

微波改造沸石环境材料的表征与脱氮效果

林海, 杨苏, 张文通, 马麒钧

(北京科技大学 土木与环境工程学院, 北京 100083)

摘 要: 通过添加不同类型助剂对天然沸石进行微波改造制备环境材料, 并研究其对再生水中氨氮的去除效果. 研究发现, 相同的改造条件下, 不同助剂的微波沸石对氨氮的去除效果顺序为: 乙酸钠微波沸石 > NaCl 微波沸石 > SDS 微波沸石 > CTMAB 微波沸石 > 单独微波沸石 > 原沸石. 孔径测试结果显示微波沸石的总孔体积、孔径数量、比表面积均有所提高. 通过 SEM, XRD 等手段对微波改造前后的沸石表征, 微波改造过程中助剂的加入使沸石颗粒表面松散度有不同程度的提高, 出现了更多的孔道, 主衍射峰强度有所减弱, 沸石吸附性能提高.

关键词: 沸石; 氨氮; 微波改造; 助剂; 再生水处理

中图分类号: X 703.5

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)01-0129-05

Characterization and Denitrifying Effect of Microwave Modified Zeolite Ecomaterials

LIN Hai, YANG Su, ZHANG Wen-tong, MA Qi-jun

(School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China, Corresponding author: LIN Hai, E-mail: linhai@ces.ustb.edu.cn)

Abstract: Ecomaterials were modified and prepared by adding different additives on natural zeolite with microwave, and the effect of the materials on removal of ammonia nitrogen was investigated. The results showed that the removal effect of ammonia nitrogen in sequence under the same modification conditions is microwave-assisted zeolite with sodium acetate, microwave-assisted zeolite with NaCl, microwave-assisted zeolite with SDS, microwave-assisted zeolite with CTMAB, microwave-assisted zeolite and natural zeolite. The aperture, pore volume and BET surface area increased after microwave-assisted zeolite with additives. The results of surface characteristics of zeolite were modified with microwave or without by SEM and XRD indicated that additives can improve particles surface loose degree of zeolite, and there are more channels, the main diffraction peak intensity weakened, adsorption performance of zeolite improved.

Key words: zeolite; ammonia nitrogen; microwave modification; additives; recycled water treatment

微波是一种频率在 300 MHz ~ 300 GHz 的电磁波, 其具有热效应, 与常规的加热方式不同, 微波加热能在不同的深度同时产生热效应, 使得加热快速均匀, 缩短加热时间, 改善加热质量, 并且节约能源^[1-2].

天然沸石是一种具有巨大的比表面积、规整的孔道结构、可控酸位及酸密度等独特物理化学性质的结晶型硅铝酸盐^[3]. 其孔道内可能包含某

些杂质, 如金属阳离子、水分等, 使得其吸附性能有所降低, 因而可通过对天然沸石进行改造以拓宽其孔道, 增加其吸附性能. 常用的改性方法有热改性、酸碱改性、盐改性, 但都主要集中在改性方法对脱氮除磷效果方面的研究, 很少提到微波改性影响沸石结构与其吸附能力方面的关系^[4]. 本文采用不同类型助剂与微波技术组合对天然沸石进行改造处理, 得到不同类型的微波沸石, 研究了

改造后的微波沸石对再生水中氨氮的去除效果,通过 XRD,SEM 和氮吸附分析仪等对改造前后沸石的性质进行表征分析.

1 实 验

1.1 材料与仪器

采用沈阳某地斜发沸石(天然沸石),其主要化学成分(质量分数,%)为 67.27 SiO₂,9.48 Al₂O₃,1.75 Fe₂O₃,3.16 CaO,1.54 K₂O,0.89 Na₂O,1.07 MgO,粒度为 0.08 ~ 0.15 mm,质量分数为 50% ~ 70%,其中天然沸石的化学成分由沸石生产厂商提供,物理参数由氮吸附分析仪测定.经 X 射线衍射光谱法测定其矿物学组成(质量分数)为:斜发沸石 46%,丝光沸石 23%,还含有少量石英和蒙脱石.废水采用实验室模拟再生水,试剂均为分析纯.

主要仪器有 AB104 - N 型分析天平、DHG - 9053A 型烘箱、WP700P21 型格兰仕微波炉、UV - 2100型可见分光光度计、JEOL 钨灯丝扫描式电子显微镜、金埃谱 V - Sorb 4800P 比表面积及孔径分析仪、JSM - 6510A、Rigaku(日本理学)DMAX - RB X 射线衍射仪.

1.2 实验及测试方法

1.2.1 改造沸石的制备

称取 8 g 粒度在 0.08 ~ 0.15 mm 的沸石(与 0.16 g 十六烷基三甲基溴化铵 CTMAB 均匀混合)放入坩埚中,在 343 W 微波强度下加热 4 min,自然冷却得到单独微波改性沸石(CTMAB 微波沸石).

微波改造沸石:分别称取粒度在 0.08 ~ 0.15 mm 的沸石 8 g 放入盛有 2% 的 200 mL 乙酸钠溶液、NaCl 溶液、十二烷基硫酸钠 SDS 溶液的烧杯中,在搅拌器上搅拌 30 min;然后将混合物置于微波炉中,在 343 W 微波强度下加热 10 min 后取出,放入原容器内自然冷却,用去离子水清洗后抽滤,将其在 105 ℃ 下烘干,得到乙酸钠微波沸石、NaCl 微波沸石、SDS 微波沸石.

1.2.2 氨氮吸附试验

取 1 g/L 氨氮废水 1.2 mL 置于 400 mL 烧杯,加入 200 mL 蒸馏水、0.4 g 不同改造条件下制备的改造沸石,用混凝搅拌仪在 300 r/min 的转速下搅拌反应 2 h,静置 30 min,取上清液,采用国家标准纳氏试剂比色法(GB7479—87)测定其中氨氮的含量.

1.2.3 吸附等温线试验

准确称取若干份 0.4 g 沸石置于 400 mL 烧杯,加入 200 mL 质量浓度分别为 3,6,9,12,15,20 mg/L 的氨氮溶液,在 303 K 的温度下,以 300 r/min 的转速搅拌反应 3 h,测定溶液中氨氮浓度,计算平衡吸附量.

1.3 评价指标

氨氮饱和吸附量用 q_m (mg/g) 表示,以 Langmuir 吸附等温线对各类型微波沸石进行方程拟合,得出单分子层饱和吸附量.

氨氮去除率为 $\eta = [(\rho_0 - \rho_1) / \rho_0] \times 100\%$. 其中: η 为氨氮去除率,% ; ρ_0 为初始氨氮质量浓度,mg/L; ρ_1 为投加沸石后氨氮质量浓度,mg/L.

2 结果及分析

2.1 不同助剂类型微波沸石对氨氮的吸附能力

在 343 W 的微波功率下对粒度在 0.08 ~ 0.15 mm 的沸石进行添加不同助剂进行微波改造,反应时间设定为 10 min,冷却后测定其对氨氮的去除率.结果如图 1 所示,并与单独微波改造沸石及天然沸石进行对比.

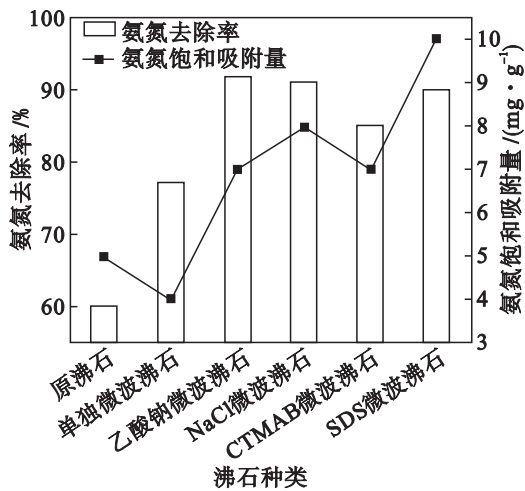


图 1 不同类型微波沸石对氨氮去除能力
Fig. 1 Ammonia-N removal capacity of different microwave modified zeolites

由图 1 发现,利用微波和助剂对沸石进行改造是有作用的,单独的微波沸石对再生水中氨氮去除率有一定提高作用,在添加适量助剂并利用微波对沸石改造后的微波沸石对再生水中氨氮去除率具有大幅提高作用.不同助剂类型微波沸石提高再生水中氨氮吸附能力顺序依次为乙酸钠微波沸石 > NaCl 微波沸石 > SDS 微波沸石 > CTMAB 微波沸石 > 单独微波沸石,相较于原沸石的氨氮吸附能力,上述类型微波沸石对再生水

氨氮去除能力分别提高了 32.5% , 31.3% , 30.9% , 24.9% , 16.3% . 同属于盐改性, 乙酸钠效果优于其他钠盐改性. 一方面乙酸钠、氯化钠、十二烷基硫酸钠属于易溶性盐, Na^+ 比较容易游离出来与沸石中阳离子发生置换反应变成钠盐沸石^[5], 由于一价的 Na^+ 置换了二价的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等较大的阳离子, 使得沸石孔径增大, 从而离子交换能力增加, 氨氮吸附容量增加^[6], 故而易溶性钠盐的离子交换性能要优于可溶性钠盐类助剂微波沸石; 另一方面, 乙酸钠是有机盐, 又是极性分子, 极性分子在微波场中克服原有分子排布的热运动方式和分子相互间的干扰, 产生类似摩擦生热的作用, 将微波能转化为热能, 乙酸钠微波加热中起到了预热剂的作用, 辅助沸石升温, 提高加热效率. CTMAB 属于阳离子表面活性剂, 溶于水后产生微小泡沫, 将其水溶液与沸石混合后进行微波加热, 盐类中钠离子不容易游离出来与沸石进行离子交换, 单独的物理加热作用对于提高天然沸石孔道作用有限, 因此, CTMAB 微波沸石能够部分程度提高沸石吸附性能.

2.2 微波沸石 SEM 分析

为了进一步探讨助剂及微波对天然沸石表面和孔道的影响, 分别对天然沸石和各改性条件下的微波沸石进行了 SEM 分析, 结果如图 2 所示.

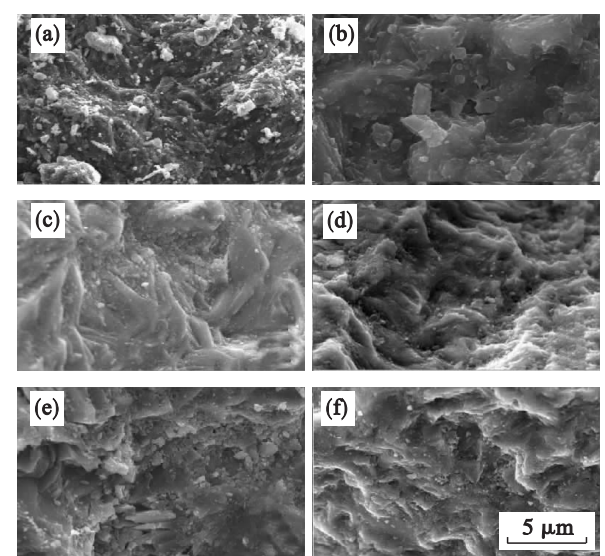


图 2 各类型沸石扫描电镜图
Fig. 2 SEM images of different zeolites
(a) —天然沸石; (b) —单独微波沸石; (c) —NaCl 微波沸石; (d) —乙酸钠微波沸石; (e) —CTMAB 微波沸石; (f) —SDS 微波沸石.

由图 2 可发现, 各类型的微波改造沸石表面明显比天然沸石表面粗糙. 原沸石聚结成块, 而改

造后沸石表面比较疏散. 其中, 单独微波沸石能明显看到较大的沟壑形貌; NaCl 微波沸石表面呈格栅状, 表面杂质明显减少; 乙酸钠微波沸石与 SDS 微波沸石表面呈波纹状突起, 乙酸钠微波沸石凸起更为明显; CTMAB 微波沸石表面出现了大量小颗粒, 可能附着部分有机物灰分. 这表明, 微波及助剂的加入有利于清除沸石表面及孔道内杂质, 扩宽孔径, 增加孔道, 提高天然沸石的总孔体积及吸附能力.

2.3 微波沸石孔径分布 (BET) 分析

对各类型的微波沸石及天然沸石进行孔径分布测试, 结果如表 1, 图 3 所示. 由表 1 中可见, 单独微波改性沸石及乙酸钠微波沸石改造后比表面积有所增加, 其余类型微波沸石比表面积有所减小, 各类型微波沸石总孔体积较原沸石有不同程度增加, 平均孔直径也是随着改造工艺不同有不同程度的提高. 沸石孔径的数量和分布直接影响其吸附能力, 粒径小于孔径的分子才能容易进入沸石内部发生离子交换反应. 比较发现, 无论是在比表面积、总孔体积, 或者平均孔直径方面, 乙酸钠微波沸石跟原沸石相比提高幅度最大. SDS 微波沸石、NaCl 微波沸石、CTMAB 微波沸石比表面积跟原沸石比表面积相比虽有所下降, 但总孔体积及平均孔直径有不同程度增加, 这可能是因为一方面对沸石进行溶液微波改性, 疏通了沸石孔道, 游离的钠离子与沸石中阳离子进行置换反应, 由于空间效应使得沸石总孔增加, 平均孔直径增加^[7]; 另一方面, 微波加热的选择性导致其对极性分子和有机物升温快, NaCl 属于无机盐, 微波加热过程中不存在局部过热现象, 而 SDS, CTMAB 属于大分子有机盐, 在微波加热中很容易导致局部过热, 使得改造沸石局部塌陷, 孔径变化较大, 大孔出现, 微孔和小孔提供的比表面积占总比表面积的大部分, 因而比表面积反而有所减小^[8-9].

由图 3 可看出, 孔径在 0 ~ 10 nm 分布较多, 20 ~ 90 nm 孔径所占比例较小, 微波改造后并没有破坏天然沸石的微孔结构, 各类型微波沸石大小孔分布总体趋势不变, 微孔及小孔分布比例分别有不同程度增加, 大孔数量有所降低. 其中乙酸钠微波沸石小孔分布比例最高, 约占总孔体积的 84%, 大量的微孔及小孔结构使得氨氮进入沸石内部更加通畅, 空间阻力减少, 吸附位点增加, 从而提高了微波沸石对再生水中氨氮的吸附能力^[10].

表 1 BET 分析结果
Table 1 Results of BET analysis

参数	原沸石	单独微波沸石	乙酸钠微波沸石	SDS微波沸石	NaCl微波沸石	CTMAB微波沸石
BET 比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	31.889 2	33.296 4	33.631 7	31.843 0	27.732 9	20.824 8
吸附总孔体积 $\times 10^2/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	6.450 0	6.494 0	11.205 5	12.501 8	8.479 5	7.185 8
总孔吸附平均孔直径/nm	7.860 8	7.873 0	14.450 8	15.704 3	12.230 2	13.802 5

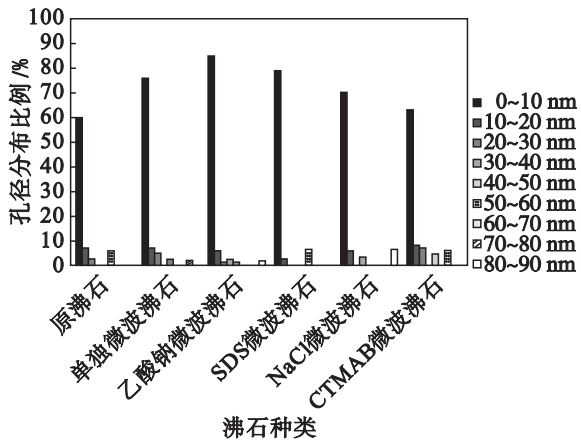


图 3 不同类型微波沸石的孔径分布
Fig. 3 The pore size distribution of microwave modified zeolites

2.4 吸附等温线分析

在 303 K 温度下,测定乙酸钠微波沸石及天然沸石不同初始浓度的平衡吸附量,得到氨氮的吸附等温线.结果如图 4 所示.

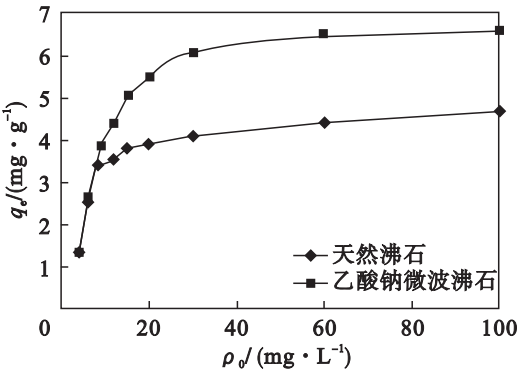


图 4 2 种沸石吸附等温线
Fig. 4 Adsorption isotherm of zeolite

由图 4 中可以看出,乙酸钠微波沸石和天然沸石平衡吸附量随着氨氮初始浓度的增加而提高.在同一质量浓度下,乙酸钠微波沸石平衡吸附量高于天然沸石.分别用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程^[10]对实验数据进行处理,结果见图 5,图 6.

对比相关系数 R^2 发现,Langmuir 方程比 Freundlich 方程更好地描述氨氮在天然沸石上的吸附行为,说明天然沸石吸附氨氮主要为单分子层吸附.对于乙酸钠微波沸石,Langmuir 模型和

Freundlich 模型都能很好的拟合,Langmuir 模型更符合一些,说明微波改造后的乙酸钠微波沸石属于既含有单分子层吸附又包含多分子层吸附.乙酸钠微波沸石与天然沸石的单分子层饱和吸附量分别为 6.557,4.792 mg/L,增幅为 38%,表明乙酸钠微波沸石氨氮吸附能力优于天然沸石.

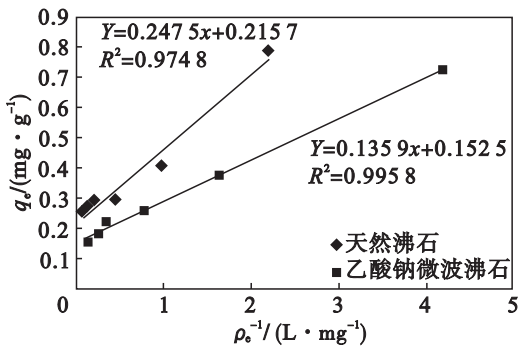


图 5 Langmuir 吸附等温线拟合
Fig. 5 The curves fitting of the Langmuir adsorption isothermal

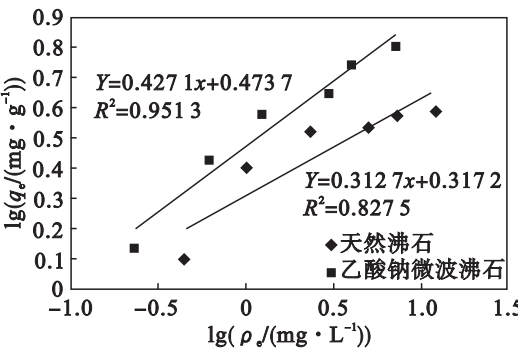


图 6 Freundlich 吸附等温线拟合
Fig. 6 The curves fitting of the Freundlich adsorption isothermal

2.5 XRD 分析

在相同的测试条件下,对天然沸石、单独微波改性沸石、乙酸钠微波改性沸石进行 X 射线衍射分析,得到 XRD 衍射图谱,结果如图 7 所示.分析图 7 各图谱之间差异可知:单独微波改性沸石、乙酸钠微波改性沸石的主衍射峰强度较天然沸石的相应峰均有所降低,且部分出现了无定形化的特征,这是由于改造过程中离子交换及微波加热使得沸石结晶程度有所降低,改造过程使晶格缺陷

增加,材料表面活性增强,从而提高了沸石对氨氮的吸附能力.

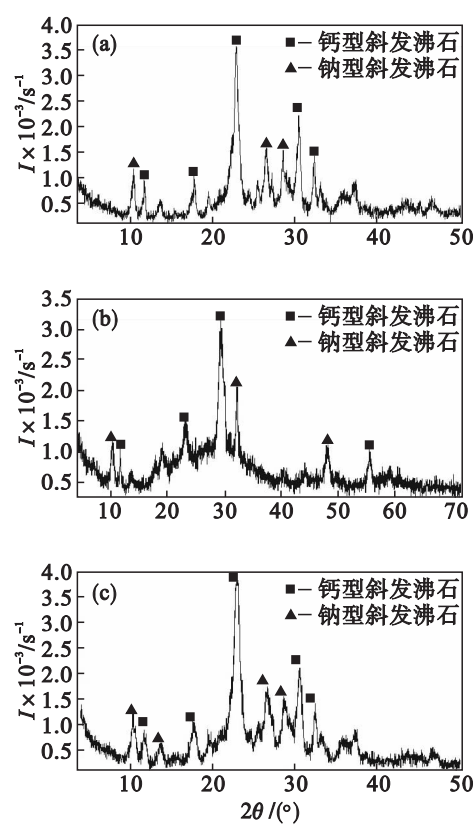


图 7 X 射线衍射对比图
Fig. 7 X-ray diffraction contrast diagram
(a)—天然沸石; (b)—单独微波沸石; (c)—乙酸钠微波沸石.

3 结 论

- 1) 通过对天然沸石添加助剂微波改造能明显提高沸石对氨氮吸附效果,不同助剂提高顺序为乙酸钠微波沸石 > NaCl 微波沸石 > SDS 微波沸石 > CTMAB 微波沸石 > 单独微波沸石 > 原沸石. 上述 5 种改造沸石对氨氮去除率分别提高了 32.5% ,31.3% ,30.9% ,24.9% ,16.3% .
- 2) 分析各微波沸石 SEM 及孔径分布发现,微波改造去除天然沸石内部分杂质,使得微波沸石的比表面积增加,孔径数量增多,孔径分布更加均匀一致,总孔体积提高,表明添加助剂的微波改造有助于提升沸石的吸附性能.
- 3) 研究乙酸钠微波沸石与天然沸石热力学动力学发现,Langmuir 方程能够更好地描述氨氮在 2 种沸石上的吸附行为.
- 4) SEM 结果表明,在微波改造过程中不同助剂的加入使沸石颗粒表面粗糙度有不同程度增

加,出现了更多的孔道;XRD 结果表明,同天然沸石相比,单独微波沸石 Ca,Mg 等峰消失,乙酸钠微波沸石主衍射峰强度有所减弱,出现了无定形化特征.

参考文献:

[1] Li L, Song H Y, Jing C. Removal of ammonia nitrogen in wastewater by microwave radiation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 16(1) : 1063 – 1068.

[2] 林海,杨苏,霍汉鑫,等. 氯化钠对改性沸石微波脱除氨氮效果的影响[J]. *化工学报*, 2013, 64(8) : 2989 – 2995.
(Lin Hai, Yang Su, Huo Han-xin, et al. Effect of sodium chloride on microwave-assisted removal of ammonia nitrogen by natural zeolite [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2013, 64(8) : 2989 – 2995.)

[3] Wang Y, Kmiyaa Y, Okuhara T. Removal of low-concentration ammonia in water by ion-exchange using Na-mordenite[J]. *Water Research*, 2007, 41(4) : 269 – 276.

[4] 董颖博,林海,霍汉鑫. 改造对沸石基复合环境材料表面结构的影响及应用[J]. *功能材料*, 2012, 43(19) : 2608 – 2612.
(Dong Ying-bo, Lin Hai, Huo Han-xin. Effects of modification on the surface structure and application of composite environmental materials based on zeolite [J]. *Journal of Functional Materials*, 2012, 43(19) : 2608 – 2612.)

[5] Zhou R F, Zhong S L, Lin X, et al. Synthesis of zeolite T by microwave and conventional heating[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 124(1/2/3) : 117 – 122.

[6] Cheng X W, He Q P, Guo J. Studies on the hydrothermal stability of natural and modified STI zeolite[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 149(1) : 10 – 15.

[7] 孙同喜,郑萌璐,蒋轶锋,等. NaCl 改性沸石对氨氮吸附性能的研究[J]. *环境污染与防治*, 2010, 32(10) : 46 – 50.
(Sun Tong-xi, Zheng Meng-lu, Jiang Yi-feng, et al. Effect of NaCl modification on ammonia-nitrogen adsorption property of zeolite [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2010, 32(10) : 46 – 50.)

[8] Lei L C, Li X J, Zhang X W. Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite[J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 5(8) : 359 – 366.

[9] Bai G Y, Li T Y, Yang Y H. Microwave-assisted friedelcrafts acylation of indole with acetic anhydride over tungstophosphoric acid modified H β zeolite [J]. *Catalysis Communications*, 2012, 29 : 114 – 117.

[10] Lin H, Jiang L Y, Zhao Z Y. Adsorption materials of nitrate and phosphate removal in secondary effluent advanced treatment [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2009, 31(5) : 551 – 556.