

Fe₃O₄@SiO₂ 与 PAC、PAM 联合去除污水中磷的研究

崔琪瑶 孙宏浩*

(湖北工业大学生物科学与工程与食品学院,湖北省工业发酵协同创新中心,武汉 430068)

摘要 采用共沉淀法制备四氧化三铁(Fe₃O₄)磁性纳米球,并采用 Stöber 溶胶-凝胶法制备四氧化三铁@二氧化硅(Fe₃O₄@SiO₂)纳米复合粒子,Fe₃O₄@SiO₂ 具有超顺磁性,可在外加磁场作用下实现从水中快速分离。并对 Fe₃O₄@SiO₂ 进行了表征,同时系统研究了不同 pH 和不同浓度的 Fe₃O₄@SiO₂ 与聚合氯化铝(PAC)、聚丙烯酰胺(PAM)联合使用时对污水中磷酸盐的吸附行为,结果表明 Fe₃O₄@SiO₂ 用量为 5mg/L,PAC 用量为 3mg/L,PAM 用量为 0.413mg/L,pH=9 的条件下,Fe₃O₄@SiO₂ 对磷的去除率达到 86.441%,采用 Fe₃O₄@SiO₂ 与 PAC 和 PAM 联合除磷效果较好。

关键词 磁性纳米材料,聚合氯化铝,聚丙烯酰胺,污水除磷

Phosphate removal by combination of magnetic Fe₃O₄@SiO₂ with PAC and PAM

Cui Qiyao Sun Honghao

(Institute of Bioengineering and Food, Hubei University of Technology, Industrial Fermentation of Collaborative Innovation Center in Hubei Province, Wuhan 430068)

Abstract Fe₃O₄ magnetic nanoparticles were prepared by the coprecipitation method, and the silica-coated core-shell magnetic nanoparticles (Fe₃O₄@SiO₂) were prepared by applying Stöber method. Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles were superparamagnetic which allowed them to separating from water rapidly. The nanoparticles were characterized by transmission electron microscope, dynamic light scattering analysis and zeta potentials measurement. The results demonstrated that when the solution pH was 9, the concentration of Fe₃O₄@SiO₂, PAC, PAM was 5mg/L, 3mg/L and 0.413mg/L, respectively, the phosphate removal was effective and the adsorption efficiency of phosphate could achieve to 86.441%.

Key words magnetic nanomaterial, poly aluminium chloride, polyacrylamide, phosphorus removal in wastewater

我国水资源短缺,富营养化是我国水体面临的严重污染问题之一。水体富营养化破坏了水体生态系统的平衡,导致藻类爆发,水体缺氧,鱼虾等生物大量死亡,水资源不能被直接利用,使水体丧失了应有的功能^[1],水体如进一步恶化,甚至对人类和其他生物造成威胁。氮、磷含量超标污水的过量排放是造成水体富营养化的根本原因^[2]。人类活动的增加给磷污染带来了许多实际或潜在的来源,大量未达排放标准的含氮、磷污水的排放,造成水体富营养化形势日益严峻。因此,控制水体中磷元素含量对

防治水体富营养化尤为重要。常用的污水除磷工艺有化学沉淀法、生物除磷法和介质吸附法等^[3]。化学沉淀法广泛应用于对含磷量高的污水处理。化学沉淀法除磷效果稳定可靠,但是需要投入大量药剂,易造成二次污染的同时还产生大量污泥不易处理^[4];生物除磷法被大多数污水处理厂用来处理含磷浓度不高的城市生活污水,生物除磷法减少或避免使用化学药剂,产生污泥量少,但生物法存在抗冲击能力弱,除磷稳定性差的缺点^[5]。作为一种能够从低浓度溶液中去特定物质的物理方法,吸附法

基金项目:国家自然科学基金(21401051,21501054);湖北省自然科学基金(2014CFA080);湖北省大学生创新创业训练计划(201410500021)

作者简介:崔琪瑶(1994-),女,硕士,主要研究纳米材料在生物医药中的应用。

联系人:孙宏浩(1973-),男,博士,教授,主要研究领域为靶向纳米药物和快速检测,纳米微球的表面修饰,纳米微球和生物分子之间的相互作用机理研究。

的特点决定了它能够配合污水生物除磷技术^[6],对二级污水进行处理以保证水的磷浓度达到排放标准,解决生物除磷不稳定的问题。吸附法操作简单、高效低耗、无二次污染的特点使得其适用于污水除磷^[7],但是依然存在所需吸附剂多、产生污泥量大和处理成本高等问题,在污水除磷应用受到一定限制^[8]。探索新的污水除磷方法对改善水质具有重大的意义。

聚合氯化铝(PAC)作为一种优良的传统吸附剂,广泛应用于生活污水的处理,如除磷、除氟等,同时也被用于对工业废水的处理,如去除重金属等。聚丙烯酰胺(PAM)有极强的絮凝作用,能够通过架桥吸附作用与溶液中悬浮粒子结合^[9],通常将 PAC 与 PAM 结合使用,可以得到更好的污水处理效果^[10-11]。但是 PAC 和 PAM 的密度低,沉降时间长,不易从水中分离,造成固定场地、单位时间内处理磷的能力较低。采用微砂沉淀技术^[12]能够使微砂与絮凝剂作用形成大颗粒絮体从而加速沉降,提升单位时间的污水处理量,且该技术已成功运用在处理市政污水和工业废水,但是微砂难于从水中分离,而且淤泥含水量高,处理不当易造成二次污染,一定程度上加大了淤泥处理的难度。与微砂相比,磁性纳米材料比表面积大,吸附力强,能够提供加强絮凝所需的接触面积。并且利用磁性纳米材料的超顺磁性,在外加磁场作用下固-液分离十分迅速,且磁性纳米粒子堆积密度较微砂大,使用其进行污水处理后淤泥含水量低,在提高除磷效率的同时降低了处理污泥的成本,节约了资源,同时磁性纳米材料也易于回收再生使用,不会造成二次污染^[13]。

将磁性纳米材料与传统吸附剂相结合的方法,兼具了磁性纳米材料的优越性能和传统吸附剂的良好吸附性,在对污水除磷特别是对二级污水的处理过程中具有明显的优势。本研究制备了具有超顺磁性的四氧化三铁@二氧化硅($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$)纳米复合粒子,并系统研究了不同浓度 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米复合粒子、PAC 和 PAM 联合使用条件下,对污水中磷酸盐的吸附效果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、六水合三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、一水合柠檬酸钠、正硅酸四乙酯(TEOS)、磷酸二氢钾(KH_2PO_4)、酒石酸锶钾、抗坏血酸、四水合钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、

PAC(Al_2O_3 含量 30%)、PAM、氨水、乙醇,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水,阿拉丁试剂有限公司。

超声波仪(VGT-1990QT 型),深圳市固特宏业机械设备有限公司;集热式恒温磁力搅拌器(DF-101S 型),上海科尔仪器公司;动态光散射仪(DLS, Zetasizer-Nano ZS90 型),英国马尔文仪器有限公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV1800 型),日本岛津公司;透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 S-TWIN 型),美国 FEI 公司。

1.2 样品的制备

采用共沉淀法^[14]制备磁性 Fe_3O_4 纳米粒子,具体方法如下:称取 4.00g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、2.01g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 200mL 去离子水中,采用超声波仪(VGT-1990QT 型,深圳市固特宏业机械设备有限公司)超声分散 15min 除氧,通入 N_2 ,采用 50℃ 搅拌 20min,缓慢滴加 50mL 25% 氨水。升温至 80℃ 后,称取 1.60g 一水柠檬酸溶于 10mL 去离子水中,加入反应体系,采用集热式恒温磁力搅拌器(DF-101S 型,上海科尔仪器)搅拌反应 1h,用去离子水、无水乙醇交替清洗至上清液为无色,分散于无水乙醇中,得到 Fe_3O_4 纳米粒子(10mg/mL),取 10mL 上述 Fe_3O_4 溶液,一次性加入 2.0mL 氨水,分 4 次加入 60 μL TEOS,每次加入 15 μL ,每次间隔 30min,40℃ 条件下搅拌 4h,用去离子水清洗至上清液为无色,分散于 10mg/mL 水中,即制得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米复合粒子。

1.3 实际污水样品获取

实际污水样品 1 取自武汉市某污水处理厂二沉池污水, pH = 7.54, 磷含量 0.413mg/L, 实际污水样品 2 取自同一污水处理厂初沉池污水, pH = 6.20, 磷含量 1.102mg/L, 实际污水样品 3 取自武汉市某药厂初步处理后的污水, pH = 8.34, 磷含量 4.601mg/L, 实际污水样品 4 取自武汉市巡司河某段污水, pH = 4.27, 磷含量 6.866mg/L。按照研究得出的最佳加药量对实际磷超标污水进行除磷处理,并计算对磷的去除率。

1.4 样品的测试

采用动态光散射仪(DLS, Zetasizer-Nano ZS90 型,英国马尔文仪器有限公司)对样品的粒径进行测试。采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV1800 型,日本岛津公司)对样品的去除率进行测试。采用透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 S-TWIN 型,美国 FEI 公司)对样品的形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 DLS 分析

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的 DLS 谱图见图 1。从图可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的水合粒径为 207nm, 这是包覆了一层 SiO_2 的结果。

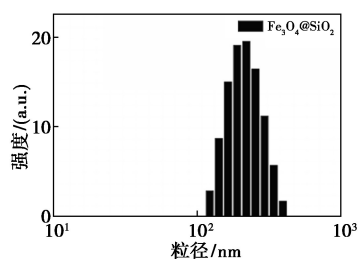


图 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的 DLS 谱图

2.2 TEM 分析

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的 TEM 图见图 2。从图可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 为核壳结构, 呈单分布状态, 粒径分布较为均一, 粒径约 100nm, Fe_3O_4 纳米球的表面包覆着一层 SiO_2 。

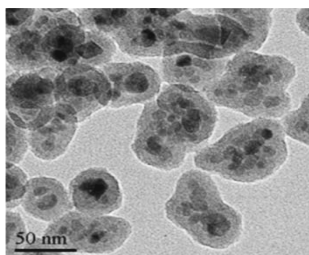


图 2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的 TEM 图

2.3 紫外光谱分析

随着磷的浓度升高, 混合液的颜色逐渐变深, 呈肉眼可见的蓝色, 紫外吸收越来越强。混合液于 880nm 处的吸光度与混合液中磷的浓度呈良好线性关系, 标准曲线方程: $A = 0.49681C_P + 0.05459$, 相关系数 R^2 为 0.99608; C_P 为混合液中磷的浓度 (mg/L)。

在吸光度较低条件下, 对低浓度 (浓度范围为 0~0.5mg/L) 测量结果进行重新拟合可得关系式: $A = 0.66993C_P + 0.00926$; $R^2 = 0.99748$, 当浓度在 0~0.5mg/L 之间条件下, 用这个标准曲线结果更准确。

2.4 对磷的去除率分析

2.4.1 PAC 用量对磷去除率的影响

PAC 不同用量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 对磷的去除率曲线见图 3。从图可以看出, 在 PAC 用量为 3mg/L

条件下, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 对磷的去除率最高达到 97.50%, 经处理后的污水能达到国家一级排放标准 (含磷量小于 0.5mg/L), 随着 PAC 用量继续增加对除磷效率影响不大, 综合考虑成本和除磷效率, 最优 PAC 用量为 3mg/L。

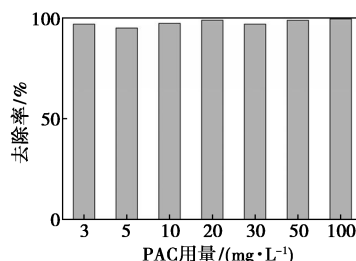


图 3 PAC 不同用量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 对磷的去除率曲线图

2.4.2 pH 对磷去除率的影响

模拟磷初始浓度为 3mg/L 的条件下, pH 不同的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 对磷的去除率曲线见图 4。从图可以看出, pH 对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的除磷效果影响较大, 在 pH 较低条件下, PAC 主要以高电荷低聚合度的配合离子的形式存在于溶液中, 吸附效果差; 当 pH 由 8 升高至 9 条件下, 溶液中出现多核聚集或聚合度很大的氢氧化铝胶, 混凝效果最佳, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的除磷率最高达到 97.50%; 当 pH 继续升高, 氢氧化铝胶体逐步转化为偏铝酸根阴离子, 导致 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的除磷效果降低。

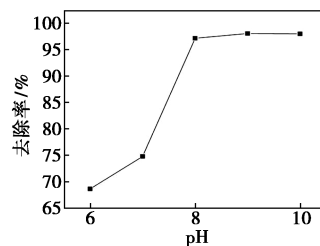


图 4 pH 不同的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 对磷的去除率曲线图

2.4.3 PAM 用量对磷去除率的影响

PAM 不同用量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 对磷的去除率曲线见图 5。从图可以看出, 由于 PAM 是助凝剂, 带微弱负电荷, 起到加速 PAC 沉降的作用, 加入 PAM 后, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 对磷的去除率随着 PAM 用量增加而呈增长态势, 在 PAM 用量为 0.4mg/L 条件下, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 对磷的去除率最高达到 93.20%, PAM 用量继续增加, 磷的去除率随着 PAM 用量的增加而略微下降, 综合考虑成本和除磷效率, PAM 的最佳用量为 0.4mg/L。

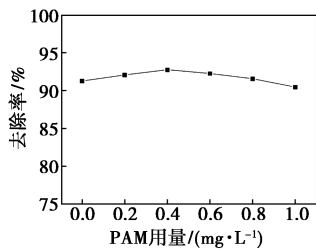


图 5 PAM 不同用量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 对磷的去除率曲线图

2.4.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 用量对磷去除率的影响

在 $\text{pH}=9$, PAC 用量为 3mg/L , PAM 用量为 0.4mg/L , 模拟磷初始浓度为 3mg/L 的条件下, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的不同用量对磷的去除率曲线见图 6。从图可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的不同用量对磷的去除率有较大的影响, 随着 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 用量的增加, 对磷的去除率呈快速增长态势, 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 用量为 5.0mg/L 条件下, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 对磷的去除率最高达到 93.20% , 继续增加 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的用量, 对磷的去除率呈下降态势。

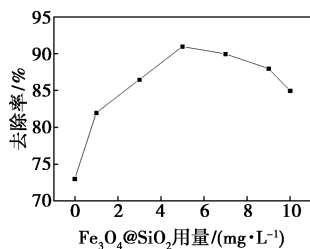


图 6 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 不同用量对磷的去除率曲线图

2.4.5 对实际污水磷的去除率分析

在 $\text{pH}=9$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 用量为 5.0mg/L , PAC 用量为 3mg/L , PAM 用量为 0.4mg/L , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 对实际污水不同浓度磷的去除率见表 1。从表 1 可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 对实际污水磷的初始浓度为 0.413mg/L 的磷的去除率达到 86.441% , 具有较好的降解效果, 且出水达到一级排放标准, 进一步说明制得的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 适用于不同含磷浓度的水体进行吸附除磷。

表 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 对实际污水不同浓度磷的去除率

实际污水 试样	初始磷浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	剩余磷浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	对磷的 去除率/%
1	0.413	0.056	86.441
2	1.102	0.107	90.290
3	4.601	0.239	94.805
4	6.866	0.318	95.368

3 结论

成功制得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米复合粒子, 并与 PAC 和 PAM 对含磷污水进行处理。采用 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米复合粒子与 PAC 和 PAM 联合除磷的方法, 用量很少便可达到高效除磷的目的, 在 $\text{pH}=9$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 用量为 5.0mg/L , PAC 用量为 3mg/L , PAM 用量为 0.413mg/L , 模拟磷初始浓度为 3mg/L 的条件下, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 对磷的去除率最高达到 86.411% , 经处理后的污水可达污水排放国家一级标准。与常见工艺相比, 大大降低了污水除磷成本和污泥处理成本。因此, 这种操作简易、除磷效率高并且经济环保的方法在对市政污水、二沉池、城市生活污水、工业废水、湖泊河流与景观水等污水的治理方面具有良好的市场前景。

参考文献

- [1] 杨丽华, 卓奋. 湖泊水体磷污染及其防治对策[J]. 污染防治技术, 1996, 9(1/2): 47-49.
- [2] 白雪. 水体富营养化原因及治理方法[J]. 科技信息, 2012(10): 107-107.
- [3] 闫冠伍, 孙蓉. 污水除磷研究现状与磷资源回收[J]. 安徽农学通报, 2016(7): 84-86.
- [4] 牛艳红. 污水处理中除磷方法的利弊分析[J]. 河北工业科技, 2006, 23(6): 356-359.
- [5] 樊杰, 张璠, 万徐, 等. 生活污水化学辅助生物除磷的实验研究[J]. 应用化工, 2013, 42(11): 1986-1989.
- [6] 肖龙, 陈爽. 污水生物除磷技术研究进展[J]. 生物技术世界, 2016(5): 43-43.
- [7] 陈晓娟, 肖举强. 污水除磷技术研究动态[J]. 甘肃科技, 2004, 20(3): 102-103.
- [8] 唐朝春, 刘名, 陈惠民, 等. 吸附除磷技术的研究进展[J]. 水处理技术, 2014, 40(9): 1-7.
- [9] 周玲, 葛常艳. 聚丙烯酰胺和聚合氯化铝处理废水的研究[J]. 煤炭与化工, 2016, 39(1): 155-157.
- [10] 郑怀礼, 高亚丽, 蔡璐微, 等. 聚合氯化铝混凝剂研究与发展状况[J]. 无机盐工业, 2015, 47(2): 1-5.
- [11] 朱学红, 王斌, 李宝生, 等. 絮凝剂在自来水净化和污水除磷中的应用差异性[J]. 环境与可持续发展, 2017(1): 104-106.
- [12] 金正宇, 郑明霞, 宫徽, 等. 新型污水处理沉淀过滤技术研究进展[J]. 环境工程, 2014(7): 10-15.
- [13] 杨瑞洪. 磁性纳米材料在废水处理中的应用及其改性研究进展[J]. 磁性材料及器件, 2012, 43(6): 71-74.
- [14] 余靓, 刘飞, Muhammad Zubair Yousaf, 等. 磁性纳米材料: 化学合成、功能化与生物医学应用[J]. 生物化学与生物物理进展, 2013, 40(10): 903-917.

收稿日期: 2017-06-19

修稿日期: 2018-08-28