

## 膨润土环境修复材料的制备、表征及在废水处理中的应用

甄卫军 祁新萍 李志娟 李振江 闵犁园 庞桂林

(新疆大学化学化工学院, 乌鲁木齐 830046)

**摘 要** 以新疆夏子街钠基膨润土制备环境修复材料并应用于废水处理。FTIR(红外光谱)分析结果表明, 改性后有机季铵盐已经插层进入蒙脱石层间。XRD(X射线衍射)结果表明, 改性后蒙脱石层间距由 1.227 nm 增至 3.476 nm。当 pH=4、膨润土环境修复材料用量为 6 g/L、搅拌时间 30 min 时, 其对城市生活污水化学耗氧量 COD 的去除率达到 80% 以上。当 pH=8、搅拌时间 15 min、膨润土环境修复材料用量为 60 g/L 时, 对炼油碱渣废液中挥发酚的去除率达到 94.21%。

**关键词** 膨润土环境修复材料; 制备; 吸附; COD; 挥发酚

**中图分类号** TQ 085<sup>+</sup>.4; X 703.1

**文献标识码** A

**文章编号** 1000-6613(2005)11-1282-05

## Preparation and Characterization of Bentonite Environmental Rehabilitation Material and Its Application to Waste Water Treatment

Zhen Weijun, Qi Xinping, Li Zhijuan, Li Zhenjiang, Min Liyuan, Pang Guilin

(College of Chemistry and Chemical Engineering of Xinjiang University, Urumqi 830046)

**Abstract** With sodium based bentonites of Xiazijie formation in Xinjiang, the environmental rehabilitation material was prepared and applied to the treatment of waste water. The FTIR spectrum showed intercalation of organic reagents into the layers of montmorillonite after modification. The spacing of montmorillonite layers was observed to increase from 1.227 nm to 3.476 nm by XRD. When the adsorption conditions were pH = 4, the amount of bentonite environmental rehabilitation material 6 g/L, stirring time 10 min, the removal percentage of COD in municipal sewage was over 80%. When the adsorption conditions were pH = 8, the amount of bentonite environmental rehabilitation material 60 g/L, stirring time 15 min, the removal percentage of volatile phenol in oil refinery alkali sludge waste water reached 94.21%.

**Keywords** bentonite environmental rehabilitation material; preparation; adsorption; COD; volatile phenol

作为黏土类矿物的膨润土含有的主要矿物质成分是蒙脱石。蒙脱石属于 2:1 型三层结构的硅酸盐矿物。膨润土有机改性后蒙脱石层间距增大, 同时片层表面被有机离子的烷烃长链覆盖, 层间域成为疏水环境, 能够有效吸附有机污染物<sup>[1]</sup>。目前, 改性膨润土被认为是具有广泛前景的环境修复材料, 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显示了广阔的应用前景<sup>[2,3]</sup>。Bojemueller 等<sup>[4]</sup>以改性膨润土吸附增强型杀虫剂, 吸附效果良好。Nader Al-Bastaki 等<sup>[5]</sup>结合超滤和膨润土的吸附来处理染料废水取得了满意的结果。

新疆具有储量丰富的膨润土资源, 特别是拥有

世界罕见的特大型膨润土矿——夏子街膨润土矿, 已探得的 C+D 级储量达到 4.32 亿吨, 远景储量达到 50 亿吨<sup>[6]</sup>。本文作者以新疆夏子街钠基膨润土为原料, 经过提纯和改性, 制备了膨润土环境修复材料, 并应用于处理乌鲁木齐河东城市生活污水和乌鲁木齐石化炼油碱渣废液的有机污染物, 从而为其在环境修复方面的应用奠定基础。

**收稿日期** 2005-06-13; **修改稿日期** 2005-07-11。

**基金项目** 新疆维吾尔自治区 2003 年科技攻关和重点科技项目 (No. 200332108)。

**第一作者简介** 甄卫军(1969—), 男, 副教授, 硕士生导师。电话 0991-4556277; E-mail zhenweijun6900@163.com。

## 1 实验部分

### 1.1 材料及仪器

#### 1.1.1 夏子街钠基膨润土化学成分(均为质量分数,下同)与物化性能

原矿组成:蒙脱石, 46.8%;  $\alpha$  石英, 14.6%; 长石, 12%; 伊利石, 10.5%; 石膏, 1.9%; 片沸石, 14.2%。

基本物化性能:膨润土的胶质价为 6.3 mL/g, 膨胀容为 11.5 mL/g, 膨润值为 7.0 mL/g, 吸附量为 0.226 g/g, 阳离子交换容量(CEC)为 0.75 mmol/g; pH 值为 7.2~7.5。

矿物的化学成分:  $\text{SiO}_2$ , 60.93%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 12.00%;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 5.33%;  $\text{MgO}$ , 2.55%;  $\text{CaO}$ , 1.56%;  $\text{Na}_2\text{O}$ , 2.65%;  $\text{K}_2\text{O}$ , 2.56%;  $\text{TiO}_2$ , 0.57%;  $\text{MnO}$ , 0.12%;  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 0.18%; 烧失量, 10.92%。

#### 1.1.2 乌鲁木齐河东污水处理厂进口水

实验采用乌鲁木齐河东污水处理厂的进口水(即城市污水的汇聚点, 未经过任何处理)。指标: COD 271~600 mg/L; BOD 115.4~285.3 mg/L; pH 值为 7.03~7.79。

#### 1.1.3 乌鲁木齐石化炼油碱渣废液化学成分

实验采用乌鲁木齐石化炼油碱渣废液, 其主要化学成分: 游离 NaOH, 10.14%; 酚类, 90 000 mg/L, 中性油, 4.2%。

#### 1.1.4 试剂及仪器

十六烷基三甲基氯化铵, 分析纯; 硫酸银, 分析纯; 硫酸汞, 分析纯; 硫酸( $\rho=1.84$  g/mL), 分析纯; 重铬酸钾标准溶液(0.25 mol/L); 1,10-菲绕啉指示剂; 硫酸铜( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), 分析纯; 磷酸溶液; 甲基橙指示液; 溴酸钾-溴化钾标准参考溶液,  $c_{1/6\text{KBrO}_3}=0.1$  mol/L; 碘酸钾标准溶液,  $c_{1/6\text{KIO}_3}=0.0250$  mol/L; 淀粉溶液; 碘化钾, 分析纯; 盐酸, 分析纯; 硫代硫酸钠标准滴定溶液,  $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \approx 0.0125$  mol/L。

德国 BRUKER 公司 EQUINOX 55 傅里叶变换红外光谱仪; 日本 Mac Scienc 公司 M18XHF22-SRA 型 X 射线衍射仪; JJ-2 增力电动搅拌器; SHB-III S 循环水式多用真空泵; DZF-6020 型真空干燥箱; DF-II 集热式磁力加热搅拌器; KS 康氏振荡器; PHS-2 精密酸度计; 超级恒温器; 电炉。

### 1.2 研究方法

#### 1.2.1 膨润土的提纯

采用湿法自然沉降进行原矿提纯, 提纯后蒙脱石含量大于 60% 以上。

#### 1.2.2 膨润土的改性

取一定量的提纯膨润土分散制浆, 加入一定量的钠盐, 并搅拌均匀, 然后在 60~80 °C 的温度下高速搅拌, 加入一定量十六烷基三甲基氯化铵进行插层反应, 反应完全后用去离子水冲洗至无氯离子, 在 80 °C 下烘干, 研磨, 粒径为 0.074 mm, 密封备用。

#### 1.2.3 结构表征

采用 FTIR(傅里叶变换红外光谱)分析有机膨润土的官能团, XRD(X 射线衍射)分析有机膨润土中蒙脱石晶胞的层间距。

#### 1.2.4 对城市污水吸附性能的研究(主要讨论 COD 去除率)

取 100 mL 原废水, 用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  或 NaOH 调节 pH 值, 加一定量的有机膨润土, 经搅拌, 自然沉降, 静置 10 min, 取上清液, 采用重铬酸钾法(GB 11914-1989)测定 COD<sup>[7]</sup>。

#### 1.2.5 对石化炼油碱渣废液吸附性能的研究(主要讨论挥发酚的去除率)

将炼油厂含酚废水除去氧化剂(如游离氯)、硫化物、油类等后稀释, 用磷酸和 NaOH 调节 pH 值, 加入一定量的有机膨润土, 振荡一定时间, 预蒸馏后, 用溴化滴定法<sup>[8]</sup>测挥发酚的含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

由图 1 所示, 有机膨润土和钠基膨润土在 3 446  $\text{cm}^{-1}$  及 3 620  $\text{cm}^{-1}$  附近均出现较强的吸收带, 分别属于膨润土的层间水和羟基(-OH)的伸缩振动带, 这说明有机膨润土间仍然有少量水合物

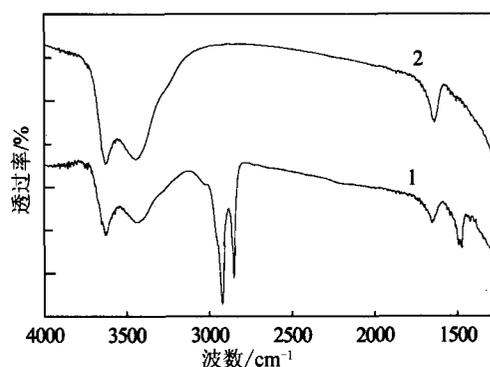


图 1 钠基土和有机膨润土的红外光谱图  
1—有机膨润土; 2—钠基膨润土

存在。在  $1\,473\text{ cm}^{-1}$  及  $2\,850\text{ cm}^{-1}$  是  $\text{CH}_2$  的振动吸收,  $2\,920\text{ cm}^{-1}$  处出现 C—H 伸缩振动吸收, 而钠基膨润土在此处无吸收峰。由此可说明, 十六烷基三甲基氯化铵阳离子已经进入膨润土蒙脱石的层间结构<sup>[9]</sup>。

## 2.2 X 射线衍射分析

文献 [10] 提出, 钠基膨润土的层间距  $d_{001}$  在  $1.2\sim 1.3\text{ nm}$ 。从图 2 可知, 钠基膨润土的首峰出现在  $2\theta = 7.2^\circ$ , 说明原矿为钠基膨润土; 而有机膨润土的首峰在  $2\theta = 2.54^\circ$ , 首峰前移。同时, 用 Bragg 方程:  $2d\sin\theta = n\lambda$ , 可以求得膨润土  $d_{001}$ 。由此得到钠基膨润土的  $d_{001}$  值为  $1.227\text{ nm}$ , 而有机膨润土为  $3.476\text{ nm}$ , 层间距增加  $1.83$  倍, 进一步证明了季铵盐阳离子已经插入到膨润土的层间<sup>[11]</sup>, 与红外所得结果相吻合。

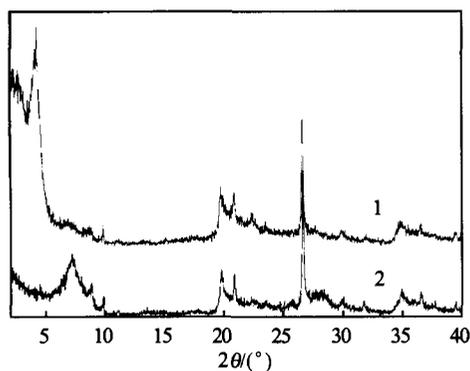


图 2 钠基土和有机膨润土的 X 射线衍射图  
1—有机膨润土; 2—钠基膨润土

## 2.3 膨润土环境修复材料对城市污水吸附性能的研究

### 2.3.1 pH 值对吸附性能的影响

依据实验方法 1.2.4, 固定吸附剂用量为  $4\text{ g/L}$ , 搅拌时间为  $40\text{ min}$ , 考察 pH 值对吸附性能的影响, 结果见图 3。由图 3 可知, 在  $\text{pH}=2\sim 4$  范围内, COD 的去除率明显增大; 之后, 趋于平缓; 当在  $\text{pH}>5$  时, COD 的去除率缓慢下降, 说明废水偏弱酸性有利于吸附反应; 当  $\text{pH}=5$  时, COD 的去除率最大, 达到  $65.9\%$ 。

### 2.3.2 搅拌时间对吸附性能的影响

依据实验方法 1.2.4, 固定吸附剂用量为  $4\text{ g/L}$ ,  $\text{pH}=5$ , 考察搅拌时间对吸附性能的影响, 结果见图 4。由图 4 可知, 在搅拌时间为  $0\sim 20\text{ min}$  内, COD 的去除率随搅拌时间的增加而增加; 当搅拌时间在  $20\sim 40\text{ min}$  内, COD 的去除率基本不变, 说明有机膨润土对 COD 的吸附达到平衡, 吸

附量已趋于饱和;  $40\text{ min}$  以后, COD 的去除率略有下降趋势; 当搅拌时间为  $30\text{ min}$  时, COD 的去除率最大, 达  $65.82\%$ 。

### 2.3.3 吸附剂用量对吸附性能的影响

依据实验方法 1.2.4, 固定搅拌时间为  $40\text{ min}$ ,  $\text{pH}=5$ , 考察吸附剂用量对吸附性能的影响, 结果见图 5。由图 5 可知, 当吸附剂用量在  $2\sim 6\text{ g/L}$  时, COD 的去除率明显增大; 当大于  $6\text{ g/L}$  时, COD 的去除率变化趋于平缓, 说明已达到饱和和吸附; 当吸附剂用量为  $10\text{ g/L}$  时, COD 的去除率最大, 为  $77.56\%$ 。

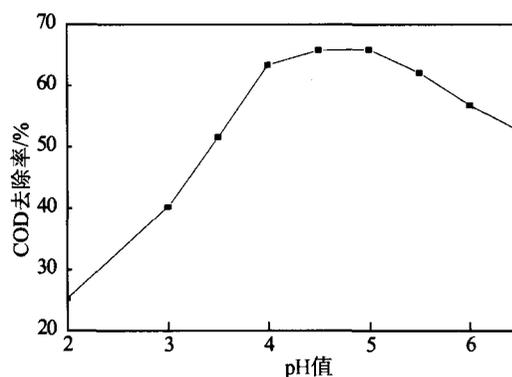


图 3 pH 值对 COD 去除率的影响

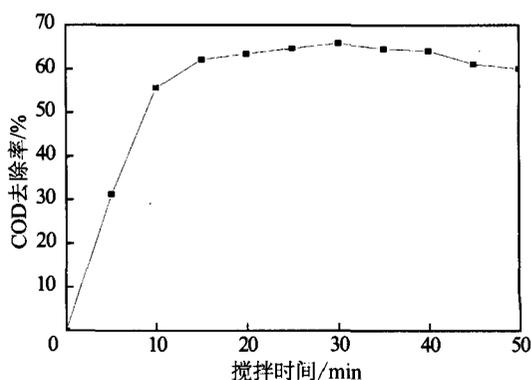


图 4 搅拌时间对 COD 去除率的影响

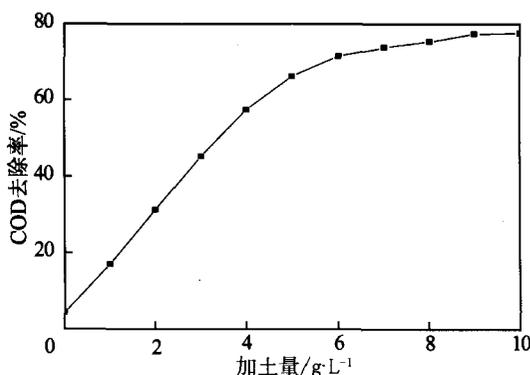


图 5 吸附剂用量对 COD 去除率的影响

### 2.3.4 吸附性能正交试验

为考察一定条件下各反应因素对有机膨润土吸附性能的影响，依据各个因素对吸附的影响，设计正交实验(见表 1)，实验结果见图 6。图 6 中实验序号(1#~9#)为对应的表 1 所设计的正交表实验序号(1#~9#)，10# 为由正交所得的最佳条件做出的验证实验。由图 6 可以看出，10# 实验 COD 去除率最高，达 80.03%。图 7 为各因素水平影响的直观图，表明 pH 值的影响最大，其次是吸附剂用量，搅拌时间的影响最小，且可得最佳方案为 A<sub>2</sub>B<sub>1</sub>C<sub>3</sub>，即 pH=4、搅拌时间 30 min、吸附剂用量为 6 g/L。

表 1 正交实验因素设计表

实验因素	因素代码	各因素水平		
pH 值	A	2 (A <sub>1</sub> )	4 (A <sub>2</sub> )	6.5 (A <sub>3</sub> )
搅拌时间/min	B	30 (B <sub>1</sub> )	20 (B <sub>2</sub> )	10 (B <sub>3</sub> )
吸附剂用量/g·L <sup>-1</sup>	C	2 (C <sub>1</sub> )	4 (C <sub>2</sub> )	6 (C <sub>3</sub> )

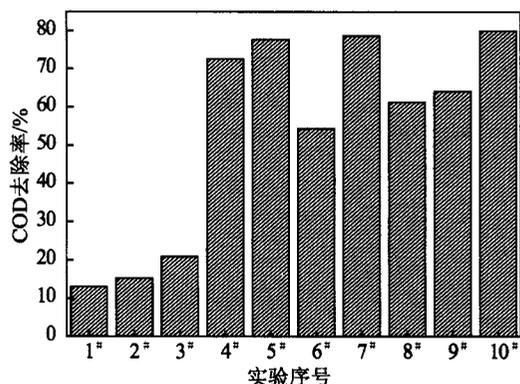


图 6 正交实验结果

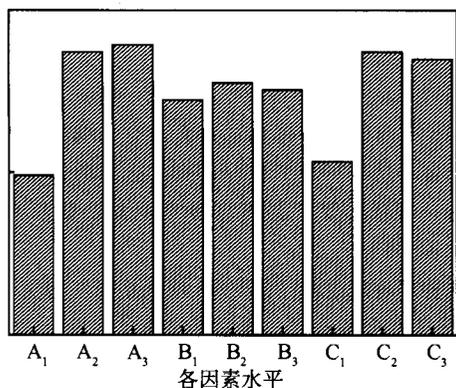


图 7 正交实验各因素水平直观图

## 2.4 膨润土环境修复材料对石化炼油碱渣废液吸附性能的研究

### 2.4.1 吸附性能正交试验

表 2 为膨润土环境修复材料对于挥发酚性能的

正交因素设计表。各因素水平影响的直观图见图 8。由图 8 确定吸附性能的影响因素为吸附剂用量影响最大，其次是搅拌时间，pH 值的影响最小。可得最佳方案为 A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>，即 pH=8、搅拌时间 15 min、吸附剂用量为 40 g/L。

表 2 正交试验因素设计表

实验因素	因素代码	各因素水平		
吸附剂用量/g·L <sup>-1</sup>	A	4 (A <sub>1</sub> )	20 (A <sub>2</sub> )	40 (A <sub>3</sub> )
pH 值	B	6 (B <sub>1</sub> )	8 (B <sub>2</sub> )	2 (B <sub>3</sub> )
搅拌时间/min	C	10 (C <sub>1</sub> )	15 (C <sub>2</sub> )	25 (C <sub>3</sub> )

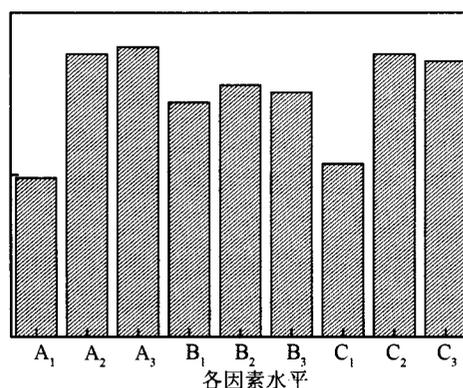


图 8 正交实验各因素水平直观图

### 2.4.2 吸附剂用量对吸附挥发酚的影响

按照实验方法 1.2.5，固定 pH=8，搅拌时间为 15 min，改变吸附剂用量，考察吸附剂用量对挥发酚的吸附效果，实验结果见图 9。

由图 9 可见，有机膨润土对挥发酚表现出了较好的吸附效果。随着吸附剂用量的增加，其对挥发酚的去除率明显增高。当吸附剂用量为 60 g/L 时，其对挥发酚的去除率达 94.21%。由此可见，膨润土环境修复材料对挥发酚吸附效果明显。

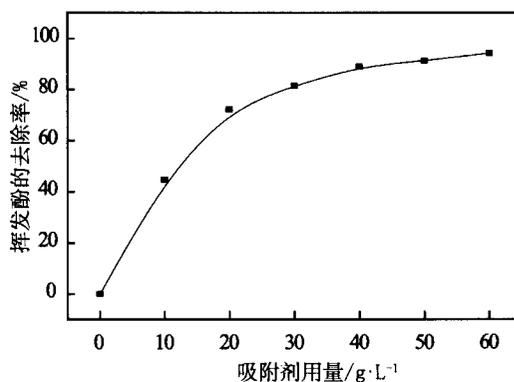


图 9 吸附剂用量对挥发酚去除率的影响

### 3 结 论

以新疆夏子街中低品位钠基膨润土为原料, 经过湿法提纯后制得了膨润土环境修复材料。红外光谱图显示有机膨润土存在明显的有机吸收特征峰。XRD 图表明膨润土改性后, 季铵盐进入层间使其层间距明显增大, 比钠基膨润土增大 1.83 倍。FTIR 与 XRD 表征结果相吻合。

采用该材料处理乌鲁木齐河东污水处理厂的城镇生活污水, 可取得满意的结果。处理后的废水无色、无味。吸附后城市废水的 COD 值低于我国《城镇污水处理厂污染物排放标准》<sup>[12]</sup>(GB 18918—2002)的三级标准(COD<120 mg/L), 故有机膨润土可以作为城市废水的预处理, 并且处理后城市废水的 COD 达到国家《农田灌溉水质标准》<sup>[13]</sup>(GB 5084—1992)(COD<150 mg/L)。有机膨润土吸附处理乌鲁木齐石化炼油厂碱渣废液中的挥发酚, 可取得满意的结果。

膨润土环境修复方面的研究开发, 可以拓宽新疆中低品位膨润土资源的应用领域, 提升其附加值, 为特色资源的转化奠定基础。

### 参 考 文 献

- 1 朱利中, 张淳, 周立峰等. [J]. 中国环境科学, 1994, 14: 346~349
- 2 樊丽萍, 赵林, 刘应春. [J]. 化工环保, 2004, 24(增刊): 355~358
- 3 罗成刚, 廖丹葵, 童张法. [J]. 化工进展, 2002, 21(3): 218~221
- 4 Bojemueller E, Nennemann A, Lagaly G. [J]. *Applied Clay Science*, 2001, 18: 277~284
- 5 Nader Al-Bastaki, Fawzi Banat. [J]. *Resource Conservation & Recycling*, 2004, 41: 103~113
- 6 新疆夏子街膨润土矿有限责任公司. [J]. 中国经贸导刊, 2001, 16: 53
- 7 GB 11914—1989. 化学需要量的测定(重铬酸钾法) [S]
- 8 国家环保局. 水和废水监测分析方法 [M]. 第 3 版. 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 458~465
- 9 Marek Majdana, Oksana Maryuka, Stanislaw Pikusa, et al. [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2005, 740: 203~211
- 10 栾文楼, 李明路. 膨润土的开发利用 [M]. 北京: 地质出版社, 1998. 106
- 11 Lee J Y, Lee H K. [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 85: 410~415
- 12 GB 18918—2002. 城镇污水处理厂污染物排放标准 [S]
- 13 GB 5084—1992. 农田灌溉水质标准 [S]

(编辑 奚志刚)

### · 新闻荟萃 ·

#### 炼油厂含油污泥热萃取/脱水技术研发成功

一种既可以全部回收污泥中的油, 又能够变废物为有效资源的炼油厂含油污泥热萃取/脱水技术, 近日由中国石化抚顺石油化工研究院和天津分公司开发成功。专家认为, 该技术能够实现油、水、固三相的有效分离, 可以最大限度地实现污泥的减量化、资源化和无害化处理。

炼油厂含油污泥主要来自污水处理场的隔油池底泥、浮渣、活性污泥等, 目前国内还没有成熟的处理技术, 近年来国家已将炼油厂污泥列为国家危险废物名录。抚顺石油化工研究院针对炼油厂含油污泥开发出热萃取/脱水新工艺技术, 并形成了独有的设备和技术。从 2002 年开始, 他们在中国石化天津分公司进行现场试验。试验结果表明, 经热萃取/脱水后, 炼油厂含油污泥脱出水含 COD 小于 1000 mg/L, 含油量小于 150 mg/L, 水质不乳化。含油污泥中的固体物和油转移到馏分油中, 经沉降分离和脱油干燥处理后得粉状固体物, 可作为固体燃料利用。炼油厂含油污泥热萃取/脱水技术溶剂用量少、无需再生、可以重复使用, 同时工艺操作条件缓和、处理效果稳定, 而且最终产生的固体物量少、不含水、热值高, 可通过多种途径加以利用。

#### 新的表面涂层可减少换热器结垢

各种有机和无机沉积物, 大多由污垢和其他腐蚀产物形成, 会引起换热器管束内外表面严重的结垢。这种状况在用冷却水冷却情况下尤为普遍。管子表面加快腐蚀, 使传热效率快速恶化。由于结垢, 传热效果可能下降到只有 20%。

德国 Sakaphen 公司推出减少管子表面结垢的技术方案: 将换热器管束涂以热法涂料, 可长期解决管束结垢问题。某些情况下, 壳程也可涂层。新的热法涂料不影响流速、压降、管子表面温度和材质。碳钢材质涂层最好。

这种热硫化涂料可涂 6~8 层, 涂料在特定聚合炉中于 120~150 °C 下硫化, 最后一层硫化温度为 220 °C。该涂料可形成均一、疏水、有弹性和无孔的表面, 总厚度 180~200 μm, 因涂层厚度薄, 对传热系数影响极小。涂料组成为 Si14E 和 Si57E, 为聚氯乙烯-酚醛树脂缩聚物, 这种材料高度抗腐蚀, 可用于所有的冷却水介质包括海水和咸水, 以及化学介质。耐温可高达 200 °C。这一技术已在石油化工企业推广应用。

(摘自“中国化工在线” www.chemsina.com)