

磁性沸石的制备及吸附溶液中氨氮

崔龙哲, 刘瑾, 汪卓, 马海清, 吴桂萍*

(中南民族大学 资源与环境学院, 武汉 430074)

摘要 以人造沸石为原料采用化学共沉淀方法制得磁性沸石, 并对其吸附溶液中氨氮的性能进行了评价, XRD和FTIR分析表明: Fe以 Fe_3O_4 的形式存在于磁性沸石中; 磁性沸石吸附溶液中的氨氮是一个自发的放热反应, 吸附速率较快, 10 min即达到吸附平衡; 溶液pH 3~11时对吸附未产生明显影响, 但pH低于3或高于11不利于吸附; 25℃、pH为6条件下, 磁性沸石对氨氮的最大吸附量为42.41 mg/g.

关键词 磁性沸石; 吸附; 氨氮

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1672-4321(2017)03-0010-04

Preparation of Magnetic Zeolite and Its Adsorption of Ammonia Nitrogen in Solution

Cui Longzhe, Liu Jin, Wang Zhuo, Ma Haiqing, Wu Guiping

(College of Resources and Environmental Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

Abstract Magnetic zeolite was prepared by chemical coprecipitation process based on artificial zeolite and the adsorption of ammonia nitrogen in solution was evaluated. XRD and FTIR characterization showed that Fe existed in the form of Fe_3O_4 in the magnetic zeolite. Ammonia nitrogen adsorption in magnetic zeolites solution is a spontaneous exothermic reaction. The adsorption rate was fast and reached adsorption equilibrium in 10 min. The adsorption was not affected significantly by pH value in the range of 3-11, but pH value less than 3 or more than 11 was not good for adsorption. Under the condition of 25℃ and pH value of 6, the maximum adsorption capacity of magnetic zeolite for ammonia nitrogen was 42.42 mg/g.

Keywords magnetic zeolite; adsorption; ammonia nitrogen

氨氮是水中氮污染物的主要存在形式, 来源广、排放量大, 是水体富营养化的主要污染物, 控制排入水体氨氮的量对有效遏制水体富营养化具有重要意义。目前, 常用的去除废水中氨氮的方法有生物法、化学法、吸附及离子交换法等^[1]。当废水中C/N比值不能满足微生物生长需求时, 吸附及离子交换法以其操作简便、成本低等优点成为一种具有竞争力的去除废水中氨氮的办法。

沸石具有较大的比表面积, 沸石中的阳离子在溶液中易于和外界阳离子进行离子交换, 具有优良的离子交换性能, 特别是对 NH_4^+ 具有很好的选择吸附性能^[2]。在氨氮吸附去除中受到越来越多的重视, 但粉末状的沸石吸附后如何与水有效分离是一个亟需解决的难题。磁分离技术是20世纪70年代初兴起于美

国的一种技术, 是通过磁体提供的磁场吸力来实现物质分离, 能迅速地将混合物中的杂质分离出来。采用磁分离技术分离矿石等一些固体物质中磁性杂质以及钢厂、铝厂废水中的磁性金属杂质颗粒, 效果比较明显, 已经广泛应用于生产实践, 但在含有机和无机污染物废水的分离净化中应用还很少见, 这是由于有机和无机颗粒本身没有磁性, 需要通过磁性吸附材料对其进行吸附后再用磁分离法进行分离^[3, 4]。

近年来, 磁性吸附剂因其在外加磁场中能快速从溶液中分离而成为研究热点。 Fe_3O_4 磁性粒子的制备具有操作简单、成本低廉、易于进行磁性分离等优点; 沸石、海泡石等天然无机材料具有高度发达的孔隙结构和较大的比表面积, 对废水中的污染物有很强的吸附性且价格低廉, 但其本身无法进行磁性分离, 将二

收稿日期 2016-09-21 * 通讯作者 吴桂萍 研究方向: 环境污染治理 E-mail: Wuguiping75@hotmail.com

作者简介 崔龙哲(1968-), 男, 教授, 博士, 研究方向: 高级氧化技术及环保生物吸附剂, E-mail: 1716343774@qq.com

基金项目 湖北省自然科学基金资助项目(2015CFB550)

者进行结合,制备出既具有良好的吸附性能又易于磁性分离的磁性吸附材料,有利于材料的重复利用和污染物的集中处理^[5].本研究以人造沸石为原材料,通过化学共沉淀法制备了磁性沸石,并对其吸附水中氨氮的性能进行了评价.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

人造沸石(CP)、氯化铵(AR)、酒石酸钾钠(AR)、碘化钾(AR)、碘化汞(AR)、氢氧化钠(AR)、盐酸(AR)、氯化钠(AR)、七水硫酸亚铁(AR)、六水氯化铝(AR).

TU-4810型紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器),FE20-Five Easy型pH计(瑞士梅特勒-托利多),TS-400B型恒温振荡器(上海天呈实验仪器),DZF-6020型真空干燥箱(上海一恒科学仪器),D8型X-射线粉末衍射仪(德国布鲁克),Nexus 470型傅里叶红外光谱仪(Nicolet).

1.2 磁性沸石的制备

按照 $r(\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+})=2:1$ 的比例^[6],将一定量 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中,于 80°C 、氮气氛围下搅拌,缓慢滴加 1 mol/L 的 NaOH 溶液,再加入人造沸石,继续搅拌 30 min .反应完成后将混合物倒入烧杯中,用磁倾析法去掉液体部分,将固体物质用去离子水洗涤 $4\sim 5$ 遍,再用无水乙醇洗涤 1 遍,置于 60°C 真空干燥箱中干燥,将干燥后的固体物质充分研磨,即得到粒状磁性沸石,并用相同的方法合成得到 Fe_3O_4 .

1.3 静态吸附

氨氮溶液用 NH_4Cl 配制,取 25 mL 的氨氮溶液置于锥形瓶中,加入 0.05 g 的磁性沸石,放入恒温振荡器中,在设定的温度和 150 r/min 的条件下振荡,到设定的时间后用磁倾析法进行分离,取上清液用紫外可见分光光度法测定溶液中氨氮浓度,并计算吸附量.

2 结果与讨论

2.1 磁性沸石的性能表征

Fe_3O_4 、人造沸石和磁性沸石的XRD图谱见图1.图1中合成的 Fe_3O_4 在 $2\theta=35.32^\circ$ 、 42.73° 、 56.95° 、 62.15° 处出现特征衍射峰.与人造沸石相比,磁性沸石的XRD图谱中出现了明显的 Fe_3O_4 特征衍射峰,但沸石特征峰的位置未发生明显改变,说明所合成的磁性沸石中含有 Fe_3O_4 ,但沸石的骨架并未被完全

破坏^[7,8].

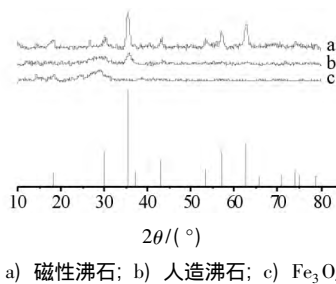


图1 Fe_3O_4 、磁性沸石和人造沸石的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of magnetic zeolite, artificial zeolite and Fe_3O_4

人造沸石、 Fe_3O_4 和磁性沸石的FTIR图谱结果见图2.由图2可见,人造沸石的FTIR光谱中存在与天然沸石类似的谱带^[9],分别由 H—O—H 键产生的红外谱带(振动频率 $3800\sim 1500\text{ cm}^{-1}$),沸石骨架中铝氧和硅氧四面体的 Si—O(Al) 和 Si—O(Si) 键的伸缩振动或铝氧和硅氧桥键产生的红外谱带(振动频率 $1300\sim 400\text{ cm}^{-1}$),沸石结构单元中的虚拟晶格振动产生的红外谱带(振动频率 $830\sim 510\text{ cm}^{-1}$); T—O 键(T是骨架四面体之间的非骨架元素)的弯曲振动产生的红外谱带(振动频率 $510\sim 400\text{ cm}^{-1}$).

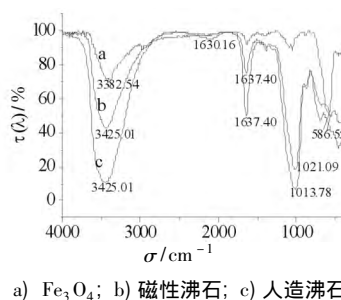


图2 Fe_3O_4 、磁性沸石和人造沸石的红外光谱

Fig.2 FT-IR spectra of Fe_3O_4 , magnetic zeolite and artificial zeolite

人造沸石的FTIR光谱在频率 $3300\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ 存在一个较宽的谱带,而在 1637.4 cm^{-1} 处有一个尖锐的峰,这是由 H—O—H 键弯曲振动引起的.同时,沸石样品在 $1230\sim 980\text{ cm}^{-1}$ 也存在一个较宽的谱带,其中 1031.78 cm^{-1} 处由于 Si(Al)—O 键的反对伸缩振动产生了1个尖锐的吸收峰,而这个吸收峰的位置与沸石结构中硅和铝含量密切相关.在波数约为 480 cm^{-1} 由于 T—O 键弯曲振动使人造沸石的红外光谱中出现明显的振动峰^[10].

Fe_3O_4 在 3500 cm^{-1} 处强烈的吸收峰是由于表面的羟基振动产生的振动峰, 2850 cm^{-1} 附近的振动峰是由于羧基振动造成的.在 605 cm^{-1} 处附近由于 Fe—O 键伸缩振动,产生了1个强烈的吸收峰.

磁性沸石在 3425.01 cm^{-1} 处的吸收峰是由 O—H—O 键的振动引起,而磁性沸石中由 Si—O (Si 或 Al) 反对称伸缩振动引起的吸收峰位置,由人造沸石的 1013.78 cm^{-1} 移至 1021.09 cm^{-1} ,该振动带对骨架中硅和铝的含量非常敏感.且波数在 586.55 cm^{-1} 处出现明显的 Fe—O 伸缩振动峰,因为 Fe 进入沸石骨架中类似于铝离子形成 Fe—O—Si 键,说明 Fe_3O_4 与沸石结合较为紧密.

2.2 磁性沸石吸附水溶液中氨氮

2.2.1 溶液 pH 值对吸附的影响

溶液 pH 值会影响吸附剂表面的带电性及溶液中氨氮的存在形态,进而影响吸附过程,溶液 pH 对磁性沸石吸附水中氨氮的影响见图 3,其中 $C_0 = 30\text{ mg/L}$, $\rho(\text{Ms}) = 2\text{ g/L}$.

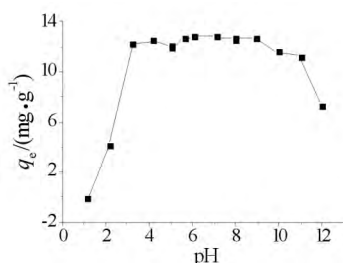


图3 pH对磁性沸石吸附氨氮的影响

Fig.3 Effect of pH on adsorption of ammonia nitrogen by magnetic zeolite

由图3可见,pH=1时磁性沸石对水溶液中的氨氮几乎不产生吸附;当pH从1增至3,吸附量急剧增大至 12 mg/g ;溶液pH在3~11时对吸附量的影响较小,最佳pH=6,此时平衡吸附量达到最大为 12.79 mg/g ,高于 Haibo Liu 等^[11]的 10.3 mg/g ;继续增大pH值,吸附量迅速降低.由于沸石对水中氨氮的吸附主要以阳离子交换的方式发生,而氨氮在水中主

表1 磁性沸石对氨氮吸附动力学拟合参数

Tab.1 Parameters of kinetics fitting curve of adsorption of ammonia nitrogen by magnetic zeolite

材料	吸附动力学拟合参数					
	拟一级动力学方程			拟二级动力学方程		
	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_1 / (\text{min}^{-1})$	R^2	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_1 / (\text{min}^{-1})$	R^2
磁性沸石	12.45	0.51	0.9994	12.57	0.19	0.9997

2.2.3 等温吸附研究

25°C 下磁性沸石对溶液中氨氮的吸附量随平衡浓度的变化曲线见图5(其中 $\theta = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6.0$),由图5可见,吸附量随着平衡浓度的升高而增大.

用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程对图5中的数据点进行拟合,结果见表2.由表2可知, 25°C 、 $\text{pH} = 6$ 时,磁性沸石对溶液中氨氮的最大吸附量为 42.41 mg/g . Freundlich 方程与实验数据拟合度更好,说明磁性沸石吸附氨氮的过程以多层吸附为主^[14],且

要以离子态 NH_4^+ 和非离子态 NH_3 两种形态存在.酸性条件下氨氮主要以离子态 NH_4^+ 存在,利于吸附;pH较低时水中 H^+ 浓度较大, H^+ 与 NH_4^+ 竞争磁性沸石表面的吸附点位,造成磁性沸石对氨氮的吸附量较小;随着pH升高,水中氨氮的存在形态逐渐转变为非离子态 NH_3 ,吸附量降低.

2.2.2 吸附动力学研究

在 $\text{pH} = 6$ 条件下,磁性沸石对氨氮的吸附量随吸附时间的变化见图4(其中 $C_0 = 30\text{ mg/L}$, $\text{pH} = 6.0$).由图4可见,磁性沸石对水溶液中氨氮的吸附速率较快,10 min即达到吸附平衡,这比张佳等^[12](300 min)和安莹等^[13](90 min)达到吸附平衡所需时间更短.

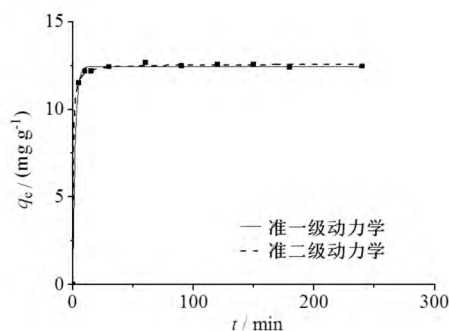


图4 一级、二级动力学拟合曲线

Fig.4 Pseudo-first and pseudo-second order kinetics curve fitting

为进一步探究反应时间对吸附的影响,采用 Lagergren 速率方程对图4中的动力学实验数据进行非线性拟合,结果列于表1.由表1可见,两种模型的相关系数 R^2 均大于 0.999,说明伪一级动力学模型和伪二级动力学模型均能较好地拟合磁性沸石对氨氮的吸附过程.

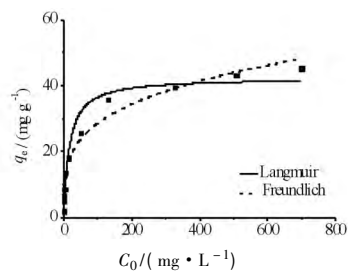


图5 不同等温吸附方程的拟合曲线

Fig.5 Fitting curve of different isothermal adsorption equations

1/n 小于 1 吸附反应容易进行^[15].

表 2 Langmuir 和 Freundlich 方程的参数
Tab.2 Parameters of Langmuir and Freundlich models

材料	方程拟合参数					
	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	R^2	K_F	n	R^2
磁性沸石	0.0618	42.41	0.95	8.31	3.73	0.97

2.2.4 吸附热力学研究

温度对磁性沸石吸附氨氮的影响可以从吸附过程的热力学参数,如分配系数(K_d)、焓变(ΔH^0)、熵变(ΔS^0)以及吉布斯自由能(ΔG^0)的变化中反应出来^[16].不同温度下的吸附实验数据及热力学参数见表 3.由表 3 数据可知:随着温度升高,磁性沸石对水中氨氮的平衡吸附量(q_e)有所降低,说明升温是不利于吸附的; ΔH^0 为负值,表明吸附过程是放热的; ΔG^0 值随着温度的升高而增大,其负值证实了磁性沸石吸附氨氮的过程是能够自发进行的,此外 ΔG^0 的值小于 20 kJ/mol 支持吸附过程是物理吸附这一观点.

表 3 吸附温度对去除氨氮去除的影响

Tab.3 Effect of adsorption temperature on removal of ammonium

热力学分析参数	θ		
	15 °C	25 °C	35 °C
$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	39.59	34.88	33.04
$C_e/(mg \cdot L^{-1})$	324.86	316.30	318.82
$K_d/(mL \cdot g^{-1})$	121.87	110.26	103.64
$\Delta G^0/(kJ \cdot mol^{-1})$	-11.51	11.66	11.89
$\Delta H^0/(kJ \cdot mol^{-1})$		-6.08	
$\Delta S^0/(kJ \cdot mol^{-1})$		0.02	

3 结论

(1) 以人造沸石等为原料,采用共沉淀法制备得到的磁性沸石中含有 Fe_3O_4 ,且引入 Fe_3O_4 后并不影响沸石的吸附性能.

(2) 溶液 pH 在 3 ~ 11 时,对磁性沸石的吸附能力影响较小;pH 值低于 3 或高于 11 时,磁性沸石的吸附能力迅速下降.

(3) 磁性沸石对水溶液中氨氮的吸附速率较快,10 min 即达到吸附平衡.25°C、pH = 6 条件下,磁性沸石对溶液中氨氮的吸附效果最好,饱和吸附量为 42.42 mg/g.磁性沸石对水溶液中氨氮的吸附是自发的和放热的.

参 考 文 献

[1] 刘莉峰,宿辉,李凤娟,等.氨氮废水处理技术研究进展[J].工业水处理,2014,34(11):13-17.

[2] Wang S, Peng Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment [J]. Chem Eng J, 2010, 156 (1): 11-24.

[3] 陈显利,焦雨虹,张浩,等.超导磁分离在造纸厂污水净化中的应用[J].科技导报,2009,27(3): 61-66.

[4] 段晚晴,姜向东,王豫,等.超导磁分离技术综述[J].矿产综合利用,2014(1):1-5.

[5] Zhang S, Zeng M, Li J, et al. Porous magnetic carbon sheets from biomass as super adsorbent for fast removal of organic pollutants from aqueous solution [J]. J Mater Chem A, 2014, 2 (12): 4391-4397.

[6] Pirbazari A E, Saberikhah E, Kozani S S H. Fe_3O_4 -wheat straw: preparation, characterization and its application for methylene blue adsorption [J]. Water Resources and Industry, 2014, 7/8(2): 23-37.

[7] 袁明亮,闫冠杰,谭美易,等.磁性沸石的制备与表征及其对 Pb^{2+} 的吸附性能[J].过程工程学报,2009,9(4): 707-711.

[8] 王泽红,陶士杰,于福家,等.天然沸石的改性及其吸附 Pb^{2+} , Cu^{2+} 的研究[J].东北大学学报,2012,33(11): 1637-1640.

[9] 袁明亮,闫冠杰.磁性天然沸石的制备及其对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附性能[J].过程工程学报,2008,8(6): 1213-1217.

[10] 闫冠杰.可循环天然沸石的制备及其吸附性能研究[D].长沙:中南大学,2009: 48-49.

[11] Liu H, Peng S, Shu L, et al. Effect of Fe_3O_4 addition on removal of ammonium by zeolite NaA [J]. J Colloid Interf Sci, 2013, 390(1): 204-210.

[12] 张佳,张倩,赵可玉,等.天然沸石对氨氮的动态去除过程研究[J].环境工程,2014,32(11): 64-68.

[13] 安莹,王志伟,张一帆,等.天然沸石吸附氨氮的影响因素[J].环境工程学报,2013,7(10): 3927-3932.

[14] Igwe J C, Abia A A. Maize cob and husk as adsorbent for removal Cd, Pb and Zn ions from wastewater [J]. Phys Sci, 2003, 2: 83-94.

[15] Huang H, Xiao X, Yan B, et al. Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent [J]. J Hazard Mater, 2010, 175(1/3): 247-252.

[16] Liu H, Peng S, Shu L, et al. Effect of Fe_3O_4 addition on removal of ammonium by zeolite NaA [J]. J Colloid Interface Sci, 2013, 390(1): 204-210.