

# 改性木屑吸附除油性能研究

桑洪建 丁文明\* 徐静年

(北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029)

**摘 要:** 为提高吸油量、降低吸水量、减少溶出,对天然木屑进行了改性,得到了一种新的除油吸附剂。对该吸附剂的吸油、吸水及溶出性能进行了测定,并实验获得了除油最佳条件。结果表明与天然木屑相比,改性后的吸附剂吸油效果提升显著,在相同油浓度下的吸油量提高了 100% 以上,吸水量降低了 20% ~ 30%,溶出量降低了 95.5%,吸附剂的溶出基本不对处理水产生影响;该吸附剂处理高浓度和低浓度含油污水的最佳投加量分别为 5 g/L 和 1 g/L;粒径对改性木屑吸水吸油性能基本无影响,改性木屑对油的吸附选择性系数达到 300 ~ 6000,有利于油的吸附。

**关键词:** 改性木屑; 除油; 吸附; 选择性; 溶出

**中图分类号:** X703

## 引 言

油类对水体的污染是水体难降解污染物的重要来源。水体除油一般选用絮凝、气浮、生物滤池以及吸附等方法<sup>[1]</sup>。在水体各种形态的油类污染物中,以乳化油和溶解油最难去除,吸附法对该类污水具有较好的除油效果<sup>[2]</sup>。

常用除油吸附剂有活性炭、膨润土、粉煤灰、锯屑、高吸油树脂等<sup>[3]</sup>,其中天然木屑具有价廉易得、吸附性好、天然环保等优点,但天然木屑在水中溶出显著,并且既吸油又吸水。为了提高其除油应用中的效果,Cambiella 等<sup>[4]</sup>向木屑床层中加入少量硫酸钙使除油率达到 99% 以上;Banerjee 等<sup>[5]</sup>用接枝脂肪酸的方法对天然木屑进行表面改性,改性后吸油量能大大增加。本文提出了一种新的改性方法,制备改性木屑吸附剂,得到了它的最佳应用条件,并且评价了改性木屑的吸附除油性能。

## 1 实验部分

### 1.1 含油污水的配制

称量 1 g 长城 FB 二冲程摩托车机油加入到 2 L 的玻璃烧杯中,再加入 2 L 的去离子水,在 90 °C 加热状态下,高速磁力搅拌 4 h 以上,得到 500 mg/L 的含

油污水。其他油质量浓度通过稀释配制。

### 1.2 吸附剂的制备

选择原始木屑、改性木屑和活性炭 3 种吸附剂。原始木屑选自木材加工厂的天然木屑,改性木屑是通过对原始木屑用热解的方法<sup>[6]</sup>制备,活性炭为卡尔冈碳素公司天津分公司提供。为考察粒径影响,对上述 3 种吸附剂进行粉碎、筛分,得到一系列不同粒径的吸附剂。

### 1.3 吸附与溶出试验

#### 1.3.1 吸附除油试验

称取 18 ~ 26 目的上述 3 种吸附剂各 0.5 g,依次加入到不同锥形瓶中,向各锥形瓶中加入 100 mL 含油污水水样,放入恒温振荡箱中在 25 °C、180 r/min 条件下连续震荡 6 h,取出过滤,测定吸附后剩余油质量浓度,通过计算得到单位吸油量。

#### 1.3.2 吸水试验

实验步骤同吸附除油试验,将过滤后得到的吸附剂用滤纸将表面的水吸干,称量质量;测定滤出液中的油质量浓度,通过计算得到单位吸水量。

#### 1.3.3 溶出性试验

用水样中溶出物质的 COD 反映木屑的溶出程度。准确称取 18 ~ 26 目得上述 3 种吸附剂各 1 g,加入到不同的锥形瓶中,然后向锥形瓶中各加入 100 mL 去离子水,放入恒温振荡器中,在 25 °C、180 r/min 的条件下连续振荡,1 d 后取出过滤,测滤出液的 COD 并比较,确定吸附剂的溶出程度。

### 1.4 分析方法

分别取少量 18 ~ 26 目的原始木屑和改性木屑,

收稿日期: 2012-05-02

第一作者: 男,1988 年生,硕士生

\* 通讯联系人

E-mail: dingwm@mail.buct.edu.cn

用金原子进行镀膜,在日立 S-4700 冷场发射扫描电子显微镜下,观察两个样品的表面及断口形貌。

将 18~26 目的原始木屑、改性木屑和活性炭分别加入到康塔 QUADRASORB SI 比表面和孔隙度分析仪中,测定 3 种物质的比表面积。

稀释已知质量浓度为 500 mg/L 的含油污水得到标准溶液,用快速消解分光光度法<sup>[7]</sup>测定标准溶液的 COD,标定油浓度与 COD 对应关系的标准曲线。通过测定未知水样的 COD 来计算水样的油浓度。

1.5 计算方法

吸附剂的单位吸油量为

$$q_1 = \frac{(\rho_0 - \rho)V_0}{m}$$
(1)

吸附剂的单位吸水量为

$$q_2 = \frac{m_1}{m} - 1 - q_1$$
(2)

当水样为纯水时,  $q_1 = 0$ , 式(2)可简化为

$$q_2 = \frac{m_1}{m} - 1$$
(3)

吸附剂对油的吸附选择性系数

$$K = \frac{q_{e1}/\rho_{e1}}{q_{e2}/\rho_{e2}}$$
(4)

式(1)~(4)中: $\rho_0$ 、 $\rho$  分别为油溶液的初始质量浓度和  $t$  时刻的质量浓度,mg/L; $\rho_{e1}$ 、 $\rho_{e2}$  分别为含油污水中油的和水的平衡质量浓度,mg/L; $V_0$  为油溶液的体积,L; $m$ 、 $m_1$  分别为吸附剂初始质量和吸附后的总质量,g; $q_1$ 、 $q_2$  分别为吸附剂的单位吸油量和单位吸水量,mg/g; $q_{e1}$ 、 $q_{e2}$  分别为吸附剂的单位饱和吸油量和单位饱和吸水量,mg/g; $K$  为吸附剂对油的吸附选择性系数。

2 结果与讨论

2.1 改性木屑的微观形貌及比表面积分析

在扫描电镜 500 倍率下,原始木屑与改性木屑的形貌比较见图 1。可见原始木屑表面粗糙,而改性木屑表面比较光滑整齐;孔道多为基本平行的百微米级通孔。

表 1 列出了原始木屑、改性木屑和活性炭的比表面积,其中原始木屑和改性木屑的比表面积较小,不到活性炭比表面积的 1/1000;改性木屑的比表面积高出原始木屑的比表面积 1 倍多。

改性后木屑的表面形貌整齐光滑,比表面积有

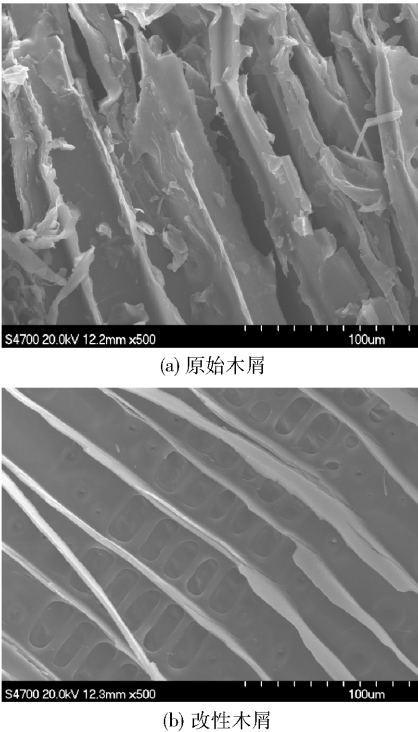


图 1 原始木屑和改性木屑的扫描电镜图

Fig. 1 Scanning electron microscope (SEM) photographs of natural and modified sawdusts

所增大,这些使得改性木屑孔内扩散更容易、接触面积增多,有利于吸附。

表 1 3 种吸附剂的比表面积

Table 1 Specific surface areas of three adsorbents

吸附剂	$S_a/m^2 \cdot g^{-1}$
原始木屑	0.351
改性木屑	0.831
活性炭	953

2.2 改性木屑吸附除油性能及吸附条件优化

2.2.1 除油吸附速率曲线

选用新配制的初始质量浓度为 500 mg/L 的油溶液,吸附时间最长为 24 h。油的剩余浓度与吸附时间的关系见图 2。可见各吸附剂吸附速率均随时间延长而变慢,6 h 后原始木屑和改性木屑吸附的溶液中油的剩余浓度变化不再明显,而活性炭吸附的溶液中油的剩余浓度仍在下降。在 6 h 内三者的速率比较为:改性木屑>活性炭>原始木屑。

改性木屑具有大孔径直通孔的微观结构,较有利于烷烃类链状大分子吸附,而活性炭较多曲折的微孔结构,更有利于芳香烃类吸附;改性木屑大幅降低了原木屑的羟基亲水基团,并且微观上形成了孔道结构,故改性木屑对链状烷烃为主的机油吸附速

率比原始木屑与活性炭更快。

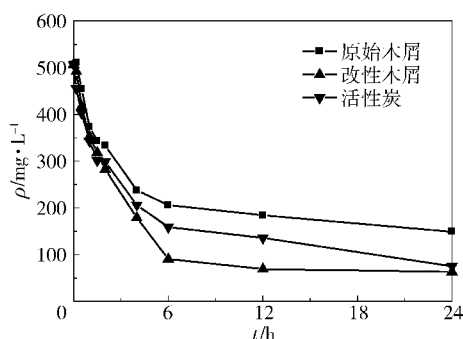


图2 除油吸附速率曲线

Fig. 2 Adsorption rate curve for oil removal

### 2.2.2 除油吸附等温线

油的平衡浓度与吸附剂的单位吸油量的关系见图3。可见同一平衡浓度下,3种吸附剂的单位吸油量比较为:改性木屑>活性炭>原始木屑。原始木屑的等温线不过原点,其原因是由于本身的溶出导致的。

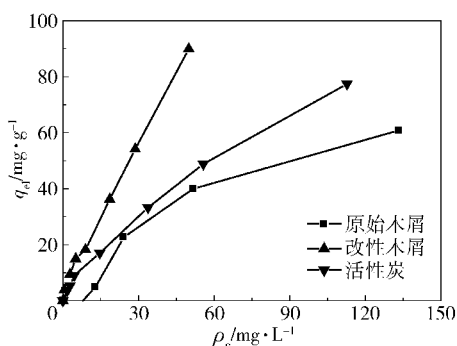


图3 除油吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherms for oil removal

对于烷烃类链状大分子,改性木屑的去除效果超过了活性炭。活性炭的比表面积远远大于改性木屑的比表面积,但是孔道多为微孔且曲折,这使得它不利于链状大分子的吸附;而改性木屑的孔道多为大孔直孔,使得链状大分子易于进入其孔道,同时改性木屑中存在大量亲油性基团,这些都使得改性木屑对于机油分子吸附具有优势。

### 2.2.3 改性木屑投加量对吸附效果的影响

选择新配制的初始质量浓度分别为76、196、270和615 mg/L的油溶液,改性木屑的投加量在0~15 g/L的范围。投加量影响结果见图4。可见随着投加量的增多,油的平衡浓度下降,当油初始浓度较高(198~615 mg/L)时,投加量大于5 g/L时油的平衡浓度趋于稳定,而浓度较低(76 mg/L)时,投加量达

到1 g/L时油的平衡浓度便趋于稳定;油的初始浓度越高,油的浓度随投加量的下降速度越快,除油效果越明显。

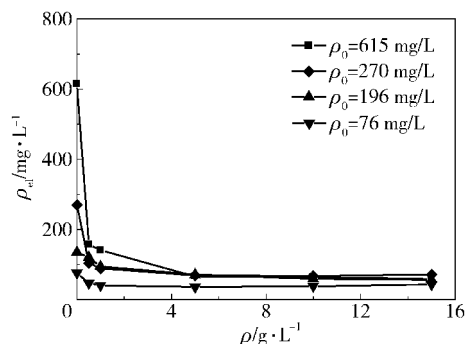


图4 改性木屑投加量对吸附除油的影响

Fig. 4 Influence of dosage of M-sawdust on adsorption of oil

### 2.2.4 吸附剂粒径对除油影响

选用新配制的初始质量浓度为500 mg/L的油溶液,吸附剂的粒径取48~100 μm、100~250 μm和大于250 μm 3个范围。油的平衡浓度与吸附剂粒径的关系见图5。可见对于原始木屑和活性炭,粒径越小,吸附效果越好;对于改性木屑,粒径对其几乎没有影响,这与改性木屑内部结构有关,通过电镜对改性木屑的扫描,发现改性木屑内部的孔基本为相互平行的通孔,且孔为μm级的大孔。

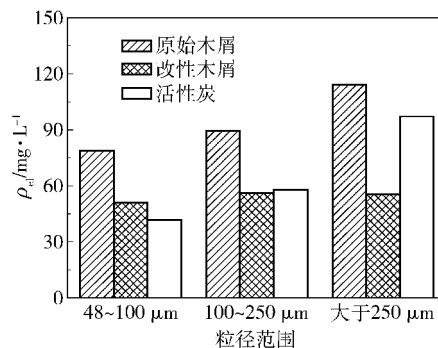


图5 粒径对吸附除油的影响

Fig. 5 Influence of grain diameter on adsorption of oil

## 2.3 改性木屑吸水性能与吸附条件优化

### 2.3.1 吸水速率曲线

选用去离子水作为水样,吸水时间不大于24 h。单位吸水量与吸附时间的关系见图6。改性木屑的吸水速率和单位吸水量都与原始木屑的不同;3种吸附剂遇水急剧吸附,在1 min内吸水量便达到一较大值,然后吸水量缓慢增加;改性木屑和原始木屑吸附6 h后吸水量变化不再明显,而活性炭吸附1 h后吸水量基本达到饱和值。表2中列出了3种吸附

剂的吸水状况。

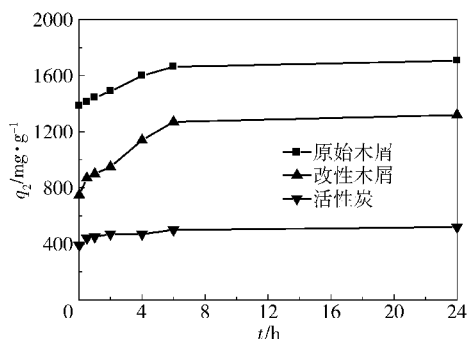


图 6 吸水速率曲线

Fig. 6 Water adsorption rate curve

表 2 3 种吸附剂吸水量

Table 2 Adsorption capacity of three adsorbents

吸附剂	$q_2/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$		$q_2/q_{c2}$
	1 min 内	平衡	
原始木屑	1430	1710	0.84
改性木屑	750	1240	0.60
活性炭	390	490	0.80

改性木屑的饱和吸水量比原始木屑小,降低了 27.5%;在 1 min 内改性木屑吸水量与饱和吸水量的比例为 0.6,而原始木屑该比值为 0.84,说明改性木屑的吸水速率较慢,改性木屑上述两方面效果均不利于吸水而有利于吸油。单纯从吸水量比较来看,3 种吸附剂的顺序为:原始木屑 > 改性木屑 > 活性炭。

### 2.3.2 改性木屑对油的吸附选择性

改性木屑对于含油污水中的油和水的吸附同时进行,因此存在油水竞争吸附,采用选择性系数可以较好评价吸附剂的吸油/吸水的竞争优势情况。

图 7 给出了选择性系数随油浓度的变化曲线,可见选择性系数在 300 ~ 6000 范围内,说明改性木屑的亲油选择性很强。同时可见选择性系数随油浓度增加而迅速增加,说明在高浓度下,改性木屑对油的吸附亲合力更强。这一方面是由于油浓度增加,有更多的油分子能够到达吸附剂表面,另一方面由于吸附剂吸油后,增加了其憎水性,使水分子更难达到吸附剂表面,降低了其亲水性及吸水量。

### 2.3.3 粒径对吸水的影响

选用去离子水作为水样,吸附剂粒径取 100 ~ 250  $\mu\text{m}$ 、250 ~ 880  $\mu\text{m}$ 、大于 880  $\mu\text{m}$  3 个范围。单位饱和吸水量与粒径的关系见图 8,可见粒径对各种吸附剂的吸水量均无明显影响。由于水分子能够进入吸附剂内部的所有空间,并且吸水速率快,而粒径

变化仅改变颗粒的外表面积,这应该是粒径对 3 种吸附剂吸水量均无明显影响的原因。

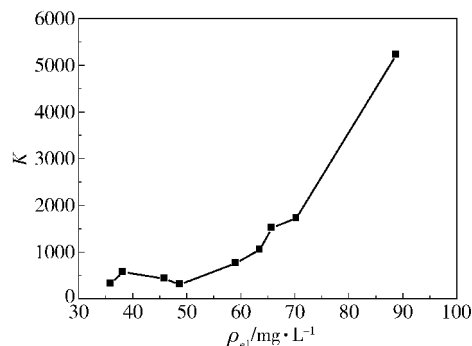


图 7 改性木屑的油/水吸附选择性

Fig. 7 Selectivity of M-sawdust for oil/water adsorption

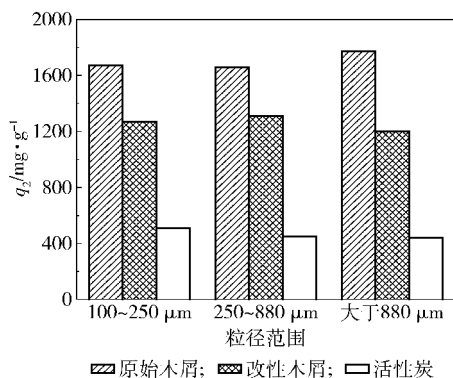


图 8 粒径对吸附剂吸水的影响

Fig. 8 Influence of grain diameter on adsorption of water

## 2.4 改性木屑在水中的溶出性

3 种吸附剂的溶出情况见表 3。与活性炭相比,改性木屑仍有一定溶出,但其浓度已降低到原始木屑的 4.5% 左右,其溶出物 COD 已经降低到 10 mg/L 以下,溶出指标可以满足废水处理的使用要求。

表 3 吸附剂的溶出情况

Table 3 Dissolving out of adsorbents

吸附剂	溶出物 COD/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
原始木屑	226
改性木屑	10
活性炭	0

## 3 结论

(1) 改性木屑的除油吸附量及除油速率表现优良,吸附 6 h 达到吸附平衡,平衡吸附量超过活性炭 20% ~ 100%,超过原始木屑 100% 以上。

(2) 改性木屑单位吸水量比原始木屑降低了



27.5%,且在油水共存条件下,随着油浓度提高,改性木屑吸油选择性系数从300增加到6000。

(3) 粒径对改性木屑吸油吸水性基本无影响,处理较高浓度油溶液时,改性木屑投加量选用5 g/L,处理较低浓度时,投加量降为1 g/L。

(4) 改性木屑溶出量只有原始木屑的4.5%,对水质影响不大,可以满足废水处理要求。

#### 参考文献:

- [1] 王瑜,袁晔. 含油废水处理技术[J]. 北方环境, 2011, 27(8): 97-99.  
Wang Y, Yuan Y. Oily wastewater treatment technology [J]. North Environment, 2011, 27(8): 97-99. (in Chinese)
- [2] 马自俊. 乳状液与含油污水处理技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2006.  
Ma Z J. Emulsion and oily wastewater treatment [M]. Beijing: China Petrochemical Industry Press, 2006. (in Chinese)
- [3] 周洪洋,侯影飞,李春虎,等. 吸附剂在含油废水处理中的应用研究进展[J]. 工业水处理, 2009, 29(2): 1-5.  
Zhou H Y, Hou Y F, Li C H, et al. Research progress of the application of adsorbents to oil-bearing wastewater treatment [J]. Industrial Water Treatment, 2009, 29(2): 1-5. (in Chinese)
- [4] Cambiella Á, Ortea E, Ríos G, et al. Treatment of oil-in-water emulsions: Performance of a sawdust bed filter [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, B131(1/2/3): 195-199.
- [5] Banerjee S S, Joshi M V, Jayaram R V. Treatment of oil spill by sorption technique using fatty acid grafted sawdust [J]. Chemosphere, 2006, 64(6): 1026-1031.
- [6] 丁文明. 木屑改性除油吸附剂及其制备方法: 中国, 201110443112.0[P]. 2011-12-27.  
Ding W M. A modified sawdust adsorbent for oil removal and its preparation method: CN, 201110443112.0[P]. 2011-12-27. (in Chinese)
- [7] HJ/T 399—2007 水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.  
HJ/T 399—2007 Water quality—Determination of the chemical oxygen demand—Fast digestion- spectrophotometric method [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2007. (in Chinese)

## Adsorption of oil from water solution by modified sawdust

SANG HongJian DING WenMing XU JingNian

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** In order to improve the oil adsorption performance of natural sawdust, while simultaneously reducing adsorption of water and dissolved organic substances, a new oil removal adsorbent was made by modifying natural sawdust. Both the adsorption performance for oil/water and dissolved organic substances were tested, and the effects of varying key factors such as grain diameter were evaluated. The results showed that the oil absorption of sawdust was promoted significantly by modification, with the adsorption capacity for oil being raised 100% when compared with that of raw sawdust at the same oil concentration; the adsorption capacity for water decreased by 20% - 30%; and the dissolution of the natural sawdust was reduced by 95.5%, and thus had little effect on water treatment. When dealing with oily water, the optimum dosing quantity was 5 g/L for high oil concentrations, and 1 g/L for low oil concentrations; the grain diameter had a minimal effect on the adsorption performance for oil/water. The adsorption selectivity coefficients for oil reached a range of 300 to 6000, which is beneficial for oil adsorption.

**Key words:** modified sawdust; oil removal; adsorption; selectivity; dissolution