

同时吸附油和六价铬离子 复合材料的制备及性能

刘秀奇¹, 张 国¹, 邢贺钦²

(1. 吉林大学材料科学与工程学院, 汽车材料教育部重点实验室, 长春 130012;
2. 吉林大学农学部军需科技学院, 长春 130062)

摘要 以亲油疏水型三元乙丙橡胶 (EPDM) 作为基体, 焙烧 Fe_2O_3 和阴离子交换树脂 201X7 作为填料, 利用熔融共混的方法, 制备一种可以同时吸附油和六价铬离子的用于污水处理的复合材料, 这种材料能够悬浮于油水界面处. 当焙烧 Fe_2O_3 和阴离子交换树脂的用量比例不同时, 材料吸附性能变化很大. 实验结果表明, 在保证复合材料密度介于油水密度之间的前提下, 随着焙烧 Fe_2O_3 含量的增加, 材料的吸油性不断增大; 随着阴离子交换树脂含量的增加, 材料对六价铬的吸附性能不断增加. 在油水共存体系中, 复合材料对两种污染物的吸附率同时达到最佳时, 两种填料的比例可以确定, 因油品的不同而不同. 在油水共存体系中, 复合材料对油和六价铬的总吸附能力要远大于复合材料分别在单一吸附介质中的吸附能力.

关键词 吸油性; 六价铬离子吸附; 悬浮油水界面; 污水处理

中图分类号 O631; TB332; TQ050.4+25 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2008)11-2303-05

目前, 工业废水和生活污水的排放已使环境受到明显污染, 直接或间接阻碍了工农业生产的可持续发展, 威胁到人类的身体健康. 工业及生活污水的主要污染物为油类及重金属离子, 其治理方法和技术也是当今环境工作者研究的热点问题^[1].

“吸附法”是较常见的处理污(废)水的方法. 吸附法中常用的吸油树脂成本较高, 制备工艺复杂, 吸油后回收处理相对困难, 废弃后难于降解, 处理不当有可能造成二次污染^[2].

处理污水中的重金属离子普遍采用离子交换树脂柱交换的方法, 这种方法比较有效, 但前后期处理比较麻烦, 效率不高^[3-6].

复合材料的基体本身是亲油疏水型橡胶, 在材料制备过程中, 适量添加助水剂, 材料遇水后, 其中的助水剂溶解于水中, 在材料表面产生很多孔洞, 作为吸水孔道, 方便水分子的进入, 从而实现复合材料的既吸油又吸附水中重金属离子的特性. 油品通过吸附进入到材料内部, 被交联网络包围. 水中重金属离子通过吸水孔道进入材料内部, 与离子交换树脂发生交换被其吸附, 随材料的回收被清除. 由此达到同时处理水中油及重金属离子的双重效果.

本文利用熔融共混的方法, 选择合成橡胶 EPDM 作为基体, 将高温焙烧后的 Fe_2O_3 及离子交换树脂作为填料. 制备出一种可以吸附污水中的油品同时还能吸附水中重金属离子的复合材料. 研究发现, 由于这种材料具有密度大于油类而小于水的特点, 使其不但可以漂浮在污水的表面, 同时还可以自动悬浮在油水的界面处, 由此第一时间接触到要处理的介质而不需要借助任何外力. 这种复合材料目前尚未见报道.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

EPDM(牌号是 3720), 美国杜邦公司; 乙烯质量分数为 69%; 第三单体为亚乙基降冰片烯 (ENB)、

收稿日期: 2008-05-09.

基金项目: 国家“八六三”计划纳米材料重大专项(批准号: 2003AA302310)和吉林大学“985 工程”研究生创新基金资助;

联系人简介: 张 国, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事智能高分子材料的研究. E-mail: jlu_zhangguo@yahoo.com.cn

过氧化二异丙苯(DCP)和重铬酸钾,分析纯,北京化工厂;邻菲罗啉,分析纯,沈阳市试剂三厂;硫酸亚铁,分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心;硫酸亚铁铵,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;浓硫酸,分析纯,吉林省威龙化学试剂有限公司;聚乙二醇(PEG-2000),天津天泰精细化学品有限公司进口分装;201X7型强碱性阴离子交换树脂,石家庄市有机化工厂,粒径为0.35~0.5 mm;机油(牌号是10W-30):厦门康帝龙责任有限公司;GS-1高速真空泵油,北京四方特种油厂;20#柴油,淄博奇峰石油化工厂.

HL-200型密炼机,国营宁波水产船厂;X(S)K-160X320型开炼机,无锡市第一橡塑机械设备厂;RY-20型平板硫化机,吉林大学科教仪器厂;SS×12-16型箱式电阻炉,上海实验电炉厂;KYKY-2800B型扫描电子显微镜,北京中科科仪技术发展有限责任公司.

1.2 焙烧 Fe_2O_3 粉末的制备

将 Fe_2O_3 粉末在 400 °C 的高温下,于箱式电阻炉内焙烧 4 h 后研磨成 200 目的金属粉末,备用.

1.3 复合材料的制备

将 EPDM 在密炼机上熔融塑炼 2 min,温度为 110 °C,然后依次加入焙烧后 Fe_2O_3 和 PEG-2000,混合均匀后取出,冷却一段时间后,放在直径 160 mm 的开炼机(前辊线速度 10.97 m/min,后辊速度比 1/1.35)上继续打包共混,加入离子交换树脂 201X7 及 DCP,混合均匀,5 min 后取出.于 30 °C 放置 24 h 后,在平板硫化机上压片,制样,待用.

1.4 含六价铬离子溶液及模拟污水的配制

201X7 型强碱性阴离子交换树脂可以吸附水中 Cr^{6+} .称取 1.4144 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶解于去离子水中,移入 250 mL 容量瓶加水稀释至标线,得到含 Cr^{6+} 质量浓度为 2000 mg/L(实际工业产生的 Cr^{6+} 浓度远低于此浓度)的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液.

取 30 mL 油品与 30 mL 配制好的六价铬离子溶液混合均匀,pH 值保持中性,静置 1 h 后待用.

1.5 复合材料吸油率的测定

单一油品(不含水):将样品剪成小块,称其质量 W_1 ,放入待测油品中,每隔 2 h 取出,在室温放置 1 min,经自然滴滤去未吸收的油品后,称量此时含油材料的质量 W_2 ,然后再浸入到油品中,如此连续数小时,达到饱和吸附为止^[7].吸油率(S_{W_1})计算公式:

$$S_{W_1} = [(W_2 - W_1) / W_1] \times 100\%$$

油水共存体系:定量配制模拟含油污水,设定其中油品的体积 V_1 ,将样品剪成小块,称量其质量 W' ,放入待测含油污水中,每隔 2 h 取出样品,将油水混合物倒入量筒中,读取上层油品体积 V_2 ,然后将样品再浸入到油品中,如此连续数小时,达到饱和吸附为止.吸油率(S_{W_2})计算公式:

$$S_{W_2} = [(V_1 - V_2) \times \rho_{\text{油}} / W'] \times 100\%.$$

1.6 六价铬离子吸附率的测定

污水中 Cr^{6+} 浓度很高,可以利用容量法测定污水中的高浓度六价铬.设定污水中原 Cr^{6+} 浓度为 c_1 .污水经样品处理后,抽取一定体积的污水,采用硫酸亚铁铵滴定法检测污水中 Cr^{6+} 的浓度 c_2 ^[8].铬离子吸附率 $C(\%)$ 计算公式:

$$C = [(c_1 - c_2) / c_1] \times 100\%.$$

2 结果与讨论

2.1 焙烧氧化铁粒子及离子交换树脂在复合材料中的分散形态

Fe_2O_3 的常见相是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (磁赤铁矿), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为亚稳定相,表面能量高于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,不利于分散^[9].在 400 °C 高温下焙烧, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相不可逆地转变为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相^[10],表面能的降低使得焙烧后的 Fe_2O_3 粉末在复合材料中的分散性要大大提高[图 1(A)],故而选择焙烧后的 Fe_2O_3 粉末作为填料.

图 1(B)是离子交换树脂脱离材料截面处所留下的孔洞,从这些孔洞判断,离子交换树脂在材料中的分散比较均匀.

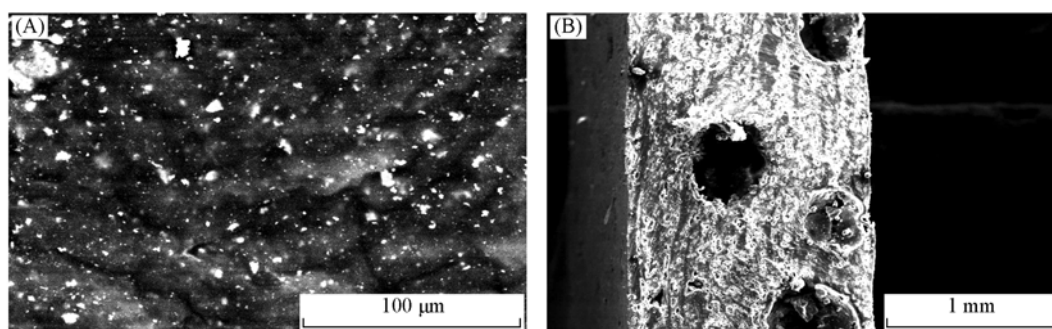


Fig. 1 SEM micrographs of dispersion of Fe_2O_3 in the composite calcined (A) and ion exchange resin (B)

2.2 吸水孔道的形成

由于所制备的复合材料是片状结构,其厚度在 2 mm 左右(制备模具决定),离子交换树脂的平均直径约 0.43 mm(实际测量),所以离子交换树脂在复合材料中分散时,在材料表层存在一些离子交换树脂。水分子可以直接与材料表面的离子交换树脂接触发生交换吸附,但由于 EPDM 本身是亲油疏水型橡胶,水分子无法直接进入 EPDM 的内部与材料内部的离子交换树脂相接触。为了克服 EPDM 对水及其中六价铬离子的阻碍,使离子交换树脂具有更大的利用效率,采用聚乙二醇(PEG-2000)作为助水剂。当复合材料遇到水之后,材料中 PEG-2000 溶解在水中,形成很多不规则的吸水孔道,水分子可以透过这些孔道,与材料内部的离子交换树脂接触而实现对水中 Cr^{6+} 的交换吸附。

为了不受其它填料影响,更直接地观察助水剂的作用效果,在空白样品 EPDM 中仅添加助水剂,制备成样品,将其浸泡在水中,一段时间后可以观察到在其截面形成很多圆形孔道[图 2(A)]。同时观察到复合材料的截面均匀分布很多小孔,直径基本小于 $10\ \mu\text{m}$ [图 2(B)]。初步分析这些小孔是由添加的多种填料共同作用而成的。由于材料表面及内部有这些孔道的存在,不但方便水分子携同六价铬离子进入,更可以增大材料内部的容纳空间,提高复合材料的吸油能力。

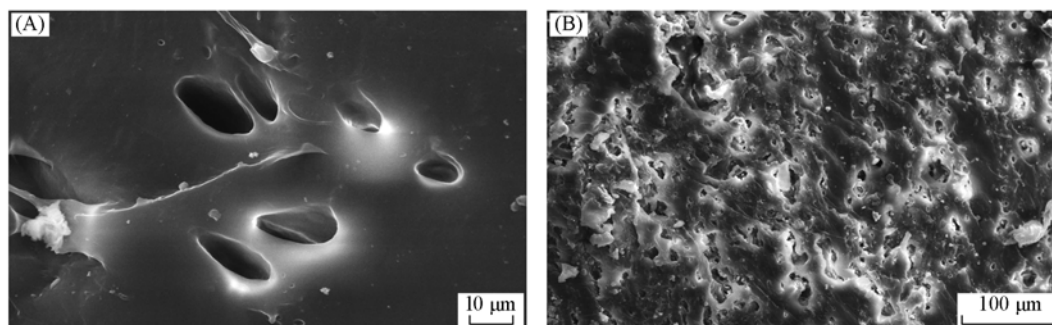


Fig. 2 SEM micrographs of suction passage in EPDM (A) and composite (B) with pore forming agent

2.3 复合材料的吸附性能

2.3.1 在无水体系中复合材料对不同油品的吸附 复合材料中的主要填料是离子交换树脂 201X7 与焙烧 Fe_2O_3 , 由于离子交换树脂在进行离子交换吸附的同时,会大量吸入水,使材料内部含水量增多,使材料密度增大。焙烧 Fe_2O_3 作为金属氧化物粒子,它的加入同样会增大材料的密度。为了保证材料可以悬浮在油水界面处,即保证材料的密度介于油水之间,通过实验,取离子交换树脂 201X7 与焙烧 Fe_2O_3 的添加总量为 20%, 保持不变。

由图 3 可知,复合材料的吸油率由于油品种类的不同而不同,并随着离子交换树脂 201X7 与焙烧 Fe_2O_3 比例的变化而发生很大变化。但对于图 3 中三种油品,复合材料的吸油率都是随着离子交换树脂 201X7 添加量的增加及焙烧 Fe_2O_3 添加量的减少而呈递减趋势。

2.3.2 在无油体系中复合材料对污水中 Cr^{6+} 的吸附 通常认为六价铬的毒性比三价铬高 100 倍,且易为人体吸收而在体内蓄积^[11]。由图 4 可以看出,复合材料随着离子交换树脂添加量的增加及焙烧

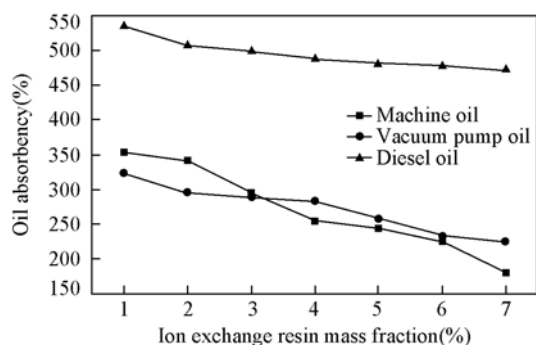


Fig. 3 Oil adsorbency of composites for three respective oils without water

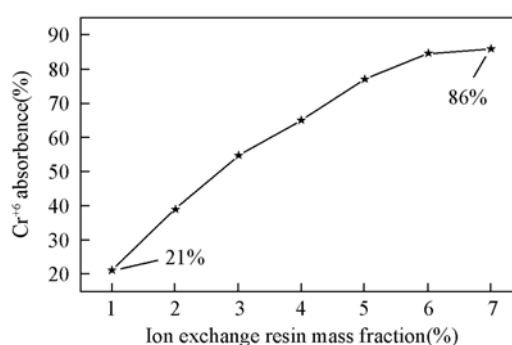


Fig. 4 Cr⁶⁺ adsorbency of composites for sewage without oil

Fe₂O₃ 添加量的减少, 对污水中 Cr⁶⁺ 的吸附率呈逐步上升趋势. 实验发现, 当离子交换树脂的添加量达 8% 时, 由于其添加量过多, 导致复合材料在水中漂浮吸附一段时间后沉入水中, 即此时材料密度增大到超过水的密度, 从而散失其智能性选择油水的能力.

2.3.3 复合材料在油水混合物中的吸附性能 分别配制含有三种油品和 Cr⁶⁺ 的混合溶液, 对复合材料的吸附性能进行测试(图 5).

从图 5 中可知, 由于样品中离子交换树脂与焙烧 Fe₂O₃ 的比例不同, 复合材料对油品和 Cr⁶⁺ 的吸附率都有很大变化. 材料的吸油率随着焙烧 Fe₂O₃ 添加量的增多而增大; 材料对 Cr⁶⁺ 的吸附率随着离子交换树脂添加量的增多而增大. 比较吸附曲线的变化趋势发现, 当复合材料对油品吸附量增多时, 相应地对 Cr⁶⁺ 的吸附量减少, 反之相同. 图 5 中的三个交叉点是对应于油品和 Cr⁶⁺ 的吸附量都达到最佳值时对应的离子交换树脂与焙烧 Fe₂O₃ 的比例.

最佳比例因为油品种类的不同而有所变化. 从图 3 ~ 图 5 可以看出, 同一配方的复合材料在油水共存体系中, 不但可以同时吸附油和六价铬离子, 并且其总的吸附能力要大于其在任何一种单一介质中的吸附能力.

在复合材料中, 焙烧 Fe₂O₃ 粒子破坏掉了一部分高分子链段间的作用力, 在复合材料的交联网络结构中, 形成了多个进入孔道, 并起到了支撑网孔结构的作用. 不但方便了油分子的进入, 还增加了网络内部的容纳体积. 因此, 添加焙烧 Fe₂O₃ 的复合材料具有很好的吸油性能^[12].

复合材料因配方不同其密度介于 0.95 ~ 0.99 g/cm³ 之间, 在油水共存体系中, 材料能够自动悬浮于油水的界面处. 材料的亲油特性能够将材料上表面首先接触到的油分子通过材料表面的孔洞及内部的吸油孔道及毛吸管作用吸附进入到材料的内部, 包裹在交联网络中; 同时, 材料下表面接触到的水分子协同六价铬离子通过吸水孔道进入到材料内部, 与材料内部的离子交换树脂发生交换, 达到对水中六价铬离子清除的目的. 其吸附示意图图 6.

在吸附初期, 材料上下表面分别吸附不同介质, 两者之间没有冲突. 一段时间后, 材料内部的水由于吸附量的增加而发生接触. 材料的基体本身是亲油疏水型材料, 尽管在材料表面及内部形成很多吸水孔道, 但复合材料的吸油速率还是要大于吸水速率. 油进入材料内部以后, 油分子被牢牢包裹在材料的交联网络中. 随着材料中水的进入, 离子交换树脂与水中六价铬离子发生交换吸附, 离子交换树脂本身因为吸水有一定体积的膨胀. 当材料内部的初始空间被油水充满后, 这两种不相容介质之

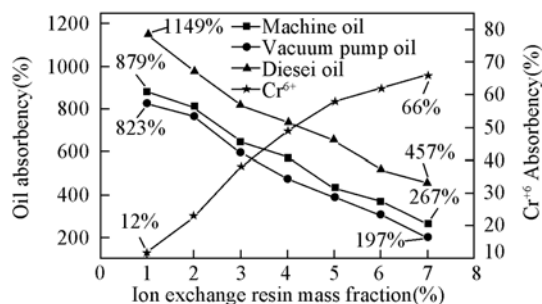


Fig. 5 Simultaneous adsorption curves of composites in oily wastewater

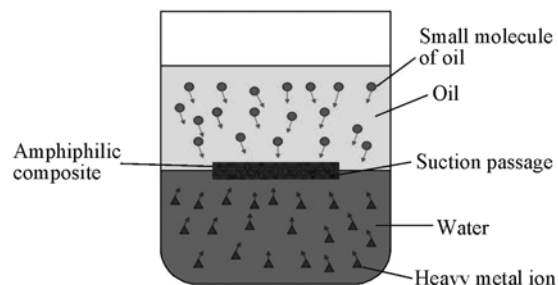


Fig. 6 Schematic diagram of adsorption process

间存在的相互作用力将离子交换后的纯净水沿吸水孔道回到原溶液中,而原来水占有的空间重新被再次进入的油水所分配,同时离子交换树脂的膨胀也对材料施加一定的作用力,从而导致复合材料中蠕曲的高分子交联网络一定程度地被撑开,再次增大材料内部的容纳体积,为吸附更多的油水提供空间.当材料内部空间中油水作用力达到平衡,吸附不再进行时,油水的吸附量达到饱和.

因为材料内部存在着这种相互作用力,所以在油水共存体系中,不但实现了对油及六价铬离子的同时吸附,而且提高了污水处理效率;同时对于油水两种吸附介质来说,其总的吸附能力要远高于在任何一种单一介质中的吸附能力.故这种复合材料是一种高效的、可同时清除污水中油品及六价铬离子的改进型污水处理材料.

参 考 文 献

- [1] SUN Hong-Liang(孙洪良), ZHU Li-Zhong(朱利中). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2007, **28**(8): 1475—1479
- [2] ZHANG Xiang-Ru(张相如). Progress in Environmental Science(环境科学进展)[J], 1997, **5**(1): 77
- [3] Randolph K., Anatolyi I. K., Wolfgang H. H.. React. & Funct. Polym. [J], 2007, **67**: 1421—1432
- [4] Lee H., Kuan Y. C., Chern J. M.. J. Hazar. Mater. [J], 2006, **B138**: 549—559
- [5] Ersoz M., Pehlivan E., Duncan H. J., *et al.*. React. Polym. [J], 1995, **24**: 195—202
- [6] Wenming W., Vasilis F.. J. Hazar. Mater. [J], 2005, **B125**: 80—88
- [7] WANG Cong-Nan(王从南), SHEN Zhi-Ming(沈志明). Non-Woven Fabric(非织造布)[J], 2000, **8**(4): 1
- [8] CHEN Li-Jun(陈黎军), LIU Cheng-Mei(刘成梅). Qinghai Environment(青海环境)[J], 1995, **6**(1): 29—31
- [9] ZHANG Qi(张琦), TIAN Ming(田明), WU You-Ping(吴友平), *et al.*. Acta Mater. Compo. Sinica(复合材料学报)[J], 2003, **20**(4): 88—95
- [10] QINGSHAN Zhe-Lang(清山哲朗). Metallic Oxide and Catalyse(金属氧化物及其催化作用)[M], Hefei: Science and Technical University Press of China, 1991: 44—46
- [11] TAI Ling(邵玲), ZHANG Wen-Chan(张稳婵), LI Hua-Jing(李华静). Technology of Measuring and Testing(计量与测试技术)[J], 2007, **34**(7): 54—55
- [12] LIU Xiu-Qi(刘秀奇), ZHANG Guo(张国). Acta Mater. Compo. Sinica(复合材料学报)[J], 2007, **24**(6): 31—35

Preparation and Properties of Composite with Simultaneous Adsorption of Oil and Chromium(VI)

LIU Xiu-Qi¹, ZHANG Guo^{1*}, XING He-Qin²

(1. College of Materials Science and Engineering, Jilin University,

Key Laboratory of Automobile Materials of Ministry of Education, Jilin University, Changchun 130012, China;

2. College of Quartermaster Technology, Jilin University, Changchun 130062, China)

Abstract A new kind of material for oil and Cr(VI) absorption was prepared by melt blend, with ethylene propylene diene monomer(EPDM) as the matrix and calcinary Fe₂O₃ and anion exchange resin 201X7 as the fillers. The composites can suspend in water-oil contact(WOC). The absorbencies of composites for water and oil changed greatly with various ratios of calcinary Fe₂O₃ and anion exchange resin 201X7. The results show that the absorbency of oil into the composite increased continuously while that of Cr(VI) was step-up with anion exchange resin loadings from 1% to 7%. The optimized ratio of calcinary Fe₂O₃ and anion exchange resin 201X7 was got when the absorbencies of composites for oil and Cr(VI) reached maximum simultaneously. The total adsorptive capacities of both oil and Cr(VI) were much higher than those of oil or Cr in one adsorption medium.

Keywords Oil absorbency; Cr(VI) absorbency; Suspending in water-oil contact(WOC); Sewage treatment (Ed. : D, Z)