

# 多孔陶瓷滤料的亲油改性及其除油性能

马淞江 吴年芬 李方文 杨娟 付美玲 贾海武

(湖南科技大学化学化工学院,湘潭 411201)

**摘要** 研究了铝酸酯偶联剂对多孔陶瓷滤料的亲油改性及改性滤料的除油性能。用正交实验优化改性工艺,并对改性前后滤料用 FTIR、SEM、密度、孔隙率及接触角等手段进行表征。结果表明:最佳改性工艺参数为铝酸酯偶联剂 5% (改性液质量分数)、改性温度 90℃、改性时间 20 min 和涂层次数 1 次。改性滤料 FTIR 图在 2 920.95  $\text{cm}^{-1}$  和 2 851.63  $\text{cm}^{-1}$  处出现了  $\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2$  等特征吸收峰,其密度和孔隙率减小,而对水的接触角明显增大,表明多孔陶瓷滤料亲油改性成功。用改性滤料处理模拟油田采出水,控制滤速 15 m/h,20 min 后采样测出水中油的浓度,其去油率由预处理 65.18% 增加到 96.46%;穿透曲线的研究表明,原始、预处理及改性滤料运行时间分别为 48、85 和 149 min,可见改性滤料的运行时间更长,其较原始与预处理滤料分别延长了 101 min 和 64 min,且其去油率能持续 45 min 维持在 90% 以上。可见经亲油改性的多孔陶瓷滤料是一种良好的聚结除油材料。

**关键词** 铝酸酯偶联剂 多孔陶瓷滤料 改性 模拟油田采出水

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)10-3470-05

## Lipophilic modification of porous ceramic filter media and its oil removal performance

Ma Songjiang Wu Nianfen Li Fangwen Yang Juan Fu Meiling Jia Haiwu

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

**Abstract** The orthogonal experiment was used to optimize the modification process. Before and after modification, filter media were characterized by FTIR, SEM, density, porosity and contact angle. The results showed that the best modification parameters included aluminate coupling agent (5%), temperature (90℃), modification time (20 min) and coating times (one). Proofs of porous ceramic filter media successfully modified included the characteristic adsorption peaks of  $\text{CH}_3$  and  $\text{CH}_2$  in FTIR from modified filter media, reduction of the density and porosity and increase of the contact angle to water. At a speed of 15 m/h and after 20 min, and oil removal rate of modified filter increased from 96.46% to 65.18% compared with pretreatment filter. The breakthrough curves showed that the working times of original, pretreatment and modified filter media were 48, 85 and 149 min, respectively, which implied that operation cycle of modified filter was 101 min and 64 min longer than those of original and pretreatment filter. The oil removal rate of 90% lasted for 45 min, which means that the modified filter is a good coalescence degreasing material.

**Key words** aluminate coupling agent; porous ceramic filter media; modification; simulation oilfield-produced water

油田采出水是油田在采油过程中随原油一同采出的地层水,也是石油工业中产量最大的废水<sup>[1]</sup>,目前我国处理油田采出水主要的技术方法有物理法、化学法、物理化学法和生物化学法等<sup>[2-5]</sup>。近年来,关于物理化学法处理油田采出水的研究报道日益增多,如活性炭、海泡石和高岭土等吸附剂<sup>[6-8]</sup>,而决定处理效果的因素主要是滤料的性能,尤其是亲油性。但活性炭等常规滤料,由于处理成本高、除油性能不好及再生困难等原因限制了其在含油废水中的应用<sup>[9,10]</sup>。聚结(粗粒化)法作为一种物理化

学法,具有设备简单、污染少、除油率高等优点,并以其特有的除油机理而受到重视<sup>[11,12]</sup>。多孔陶瓷滤料作为一种典型的粗粒化材料,由于化学稳定好、孔隙率高、无二次污染、体积密度小和再生性强等优点

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50978098)

收稿日期:2011-12-13; 修订日期:2012-05-09

作者简介:马淞江(1962~),男,学士,教授,主要从事固体废物资源化和水污染控制的教学与科研工作。

E-mail: masongjiang@ gmail. com

在环境治理方面得到了广泛应用和推广。但原始的多孔陶瓷滤料是亲水疏油性的,为了进一步提高其除油性能,有必要对其进行亲油改性。目前国内外学者对石英砂滤料的表面改性研究较多<sup>[13-15]</sup>,但是关于多孔陶瓷滤料的表面改性及其聚结过滤用于含油废水处理的研究鲜有报道。

铝酸酯偶联剂是 1986 年由福建师范大学张文贡等研制的一种新型偶联剂,具有性能好、色浅、无毒、使用方便、价格低廉等优点,因此广泛应用于无机填料的表面改性<sup>[16-18]</sup>。但用铝酸酯偶联剂改性多孔陶瓷滤料还未见报道。

本研究基于以赤泥为主要原料制备的多孔陶瓷滤料,用铝酸酯偶联剂对其进行亲油改性,并对其理化性能进行了表征,同时进行了其处理模拟油田采出水的研究,目的是为多孔陶瓷滤料找到一种新型的优良改性剂,使其在处理含油废水领域的应用进一步推广。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与仪器

DL-411-A 型铝酸酯偶联剂(淡黄色蜡状固体)、多孔陶瓷滤料(粒径 0.8 ~ 1.6 mm)、无水乙醇、1.0 mol/L HCl、1.0 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,模拟油田采出水(废水取自湘潭钢铁有限公司,使用时加水稀释,用氯化钠调节 Cl<sup>-</sup>浓度为 4 000 mg/L)。

红外光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司),JSM-6380LV 型扫描电子显微镜(日本电子株式会社),INCAx-sight 7582 型能谱仪(英国),UV755B 紫外可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司),DF-1 集热式恒温磁力搅拌器(金坛市中大仪器厂),李氏比重瓶(250 mL)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 多孔陶瓷滤料的预处理

将滤料先用水洗净烘干,后用 1 mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浸泡 24 h,然后水洗至中性,烘干备用。

#### 1.2.2 亲油性多孔陶瓷滤料的制备

将铝酸酯偶联剂、蒸馏水、无水乙醇按一定质量比混合,用 1.0 mol/L 的 HCl 调节 pH = 4 即配成改性溶液。在水浴加热条件下向改性液中缓慢加入预处理的多孔陶瓷滤料至看不见明显的改性溶液为止,边加边搅拌,持续搅拌一段时间后摊开,于 90 ~ 100℃ 的烘箱中烘干,即得改性多孔陶瓷滤料。

#### 1.2.3 滤料的表征及测试方法

用红外光谱仪扫描样品作红外光谱分析,KBr 压片;用扫描电子显微镜做扫描电镜分析,加速电压为 30 kV,并用能谱仪做元素成分分析;油含量采用紫外分光光度法测定;用李氏比重瓶测定改性前后滤料的密度并计算孔隙率;采用毛细上升法测定滤料对水的相对接触角,其中自制的毛细管为长 440 mm、内直径 10 mm 的玻璃管,每次所装滤料高度为 100 mm。

#### 1.2.4 穿透曲线的测定

采用长 680 mm、内直径为 11.5 mm 的酸式滴定管模拟含油废水处理装置,滤料装填高度为 320 mm。控制滤速为 15 m/h,每隔 15 min 采样测定出水中油的浓度(其中进水的初始油浓度为 26.9 mg/L),由此绘制出改性前后滤料的穿透曲线。滤柱运行初期,出水中油的浓度很低,随着时间的推移,出水中油的浓度逐渐增大,滤柱逐渐达到饱和,当出水中油浓度增大到允许的规定值时即达到穿透点,本实验根据改性前后滤柱运行情况比较,选择  $c_t/c_0 = 0.55$  为穿透点,此时出水中油浓度为 14.8 mg/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性工艺参数的优化

用 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 正交表安排实验,以去油率为评价指标,考察偶联剂用量、涂层次数、改性温度和改性时间的影响以优化改性工艺。模拟含油废水处理装置中滤料的装填高度为 320 mm,以滤速 15 m/h 处理 20 min 后采样测出水中油的浓度。得出的数据采用 matlab 编程进行极差分析并绘出正交实验直观分析图如图 1 所示。

根据图 1 得出最佳组合工艺为:铝酸酯偶联剂质量分数 5%、涂层次数 1 次、改性温度 90℃ 和改性时间 20 min。由于此组合不在正交表的 9 次实验中,故按该组合条件重做一次实验,测得去油率为 96.46%,高于正交表中的 9 次实验。因此,后续的改性滤料均为在该组合条件下制备所得。

### 2.2 改性前后的红外光谱分析

图 2 为改性前后滤料的 FTIR 图。由图中可以看出,滤料改性前后的红外光谱图基本一致,表明改性前后滤料的基本结构没有变化。改性后的滤料在 1 085.63 cm<sup>-1</sup> 处 C—O 键的伸缩振动峰较原始和预处理明显增强;在 2 920.95 cm<sup>-1</sup> 和 2 851.63 cm<sup>-1</sup>

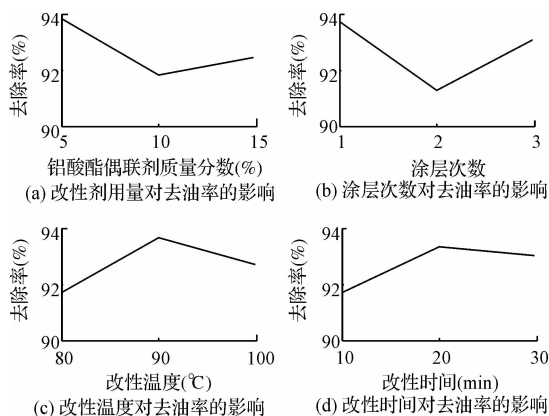


图1 正交实验直观分析图

Fig. 1 Visual analysis chart of orthogonal experiment

处出现了  $\text{CH}_3$  和  $\text{CH}_2$  等有机基团的特征峰,而这些基团均来自铝酸酯偶联剂,这表明铝酸酯偶联剂已经成功包覆在了滤料表面。

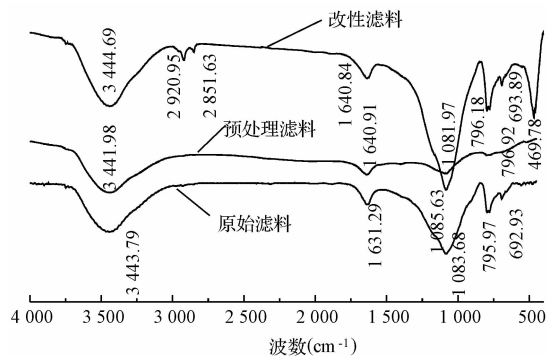


图2 改性前后滤料的 FTIR 分析

Fig. 2 Infrared spectroscopic analysis of modified and unmodified filter media

### 2.3 改性前后的扫描电镜分析

图3为改性前后滤料的扫描电镜图,其中图(a)、(b)、(c)对应的元素分析分别如表1、表2和表3所示,表中数据均是对应的6个点(1、2、3、4、5、6)所取平均值。

从图3可以看出,原始滤料表面较为粗糙,原因是其未经任何处理,表面含有较多的灰尘和杂质,堵塞了一部分孔道;预处理滤料由于经过了水洗、酸洗及再次水洗的过程,大部分杂质都已去除,故其表面的孔清晰可见;改性滤料由于表面被铝酸酯偶联剂所覆盖,形成了一层亲油涂层,因此改性滤料表面的孔道看起来很少。同时,由表1的元素分析可以看出,改性滤料表面的铝、氧原子百分比较原始及预处理增加,这表明改性后铝酸酯偶联剂涂覆于滤料表

面,致使其表面的铝、氧原子增多,因为铝酸酯偶联剂主要成分为铝和氧。以上分析均表明改性前后滤料的结构发生了显著变化,改性滤料表面有了一层亲油性的涂层,即实现了亲油改性。

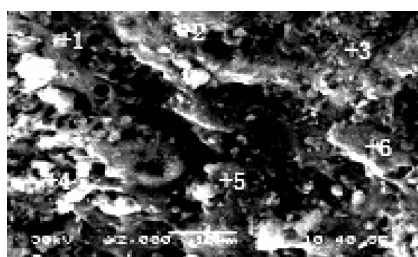
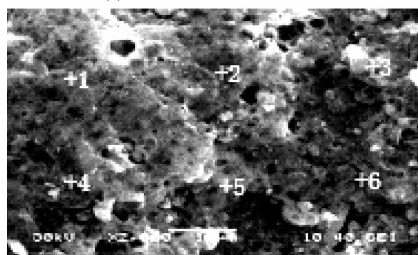
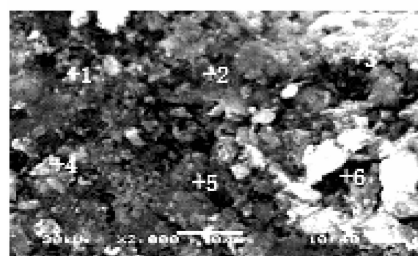
(a) 原始滤料表面 ( $\times 2000$ )(b) 预处理滤料表面 ( $\times 2000$ )(c) 改性滤料表面 ( $\times 2000$ )

图3 改性前后滤料表面的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM micrographs of unmodified and modified filter media

表1 滤料表面元素分析

Table 1 Element analysis of filter media surface

项目	元素	元素浓度	强度校正	重量百分比 (%)	原子百分比 (%)
原始滤料	O K	32.12	0.4321	36.15	32.30
	Al K	7.36	0.6853	6.28	4.31
预处理滤料	O K	9.52	0.4011	30.03	31.95
	Al K	2.53	0.5934	5.24	3.36
改性滤料	O K	51.63	0.9656	54.45	65.43
	Al K	8.94	0.8577	10.41	7.36

注:元素浓度和强度校正为相对值。

### 2.4 密度和孔隙率的测定

改性前后滤料的密度和孔隙率的测定结果见表2,其中数据均是3次实验所取平均值,测定方法参考文献[19]。其中孔隙率计算公式为:

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{W}{\rho V}\right) \times 100\% \quad (1)$$

由表 2 得知改性后滤料的密度明显减小,原因是铝酸酯偶联剂在改性滤料表面覆盖了一层亲油性的涂层,而亲油涂层的存在封闭了其表面的一部分气孔而导致体积增大,因而密度减小。具体表现在,改性滤料由亲水性变成了疏水性,因此其在水中由改性前沉降于水底转变为漂浮于水面。改性后滤料的孔隙率减小,说明改性剂占据了改性滤料的一部分孔道,导致内部的孔隙减少,这也可以从图 3 的扫描电镜分析图看出。以上进一步证实铝酸酯偶联剂实现了对多孔陶瓷滤料的亲油改性。

表 2 改性前后滤料的密度和孔隙率

Table 2 Density and porosity of unmodified and modified filter media

	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	孔隙率 (%)
原始滤料	2.293	53.49
预处理滤料	2.288	53.44
改性滤料	1.969	43.46

## 2.5 对水相对接触角的测定

图 4 所示为原始及预处理滤料的  $h^2-t$  关系曲线,该曲线采用毛细上升法测得,测量环境为 (20 ± 1) °C 的恒温水槽。

从图 4 可以看出滤料经预处理后变化并不明显,原始滤料与预处理滤料拟合直线的斜率分别是 0.2729 和 0.2944。同时,改性滤料的  $h^2-t$  关系曲线不在图中,原因是改性滤料在毛细管中上升的速率非常缓慢,同样操作条件下,改性滤料放置 5 d 左右水面未见上升,因此可取 k 值为 0。假定原始、预处理及改性滤料与水的接触角分别为  $\theta_1$ 、 $\theta_0 = 0^\circ$ 、 $\theta_2$ , 三者的形状系数  $a$  相同,结合表 2 中的孔隙率及参考文献[20]中公式:

$$\cos\theta_r = \frac{k}{k_0} \times \frac{a(1-\varepsilon)\varepsilon_0}{a_0(1-\varepsilon_0)\varepsilon} \quad (2)$$

可算出  $\cos\theta_1 = 0.9251$ 、 $\cos\theta_2 = 0$ , 即  $\theta_1 = 22.32^\circ$ 、 $\theta_2 = 90^\circ$ 。因此,可以判断,改性滤料对水的接触角较预处理滤料增加了  $90^\circ$ 。而实际上预处理滤料不能被水完全润湿,即对水的接触角大于  $0^\circ$ ,故改性滤料接触角大于  $90^\circ$ ,即是疏水的。以上分析也证实了铝酸酯偶联剂改性多孔陶瓷滤料是成功的。

## 2.6 穿透曲线的测定

图 5 表示改性前后滤料除油性能的穿透曲线,其中 3 次实验操作条件相同。

由图 5 可知,原始滤料、预处理滤料及改性滤料

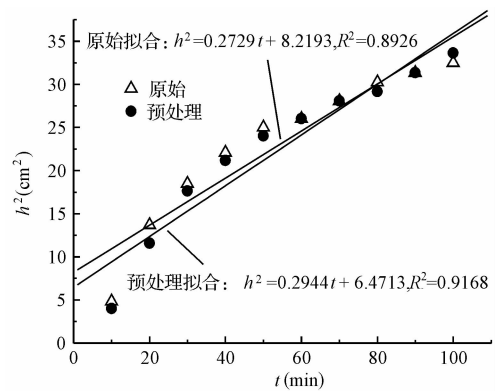
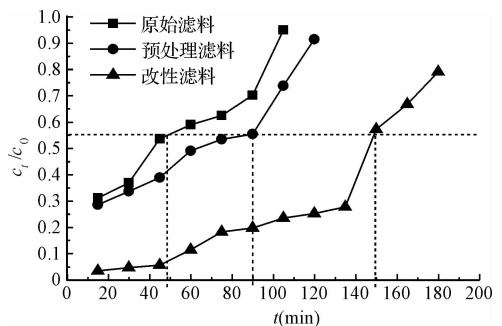
图 4 原始与预处理滤料的  $h^2-t$  关系曲线Fig. 4  $h^2-t$  curves of original and pretreatment filter media

图 5 滤料改性前后的穿透曲线

Fig. 5 Breakthrough curves of modified and unmodified filter media

分别在 48、85 及 149 min 达饱和,所处理的废水总量分别为 1 152、2 040 和 3 576 mL。因此改性滤料的穿透时间更长,所处理的废水总量也增多。这主要是因为改性后的滤料表面包覆了一层亲油性的活性基团,使得滤料表面的活性位点增加,从而更有利于其对小粒径油滴的吸附和聚结。同时,在改性滤料表面吸附与聚结到一定程度的大油滴及油膜在水流冲击作用下会脱落,此时滤料又开始了新的吸附和聚结微小油滴,故其处理含油废水的周期更长。而原始及预处理滤料主要靠吸附除油,当滤料表面的孔隙被油膜覆盖后,除油效果就会下降,因此处理含油废水的周期较短。

## 3 结论

(1) 用铝酸酯偶联剂改性多孔陶瓷滤料的最佳工艺条件为:铝酸酯偶联剂 5% (改性液质量分数)、改性温度  $90^\circ\text{C}$ 、改性时间 20 min 和涂层次数 1 次。

(2) FTIR、SEM、密度和孔隙率及对水接触角的测试分析表明铝酸酯偶联剂实现了对多孔陶瓷滤料

的亲油改性,改性滤料出现了  $\text{CH}_3$  和  $\text{CH}_2$  等有机官能团特征峰,其密度和孔隙率降低且接触角增大。

(3) 穿透曲线测试结果表明,相同操作条件下,改性滤料的去油率更高、运行周期更长(较原始与预处理分别延长了 101 min 和 64 min),这说明滤料经亲油改性后其处理含油废水的性能明显提高。

## 参考文献

- [1] Mehmet Cakmakce, Necati Kayaalp, Ismail Koyuncu. Desalination of produced water from oil production fields by membrane processes. *Desalination*, **2008**,222(1-3):176-186
- [2] Ibrahim Shariff, Wang Shaobin, Ang Ha Ming. Removal of emulsified oil from oily wastewater using agricultural waste barley straw. *Biochemical Engineering Journal*, **2010**,49(1):78-83
- [3] Dick R. M. Ultrafiltration for oily wastewater treatment. *Lubrication Engineering*, **1982**,38(4):219-222
- [4] Hanafy M., Nabin H.J. Treatment of oily wastewater using dissolved air flotation technique. *Energy Sources Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, **2007**,29(2):143-159
- [5] Angel Cambiella, Enrique Ortea, Guillermo Rios, et al. Treatment of oil-in-water emulsions: Performance of a sawdust bed filter. *Journal of Hazardous Materials*, **2006**,131(1-3):195-199
- [6] Zhou Yanbo, Tang Xuanyi, Hu Xiaomeng., et al. Emulsified oily wastewater treatment using a hybrid-modified resin and activated carbon system. *Separation and Purification Technology*, **2006**,63(2):400-406
- [7] 孙恩呈,商平,梁岩. 用海泡石处理采油废水. *化工环保*, **2008**,28(1):59-62  
Sun Encheng, Shang Ping, Liang Yan. Treatment of oil extraction wastewater using meerschaum. *Environmental Protection of Chemical Industry*, **2008**,28(1):59-62(in Chinese)
- [8] 郑敏,金晓英,王清萍,等. 改性高岭土处理含油废水的实验研究. *非金属矿*, **2009**,32(5):59-61  
Zheng Min, Jin Xiaoying, Wang Qingping, et al. Experimental study on treatment of oily wastewater by modified kaolin. *Non-Metallic Mines*, **2009**,32(5):59-61(in Chinese)
- [9] Angel Cambiella, Enrique Ortea, Guillermo Rios, et al. Treatment of oil-in-water emulsions: Performance of a sawdust bed filter. *Journal of Hazardous Materials*, **2006**,131(1-3):195-199
- [10] Deepa Mysore, Thiruvengkatachari Viraraghavan, Yee-Chung Jin. Treatment of oily waters using vermiculite. *Water Research*, **2005**,9(12):2643-2653
- [11] 陈雷,祁佩时,王鹤立. 聚结除油性能及机理的探讨. *中国环境科学*, **2002**,22(1):16-19  
Chen Lei, Qi Peishi, Wang Heli. Research on oil removal performance and mechanism of coalescence. *China Environmental Science*, **2002**,22(1):16-19(in Chinese)
- [12] 王艺,陈雷. 聚结除油反应机理及其动力学分析. *环境污染治理技术与设备*, **2006**,7(1):59-63  
Wang Yi, Chen Lei. Analysis of coalescence mechanism and coalescence reaction dynamics. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, **2006**,7(1):59-63
- [13] Thirunavukkarasu O. S., Viraraghavan T., Subramanian K. S. Arsenic removal from drinking water using iron oxide-coated sand. *Water, Air, and Soil Pollution*, **2003**,142(1-4):95-111
- [14] Truesdail S. E., Lukasik J., Farrah S. R., et al. Analysis of Bacterial deposition on metal (hydr)oxide-coated sand filter media. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1998**,203(2):369-378
- [15] Lai C. H., Lo S. L., Chiang H. L. Adsorption/desorption properties of copper ions on the surface of iron-coated sand using BET and EDAX analyses. *Chemosphere*, **2000**,41(8):1249-1255
- [16] 王全喜,李双妹. 偶联剂在非金属矿粉体改性中的适用性. *广东化工*, **2006**,33(6):96-103  
Wang Quanxi, Li Shuangmei. Application of coupling agent in nonmetal minerals powders modification. *Guangdong Chemical Industry*, **2006**,33(6):96-103(in Chinese)
- [17] 刘立华,刘会媛,刘冬莲. 铝酸酯偶联剂改性纳米碳酸钙效果研究. *化工矿物与加工*, **2005**,34(3):4-6  
Liu Lihua, Liu Huiyuan, Liu Donglian. Research on surface modification of nano-sized  $\text{CaCO}_3$  by aluminate coupling agent. *Industrial Minerals & Processing*, **2005**,34(3):4-6(in Chinese)
- [18] 莫伟,马少健,韩跃新,等. 膨润土的铝酸脂表面改性研究. *金属矿山*, **2008**,(2):78-82  
Mo Wei, Ma Shaojian, Han Yuexin, et al. Study on surface modification of bentonite by aluminate ester. *Metal Mine*, **2008**,(2):78-82(in Chinese)
- [19] 陈义春. 陶瓷滤料表面改性及其预处理微污染水的试验研究. 武汉:武汉理工大学硕士学位论文, **2008**  
Chen Yichun. Surface modification of ceramics filters and experiment research in the pretreatment of light polluted water. Wuhan: Master's Degree Thesis of Wuhan University of Technology, **2008**(in Chinese)
- [20] 曾欣. 滤料表面性质的研究—润湿接触角的测定. *西北民族大学学报(自然科学版)*, **2006**,27(3):25-27  
Zeng Xin. Measurement of filter agents' wetting contact angle by means of capillary rise. *Journal of Northwest University for Nationalities (Natural Science)*, **2006**,27(3):25-27(in Chinese)