微孔分子筛的合成及其去除水中氨氮的实验研究

陶　红[1]　高廷耀[2]　俞　靓[1]　董川顺[1]
(1.上海理工大学城市建设与环境工程学院,上海 200093; 2.同济大学城市污染控制国家工程研究中心,上海 200092)

摘　要　以廉价的天然矿物岩石作为主要原料,采用水热晶化法合成了微孔分子筛。分子筛有效孔径约为 0.9 nm, BET 比表面积 583 m^2/g,阳离子交换容量(CEC)316 meq/100 g 。将其用于水体中氨氮的去除,实验结果表明,分子筛对氨氮的吸附速率较快,吸附时间为 20 min 时,吸附基本达饱和;分子筛对氨氮的最大吸附量可达 11.6 mg/g,其吸附规律很好地符合 Fruendlich 吸附等温式;在有干扰离子如 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Al^{3+} 和 Fe^{3+} 等存在的情况下,仍能优先选择吸附 NH_4^+,且吸附率几乎没有变化。动态吸附柱实验的效果好于静态实验,出水 12 h 内去除率均 > 85%;饱和了氨氮的分子筛,用氢氧化钠溶液洗脱再生,解吸率达 92%,再生后的分子筛与原分子筛相比吸附率几乎没有降低。

关键词　分子筛　氨氮　合成　吸附　废水处理

The experimental study on synthesis of microporous molecular sieves and its application to purifying wastewater with ammonium

Tao Hong[1]　Guo Tingyao[2]　Yu Liang[1]　Dong Chuanshun[1]
(1. College of Urban Construction and Environmental Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093;
2. National Engineering Research Center for Urban Pollution Control, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract　Microporous molecular sieves was synthesized by hydrothermal synthesizing technique from natural rock. Its effective aperture is 0.9 nm and ratio surface area of BET is 583 m^2/g. The capacity of its exchangeable cation is 316 meq/100g. Its application to adsorbing ammonium in water was experimentally investigated. The results showed that the ratio of adsorption reached a plateau value when the adsorption time was 20 min. The saturation adsorbing capacities of ammonium is 11.6 mg/g, and regularity of adsorption accorded with isothermal adsorption model of Fruendlich. When there were several cation , such as Ca^{2+}、Mg^{2+}、Al^{3+}、Fe^{3+}, molecular sieves could prefer adsorbing NH_4^+. The ratio of removing ammonium in drainage is higher than 85% during 12 hours by dynamical experiment. Spent molecular sieves could be regenerated by NaOH solution without noticeable loss of capacity. Experimental researches indicate that molecular sieves is suitable for the purification of ammonium-bearing wastewater.

Key words　molecular sieves; ammonium; synthesis; adsorption, wastewater treatment

水体中氨氮的过剩是引发富营养化的关键所在,各国对氨氮废水的治理日益重视。对这类废水的处理方法有多种,各有优缺点[1,2]。本项研究以廉价的天然矿物岩石为主要原料,采用水热晶化法合成了微孔分子筛[3]。将其用于去除水体中的氨氮,通过吸附等温线和吸附速率的测定,选择吸附实验、动态吸附及解吸实验,结果表明,微孔分子筛处理氨氮废水,不仅吸附效果好,而且再生能力也强,为实际处理氨氮废水提供了可行性依据。

1　实验部分

1.1　微孔分子筛的合成

采用廉价的天然矿物岩石作为原料,其化学成分如表 1 所示。加入一定配比的碳酸钠,在 750 ~ 830℃下焙烧 1 ~ 2 h,得熟料。在熟料中按一定配比加入水、氢氧化钠和晶种,并混合搅拌均匀,在室温下陈化24 h。然后将混合物水热晶化 6 ~ 10 h,经过滤、洗涤、烘干,得微孔分子筛粉料。

1.2　吸附等温线的测定

用氯化铵加自来水配制不同浓度的氨氮溶液,在这些氨氮溶液中加入微孔分子筛,其固液比 1:100(g/mL),平衡时间约 30 min,然后取上清液离心后采用纳氏试剂分光光度法测定氨氮浓度[4]。

基金项目: 上海市高等学校科学基金资助
收稿日期: 2003 - 02 - 07
作者简介: 陶红(1967 ~),女,博士,副教授,主要从事环保材料的研制及应用研究。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 1　原料的化学成分

Table 1　Chemical composition of raw material

成 分	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	H_2O^+
含量(%)	67.41	0.01	18.79	0.11	0.18	0.01	0.33	0.46	2.69	8.86	0.06	0.48

表 2　微孔分子筛的化学分析

Table 2　Chemical composition of microporous molecular sieves

成 分	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	H_2O^+	H_2O^-
含量(%)	38.48	0.03	22.76	0.23	0.07	0.00	0.63	1.03	10.90	3.33	0.05	12.80	8.85

1.3　吸附速率的测定

分别取 8 份初始浓度为 50 mg/L 的氨氮溶液 100 mL,各加入 1 g 分子筛,同时开始搅拌,每隔一定时间依次从杯中取上清液离心后分析氨氮浓度[4],绘制吸附速率曲线。

1.4　吸附选择性实验

在氨氮溶液中加入一些常见的阳离子组成混合溶液,并使混合液中的各离子的浓度均为 50 mg/L。在 1 L 的混合液中加入 10 g 分子筛,搅拌 20 min,取上清液离心后分析各离子浓度。氨氮浓度采用纳氏试剂分光光度法测定,其他阳离子采用原子吸收分光光度计测定[4]。

1.5　动态吸附实验

吸附柱直径为 50 mm,高 1000 mm,柱内分子筛高度为 750 mm。进口液体氨氮浓度为 50 mg/L,流量 6 L/h,pH 约为 7.0,温度约 25℃。

2　结果与讨论

2.1　微孔分子筛的初步表征

实验合成的微孔分子筛为浅黄色粉末。经 X 射线粉末分析确定为 13X 分子筛,并将分析数据指标化计算的晶胞参数 a_0 约为 2.5 nm。SEM 扫描电镜观测表明,分子筛具有规则的八面体结构(图 1)。其有效孔径约为 0.9 nm。BET 比表面积 583 m^2/g,CEC 316 meq/100 g。根据分子筛静态水吸附测定方法 (GB6286-6287-86) 测定合成分子筛的吸附量为 0.26 g/g 分子筛(干基)。化学全分析(表 2)表明,其硅铝的摩尔数之比(SiO_2/Al_2O_3)为 2.7 ~ 3.0。

2.2　微孔分子筛对氨氮的吸附等温线

吸附等温曲线(图 2)呈现出明显的非线性特征,表明分子筛与氨氮之间不是通过分配方式发生作用。从图中可见最大吸附量可达 11.6 mg/g。由于分子筛特殊的孔道结构及较大的比表面积,它是一种极性吸附剂,氨氮废水含有极性 NH_4^+ 离子,能与分子筛表面发生强烈的吸附作用。且分子直径适中,可进入分子筛的孔道中被吸附。

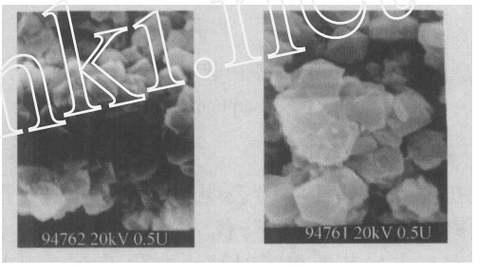

图 1　微孔分子筛的 SEM 图

Fig.1　SEM of the microporous molecular sieves

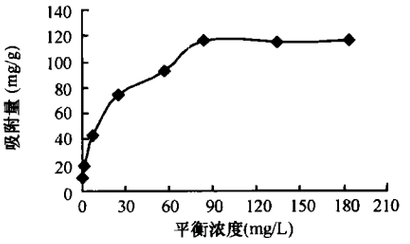

图 2　吸附等温线

Fig.2　Isothermal adsorption curve

在水和废水处理中通常用 Fruendlich 吸附等温式描述吸附容量与吸附平衡时溶液浓度的关系,即:

$$q_e = KC^{\frac{1}{n}}$$

式中:

q_e——吸附容量(mg/g);

K——与吸附比表面积、温度有关的系数;

n——与温度有关的常数,$n > 1$

C——吸附平衡时的溶液浓度(mg/L)。

根据实验数据,用图解方法求出 $K = 22.8$、$n = 2.9$,其相关系数 $r = 0.99$,说明微孔分子筛吸附氨氮的规律较好地满足 Fruendlich 吸附等温式。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2.3 吸附动力学

如图3所示，吸附开始后吸附速率上升很快，而在20 min后，吸附率的变化趋势减缓，吸附速率较慢。这是由于吸附初期，氨氮的吸附主要发生在分子筛表面及大孔径内表面上，而在吸附后期，表面及大孔径内表面上的吸附接近饱和，在其余较小孔径内的吸附过程传质阻力较大，吸附速率较慢。可见分子筛对氨氮的吸附较快，可用于水体中氨氮的迅速、高效的处理。

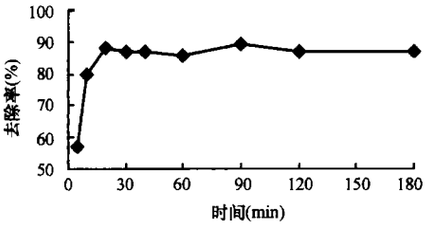

图3 吸附速率曲线

Fig.3 Adsorption rate curve

2.4 吸附选择性实验

初步的选择性实验表明(表3)，微孔分子筛在干扰离子存在的情况下，优先选择吸附 NH_4^+，并且吸附率与未加其他离子时相比变化不大。从表3还可得出分子筛对各种阳离子的选择顺序为：$NH_4^+ > Ba^{2+} > Ca^{2+} > Na^+ > Fe^{3+} > Al^{3+} > Mg^{2+}$。

表3 选择吸附实验结果

Table 3 The adsorption of molecular sieves to various cations

吸附离子	NH_4^+	Al^{3+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	Fe^{3+}	Ba^{2+}
吸附率(%)	83	65	79	60	77	66	81

2.5 动态吸附实验

从图4可见微孔分子筛在动态条件下具有很强的吸附氨氮的能力。原水的浓度为50 mg/L，一出水氨氮浓度就很低，去除率达到80%。在15 h以内出水的氨氮浓度均低于15 mg/L。此后，出水氨氮的浓度急剧上升，之后浓度缓慢上升，直至接近初始浓度，整个动态吸附实验的持续时间超过45 h。与静态实验相比，动态实验的去除效果要好得多。尤其是吸附开始前12 h，其氨氮的吸附率均好于所有静态实验中得到的最佳氨氮吸附率，这非常有利于微孔分子筛用于净化氨氮废水的实际应用中。

为了进一步考查分子筛的应用价值，我们在反应15 h后，用NaOH溶液对分子筛进行洗脱再生，解吸率达92%，再生后的分子筛与原分子筛相比吸附率几乎没有降低(图4)。

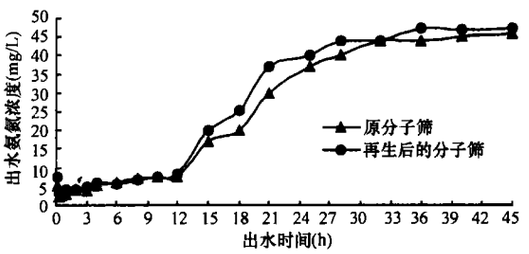

图4 穿透曲线

Fig.4 Breakthrough curves

3 结 论

(1)以廉价的天然矿物岩石作为主要原料，采用水热晶化法合成了微孔分子筛。分子筛有效孔径约为0.9 nm。BET比表面积583 m^2/g，CEC 316 meq/100 g。

(2)分子筛对氨氮的吸附速率较快，吸附时间为20 min时，吸附基本达饱和；分子筛对氨氮的最大吸附量可达116 mg/g，其吸附规律很好地符合Freundlich吸附等温式；

(3)在有干扰离子如 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Al^{3+} 和 Fe^{3+} 等存在的情况下，仍能优先选择吸附 NH_4^+，且吸附率几乎没有变化。

(4)动态吸附柱实验的效果好于静态实验，出水12 h内去除率基本上>85%，饱和了氨氮的分子筛，用氢氧化钠溶液洗脱再生，解吸率达92%，再生后的分子筛与原分子筛相比吸附率几乎没有降低。

参 考 文 献

[1] Beler-Baykal B., Oldenburg M. and Sekulov I. The use of ion exchange in a mmonia removal under constant and varial loads. Env. Tech., **1996**, 17: 717 ~ 726

[2] Beler-Baykal B. and Guven D.A. Performance of clinoptilolite alone and in combination with sand filters for the removal of ammonia peaks from domestic wastewater. Wat. Sci. Tech., **1997**, 35(7): 47 ~ 54

[3] Tao Hong, Ma Hongwen. Research on multipurpose utilization of indiscerptible abundant kalium alkaline rock. Proceedings of International Symposium on Pollution Control & Reutilization of Solid Wastes'2001. Changsha: Central South University Press, **2001**.123 ~ 125

[4] 国家环保局水和废水监测分析方法编委会.水和废水监测分析方法(第3版).北京：中国环境科学出版社，**1998**

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net