

膨润土和沸石的改性及其在有机废水处理中的应用^{*}

潘嘉芬

(山东理工大学, 山东淄博, 255000)

摘要 论述了我国有机废水的来源, 膨润土和沸石及其改性产品的物理化学性能, 膨润土和沸石及其改性产品在有机废水处理中的开发现状与应用前景。

关键词 膨润土 沸石 改性 有机废水处理

中图分类号 X703 **文献标识码** B **文章编号** 1001-0076(2003)02-0021-04

Modification of Bentonite and Zeolite and its Application in the Organic Wastewater Treatment

PAN Jia-fen

(Sandong University of Technology, Zibo, Sandong Province 255000, China)

Abstract : The sources of organic wastewater in our country, the physical-chemical properties of bentonite and zeolite modified, the present situation of development and the prospects of application of the two minerals modified are described in this paper.

Key words : bontonite ; zeolite ; modification ; the treatment of organic wastewater

工农业生产产生的大量“三废”污染物,特别是有机废水污染,大多数对人类有致畸和致癌作用。为了维护人类的身体健康,使人类有一个美好的生存环境,有效地治理有机废水污染是当今世界各国所面临的重要课题之一。大量的研究表明,膨润土和沸石及它们的改性产品能有效地治理这些有机废水,为废水处理行业低成本、高效率的运转提供了一条行之有效的途径。

1 沸石在治理有机废水中的应用

1.1 沸石及改性沸石的性能

天然沸石是一簇架状结构的、多孔含水的碱或碱土金属铝硅酸盐矿物,其结构基础是硅(铝)氧四面体,硅铝氧四面体在平面上通过氧桥连接形成各种密封环,各种密封环再通过氧桥在三度空间相连接形成各种形状规则的多面体,构成了沸石的空穴

或笼,这些笼或环在三度空间以不同方式连接组合,又形成了沸石的一维、二维、三维孔道体系。孔道中的沸石水,加热到200℃左右即可逸去,沸石得到活化,形成疏松多孔的海绵体,使其吸附、离子交换等特性得以充分发挥^[1]。

为进一步提高天然沸石的吸附、离子交换等性能,常将沸石进行改性或改型处理。改性的方法有酸处理改性、高温活化改性和将其用NaOH、Cu(NO₃)₂、NaCl、NH₄Cl、HCl(或H₂SO₄)等溶液处理改型为P型、Cu型、Na型、NH₄和H型等。

天然沸石经过改性和改型后,可以明显提高其孔隙率及表面活性,从而大大提高吸附性能、离子交换性能及交换量、催化性能等,提高其使用价值^[2]。

1.2 沸石在处理有机废水中的应用

1.2.1 印染废水的处理

我国是纺织印染工业大国,印染废水日排放量

^{*} 收稿日期: 2002-09-24 收稿日期: 2002-11-04

作者简介: 潘嘉芬(1961-),女,山东潍坊人,副教授,主要从事非金属矿物深加工,非金属矿物及其环境应用研究工作。

约 400 万 m^3 , 主要污染物为浆料、油剂、染料、助剂等。印染废水具有量大、分布面广、水质变化大、有机物含量高、成分复杂等特点, 成为难处理的工业废水之一。其常用处理的方法有物化法、生物法、物化—生物串联法三大类。吸附法与混凝法属于常规的且又比较行之有效的物化方法, 我国众多学者做了大量的试验研究工作。马万山等^[3]用天然沸石矿粉与优质煤粉按一定的比例混匀, 挤压成型后, 烧制成具有一定强度的多孔质沸石颗粒, 用于吸附处理染液和印染废水, 得到了较好的脱色效果, 特别是与碱式氯化铝混凝剂合用处理效果更佳, 脱色率达到 89.9%。处理废水用过的多孔质沸石, 可经灼烧再生, 反复利用既可防止二次污染, 又可提高沸石资源的利用率, 具有推广应用价值。

1.2.2 含油废水的处理

含油废水主要来自化工厂等工矿企业, 如不加以治理, 将造成严重的环境污染。目前, 除油的方法主要有: 投药气浮—过滤和活性炭吸附两种方法。由于这两种方法处理成本高, 给生产运营带来沉重的经济负担及管理不便。因此, 探讨一种行之有效的除油方法成为当务之急。沸石以及改性沸石具有很大的比表面积, 可代替活性炭作优良的吸附剂来处理含油废水。肖举强^[4]利用天然沸石处理兰州某水厂含油废水的试验结果表明, 天然沸石对油类有显著的去油效果, 超标含油进水经处理后达到了生活饮用水标准, 且出水水质良好、稳定。与活性炭相比, 在进水相同的情况下, 出水含油浓度与活性炭相当或略低。试验还发现沸石在去除水中油类的同时, 对水中其它共存的有害物质如重金属离子、色度、浊度、氨氮等有害物质也有去除效果, 可使水质得到全面改善。因此, 用成本低廉、机械强度高的沸石代替活性炭作吸附剂是完全可行的。

1.2.3 亚硝胺污染物的处理

亚硝胺是强化学致癌物, 300 余种亚硝胺化合物中有 90% 被证实具有致癌作用, 因此, 为维护人类身体健康, 必须消除废气、废水中的亚硝胺污染。马丽丽等^[5]研究了吡咯亚硝胺、二甲基亚硝胺、六亚甲基亚硝胺等在沸石上的吸附。研究表明, 沸石可以无需高温活化而能直接用于去除亚硝胺, 且在常温下很难解吸, 避免造成二次污染。

1.2.4 味精生产废水的处理

我国是味精生产大国, 味精生产绝大多数是以

粮食为原料, 除部分变成谷氨酸和逸出二氧化碳外, 大部分以菌体蛋白、残糖、氨基酸、铵盐、有机酸及酸根的形式随母液排放了。通常所指的味精废水是指味精发酵液提取谷氨酸后排放的母液。味精废水为高浓度有机废水, 具有酸性强、高 COD、高 BOD、高硫酸根、高菌体含量等特点, 难以压缩沉降, 给治理带来较多困难。围绕味精废水的处理, 许多学者做了大量的研究工作, 提出了不少治理技术和方法。有资料介绍, 味精废水经过混凝沉淀后, 用沸石吸附, 吸附出水中的 COD、BOD 和硫酸根浓度均能降低到满足后序生化处理要求, 且吸附后的沸石还可以作为饲料添加剂, 得到综合利用。

2 膨润土在治理有机废水中的应用

2.1 膨润土以及改性膨润土的性能

膨润土的主要成分是蒙脱石, 属于 2:1 型层状粘土矿物, 每一晶层是有两层硅氧四面体中间夹一层铝氧八面体组成, 具有良好的吸附性、离子交换性和体积膨胀性, 在水溶液中可通过吸附、离子交换、混凝等作用与污染物发生作用, 最终达到去除污染物的目的。用作环保材料的膨润土主要有两种形式, 一种是将钙基膨润土通过钠化改性制成钠基膨润土或钙基土进行酸化处理制成活性白土。另一种形式是将膨润土的层间引入一些无机、有机离子或分子, 经过进一步的层间反应制得膨润土层间复合材料。对膨润土原土进行改性的目的主要是提高其吸附污染物的能力, 改性后, 不仅能大量吸附有机污染物、重金属离子, 还能去除细菌、病毒等微生物。

2.2 膨润土在有机废水处理中的应用

2.2.1 印染废水的处理

如前所述, 随着纺织印染业的迅猛发展, 印染废水对人们生活的危害日益严重, 因此治理印染废水已成为突出的环保问题。我国众多学者用膨润土或改性膨润土对此做了大量的研究工作。杭瑚等^[6]利用膨润土吸附—絮凝法处理废水中的有机染料, 并比较了膨润土吸附—絮凝法与单纯絮凝法处理染料废水溶液的脱色效果, 结果表明, 膨润土吸附—絮凝法处理印染废水的效果优于单纯絮凝法, 废水脱色率可提高 40%~70% 以上, 且浓度越低效果越明显。曾秀琼^[7]采用有机、无机—有机改性方法对浙江临安膨润土进行改性, 并分别用它们和活性炭对

活性艳红染料废水进行处理。试验结果表明,有机膨润土、无机-有机膨润土和活性炭的吸附性能都较好,染料脱色率均在90%左右,而无机-有机膨润土是用价格较低的无机盐部分取代价格较高的有机季铵盐,处理废水的成本低,具有很高的应用、推广价值。叶玲等^[8]利用膨润土层间域的活性,采用无机物插入对其进行改性,撑大层间距,并将其用于红色染液的脱色处理,结果表明,用无机大分子聚合体将其改性效果较好。肖子敬等^[9]利用膨润土和氯化铝、淀粉及偶氮二甲酰胺(AZO)等材料或化合物制备成膨润土基多孔材料对红色染料进行脱色处理,结果表明,该多孔材料对染料阳离子红和直接大红具有良好的脱色效果,脱色率一般在90%左右,且用于染料阳离子红的脱色还可以多次再生循环使用。王连军等^[10]研究了膨润土吸附剂的高温焙烧改性、酸改性和盐改性,结果表明,高温焙烧法活化膨润土有较好的效果,对染料废水COD和色度有较好的去除能力,当投加0.1%的改性膨润土时,COD去除率可达74%,脱色率达95%。

2.2.2 含芳香类化合物废水的处理

芳香类化合物废水主要来自化工行业废水的排放,它们对人体有致畸和致癌作用,在环境中难以降解。活性炭吸附是常用的方法,但处理效果不甚理想,且成本高。因此研究高效率、低成本处理含芳香类化合物废水的新方法具有重要的现实意义。孙家寿等^[11]将湖北鄂州太和钙基膨润土钠化后,用十六烷基三甲基溴化铵,羟基铝交联剂和一定浓度的硫酸分别制成有机膨润土吸附剂,羟基铝交联膨润土和氢型膨润土,并将其用于废水中酚的吸附处理,试验结果表明,氢型膨润土的吸附效率>有机膨润土>羟基铝交联膨润土,且在一定条件下和活性炭串联使用,可使酚的去除率达到99.8%。朱利中等^[12]利用有机膨润土吸附水中的萘胺、萘酚,结果表明,有机改性剂的碳链愈长,制得的有机膨润土对萘胺、萘酚的饱和吸附容量愈大,有机膨润土与硫酸铝联合使用处理此类废水效果更好,对降低COD能起协同作用。韩丽荣等^[13]利用溴化十六烷基三甲基铵为改性剂,对天然钙基膨润土进行有机化改性,系统研究了改性剂用量以及钠化、热活化和酸活化对有机膨润土吸附苯酚、苯胺、苯、甲苯和二甲苯的影响,并初步探讨了有机膨润土与有机物之间的作用机理。结果表明,改性剂用量是影响有机膨润土对有

机物吸附性能的主要因素,吸附剂用量相同时,钠化后有机改性土的吸附效果明显好于直接有机改性的膨润土,而热活化土和酸活化土对于有机膨润土吸附不同的有机物时影响程度不同;应用有机膨润土建造垃圾填埋场防渗衬层具有一定的可行性。

2.2.3 含油类废水的处理

为克服含油废水处理过程中成本高,管理不便等现存的问题,需要开发一种新的除油途径。郭继香等^[14]利用不加改性的天然膨润土处理胜利油田采油污水得到了较好的处理效果,可以肯定,如果将其加以改性处理,吸附效果更佳。

3 应用前景

当前,我国正处在工业化高速发展时期,应高度重视对自然生态破坏和环境污染的控制。传统的环保工艺及环保材料已经不能有效地解决大量的、日益增长的、各种复杂的污染物的处理。因此,只有开发新的环保材料和合适的环保工艺才能很好地解决这一问题。沸石和膨润土作为两种重要的非金属矿物经过众多学者的共同研究,将其作为环保材料越来越显示出在环保领域中应用的可行性。

我国沸石和膨润土矿产资源十分丰富,总储量具世界前列。但是,在环保方面的开发利用与国外先进国家相比要晚的多。目前,我国沸石和膨润土矿产资源的开发仅限于初级产品,并且多数仅处于试验研究阶段,复合材料和深加工产品还属于起步阶段。因此,我国天然沸石和膨润土矿物的开发利用还具有巨大的发展潜力。为此,我国的非金属矿工作者应加强沸石和膨润土在环保材料方面的科研工作,开发出更多更好的价廉物美的新产品,并尽快将其转化为工业生产力,以适应社会发展的需要,使廉价的非金属矿物沸石和膨润土在环保工程中发挥更大的作用。

参考文献:

- [1] 于阳辉,等. 膨润土环保材料的开发现状与应用前景[J]. 中国非金属矿工业导刊,2000,(5).
- [2] 孙宝歧,等. 非金属矿深加工[M]. 北京:冶金工业出版社,1995.
- [3] 马万山,等. 多孔质沸石颗粒处理印染废水的实验研究[J]. 非金属矿,2001,24(1).
- [4] 肖举强. 沸石除油性能力初探[J]. 环境保护,1996,(2).

- [5] 马丽丽,等.沸石对于亚硝胺的吸附和裂解[J].宁夏大学学报,2001,22(2).
- [6] 杭瑚,等.膨润土吸附-絮凝法处理废水中的有机染料[J].环境科学,1993,15(1).
- [7] 曾秀琼.无机-有机膨润土对活性艳红染料废水的处理[J].环境科学与技术,2000,(3).
- [8] 叶玲,等.改性膨润土在红色染液脱色处理中的应用[J].华侨大学学报,2000,21,(4).
- [9] 肖子敬,等.膨润土基多孔材料对红色染料的脱色作用[J].华侨大学学报,2000,21(2).
- [10] 王连军,等.膨润土的改性研究[J].工业水处理,1999,19(1).
- [11] 孙家寿,等.膨润土吸附剂对水中酚吸附性能研究[J].环境保护科学,1998,24(1).
- [12] 朱利中,等.有机膨润土吸附水中萘胺、萘酚的性能及其应用[J].环境科学学报,1997,17(4).
- [13] 韩丽荣,等.有机膨润土制备条件对其吸附有机污染物性能的影响[J].岩石矿物学杂志,2001,20(4).
- [14] 郭继香,等.吸附法处理石油污水中 COD 的实验研究(1)[J].精细化工,2000,17(9).

金坛市配合‘西气东输’利用地下溶盐穴建立储气库

国家实施西部地区大开发战略,是党中央面向新世纪所作的重大决策。“西气东输”工程,是将塔里木盆地的天然气通过管道送至长江三角洲地区。

经国土资源部储量中心评审认定,新疆塔里木盆地面积 56 万 km^2 ,天然气资源量达 9 万亿 m^3 ,其中作为西气东输工程储量基地的库车—塔北地区探明储量为 3900 亿 m^3 。预计再过几年,还可再探明天然气储量 6000 亿 m^3 ,累计可达 1 万亿 m^3 ,按年产天然气 200 亿 m^3 计,可稳定供气 30 年。工程沿线经过的九省(市、区)有新疆、甘肃、宁夏、陕西、山西、河南、安徽、江苏、上海,管线全长 4000 多公里,工程总投资 1463 亿元。途中,因为季节性调峰,需要建立 20 亿 m^3 以上的储气库来保障供气。

发达国家特别是法国利用地下溶盐穴建立地下储气库的历史已有 20 多年,世界上大约已有 1000 多个盐穴(溶腔)用于储藏液态、气态碳氢化合物,并已形成一套完整的工艺技术系列。而我国无此先例。金坛市盐业化学工业总公司与中国石油化工集团公司规划设计总院取得联系,并及时呈送了《金坛盐矿概况》、《金坛盆地区域构造示意图》、《金坛盆地交通位置图》、《金坛盆地阜四段成盐期岩相古地理示意图》,很快金坛盐矿受到中油公司“西气东输”项目经理部的关注,成为储气库首选库址。2002 年 1 月,中油研究院廊坊分院组织专家组去扬州对华东石油地质局规划设计院扬州新世纪地质勘察研究中心承担的《金坛盐矿建设储气库(建腔)可行性研究报告》进行了验收,验收专家组经过两天认真论证考察后认为,在金坛盆地盐层建设储气库,不会造成天然气流失,不会发生化学反应和热反应,不可能产生自燃、自爆现象,是“西气东输”工程中最佳的“天然”地下储气库,既经济、又安全、完全符合长江三角洲用气负荷中心季节性调峰设计要求,国家验收专家组一致认可,并通过了验收。

金坛盐矿分布面积 60 多 km^2 ,矿石储量 162.4 亿吨,氯化钠储量 125.3 亿吨,埋深适中,矿层厚,矿石品位高。盐层结构简单,顶板为巨厚坚硬玄武岩层,封闭性好,后期构造未对矿体造成破坏,易于水溶开采并处于苏南经济发达地区,在江苏已发现的四个大型盐矿中,更具有优势和发展前景。

到目前为止,金坛公司下属的茅盐矿、茅溪盐矿加上

控股的新金冠盐矿,共拥有(含控股)盐井 18 口,年生产能力占全市盐矿的 80%,销量占全市总量的 70%。

储气库项目需要的是地下溶腔,目前金坛市境内溶腔总计约 144.4 万 m^3 ,单个溶腔体积超过 20 万 m^3 的井只有 4 口,若都能符合储气条件,预计有效储气体积约 2.6 亿 m^3 ,但气库前期工程急需 8~10 亿 m^3 ,长远规划需 20 亿 m^3 ,届时,溶腔利用成为第一目的。因此,抓住储气库项目抢抓时代机遇是盐矿开发的关键。应组建企业集团,实现市场化的运作管理,集中力量做好储气库项目,尽快形成有效库容,满足气库需求。

“西气东输”工程作为国家“十五”计划的重大项目之一,是实施西部大开发的一项标志性工程,是一项上中下游一体化的系统工程。储气管途经金坛,金坛盐矿作为储气库有三大优势:一是地理位置特别好,距输气管道主干线仅十几公里,投资少;二是地下溶腔大,3~4 年采空区可形成储气 8~10 亿 m^3 ;三是地质条件好,储气安全可靠。金坛市已把支持和服务于国家“西气东输”工程项目的储气库作为一项重大的政治任务来抓,专门成立了项目筹备领导小组,金坛公司积极响应号召,围绕大局,做好服务,迎接西气东输。我们作为项目筹建单位,正在积极策划前期的准备工作。为此:第一,根据中油总公司对储气库建设的要求,于去年底,投资 205 万元,新钻两口试验井,进一步了解矿层的厚度、品位、岩相变化情况,矿层及顶、底板物理性质,取全取足有关数据,以采卤与取样并举为建腔造库作准备。第二,按气库建设要求,科学规划,合理布局,投入 7500 万元,新钻 50 口井,加速采矿建腔,扩大储气能力,满足调峰需求。第三,计划铺设一条 66km 输卤管道直通常州化工码头,提高运量,扩大外供半径。第四,拓展卤水市场,扩大卤水销售,加快建腔速度,探索开辟卤水消化的新途径、新渠道,调研开发耗盐新项目,并积极招商引资,加快岩盐开发。第五,为配合工程项目的实施,加快盐井盐穴的形成,平衡消化建腔卤水。积极申请投资 1.8 亿元,与外商合资新建年产 60 万吨真空制盐项目,确保工程项目,整体推进,有序运作。

金坛市盐业化学工业总公司 管国兴、李留荣供稿