

改性膨润土的制备及其对沉积物磷的吸附性能研究

刘子森^{1,2} 张 义^{1*} 刘碧云¹ 贺 锋¹ 吴振斌^{1*}

(1. 中国科学院水生生物研究所淡水生态和生物技术国家重点实验室, 武汉 430072;
2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要 通过盐酸、碳酸钠、高温焙烧及复合改性等多种方法对膨润土颗粒进行改性, 并借助扫描电子显微镜、傅里叶红外光谱仪以及转靶 X 射线衍射仪等仪器对其进行表征, 探讨最合适改性方法, 研究改性膨润土对富营养化浅水湖泊沉积物各形态磷的吸附性能和机理。结果表明: 10% 碳酸钠改性 + 450℃ 高温焙烧复合改性为最合适改性方法, 对沉积物总磷的去除率为 29.76%; 阴离子配位交换吸附可能是改性膨润土吸附沉积物磷的主要途径。改性膨润土对湖泊沉积物磷具有较好的吸附效果, 是一种可原位处理湖泊富营养化内源磷负荷的高效、经济型新材料。

关键词 湖泊富营养化, 沉积物磷, 膨润土, 改性, 吸附

Preparation of modified bentonite particle and its adsorption characterization of phosphorus in sediment

Liu Zisen^{1,2} Zhang Yi¹ Liu Biyun¹ He Feng¹ Wu Zhenbin¹

(1. State Key Laboratory of Freshwater Ecology and Biotechnology, Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract Modified bentonite particles were prepared through various methods such as HCl, Na₂CO₃, 450℃ calcination and compound modification. The modified bentonite particles were characterized by SEM, FT-IR and XRD to discuss the optimal modification method and investigated the adsorption mechanism of phosphorus (P) in sediment from shallow eutrophic lake. The results showed that the compound modification method (10% Na₂CO₃ + 450℃ calcination compound modification) was the best method, and the adsorption rate of sediment total phosphorus (TP) was 29.76%. Anionic coordinate adsorption might play a major role in the adsorption of TP in sediment with the particles. The particles were proved to be satisfied in the adsorption of phosphorus and could act as an efficient and economical kind of new materials to control internal phosphorus loading in eutrophic lakes.

Key words lake eutrophication, sediment phosphorus, bentonite, modification, adsorption

膨润土是一种以蒙脱石为主要矿物成分的层状粘土矿物, 在自然界中分布较为广泛。我国膨润土资源丰富、价格低廉、物理化学性质较好, 被广泛应用于铸造和冶金工业^[1]、农业畜牧业^[2]、食品加工工业^[3]、纺织造纸业^[4]和环境治理^[5]等行业。虽已有研究表明, 膨润土对污水中磷的去除率可达 90% 以上^[6-7], 但关于其对沉积物磷的吸附处理却鲜有报道。此外, 未经处理的膨润土因杂质含量较多, 需对其进行改性处理^[8-9]。本实验采用酸改性、盐改性、焙烧改性及复合改性等多种改性方法对膨润土原土颗粒进行改性, 研究一种无二次污染、可持续发展的膨润土改性方法, 以制备出一种新型膨润土类环境友好型吸附材料, 首次探讨改性膨润土对沉积物磷的吸附性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

过硫酸钾, 天津市风船化学试剂科技有限公司; 酚酞, 北

京化工厂; 盐酸、氢氧化钠、浓硫酸、抗坏血酸、酒石酸锑钾、钼酸铵, 国药集团化学试剂有限公司; 膨润土颗粒, 山东泗水恭发有限公司, 其主要化学组成为: SiO₂ (52.96%)、Al₂O₃ (19.26%)、CaO (11.38%)、Fe₂O₃ (8.61%)、K₂O (2.12%)、MgO (1.56%)、TiO₂ (0.93%)、Na₂O (0.57%)、P₂O₅ (0.33%)。

扫描电子显微镜 (SEM, JSM-5610LV 型), 日本电子公司; 傅里叶红外光谱仪 (FT-IR, NEXUS 型), 美国 Thermo Nicolet; 转靶 X 射线衍射仪 (XRD, RU-200B/D/MAX-RB RU-200B 型), 日本理学公司。

1.2 样品取样

杭州西湖是典型的城市浅水湖泊, 小南湖是西湖子湖, 其水域底泥污染较严重, 底质较硬, 本实验的沉积物样品用彼得森采泥器 (HNM1-2 型) 采自小南湖湖心 (30°23'16"N, 120°13'18"E) 表层 0~10cm (图 1) 的底泥。采集的沉积物样品经风

基金项目: 湖北省自然科学基金青年基金 (2014CFB282); “十二五”国家科技支撑计划课题 (2012BAJ21B03-04); 国家“十二五”水专项 (2012ZX07101007-005)

作者简介: 刘子森 (1991-), 女, 博士, 主要从事水体生态修复等研究。

联系人: 张义 (1985-), 男, 博士, 助理研究员, 主要从事新型环保材料研制和水体生态修复等研究。

吴振斌 (1956-), 男, 博士, 博士研究生导师, 研究员, 主要从事环境生物学、水污染生态学和生态工程等研究。

干、研磨、过筛(100 目)后,在室温条件下密封保存。小南湖沉积物的基本性质及其上覆水的理化性质(用 0.45 μm 的微孔滤膜过滤,过滤后的上覆水置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱内保存备用)分别如表(1-2)所示。

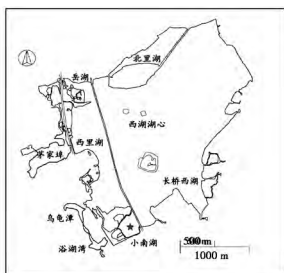


图 1 小南湖沉积物及其上覆水采样点示意图

表 1 沉积物基本理化性质

粒径/%		主要组成/%					
<1 μm	1~10 μm	10~100 μm	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O
5.91	30.74	60.98	54.68	15.15	4.95	3.96	1.73
各形态磷含量/(mg·kg ⁻¹)							
pH	有机质/%	Fe/Al-P	Ca-P	IP	OP	TP	
8.09	9.82	558	581	1146	278	1424	

注:Fe/Al-P(铁铝磷),主要是吸附在沉积物表面的弱吸附态磷,Al、Fe、Mn 氧化物和水化物结合的磷;Ca-P(钙磷),主要是与 Ca 结合的磷;IP 为无机磷;OP 为有机磷;TP 为总磷 TP。

表 2 沉积物上覆水的理化性质

指标	TN/ (mg·L ⁻¹)	NH ₄ ⁺ -N/ (mg·L ⁻¹)	NO ₂ -N/ (mg·L ⁻¹)	TP/ (mg·L ⁻¹)	透明度/ m	pH
数值	3.57±0.03	0.15±0.01	0.12±0.01	0.06±0.01	1.20	7.9

1.3 改性膨润土的制备

首先将膨润土原土颗粒纯化,即用蒸馏水浸泡 10h,水洗 3 次,风干至恒重,作为膨润土原土颗粒备用。改性实验步骤如表 3 所示。

表 3 不同改性膨润土颗粒的制备方法

改性方法	制备方法
酸改性	浸入盐酸溶液(质量分数 5%、10%),水浴加热搅拌 2h(70 $^{\circ}\text{C}$),洗至为中性,于 150 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干。
盐改性	浸入 10% 的碳酸钠溶液,水浴加热搅拌 2h(70 $^{\circ}\text{C}$),用蒸馏水洗至为中性,于 150 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干。
焙烧改性	马弗炉中 450 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 2h。
复合改性	将经 5% 盐酸、10% 盐酸及 10% 碳酸钠改性的膨润土颗粒放入马弗炉,450 $^{\circ}\text{C}$ 煨烧 2h。

注:膨润土颗粒与酸溶液或盐溶液的固液比为 1:3。

1.4 吸附实验

在一系列 250mL 0.02mol/L KCl 溶液中加入 5g 沉积物样品和膨润土颗粒,在一定温度下置于恒温摇床中以 200r/min 转速连续振荡一定的时间,结束后测定沉积物磷含量。

沉积物总磷的提取是采用 Ruban 等^[10] 在欧洲标准测试委员会框架下发展的 SMT 标准分离方法,总磷测定方法参照《水和废水监测分析方法第四版》^[11]。

2 结果与讨论

2.1 改性膨润土颗粒对沉积物磷的吸附性能

在环境温度 20±2 $^{\circ}\text{C}$ 、pH=7±0.2、反应时间 8h 的条件下,改性膨润土颗粒对沉积物 TP 的吸附效果如图 2 所示,10% 碳酸钠改性+450 $^{\circ}\text{C}$ 高温焙烧复合改性膨润土对沉积物 TP 的吸附效果最好,吸附率为 29.76%。所以本研究选择 10% 碳酸钠改性+450 $^{\circ}\text{C}$ 高温焙烧复合改性为膨润土原土颗粒的最佳改性方法,由该法制成的复合改性膨润土颗粒为实验中改性膨润土用土。

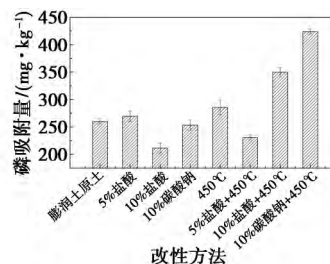


图 2 改性膨润土对沉积物 TP 吸附的影响

2.2 改性前后膨润土颗粒的性能分析

2.2.1 SEM 分析

由改性前后膨润土的 SEM 图(图 3)知,膨润土原土经改性处理后,其表面更加粗糙疏松,孔隙结构也有很大的改善,小晶粒数量增加,分析原因可能是在改性处理过程中,膨润土原土的表面电荷发生了变化,由于 Na⁺ 及 H⁺ 的加入使得膨润土表面电荷变得更负,半径小的 Na⁺ 及 H⁺ 替换了膨润土

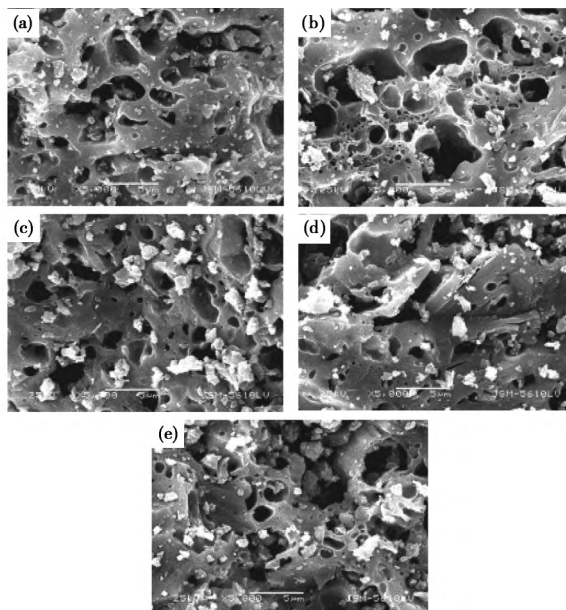


图 3 改性前后膨润土的微观形貌 SEM 图(5000 \times) [(a) 膨润土原土; (b) 5% 盐酸改性膨润土; (c) 10% 碳酸钠改性膨润土; (d) 450 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧改性膨润土; (e) 10% 碳酸钠改性+450 $^{\circ}\text{C}$ 高温焙烧复合改性膨润土]

孔道中原有的半径较大的阳离子,使得膨润土中的杂质以及无定性相被置换出,造成了酸改性及盐改性膨润土上的裂缝及孔隙。此外,膨润土在高温焙烧条件下可以脱除其表面水、结合水以及水化水,使得膨润土产生微孔。由图 3(d-e)可知,经焙烧改性处理后,膨润土的表面结构得到改善,良好的孔隙分布为磷酸根的吸附提供了较多的吸附位点。

2.2.2 FT-IR 分析

改性前后膨润土 FT-IR 谱图基本一致(见图 4),特征峰大体上与改性前相同,进一步说明改性并没有使膨润土的基本骨架发生明显变化。膨润土改性后没有新的吸收峰出现,表明在结构上改性膨润土颗粒与膨润土原土颗粒是同构的;碳酸钠改性剂中的钠离子因高温焙烧发生离子迁移,进入到膨润土内部孔道中,形成了氧化钠,其振动峰被淹没在膨润土的骨架振动谱带之中。

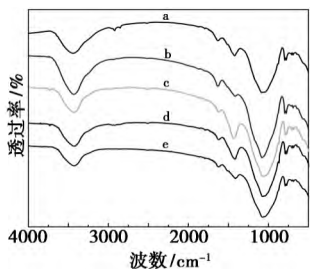


图 4 改性前后膨润土的 FT-IR 谱图

(a:膨润土原土;b:5%盐酸改性膨润土;c:10%碳酸钠改性膨润土;d:450℃高温焙烧改性膨润土;e:10%碳酸钠改性+450℃高温焙烧复合改性膨润土)

2.2.3 XRD 分析

比较各谱线发现,改性前后膨润土的 XRD 谱图(图 5)基本相符,说明经改性处理,膨润土矿物的基本组成未发生变化,主要矿物都是蒙脱石、石英、方解石等。改性后膨润土的杂质峰明显减少,特征峰强度明显减弱,峰形变的矮而弥散,这些变化说明经改性后杂质含量减少,活性增强。根据 X-射线衍射条件及 Bragg 方程: $2d\sin\theta = n\lambda$, 测量出的 2θ 角及计算出的层间距 d 如表 4 所示。实验采用的各类改性膨润土的首峰位置及其他峰的峰位与膨润土原土基本相同,各膨润土的 d_{001} 面衍射峰的锐度和对称度都有变化。高温焙烧改性膨润土特征峰位置较其他膨润土没有改变,且 d_{001} 值基本一致,表明焙烧改性后,膨润土的层间距基本未发生变化,主要的晶形结构未受破坏,说明本研究选取的热改性温度较为适宜。

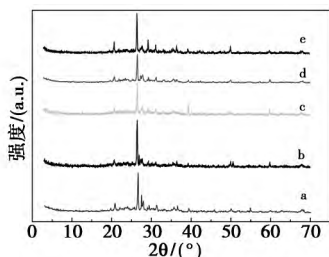


图 5 改性前后膨润土的 XRD 谱图

(a:膨润土原土;b:5%盐酸改性膨润土;c:10%碳酸钠改性膨润土;d:450℃高温焙烧改性膨润土;e:10%碳酸钠改性+450℃高温焙烧复合改性膨润土)

表 4 改性前后膨润土的 2θ 及层间距 d

样品名称	$2\theta/(\circ)$	d_{001}/nm
膨润土原土	6.180	1.429
5%盐酸改性膨润土	6.167	1.432
10%碳酸钠改性膨润土	5.628	1.569
450℃高温焙烧改性膨润土	6.540	1.350
10%碳酸钠改性+450℃高温焙烧复合改性膨润土	6.036	1.463

2.3 吸附前后膨润土颗粒的性能分析

2.3.1 FT-IR 分析

吸附前后的膨润土原土颗粒和改性膨润土颗粒的 FT-IR 谱图如图 6 所示。膨润土原土颗粒吸附沉积物磷后,其 3446cm^{-1} 附近处的吸收带明显减弱(3446cm^{-1} 附近处是综合的羟基强吸收峰); $2922, 2583, 1796$ 和 1423cm^{-1} 处的吸收峰消失,但在 $1520, 1417$ 和 581cm^{-1} 处出现新峰; 1082cm^{-1} 峰位向高频峰位 1086cm^{-1} 移动,且吸收峰强度有所增加, 713cm^{-1} 峰位移至高频峰位 727cm^{-1} 。改性膨润土颗粒吸附沉积物磷后,其 1446 和 874cm^{-1} 处的吸收峰消失,但在 1417 和 580cm^{-1} 附近处出现新峰; 3433cm^{-1} 峰位向高频峰位 3436cm^{-1} 移动, 1622cm^{-1} 峰位移至高频峰位 1627cm^{-1} , 且吸收峰强度有所增加。分析原因可能为改性前后膨润土颗粒分别在吸附沉积物磷的过程中,发生离子交换等作用,使得膨润土颗粒的表面基团发生变化,这与 SEM 分析结果一致。

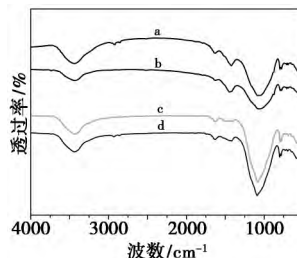


图 6 吸附前后膨润土的 FT-IR 谱图

(a:膨润土原土,吸附前;b:膨润土原土,吸附后;c:改性膨润土,吸附前;d:改性膨润土,吸附后)

2.3.2 XRD 分析

吸附前后的膨润土原土颗粒及改性膨润土颗粒的 XRD 结果如图 7 所示。比较发现,在吸附沉积物磷前后,膨润土原土及改性膨润土的矿物组成未发生明显变化。吸附前后膨润

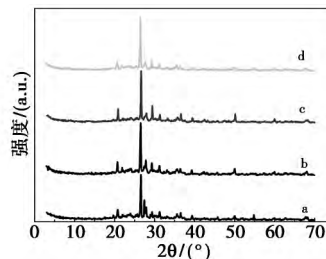


图 7 吸附前后膨润土的 XRD 谱图

(a:膨润土原土,吸附前;b:膨润土原土,吸附后;c:改性膨润土,吸附前;d:改性膨润土,吸附后)

(下转第 218 页)

此光催化降解火炸药废水是今后火炸药废水降解研究的主要方向。

2 结语与展望

化学方法与其他方法相比,方法多样而且有较大的改进空间,尤其是光催化降解有机污染物,通过有效的改善光催化工艺能实现低成本、高效率的降解有机污染物。

光催化降解火炸药废水是最有望成为今后现代化高效、低能耗降解火炸药废水污染物的处理方法。可通过适当的掺杂改性、充分利用纳米材料的小尺寸效应以及充分利用自然光实现对火炸药废水污染物的降解。当然,若想从根本上控制火炸药废水的污染,还需从源头抓起,优化生产工艺,发展绿色科学,严格控制污染物的排放。

参考文献

[1] 胡双启,吴晓青,王晶禹.火炸药的安全与环保技术[M].北京:北京理工大学出版社,2006,30-33.

[2] 尚海茹,刘霞,冯长根.TNT、RDX及HMX炸药废水处理技术综述[J].环境与科学学报,2013,16(6):9-13.

[3] 刘有智,刁金祥,王贺,等.超重力-臭氧法处理 TNT 红水的试验研究[J].火炸药学报,2006,29(6):41-44.

[4] 艾翠玲.含黑索今的混合炸药废水可处理性研究[J].含能材料,2004,12(1):30-33.

[5] 常双君,刘玉存,张丽萍.DNT 废水的超临界水氧化反应机理及其影响因素[J].火工品,2008(5):39-42.

[6] 吴惠松.炸药工业废水处理技术概述[J].煤矿爆破,200812(3):28-31.

[7] 乌锡康,金青萍.有机水污染治理技术[M].上海:华东化工学院出版社,1989,25-41.

[8] Talmage S S,Opreko D M,Maxwell C J,et al.[J].Reviews of Environmental Contamination & Toxicology,1999,161:1-156.

[9] Malik P K.[J].Dyes and Pigments,2003,56(3):239-249.

[10] Wujcik W J,Lowe W L,Marks P J,et al.[J].Environmental Progress,1992,11(3):178-189.

[11] Marinović V,Ristić M,Dostanić M.[J].Journal of Hazardous Materials,2005,117(2):121-128.

[12] Vander Loop S L,Suidan M T,Moteleb M A,et al.[J].Water Environment Research,1998,70(2):189-196.

[13] 范广裕,骆文仪.用磺化煤处理 TNT 废水的研究[J].北京理工大学学报,1997,17(4):523-527.

[14] 范广裕.含 TNT,TNBA,DPA 废水的处理研究[J].环境保护,1995(4):9-12.

[15] 刘国伟.三硝基甲苯废水的吸附处理和循环利用[J].煤矿环境保护,2002,16(3):46-46.

[16] Williford C W,Bricka R M.[J].Journal of Hazardous Materials,1999,66(1):1-13.

[17] Li Z M,Comfort S D,Shea P J.[J].Journal of Environmental Quality,1997,26(2):480-487.

[18] Bier E L,Singh J,Li Z,et al.[J].Environmental Toxicology and Chemistry,1999,18(6):1078-1084.

[19] 杜仕国,闫军,汪明球,等.AC/TiO₂ 复合颗粒的低温制备及对 TNT 废水的降解[J].含能材料,2013,21(2):239-243.

[20] Pore V,Rahtu A,Leskela M,et al.[J].Chemical Vapor Deposition,2004,10(3):143-148.

[21] Bose P,Glaze W H,Maddox D S.[J].Water Research,1998,32(4):997-1004.

[22] Fujishima A,Honda K.[J].Nature,1972,238(S8):37-38.

[23] Fox M A,Dulay M T.[J].Chemical Reviews,1993,93(1):341-357.

[24] Mills A,Le Hunte S.[J].Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry,1997,108(1):1-35.

[25] Ranjit K T,Joselevich E,Willner I.[J].Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry,1996,99(2):185-189.

[26] Daghri R,Drogui P,Robert D.[J].Industrial & Engineering Chemistry Research,2013,52(10):3581-3599.

[27] Konstantinou I K,Albanis T A.[J].Applied Catalysis B:Environmental,2004,49(1):1-14.

收稿日期:2015-12-20
修稿日期:2016-09-13

(上接第 215 页)

土原土的 2θ 角(°)及层间距 d_{001} (nm) 分别为 6.180,1.429; 6.222,1.419。吸附前后改性膨润土的 2θ 角(°)及层间距 d_{001} (nm) 分别为 6.036,1.463;5.779,1.528。改性前后膨润土在吸附沉积物磷后,其首峰位置、 d 值大小及其他峰的峰位与吸附前的基本相同,可以认为吸附沉积物磷对膨润土颗粒的层间距的影响不大。

3 结论

改性膨润土对沉积物磷的处理效果优于膨润土原土。经改性处理后,膨润土颗粒的表面更加疏松多孔,结构得到改善,矿物组成未发生明显变化,晶形结构未受破坏。吸附沉积物磷后,膨润土矿物组成未发生明显变化,晶形结构未受破坏。阴离子配位交换吸附可能是改性膨润土吸附沉积物磷的主要途径。

参考文献

[1] Chojecki A,Sobczak N,Mocek J,et al.[J].International Journal of Cast Metals Research,2013,26(1):58-63.

[2] Kirovski D,Adamovic M,Radivojevic M,et al.[J].Animal Nutrition and Feed Technology,2015,15(1):11-20.

[3] Ursu A V,Jinescu G,Gros F,et al.[J].Journal of thermal analysis and calorimetry,2011,106(3):965-971.

[4] Toor M,Jin B.[J].Chemical Engineering Journal,2012,187(1):79-88.

[5] Reitzel K,Andersen F Ø,Egemose S,et al.[J].Water Research,2013,47(8):2787-2796.

[6] Rahni S Y,Mirghaffari N,Rezaei B,et al.[J].Water Air & Soil Pollution,2014,225(4):1-12.

[7] Zamparas M,Drosos M,Georgiou Y,et al.[J].Chemical Engineering Journal,2013,225(1):43-51.

[8] 王峰,翟由涛,陈建林.膨润土的改性及其对废水中磷吸附效果的研究[J].安徽农业科学,2011,39(10):5968-5970.

[9] Qilier R,Rodriguez E,Alvarez V.[J].Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,2013,48(1):137-143.

[10] Ruban V,Lopez-Sanchez J F,Pardo P,et al.[J].Fresenius' Journal of Analytical Chemistry,2001,307(2-3):224-228.

[11] 国家环境保护总局.水和废水检测分析方法编委会.水和废水监测分析方法第 4 版[M].北京:中国环境科学出版社,2002,243-246.

收稿日期:2016-01-01