

改性膨润土处理油田废水实验研究

陈爽 张磊 邹昊辰 侯垠婷

(吉林大学环境与资源学院环境工程系)

摘 要 通过高温焙烧和交联改性两种方法制备出改性膨润土,研究其在不同条件下对油田废水 COD_{Cr} 的去除效果。结果表明:改性膨润土对油田废水 COD_{Cr} 的去除效率有显著提高,最高可达65.32%。为膨润土的改性及其在油田废水处理中的应用提供了参考依据。

关键词 油田废水 膨润土改性 实验研究

0 引言

水环境保护是当今生态环境保护的一个重要课题。随着我国水资源紧缺现象的日益严峻,油田废水的处理问题也越来越受到人们的重视。油田废水是含有多种污染物的废水,直接或不达标外排后将会对生态环境造成严重污染。目前,对其处理的主要方法有生物处理、混凝沉淀、电化学法等,但这些方法的应用也存在一些不足^[1]。

膨润土具有廉价、分布广等优点,经改性后的膨润土可以作为污水处理的材料,在处理有机污染物废水、重金属废水、地下水、饮用水和污染土壤等方面具有广阔的应用前景^[2],改性膨润土在处理废水方面的研究虽然很多,但是其在处理油田废水方面的报道并不多见。改性膨润土如能成功应用于油田废水的处理,将为油田废水的处理开辟新的途径。

本次实验研究在不同条件下按不同配比制得的一系列改性膨润土,以 COD_{Cr} 为指标,考察其对油田废水的处理效果。从而选出最佳改性膨润土,并对其除油性能、特点和适宜条件进行探讨。

1 实验机理

1.1 膨润土性质

天然膨润土的主要成分是蒙脱石,是由两层硅氧四面体和一层铝氧八面体组成的2:1型层状硅酸盐矿物。四面体片中的硅可被铝随机置换,但代换量不超过15%;八面体片中的铝(镁)可被同价或低价阳离子类质同象置换。蒙脱石的结构通式为 $\text{Na}_x(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Al}_2-x\text{Mg}_{0.33})[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ ^[3]。

膨润土是具有水合铝硅酸盐化合物成分,电负性较强的黏土,表面的硅氧结构具有极强的亲水性和层间大量可交换性阳离子,故其表面通常存在一层薄的水膜,不能有效地吸附疏水性有机污染物,限制了其在水处理领域中的应用。因此,对天然膨润土的改性受到了广泛的重视,一些实验已证明,应用加入酸、氧化剂、无机盐等无机物或直接高温焙烧等方法对膨润土进行改性,可明显改善其对有机污染物的吸附性和离子交换性能^[4]。

1.2 膨润土改性方法

本实验采用直接高温焙烧改性和交联改性两种方法制备改性膨润土。

1.2.1 高温焙烧改性

高温焙烧改性同其他改性方法相比具有简便、易控制等优点,焙烧改性膨润土是天然膨润土经焙烧处理后而制得的无毒、无味的粘土矿物,它不溶于水和有机溶剂及脂类。

焙烧改性的方法主要有马弗炉加热和微波加热等。

1.2.2 交联改性

交联(柱撑)膨润土属柱撑粘土矿物的一种,它可作为一种大层间距的多酸型层柱微孔材料,是一种性能优异的催化剂和吸附剂,是沸石分子筛潜在的替代品。交联膨润土最初是由于催化需要而发展的,具有成本低、比表面大、微孔量高和表面酸性强等特性,作为催化剂、吸附剂应用于石油化工与环境保护领域已有不少报道。

交联膨润土的制备方法有两种:一种是滴定法,

另一种为离子交换法。前者主要适合用于 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{4+} 等的水化离子来交联柱撑膨润土；后者适用于 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ti^{4+} 等的水化离子来柱撑膨润土，这些离子在碱中容易沉淀^[7]。

2 实验

2.1 实验材料和仪器设备

天然钙基膨润土、分析纯硫酸铝。

油田废水采自辽河油田，取废水静置一段时间后的中层清液进行实验，其水质情况见表1。

表1 油田废水水质情况

指 标	数 值
颜 色	微 黄
嗅 味	恶 臭
pH 值	7 左右
COD _{Cr} (mg/L)	500 左右

搅拌器为数字显示多头磁力恒温搅拌器，其型号为HJ—6A；马弗炉。

2.2 改性实验

2.2.1 高温焙烧改性膨润土

实验采用马弗炉加热，焙烧温度为400℃和600℃，时间为2 h。

制备过程：取适量天然膨润土于瓷坩埚中，放入马弗炉中在600℃下焙烧2 h，冷却后取出磨细，过筛（100目），即得到600℃焙烧改性膨润土。

400℃焙烧改性膨润土的制备过程与600℃的相同。

2.2.2 交联改性膨润土

实验采用离子交换法对膨润土进行交联改性，改性剂选择分析纯硫酸铝，焙烧温度选择为400℃和600℃。

制备过程：称取不同量分析纯硫酸铝放入小烧杯中，加水进行搅拌使之溶解。称取不同量天然膨润土放入瓷坩埚中，依次将小烧杯中的溶液倒入对应瓷坩埚中并不断搅拌，使之与膨润土均匀混合，放置陈化24 h，在前4 h的陈化过程中每隔0.5 h进行一次搅拌。经过24 h陈化后将瓷坩埚放入马弗炉中在400℃下加热2 h，冷却后取出磨细，过筛（100目），即得到400℃硫酸铝焙烧改性膨润土。

600℃硫酸铝焙烧改性膨润土的制备方法与400℃相同。

2.3 混凝沉淀实验

本实验将天然膨润土及各种改性膨润土作为混凝剂处理油田废水，并以COD_{Cr}为评价指标，检测混凝效果。

实验过程：取油田废水置于烧杯中，加入天然膨润土及已制备的各种改性膨润土混凝剂，调节适宜pH值，在磁力搅拌器上搅拌30 min，静置4 h，取上层清液测COD_{Cr}值。

3 实验结果分析

3.1 改性膨润土最佳实验条件

3.1.1 最佳改性方法

将天然钙基膨润土、改性制得的400℃焙烧膨润土、600℃焙烧膨润土、400℃系列交联改性膨润土、600℃系列交联改性膨润土，同时进行混凝沉淀实验，然后取原水上清液进行COD_{Cr}的测定，进行比较研究。

混凝实验时用土量均为0.5 g，对交联改性的膨润土，选取改性剂用量均为5%进行实验，各种改性方法制得膨润土与原土对油田废水的处理效果见表2。

表2 不同改性方法对处理效果的影响

改性方法	COD _{Cr} 去除率 (%)
400℃高温焙烧	43.62
600℃高温焙烧	50.32
400℃交联改性	52.03
600℃交联改性	59.55
原 土	39.60

从表2可以看出，天然膨润土对COD_{Cr}的去除率最低；在相同的焙烧温度下，加入改性剂的交联改性焙烧膨润土对COD_{Cr}的去除率要高于单纯焙烧的膨润土；在加入相同改性剂的条件下，焙烧温度为600℃膨润土对COD_{Cr}的去除率优于400℃的。故选择改性方法为600℃交联改性。

以下每个实验都是在上一个选定的最佳条件下进行的。

3.1.2 改性剂最佳投加量

实验所用交联改性的改性剂为硫酸铝盐，其不同投加量对油田废水处理效果的影响见图1。

如图1所示，随着改性剂硫酸铝盐投加量的增加，COD_{Cr}的去除率逐渐增大，当投加量超过5%时，去除率的增加减缓，因此选取改性剂的最佳投加量为5%。

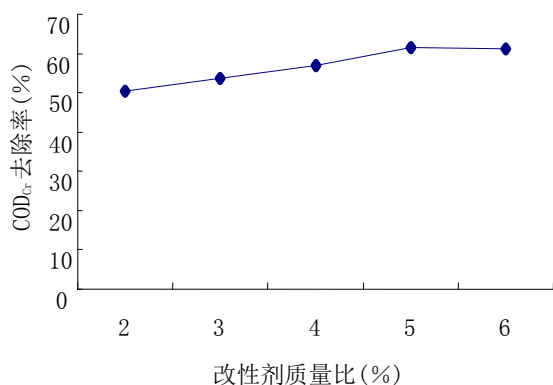


图1 改性剂不同投加量对处理效果的影响

3.1.3 改性膨润土最佳投加量^[8]

取水样为100 mL, 在30 min搅拌时间和搅拌速度为200 r/min的实验条件下, 600℃交联改性膨润土的不同加入量对COD_{Cr}去除效率的影响见图2。

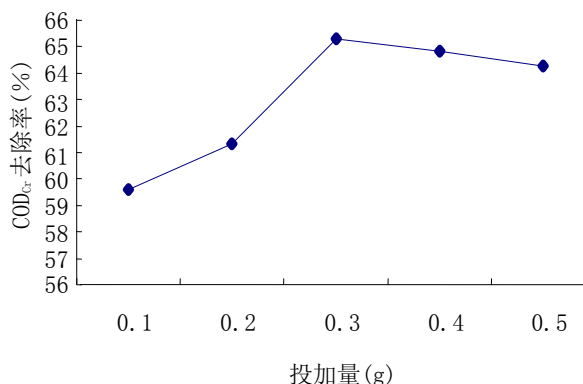


图2 改性膨润土不同投加量对处理效果的影响

如图2所示, COD_{Cr}的去除率随交联改性膨润土用量的增加而升高, 当用土量为0.3 g时, 去除率达到一个最大值为65.32%, 为节约处理成本, 实验选取最佳用土量为3.0 g/L。

3.2 实验结果分析

通过以上实验, 可对膨润土的改性及混凝机理作以下推断:

3.2.1 直接高温焙烧膨润土处理效果更好

其原因可能是: 在不同温度下焙烧天然膨润土, 先后失去表面水、层间吸附水以及孔隙中的杂质, 减小水膜和杂质产生的吸附阻力, 使膨润土的吸附性能得到改进, 随着焙烧温度的升高, 所制得的改性膨润土中杂质及表面水、吸附水和结构水的去除更彻底。

600℃时焙烧膨润土, 既去除了结构通道中的吸附水, 又不破坏结构骨架, 提高了比表面积, 增加了吸附性能, 改进了处理性能。故600℃焙烧温度其对油田废水的去除效果更加理想。

3.2.2 加入交联剂改性效果更好

推断主要原因如下: 首先, 膨润土加入硫酸铝溶液调浆后显酸性, pH为5左右, 硫酸铝溶液与硅酸盐发生物理化学反应, 使膨润土产生许多小孔, 将其中的杂质溶解; 同时, 小半径的H⁺交换蒙脱石晶层间的阳离子形成孔道, 使蒙脱石层间的Na⁺、K⁺、Mg²⁺和Ca²⁺等阳离子转化为酸的可溶性盐类而溶出, 从而削弱了原来层间的键能, 使层状晶格裂开, 晶层间距扩大, 端面的孔道角度增大, 直径增大, 活性表面增加, 离子渗透作用增强。此原因类似酸改性原理。

另外, 加入的改性剂为硫酸铝盐, 置换后的一部分H⁺又可以被溶液中的Al³⁺所取代, 使层间撑开^[9], 四面体中也可能有部分Si⁴⁺被Al³⁺取代, 从而生成吸附能力更强的铝离子或碱基铝离子。即柱撑改性提高处理效果。

故交联改性焙烧膨润土比直接焙烧制得的膨润土处理性能更高。

3.2.3 交联改性剂用量不同处理效果不同

推测为两方面原因:

◆ 随着加入Al₂(SO₄)₃量的增加, 起初COD_{Cr}去除率上升较大, 当加入量为5%左右时达到最大值, 然后缓慢减小。这可能是因为当加盐量低时, 只有少量的氧化物柱体, 层间距未能完全被撑开, 产生的微小孔隙内比表面较小, 故吸附能力弱, COD_{Cr}去除率低, 随着改性剂的增加, 生成的微小孔隙增多, 并可能达到饱和, 故COD_{Cr}去除率上升缓慢^[10]。

◆ 反应有少量气体生成, 交联剂的加入可能会影响生成的气体量, 交联剂投加量少时, 反应生成的气体很少, 在膨润土中由于气体作用, 产生的孔隙内比表面较小, 故吸附能力弱, COD_{Cr}去除率低。随着加盐量的增加, 反应生成的气孔增多, 比表面增大, 吸附能力增强, 去除率上升, 但若加盐量过大, 过多的生成气体会使膨润土内孔隙孔径变大, 机械强度变差, 比表面反而有所降低, 导致吸附能力下降, 去除率降低。因此, 加Al₂(SO₄)₃量选用5%为宜^[11]。

4 结 论

本文选用钙基膨润土通过不同的改性方法制得

改性膨润土,初步探讨了其改性机理,并以 COD_{Cr} 为目标,通过混凝实验考察了其最佳改性方法、改性剂用量及改性膨润土投加量。实验对膨润土的改性以及改性膨润土处理油田废水的规律进行了系统的研究,得到如下结论:

- ◆ 改性膨润土对油田废水处理效果总体好于原土。
- ◆ 焙烧温度高,处理效果更好。首先,更高的焙烧温度可以使膨润土中杂质及表面水、吸附水和结构水的去除更彻底。其次硫酸铝盐与膨润土发生反应更完全,使其更多的进入到层状结构中,使层间距增大,进一步提高了膨润土的吸附性能。
- ◆ 实验得出改性膨润土的最佳处理条件为 600°C 交联改性,最佳改性剂用量为5%,膨润土最佳投加量为 3.0 g/L 。

参考文献

- [1] 王兴,荣艳.石油开采含油废水处理技术的探讨.中国环境管理干部学院学报,2006,16(1):78~79
- [2] 郑振晖.改性膨润土对活性染料废水的处理研究.山东化工,2004,33(6):9~11

- [3] 王鸿禧.膨润土.北京:地质出版社,1980
- [4] 黄柏顺,印文雅.改性膨润土在有机废水处理中的应用现状.安徽水利水电职业技术学院学报,2000,6(2):16~18
- [5] 宋国君,殷兰兰等.膨润土改性及其在污水处理中的应用进展[J].青岛大学学报(工程技术版),2004,19(4):35~39
- [6] 李梦耀,车红荣.膨润土的改性研究及在污水治理中的应用.长安大学学报(建筑与环境科学版),2004,21(2):42~45
- [7] 刘力章,马少健.废水处理用膨润土改性方法综述.有色矿冶[J],2005,21(1):110~112
- [8] 于瑞莲,胡恭任.焙烧改性膨润土处理垃圾渗滤液.华侨大学学报(自然科学版),2004,25(4):423~425
- [9] 李益民,张华等.羟基金属柱撑膨润土吸附氟的性能研究[J].环境污染与防治,2006,(1)
- [10] 聂锦旭,肖贤明等.改性膨润土处理含油废水的实验研究[J].非金属矿,2005,28(2):40~41
- [11] 李织宏,王滢等.膨润土加碳焙烧改性条件研究[J].天津化工,2006,20(1):24~25

(收稿日期 2008-06-10)

(编辑 李娟)

氮氧化物污染与人体健康

氮氧化物主要是对呼吸器官有刺激作用。由于氮氧化物较难溶于水,因而能侵入呼吸道深部细支气管及肺泡,并缓慢地溶于肺泡表面的水分中,形成亚硝酸、硝酸,对肺组织产生强烈的刺激及腐蚀作用,引起肺水肿。亚硝酸盐进入血液后,与血红蛋白结合生成高铁血红蛋白,引起组织缺氧。在一般情况,当污染物以二氧化氮为主时,对肺的损害比较明显,二氧化氮与支气管哮喘的发病也有一定的关系;当污染物以一氧化氮为主时,高铁血红蛋白症和中枢神经系统损害比较明显。汽车排出的氮氧化物(NO_x)有95%以上是一氧化氮,一氧化氮进入大气后逐渐氧化成二氧化氮。二氧化氮是一种毒性很强的棕色气体,有刺激性。当二氧化氮的量达到一定程度时,在遇上静风、逆温和强烈阳光等条件,便参与光化学烟雾的形成。

(摘编自中国环境保护网 2008-06-23)