

文章编号:1674-2869(2019)05-0461-05

微波辅助合成 Fe^{2+} 掺杂酸改性膨润土对水体中活性磷去除的研究

王 珍, 兰旺荣, 邓禄安, 李金蓉, 黄旭光*

化学化工与环境学院, 污染监测与控制福建省高校重点实验室,
福建省现代分离分析科学与技术重点实验室, 闽南师范大学, 福建 漳州 363000

摘 要: 以酸和 Fe^{2+} 为改性剂, 微波处理下对膨润土进行改性, 将改性后的膨润土用于处理含高活性磷 (PO_4^{3-}) 水体。考察了微波辐射功率和时间、改性剂质量分数 (H_2SO_4 和 FeSO_4)、改性膨润土投加量、pH 值和反应时间等对活性磷的去除效果影响。实验结果显示, 在微波辐射为 350 W、时间为 5 min, 30 g 钠基膨润土用 50 mL 质量分数 8% 的 H_2SO_4 和质量分数 4% 的 FeSO_4 溶液制备的改性膨润土效果最好。微波改性 Fe^{2+} 掺杂酸改性膨润土的层间距和比表面积比未改性膨润土分别增加了 52.2% 和 80.2%。改性膨润土投加量为 0.10 g, 处理 100 mL 初始质量浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的含活性磷 (PO_4^{3-}) 废水, pH 值在 7 左右, 搅拌 3 min, 处理效果最好, 且改性后的膨润土对 DRP 吸附等温曲线符合 Freundlich 吸附等温曲线。将该实验结果应用于处理闽南师范大学校园内 3 种富营养化的水体(三湘江、景观池塘和达理小河)中的活性磷, 去除率可达到 84.67%~97.30%。

关键词: 微波改性; 膨润土; 活性磷; 酸改性; Fe^{2+}

中图分类号: X703.1; TD985

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2019.05.010

Removal of Reactive Phosphorus in Water on Fe^{2+} -Doped Acid Modified Bentonite Prepared by Microwave-Assisted Synthesis

WANG Zhen, LAN Wangrong, DENG Lu'an, LI Jinrong, HUANG Xuguang*

College of Chemistry, Chemical Engineering and Environment, Key Laboratory of Pollution Monitoring and Control,
Fujian Province Key Laboratory of Modern Analytical Science and Separation Technology, Minnan Normal University,
Zhangzhou 363000, China

Abstract: Acid and Fe^{2+} modified bentonite was prepared under microwave radiation, and its removal of dissolved reactive phosphorus (PO_4^{3-} , DRP) in water was also discussed. Effects of microwave power and time, mass fraction of modification reagent, bentonite dosage, pH and reaction time on DRP removal in wastewater were investigated. The results show that the performance of modified bentonite is best with 30 g bentonite dosage in 50 mL (mass fraction 8% of H_2SO_4 and 4% of FeSO_4) at microwave power 350 W for 5 min. Compared to the unmodified bentonite, the basal spacing values and specific surface area of acid and Fe^{2+} modified bentonite increase by 52.2% and 80.2% respectively. The treatment effect of DRP is best with 0.10 g of modified bentonite in 100 mL of wastewater with $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ DRP, at pH value of 7.0 and reaction time of 3 min. The curves of DRP adsorption on the modified bentonite were expressed with Freundlich isotherm equations. The material was used to deal with the three eutrophic waters (Sanxiang River, landscape pool and Small River in Dali, all of them were in the campus of Minnan Normal University), the removal rates of DRP were 84.67%–97.30%.

Keywords: microwave-modification; bentonite; reactive phosphorus; acid-modification; Fe^{2+}

收稿日期: 2019-03-26

基金项目: 国家自然科学基金(41206096); 漳州市自然科学基金(ZZ2018J16); 福建省大学生创新创业项目计划(201810402070); 闽南师范大学博士启动经费(2003L21505)

作者简介: 王 珍, 硕士研究生。E-mail: 1045945372@qq.com

*通讯作者: 黄旭光, 博士, 副教授。E-mail: huangxuguang@mnnu.edu.cn

引文格式: 王珍, 兰旺荣, 邓禄安, 等. 微波辅助合成 Fe^{2+} 掺杂酸改性膨润土对水体中活性磷去除的研究[J]. 武汉工程大学学报, 2019, 41(5): 461–465.

磷是一种重要的生命元素,对人体起着不可或缺的作用^[1]。但是,若磷特别是活性磷 PO_4^{3-} (dissolved reactive phosphorus, DRP)在自然水体中的含量过高,会致使水体的营养物质增加(富营养化),引发水华、赤潮等现象,给环境带来危害^[1-2]。水体中磷特别是DRP的去除,对维持水生生态系统的健康有重要意义^[1-2]。

废水中DRP的去除有诸多方法^[3-4]。吸附法具有效率高、消耗低的特点,适用废水中DRP的去除。磷的吸附反应涉及的吸附概念包含固体表面的物理吸附、以离子形式的化学交换和固体表面沉积。基于所处理废水的过程、条件与经济需求,可以选用相应的吸附剂^[3]。在废水处理中,常用的吸附剂主要是活性炭,但是由于活性碳吸附剂价格高,显然不适用对自然水体中DRP的去除。因此,研发低成本、选择性好、对自然水体无二次污染的新材料已成为一个热门研究^[3-4]。

膨润土是一种以蒙脱石为主要矿物成分的非金属矿,又称膨土岩或斑脱岩,其颗粒细小,比表面积较大^[5-5]。同时,膨润土具有层间膨胀性,层电荷数较低,其他低价离子会抢占硅氧四面体中的硅、铝氧八面体中的铝的位置,使蒙脱石层间带永久性负电荷,使其具有优良的物理化学性质^[3-5]。另外,膨润土在我国的储存量大,价格低廉,容易取得^[4]。因此,膨润土被大量运用于废水净化、制药等各方面^[6-11]。

本实验利用酸和 Fe^{2+} 为联合改性剂,在微波辐射处理下,对膨润土进行改性,得到微波改性 Fe^{2+} 掺杂酸改性膨润土,以DRP去除率为指标,研究各因素对废水中DRP去除效果的影响。

1 实验部分

1.1 原料及仪器

原料:膨润土(上海市四赫维化工有限公司,蒙脱石质量分数为67%,其阳离子交换量为 $1.05 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$),含DRP废水(自配含 PO_4^{3-} 质量浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaH_2PO_4 溶液)。

试剂:硫酸、 FeSO_4 、 NaH_2PO_4 、 NaCl 等试剂均为化学纯。

仪器:WD750BS型微波炉(格兰氏电器厂),最大输出功率为800 W;HJ-6型多头磁力搅拌器(华城开元实验仪器厂);DHG-9033BS-III电热鼓风干燥器(上海昕仪仪器仪表有限公司);WFZ UV-2000型紫外可见分光光度计(美国Unico公司);XD-5型X射线粉末衍射仪(北京普析通用仪

器有限责任公司);ASAP201M型比表面积测定仪(美国麦克仪器公司)。

1.2 方法

1.2.1 膨润土钠化 将膨润土配成悬浮液,按照文献^[12]的测定方法计算膨润土的阳离子交换剂 NaCl 的用量。将计算好的 NaCl 加入悬浮液中,搅拌4 h进行钠化得到钠基膨润土。

1.2.2 改性膨润土的制备 在室温条件下,将50 mL H_2SO_4 溶液(制备酸改性膨润土)或50 mL含 H_2SO_4 (质量分数1%~15%)和 FeSO_4 (质量分数0.2%~20%)的混合溶液(制备 Fe^{2+} 掺杂酸改性膨润土)与30 g钠化膨润土混合均匀,在磁力搅拌器下搅拌15 min,制成半干反应材料。将 Fe^{2+} 掺杂酸改性膨润土置于平底培养皿中,均匀铺平,静置30 min,然后置于微波炉中内辐射加热反应2~7 min,把反应后的产物用去离子水洗涤至溶液中无 SO_4^{2-} 。90℃烘箱中烘干,碾磨后过 $75 \mu\text{m}$ 筛,得到微波改性 Fe^{2+} 掺杂酸改性膨润土。

1.2.3 静态吸附实验 称取一定量的改性土,分别将其投加到100 mL质量浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的DRP模拟废水中。在室温条件下加入 NaOH 溶液,调节pH至6~10,在磁力搅拌器下搅拌,使膨润土与模拟废水充分接触(1~30 min),静置15 min,取上清液滤膜过滤后用钼锑分光光度法测定溶液中残留DRP的质量浓度。

1.2.4 应用于实际废水的DRP去除效果 取闽南师范大学校园内三湘江、景观池塘和达理小河水的水样和经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤的滤液在1.2.3最佳条件下用微波改性 Fe^{2+} 掺杂酸改性膨润土(1.2.2制备)处理,检测水样中DRP的去除效果。

2 结果与讨论

2.1 微波改性膨润土制备条件

取30 g钠化膨润土,50 mL液体反应体系中 H_2SO_4 质量分数分别为1%,3%,5%,8%,11%,15%, FeSO_4 的质量分数分别为0.2%,0.4%,0.6%,1.0%,2%,4%,8%,12%,16%,20%,微波辐照强度为200 W,辐照时间为5 min,制得系列改性膨润土,考察它们对DRP的去除能力,实验结果见图1(a)。由图1(a)可见,在 FeSO_4 的质量分数为4%时, H_2SO_4 质量分数从1%增加到8%,改性后膨润土对DRP的去除率从55.4%增加到92.1%。然而, H_2SO_4 质量分数增加到11%和15%,用其改性后的膨润土对DRP的去除效率变化不显著,分别为93.2%和92.8%。Zhang等^[13]研究表明,酸改性

膨润土使氢离子置换出的铝离子在膨润土颗粒表面形成带正电的多铝化合物,增加了黏土颗粒对 DRP 酸盐的吸附能力;本研究中掺杂的 Fe²⁺,也可在膨润土表面形成带正电的多铁化合物,增强其对 DRP 酸盐的吸附。氢离子可置换出蒙脱土中大量的可溶性钙、镁等金属离子,提高蒙脱土颗粒在水质中的分散性。另外,酸还可以除去分布在蒙脱石通道中的杂质,使其孔容积增大,从而增加其对 DRP 的吸附^[13]。由实验结果表明,质量分数为 8% 的 H₂SO₄ 改性膨润土已达到最佳的改性效果,出于成本考虑,可不需增加 H₂SO₄ 质量分数。

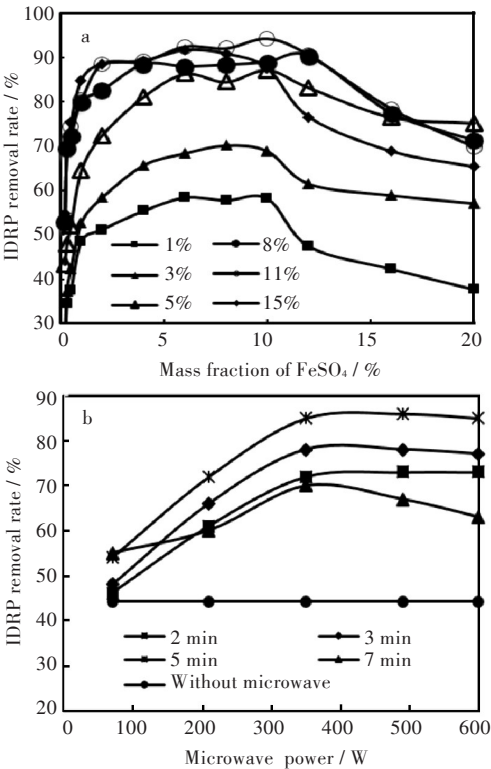


图1 改性条件对改性剂除 DRP 性能的影响:(a) H₂SO₄ 质量分数和 FeSO₄ 质量分数,(b) 微波辐射强度和辐射时间
Fig. 1 Effects of different conditions on DRP removal rates:
(a) mass fractions of H₂SO₄ and FeSO₄,
(b) microwave power and time

如图 1(a) 所示, H₂SO₄ 改性质量分数为 8% 时, FeSO₄ 质量分数从 0.2% 增加到 4%, 改性后膨润土对 DRP 的去除率从 52.9% 增加到 92.1%; FeSO₄ 质量分数达到 12% 时, 改性后膨润土对 DRP 的去除率达到 90.3%。然而, H₂SO₄ 质量分数增加到 16% 和 20% 时, 改性后的膨润土对 DRP 的去除效率显著降低, 分别为 77.4% 和 71.2%。这是由于 Fe²⁺ 逐渐增加时形成的羟基铁离子与膨润土层间离子进行交互, 产生柱撑作用, 所以改性膨润土对 DRP 的去除率增大; 随着 FeSO₄ 质量分数继续增加, 复合改性膨润土因羟基铁离子过多而堵塞微孔, 致使

膨润土比表面积降低, 导致改性膨润土对 DRP 去除率降低^[14]。由实验结果表明, 质量分数 4% 的 FeSO₄ 的改性膨润土已达到较佳的改性效果。

取 30 g 钠化膨润土和 50 mL 液体反应体系 (H₂SO₄ 质量分数为 8%, FeSO₄ 的质量分数为 4%), 微波辐照强度为 70, 210, 350, 490, 600 W 的条件下分别微波 2, 3, 5, 7 min, 制得系列膨润土, 考察它们对 DRP 去除能力影响。实验结果见图 1(b)。

由图 1(b) 可知, 当微波功率为 490 W、辐照时间为 5 min 时, 微波改性膨润土对 DRP 去除率达到最大值。辐照时间为 5 min 时, 490, 600 和 350 W 处理后的膨润土对 DRP 的去除率相差不大, 为节约能源, 取最佳微波辐照功率为 350 W, 辐照时间为 5 min。功率较低时, 反应体系升温较慢, 溶剂蒸发速度较慢, 影响传热和传质; 随着微波辐照功率增大, 反应体系加速升温, 快速达到沸腾, 膨润土与改性剂剧烈混合, 快速进行反应, 使得反应迅速完成。该反应制得的改性膨润土对 DRP 的去除率达到最大值。当辐照功率和辐照时间继续增加时, 温度过高, 膨润土结构被破坏, 降低其对 DRP 的去除率^[2, 8]。因此, 本实验选定的微波辐照功率为 350 W, 辐照时间为 5 min。

2.2 微波改性膨润土的结构分析

30 g 钠基膨润土、50 mL (H₂SO₄ 质量分数 8%, FeSO₄ 质量分数为 4%) 改性剂溶液, 在微波辐射为 350 W、辐照 5 min 制备的微波改性膨润土, 与常规酸改性膨润土和钠基膨润土进行 XRD 和比表面积分析, 结果见图 2 和表 1。由表 1 可见, 与钠基膨润土和常规酸改性膨润土相比, 微波改性 Fe²⁺ 掺杂酸改性膨润土的层间距和比表面积均显著增加, 说明胶体态 Fe²⁺ 进入膨润土的层间, 起到了柱撑作用, 引起其表面形态发生改变, 促进了对 DRP 的吸附与去除^[12, 14-16]。

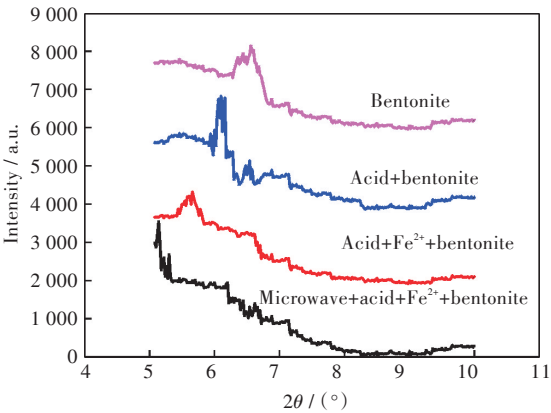


图2 不同膨润土 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of different bentonites

表 1 不同膨润土的结构比较

Tab. 1 Comparison of different bentonite structures		
膨润土	层间距 / nm	比表面积 / (m ² ·g ⁻¹)
微波改性 Fe ²⁺ 掺杂酸改性膨润土	2.07	76.45
Fe ²⁺ 掺杂酸改性膨润土	1.85	62.34
酸改性膨润土	1.78	59.54
钠基膨润土	1.36	42.43

2.3 反应条件对微波改性 Fe²⁺ 掺杂酸改性膨润土去除 DRP 的影响

分别取 0.1 g 微波改性 Fe²⁺ 掺杂酸改性膨润土、Fe²⁺ 掺杂酸改性膨润土、酸改性膨润土和钠基膨润土, 加入到 100 mL 含 DRP 10 mg·L⁻¹ 的溶液中, 分别振荡 (振荡速度为 100 r·min⁻¹) 1, 2, 3, 5, 8, 10, 15, 20 min, 进行 DRP 吸附试验, 结果如图 3(a) 所示。

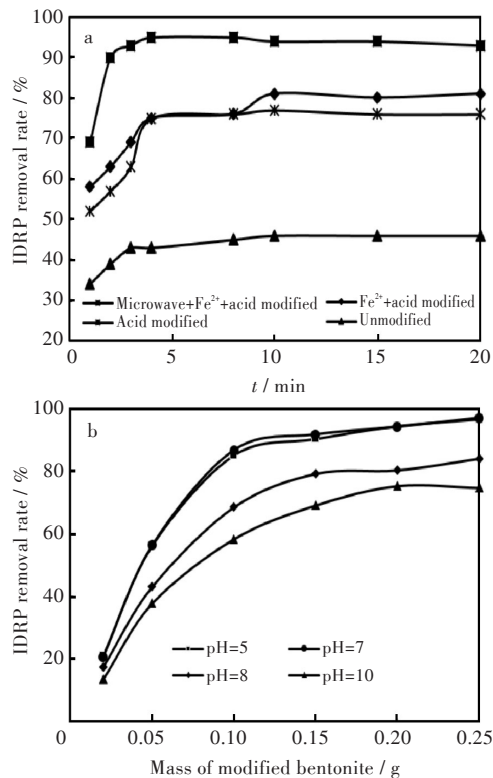


图 3 反应条件对 DRP 去除效率的影响:
(a) 不同膨润土和反应时间, (b) 改性膨润土用量和 pH
Fig. 3 Effects of reaction conditions on DRP removal rates:
(a) different bentonites and reaction times,
(b) pH and mass of modified bentonite

由图 3(a) 可见, 不同改性膨润土吸附 DRP 存在较大的不同。达到平衡时, 对 DRP 的去除效果由高到低依次为微波改性 Fe²⁺ 掺杂酸改性膨润土 > Fe²⁺ 掺杂酸改性膨润土 ≈ 酸改性膨润土 > 钠基膨润土。当反应时间超过 3 min 时, 微波改性 Fe²⁺ 掺杂酸改性膨润土的吸附达到平衡。因此本实验选择

的反应时间为 3 min。

在 100 mL 含 DRP 10 mg·L⁻¹ 的溶液中, 加入 0.02, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25 g 微波改性 Fe²⁺ 掺杂酸改性膨润土, 改变含磷废水的 pH 值, 振荡速度为 100 r·min⁻¹, 反应 3 min 后对 DRP 进行吸附, 实验结果见图 3(b)。从图 3(b) 可见, 溶液 pH 值会影响改性膨润土对 DRP 的去除率。酸性条件对改性膨润土去除 DRP 的影响不大, 最佳投加量下, 去除效果均在 90% 以上。但是相同条件下, 当 pH 大于 7 时, DRP 的去除率显著下降。这可能是因为当 pH 为碱性时, OH⁻ 与同为负电荷的磷酸根存在竞争, 导致其吸附容量降低, 从而影响了 DRP 的去除效果^[2,4-5,17]。因此, 本研究中选择反应 pH 值为 7。

同时可见, 在 pH 值为 7 的反应体系中, DRP 的去除率随微波改性 Fe²⁺ 掺杂酸改性膨润土投加量增加迅速增加。但增加到 0.1 g 时, 其吸附趋于平衡, 达到 92.1%。继续增加投加量, 去除率增加较为缓慢。出于经济成本考虑, 本实验采用投加量 0.1 g (1 g·L⁻¹)。

2.4 吸附等温曲线

根据微波改性 Fe²⁺ 掺杂酸改性膨润土不同投加量, 测定其在不同质量浓度的 DRP 的吸附量, 获得了 pH=7 时的吸附等温曲线, 如图 4 所示。经回归处理, 得到回归方程为: $Q_e = 7.326C_e^{0.420}$ 。可见改性后的膨润土对 DRP 吸附等温曲线符合 Freundlich 吸附等温曲线, 式中 Q_e 为饱和吸附容量 (mg·g⁻¹), C_e 为平衡时溶液中 DRP 的质量浓度 (mg·L⁻¹)。

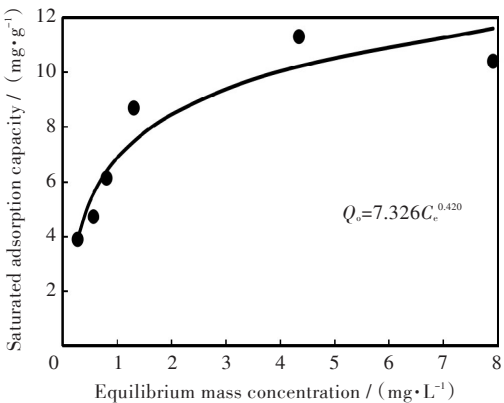


图 4 改性膨润土的 DRP 吸附等温曲线
Fig. 4 Adsorption isotherm curve of modified bentonite for phosphorus

2.5 应用于实际废水的 DRP 去除效果

取闽南师范大学校园附近 3 种水体 (三湘江、达理小河和景观池塘) 的原水样和经 0.45 μm 滤膜过滤滤液各 100 mL, 分别加入 0.1 g 最佳条件下制

备的微波改性 Fe²⁺掺杂酸改性膨润土,pH 值调节至 7 左右,搅拌 3 min,取上清液测 DRP 含量,结果见表 2。其中,景观池塘水样经 0.45 μm 滤膜过滤后,改性土对其中 DRP 的去除率高达 97%,三湘江和达理小河的 DRP 的去除率分别为 (88.52±2.50)%和 (89.36±2.52)%;另外,未经 0.45 μm 滤膜

过滤,改性土对 DRP 的去除效率均比前者低 4%~10%。这种情况可能的原因是三湘江和达理小河水体成分复杂,改性土在吸附 DRP 的过程中吸附了其他的物质,导致空隙被填满,无法吸附过多的 DRP;大粒径(大于 0.45 μm 颗粒物)也会堵塞膨润土的层间通道,影响其对 DRP 的吸附^[17-18]。

表 2 改性膨润土对自然水体中 DRP 的去除效果

Tab. 2 Effect of modified bentonite on removal of phosphorus in natural water

水体	原水体中 DRP 质量浓度 / (mg·L ⁻¹)	改性膨润土处理后水体中 DRP 质量浓度 / (mg·L ⁻¹)		去除率 / %	
		未过滤	0.45 μm 滤膜过滤	未过滤	0.45 μm 滤膜过滤
三湘江	0.91±0.02	0.13±0.01	0.10±0.02	84.67±1.06	88.52±2.50
达理小河	0.75±0.03	0.11±0.02	0.08±0.02	84.82±3.17	89.36±2.52
景观池塘	2.89±0.32	0.38±0.22	0.08±0.05	87.23±6.47	97.30±1.70

3 结 语

1)微波制备 Fe²⁺掺杂酸改性膨润土过程中,增大了膨润土的层间距和比表面积,有利于 DRP 的吸附。
2)微波改性 Fe²⁺掺杂酸改性膨润土用量为 1 g·L⁻¹、溶液 pH 值为 7、反应时间为 5 min,对含 DRP 10 mg·L⁻¹ 的去除率为 91.2%。该改性土对 DRP 的吸附符合 Ferumdllich 吸附等温方程。
3)微波改性 Fe²⁺掺杂酸改性膨润土应用于自然水体中 DRP 的去除时,虽然会受到水体中其它物质的干扰,但仍具有较高的去除率;且制备过程中所有原料均无毒无害,对水生生态系统无毒性作用,因而该改性土是处理自然水体中 DRP 的有效材料。

参考文献

[1] 普红平,梅向阳,黄小凤. 微波稀土改性膨润土制备吸附剂除磷的研究[J]. 应用化工,2006,35(12): 935-938.
[2] 张宁宁. 微波改性膨润土处理含磷废水的实验研究[D]. 吉林: 东北师范大学,2006.
[3] 莫晓余. 改性膨润土吸附去除冶炼废水中的重金属[D]. 湘潭: 湘潭大学,2013.
[4] 梅向阳. 改性膨润土制备吸附剂除磷除铬的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学,2007.
[5] 杨敏. 改性膨润土吸附剂的制备及其除磷脱氮性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学,2006.
[6] 潘嘉芬,卢杰. 天然及改性膨润土吸附废水中 Pb²⁺、Ni²⁺、Cd²⁺ 的试验研究[J]. 中国矿业,2008,17(3): 89-92.
[7] 胡六江,李益民. 有机膨润土负载纳米铁去除废水中

硝基苯[J]. 环境科学学报,2008,28(6):1107-1112.
[8] 吴英燕,梅向阳. 微波稀土改性无机有机膨润土的制备及除磷的研究[J]. 应用化工,2008,37(8): 909-912.
[9] 干方群,杭小帅,马毅杰. 天然及改性膨润土在磷污染水体净化中的应用[J]. 中国矿业,2013,22(10): 76-79.
[10] 李芳蓉. 膨润土的改性及其在废水处理中的应用研究[D]. 兰州: 西北师范大学,2007.
[11] 杨学朝. 膨润土改性处理重金属废水试验研究[D]. 西安: 西安科技大学,2009.
[12] 王重,谢士光,陈德芳,等. 合成有机膨润土原料的定量分析[J]. 安徽化工,2000,26(1): 43-44.
[13] 张珍,周飞. 有机改性粘土矿物除藻研究进展[J]. 科技视界,2014(32): 64,74.
[14] 邵红. 铁基改性膨润土的表征及其吸附性能研究[D]. 沈阳: 东北大学,2004.
[15] KRUPSKAYA V, NOVIKOVA L, TYUPINA E, et al. The influence of acid modification on the structure of montmorillonites and surface properties of bentonites [J]. Applied Clay Science,2019,172:1-10.
[16] CORRAL-CAPULIN N G, VILCHIS-NESTOR A R, GUTIÉRREZ-SEGURA E, et al. Comparison of the removal behavior of fluoride by Fe³⁺ modified geomaterials from water [J]. Applied Clay Science, 2019,173:19-28.
[17] MOHAJERI P, SMITH C, SELAMAT M R, et al. Enhancing the adsorption of lead (II) by bentonite enriched with pH-adjusted Meranti Sawdust [J]. Water,2018,10(12):1875(1)-1875(21).
[18] 聂锦旭,唐文广,刘立凡. 微波强化有机改性膨润土对磷的吸附特性研究[J]. 环境工程学报,2010,4(8):1815-1818.