

生物炭复合吸附剂处理含油废水 效能机制研究

董晓清¹,姚萌^{1*},王冰²,潘海丰²,冉治霖¹,陈婷³

(1.深圳信息职业技术学院,广东深圳518172;
2.沈阳建筑大学市政与环境工程学院,辽宁沈阳110168;
3.粤海水务集团,广东深圳518002)

摘要:以生物炭为载体负载壳聚糖、磁性纳米 Fe_3O_4 制备了一种生物炭负载纳米 Fe_3O_4 新型吸附剂,考察了其吸附性能及可再生性能。结果表明,在pH为7、温度为30℃、吸附剂投加质量为0.4g时反应120min,COD、油、浊度的去除率分别为83.34%、92.21%和97.82%,达到回注水标准。吸附剂经过5次再生后对废水仍有较好的去除效率。新型生物炭复合吸附剂对含油废水有很好的吸附效果,且其优越的再生性可以有效地节约成本。

关键词:含油废水;纳米 Fe_3O_4 ;生物炭吸附剂;再生性能

中图分类号:TE991;TQ424

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)12-0181-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.12.033

Study on efficacy mechanism of biochar composite adsorbent for treating oil-containing wastewater

DONG Xiao-qing¹, YAO Meng^{1*}, WANG Bing², PAN Hai-feng², RAN Zhi-lin¹, CHEN Ting³

(1.Shenzhen Institute of Information Technology, Shenzhen 518172, China;
2.School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China;
3.Guangdong Water Group, Shenzhen 518002, China)

Abstract: Biochar-loaded nano- Fe_3O_4 adsorbent, a novel composite adsorbent, is prepared by using biochar as the carrier to load chitosan and magnetic nano- Fe_3O_4 , and its adsorption performance and regenerative performance are evaluated. Test results show that the removal rates of COD, oil and turbidity reach 83.34%, 92.21% and 97.82%, respectively when pH=7, the temperature remains at 30℃, adsorbent dosage is 0.4 g and the reaction lasts for 120 min. The water after treatment reaches the standard for re-injection water. After five times of regeneration test, the adsorbent still exhibits high and good removal efficiency for wastewater. This novel biochar composite adsorbent presents good adsorption effect on the oil-containing wastewater, and its superior regeneration performance effectively saves the economic cost.

Key words: oil-containing wastewater; nano- Fe_3O_4 ; biochar adsorbent; regeneration performance

石油开采难度随着石油储量的减少而增大,在开采过程中所产生的含油废水的总量也更多且成分更加复杂、难以去除^[1-2],传统的处理方法已经不能很好地达到处理效果^[3]。吸附法主要是利用吸附剂表面的孔隙结构对水中的各类污染物进行物理吸附、化学吸附从而达到分离效果。近年来,许多科研工作者对吸附剂进行改性来处理各种废水^[4-6]。王猛等^[7]利用板栗壳制备吸附剂处理乳化油废水,对乳化油的COD去除率最大可以达到66.3%。

生物炭的表面带有大量的电荷、内部多孔隙,且表面还带有丰富的官能团,因此具有很好的吸附性

能,广泛应用于水处理领域^[8-9]。壳聚糖是一种天然高分子化合物,其表面具有许多种官能团,可以利用静电以及络合作用对含油废水中各类污染物进行吸附处理,作为吸附剂广泛应用于废水处理中。磁性纳米 Fe_3O_4 粒子具有独特的性质,其具有很好的磁响应性和大磁性伸缩系数,可以很好地去除废水中的污染物质,而且还能够回收再利用,被许多学者应用在水处理的各类领域中^[10-14]。笔者用壳聚糖、磁性纳米 Fe_3O_4 和生物炭耦合制备生物炭负载纳米 Fe_3O_4 吸附剂,考察不同条件下吸附剂处理含油废水的效果,找到最佳的处理条件,并对制备的吸附剂

收稿日期:2023-09-18;修回日期:2023-10-19

基金项目:深圳市高等院校稳定支持计划(20220817233950003);辽宁省科技厅应用基础研究计划(2022JH2/101300120)

作者简介:董晓清(1982-),女,博士,副教授,主要从事水处理技术与设备研发、环境规划与管理以及环境新材料的研发及其应用等研究,
dongxq@sziit.edu.cn;姚萌(1987-),女,博士,讲师,主要从事饮用水处理工艺研究,通讯联系人,ym808766@163.com。

的再生性能进行分析。

1 材料与方法

1.1 实验用水

实验用水为某油田三相分离器油水分离后的含油废水,其中含油质量浓度为 60.8 mg/L、COD 为 502 mg/L、浊度为 48.6 NTU、pH 为 7.8。

1.2 实验仪器和药品

仪器:超声波仪器清洗剂、pH 计、集热式恒温加热磁力搅拌器、恒温摇床振荡器、紫外-可见分光光度计等。

药品:壳聚糖、四水合氯化亚铁、六水合氯化铁、冰乙酸、氨水等。

1.3 生物炭负载纳米 Fe_3O_4 吸附剂的制备

在常温条件下(25℃),取 150 mL 去离子水加入到三口烧瓶内,通入氮气 30 min 除去水体中的溶解氧。将 2.4 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 4.2 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到 1 000 mL 的三口烧瓶中,打开磁力搅拌器,搅拌速度设定为 3 500 r/min,加入氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)调节溶液 pH,使其 pH 保持在 8.5,一直到溶液呈现黑色^[9,15]。

水浴温度升至 55℃,加入溶解好的壳聚糖(2 g 壳聚糖溶于 150 mL 冰乙酸),并且让磁力搅拌器保持 3 500 r/min 的速度搅拌,然后往三口烧瓶中加入 8 g 生物炭,将温度升高到 90℃,再次搅拌 30 min 后冷却到室温。最后将洗好的沉淀物放置在真空干燥箱烘干,100℃下烘干 12 h,取出后冷却至室温后研磨,过 100 目筛,即可得到生物炭负载纳米 Fe_3O_4 吸附剂。

1.4 吸附实验方法

1.4.1 吸附含油废水实验方法

采用单因素试验,在若干 250 mL 烧杯中加入 100 mL 含油废水,控制溶液的 pH(5、6、7、8、9)、吸附剂投加量(0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 g)、反应时间(20、40、60、80、100、120、140、160、180 min)和反应温度(20、25、30、35、40、45℃)等条件,以 COD、油和浊度的去除率作为处理效果指标,确定最优工况条件。考察生物炭负载纳米 Fe_3O_4 吸附剂对含油废水的吸附效果。

1.4.2 吸附剂再生试验

为探究制备的生物炭负载纳米 Fe_3O_4 吸附剂的再生性能,对使用后的吸附剂进行解析处理,利用离心机进行固液分离后用水冲洗吸附剂,清洗掉其吸附的污染物质,然后在烘箱中(180℃)烘干至衡重,

令吸附剂上的污染物质裂解掉,从而可以得到再生的生物炭负载纳米 Fe_3O_4 吸附剂。将再生的吸附剂重复进行含油废水的吸附实验。重复再生-吸附-再生试验,对比实验结果,得到吸附剂的再生性能。

1.5 分析方法

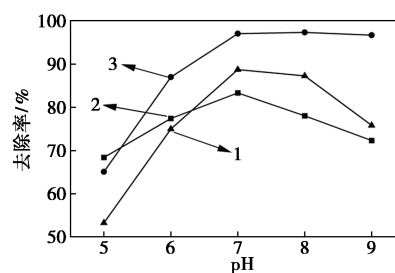
利用扫描电子显微镜(SEM)对吸附剂表面形貌进行分析;利用 X 射线衍射仪(XRD)对吸附剂的物相组成进行分析。

利用紫外分光光度法进行油量和浊度测定;利用重铬酸钾法进行 COD 测定^[8,16-18]。

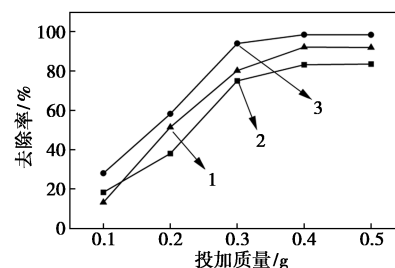
2 结果与讨论

2.1 不同因素对含油废水吸附效果的影响

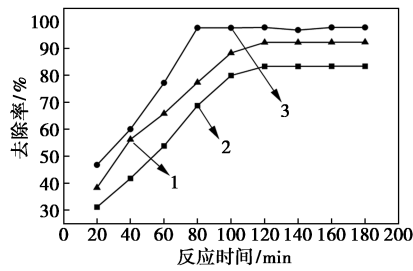
不同因素对含油废水的吸附效果的影响如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出,原水 COD、油、浊度的去除率均随着 pH 的增大而呈现先增大后减少的趋势。其中废水 pH=7 时达到最高。这是因为废水 pH 偏向于弱酸性和中性时,吸附剂表面的正电荷与溶液中的 OH^- 中和,增加吸附表面的位点,对含油废水有机物降解效果较好。而废水转化为碱性以后,强碱性条件破坏了吸附剂的稳定性,缩小了吸附剂内部通道,从而降低了吸附剂的吸附效能。由图 1(b)可知,随着吸附剂投加量的增多,原水 COD、油、浊度的去除率的整体去除效率呈现先增长后趋于平稳的趋势,且在吸附剂投加质量为 0.4 g 时,去除效率均达到最高值。究其原因,吸附剂刚投加进去时有很大的接触面积,吸附活性位点充足,吸附性能增



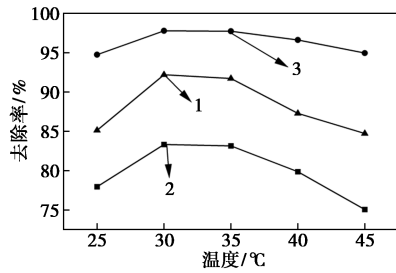
(a) pH 对含油废水去除率的影响



(b) 吸附剂投加质量对含油废水去除率的影响



(c) 反应时间对含油废水去除率的影响



(d) 反应温度对含油废水去除率的影响

1—油;2—COD;3—浊度

图 1 不同因素对含油废水的吸附效果

大。而当吸附反应趋于饱和时,继续增加吸附剂投加质量,溶液中的污染物含量在减少,当吸附反应达到平衡以后,继续投加吸附剂并不会改变去除效率。

从图 1(c)中可以看出,反应时间为 0~120 min 时,吸附剂对废水的去除效率迅速增加,说明吸附剂具有很高的吸附效率。随着吸附反应的进行,溶液中的大油滴逐渐分解成小油滴,更容易被吸附剂的孔隙所吸收,吸附速率比较快,污染物的去除速率增长的比较快。随着吸附反应的持续进行,污染物质数量明显减少,剩余污染物的含量不多,而且吸附的油脂会出现部分脱附情况,去除率增加变缓。由图 1(d)中可知,逐渐增加反应温度,三者去除率的变化趋势为先增加后减小,当温度到 30℃ 时,三者去除率达到最高。从热力学角度分析,温度的升高加快了分子间的运动,增加颗粒之间相互碰撞的机率,更好地进入吸附剂孔径内,提高吸附剂的吸附性能。同时吸附过程是吸热反应,温度的升高有利于吸附反应的进行。但是,生物炭负载纳米 Fe_3O_4 吸附含油废水污染物的过程存在化学吸附,伴随着温度的持续升高,物质的化学键会发生变化,使其稳定性变差,吸附速率变低。综上所述,吸附反应的最佳工况为 pH 为 7、吸附剂投加质量为 0.4 g、反应温度为 30℃、反应时间为 120 min。

2.2 生物炭负载纳米 Fe_3O_4 吸附动力学分析

为了更好地分析生物炭负载纳米 Fe_3O_4 吸附剂

对含油废水处理的吸附速率和吸附途径,利用拟一、二阶动力学模型对生物炭负载纳米 Fe_3O_4 吸附剂进行数据拟合,其中拟一阶动力学模型主要针对的是物理吸附,拟二阶动力学模型为物理吸附和化学吸附。

2.2.1 吸附反应动力学方程

拟一阶动力学方程:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - (K_1/2.303)t \quad (1)$$

式中: Q_t 为 t 时刻的吸附量,mg/g; K_1 为拟一级吸附的速率常数; Q_e 为平衡吸附量,mg/g; t 为时间,min。

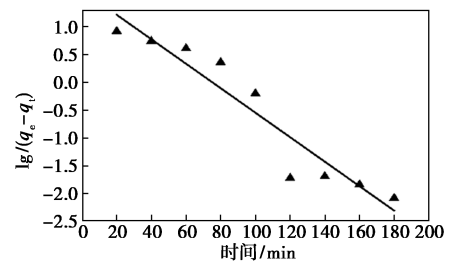
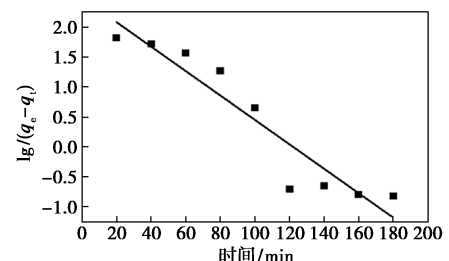
拟二阶动力学方程:

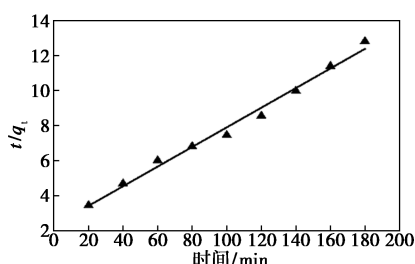
$$t/Q_t = 1/(K_2 Q_e^2) + t/Q_e \quad (2)$$

式中: Q_t 为 t 时刻的吸附量,mg/g; K_2 为拟二级吸附的速率常数; Q_e 为平衡吸附量,mg/g; t 为时间,min。

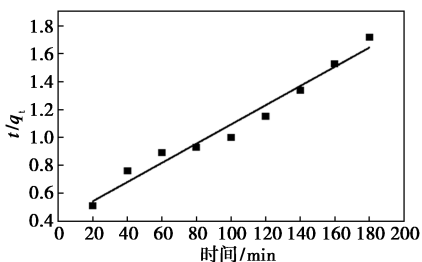
2.2.2 吸附反应动力学模型分析

在含油废水 COD 质量浓度为 502 mg/L、油质量分数为 60.8 mg/g、吸附剂投加质量为 0.4 g、pH 为 7、反应温度为 30℃ 的条件下对拟一、二阶动力学模型进行拟合,结果如图 2 及表 1、表 2 所示。从图 2、表 1、表 2 中可以看出,拟一阶动力学模型中 COD 和油的相关系数分别为 $R_{\text{COD}}^2 = 0.89808$ 、 $R_{\text{油}}^2 = 0.90927$,二者的相关系数都接近于 0.9;拟二阶动力学模型中 COD 和油的相关系数分别为 $R_{\text{COD}}^2 = 0.96965$ 、 $R_{\text{油}}^2 = 0.98959$,二者的相关系数都大于 0.9。通过拟二阶动力学拟合得到的平衡吸附量实验值比较相近,因此拟二阶动力学模型能更加准确地描述复合吸附剂对含油废水吸附处理。而且该研究的吸附反应包括物理吸附和化学吸附。

(a) 生物炭负载纳米 Fe_3O_4 吸附油拟一级动力学模型(b) 生物炭负载纳米 Fe_3O_4 吸附 COD 拟一级动力学模型



(c) 生物炭负载纳米 Fe_3O_4 吸附油拟二级动力学模型



(d) 生物炭负载纳米 Fe_3O_4 吸附 COD 拟二级动力学模型

图 2 拟一、二级动力学模型拟合曲线

表 1 拟一级动力学模型拟合参数

名称	初始质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Q_e (试验值)	Q_e (理论值)	$K_1 \times 10^{-2}$	R^2
COD	502.0	155.40	150.80	4.703	0.89808
油	60.8	23.02	19.05	4.466	0.90927

表 2 拟二级动力学模型拟合参数

名称	初始质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Q_e	$K_2 \times 10^{-2}$	R^2
COD	502.0	148.13790	0.017620	0.96965
油	60.8	17.57469	0.141879	0.98959

2.3 生物炭负载纳米 Fe_3O_4 吸附剂的再生机制分析

2.3.1 再生实验结果分析

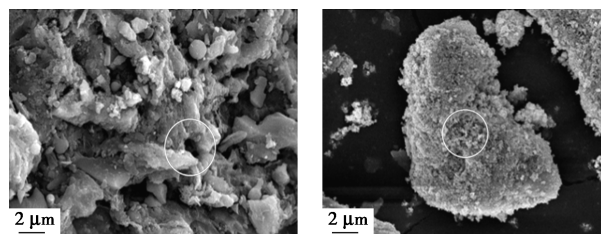
吸附剂再生实验结果如表 3 所示。从表 3 中可以看出,经过多次再生-吸附-再生实验,制备的吸附剂对含油废水的吸附效果逐次降低,这是因为再生的吸附剂随着解吸次数的增加,每次并不能完全地去掉污染物,导致表面的活性位点和吸附孔隙相比制备的吸附剂有所减少,但是实验后的水质依然满足回注水排放标准。

表 3 再生实验结果

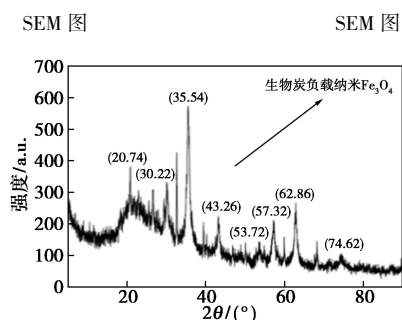
再生次数	1	2	3	4	5
油去除率/%	87.14	84.26	81.32	78.64	76.33
COD 去除率/%	81.92	78.60	75.38	69.87	67.13
浊度去除率/%	97.14	92.36	88.74	83.25	80.73

2.3.2 吸附剂表征分析

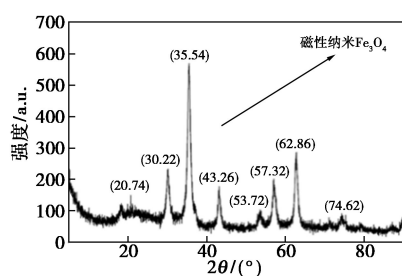
为了进一步分析吸附剂的再生性能,利用 SEM 和 XRD 等手段对吸附剂进行分析,结果如图 3 所示。



(a) 生物炭负载纳米 Fe_3O_4 (b) 磁性纳米 Fe_3O_4



(c) 生物炭负载纳米 Fe_3O_4 XRD 图谱



(d) 磁性纳米 Fe_3O_4 XRD 图谱

图 3 生物炭负载纳米 Fe_3O_4 吸附剂 SEM 和 XRD 表征图

从图 3(a)中可以看出,制备的吸附剂是一种表面粗糙、形状不规则且具有许多孔径相互连通的多孔结构的晶体。其原因是生物炭在高温合成过程中水和有机物分解造成吸附剂的多孔结构。使得合成的吸附剂具有更大的接触面积、更多的活性点位,可以获得更好的吸附能力。图 3(b)与图 3(a)相比,吸附剂表面的孔隙结构有所减少,导致吸附剂的接触面积和活性点位减少,说明再生后的吸附剂虽然仍具有很好的性能,但由于再生手段无法完全清除堵塞的孔隙,故导致其性能下降。

从图 3(d)中可以看出,制备的吸附剂衍射峰很尖锐、狭窄,表明生物炭上负载的磁性纳米 Fe_3O_4 的结构并没有发生改变,因此,制备的吸附剂具有很高的结晶度且发育完善。与图 3(c)相比,生物炭负载

Fe_3O_4 的衍射峰与磁性纳米 Fe_3O_4 的衍射峰相似,说明纳米 Fe_3O_4 成功负载在生物炭上,因此所制备的吸附剂仍保留了很好的磁性,增加了吸附剂的性能。

总体来讲,生物炭负载纳米 Fe_3O_4 吸附材料在进行 5 次以上的吸附实验后,制备的吸附材料具有优秀的再生性能、重复利用性及很好的经济性。

3 结论

通过制备合成的生物炭负载纳米 Fe_3O_4 吸附剂,处理含油废水以及吸附剂再生试验可以得到如下结论:

(1)生物炭负载纳米 Fe_3O_4 去除含油废水中污染物的合适条件为:吸附剂投加质量为 0.4 g、pH 为 7、反应时间为 120 min、反应温度为 30℃。此时的 COD、油、浊度的去除率分别为 83.34%、92.21% 和 97.82%,满足《碎屑岩油藏注水水质指标及分析方法》(SY/T5329—2012)所规定的回注水标准。

(2)通过拟合吸附动力学模型发现,拟二阶动力学模型更适合生物炭负载纳米 Fe_3O_4 的吸附,说明吸附反应包含物理吸附和化学吸附,其中化学吸附对吸附效果影响很大。

(3)通过对使用后的吸附剂的再生性能进行分析发现,经过 5 次以上的再生实验,处理后的水依然可以满足回注水标准。

综上所述,生物炭负载纳米 Fe_3O_4 吸附剂具有很好的吸附性能、重复利用性及很好的经济性,在吸附处理含油废水污染物方面有很大的发展空间。

参考文献

[1] 夏诗杨,马文鑫,杜胜男,等.油田采油废水处理技术的研究进展[J].现代化工,2022,42(1):61-65.
 [2] 周春于,汪燕秋,王俊.油田采油废水处理技术的研究进展[J].现代化工,2020,40(2):67-71.
 [3] 王冰,李婷,李嘉妮,等.电混凝-电催化氧化耦合法处理油田采出水实验研究[J].水处理技术,2018,44(6):80-84.
 [4] Javadian S, Khalilifard M, Sadrpoor S M. Functionalized graphene

oxide with core-shell of Fe_3O_4 @oleic acid nanospheres as a recyclable demulsifier for effective removal of emulsified oil from oily wastewater [J]. Journal of Water Process Engineering, 2019, 32:100961.
 [5] Xu C, Sun S. New forms of superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications [J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2013, 65(5):732-743.
 [6] Hao R, Xing R J, Xu Z C, et al. Synthesis, functionalization, and biomedical applications of multifunctional magnetic nanoparticles [J]. ADVANCED MATERIALS, 2010, 22(25):2729-2742.
 [7] 王锰,付新梅,王寒梅,等.板栗壳对含油废水中乳化油的吸附行为研究[J].水处理技术,2022,48(7):52-57.
 [8] Wang W F, Wang J, Guo Y L, et al. Removal of multiple nitrosamines from aqueous solution by nanoscale zero-valent iron supported on granular activated carbon: Influencing factors and reaction mechanism [J]. Science of The Total Environment, 2018, 639:934-943.
 [9] 何琴.磁性纳米零价铁在含油废水处理中的性能研究[D].大连:大连海事大学,2020.
 [10] Prince R C. Crude oil releases to the environment: Natural fate and remediation options [M]//Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. Elsevier, 2014.
 [11] Jafarinejad S, Jiang S C. Current technologies and future directions for treating petroleum refineries and petrochemical plants (PRPP) wastewaters [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019, 7(5):103326.
 [12] Wang B, Xu W, Fu J, et al. Preparation of two nanometer magnetic flocculants and treatment of slime wastewater [J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2019, 345(1):12015.
 [13] Sun Y, Wang T, Sun X, et al. The potential of biochar and lignin-based adsorbents for wastewater treatment: Comparison, mechanism, and application—A review [J]. Industrial Crops and Products, 2021, 166:113473.
 [14] 迟佳龙.基于纳米 Fe_3O_4 磁粉的油酸吸附剂制备及处理油田回注水效能[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2017.
 [15] 肖雪婷. Fe_3O_4 -壳聚糖@生物炭的制备及处理油田采出水试验研究[D].沈阳:沈阳建筑大学,2020.
 [16] 邱婧伟,于国峰,赵静,等.低污染低成本 COD 快速测定方法的研究[J].环境科学与技术,2012,35(8):129-132.
 [17] 张吉库,张馨.曝气-强化混凝-陶瓷膜微滤组合工艺处理含油废水[J].水处理技术,2016,42(7):114-117.
 [18] 庞艳华,丁永生,公维民.紫外分光光度法测定水中油含量[J].大连海事大学学报,2002(4):68-71. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿,投稿系统:<http://www.xdhg.com.cn>