doi:10.3969/j.issn.1000-9760.2014.04.004

改性煤矸石对污水中油的吸附作用*

丁 林 孙珊珊 王慧云
(济宁医学院药学院,山东 日照 276826)

摘 要 目的 评估改性煤矸石对污水处理的应用价值。**方法** 利用酸和碱分别对煤矸石进行改性,通过热重分析、X射线衍射分析和 N_2 吸附等手段对煤矸石和改性煤矸石的比表面积和吸附能力进行了比较。**结果** 改性煤矸石具有较大的比表面积(172.4 m^2/g),对原油的吸附能力增强。**结论** 改性煤矸石具有良好的吸附能力,为作为一种新型的吸附剂处理污水。

关键词 改性煤矸石;吸附;油
中图分类号:X703 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-9760(2014)08-244-04

Absorption of oil from wastewater by modified coal gangue

DING Lin,*SUN Shan-shan*,*WANG Hui-yun*
(School of Pharmaceutical Sciences,Jining Medical University,Rizhao 276826,China)

Abstract:***Objective*** To investigate the application value of the evaluation of modified coal gangue for sewage treatment. ***Methods*** Modified coal gangue was modified using acid and alkali,respectively. The specific surface area and absorption capacity between coal gangue and modified coal gangue were compared by thermogravimetric analysis(TGA),X-ray diffraction(XRD) analysis and N_2 adsorption. ***Results*** The absorption of oil in sewage by modified coal gangue was studied. The experimental results showed that modified coal gangue had a larger specific surface area of 172.4 m^2/g and its absorption capacity of crude oil was increased. ***Conclusion*** The modified coal gangue has a good adsorption capacity for sewage treatment,which provides a new adsorbent.

Key words:Modified coal gangue;Absorption;Oil

随着煤碳工业的发展,煤矸石已成为我国最大的固体废物源[1-2],大量煤矸石的堆放造成了严重的水、土污染[3-4],因此煤矸石的综合处理已成为人们非常关注和亟待解决的问题[5-6]。本文探讨煤矸石经过酸、碱浸提,无机元素的溶出后其比表面积、吸附能力的变化。报道如下。

1 仪器和材料

1.1 仪 器

TU-1901 双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);恒温震荡水浴 HZQ-F160A(上海恒科科技有限公司);XRD-6000 型 X-射线衍射(XRD)分析仪(日本岛津公司);JW-04 型全自动氮吸附比表面积测定仪(北京精微高博科学技术有限公司);AA-6300 原子吸收分光光度计(日本岛津公司)。

1.2 材 料

经过酸、碱处理后的煤矸石废渣(自制),原油(胜利石油管理局)模拟含油污水(自制)[7]、石油醚、铬标准溶液、铅标准溶液、汞标准溶液。

2 实验部分

2.1 改性煤矸石的性质分析

2.1.1 煤矸石结构表征 取兖州矿务局煤矸石样品,粉碎研磨过 100 目筛,取 2.0mg 过筛后样品,以氧化铝(Al_2O_3)粉为标准物,热重实验温度为室温-1200℃,升温速率为 5℃/min;分别将经过碱、酸处理后的滤渣进行热重分析。

2.1.2 煤矸石形态 分别对煤矸石和改性煤矸石进行 SEM 分析,得煤矸石形态如图 1、2。

* [基金项目]国家十一五科技支撑项目(编号:2008BAC43B02)

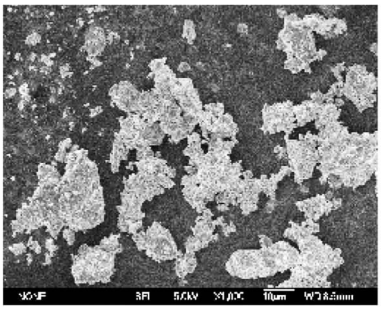


图 1　未改性煤矸石电镜扫描图

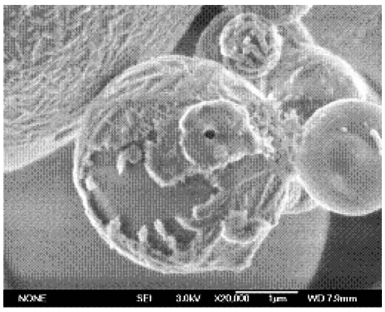


图 2　改性后煤矸石电镜扫描图

2.2　改性煤矸石对油的吸附能力

2.2.1　标准油样的配制　准确称取胜利原油 5g 加 50ml 沸程是 30～60℃的石油醚搅拌使原油溶解，在覆有无水硫酸钠的 G3 沙芯漏斗上进行过滤，滤液收集于干净的烧杯中，将其置于恒温水浴(65℃)加热至石油醚完全蒸发，然后放置烘箱中于(60±2)℃下加热 0.5h，即得标准油。

2.2.2　标准曲线的绘制　准确称取标准油样品 0.100g 溶于沸程为 60～90℃的石油醚中，将溶液移入 1000ml 容量瓶中，用石油醚定容。分别吸取 4.0、16.0、20.0、40.0、60.0、80.0ml 上述溶液，转移至 100ml 容量瓶中，用石油醚定溶。以石油醚作参比，测定各溶液的吸光度，以吸光度对浓度作图经线性回归得 $y=0.0427x, R_2=0.998$。

2.2.3　煤矸石对原油的吸附等温线绘制　配制不同浓度含油污水，分别加入 0.1g 煅烧 1.5h 经碱酸处理过的活化煤矸石，放入 25℃恒温水浴中，于 150r/min 的速率下，恒温震荡 24h，抽滤，滤液用石油醚萃取。于 228nm 处测定萃取液吸光度，计算各体系中油含量，得吸附等温线。

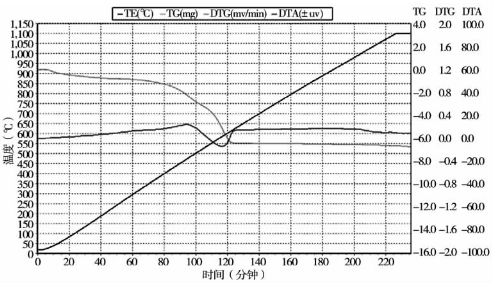
2.2.4　pH 值对煤矸石吸附能力影响　准确量取一定量的胜利油田采出水，进行稀释，调节溶液 pH 值分别为 1,3,5,7,9。取焙烧 1.5h 经过碱酸处理的煤矸石适量，研细过 100 目筛，分别取 1g 放入 40ml 相同油含量、不同 pH 值的含油污水中。将其放入恒温震荡水浴(25℃)中，震荡速率为 150r/min，恒温震荡 24h，抽滤，滤液用石油醚萃取。于 228nm 处测定萃取液吸光度，以吸光度对 pH 值作图。

2.2.5　污水中油含量测定　污水中油含量测定采用紫外分光光度法。将含油污水转移至分液漏斗，用石油醚对污水中的石油进行萃取，萃取液用覆有 5mm 厚无水硫酸钠的 G3 沙芯漏斗过滤，滤液全部收集定容。以石油醚作参比测定萃取液的吸光度，经过计算得出胜利油田钻井污水油含量为 37.5mg/ml。

3　结果与讨论

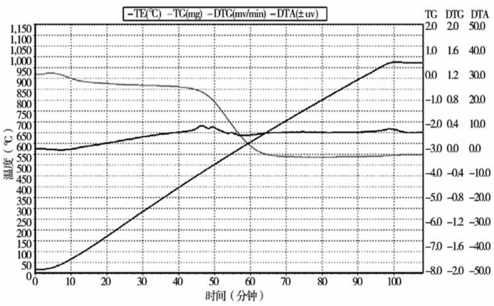
3.1　煤矸石热重分析

煤矸石样品、经碱、酸处理后的煤矸石 TG、DTA 曲线分别如图 3、4、5 所示。



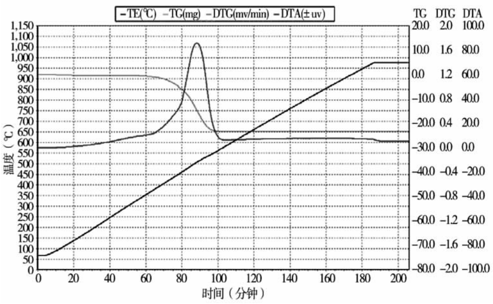
a 温度(T)，b 差热曲线(DTA)，c 热重曲线(TG)

图 3　100～500℃煤矸石热重分析曲线



a 温度(T)，b 差热曲线(DTA)，c 热重曲线(TG)

图 4　碱处理后煤矸石热重分析曲线



a 温度(T)，b 差热曲线(DTA)，c 热重曲线(TG)

图 5　酸处理后煤矸石热重分析曲线

由图 3 可见,兖州矿务局煤矸石最初的温度(100～500℃)时,其 TG 曲线一直是下斜状态,DTA 曲线出现上升趋势,但下降和上升幅度都不显著,当温度升至 500～650℃时发生较强的吸热反应和失重现象。可能是在煅烧过程中,因煤矸石中残留的煤燃烧而失重,但由于矸石中煤含量较低,因而其失重曲线及 DTA 曲线变化不显著。当温度较高时,煤矸石微观结构中各微粒产生剧烈的热运动,失去结晶水,使钙、镁、铁等阳离子重新选择填隙位置,导致其晶型结构发生变化,从而出现了较强的失重峰和吸热峰。

由图 4 可知,经过灼烧及碱处理后的煤矸石的热重曲线于 480℃出现了明显的失重现象,并出现了 2 个较小的放热峰。经过煅烧后的煤矸石其硅氧四面体和铝氧三角体不能充分地聚合成长链,形成大量的自由端的断裂点,质点无法再按照一定规律排列,形成处于力学不稳定状态玻璃相结构,从而使煅烧后的煤矸石中含有大量的活性氧化硅和氧化铝活性氧化铝和氧化硅与碱发生反应,使晶体结构进一步发生改变。温度较高时,其内部粒子可能进一步发生变化而导致放热反应的发生。

由图 5 可知,经过灼烧一碱处理一酸处理后的煤矸石,其 TG 曲线于 350～550℃时出现了明显的失重现象,TG 曲线出现了显著的放热峰。这是由于兖州矿务局煤矸石中含有大量铁元素,经过灼烧、碱处理活化后的煤矸石,再用酸处理,可使煤矸石中大量铁、铝元素因发生化学反应丢失,从而使其结构发生改变,在加热过程中出现了显著的放热反应和失重现象。

3.2 煤矸石 X 射线衍射分析及表面积的测定

将经过灼烧及碱、酸处理后的煤矸石滤渣进行 X 射线衍射分析,并利用 N2 吸附测定其表面积。结果见图 6、7。比较图 6、7 可知,经过碱、酸处理后煤矸石峰形峰位没有发生变化,但峰的高度发生了明显变化,说明体系中石英、高岭石等成份的含量发生了明显变化,其晶型结构也发生了改变。利用 N2 吸附测定碱、酸处理后的煤矸石得其比表面积为 172.4 m^2/g,由此可以得知经过处理后的煤矸石具有较大的比表面积。

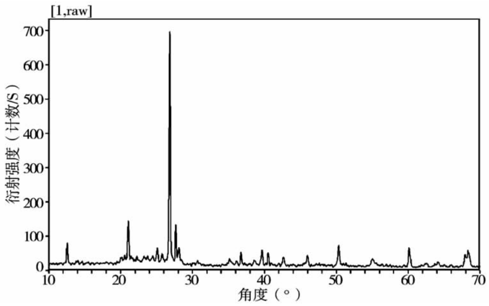


图 6 煅烧后煤矸石 XRD 图谱

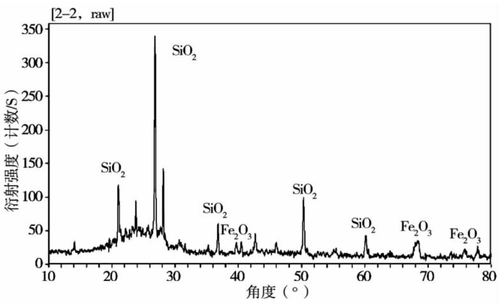


图 7 煅烧、碱、酸处理后 XRD 图谱

3.3 煤矸石对含油污水的处理

3.3.1 煅烧时间对原油吸附能力的影响 由表 1 可以看到,随着灼烧时间的延长,煤矸石对原油的吸附能力增加,但灼烧 1.5h 与灼烧 2.0h 的体系对原油吸附能力的影响差别不大,综合考虑灼烧过程中电能的消耗以及对原油吸附能力的影响,煤矸石的灼烧时间选择 1.5h。

经过碱、酸处理后不同煅烧时间的煤矸石对原油吸附能力与未经处理的不同煅烧时间的煤矸石对原油的吸附能力的顺序是一致的,但经过碱、酸处理的煤矸石对原油的吸附能力明显强于未经碱、酸处理的煤矸石。说明经过碱、酸处理后的煤矸石对原油来说具有较强的吸附能力。

表 1 不同处理方式活化煤矸石对原油吸附能力比较

煅烧时间(h)	未经酸碱处理吸光度(A)	酸碱处理吸光度(A)
0.5	0.048	0.042
1.0	0.039	0.032
1.5	0.03	0.021
2.0	0.029	0.02

3.3.2 煤矸石对原油的吸附等温线 其吸附等温线如图 8 所示。由图 8 可知,在实验浓度范围内,原油于煤矸石上的吸附量随含油污水中油浓度的增加而增加,当油浓度较高时吸附量随浓度的增加而增加的幅度减小,基本符合 langmuir 吸附。

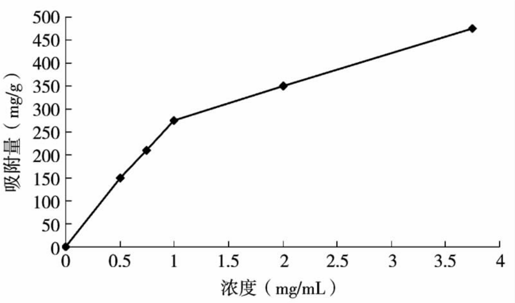


图 8　原油于煤矸石上的吸附等温线

3.3.3　pH 值对煤矸石吸附能力影响　由图 9 可以看出，经过碱、酸处理后的煤矸石对油的吸附能力随 pH 值的增加而降低。这是因为在不同 pH 条件下，煤矸石荷电情况不同造成的。在较高 pH 值条件下，溶液中的 OH^- 会吸附于煤矸石晶格的表面或片层结构中，使其具有较高的负电荷，此外胜利原油中含有大量的环烷酸及其它有机酸，高 pH 值利于羧基解离，静电斥力使得煤矸石对含油污水的吸附能力下降。而当 pH 值较低时，由于 H^+ 在煤矸石表面及其晶格间的吸附，使得煤矸石表面荷负电量明显降低，低 pH 值抑制有机酸电离，油与煤矸石间作用力增强，煤矸石对污染物的吸附量增加。

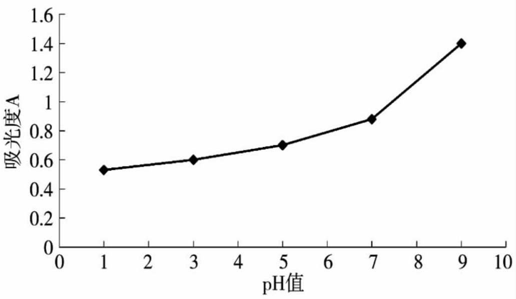


图 9　pH 值对煤矸石吸附原油能力的影响

4　结论

经过煅烧、碱、酸处理后的煤矸石具有较大的比表面积 172.4 m^2/g，对原油的吸附能力增大。煤矸石对原油的吸附能力随着煅烧时间的延长而增加，并且在酸性环境中表现出较强的吸附能力。因此具备了制备颗粒/聚合物杂化絮凝剂的可能性，国内诸多研究同样证实其可能性[8]。

参考文献：

[1]　邓丁海，岑文龙. 煤矸石堆放区的环境效应研究[J]. 环保与安全，1999，8 (6)：87-91.

[2]　李章大，周秋兰. 矿山尾矿和煤矸石是资源重新开发前景广阔[J]. 中国工程科学，2004，6 (9)：20-22.

[3]　Gao BY，Yu H，Yue QY，et al. Study on the preparation of polyaluminum ferric chloride from gangue[J]. Environmental Sciences，1996，17(4)：62-63.

[4]　王慧云，全先高，石茂健，等. 矸石基 PSFA 的制备及其对钻井废水的处理[J]. 工业水处理，2011，31(8)：38-41.

[5]　秦华. 矸石基吸附剂的研制及其吸附性能的研究[J]. 矿业研究与开发，2005，25(2)：43-45.

[6]　陈莉荣，贾飞虎，张连科. 工业固体废弃物在工业废水处理中的应用研究进展[J]. 化工技术与开发，2009，38(2)：31-34.

[7]　刘优昌，毕彩丰，赵宇，等. 系列聚酰胺—胺破乳剂对 O/W 型模拟含油污水破乳性能的研究[J]. 中国海洋大学学报，2009，39(5)：234-236.

[8]　王慧云，全先高，石茂健，等. PAFSi—PAM⁺—CTAB 复合体系在胜利油田钻井废水处理中的应用[J]. 中国石油大学学报(自然科学版)，2011，35(3)：163-167.

(收稿日期　2014-04-25)

·读者·作者·编者·

本刊对论文著录通信作者的要求

本刊对论文中著录通信作者的要求：1)论文属于某课题的重要内容之一，论文作者又不是课题总负责人时，应标注通信作者。2)通信作者应该是课题负责人、研究生导师、论文的指导者，且具有高级技术职称；2)一篇论文一般只列一位通信作者；3)参照国家标准《文后参考文献著录规则》对著录责任者的要求，通信作者在论文作者排序中一般可排序为第二或最后；4)著录作者时在通信作者右上角标注“△”，通信作者简介放在论文首页左下脚，并标出 E-mail 地址；5)综述类文章不设通信作者。

学报编辑部