

改性海泡石处理含油废水研究进展

张峻¹, 田承涛², 翁孝卿¹, 李洪强¹, 罗惠华¹, 何东升¹

(1. 武汉工程大学, 资源与安全工程学院, 湖北 武汉 430205;
2. 湖北三宁化工股份有限公司, 湖北 宜昌 443200)

摘要: 本文介绍了含油废水的来源、危害以及在水体中的赋存状态, 同时阐述了海泡石矿物的结构及其性质特点, 分类概述了目前海泡石改性的基本方法, 并对海泡石改性后处理含油废水的研究进展进行了系统论述, 最后提出了改性海泡石处理含油废水应用中所存在的问题及今后研究方向。

关键词: 海泡石, 含油废水, 改性, 复合材料

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2021.06.018

中图分类号: TD985 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2021) 06-0109-08

近年来, 随着食品加工、纺织、铸造业、石油业等各类行业的迅速发展, 因而很多的企业排放了许多掺杂油脂的废水, 不仅造成了恶劣的环境污染, 还引发了世界各地严重的生态问题。尤其是对生物赖以生存的水资源产生了极其大的危害^[1-3]。现如今, 治理含油废水已是废水治理的一个重要课题。找到一种成本较低而且获取简单的净化含油废水的净化材料, 以降低净化的时间和成本, 是目前环境保护中迫切需要解决的问题^[4]。

海泡石凭借优异物理化学性质被大范围使用在各种行业中。近几年对海泡石的性能研究不断深入, 大量不同功能的海泡石被投入应用, 使得海泡石矿物成为研究开发的一大热点。目前, 国内外研究海泡石活化改性后作为新型吸附剂材料, 用于含油废水的处理。

1 含油废水概述

1.1 含油废水来源及危害

含油废水的主要含油类, 挥发酚, 氨氮、无机盐、悬浮物等成分, 油类物质成分复杂、难以生物降解、危害大、来源广泛^[5]。根据其来源不同大致分为以下五种类型:

(1) 油田含油污水: 在油田废水中, 油田中不含油的污水只占油田总量的 1/3 左右。油田污水因为地层来源是不同的, 所以油田中的原油也会出现成分的不同, 从而导致水质特性也不同。同时, 水中掺杂着溶解油和乳化油。此外, 在原油收集、运输过程中所投加的降粘剂、破乳剂等各类药剂, 提升了其所含杂质的复杂程度。据统计, 我国油田每天产出 $1.9 \times 10^6 \text{m}^3$ 的含油污水^[6]。

(2) 金属清洗液: 主要来源于机械加工行业。

收稿日期: 2020-03-16; 改回日期: 2020-04-04

基金项目: 国家自然科学基金 (No.51974205, 51904208); 湖北省重大科技创新项目 (2017ACA187) 和中央政府指导地方科技发展项目 (2019ZYDD070)。

作者简介: 张峻 (2000-), 男, 博士, 研究方向为矿物加工技术研究。

通信作者: 李洪强 (1985-), 男, 博士, 副教授, 主要从事难处理资源的高效分选、矿物材料制备及应用研究, Email: lhq-18@163.com。

此类含油废水成分复杂,主要有油脂、表面活性剂等杂质,油类多呈乳化油的赋存状态。虽然废水量不大,但是处理较为困难。相类似的还有金属切割液、润滑液等^[7]。

(3) 轧钢乳化液:主要是出现在轧钢行业,它和金属清洗剂有相似性,成分有矿物油和乳化剂,处理费用较高,一般的处理方法效果较差^[7]。

(4) 石化工业废水:炼油厂、化纤厂、合成树脂产业、橡胶产业等排放出去的含油废水中有许多不同的油脂、烷烃、固体颗粒、芳烃,因为废除里面的成分比较的复杂,所以在净化的时候非常困难^[6]。

(5) 其他含油废水来源:造纸业、纺织业、食品业、粮油加工业、皮革等工业也有大量的含油废水排放;工业生产的燃料、原料的长期慢性泄露和意外事故泄露;在航运的过程中,可能出现漏油的状况,或者是轮船清洗废水、舱底水的排放^[6]。

伴随着第二产业的快速发展,含油废水变得更加的泛滥。根据相关报告显示,每年全球大约有500~1000万t的油类通过各种渠道进入到水中^[4],对水、空气、土壤、人类都造成十分严重的危害。未经任何处理的含油废水排放到江河湖海等自然水体后,其油污在水面扩散从而形成了一层油膜,阻碍了氧气向水体扩散,降低了水体溶解氧的含量,导致水体自净能力下降,水生生物死亡,水体变臭等一系列恶劣问题^[8-9]。油污中含有成分复杂的石油烃类,这类有毒有害物质具备致癌、致畸、致突变等危害,被各类水生生物富集之后通过食物链危害人体健康^[10-11],在各类因素的作用下,漂浮在江河湖海表面的油污会发生分解、挥发,并通过风力和扩散的作用进入大气,污染大气环境,对生态造成二次污染^[12-13]。可见,对含油废水进行充分而有效的处理是非常必要且亟待解决的。

1.2 含油废水中油类赋存状态

由于含油废水来源不同,其油类在水体中的赋存状态不同,与之对应的处理办法也不同。根据油类在废水中的物化形态,将其大致分为悬浮油,分散油,乳化油,溶解油和油-固体物五种^[14-16]。

含油废水成分复杂,根据来源不同,废水中主要成分则不同,通常含盐类及重金属离子、悬浮油、乳化油、溶解油、分散油、固体颗粒物等。此外,还含有改善生产作业效果的外来化学的添加剂如各类表面活性剂、高分子有机物、酸碱盐等。单独一种含油废水处理方法不能达到处理排放标准,通常是多种方法共同作用处理、联合作用。吸附法具有操作简单,效率高,出水水质好等优点。现目前所使用的含油废水吸附剂通常是活性炭、活性白土、高分子聚合物等,近年来随着吸附科学的发展,各类新型吸附剂(吸附树脂、改性粘土类矿物等)也用于含油废水的处理^[15]。

粘土类矿物如海泡石、蒙脱石、膨润土、硅藻土等在自然界储量丰富、价格低廉,具有良好吸附性能,对环境无污染,具有较好的发展应用前景,在含油废水的处理中拥有较高的经济价值。

2 海泡石的基本性质

海泡石矿物是一种富镁纤维状硅酸盐粘土矿物,属含水的链层状镁硅酸盐矿物,其标准化学式为 $Mg_8(H_2O)_4[Si_6O_{16}]_2(OH)_4 \cdot 8H_2O$ 。具有天然纳米孔道结构,海泡石结构中纤维孔道可以容纳水分子和有机分子。海泡石矿物结构见下图1。其结构由相互平行的晶层构成,具备连续的硅氧四面体层,每一个硅氧四面体共用两个角顶于相邻的三个四面体相连。这些晶层按八面体配位镁离子相互连接起来。海泡石的性质见表1。

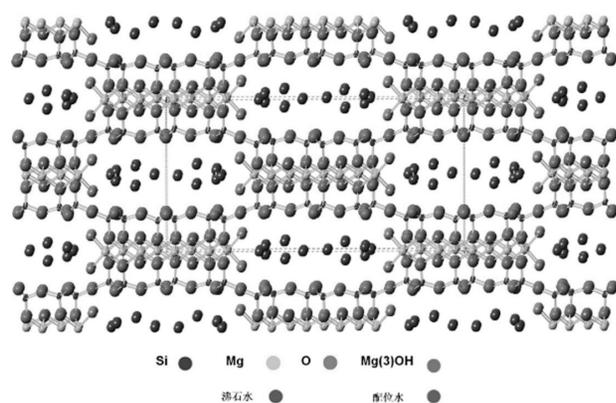


图 1 海泡石矿物结构^[17]

Fig. 1 Schematic diagram of sepiolite mineral structure^[17]

表 1 海泡石的性质^[18]

Table 1 Property of sepiolite^[18]

性质	参数
颗粒形状	束状
莫氏硬度	2.0-2.5
高比表面积	150-320m ² /g
温和条件下的离子交换能力	30-50meq/100g
层面电荷	中等
美国石油学会剪切屈服值	100-115bbbl/ton
熔点	1550 C
吸附性能	高
吸水量	多达其自身重量的 100%
吸附值	高达其自生重量的 80%

截面积为 $0.36 \text{ nm} \times 1.06 \text{ nm}$ 的蜂窝管状通道布满在整个的海泡石中，它的理论比表面积为 $900 \text{ m}^2/\text{g}$ 。海泡石的内部能吸附大量的水，对极性物质和低极性物质都有较强的吸附^[19-20]。自然界中的海泡石表面酸性小，通道狭窄，以及海泡石在形成和粗加工的过程中受到外部作用力的挤压，导致海泡石空隙率相对下降，从而导致实际比表面积低于理论值^[21]。在海泡石的交换位点上有附着很多的无机阳离子例如钙离子和钠离子。因海泡石所表现出的强极性，使得其对极性物质有着较大的吸附容量^[22]，不利于去除含油沸水中极性较低的油类物质的去除。所以，为了达到最大吸附量，改善海泡石吸附性能，就需要对海泡石进行活化改性处理。

3 海泡石活化改性

常采用的活化改性方法有：酸改性、表面有

机改性、焙烧改性和离子交换改性。

3.1 酸改性

通过加入无机酸如 HCl、HNO₃、H₂SO₄ 等进行活化，以增大海泡石比表面积^[23]。强酸中 H⁺ 将海泡石中 Mg²⁺ 置换出来，从而使骨架中 Si-O-Mg-O-Si 键断裂，生成 Si-OH 键，从而增大孔隙率^[24]。新键的生成疏通了海泡石的内部通道，提高比表面积和空隙率，增强吸附能力。同时，强酸除去了自然海泡石中所含的多余碳酸盐杂质，提高了海泡石的纯度。活化程度取决于酸浓度，过高时造成结构破坏、孔道塌陷，过低时取代反应不完全，杂质去除不完全，孔隙利用不充分^[22]。

3.2 表面有机改性

由于天然海泡石存在很多无机离子，表现出强极性，不适用与吸附去除低极性或非极性污染物^[22]，有机改性可以提高海泡石总体分散性、表面疏水性以及粘结性等，并且使得它的比表面积和孔体积增大，合成疏水亲油或者疏油亲水性的复合材料。利用经常使用的有机改性试剂：表面有正电性的活性剂、各类有机酸、醛、硅烷等对天然海泡石晶体结构中的 Si-OH 极性键发生反应达到改性目的^[25]。目前，常用于研究的改性有机物有：十六烷基三甲基溴化 (CTMAB)、丙烯醛、月桂酸、4-氨基甲基吡啶、三异硬脂酰基软酸异丙酯 (KR-TTS)、癸醛等^[26]。

3.3 焙烧改性

海泡石内存在的多余有机物等杂质，以及三种形态水(吸附水、结晶水与羟基水)。持续升温时，温度低于 300℃，会失去吸附水，但是它内部的结构没有发生改变，因此性质也不会改变；当温度介于 300 ~ 800℃ 的区间内，结晶水就会脱失，因此它的内部结构就会发生改变；超过 800℃，失去羟基水，结构坍塌，比表面积降低^[22]。晶体中水分子的脱除，对海泡石结构有重要影响，使得其表面积和孔隙率得到增加，提升了吸附性能，同

时热解掉多余的有机物等杂质,进一步提纯了海泡石^[26]。

3.4 离子交换改性

海泡石内含 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等可交换阳离子,其晶体结构中的 $Mg-O$ 八面体边缘的 Mg^{2+} 可被极化能力更强的金属阳离子替换。海泡石离子交换量 (CEC) 一般在 $20 \sim 100 \text{ mmol}/100 \text{ g}$ 之间变化^[22]。金属离子取代晶格中的 Mg^{2+} 后,改变了海泡石晶体的成分,而不改变晶体结构,从而使海泡石表面呈一定的酸性或碱性,其表面积并未出现明显变化^[26]。

4 改性海泡石在处理含油废水中的应用及其处理效果

天然海泡石由于其本身的特性,具备一定的吸附性。孙承恩等^[27]用未改性海泡石粉处理大港油田东二站采油废水,找到处理的最佳条件下经过处理后的废水达到国家法规的要求。

针对天然海泡石通道狭窄以及表面酸性弱而导致处理含油废水效果不佳的问题。林鑫等人^[28]对天然海泡石进行热活化处理。实验表明当温度达到 400 C 的时候,海泡石就会活化,它的比表面积就会增大到 $305.849 \text{ m}^2/\text{g}$ 。pH 值小于 9 时,除油的去除率高达 94.98%。

张彬^[4]对比了天然海泡石酸改性和有机改性后对石油废水中 COD、油类、氨氮和挥发酚的处理能力见表 2。

表 2 不同吸附剂处理石油废水效果^[4]

Table2 Effect of different adsorbents on petroleum wastewater treatment^[4]

	污染物去除率/%			
	COD	油类	氨氮	挥发酚
原土	45.47	42.56	46.33	47.3
海泡石	59.27	62.72	58.76	67.1
酸化土	77.04	82.88	92.18	92.3
有机土				

酸化改性后,溶解了各吸附层中孔道内的杂质,一定程度上增大了海泡石的比表面积,提

高了其吸附能力。通过十二烷基三甲基溴化铵 (DATB) 改性之后, DATB 的季铵盐阳离子由于离子交换作用进入海泡石层间结构,增大层间距,明显提高了吸附能力。

李云飞^[22]研究了有机改性海泡石对三元复合驱采水中的乳化油进行去除,通过使用不同改性剂 (TTAB、CTAB 与 OTAB) 对天然海泡石表面进行修饰改性,从而海泡石表面的亲水性就会急剧的降低,使得表面的电荷由负电性转变成为正电性,此时海泡石的比表面积增加到 $698.6 \text{ m}^2/\text{g}$,孔体积增加到 $3.080 \text{ cm}^3/\text{g}$,对模拟废水中低极性乳化油达到去除效果,其中烷基链最长的阳离子表面活性剂 (OTAB) 改性后得到的有机改性海泡石复合材料 (OTAB-Sep) 对乳化油的去除效率高达 98-99%。有机改性海泡石大幅增加了海泡石的吸附性能,使其表现出优异的去油效果和回用效果。

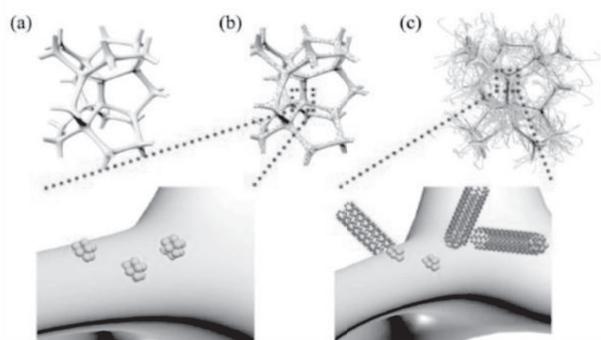
絮凝沉淀法在含油废水的处理中起着很大的作用,水处理效果的好坏往往取决于絮凝剂的性能,传统无机絮凝剂耗量大、形成絮体小、沉降速率慢、会导致二次污染等缺点。对此,诸晓峰等人^[29]开发了一中新型复合絮凝剂:丙烯酸/丙烯酰胺与黄原胶的接枝共聚物与海泡石交联产物。海泡石/黄原胶复合絮凝剂处理含油废水,对含油废水的处理具备优良性能。

为解决工业废水和海上溢油事故对环境及生态带来的危害问题,而目前国内外仍然缺乏有效的解决方法。仇胜萌^[16]采用聚氨酯海绵作为基体,十八烷基三甲基溴化铵 (OTAB) 和十八烷基三氯硅烷 (OTS) 对海泡石进行超疏水改性作为涂层材料,通过超声浸涂法将超疏水改性海泡石负载到聚氨酯海绵表面。实验表明,超疏水改性海泡石,降低了表面能使其与海绵骨架表面相结合,负载后海绵的水接触角由 88.3° 增加至 158° ,得到的超疏水海绵具有优异的除油性能。能在酸碱盐的废水溶液中保持疏水特性,环境稳定性较为良好。当处理含油废水的时候,它往往有较强的针对性,吸收油品的同时能完全排斥水分,对各种油类的

吸附容量达到自重的 29 ~ 68 倍（取决于油品粘度和密度）。该材料对油水的分析效率达 99.66%，十次循环后仍有 99.45%，对浮油有较高的去除能力和循环性能。

海泡石类属于粘土矿物，具有极强的吸水性，且吸水后粘度极大，导致过滤性能很差，局限于静态实验的进行，不利于实际应用的动态实验的开展。造粒是解决此类问题的一个途径，但所制备的吸附剂颗粒要有良好的强度，以承受长期较高压力、废水冲击和机械摩擦的作用。同时，在满足应用的颗粒最佳强度要求下，要使吸附剂颗粒比表面积最大以保持颗粒最佳吸附性能^[21]。对此，王月^[15]用海泡石：硫酸镁：田菁粉在 9:3:0.1 配比下制备海泡石颗粒吸附剂并对其进行热法活化处理得到改性海泡石颗粒吸附剂。对模拟含油废水的 COD 去除率达 96.33%，油去除率达 94.14，COD 饱和吸附量约为 115 mg/g，油饱和吸附量约为 72 mg/g。

张俊^[30]用海泡石纤维粉通过发泡-注凝法制备海泡石多孔陶瓷，得到具有较强力学性质且具备鸟巢状结构的海泡石多孔陶瓷。又以 Co 和 Ni 为催化剂，利用废弃的塑料作为吸附剂的碳源，在催化裂解反应的作用下对多孔陶瓷进行改性，经过反应得到超疏水/超亲油性能的碳纳米管改性多孔陶瓷。改性过程见图 2：



(a) 未改性多孔陶瓷；(b) 负载催化剂；(c) CNTs 改性多孔陶瓷^[30]

图 2 CNTs 改性海泡石多孔陶瓷示意图

Fig.2 Schematic illustration of the preparation of CNTs modified sepiolite porous ceramics

所制备的海泡石多孔陶瓷抗折强度 1.88-2.34 MPa，孔隙率为 73.24% ~ 75.79%，水润湿角为

170°，耐酸碱、高低温的腐蚀。已经改性的多孔陶瓷作为分离的材料，组装连续性油水分离的设备，然后对柴油、植物油、真空泵油的分离选择性都高于 95%。为简化材料制备步骤，张俊又以镍作为催化剂的前驱体，碳源选择的是废弃的塑料，利用冷冻干燥催化裂解反应一步制备了高孔隙的 CNTs 改性海泡石多孔陶瓷，孔隙率高达 95%，对柴油、石蜡油、植物油、和真空泵油的最高吸附量分别为自重的 15.7，20.8，23 和 25 倍。

对于上述研究海泡石处理含油废水的应用，不同在处理不同来源类型的含油废水得到较为理想的处理效果，见表 3：

表 3 处理各类含油废水效果

海泡石吸附剂类型	处理含油废水类型	处理效果	饱和吸附量
未改性纤维海泡石	大港油田采油废水	处理后含油废水 COD 由 385.7 mg/L 降至 34.71 mg/L ^[27]	/
热活化海泡石粉	模拟配置含油废水	模拟含油废水中 COD 的去除率为 94.98% ^[28]	212.62mg/g
有机改性 (OTAB) 海泡石 / 黄原胶复合絮凝剂	模拟配置 ASP 驱采出水 / 长庆油田含油废水	对乳化油的去除效率高达 98% ~ 99% ^[22] / 浊度去除率达到 95.6%。COD 去除率达到 88.2% ^[29]	454.9mg/g / /
热活化海泡石颗粒	机械加工含油废水	油的去除率为 82.75%。COD 去除率为 92.33% ^[15]	/
有机改性海泡石 (OTAB、OTS) 负载聚氨酯海绵	原油、正己烷、十六烷、豆油模拟海上浮油	四种油水混合物的初次分离效率都在 99.66% 以上，分离后水中油品残余量在 34ppm 以下，在 10 次循环后其分离效率高于 99.45%，油品残余量在 55ppm 以下。 ^[16]	达自重的 29 ~ 68 倍
CNTs 改性海泡石多孔陶瓷	柴油、石蜡油、植物油、和真空泵油	对这三种油的分离选择效率都高于 95%	对这三种油最高吸附量分别为自重的 15.7, 20.8, 23 和 25 倍 ^[30]

5 含油废水海泡石吸附剂的再生

目前，海泡石吸附剂的再生方法大体上分为：加热再生法、溶剂再生法、生物法、化学氧化法等^[31]。

加热再生法：对吸附剂的加热再生，是研究较早的一种方法，到目前为止已经成为应用最广泛、技术最成熟的吸附剂再生方法。其原理是通过将已吸附杂质的吸附剂进行外部加热，提高吸附剂上污染物的分子振动能，以达到脱落吸附杂质、再生吸附剂的目的。

溶剂再生法：该方法是指利用化学药剂（有机溶剂、无溶剂）和吸附质进行化学反应，使得吸附质解析于溶剂之中，释放出吸附剂吸附位点。通过进一步分离固液相以达到再生吸附剂的效果^[32]。

生物再生法：生物再生是近几年来一类新型的吸附剂再生法，利用人工培育驯化的微生物将吸附在吸附剂上的有机物分解成为CO₂和H₂O，使得吸附剂重新获得吸附能力。该方法操作简单、对环境友好、成本较低等诸多优点。生物再生对于处理含油废水的海泡石吸附剂是一种较为理想的再生方式。

化学氧化再生法：该方法通过加入与吸附质反应的氧化剂进行氧化解吸，以达到再生吸附剂的目的。根据不同的氧化方式，化学氧化再生方法可分为湿式氧化再生法、电化学氧化再生法、臭氧氧化再生法、Fenton氧化再生法^[33]。

就目前，针对含油废水海泡石吸附剂的研究内容较少。对于加热再生法，王月^[15]对改性海泡石颗粒的再生实验（700℃下焙烧4h）表明：吸附再生三次后对模拟废水的COD去除率仍有77.69%。但重复使用时，海泡石颗粒质量散失率较大，仍有待进一步改善。对于溶剂再生法，李云飞^[22]采用有机溶剂石油醚作为解吸剂，从吸附饱和的有机海泡石中提取被吸附的乳化油，其循环再生的实验表明：该复合材料经五次循环再生后，仍然具备较高的去油效率。

6 结 语

海泡石由于其独特的结构特性，从而具备很强的吸附性、离子交换性等，被广泛用于污水处理中。通过对其进行酸活化、热改性、离子交换改性和有机表面改性，拓宽其比表面积、改善孔

隙结构、改变表面疏水性，以提升其吸附和絮凝性能，从而在含油废水的处理中达到理想的效果，在含油废水的处理中可作为一类新型、高效和易再生的吸附剂。

海泡石是一种相对廉价，来源较广的粘土矿物，通过各类改性方式处理天然海泡石，制备改性海泡石处理含油废水，制备了一系列性能优异的新型海泡石吸附剂。就目前已有研究而言，改性海泡石处理含油废水存在的问题及今后的研究方向主要有：①大部分的研究局限于静态吸附实验，实验室所用含油废水均为模拟配置的，不能反应在实际应用的处理情况。因其实际含油废水成分复杂，所以今后应进行大量的动态吸附实验，以实际含油废水为研究对象，以取得更高的经济价值效益；②改性海泡石吸附剂大多为粉末状，处理含油废水后难以实现固液分离，海泡石吸附剂的回收也是今后的一个研究方向，如制备成磁性海泡石吸附剂；③各类新型海泡石吸附剂，其改性步骤繁琐，条件要求精确，不适于推广大量生产，如何实现新型海泡石产品制造简单化、产业化，拓宽处理含油废水吸附剂的实际应用种类，日后也需要进一步深入研究。以丰富的海泡石资源为基础，在政策引导下兼并、组建几家公司，开发适于各应用领域的高附加值改性海泡石复合材料产品处理含油废水，实现资源的高附加值利用将是今后几年的重要工作。

参考文献：

- [1] 李蓓蓓, 刘晓燕, 张新英, 等. 用涂有二氧化硅的不锈钢网进行油水分离 [J]. 欧洲聚合物杂志, 2005, 73: 347-379.
LI B B, LIU X Y, ZHANG X Y, et al. Stainless steel mesh coated with silica for oil-water separation [J]. European Polymer Journal, 2015, 73: 347-379.
- [2] 冯林, 张忠义, 麦振红. 一种用于分离油和水的超疏水和超亲油的涂层网状膜 [J]. 应用化学国际版, 2004, 43(15): 2012-2014.
FENG L, ZHANG Z Y, MAI Z H, et al. A super-hydrophobic and super-oleophilic coating mesh film for the separation of oil and water [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43(15): 2012-2014. DOI: 10.1002/anie.200353381.

- [3] 陈伟途,蔡青桦.一步法制备超疏水亲油聚苯乙烯表面[J].高分子快刊:出版《欧洲聚合物联盟实时通讯》,2007,28(23):2262-2266.
- CHEN W T, CAI Q H. Fabrication of superhydrophobic and superoleophilic polystyrene surfaces by a facile one-step method[J]. Macromolecular rapid communications: Publishing the newsletters of the European Polymer Federation, 2007, 28(23): 2262-2266
- [4] 张彬. 改性吸附剂的性能表征及处理石油废水研究[D]. 新疆大学, 2010: 1-48.
- ZHANG B, et al. Preparation and characterization of modified adsorbents for the treatment of petroleum wastewater [D]. Xinjiang University, 2010: 1-48.
- [5] 杨瑞, 张翻. 含油废水处理技术进展[J]. 当代化工, 2018, 47(8): 1695-1697+1701.
- YANG R, ZHANG F. Progress in treatment technology of oily wastewater[J]. Modern Chemical Industry, 2018, 47(8): 1695-1697+1701.
- [6] 叶丹. 一体式膜生物反应器处理高盐含油废水的试验研究[D]. 长安大学, 2005: 1-2
- YE D. Experimental study on the treatment of high-salt oil-bearing wastewater by integrated membrane bioreactor[D]. Chang'an University, 2005: 1-2
- [7] 梁丹, 李春旺, 田沛哲. 含油废水的处理[J]. 现代制造工程, 2003(S1): 39-40.
- LIANG D, LI C W, TIAN P Z, et al. Treatment of oily wastewater [J]. Modern Manufacturing Engineering, 2003(S1): 39-40.
- [8] 张文林, 李春利, 侯凯湖. 含油废水处理技术研究进展[J]. 化工进展, 2005(11): 48-52.
- ZHANG W L, LI C L, HOU K H, et al. Research progress on treatment technology of oil-bearing wastewater[J]. Progress in Chemical Engineering, 2005(11): 48-52.
- [9] 周训华. 湖泊溢油数值模拟的研究[D]. 河海大学, 2005: 1-2.
- ZHOU X H. Study on the numerical simulation of lake oil spill[D]. Hohai University, 2005: 1-2.
- [10] 贾马尔·桑纳布. 含油废水处理的最新进展: 进展、挑战和未来的机遇[J]. 环境科学学报, 2015, 37(11): 15-30.
- Sanaa Jamaly, Adewale Giwa, Shadi Wajih Hasan. Recent improvements in oily wastewater treatment: Progress, challenges, and future opportunities[J]. Journal of Environmental Sciences, 2015, 37(11): 15-30.
- [11] 阿尔梅达·罗德里格, 温鲍·佐伊. 浮游动物与原油的相互作用: 多环芳烃的毒性效应和生物积累[J]. 《公共科学图书馆·综合》, 2013, 8(6): 1-21
- Almeda Rodrigo, Wambaugh Zoe, Wang Zucheng, Hyatt Cammie, Liu Zhanfei, Buskey Edward J. Interactions between zooplankton and crude oil: toxic effects and bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons.[J]. PloS one, 2013, 8(6): 1-21.
- [12] 爱尔兰·莱费尔, 威廉·J·莱尔. 最先进的卫星和机载海洋溢油遥感技术: 应用于英国石油公司深水地平线溢油事故[J]. 环境遥感, 2012, 124: 185-209.
- Ira Leifer, William J. Lehr, Debra Simecek-Beatty, Eliza Bradley, Roger Clark, Philip Dennison, Yongxiang Hu, Scott Matheson, Cathleen E. Jones, Benjamin Holt, Molly Reif, Dar A. Roberts, Jan Svejko vsky, Gregg Swayze, Jennifer Wozencraft. State of the art satellite and airborne marine oil spill remote sensing: Application to the BP Deepwater Horizon oil spill[J]. Remote Sensing of Environment, 2012, 124: 185-209.
- [13] 王传远, 杜建国, 贺世杰. 海洋溢油的风化过程研究[J]. 海洋湖沼通报, 2008(3): 79-84.
- WANG C Y, DU J G, HE S J. Study on weathering process of Marine oil spill[J]. Notification of Oceanic Limnology, 2008(3): 79-84.
- [14] 高鹏祥. 武钢轧钢含油废水的处理研究[D]. 武汉理工大学, 2006: 3-4.
- GAO P X. Study on the treatment of oil-bearing wastewater from rolling mill of WISCO[D]. Wuhan University of Technology, 2006: 3-4.
- [15] 王月. 海泡石吸附剂的制备及处理含油废水的研究[D]. 东北大学, 2009: 1-53.
- WANG Y. Study on preparation of sepiolite adsorbent and treatment of oil-bearing wastewater[D]. Northeastern University, 2009: 1-53.
- [16] 仇胜萌. 超疏水改性海泡石包覆聚氨酯海绵对浮油去除性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2019: 1-48.
- CHOU S M. Study on removal performance of superhydrophobic modified sepiolite coated polyurethane sponge for oil slick[D]. Jinan: Shandong University, 2019: 1-48.
- [17] 阿基尔·阿尔安尼, 拉尔夫·格蒂瑟, 弗拉基米尔·佐洛本科. 西班牙海泡石作为潜在催化剂的结构特征及稳定性的研究[J]. 应用粘土科学, 2018, 162: 297-304.
- Aqeel Al-Ani, Ralf Gertisser, Vladimir Zholobenko. Structural features and stability of Spanish sepiolite as a potential catalyst[J]. Applied Clay Science, 2018, 162: 297-304.
- [18] 海顿·H·穆雷. 高岭土、蒙皂石和坡缕石的新旧应用概述[J]. 应用粘土科学, 2000, 17(5): 207-221.
- Haydn H Murray. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview[J]. Applied Clay Science, 2000, 17(5): 207-221.
- [19] 任觉世. 工业矿产资源开发利用手册[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1993, 872-878.
- REN J S. Manual for the exploitation and utilization of industrial mineral resources[M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 1993, 872-878.

- [20] 叶振华. 化工吸附分离过程 [M], 北京: 中国石化出版社, 1992:41.
- YE Z H, et al. Chemical adsorption separation process[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 1992:41.
- [21] 张琦. 海泡石吸附性能研究 [D]. 天津: 河北工业大学, 2002:12-13.
- ZHANG Q. Study on adsorption property of sepiolite[D]. Tianjin Hebei University of Technology, 2002:12-13.
- [22] 李云飞. 有机改性海泡石对三元复合驱采出水中乳化油的去除研究 [D]. 济南: 山东大学, 2018:1-42.
- LI Y F. Removal of emulsified oil from produced water by ASP flooding by organic modified sepiolite[D]. Jinan: Shandong University, 2018:1-42.
- [23] 罗德里格斯. 西班牙海泡石酸活化改性: 物化表征、游离二氧化硅含量及产物表面积 [J]. 粘土矿物学. 29 (3):361-367. Rodriguez, M.A.Vicente, de D. Lopez Gonzalez, J., Banares Munoz, M.A., 1994. Acid activation of a Spanish sepiolite: physicochemical characterization, free silica content and surface area of products obtained. Clay Minerals. 29 (3):361-367.
- [24] 鲁旖, 仇丹, 章凯丽. 海泡石吸附剂的应用研究进展 [J]. 宁波工程学院学报, 2016, 28(1):17-22.
- LU Y, CHOU D, ZHANG K L. Research progress in application of sepiolite adsorbent[J]. Journal of Ningbo Institute of Technology, 2016, 28(1):17-22.
- [25] 梁凯, 唐丽永, 王大伟. 海泡石活化改性的研究现状及应用前景 [J]. 化工矿物与加工, 2006(4):5-9+32.
- LIANG K, TANG L Y, WANG D W. Research status and application prospect of activation modification of sepiolite[J]. Chemical Minerals and Processing, 2006(4):5-9+32.
- [26] 黄金良. 改性海泡石复合颜料制备及性能研究 [D]. 湘潭大学, 2018:3-5.
- HUANG J L. Preparation and properties of modified sepiolite composite pigments[D]. Xiangtan University, 2018:3-5.
- [27] 孙恩呈, 商平, 梁岩. 用海泡石处理采油废水 [J]. 化工环保, 2008(1):59-62.
- SUN E C, SHANG P, LIANG Y, et al. Treatment of oil production wastewater with sepiolite[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2008(1):59-62.
- [28] 林鑫, 胡筱敏. 热活化对海泡石处理模拟含油废水性能的影响 [J]. 环境工程, 2013, 31(2):38-41+45.
- LIN X, HU X M. Effect of thermal activation on the performance of sepiolite in the treatment of simulated oil-bearing wastewater[J]. Environmental Engineering, 2013, 31(2):38-41+45.
- [29] 诸晓锋, 苏秀霞, 杨祥龙, 等. 海泡石/黄原胶复合絮凝剂的制备及应用研究 [J]. 应用化工, 2009, 38(9):1241-1244.
- ZHU X F, SU X X, YANG X L, et al. Study on preparation and application of sepiolite/xanthan gum composite flocculant[J]. Application of Chemical, 2009, 38(9):1241-1244.
- [30] 张俊. 海泡石多孔陶瓷的制备、表面改性及其油水分离性能研究 [D]. 武汉: 武汉科技大学, 2019:1-70.
- ZHANG J. Preparation, surface modification and oil-water separation properties of sepiolite porous ceramics[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2019:1-70.
- [31] 林春. 海泡石作为吸附剂在废水处理中的应用研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2004:18.
- LING C. Application of sepiolite as adsorbent in wastewater treatment[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2004:18.
- [32] 白玉洁, 张爱丽, 周集体. 吸附剂再生技术的研究进展 [J]. 辽宁化工, 2012, 41(1):21-24.
- BAI Y J, ZHANG A L, ZHOU J T. Research progress of adsorbent regeneration technology[J]. Liaoning Chemical Industry, 2012, 41(1):21-24.
- [33] 孙政钊. 关于吸附剂再生技术的研究 [J]. 化工管理, 2014(32):103.
- SUN Z Z. Study on the regeneration technology of adsorbent[J]. Chemical Enterprise Management, 2014(32):103.

Modification of Sepiolite and its Application in the Treatment of Oily Wastewater

Zhang Jun¹, Tian Cheng Tao², Weng Xiaoqing¹, Li Hongqiang¹, Luo Huihua¹, He Dongsheng¹

(1. Wuhan Institute of Technology, Wuhan, Hubei, China; 2. Hubei Sanning Chemical Co. Ltd, Yichang, Hubei, China)

Abstract: This paper introduces the sources and harmfulness of oily wastewater and the occurrence state of water body. At the same time, this paper expounds the structure and properties of sepiolite mineral characteristics, classification and overview of the current modification of sepiolite basic method. At present the research progress of modified sepiolite post-processing oily wastewater was illustrated by examples, finally put forward the modified sepiolite oil-bearing wastewater treatment application in the existing problems and research direction in the future.

Keywords: Sepiolite; Oily wastewater; Modification; Composite materials