

可磁分离凹凸棒黏土复合材料的 溶剂热法制备及表征

王璐^{1,2*}, 杨焯¹, 李亚³, 韩萍芳²

(1.南通职业大学, 江苏南通 226007; 2.南京工业大学生物与制药工程学院, 江苏南京 211800;
3.南通科技职业学院, 江苏南通 226007)

摘要:以凹凸棒黏土(ATP)为原料, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为铁源, 通过溶剂热合成法制备了 Fe_3O_4 纳米粒子/凹凸棒土可磁分离复合材料(MATP), 并通过 XRD、FE-SEM、TEM、XPS、比表面/孔隙度分析仪及 VSM 对其进行表征。结果表明, MATP 由平均直径约为 11 nm 的 Fe_3O_4 纳米粒子均匀负载于 ATP 表面而形成; MATP 保持了黏土的纳米棒状和多孔结构, 比表面积为 $180.98 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 17.05 nm; MATP 具有超顺磁性, 饱和磁强度为 13.44 emu/g , 该特性有助于复合黏土材料从体系中分离及回收再利用。

关键词: 纳米 Fe_3O_4 ; 凹凸棒土; 溶剂热法; 超顺磁性

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)05-0109-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.05.024

Preparation of magnetically separable attapulgite clay composite by solvothermal method and characterization

WANG Lu^{1,2*}, YANG Ye¹, LI Ya³, HAN Ping-fang²

(1.Nantong Vocational University, Nantong 226007, China;

2.College of Biotechnology and Pharmaceutical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China;

3.Nantong College of Science and Technology, Nantong 226007, China)

Abstract: The magnetically separable composite Fe_3O_4 nanoparticles/attapulgite (MATP) is prepared by solvothermal method using $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ as iron source and attapulgite (ATP) as starting material. The prepared MATP is characterized by XRD, FE-SEM, TEM, XPS, specific surface area/pore size analyzer and VSM. The results show that MATP is formed through the Fe_3O_4 nanoparticles with an average diameter of 11 nm dispersing quite uniformly over the surface of ATP. Meanwhile, MATP retains the nanorod and porous structure of clay, and has a specific surface area and average pore diameter of $180.98 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and 17.05 nm, respectively. Further study demonstrates that MATP is of superparamagnetism with a saturated magnetization of $13.44 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, which helps composite clay materials to be separated from system as well as be recovered for recycle.

Key words: Fe_3O_4 nanoparticle; attapulgite; solvothermal method; superparamagnetism

凹凸棒土(ATP)是以凹凸棒石为主要成分的多孔型链层状含水富镁铝硅酸盐类黏土矿物,在我国安徽、江苏等省储量丰富^[1]。凹凸棒土结构分为3个层次:基本的棒状单晶体结构;棒状单晶体紧密平行排列成棒晶束;棒晶束相互聚集形成微米级凹凸棒土颗粒^[2]。凹凸棒土所具有的特殊晶体结构、形态及物理化学性质,赋予其巨大的比表面积和广泛的应用性能,如载体性能^[3]、吸附性能^[4]和胶体性能^[5]等,这些性能又可以通过不同的改性方法加以调节。如采用热处理^[6]、酸化处理^[7]、功能改性^[8]等方法提高凹凸棒土的载体、吸附等性能。预处理后的凹凸棒土用作催化剂载体,负载各种活性组分催化各种化学反应成为该领域的研究热点

之一^[9-10]。

尽管凹凸棒黏土作为催化剂载体在化学工业、废水处理等领域得到一定的应用,但应用后存在从体系中分离困难、不易回收等问题。而磁性 Fe_3O_4 纳米粒子生物毒性低,具有磁性,容易分离回收。将磁性 Fe_3O_4 纳米粒子与黏土矿物相结合,赋予黏土材料以磁性,利用磁分离技术对其进行富集进而分离回收成为该领域的研究热点之一^[11]。

从 ATP 高效综合利用及制备易于分离的催化剂载体出发,以 ATP 为原料, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为铁源,二乙二醇为溶剂,采用工艺简单、能耗低、污染小的溶剂热合成法制备 Fe_3O_4 纳米粒子/凹凸棒土可磁分离吸附材料(MATP),并利用 XRD、SEM、TEM、

收稿日期:2017-10-18;修回日期:2018-03-13

基金项目:江苏省高校优秀中青年教师和校长境外研修计划资助;江苏省大学生创新创业训练计划项目(201511052010Y);南通市科技计划项目(MS12015040, CP12015006)

作者简介:王璐(1982-),女,博士,讲师,研究方向为复合黏土的制备与应用,通讯联系人,lyslie1010@163.com。

XPS、比表面/孔隙度分析仪及 VSM 等分析手段对 MATP 进行结构和性能表征。

1 材料与方法

1.1 实验试剂与仪器

ATP, 盱眙鑫源科技有限公司生产; 盐酸、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、乙二醇、乙醇, 均为分析纯; 实验用水为去离子水。

BSA224S 型电子天平, 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司生产; HHSJ 型数显恒温磁力搅拌油浴锅, 金坛市友联仪器研究所生产; KX1990QTS 型超声波清洗器, 北京科玺世纪科技有限公司生产; DHG9030A 型电热恒温鼓风干燥箱, 上海精宏实验设备有限公司生产; DD5 型台式低速离心机, 湖南湘立科学仪器有限公司生产; KH100 型水热反应釜, 上海凌科有限公司生产。

1.2 实验方法

1.2.1 MATP 的制备

ATP 预处理: 取 2 g ATP 加入到 50 mL 浓度为 2 mol/L 的盐酸溶液中, 在 110℃ 油浴中, 以转速 700 r/min 搅拌回流 1 h; 离心, 水洗, 所得固体在 105℃ 下鼓风干燥, 研磨过 200 目筛, 备用。

MATP 制备: 称取 0.79 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 65 mL 乙二醇中, 然后加入 0.5 g 上述 ATP, 超声波处理 15 min, 分散均匀, 然后转移至 100 mL 内衬为聚四氟乙烯的高压反应釜中, 密封后置于 240℃ 的电热鼓风干燥箱中陈化 24 h, 自然冷却至室温, 用磁铁收集固体产物, 用乙醇洗涤 6 次后, 于 60℃ 干燥箱中干燥 8 h, 即得 MATP。

1.2.2 样品结构与性能表征

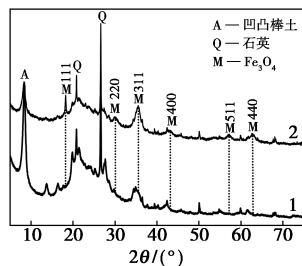
利用日本理学公司生产的 ULTIMA-IV 型 X 射线粉末衍射仪检测样品晶相; 利用日本电子株式会社生产的 JSM-7800F 型场发射电子显微镜和 JEM-2100 型透射电子显微镜观测样品的形貌; 利用美国赛默飞世尔科技公司生产的 ESCALAB 250Xi 型 XPS 能谱仪分析样品表面化学组成; 利用美国康塔仪器有限公司生产的 Quadrasorb-SI 型吸附分析仪测定样品比表面积; 通过美国 Lake Shore 公司生产的 7400 型振动样品磁强计室温下测定样品磁性。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

对 ATP 和 MATP 进行 XRD 表征, 结果如图 1

所示。由图 1 中谱线 1 可以看出, 在 2θ 为 8.6° 处出现的尖锐且强度较高的衍射峰为 ATP (110) 晶面特征衍射峰^[12], 在 13.9、16.3、20.1° 等处出现的衍射峰分别为 ATP (200)、(130)、(121) 晶面衍射峰^[13], 2θ 为 26.6° 处出现较强的吸收峰为石英的特征衍射峰。由图 1 中谱线 2 可以看出, MATP 的结构中包含 ATP 和 Fe_3O_4 两者的特征峰, ATP 的特征峰强度有所减弱, 但仍保持原有结构。在 2θ 为 18.3、30.1、35.4、43.0、56.9° 和 62.5° 处出现 Fe_3O_4 的 (111)、(220)、(311)、(400)、(511) 和 (440) 晶面衍射峰(JCPDS 19-0629)^[14]。由谢尔公式估算复合材料中纳米粒子 Fe_3O_4 的平均直径为 11.2 nm。

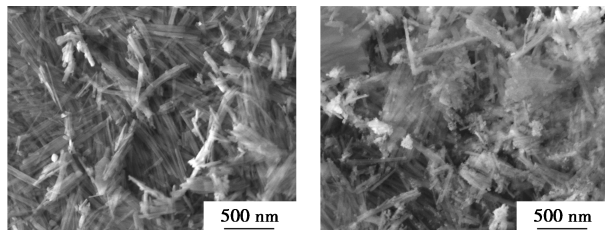


1—ATP; 2—MATP

图 1 ATP 和 MATP 的 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

ATP 和 MATP 的 FE-SEM 照片如图 2 所示。



(a) ATP

(b) MATP

图 2 ATP 和 MATP 的 FE-SEM 照片

从图 2 中可以看出, ATP 呈一维纳米棒状结构, 直径约 20 nm, 长度为 200~800 nm, 表面较为光滑; MATP 保持了纳米棒形貌, 说明溶剂热合成过程没有破坏 ATP 的结构, 同时纳米棒上附着了许多 Fe_3O_4 纳米粒子。

2.3 TEM 分析

ATP 和 MATP 的 TEM 照片如图 3 所示。从图 3 中可以看出, ATP 为光滑的棒状结构, MATP 的纳米棒上分布着大小约为 10 nm 左右的纳米粒子, 与 XRD 计算结果大致吻合。MATP 的 SAED 插图上出现明亮的 Fe_3O_4 的电子衍射环, 可以确认纳米粒子为 Fe_3O_4 ^[15]。

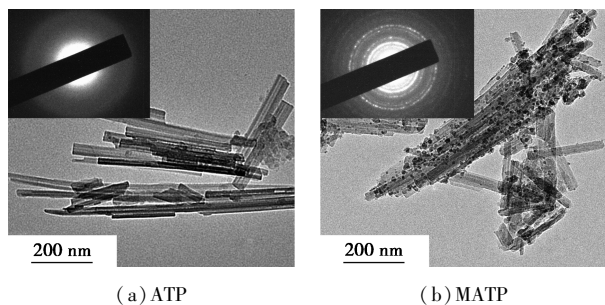


图3 ATP和MATP的TEM照片及对应SAED图

2.4 XPS分析

通过XPS进一步分析ATP和MATP的表面化学组成,结果如图4所示。从图4(a)中可以看出,MATP的图谱中除了有Si、C和O等元素的信号,还较为明显地出现了Fe元素的信号。从图4(b)中可以观察到位于711.09 eV和724.14 eV的2个特征峰,分别对应 Fe_3O_4 的 $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Fe}2\text{p}_{1/2}$,与文献报道的 Fe_3O_4 的数值一致^[16],表明 Fe_3O_4 纳米粒子成功沉积在ATP表面形成复合材料。

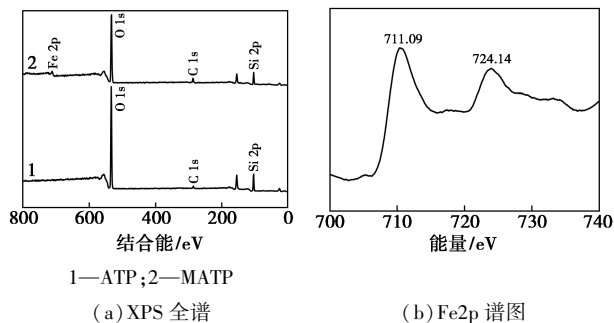
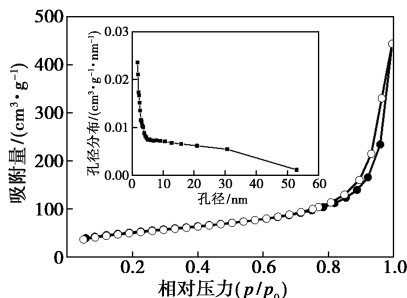


图4 ATP和MATP的XPS全谱和Fe2p谱图

2.5 比表面/孔隙度分析

MATP的 N_2 吸附-脱附等温曲线和孔径分布如图5所示。

图5 MATP的 N_2 吸附-脱附等温曲线和孔径分布图

由图5可以看出,MATP的吸附-脱附等温线是典型的第IV类吸附-脱附等温线,说明材料中存在一定量介孔。经BET法计算MATP的比表面积为

180.98 m^2/g 。从孔径分布图(图5中插图)可知,MATP的孔径在2~53 nm范围内,平均孔径为17.05 nm。

2.6 VSM分析

室温下采用VSM对MATP进行磁性能分析,结果如图6所示。

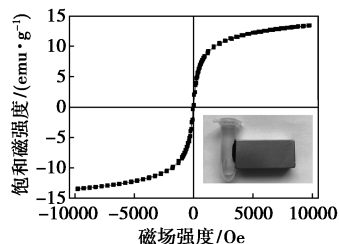


图6 MATP的磁滞回线及磁响应效果

由图6可以看出,所制备的MATP室温下具有闭合的磁滞回线,饱和磁强度为13.44 emu/g ,且样品的剩余磁化强度和矫顽力均较小,说明MATP具有顺磁特性。由图6中插图可以看出,MATP所具有的这种顺磁特性对于外部磁场有很快的磁响应,有助于其在液相体系中快速富集,可有效解决催化剂分离回收难题。

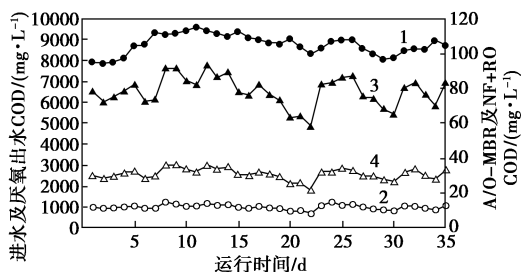
3 结论

以天然矿物凹凸棒黏土为原料, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为铁源,通过工艺简单、能耗低的溶剂热合成法制备了优良催化剂载体- Fe_3O_4 纳米粒子/凹凸棒土可磁分离复合材料,对 Fe_3O_4 纳米粒子/凹凸棒土可磁分离复合材料进行了结构和性能表征,结果表明,所制备的可磁分离复合材料保持了黏土的纳米棒状和多孔结构,比表面积为180.98 m^2/g ,平均孔径为17.05 nm。同时,可磁分离复合材料具有超顺磁特性,饱和磁强度为13.44 emu/g ,在外部磁场作用下能够迅速富集,实现简便分离回收。

参考文献

- [1] Li Ya, Hu Jicheng, Han Pingfang. Synthesis of magnetically modified palygorskite composite for immobilization of *Candida sp* 99-125 lipase via adsorption[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2015, 23(5): 822-826.
- [2] 邓月华. 改性凹凸棒土吸附去除水中铅离子、心得安及溶解性有机物[D]. 南京: 南京大学, 2012.
- [3] 梁臣, 周永生, 崔文龙, 等. 催化裂化汽油脱二烯烃催化剂 AlCl_3/ATP 的制备与表征[J]. 高校化学工程学报, 2017, 31(4): 931-937.

980 mg/L左右,A/O-MBR过程超滤膜截留后的COD质量浓度平均为77.78 mg/L,去除率平均达到99.01%。厌氧和A/O-MBR过程去除并截留了原水中大部分有机物,深度处理中NF的主要作用对象是部分难降解有机物,RO进行进一步拦截,保证出水COD质量浓度不大于30 mg/L,平均去除率为99.65%。有效保障了该流程出水有机物质量浓度指标达到排放要求。

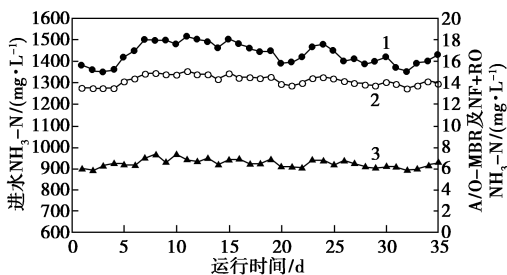


1—进水;2—厌氧出水;3—A/O-MBR出水;4—NF+RO出水

图2 COD进出水质量浓度变化

3.2 工艺对NH₃-N去除效果及分析

采用“厌氧+A/O-MBR+NF+RO”处理餐厨垃圾渗沥液,系统稳定运行时各反应环节出水NH₃-N变化情况如图3所示。



1—进水;2—A/O-MBR出水;3—NF+RO出水

图3 NH₃-N进出水浓度变化

由图3可以看出,组合工艺的平均去除率高达99.55%。A/O-MBR反应池具有很强的脱氮能力,经此过程NH₃-N的平均去除率>97.62%,可见NH₃-N的去除主要发生在此单元。这是因为MBR工艺系统中外置管式超滤膜的高效截留作用保证了反应池内较高的污泥浓度,极强的硝化作用去除了大量NH₃-N,但出水的NH₃-N质量浓度大于13 mg/L,仍不能满足排放标准。由于膜的去氮作用,后续NF和RO工艺对残余NH₃-N的平均去除率为54.92%,保证出水NH₃-N的质量浓度极低,系统运行稳定,指标达到排放标准。

4 经济指标分析

该工程占地面积约46 700 m²,污水处理能力为

350 t/d,生产总投资约5 481.01万元人民币,其中工程费用913.86万元人民币,设备部分投资1 955.11万元人民币。处理成本为22.38元/t,其中电费7.64元,药剂费4.5元,人工费4.65元。

该项目不仅解决了餐厨垃圾渗沥液现状,各项经济指标均符合要求。

5 结论

该工程设计规模为350 t/d,采用“厌氧+A/O-MBR+NF+RO”组合工艺处理城市餐厨渗沥液,厌氧过程有效地去除了餐厨渗滤液中的有机污染物,为后续膜技术的应用创造适宜的条件,A/O-MBR使废水COD质量浓度达标的同时大幅度地降低NH₃-N质量浓度,减轻后续NF+RO过程的负荷,有效地降低运行费用。深度处理过程确保总氮达标排放。水质指标COD_{Cr}、BOD₅、NH₃-N、SS的平均去除率分别为99.65%、99.2%、99.55%和99.75%,具有较好的去除效果。

该工艺流程简单、结构紧凑,在水质水量波动的情况下运行稳定,吨水处理成本低,可在餐厨垃圾渗沥液处理领域应用。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家统计局.中国统计年鉴——2014[M].北京:中国统计出版社,2014.
- [2] 吴旭亮.广州市餐厨垃圾处理项目商业计划[D].广东:华南理工大学,2010.
- [3] 王亚光,吴玉先,滕瑶等.餐厨垃圾渗滤液的基本特性分析[J].吉首大学学报(自然科学版),2016,37(1):69-73.
- [4] 王丹丹,郭显强,古励,等.餐厨垃圾渗滤液强化城市污泥消化作用研究[J].环境科学学报,2014,34(10):2566-2572.
- [5] Siggins A, Enright A M, O'Flaherty V. Low-temperature (70C) anaerobic treatment of a trichloroethylene-contaminated wastewater: Microbial community development[J]. Water Res, 2011, 45(13): 4035-4046.
- [6] 孙佳伟,谢丽,周琪,等.高温厌氧EGSB反应器处理酒精废水的启动与运行[J].水处理技术,2009,34(11):68-71.
- [7] 李志华.预处理/厌氧/MBR/NF/RO工艺处理垃圾焚烧渗滤液[J].中国给水排水,2016,32(8):92-94.
- [8] 刘研萍,李秀金,王宝贞.DT-RO处理垃圾渗滤液工程介绍[J].给水排水,2005,(8):41-45.
- [9] 田晓媛.纳滤/反渗透膜技术处理高盐废水及高浓度重金属废水的研究[D].湘潭:湘潭大学,2014.
- [10] 任洪强,尤隼,严永红.BAF/UF/RO联合工艺深度处理印染废水[J].中国给水排水,2006,21(22):82-84. ■