

人造沸石的改性及其在废水除磷中的应用

左雨欣, 楼俊兰, 徐文杰, 陈洪宇, 任晓聪*

(湖北大学知行学院生物与化学工程学院, 湖北 武汉 430014)

摘要: 将人造沸石用于废水除磷, 除磷率只有 10%~20%, 效果不佳。用 NaOH 溶液、MgCl₂ 溶液浸泡后再用马弗炉焙烧的方法对人造沸石进行改性, 并采用改性沸石作为吸附剂, 对水样进行吸附除磷实验; 采用单一变量的静态吸附实验来确定吸附剂用量、吸附时间、吸附温度、水样中磷含量等因素对改性沸石吸附容量的影响。结果表明, 用 3 g 改性沸石处理 15 mg/L 的含磷水样, 在 25℃ 下吸附 2 h 时除磷率达到 62.4%; 用超声波代替传统振荡方式, 在相同条件下除磷率可达到 80%。

关键词: 吸附法; 改性沸石; 废水处理; 除磷率

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)S-0261-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.S.052

Modification of artificial zeolite and its application in wastewater treatment

ZUO Yu-xin, LOU Jun-lan, XU Wen-jie, CHEN Hong-yu, REN Xiao-cong*

(Department of Biological and Chemical Engineering, Zhixing College of Hubei University, Wuhan 430014, China)

Abstract: The removal rate of phosphorus is only 10%~20% if artificial zeolite is used to remove phosphorus from wastewater. Artificial zeolite is modified by NaOH solution, MgCl₂ solution soaking and muffle furnace roasting method. The modified zeolite is used as adsorbent to remove phosphorus in water samples. The dosage of adsorbent, adsorption time, adsorption temperature and phosphorus content in water samples are tested to get the influence of modified zeolite adsorption capacity. It is indicated that the removal rate of phosphorus can reach 62.4% when a 15 mg·L⁻¹ phosphorus water sample has been treated by 3 g of modified artificial zeolite at 25℃ for 2 h. If ultrasonic replaces traditional oscillation mode, the removal rate of phosphorus will reach 80% under the same conditions.

Key words: adsorption; modified zeolite; wastewater treatment; removal rate of phosphorus

随着现代工业的飞速发展, 日常生产生活中产生的废水对环境造成严重危害, 其中富含的磷会加速藻类的繁殖以及细菌的滋生, 引起水体富营养化^[1-2]。国内外对废水除磷方面的研究表明, 虽然目前已经有了一些吸附性能优异的高效吸附剂^[3-4], 但是研究还相对较少, 在实际应用中还存在很多问题。因此, 从趋势上来看, 高效人工改性吸附剂的研发是除磷吸附剂的重要研究方向^[5-6]。

沸石具有特殊的硅(铝)氧四面体结构, 比表面积较大, 是很好的吸附材料^[7-8]。人造沸石几乎不具备除磷能力, 而改性后的沸石吸附能力大大增强, 进一步提升了人造沸石吸附水体污染物的能力^[9-10]。

改性沸石更具经济价值, 利于其推广运用, 对环境能起到更好的治理作用, 使废水除磷过程更节能、更高效。在大范围内推广应用改性沸石具有较大优势, 可以迅速转化为工业生产力, 以顺应社会发展的需求, 使价廉易得的沸石在环保行业起到重要作用^[11-12]。本研究对沸石进行改性, 并将其用于模拟含磷水样的处理, 考察了不同因素对除磷率的影响。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: 电子天平, AR1140, 奥豪斯仪器(上海)有限公司; 陶瓷纤维马弗炉, SX3-2.5-12, 黄骅菲斯福实验仪器有限公司; 电热鼓风干燥箱, DHG-9075A, 上海一恒科技有限公司; 数显恒速电动搅拌器, DW-3, 巩义市予华仪器有限责任公司; 台式离心机, TDL-40B, 上海安亭科学仪器厂; 双光束紫外-可见分光光度计, TU-1901, 北京普析通用仪器有限责任公司; 水浴恒温振荡器, SH2-A, 常州诺基仪器有限公司; 超声波清洗机, JP-100, 深圳市洁盟清洁设备有限公司。

试剂: NaOH、硝酸、磷酸二氢钾、钼酸铵、MgCl₂、偏钒酸铵, 上述所有试剂均为 AR, 福晨(天津)化学试剂有限公司、天津市凯通化学试剂有限公司、天津市天力化学试剂有限公司; 实验用水均为蒸馏水。

1.2 实验材料

人造沸石, 天津市致远化学试剂有限公司, 粒度

收稿日期: 2021-03-19; 修回日期: 2021-05-25

基金项目: 湖北省大学生创新创业训练计划项目(S202013234013)

作者简介: 左雨欣(1999-), 女, 本科生, 研究方向为污水处理, zuoyuxin516@163.com; 任晓聪(1990-), 女, 硕士, 讲师, 研究方向为物理化学, 通讯联系人, 24159946@qq.com。

40~60 目,钙离子交换能力 ≥ 20 mg/g,可溶性盐类 1.56%。

生活污水水样:模拟含磷水样由磷酸二氢钾溶于蒸馏水制得。

1.3 实验方法

1.3.1 检测方法

水中磷含量测定采用钼酸铵分光光度法^[13]。

1.3.2 沸石预处理

对人造沸石进行预处理可以去除其表面含有的可溶性杂质,避免对实验过程造成干扰。处理步骤如下:将人造沸石置于烧杯中,加入超纯水搅拌浸泡 2 h,过滤,再用超纯水清洗 3 次;105℃ 下烘干,干燥器中冷却至室温,用样品袋封存。

1.3.3 改性沸石的制备

将预处理后的沸石置于浓度为 1 mol/L 的 NaOH 溶液中,35℃ 恒温搅拌 2 h,浸泡 2 d 后取出,并用超纯水对沸石进行清洗,然后在 105℃ 下干燥至恒重;将上述沸石浸泡于质量分数为 20% 的 MgCl₂ 溶液中,35℃ 恒温搅拌 2 h,浸泡 2 d 后取出,并用超纯水对沸石进行清洗,然后在 105℃ 下干燥至恒重;把用 NaOH 及 MgCl₂ 处理过的沸石放入马弗炉中,500℃ 下焙烧 2 h,取出后自然晾干即得到改性沸石^[14],用样品袋密封存放。

1.3.4 吸附实验

将一定质量的改性沸石加入盛有 100 mL 模拟含磷水样的 250 mL 锥形瓶中,改变实验环境,在恒温水浴振荡器上反应一定时间后,对水样进行离心处理;取上层清液,测定水样中磷的含量,计算除磷率,并研究不同条件下改性沸石对水样中磷的去除率。主要考察吸附剂用量、吸附时间、吸附温度、水样中磷含量等因素对除磷率的影响。

1.3.5 工作曲线的绘制

准确移取一定质量浓度的磷标液 0、2、4、6、8、10 mL 于 50 mL 比色管中,各加入 10 mL 钒钼酸铵显色剂,用蒸馏水定容到刻度,摇匀,显色 10~20 min。于 420 nm 波长下以去离子水做参比测定吸光度,以含磷浓度为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。工作曲线如图 1 所示。

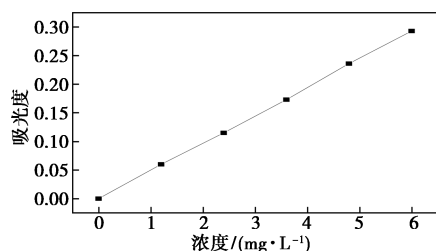


图 1 工作曲线

1.3.6 计算方法

磷的去除率计算公式如下:

$$\eta = [(C - C_e) / C] \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为改性沸石对磷的去除率,%; C 为吸附处理前磷水样中磷的含量,mg/L; C_e 为吸附处理后磷水样中磷的含量,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂用量与除磷率的关系

将 500 mL 质量浓度为 15 mg/L 的模拟含磷水样分别加入 5 个 250 mL 锥形瓶中,依次称取不同质量的改性沸石 1、2、3、4、5 g 于锥形瓶中,25℃ 温度下于恒温振荡器中振荡 2 h,转速为 100 r/min,离心,取上层清液测定磷浓度,研究不同吸附剂用量对除磷效果的影响,结果如图 2 所示。

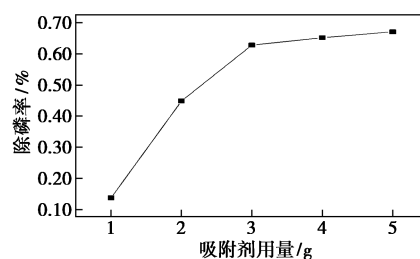


图 2 吸附剂用量与除磷率的关系

由图 2 可见,吸附剂的用量对除磷效果影响比较明显,吸附剂用量从 1 g 增加到 3 g,除磷率由 13% 增加到了 62% 以上;吸附剂用量超过 3 g 后,曲线趋于平稳。因此,选择 3 g 为吸附剂的最佳用量^[15]。随着改性沸石量的增加,磷去除效果逐渐提高,这是由于改性沸石使用量增大,导致改性沸石的总表面积增加,有效吸附位点增多;超过一定量后,改性沸石对磷的去除率趋于稳定^[16]。

2.2 磷水样初始浓度与除磷率的关系

在 5 个 250 mL 锥形瓶中分别加入 100 mL 不同质量浓度(10~30 mg/L)的模拟含磷水样,称取质量为 3 g 的改性沸石于各锥形瓶中,25℃ 温度下于恒温振荡器中振荡 2 h,转速为 100 r/min,离心,取上层清液测定含磷量,研究不同磷水样初始浓度对除磷效果的影响,结果如图 3 所示。

由图 3 可见,磷水样初始浓度对除磷效果影响明显,磷水样初始浓度从 15 mg/L 增加到 20 mg/L,除磷率由 60% 以上减小到了 39%。磷水样初始浓度超过 15 mg/L 后,除磷率明显下降。因此,选择 15 mg/L 作为磷水样的最佳浓度。随着磷水样初始

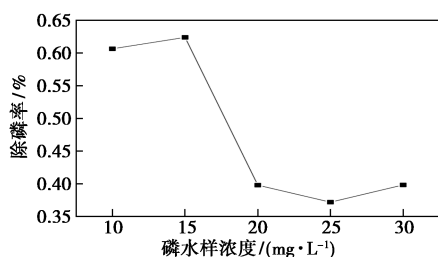


图3 磷水样初始浓度与除磷率的关系

浓度的增加,吸附剂与磷接触的机会增大,从而使除磷率上升,但当磷水样初始浓度增加到一定值后,吸附剂达到饱和状态^[17-18],导致除磷率明显下降。

2.3 吸附时间与除磷率的关系

吸附过程本质是一个平衡过程,一定量的吸附剂对某种离子的吸附容量最终会达到平衡,刚好达到平衡的时间即最佳吸附时间^[19]。

将500 mL质量浓度为15 mg/L的模拟含磷水样分别加入5个250 mL锥形瓶中,称取质量为3 g的改性沸石于各锥形瓶中,25℃温度下于恒温振荡器中振荡,转速为100 r/min,每隔一定时间取出1个锥形瓶,离心,取上层清液测定含磷量,研究不同吸附时间对除磷效果的影响,结果如图4所示。

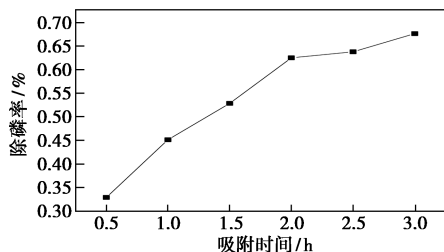


图4 吸附时间与除磷率的关系

由图4可见,吸附时间对除磷效果影响很大,反应时间越长,除磷率越高,反应时间小于2 h时,除磷率随反应时间的增加而增大;反应时间超过2 h后,除磷率基本保持不变,说明此时吸附剂对磷的吸附已接近饱和。因此,选择2 h为吸附剂的最佳反应时间^[20]。吸附剂与含磷水样接触的时间越长,吸附也就越多,随着吸附时间的延长,溶液中磷含量越来越低,吸附剂与磷接触减少,致使除磷率下降。

2.4 吸附温度与去除率的关系

在5个250 mL锥形瓶中分别加入100 mL不同温度的质量浓度为15 mg/L的模拟含磷水样,称取质量为3 g的改性沸石于各锥形瓶中,温度分别控制在10、15、20、25、30℃于恒温振荡器中振荡2 h,

转速为100 r/min,离心,取上层清液测定含磷量,研究不同吸附温度对除磷效果的影响,结果如图5所示。

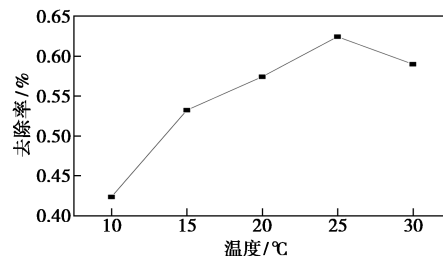


图5 吸附温度与去除率的关系

由图5可知,温度升高有助于吸附剂对磷的吸附,温度低于25℃时,随着温度的增加,曲线呈上升趋势,在10~25℃时,除磷率增加很明显,由原来的42.4%上升到62%以上;温度超过25℃后,除磷率开始下降。原因为,吸附剂的吸附是动力学过程^[21],吸附过程中发生了吸热反应,升高温度,对吸附有利;在吸附过程中,溶液中的溶质扩散到吸附剂表面,随着温度的升高,溶液中磷的运动速率加快,与吸附剂之间的吸附碰撞机会增加,易于克服吸附活化能而被吸附。当温度达到一定值后,再升温使得吸附在吸附剂上的磷出现脱附现象,导致除磷率下降。

2.5 超声波处理与振荡处理的比较

用3 g改性沸石处理15 mg/L的磷水样,25℃温度下于超声波清洗器中处理2 h,除磷率能达到80%。采用超声波处理条件下的除磷率与振荡条件和静置条件下的除磷率对比,结果如图6所示。如图可见,超声波处理的除磷率最高。这为以后将超声波运用于废水处理提供了理论依据,同时也为以后的研究提供了新方向。

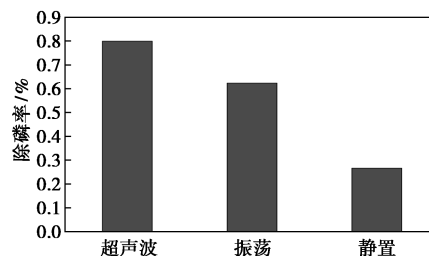


图6 不同处理条件与除磷率的关系

3 结论

沸石改性后,其骨架结构并未发生变化,只是硅铝比发生了变化,孔隙率增大,比表面积增加,因而提高了沸石对磷的吸附性能。

参考文献

- [1] 彭近新,陈慧君.水质富营养化与防治[M].北京:中国环境科学出版社,1988.
- [2] 赵增迎,黄成华.沸石吸附污水中磷污染物的研究[J].上海化工,2005,30(5):5-7.
- [3] 兰倩.活性炭吸附处理含盐有机废水的研究[D].青岛:青岛科技大学,2019.
- [4] 张悦悦,杨瑛.活性炭脱附再生方法在废水处理中的应用[J].林业机械与木工设备,2017,45(9):10-16.
- [5] 丁文成,闫凤冬,赵洪伟,等.饮用水除砷材料吸附特性及影响因素分析[J].环境工程学报,2013,7(3):873-878.
- [6] Sarioglu M. Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite [J]. Separation and Purification Technology, 2005, 41(1):1-11.
- [7] 董颖博,林海,刘泉利.化学改性对沸石去除水中碳、氮污染物的影响[J].四川大学学报:工程科学版,2015,47(3):193-199.
- [8] Camilo C, Carmen G, Paula M. Sorption characteristics of heavy metal ions by a natural zeolite [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2005, 80(4):477-481.
- [9] 杨炳飞.复合人工沸石颗粒脱氮除磷性能研究[D].北京:北京科技大学,2016.
- [10] Wan C, Ding S, Zhang C, *et al.* Simultaneous recovery of nitrogen and phosphorus from sludge fermentation liquid by zeolite adsorption: Mechanism and application [J]. Separation & Purification Technology, 2017, 180:1-12.
- [11] 蔡玉曼,姬辰.天然沸石改性应用研究进展[J].地质学刊,2008,32(3):224-248.
- [12] 张铨昌.沸石吸附性能及其在环境保护中的应用[J].材料导报,1998,12(3):38-41.
- [13] 丁晔,张立娟,侯景树,等.沸石在氨氮废水处理中的应用及研究进展[J].工业水处理,2009,29(6):5-9.
- [14] 王锐刚,成坚.改性粉煤灰处理生活污水中磷的试验研究[J].水处理技术,2013,(1):97-100.
- [15] 张楠,张大志.改性沸石除磷影响因素的正交试验分析[J].天津城市建设学院学报,2007,13(2):131-134.
- [16] 李辉,左金龙,王军霞.天然沸石及其改性对污水中磷的吸附[J].哈尔滨商业大学学报:自然科学版,2015,31(3):311-314.
- [17] 刘远金,张新明.天然沸石对鱼塘水及生活污水的氮磷去除效应[J].农业环境保护,2002,21(4):331-333.
- [18] 马永娴,张焕祯,范育鹏,等.改性人造沸石吸附处理高氟饮用水的试验研究[J].水处理技术,2011,(1):51-54.
- [19] 李国光,田瑞华,韩文彪,等.沸石吸附城市有机废弃物厌氧发酵沼液氨氮研究[J].水处理技术,2019,(12):42-45.
- [20] Wang S, Peng Y L. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 156(1):11-24.
- [21] Raheleh M, Jahangir A K, Sayed S E, *et al.* Ion-exchange process for ammonium removal and release using natural Iranian zeolite [J]. Applied Clay Science, 2011, 51(3):323-329. ■
-
- (上接第 260 页)
- [8] Zhang J, Wu D, Yang D, *et al.* Environmentally friendly polyurethane composites: Preparation, characterization and mechanical properties [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2010, 18(2):128-134.
- [9] Hwang H D, Moon J I, Choi J H, *et al.* Effect of water drying conditions on the surface property and morphology of waterborne UV-curable coatings for engineered flooring [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2009, 15(3):381-387.
- [10] 刘伟,洪鹏,崔艳艳,等.有机硅改性水性聚氨酯的合成及其光固化动力学[J].功能材料,2015,46(15):15064-15068.
- [11] Zhao J, Zhou T, Zhang J, *et al.* Synthesis of a waterborne polyurethane-fluorinated emulsion and its hydrophobic properties of coating films [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(49):19257-19264.
- [12] Liang H, Lv C, Xiong L, *et al.* Synthesis and characterization of novel UV-curable waterborne fluorinated polyurethane acrylate latex [J]. Asian Journal of Chemistry, 2014, 26(2):350.
- [13] 徐吉成,蒋艳,吴海燕,等.有机氟改性聚氨酯丙烯酸酯乳液的合成及性能[J].电镀与涂饰,2017,36(22):1198-1204.
- [14] Xu J, Jiang Y, Zhang T, *et al.* Fabrication of UV-curable waterborne fluorinated polyurethane-acrylate and its application for simulated iron cultural relic protection [J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2018, 15(3):535-541.
- [15] 钱帆,张旭东,胡军保,等. UV 固化水性聚氨酯丙烯酸酯的合成与性能[J].热固性树脂,2011,26(5):25-29.
- [16] 岳鑫,张瑞霞.紫外光固化水性聚氨酯丙烯酸酯树脂的合成及性能研究[J].现代涂料与涂装,2014,17(6):5-9.
- [17] Toniolo L, Poli T, Castelvetro V, *et al.* Tailoring new fluorinated acrylic copolymers as protective coatings for marble [J]. Journal of Cultural Heritage, 2002, 3(4):309-316.
- [18] Park J M, Lee Y H, Park H, *et al.* Preparation and properties of UV-curable fluorinated polyurethane acrylates [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(16):1107-1117.
- [19] Wang Honglei, Liu Wei, Tan Jianquan, *et al.* Synthesis and characterization of novel UV-curable fluorinated polyurethane-acrylate copolymer [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2016, 32(2):311-317.
- [20] Wen Jiating, Sun Zhe, Fan Haojun, *et al.* Synthesis and characterization of a novel fluorinated waterborne polyurethane [J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 131:291-300. ■