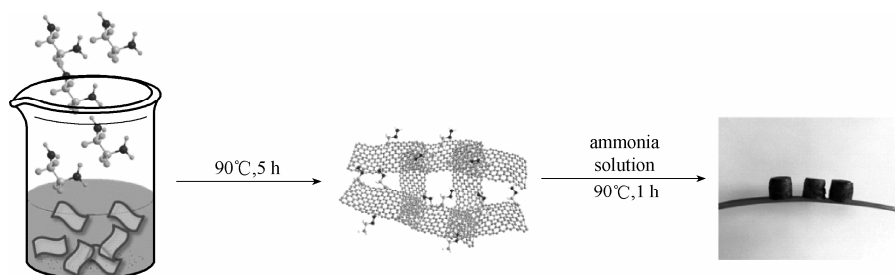


图 1 石墨烯气凝胶 (EGA) 制备流程

Fig.1 Schematic illustration of porous graphene aerogel obtained by EDA-mediated

1.5 机械强度测试

使用万能试验机测试石墨烯气凝胶机械强度, 将所得圆柱体样品置于实验台, 重锤以 $1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 的压速下落, 在 50%形变量下测试石墨烯气凝胶的弹塑性, 获得应力-应变曲线。

1.6 模拟含油废水粒度测量

首先配制模拟含油废水, 称量 0.4g 柴油于 500 ml 水中超声分散 30 min, 然后采用激光粒度仪对所制备模拟含油废水中形成的水包油型化合物(O/W)粒径进行了测定。实验步骤如下: 预先配制模拟含油废水, 采用无水乙醇作为分散相, 取出一定量模拟含油废水加入乙醇中, 置于样品池, 放入粒度仪中进行测量。仪器测量参数中固定折射率为 1.54, 样品测量时间为 10 s, 与此同时, 为保证测量结果准确性, 将扫描次数设定为 3 次。

1.7 EGA 吸附特性研究

在一组具塞试管中分别加入 60 ml 所配制模拟含油废水, 并加入一定量的 EGA, 置于振荡槽恒温振荡一定时间, 取样利用红外测油仪分析水中油含量。实验过程中, 为减少实验误差, 均设置两组平行实验, 并将结果取平均值。吸附水中柴油的动力学实验详细步骤可参见本课题组前期研究工作^[17]。EGA 吸附平衡特性研究在 298 K 下进行, 在一组 100 ml 的具塞试管中, 加入 60 ml 浓度为 $800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的模拟含油废水。分别加入质量为 2.5、5、7.5、10、12.5、15 mg 的 EGA 在振荡槽中恒温震荡吸附, 并用红外测油仪测定油相浓度, 所得吸附量 q_t 利用式 (1) 进行计算。

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

式中, C_0 、 C_t 分别是水中油相的初始浓度和 t 时刻的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; m 是吸附剂用量, g; V 是所用含油废水体积, L。平衡吸附去除率 A 通过式 (2) 计算, C_e 是吸附达到平衡时的水中的油相浓

度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

$$A = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

2 实验结果与讨论

2.1 石墨烯气凝胶纳米材料的分析表征

石墨烯气凝胶的 SEM、TEM 及 SAED 表征结果如图 2 所示。图 2(a)、(b) 为 EGA 的 SEM 图, 可以看出, EGA 具有丰富的孔隙结构, 石墨烯片层相互交联形成 $50 \sim 100 \mu\text{m}$ 的孔径尺寸, 大尺寸石墨烯孔道在边缘位置相互交联形成三维网络结构的气凝胶, 独特的大尺寸孔道易于吸附水中油品。图 2(c) 为 EGA 样品的 TEM 照片, 可以看出, 石墨烯片层具有折叠卷曲的形貌, 由 SAED 结果[图 2(d)]发现其存在(002)特征衍射峰, 表明该结构具有显著石墨化特征, 石墨化特征的纤维结构能赋予所制产物优异的弹性^[20-21]。

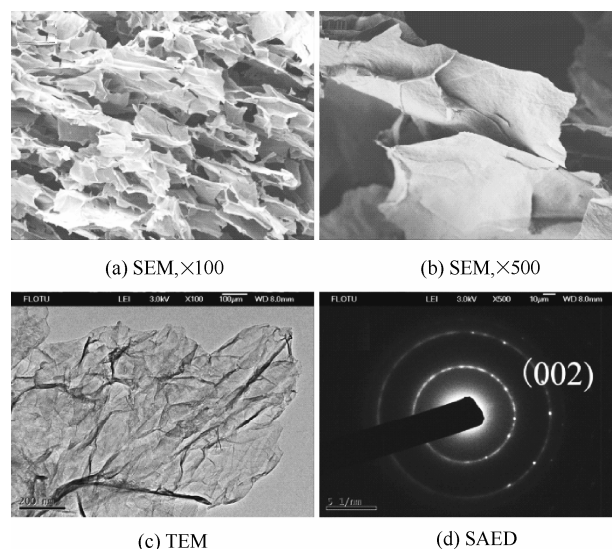


图 2 EGA 材料表征结果

Fig.2 Morphology and structural characterization of as-obtained EGA material

图 3 给出了 EGA 的 500 次循环压缩测试曲线, 在 50%应变下进行循环测试得到的应力-变力曲线。片层纤维状结构具有良好的弹性, 经过一定程度的形变后能快速回复至原始形貌。但随着压缩次数的增加, 材料的回弹性能有所下降, 可能由于气凝胶的孔道结构在压缩过程中存在破坏现象^[12]。

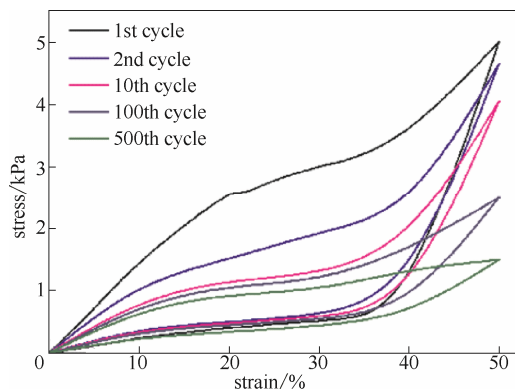
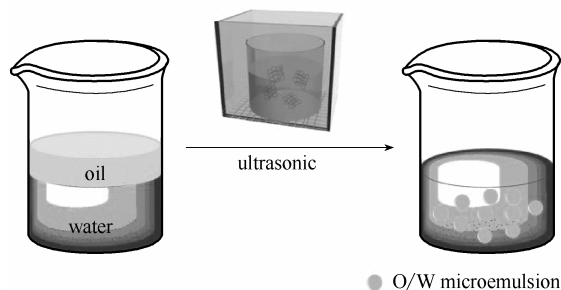


图 3 EGA 进行 500 次压缩测试所得应力-变力曲线
Fig.3 Strain-stress curves of EGA with compression lasting for 500 times

2.2 模拟含油废水液滴粒度分析

模拟污水的配制原理及粒度分析如图 4 所示。图 4(a)为模拟废水配制过程, 在高功率超声作用下, 形成水包油型混合物(O/W)。图 4(b)为含油废水液滴粒度分析结果, 可以看出, 乳化油粒度多集中在 $1.06 \mu\text{m}$, 属于极微细油滴^[4]。水包油型乳化油能稳定存在于含油废水体系中, 单纯静置数天后难以分离^[4]。由 2.1 节表征结果可以得出, 石墨烯气凝胶的大尺寸孔道有利于圈闭油品, 其特有的疏水特性^[14], 可以实现该材料对乳化油的快速吸附脱除, 从而将含油废水污染风险降至最低。



(a) emulsified oil synthesis strategy

2.3 EGA 吸附乳化油动力学特性研究

图 5 给出了不同温度下 EGA 对含有柴油模拟废水吸附时, 吸附量随时间的变化。从图 5 可以看出, 在 298、308、318 和 328 K 下, EGA 对水中柴油平衡吸附量分别为 743.701、744.733、755.408、799.685 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 对应平衡吸附去除率为 98.7%、98.6%、98.9%、98.5%。结果表明, EGA 对乳化油滴具有较高的吸附去除率, 吸附量随吸附体系的温度升高而增加。在开始吸附的前 5 min 内, 此阶段 EGA 吸附速率极大, 吸附量急剧上升, 在吸附开始后的 5~15 min 时, 吸附量上升速率有所减缓。15~20 min 之后, 吸附量变化幅度微小, 趋于吸附平衡。在 30 min 后, 吸附过程达到平衡, 造成该现象的原因为, 随着吸附过程的进行, EGA 对乳化油的吸附位点由气凝胶外表面迁移至孔道内, 进而造成吸附速率降低。与本课题组前期研究结果^[17]对比, 石墨烯气凝胶对乳化油滴的去除效率显著优于原生多壁碳纳米管。

用准一级动力学^[22]和准二级动力学模型^[23]拟合 EGA 吸附水中柴油的过程, 两模型的线性表达式参见式 (3) 和式 (4)。

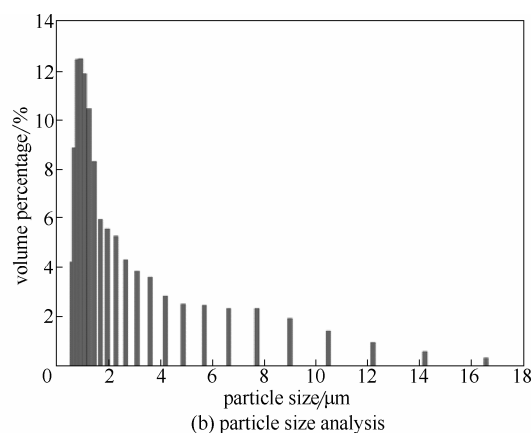
准一级动力学方程

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

准二级动力学方程

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

式中, k_1 为准一级动力学方程的吸附速率常数, $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$; q_e 为平衡的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_t 为 EGA 在 t 时刻的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_2 为准二级吸附速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。将拟合结果汇总于表 1, 可



(b) particle size analysis

图 4 模拟废水配制与粒径分析

Fig.4 Wastewater preparation and particle size analysis

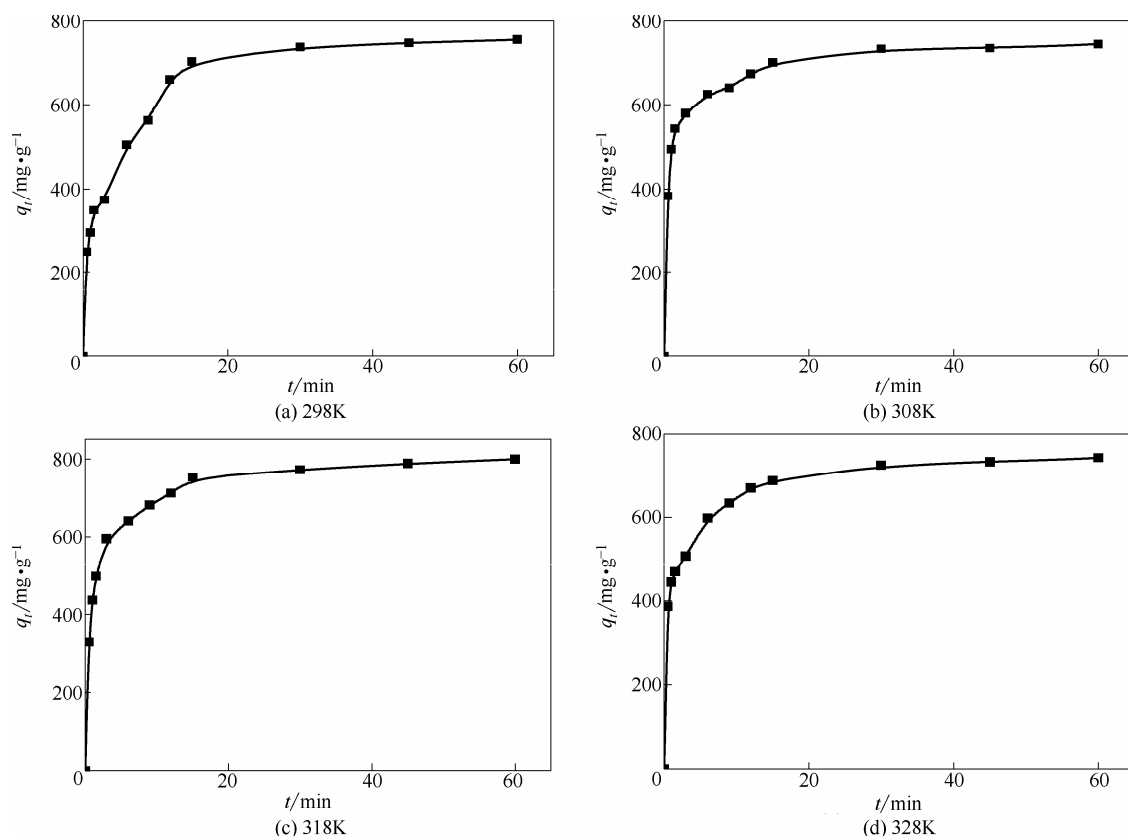


图 5 不同温度 EGA 对水中柴油吸附量随时间的变化

Fig.5 Adsorption capacity of EGA in different temperatures

表 1 不同温度下 EGA 吸附柴油 A 的准一级和准二级动力学参数

Table 1 Pseudo-first order and pseudo-second order kinetics parameters for diesel adsorption of EGA

T/K	$k_1/L \cdot \min^{-1}$	$q_{e,cal1}/mg \cdot g^{-1}$	R_1^2	SD/%	$k_2/g \cdot mg^{-1} \cdot \min^{-1}$	$q_{e,cal2}/mg \cdot g^{-1}$	R_2^2	SD/%	$q_{e,exp}/mg \cdot g^{-1}$
298	0.0786	290.47	0.9201	94.69	0.0005	768.33	0.9997	6.28	745.69
308	0.0800	220.79	0.9178	98.99	0.0010	769.23	0.9987	6.80	749.74
318	0.0814	267.15	0.9563	94.67	0.0011	766.23	0.9996	6.01	753.70
328	0.0969	444.66	0.9577	74.66	0.0013	769.23	0.9982	5.21	759.41

可以看出, 实验数据与准二级动力学方程吻合较好, 判定系数 $R^2 > 0.9982$, 标准差 $SD < 6\%$ 。与此同时, 采用式(4)准二级动力学方程计算出的平衡吸附量 $q_{e,cal}$ 与实测值 $q_{e,exp}$ 偏差较小, 因此, EGA 吸附水中柴油的过程宜采用准二级动力学方程来描述。

与此同时, 分别在 298、308、318 以及 328 K 下进行吸附实验, 获取不同温度下的准二级吸附速率常数, 继而将 $\ln k_2$ 和 T^{-1} 拟合作图, 如图 6 所示, 根据 Arrhenius 关系求取 EGA 对水中柴油吸附过程的活化能^[23]。由图 6 拟合出结果, 可求出 EGA 吸附水中柴油的表现活化能 E_a 为 $23.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表明该过程为物理吸附^[24]。

根据前述实验结果, 为探究 EGA 吸附水中柴油过程中的吸附机理及速率控制步骤, 应用颗粒内

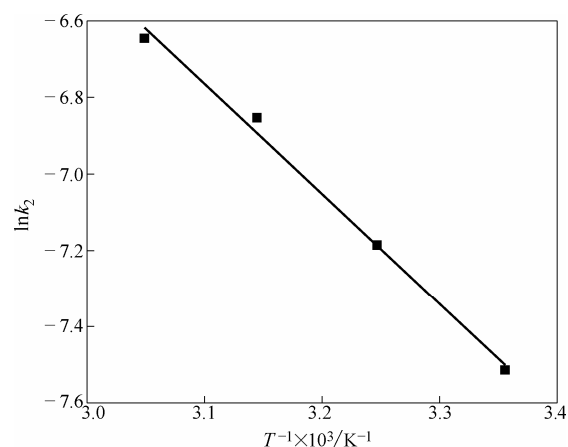


图 6 Arrhenius 关系

Fig.6 Arrhenius relation

扩散动力学模型(IPD model)分析吸附动力学实验结果^[25-26]，模型方程如式(5)所示。

$$q_t=k_{di}t^{0.5}+C \tag{5}$$

式中， k_{di} 为 i 阶段对应内部扩散速率常数 ($i=1,2,3$), $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$ 。

k_{di} 值越大，表明吸附质在吸附剂内部扩散越容易。 C 值表示吸附剂周围边界层对吸附过程的影响，其值越大，表明吸附过程受边界层效应影响越大。

根据 298 K 下 EGA 对柴油的吸附特性，绘制 $q_t-t^{0.5}$ 关系曲线，如图 7 所示。所得拟合结果为多段线性图，表明 EGA 对乳化油滴的吸附过程可分成多个阶段。结合前期研究结果，分析可得，第 1 阶

段最初迅速上升直线为吸附质在吸附剂外表面吸附。第 2 阶段中吸附速率有所减缓，此时为吸附质在石墨烯片层相互堆叠形成内部孔道中的扩散，即内扩散控制。第 3 阶段为吸附平衡阶段，该阶段即为溶质从大孔道向小孔道扩散，速率进一步降低。

将 4 个温度条件下 EGA 吸附乳化油 IPD 模型相关参数汇总于表 2，结果表明，模型参数中第 1 阶段直线斜率 k_{d1} 随温度的升高而增加，表明吸附质在气凝胶外表面的吸附速率随温度的升高而增大。结合图 7 可以看出，EGA 对乳化油滴的平衡吸附去除率随着温度的升高而增大，导致该现象的原因为，水中柴油的黏度随温度的升高而降低，进而

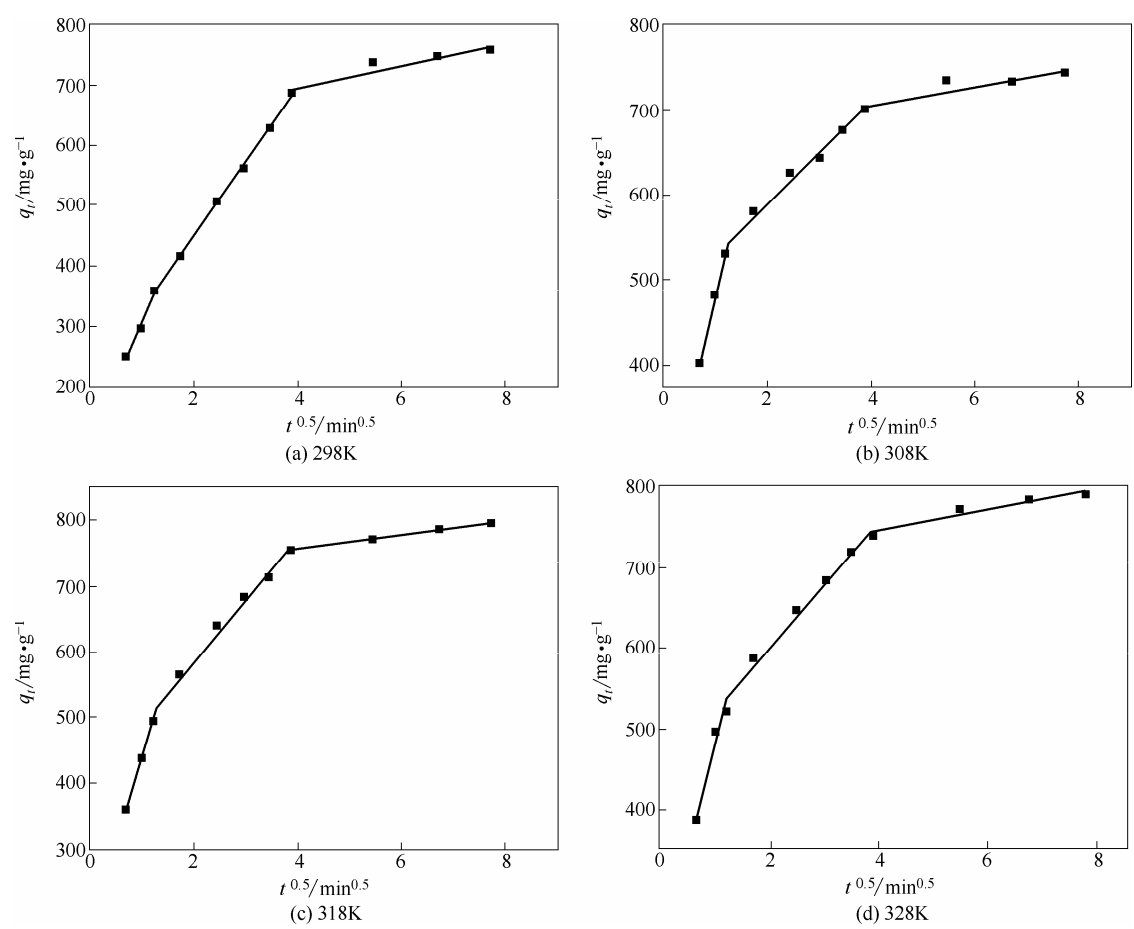


图 7 不同温度下 EGA 吸附柴油的 IPD 模型线性关系
Fig.7 Linear relation of IPD model for EGA adsorb diesel oils under different temperature

表 2 不同温度下 EGA 对柴油 IPD 模型拟合数据参数

Table 2 IPD model parameter for diesel adsorption of EGA under different temperature						
T/K	$k_{d1}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$	$C_1/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$k_{d2}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$	$C_2/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$k_{d3}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$	$C_3/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
298	208.3260	97.0420	123.3233	202.3127	17.5562	626.9812
308	252.5321	226.3247	59.7319	468.8164	10.8255	663.5938
318	263.5845	173.3031	93.3410	395.8963	11.1630	710.4467
328	293.6968	345.5321	12.9769	644.1745	9.2546	735.8742

导致吸附质分子在外表面吸附过程中的迁移阻力得以降低, 利于吸附质分子吸附。值得关注的是, 由表 2 所汇总数据可知, 在 298 K 下, k_{d1} 显著大于 k_{d2} , 表明在初始吸附阶段, EGA 表面所具有的大量活性位点为乳化油滴的吸附提供了空间^[27], 由于分子缔合的作用, 乳化油滴在吸附剂表面形成厚层的薄膜, 阻塞溶质通过孔道, 造成吸附剂吸附速率的降低, 吸附位置由吸附剂外表面孔道迁移至气凝胶内部孔道内。与此同时, 各阶段的 C 值不为 0, 表明内扩散作用并非 EGA 吸附乳化油滴过程中唯一的速率控制步骤^[28]。

2.4 EGA 处理含油废水的吸附等温线

关于某一分离过程, 合适吸附剂的选取是一个复杂的过程, 基于吸附平衡曲线模型的方法有助于理解吸附剂的吸附机理及对被吸附体系的合用性^[29-30]。在本研究工作中, 以柴油为吸附对象, 采用 Langmuir 吸附等温线模型、Freundlich 吸附等温线模型、Temkin 吸附等温线模型^[25], 分析 EGA 在吸附过程中具有的吸附平衡特性。

Langmuir 吸附等温线模型作为最为广泛应用的吸附等温线方程, 该模型假定吸附质仅在吸附剂外表面进行吸附, 且吸附质之间不具有相互影响^[23], 模型的方程式见式 (6)

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

式中, q_e 为 EGA 平衡吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_m 为 EGA 极限饱和吸附量, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; K_L 为 Langmuir 吸附平衡常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; C_e 为平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

Freundlich 吸附等温线模型假定吸附剂的表面具有不均匀性, 且等温下吸附热随吸附质在吸附剂遮盖范围增加而呈指数性下降^[26], 模型方程型式见式 (7)

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

式中, K_F 为 Freundlich 模型常数; n 为 Freundlich 模型吸附强度表征量。其中模型参数 n 值的大小常用来判定吸附浓度对吸附量影响的强弱, 其衡量准则为, 若 $1/n$ 值越大, 吸附剂性能越好; $1/n$ 值在 0.1~1 之间时, 吸附过程易于发生。

Temkin 吸附等温线模型的假设为, 若被吸附的溶质间存在相互作用力, 则必会对等温吸附行为产生影响^[31], 模型方程见式 (8) 和式 (9)

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (8)$$

$$B = \frac{RT}{b} \quad (9)$$

式中, T 为热力学温度, K; R 为通用气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; K_T 为 Temkin 模型平衡常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; B 为与吸附热相关的常数; b 为 Temkin 等温线吸附热, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在 298 K 下, 对 EGA 吸附柴油的数据进行非线性拟合得图 8, 并将 3 种模型拟合结果所得数据列于表 3。根据表中的数据, 可以看出 EGA 的吸附等温线与 Freundlich 型等温线模型较为吻合, 其判定系数 $R^2 > 0.9994$, 分析原因, 这可能由于 EGA 外表面吸附位点的分布不均造成。分析图 8 得出, Freundlich 模型中量纲 1 常数 $1/n$ 处在 0.1~1 之间, 表明水中柴油分子易被 EGA 吸附^[25]。

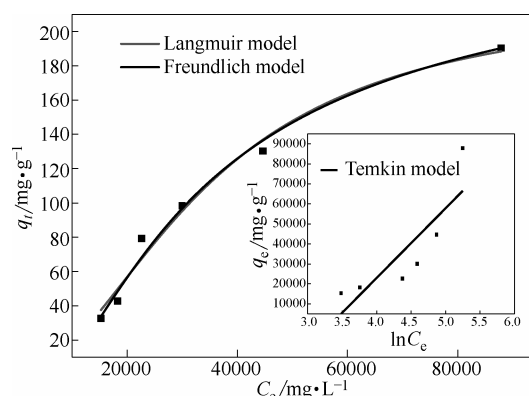


图 8 298 K 下 EGA 吸附柴油的吸附等温线

Fig.8 Equilibrium adsorption isotherm under 298 K

3 结 论

(1) 以乙二胺作为化学交联剂, 采用液相化学交联法制得石墨烯气凝胶 (EGA)。由 SEM、TEM 以及 SAED 分析结果可知, EGA 表面积大且孔道较为均匀。在反复进行 500 次压缩条件下, 该气凝胶能回复原有体积而不发生坍塌, 具有良好的力学性能。

表 3 3 种吸附等温线模型常数汇总

Table 3 Parameters of three adsorption isotherms for diesel adsorption onto EGA

Langmuir			Freundlich			Temkin		
$K_L / \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	$q_m / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	R^2	$K_F / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$1/n$	R^2	$K_T / \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	B	R^2
1.1×10^{-5}	3.3×10^7	0.9739	257.8131	0.4665	0.9994	0.0354	34830	0.6603

(2) EGA 吸附剂可高效处理含油废水, 在吸附 30 min 左右达到吸附平衡, 对水中柴油的平衡吸附去除率高达 98.9%。从颗粒内扩散模型的分析可得出, 在 298、308、318 以及 328 K 下, EGA 对水中柴油的吸附过程分为 3 个阶段, 即气凝胶外表面孔道吸附, 气凝胶内部孔道扩散过程以及片层间小孔道扩散。

(3) EGA 对水中柴油的处理过程符合准二级动力学方程, Arrhenius 公式计算出 EGA 吸附柴油的活化能为 $23.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表明该吸附过程主要为物理吸附。该过程的吸附等温线与 Freundlich 模型 ($R^2=0.9994$) 较为吻合, 从模型参数 $1/n$ 看出, 水中柴油分子易被 EGA 吸附。

符 号 说 明

- A —— 吸附去除率, %
 C_0, C_t —— 分别为液相初始浓度和 t 时刻浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
 E_a —— 吸附表观活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 K_F —— Freundlich 模型常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$
 K_L —— Langmuir 吸附系数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$
 K_T —— Temkin 模型方程常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$
 k_d —— 颗粒内扩散模型参数 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$
 k_1 —— 准一级吸附速率常数, $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$
 k_2 —— 准二级吸附速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
 q_t, q_e —— 分别为 t 时刻的吸附量和平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
 R —— 理想气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 t —— 吸附时间, min

References

- INAGAKI M, KAWAHARA A, NISHI Y, *et al.* Heavy oil sorption and recovery by using carbon fiber felts[J]. Carbon, 2002, **40**(9): 1487-1492.
- ZHOU Y B, TANG X Y, HU X M, *et al.* Emulsified oily wastewater treatment using a hybrid-modified resin and activated carbon system[J]. Separation & Purification Technology, 2008, **63**(2): 400-406.
- RAJAKOVIC V, ALEKSIC G, RADETIC M, *et al.* Efficiency of oil removal from real wastewater with different sorbent materials[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **143**(1/2): 494-499.
- IBRAHIM S, WANG S, ANG H M. Removal of emulsified oil from oily wastewater using agricultural waste barley straw[J]. Biochemical Engineering Journal, 2010, **49**(1): 78-83.
- LI H, LIU L, YANY F. Covalent assembly of 3D graphene/polypyrrole foams for oil spill cleanup[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, **1**(10): 3446-3453.
- ZENG Y, WANG K, YAO J, *et al.* Hollow carbon beads fabricated by phase inversion method for efficient oil sorption[J]. Carbon, 2014, **69**(69): 25-31.
- KABIRIS, TRAN D N H, ALTALHI T, *et al.* Outstanding adsorption performance of graphene-carbon nanotube aerogels for continuous oil removal[J]. Carbon, 2014, **80**(1): 523-533.
- NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, **306**(5696): 666-669.
- ZHU Y W, MURALI S, CAI W W, *et al.* Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications[J]. Advanced Materials, 2010, **22**(46): 5226-5226.
- KEMP K C, SEEMA H, SALEH M, *et al.* Environmental applications using graphene composites: water remediation and gas adsorption[J]. Nanoscale, 2013, **5**(8): 3149-3171.
- STANKOVICH S, DIKIN D A, PINER R D, *et al.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide[J]. Carbon, 2007, **45**(7): 1558-1565.
- HU H, ZHAO Z, WAN W, *et al.* Ultralight and highly compressible graphene aerogels[J]. Advanced Materials, 2013, **25**(15): 2219-2223.
- SUN H, XU Z, GAO C. Multifunctional, ultra-flyweight, synergistically assembled carbon aerogels[J]. Advanced Materials, 2013, **25**(18): 2554-2560.
- LI J, JI L, MENG H, *et al.* Ultra-light, compressible and fire-resistant graphene aerogel as a highly efficient and recyclable absorbent for organic liquids[J]. J. Mater. Chem. A, 2014, **2**(9): 2934-2941.
- ZHAO H C, HU C, HU Y, *et al.* A versatile, ultralight, nitrogen-doped graphene framework[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, **124**(45): 11533-11537.
- CONG H P, REN X C, WANG P, *et al.* Macroscopic multifunctional graphene-based hydrogels and aerogels by a metal ion induced self-assembly process[J]. ACS Nano, 2012, **6**(3): 2693-2703.
- 朱慧, 刘会娥, 黄剑坤, 等. 多壁碳纳米管吸附处理柴油废水的动力学特性[J]. 化工学报, 2015, **66**(12): 4865-4873.
- ZHU H, LIU H E, HUANG J K, *et al.* Kinetics for adsorption treatment of diesel oil waste water by multi-walled carbon nanotubes[J]. CIESC Journal, 2015, **66**(12): 4865-4873.
- HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, **80**(6): 1339.
- BECERRIL H A, MAO J, LIU Z, *et al.* Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors[J]. ACS Nano, 2008, **2**(3): 463-470.
- PHAM H D, PHAM V H, CUONG T V, *et al.* Synthesis of the chemically converted graphene xerogel with superior electrical conductivity[J]. Chemical Communications, 2011, **47**(34): 9672-9674.
- LI Y, SHENG K, YUAN W, *et al.* A high-performance flexible fibre-shaped electrochemical capacitor based on electrochemically reduced graphene oxide[J]. Chemical Communications, 2013, **49**(3): 291-293.
- ALI I. New generation adsorbents for water treatment[J]. Chemical Reviews, 2012, **112**(10): 5073-5091.
- HO Y S, MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process biochemistry, 1999, **34**(5): 451-465.
- NOLLET H, ROELS M, LUTGEN P, *et al.* Removal of PCBs from wastewater using fly ash[J]. Chemosphere, 2003, **53**(6): 655-665.
- HUANG G, WANG W, MI X, *et al.* Preparation of graphene oxide aerogel and its adsorption for Cu^{2+} ions[J]. Carbon, 2012, **50**(13): 4856-4864.
- TANG W W, ZENG G M, GONG J L, *et al.* Simultaneous adsorption of atrazine and Cu (II) from wastewater by magnetic multi-walled

- carbon nanotube[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **211**(22): 470-478.
- [27] CHEUNG W H, SZETO Y S, MCKAY G. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan[J]. Bioresource Technology, 2007, **98**(15): 2897-2904.
- [28] FIGARO S, AVRIL J P, BROUERS F, *et al.* Adsorption studies of molasse's wastewaters on activated carbon: modelling with a new fractal kinetic equation and evaluation of kinetic models[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **161**(2/3): 649-656.
- [29] ANNUNCIADO T R, SYDENSTRICKERT H D, AMICO S C. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills[J]. Marine Pollution Bulletin, 2005, **50**(11): 1340-1346.
- [30] BAYAT A, AGHAMIRI S F, MOHEB A, *et al.* Oil spill cleanup from sea water by sorbent materials[J]. Chemical Engineering & Technology, 2005, **28**(12): 1525-1528.
- [31] TEMKIN M I, PYZHEV V. Kinetic of ammonia synthesis on promoted iron catalysts[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1940, **12**(3): 851-867.