

双改性膨润土处理含油废水的研究

单文杰¹ 戴臣龙¹ 苏天衡¹ 王 媛² 黄倩倩² 谢 俊² 程 磊² 胡 芸²

(1.中交铁道设计研究总院有限公司,北京 100088;2.华南理工大学环境与能源学院,广州 510006)

摘 要 膨润土是一种优良的吸附剂,但是其本身对油的吸附效果较差。本研究以聚丙烯酰胺和四甲基溴化铵作为改性剂,对钠基膨润土进行改性。结果表明,当改性膨润土用量为 7.5g/L 时,对含油废水的吸附效果可达 85.7%。

关键词 聚丙烯酰胺,四甲基溴化铵,膨润土,吸附

Study on adsorption of oily wastewater by double modified bentonite

Shan Wenjie¹ Dai Chenlong¹ Su Tianheng¹ Wang Yuan² Huang Qianqian² Xie Jun²
Cheng Lei² Hu Yun²

(1.CCCC Railway Consultants Group Co.,Ltd.,Beijing 100088;

2.School of Environment and Energy,South China University of Technology,Guangzhou 510006)

Abstract The removal of oil from water is highly desired due to frequent oil spill accidents, as well as the increase of industrial oily wastewater. So we hope to develop an adsorbent for oily wastewater. Bentonite is an excellent adsorbent, but its adsorption on oil is poor. Polyacrylamide and tetramethyl ammonium bromide were employed to modify Na-bentonite. The results shown that when the amount of modified bentonite was 7.5g/L, the adsorption effect on oily wastewater can reach 85.7%.

Key words polyacrylamide, tetramethyl ammonium bromide, bentonite, adsorption

改革开放后,我国的铁路和铁路机车、车辆高速发展,铁路环保工作受到极大的重视,其中铁路含油废水治理是重点关注的对象。铁路含油污水主要来自机务段机车中修库,小、辅修库机车部件的整备和检修过程,以及整备场机车的清洗,其主要污染物质是油^[1]。铁路含油废水中的油主要以浮油($d > 100 \mu\text{m}$)、乳化油和溶解油($d < 0.1 \mu\text{m}$) 3 种形式存在^[2]。如果不加以处理就排出,会对生态系统产生不良影响,例如油滴会浸入土壤,在土壤孔隙间形成油膜,阻碍营养物质渗入土中,不利于农作物的生长,甚至使农作物枯死;受含油废水污染的沙滩,其物种数量会急剧减少,如昆虫类及两栖甲壳类,大型底栖动物也会因食物减少而受影响^[3]。目前含油废水有很多种处理方式,包括物理化学法(如电化学法、吸附法和气浮法)、物理法(如重力及机械分离法、过滤法)、化学法(如氧化法和破乳法)和生物法(如活性污泥法、生物膜法)^[4]。国内较为典型的处理工艺流程为:隔油-混凝-气浮-生物处理。但是气浮对于含量较低的含油污水效果不明显,且要使水

中含油量从 50mg/L 降至 10mg/L 的国家排放标准,能耗很大^[5]。针对铁路含油废水产生量较小的特点,采用吸附取代气浮吸附乳化油,可以有效地降低运行成本,并且易于操作和管理。

膨润土是一种以蒙脱石为主要成分的黏土,具有较大的比表面积与离子交换容量,且无毒、无刺激性,价格低廉,可以大规模运用于吸附处理^[6]。但天然膨润土有着“亲水疏油”的特点,较难吸附乳化油^[7]。叶新才等^[8]采用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对膨润土进行改性,使之吸附浓度为 225mg/L 的含油废水,去除率可达 97%。陈维族^[9]使用硫酸改性膨润土,对于浓度 128mg/L 的含油废水,改性膨润土用量为 4g/300mL 时,油的去除率为 90.02%。但是目前对于乳化油的吸附研究较少,大多数只是将油和水混合在一起进行研究,而实际处理过程中经过隔油混凝处理后,含油废水主要以乳化油的形式存在。乳化油是因水中含有表面活性剂使油珠形成稳定的乳化液,难以被吸附去除^[10]。本实验在机油中加入洗洁精(乳化剂),使之形成乳化

基金项目:中交铁道设计研究总院有限公司科研项目(ZJTD-JSKFWT-2017-002);国家自然科学基金项目(21577039)

作者简介:单文杰(1990-),男,硕士研究生,工程师,主要从事铁路给排水设计以及水处理技术研究。

废水,模拟实际铁路含油废水。聚丙烯酰胺(PAM)是国内使用广泛的非离子型高分子絮凝剂,通过改性可以增大蒙脱石的层间距^[11-12]。四甲基溴化铵(TMAB)是一种短链季铵盐改性剂,短碳链季铵盐阳可以增大膨润土硅氧烷的吸附表面^[13-15],从而增强对油的吸附性。因此本实验选用 PAM 和 TMAB 对膨润土进行改性,两者价格低廉,适合大规模应用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:钠基膨润土(AR),巩义永联净化材料贸易有限公司;阳离子型聚丙烯酰胺(CPAM,AR),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;四甲基溴化铵(TMAB,AR),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;氯化钠(AR),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;正己烷(AR),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;机油,北京世纪风伟业润滑油有限公司;洗洁精,广州盛鑫日用品有限公司。

主要仪器:X 射线衍射仪(XRD, Burker D8 Advance 型),德国 Bruker 公司,测试条件:Cu 靶 K α 射,管电流 40mA,管电压 40kV,步长 0.02°,扫描速度 4°/min,扫描范围 10~80°。扫描电子显微镜(SEM, Nova Nano SEM 430 型),美国 FEI 公司,测试条件:加速电压为 5kV。傅里叶红外分析测试仪(FT-IR, Nicolette-6700 型),美国 Thermog 公司,测试条件:测试范围 4000~400cm⁻¹,分辨率 1.93cm⁻¹,扫描 64 次。台式恒温振荡器(HZ-9310KA 型),镇江市科密仪器仪表有限公司;集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型),巩义市科华仪器设备销售有限公司;循环水真空抽滤泵[SHZ-D(Ⅲ)型],上海腾方仪器设备有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(NJ75-101-3AB 型),北京中西远大科技有限公司;涡轮振荡仪(GT-30 型),奉化市丽辉自动化设备有限公司;紫外分光光度计(UV1700PC 型),上海奥析科学仪器有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 改性膨润土的制备

将 5g 钠基膨润土加入至 50mL 一定浓度的 CPAM 溶液中,超声混匀;再加入不同质量的 TMAB,于一定温度下搅拌 2h;然后用去离子水洗涤,真空抽滤;于 80℃ 下烘干后,研磨过 200 目筛,得到 CPAM 和 TMAB 修饰的膨润土。

1.2.2 模拟铁路含油废水的制备

称取相应质量的机油和洗洁精(乳化剂),加水

配制成 50mg/L 的含油废水,超声并均质搅拌使其稳定。

1.2.3 测试方法

取 100mL 含油废水于锥形瓶中,再取一定量的改性膨润土于上述溶液中;在一定转速、恒定温度条件下振荡一定时间后取出静置;然后取上清液 50mL,加入 1mL 浓硫酸、0.1g 氯化钠,分别用 20mL 正己烷萃取两次,定容在 50mL 容量瓶中;用紫外分光光度法测定其含油量。

2 结果与讨论

2.1 钠基膨润土以及改性膨润土的结构表征

2.1.1 SEM 表征

对钠基膨润土和不同改性膨润土进行电镜扫描,结果如图 1 所示。由图可见,钠基膨润土和改性膨润土都出现出不规则片状结构,这是膨润土的典型结构,代表着膨润土的基本结构未发生很大的改变。对比发现,钠基膨润土[图 1(a)]表面结构不规则,改性膨润土[图 1(b)、(c)、(d)]表面多出一些小的碎层块,可能是由于改性剂破坏了一部分膨润土的表面结构所致,其中双改性膨润土[图 1(b)]呈云片状,边部有浑圆花边。

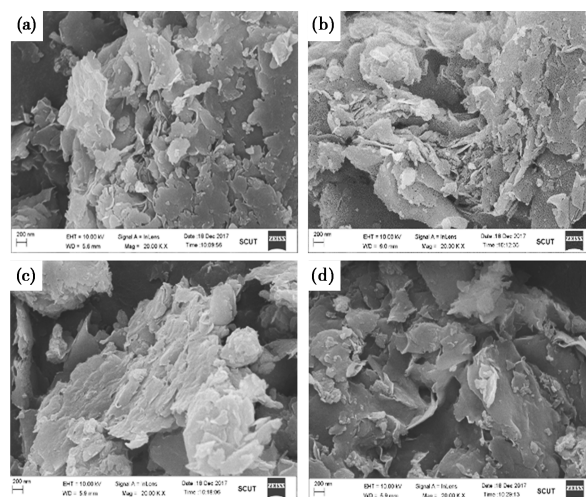


图 1 钠基膨润土和改性膨润土的 SEM 图

[(a)钠基膨润土;(b)0.05g TMAB+0.05% CPAM 双改性膨润土;(c)0.05% CPAM 改性膨润土;(d)0.05g TMAB 改性膨润土]

2.1.2 XRD 分析

膨润土的主要成分是蒙脱石,其层间距随着吸附水分子量、层间阳离子种类和含量变化而不同。对钠基膨润土和改性膨润土进行 XRD 分析,结果如图 2 所示。由图可见,这几种膨润土的特征峰大致相同,但是未改性膨润土的特征峰衍射角在

6.4°,而改性膨润土的特征峰往小角偏移,例如 0.05% CPAM+1.0g TMAB 改性膨润土的特征峰衍射角为 5.8°,这说明改性后膨润土的层间距增大。

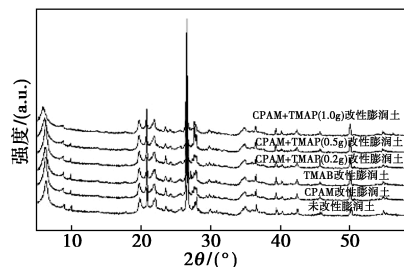


图 2 不同膨润土的 XRD 图

2.1.3 FT-IR 分析

钠基膨润土和改性膨润土的 FT-IR 谱图如图 3 所示。从图中可以看出,几种膨润土的 FT-IR 谱图的峰形基本相似,说明膨润土的主要形态未发生改变,但是又存在细微差别。3720cm⁻¹ 和 3522~3310cm⁻¹附近的伸缩振动峰分别是羟基(—OH)和层间水分子的伸缩振动峰;1640cm⁻¹附近的羟基峰是膨润土结晶水的表现;1034cm⁻¹和 460cm⁻¹附近的吸收峰代表 Si—O—Si 伸缩振动峰;793cm⁻¹附近的吸收峰属于 Mg—OH 的伸缩振动。这些都是膨润土本身所具备的特征峰,说明改性并没有破坏膨润土本身的结构。而双改性之后,在 2850cm⁻¹和 2920cm⁻¹附近出现 C—H 伸缩振动特征吸收峰,在 1489cm⁻¹处出现 C—H 变形振动特征峰,这代表季铵盐阳离子进入了蒙脱石间结构中。

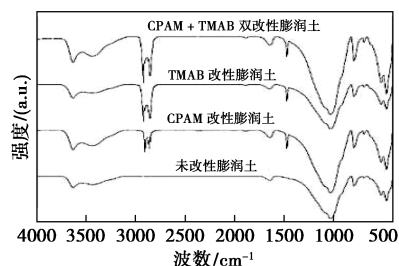


图 3 不同膨润土的 FT-IR 谱图

2.2 改性条件对除油率的影响研究

2.2.1 改性剂添加量的影响

改性剂的添加量对改性膨润土的吸附效果影响很大,合适的添加量可以提高吸附效率^[16-17]。按照上述 1.2.3 的实验方法,固定实验条件:搅拌时间为 4h,转速为 150r/min,改性膨润土投加量为 5g/L,CPAM 浓度为 0.05%。改变 TMAB 投加量(钠基膨润土:TMAB=5g:xg,x 为 0、0.2、0.5、1.0、2.0、4.0),分别测出对应的吸油效果,结果如图 4 所示。由图可见,当 TMAB 投加量为 0.5g 时,除油率高达

78%,是未添加 TMAB 的 2.49 倍。这是由于 TMAB 通过离子交换进入膨润土层间取代 Na⁺ 阳离子,扩大了层间距,增加了吸附容量,这与上述结构表征结果相符。但当改性剂用量超过膨润土最多结合位点时,会降低吸油效果。

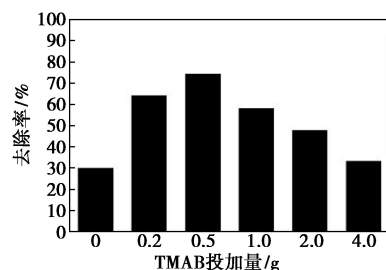


图 4 不同改性剂 TMAB 添加量对除油率的影响

固定 TMAB 投加量为 0.5g,改变制备改性膨润土时的 CPAM 浓度,其余实验条件不变,测出相应的吸油效果,结果如图 5 所示。由图可见,当 CPAM 浓度为 0.05% 时,改性膨润土的除油效果最好。因此改性剂添加量选择 TMAB 为 0.5g、CPAM 浓度为 0.05%,之后的实验都以此为前提。

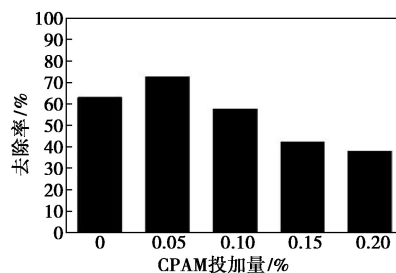


图 5 不同改性剂 CPAM 添加量对除油率的影响

2.2.2 搅拌时间的影响

搅拌时间的长短影响了吸附剂与油分子接触:接触时间短会使得吸附不完全,未达平衡;而时间过长则会增加经济成本。为此,固定实验条件:转速为 150r/min,吸附剂投加量为 5g/L,改变搅拌时间,测定除油率的变化,结果如图 6 所示。由图可见,在未达到吸附平衡之前,除油率随着时间的上升而增加;3h 时去除率达 76.0%,之后延长吸附时间除油率增长缓慢;6h 时除油率出现降低。这是由于在 3h 后达到了吸附平衡,而搅拌时间过长会发生脱附,油分

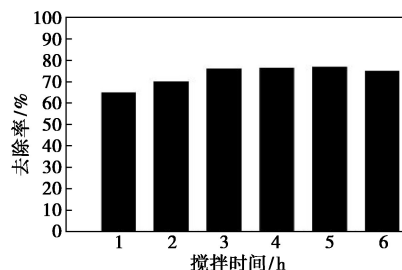


图 6 搅拌时间对改性膨润土除油率的影响

子又会进入溶液中。出于时间成本考虑,选定吸附时间为 3h。

2.2.3 搅拌速度的影响

搅拌速率会增加膨润土与油分子的接触机会,因此需要确定合适的搅拌速率以提高除油率。固定实验条件:搅拌时间为 3h,吸附剂投加量为 5g/L,改变搅拌速率,测定改性膨润土除油率的变化,结果如图 7 所示。由图可见,改性膨润土吸附油分子的最佳转速为 200r/min,此时除油率最大,可达 81.2%;当转速小于 200r/min 时,改性膨润土与油分子不能完全接触;而转速过大时,过大的剪切力会促使脱附行为^[18]发生,从而降低去除效果。

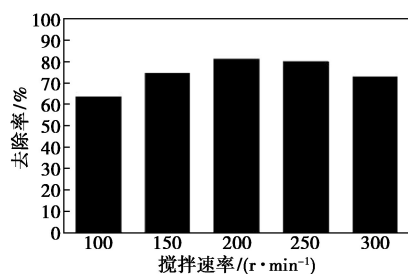


图 7 搅拌速率对改性膨润土除油率的影响

2.2.4 改性膨润土投加量的影响

吸附剂的投加量是评价吸附剂性能的重要指标,在达标的前提下确定最少投加量可以减少使用成本。固定实验条件:搅拌时间为 3h,转速为 200r/min,改变改性膨润土的投加量,来测定除油率的变化,实验结果如图 8 所示。由图可见,开始阶段除油率随改性膨润土投加量的增加上升较快;当改性膨润土投加量为 7.5g/L 时,除油率达 85.7%,之后缓慢上升;当投加量为 15g/L 时,除油率达 90.9%。当吸附剂用量过少时,吸附位点不能满足油分子需求;而当吸附剂用量过多时,吸附达到平衡,不能明显提高去除率。从节约成本考虑,改性膨润土的最佳投加量定为 7.5g/L。

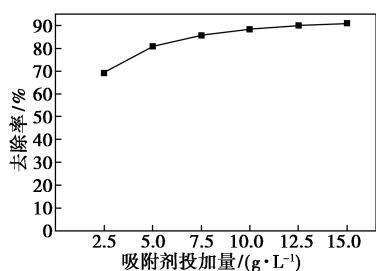


图 8 吸附剂投加量对除油率的影响

3 结论

采用 CPAM 和 TMAB 对产自郑州市巩义的钠

基膨润土进行了改性,得到改性膨润土。以其为吸附剂进行吸附实验,结果表明,当搅拌时间为 3h,转速为 200r/min 时,采用 7.5g/L 双改性膨润土(改性剂选择 0.5g TMAB 和浓度为 0.05% 的 CPAM)对铁路模拟含油废水进行处理,除油率可达 85.7%,剩余油含量为 7.15mg/L,达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)油类排放一级排放标准(10mg/L)。由于成本低,改性工艺可行,吸附性能达标,所以这种双改性膨润土在铁路含油废水的处理中具有应用潜力。

参考文献

- [1] 肖莹.铁路场站含油废水调查及处理工艺研究[D].西安:长安大学,2010.
- [2] Saththasivam J, Loganathan K, Sarp S. An overview of oil-water separation using gas flotation systems[J]. *Chemosphere*, 2016, 144(1): 671-680.
- [3] Huz R D L, Lastra M, Junoy J, et al. Biological impacts of oil pollution and cleaning in the intertidal zone of exposed sandy beaches: preliminary study of the "Prestige" oil spill[J]. *Estuarine Coastal & Shelf Science*, 2005, 65(1-2): 19-29.
- [4] 曹春艳, 于冰, 赵莹莹. 有机改性膨润土处理含油废水的研究[J]. *硅酸盐通报*, 2012, 31(6): 001382-1387.
- [5] 雷岗星. 含油废水处理技术的研究进展[J]. *环境研究与监测*, 2017(1): 58-62.
- [6] 李西北. 改性膨润土在处理含油废水中的应用[D]. 大连: 大连海事大学, 2014.
- [7] 邵红, 刘相龙, 李云姣, 等. 两种改性膨润土对含油废水吸附行为的研究[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(7): 2114-2120.
- [8] 叶新才, 王占岐, 赵宇宁. 改性膨润土处理石化含油废水试验研究[J]. *非金属矿*, 2004(2): 41-43.
- [9] 陈维族. 改性膨润土处理含油废水的实验研究[J]. *四川化工*, 2015, 18(4): 54-57.
- [10] 管金发, 邓松圣, 曾兴钢, 等. 模型乳化油废水的稳定性研究[J]. *后勤工程学院学报*, 2013, 29(1): 10-15.
- [11] 王通, 朱润良, 葛飞, 等. CTMAB/CPAM 复合改性膨润土吸附水中苯酚和硝基苯[J]. *环境科学*, 2010, 31(2): 385-389.
- [12] 罗志刚, 卢其明, 谢海钦, 等. 低分子量 PAM 改性膨润土/聚合物复合保水剂研制[J]. *化学反应工程与工艺*, 2011, 27(1): 68-72.
- [13] Wolfe T A. Interaction of aliphatic amines with montmorillonite to enhance adsorption of organic pollutants[J]. *Clays & Clay Minerals*, 1985, 33(4): 301-311.
- [14] 孟凡芳, 侯凯军, 高永福, 等. 不同链长的季铵盐对改性膨润土性能的影响[J]. *石化技术与应用*, 2016, 34(1): 37-41.
- [15] Smith J A, Galan A. Sorption of nonionic organic contaminants to single and dual organic cation bentonites from water[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(3): 685.
- [16] 邵红, 刘相龙, 王大卫, 等. 壳聚糖和 PDMDAAC 改性膨润土用于处理含油废水的研究[J]. *岩矿测试*, 2014, 33(3): 426-432.
- [17] 徐立恒. 有机膨润土的结构调控及吸附性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2009.
- [18] 赵振国. 吸附作用应用原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

收稿日期: 2018-04-19