

СПОНЖИ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДЫ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Ф. Султанов^{1,2}, Б. Бакболтаев^{1,2}, А. Урагалаева^{1,2}, З. Азизов¹, З. Мансуров^{1,2}

¹Институт проблем горения, Алматы, Казахстан
²Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан
*fa1_23@bk.ru

Аннотация

В работе показана возможность получения супергидрофобных спонжей путем покрытия обычных коммерчески доступных губок углеродными наноматериалами. Изучена их морфология, поверхность, гидрофобность, сорбционная емкость и способность к регенерации

Аэрогели, полученные путем химического восстановления оксида графена [1-3], а также композитные аэрогели с добавками углеродных нанотрубок [4-6], представляют собой класс высокопористых легких материалов. Наряду с высокой пористостью и низкой плотностью, данные материалы так же обладают хорошими механическими свойствами, способностью многократно восстанавливать свою первоначальную форму после механического сжатия. Было установлено, что аэрогели на основе углеродных наноматериалов являются отличными регенерируемыми гидрофобными сорбентами для органических жидкостей различных плотностей, по плотности близкой к плотности тяжелых нефтей [6-8]. Однако дороговизна исходных материалов на данный момент и трудоемкость процесса получения аэрогелей ставит серьезную задачу для создания новых, более дешевых сорбентов высокой эффективности на основе углеродных наноматериалов. Так же важным фактором является возможность длительного использования сорбентов, поэтому применяемые сорбенты должны обладать отличными механическими свойствами, способностью не разрушаться в агрессивных средах.

Возможность применения уже готового каркаса с определенной морфологией поверхности и перспективным направлением. Во-первых, это позволяет значительно снизить стоимость конечного продукта в виду снижения расхода используемых углеродных наноматериалов, во-вторых значительно снижается трудоемкость процесса получения сорбентов и, в-третьих, появляется возможность быстро производства данных сорбентов.

В ходе работы была разработана недорогая методика «глубокого покрытия» (dip-coating) коммерчески доступных меламиновых и полиуретановых губок углеродными наноматериалами для создания супергидрофобных и при этом сорбирующих органические жидкости спонжей. Данные губки способны сорбировать как воду, так и органические жидкости, однако, при покрытии их стенкой углеродными наноматериалами, а в частности графеном и углеродными нанотрубками, полученные спонжи активно отталкивают воду. Суть процесса получения гидрофобных спонжей заключается в покрытии стенок губки, которая характеризуется определенной морфологией поверхности и пористостью с размерами пор до 50 мкм, слоями графена или рядами углеродных нанотрубок, что придает губке супергидрофобность.

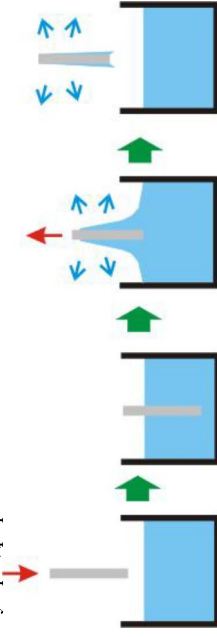


Рисунок 1 – Схема процесса глубокого погружения (dip-coating)

Для покрытия стенок спонжей использовался метод dip-coating (метод глубокого покрытия), схематично представленный на рисунке 1. Предварительно очищенный посредством ультразвуковой обработки спонж помещался в дисперсию многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) в этилацетате, выдерживался в нем определенное количество времени, после чего вынимался и высушивался до постоянной массы. Так как спонж сам по себе гидрофильный, т.е. активно сорбирует как органические жидкости, так и воду, по мере сорбции этилацетата, МУНТ так же осаждался и накапливался в его структуре. Данное действие проводилось п-ное количество раз с постоянной скоростью и с постоянным временем высушивания образцов для определения степени загрузки углеродных нанотрубок и структуру спонжа.

Для многократного использования данных спонжей в сфере разделения органических жидкостей и воды, необходимым является прочное закрепление МУНТ на поверхности стенок губки. Для этого в качестве «цементирующего» агента использовался водонерастворимый полимер – полидиметилсилоксан, в органический раствор которого погружался гидрофобный спонж, после чего при термическом нагреве в инертной среде происходила его полимеризация на стенках спонжа, тем самым закрепляя углеродные наноматериалы на поверхности стенок губки.

Исследование гидрофобности синтезированных спонжей на основе углеродных наноматериалов показано на рисунке 2. На рисунке 2 а представлены меламиновый спонж на поверхности воды, покрытый графеном (сверху) и меламиновый спонж без покрытия (снизу), полиуретановый спонж, покрытый МУНТ на поверхности воды (рисунок 2 б), а так же меламиновый (рисунок 2 в) и полиуретановый (рисунок 2 г) спонжи, покрытые МУНТ, под водой.

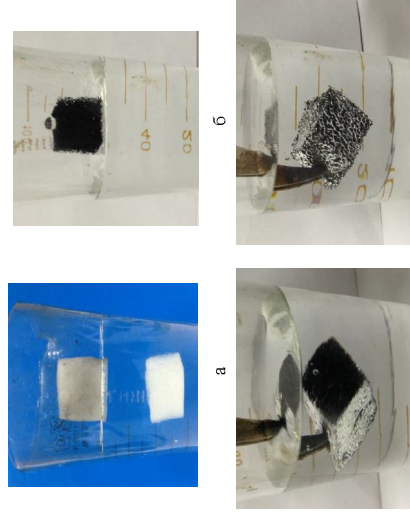


Рисунок 2 - Изучение гидрофобности спонжей покрытых углеродными наноматериалами

Из рисунка 2 а видно, что сам по себе спонж гидрофильный, т.е. впитывает воду и тонет, но после покрытия его стенок углеродными наноматериалами, спонж становится супергидрофобным, практически полностью отталкивает воду. Из рисунка 2 б наглядно видно, что угол контакта капли воды с поверхностью спонжа составляет свыше 160°, что дает нам возможность называть данные спонжи супергидрофобными.

На рисунке 2 в, г видно, что при погружении меламинового и полиуретанового спонжа, покрытого МУНТ в воду, образуются частицы захваченного воздуха на его поверхности из-за наличия МУНТ на его поверхности, которые создают ее дефектность и шероховатость, тем самым формируя супергидрофобность образцов, не давая им впитывать воду.

Морфология поверхности спонжей, покрытых углеродными наноматериалами была изучена методом СЭМ.

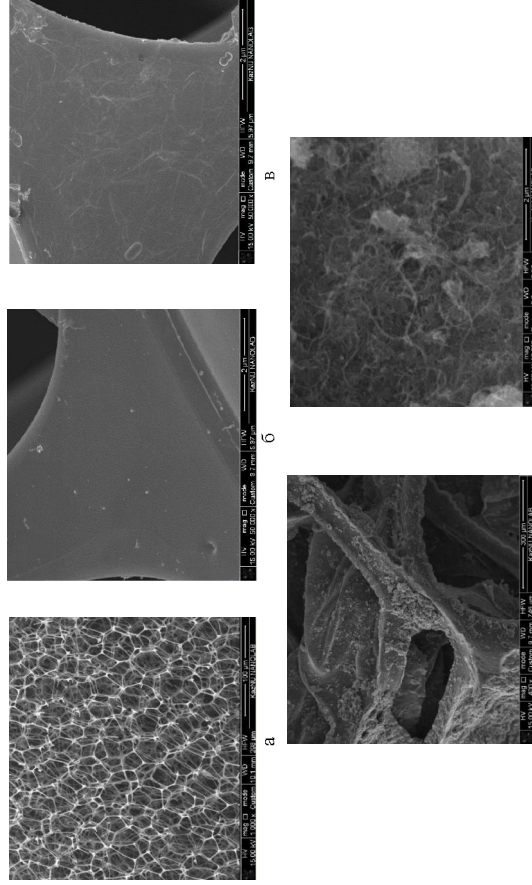


Рисунок 3 – СЭМ поверхности полиуретанового и меламинового спонжей, покрытых углеродными наноматериалами

Из результатов СЭМ видно, что меламиновый спонж представлен развитой системой пор средним размером от нескольких до сотни микрон (рисунок 3 а). СЭМ снимки меламиновых спонжей, показали, что морфология поверхностей стенок спонжа, покрытого графеном (рисунок 3 в) значительно отличается от морфологии поверхности стенок обычного меламинового спонжа (рисунок 3 б). На стенках спонжа, покрытого графеном наблюдается образование многочисленных складок, наличие которых обусловлено перекрытием тонких слоев графена (рисунок 3 в). Силы взаимодействия между слоями графена из электростатических отталкиваний функциональных групп оксида графена были преобразованы в π - π -взаимодействие, которое приводит к связыванию слоев графена с поверхностью стенок губки.

Из результатов СЭМ полиуретанового спонжа, покрытого МУНГ, с последующей полимеризацией его поверхности (рисунок 3 г, д) видно, что МУНГ расположен на поверхности стенок спонжа в хаотичном порядке, максимально покрывая поверхность его стенок, тем самым обеспечивая гидрофобность всей структуры спонжа

Сорбционная емкость полученных супергидрофобных спонжей была изучена методом погружения предварительно взвешенного спонжа в органическую жидкость на 20 секунд, после чего спонж вынимали, встряхивали и взвешивали. По разнице масс определяли количество адсорбированной органической жидкости.

В таблице 1 представлены сорбционные емкости спонжей на основе полиуретана, покрытого МУНГ для ряда органических жидкостей различных плотностей.

Из таблицы видно, что значения сорбции полиуретанового и меламинового спонжей, покрытых МУНГ по отношению к органическим жидкостям различных плотностей примерно равны. 1 г супергидрофобного спонжа способен сорбировать до 115 г хлороформа, плотность которого 1,49 г/см³ и до 65 г летколетучего ацетона (плотность 0,786 г/см³).

Таблица 1 – Сорбционная емкость полиуретанового и меламиновых спонжей, покрытых МУНГ для ряда органических жидкостей (в пересчете на 1 г образца)

| Органическая жидкость | Тип спонжа | |
|---|-----------------------|-------------------|
| | Поллиуретановый спонж | Меламиновый спонж |
| Масса адсорбированного ацетона, г | 65,2 | 57,4 |
| Масса адсорбированного бензина, г | 99,3 | 97,1 |
| Масса адсорбированного керосина, г | 91,5 | 89,0 |
| Масса адсорбированного моторного масла, г | 90,8 | 90,2 |
| Масса адсорбированного хлороформа, г | 115,2 | 115,0 |
| Масса адсорбированной нефти месторождения Тенгиз, г | 93,2 | 90,4 |

На рисунке 4 представлен процесс сорбции бензина, окрашенного красителем для органических жидкостей «Судан» образцом полиуретанового спонжа, покрытого МУНГ. Как видно из рисунка, спонж эффективно поглощает бензин, при этом отталкивая воду за счет гидрофобной поверхности. Скорость кинетики сорбции бензина высокая, процесс поглощения составляет 8-10 секунд.

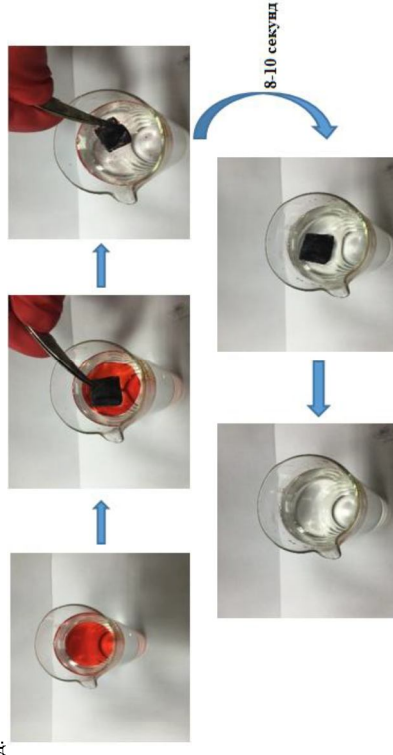


Рисунок 4 - Иллюстрация процесса сорбции бензина, окрашенного суданом, спонжем, покрытым МУНГ с поверхности воды

При разливе тяжелой нефти, часть ее оседает на дно, что так же является проблемой для окружающей среды и весьма усложняет процесс ее сбора со дна. Было установлено, что полученные губчатые материалы на основе углеродных наноматериалов способны активно сорбировать органические жидкости как с поверхности воды, так и под водой.

На рисунке 5 представлена расклевка видеосъемки сорбции окрашенного суданом пятна хлороформа на дне стакана с водой (рисунок 5 а), плотность которого выше плотности воды, в связи с чем он погружается на дно. Из рисунка 5 б видно, что гидрофобный спонж практически полностью отталкивает воду в виду образования частиц воздуха на его поверхности, при этом активно сорбирует пятно хлороформа на дне стакана (рисунок 5 в, г). Время сорбции данного пятна хлороформа составляет 5 секунд.

Единственным способом регенерации, за исключением подогрева до 120° в случае сорбции летколетучей «органики», является их отжим. Обладая отличными механическими свойствами, способность восстанавливать первоначальную форму после сжатия, спонжи отлично регенерируются отжимом, процесс которого представлен на рисунке 5 д. Видно, что при отжиме выделяется большая часть адсорбированной органической жидкости, до 92%. После отжима, данный спонж способен применяться повторно.

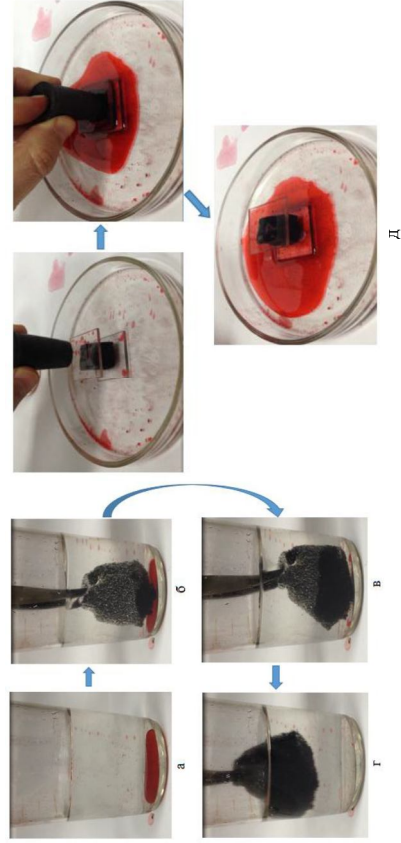


Рисунок 5 - Иллюстрация процесса сорбции хлороформа, окрашенного суданом, спонжем, покрытым углеродными нанотрубками под водой

На рисунке 5 е представлены данные регенерации – отжима полиуретанового спонжа покрытого МУНТ, адсорбировавшего керосин. Из графика видно, что после 10 циклов сорбции керосина, сорбционная емкость данного спонжа составляет 95,56% от значения начальной сорбционной емкости, что говорит о возможности их использования в качестве водооталкивающих сорбентов многократного использования.

Заключение

Таким образом полученные супергидрофобные спонжи на основе полиуретановой и меламиновой губок, покрытых углеродными наноматериалами, являются отличными кандидатами в качестве водооталкивающих сорбентов для нефти, нефтепродуктов и других органических жидкостей. Установлено, что полученные спонжи активно сорбируют органические жидкости различных плотностей, регенерируются, при это незначительно теряя свою сорбционную емкость

Литература

1. Ф. Султанов, З. Мансуров, С.С. Реи, Б. Бакболат, А. Уразалиева. Аэрогели на основе восстановленного оксида графена как гидрофобные сорбенты для очистки воды от нефтепродуктов // Промышленность Казахстана, - 1 (94), -2016, - С. 85-89

- Hu H., Zhao Z., Wan W., Gogotsi Yu., Qiu J. Ultralight and Highly Compressible Graphene Aerogels // Adv. Mater. – 2013. – Т.25. – С.2219-2223. DOI: 10.1002/adma.201204530
- Yan L.F., Chen W.F. In situ self-assembly of mild chemical reduction graphene for three-dimensional architectures // Nanoscale – 2011. – Т.3. – С.3132. DOI: 10.1039/c1nr10355e
- Z. Mansurov, Fail Sultanov, Shin-Shem Pei, Su-Chi Chang, Sirui Xing, Francisco Robles-Hernandez, Yu-Wen Chi, Kun-Ping Huang. Microwave Plasma Enhanced CVD graphene-based aerogels: synthesis and study // Материалы зарубежной конференции Carbon 2015, - 2015. - Германия, Г. Дрезден, - С.232
- Sultanov F.R., Pei S S., Auyelkhamkyz M., Smaugulova G., Lesbayev B.T., Mansurov Z..A Eurasian Chemical-Technological Journal.16:265-269 (2014)
- Sun H.Y., Xu Z., Gao C. Multifunctional, Ultra-Flyweight, Synergistically Assembled Carbon Aerogels // Adv. Mater. – 2013. – Т. 25. – С. 2554. DOI: 10.1002/adma.201204576
- Zhang X.T., Sui Z.Y., Xu B., Yue S.F., Luo Y.J., Zhan W.C. Graphene-metal-oxide composites for the degradation of dyes under visible light irradiation // J Mater Chem. – 2011. – Т. 21. – С. 3634. DOI: 10.1039/c0jm03827j
- Hu H., Zhao Z., Wan W., Gogotsi Yu., Qiu J. Compressible Carbon Nanotube-Graphene Hybrid Aerogels with Superhydrophobicity and Superoleophilicity for Oil Sorption // Environ. Sci. Technol. Lett. – 2014. – Т. 1. – С. 214-220. DOI: 10.1021/ez500021w

Abstract

The possibility of obtaining of superhydrophobic sponges via coating the commercially available sponges by carbon nanomaterials is shown in the current paper. The surface morphology, hydrophobicity, adsorption capacity and the ability to be regenerated are studied.