

添加剂升温烧蚀法在制备新型介孔水环境净化材料中的应用

李天昕 林海 宋存义 谷为民

(北京科技大学环境工程系, 北京 100083)

摘要 首次探索了一种破坏式造孔与有机复合相结合的新方法以制备介孔复合水环境净化材料,使最终产品成为一种具有广谱孔结构分布的复合环境材料。详细介绍了该方法的第二步工艺即添加剂升温烧蚀法,在优化后的最佳条件下,产品的孔径得到了进一步扩大,其中部分孔道直径可达至介孔级,同时材料的表面得到了进一步活化。经此步工艺后,所制备的中间产品染料吸附量是原材料的19.4倍,是酸洗刻蚀后产品的12.2倍;24 h吸湿率是原材料的3.8倍,是酸洗刻蚀后产品的1.9倍。

关键词 沸石 破坏式造孔 添加剂升温烧蚀 介孔复合材料 环境净化材料 有机物

Application of heating ablation technique with additive in the preparation of a new kind of mesoporous water purification material

Li Tianxin Lin Hai Song Cunyi Gu Weimin

(Department of Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

Abstract A new preparation method of mesoporous composite water purification material was investigated for the first time, a method with the destructive pore-making technique and the organic composite method. In this paper, the second step of the method, heating ablation technique with additive, is introduced in detail. Under the optimum condition determined by experiments, the apertures of the material are further enlarged, among which the apertures of some holes are at the mesoporous level, and the surface of the material has been further activated. After this process, the dye adsorptive capacity of the semifinished product achieved is 19.4 times of the raw material, 12.2 times of the semifinished product achieved after acid etching; and the moisture absorption ratio of it is 3.8 times of the raw material, 1.9 times of the semifinished product achieved after acid etching.

Key words zeolite; destructive pore-making technique; heating ablation technic with additive; mesoporous composite material; water purification material; organism

1 引言

本研究旨在首先通过物理化学方法将原材料——天然沸石的孔道加以清理,同时,进行一定程度的破坏式拓展,使材料在具有更高表面活性的同时,内部孔径扩大到介孔级,最后进行有机复合,使最终产品不仅具有较宽的孔径分布范围,而且具有双重的表面特性和杀菌作用,因此对无机小分子和有机大分子的吸附能力均很强,成为一种完全可与活性炭相媲美、甚至优于活性炭的环境材料。

天然沸石经第一步酸洗刻蚀工艺处理以后,材料内部孔道变得更为通畅且具有更高的表面活性,因而产品脱色率和吸湿率均较原材料有一定幅度的提高,但其作用有限,因为它很难去除沸石水等一些与矿物

结合牢固且难与酸反应的孔道杂质。由于本工艺更侧重于提高产品对大分子物质的吸附能力(在本试验中利用脱色率来衡量),因此为了更最大限度地拓宽孔道,并提高其表面活性,本工艺还需采取进一步的升温烧蚀处理,即将酸洗刻蚀和升温烧蚀相结合,先后对材料的内外表面进行可控破坏性刻蚀。另外,为了在不破坏原材料整体晶格骨架和离子交换性的同时,强化烧蚀作用效果,还需在烧蚀工艺中添加一定量的添加剂。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(59704006)

收稿日期:2003-11-28; 修订日期:2004-02-16

作者简介:李天昕(1975~),女,博士,主要从事环境工程治理及安全
技术工程等方面的研究。E-mail: terdi@sina.com.cn

2 试验方法及效果评价

2.1 材料及试剂

本研究采用的原材料为浙江产粒径为 -0.061 mm 的 FA 型天然沸石^[1],将其采用浓度为 7% 的硫酸溶液,在料浆浓度为 20%、温度为 75°C 的条件下,振荡浸洗 1.5 h 后,再将样品在 50°C 下烘干,作为添加剂升温烧蚀工艺的原料。

烧蚀添加剂:山西大同产无烟煤粉。

2.2 主要设备

试验采用 RX-4-13 型控温马弗炉对材料进行升温烧蚀造孔试验;采用 TDA-8002 型控温水浴加热搅拌器进行材料的静态吸附试验;采用 LXJ-64-01 型离心机进行吸附后水样的固液分离;采用 722 型可见光分光光度计进行脱色率的测定。

2.3 升温烧蚀试验方法

本试验采用单因素试验法。试验优化参数确定为:烧蚀温度;烧蚀时间;升温方式;添加剂的添加量。

分别精称一定质量的原材料,在最优酸洗刻蚀条件下处理后与一定质量的添加剂充分混合,再将混合后样品放入马弗炉中,以一定升温方式在一定温度下烧蚀一定时间,烧蚀后自然冷却,最后进行静态吸附实验并测定其脱色率,计算出染料吸附量或直接测定吸湿率。

2.4 试验效果评价^[1]

本研究采用吸湿率、脱色率及染料吸附量作为评价指标,以评价产品对无机小分子及有机大分子的不同吸附能力。其中染料吸附溶液浓度为 3.840 mg/L ,色度为 800 倍(稀释倍数法测定)。所采用染料为酸性红 12,为一种水溶性染料,其伸展状态下的分子直径在 $1\sim 2\text{ nm}$ 之间。

3 试验结果及讨论

3.1 烧蚀温度的影响及酸洗刻蚀工艺的必要性

由于烧蚀温度直接影响着烧蚀的效果,因此首先在不添加任何添加剂,烧蚀时间为 2 h,升温方式为定温的条件下优化烧蚀温度。同时,考察了酸洗刻蚀工艺对升温烧蚀工艺的影响。试验结果如图 1 所示。

从图 1 数据可见,原材料直接烧蚀的产品和经酸洗刻蚀后烧蚀的产品脱色率和染料吸附量随烧蚀温度变化规律相似,曲线的整体趋势是随温度的升

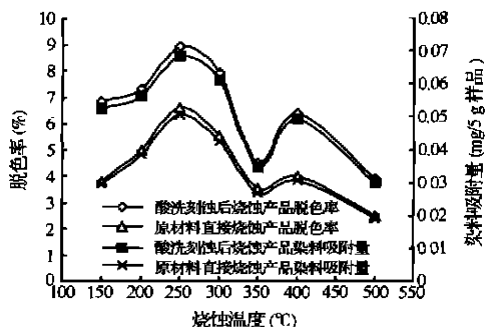


图1 烧蚀温度及酸洗刻蚀工艺对脱色率及染料吸附量的影响

Fig. 1 Effect of heating ablation temperature and acid etching on decoloring rate and dye adsorptive capacity

高先升高后降低,然后又略有回升再降低。第1个波峰反应了温度升高对结构水等相对容易去除的杂质物质的去除,故此脱色率和染料吸附量先增大。但后来随着温度的升高,部分孔结构骨架成分被氧化致使原有孔结构遭到一定程度的破坏,因此脱色率和染料吸附量有所降低。第2个波峰则反应了过高的烧蚀温度又使材料中另一些细孔变大,因此脱色率又略有回升,但烧蚀温度过高后,一方面会造成孔结构坍塌,使材料的物理吸附能力降低,导致脱色率再度降低;另一方面,随着温度的持续升高,沸石内外表面上的 Mg^{2+} 等离子的氧化程度增大,即 MgO 等氧化物的形成量随烧蚀温度的增加而增加,会影响到沸石表面的羟基化作用及表面络合吸附作用,而且如果烧蚀温度过高,还有可能使沸石内部的晶格遭到破坏,部分可溶胀性结构向无溶胀性结构发生转变,使晶格内部可交换容量降低,继而在影响了产品离子交换能力的同时影响到了以后的络合吸附性能,从而导致其化学吸附能力的降低,因此烧蚀温度不宜过高。

同时可以看出,经酸洗刻蚀后烧蚀的产品,其脱色率和染料吸附量明显整体高于原材料直接烧蚀的产品。2条曲线的最高点均出现在烧蚀温度为 250°C 时,此时经酸洗后烧蚀产品的最大脱色率为 8.9%,而原材料直接烧蚀产品的最大脱色率为 6.6%,前者明显优于后者,而且二者均大于酸洗刻蚀后产品的脱色率 5.9%^[1]。说明升温烧蚀工艺对产品脱色效果的影响比于酸洗刻蚀工艺显著,而且2种工艺的组合效果则更佳。据上述实验结果分析,本试验工艺将最佳烧蚀温度定为 250°C 。且原材料需先经酸洗刻蚀处理。

3.2 烧蚀时间的影响

烧蚀时间对产品脱色率及染料吸附量的影响如图 2 所示。

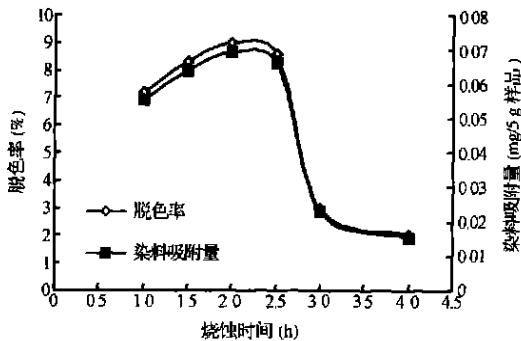


图 2 烧蚀时间对产品脱色率及染料吸附量的影响

Fig. 2 Effect of heating ablation time on decoloring rate and dye adsorptive capacity

从图 2 中可见,在 4 h 内,随烧蚀时间的延长,产品脱色率和染料吸附量先是逐渐增加后快速下降,波峰出现在 2~2.5 h 之间,烧蚀时间为 2 h 时其脱色率达到 9%。其变化规律的机理与烧蚀温度的影响类似,即烧蚀时间超过 2.5 h 后一方面降低了产品的表面活性,另一方面,过度的烧蚀会破坏部分孔结构,从而使其吸附染料分子的能力降低。考虑到既要节省能源又要便于操作,将最佳的烧蚀时间定为 2 h。

3.3 烧蚀升温方式的影响

升温方式分为逐渐升温 and 定温 2 种,这 2 种方式对产品脱色率和染料吸附量的影响如表 1 所示。

从表 1 中可以看出,在 2 种不同升温方式下产品的脱色率和染料吸附量有一定差别,定温方式略差于逐渐升温方式,这是由于在逐渐升温过程中孔结构逐渐扩大,烧蚀过程经历了一种广谱的温度范围,使各种不同性质的杂质散失更为充分,从而使产品的吸附性能略优。因此,将升温方式确定为逐渐升温。

表 1 烧蚀升温方式对产品脱色率及染料吸附量的影响

Table 1 Effect of heating ablation method on decoloring rate and dye adsorptive capacity

指 标	升温方式	
	定 温	逐渐升温
脱色率 (%)	9.1	12.1
染料吸附量 (mg 染料/5 g 样品)	0.070	0.093

3.4 添加剂的影响

常见的天然沸石升温烧蚀工艺一般不添加任何添加剂,但本研究既要求中间产品具有较完整的天然沸石骨架及良好的离子交换性,又要求其具有更加广谱的孔径范围,这就需要添加一定量的某种添加剂,在一定程度上可控地破坏一部分微孔使一部分孔径达到介孔级或接近介孔级(2~50 nm)^[2],而此添加剂既要具有一定的稳定性从而不与原材料的主要骨架成分发生反应,又要求其具有一定的氧化作用和可燃性,因此,本步试验选择取自山西大同的优质煤粉作为烧蚀添加剂。

3.4.1 添加剂粒度的影响

由于添加剂的粒度直接影响添加剂与烧蚀材料的混合程度及接触程度,因此适当的粒度是最佳添加剂混合烧蚀效果的前提,其对产品脱色率及染料吸附量的影响如图 3 所示。

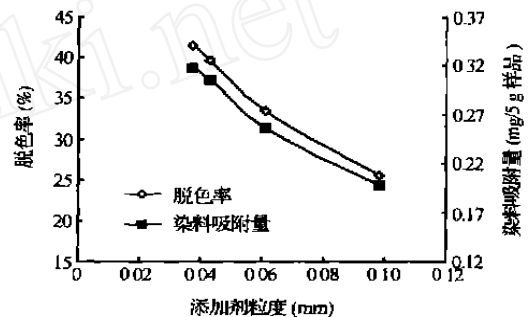


图 3 添加剂粒度对脱色率及染料吸附量的影响

Fig. 3 Effect of the granularity of additive on decoloring rate and dye adsorptive capacity

从图 3 中首先可看出,产品脱色率由上步的 12.1%陡然增加了 13.5 个百分点以上,这说明添加剂的加入明显增强了烧蚀的效果,增加了产品中大孔的比例。另外,随着添加剂粒度变小,脱色率和染料吸附量逐渐增加,说明添加剂粒度越细则混合、接触效果越好,因此烧蚀效果也越好,但曲线有逐渐趋于直线的趋势,也就是说粒度细到一定程度以后,对试验效果影响越来越小。图中粒度为 - 0.043 mm 时的脱色率和染料吸附量与粒度为 - 0.037 mm 时差别已很小,因此选择 - 0.043 mm 为最佳的添加剂粒度,在此条件下产品的脱色率可达到 39.7%,染料吸附量为 0.305 mg 染料/5 g 样品。

3.4.2 添加剂加入量的影响

添加剂加入量决定着烧蚀的强度,其对产品脱色率和染料吸附量的影响试验结果如图 4 所示。

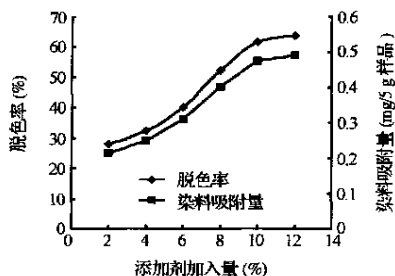


图4 添加剂加入量对产品脱色率及染料吸附量的影响

Fig. 4 Effect of quantity of additive on decoloring rate and dye adsorptive capacity

结果表明,随着添加剂加入量的增加,产品脱色率和染料吸附量又有了进一步明显增加,添加比例为10%时脱色率可达61.5%,这说明随着添加剂加入量的增加又进一步强化了烧蚀效果。但脱色率增加幅度趋于平衡,即当添加量为10%和12%时产品脱色率已相差不多,因此选择最佳的添加剂加入量为10%。

为了进一步探究添加剂的加入对产品吸附小分子物质能力的影响,试验分别测试含了10%添加剂升温烧蚀产品和不含添加剂升温烧蚀产品的吸湿率,结果如图5所示。

图5中显示,含添加剂烧蚀产品和不含添加剂烧蚀产品的24 h吸湿率分别为11.1%和8.5%,均明显高于酸洗后产品^[1]。这说明添加剂的添加使材料对小分子物质的吸附能力也有所增强。其机理是在烧蚀过程中通过添加可燃性物质并与原材料充分混合,使沸石骨架的晶穴结构发生一定程度的变化,将沸石孔道中的一些“碎屑”氧化去除,一部分晶穴容积变大的同时,大量原本被堵塞或未暴露出来的小晶穴暴露出来,故不仅增加材料吸附大分子能力,同时也增加了材料吸附小分子的能力。

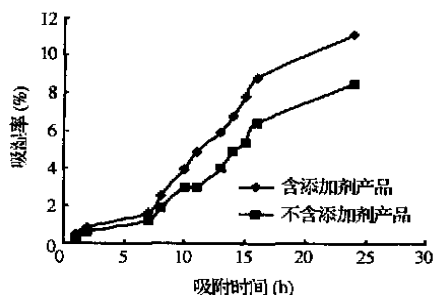


图5 添加剂对升温烧蚀产品吸湿率的影响

Fig. 5 Effect of additive on moisture absorption rate of semfinished product achieved after heating ablation

综上所述,添加剂升温烧蚀工艺不仅增大了产品中孔的比例,而且也增加了小孔的数量。但值得一提的是,由于沸石晶格结构不是完全刚体化的,晶孔周围的氧原子及其邻近的阳离子都有热振动,该热振动可引起沸石孔径变化 $0.1 \sim 0.2 \text{ \AA}$,因此在很高的压力下,沸石还可以发生一种特殊的包藏现象,就是在高温、高压下,能把比沸石孔径大的气体或物质压入晶穴内,以高密度关闭在晶穴中,当降到常温、常压后不发生脱附现象。因此,在添加剂升温烧蚀过程中是否有炭的单体或团簇被包于晶穴中还有待于进一步证实。

4 结论

(1) 本研究的第二步制备工艺——添加剂升温烧蚀法最优工艺条件为:烧蚀添加剂采用粒度为 -0.043 mm 的山西大同优质煤粉,添加剂添加时为10%,烧蚀温度为 250°C ,烧蚀时间为2 h,升温方式为逐渐升温。

(2) 在上述工艺条件下制备的烧蚀后产品脱色率可达61.53%,染料吸附量为 $0.473 \text{ mg 染料}/5 \text{ g 样品}$,24 h的吸湿率为11.1%。各项指标较直接酸洗后产品均有所提高,染料吸附量提高了11.2倍;24 h吸湿率0.9倍^[1],较原材料样品则有了较大幅度的提高,染料吸附量提高了18.4倍;24 h吸湿率2.8倍^[1]。

(3) 经过升温烧蚀工艺处理后,中间产品的孔道结构得到了更进一步的拓展,吸附染料分子的能力得到大幅提高。一方面说明该工艺方法提高了材料的表面活性,另一方面,由于被吸附染料分子的直径较大为 $1 \sim 2 \text{ nm}$,因此材料对该染料分子吸附能力的大幅提高,间接反映了部分材料内部孔径已达至介孔级范围($2 \sim 50 \text{ nm}$),为后步有机组分的进入、复合和孔径范围的进一步调整奠定了基础。

参考文献

- [1] 李天昕,林海,宋存义,等.一种破坏式造孔制备介孔复合吸附材料的新方法(1)——原材料的优选.中国非金属矿工业导刊,2003,(5):13~16
- [2] Feng X., Fryxell G. E., Wang L. Q., et al. Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports. Science, 1997, 276:923~926