

磁性 4A 分子筛的制备及其对氨氮的吸附动力学研究

杨 哲, 庆承松, 陈 冬, 彭书传, 舒 林, 郑思灿, 陈天虎

(合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘 要: 以高岭土为原料, 采用水热法在晶化前加入合成磁铁矿制得 Fe_3O_4 含量为 4.48% 的磁性 4A 分子筛。通过 X 射线粉末衍射分析 (XRD)、磁化率分析 (MS) 及磁回收效果实验对制备的磁性 4A 分子筛进行物性分析, 并将该吸附材料应用于氨氮吸附实验, 将吸附实验数据根据相应吸附等温方程进行拟合, 随后使用动力学分析手段考查了其吸附过程反应机理。表征结果表明, Fe_3O_4 的载入对分子筛的晶体结构影响不大, 磁性 4A 分子筛磁化率稳定, 可用来重复使用。该分子筛可以通过磁性分离进行回收, 且磁性分离快速高效。吸附实验结果表明磁性 4A 分子筛容易吸附水中的氨氮, Fe_3O_4 的载入对于分子筛本身的吸附容量影响较小。在 Langmuir、Freundlich 两种等温吸附模型拟合结果中, Freundlich 曲线拟合效果更好。Lagergren 准二级吸附动力学拟合结果表明, NH_4^+ 在磁性 4A 分子筛上的吸附过程遵循准二级动力学反应机理。

关键词: 4A 分子筛; 氨氮; 吸附等温线; 动力学

中图分类号: P619.23⁺2; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2013)06-0935-06

Adsorption kinetic behavior of magnetic zeolite 4A for ammonia nitrogen

YANG Zhe, QING Cheng-song, CHEN Dong, PENG Shu-chuan, SHU Lin, ZHENG Si-can
and CHEN Tian-hu

(School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: In this paper, magnetic zeolite was synthesized by kaolinite by using the hydrothermal method. Before crystallization the synthesized Fe_3O_4 magnetic fluid was added so as to synthesize the magnetic zeolite 4A in which Fe_3O_4 content came to 4.48%. Then the zeolite was applied in the adsorption experiments for the ammonia nitrogen in the solution. A combination of XRD and magnetic susceptibility analysis was performed in this synthesized magnetic zeolite 4A. Besides, the experimental data were utilized to fit the adsorption isotherm equation and then to perform the kinetic analysis. The results showed that the loading of Fe_3O_4 had little effect on the crystal structure, and magnetic susceptibility of magnetic zeolite 4A was stable enough to be reused. Two isotherm adsorption models were used and the Freundlich isotherm was in better agreement with the adsorption results. Furthermore, the fitting results of Lagergren quasi second-order rate equation showed that the adsorption rate was controlled by the chemical adsorption, and the adsorption of ammonia nitrogen conformed to the quasi second-order dynamics mechanism.

Key words: zeolite 4A; ammonia nitrogen; adsorption isotherm; adsorption kinetics

收稿日期: 2013-08-21; 修订日期: 2013-10-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41072036, 41072035); 国家级大学生创新性实验计划项目(111035945)

作者简介: 杨 哲(1991-), 男, 汉, 硕士研究生, 环境工程, E-mail: yzddex@163.com; 通讯作者: 庆承松(1961-), 男, 汉, 从事环境矿物学研究, E-mail: csqing@hfut.edu.cn.

无机氮化合物是造成水体富营养化的主要污染物之一,水体中过量的含氮化合物会使藻类等浮游生物大量繁殖,水中的溶解氧锐减,鱼类大量死亡,水质变坏,以至“赤潮”出现。水体中氮氮的过剩是引发富营养化的关键所在,各国对氮氮废水的治理日益重视(周健等,2010)。这类废水的处理方法有多种,各有优缺点(Beler-Baykal *et al.*,1996; Beler-Baykal and Guven,1997)。目前,实际应用于氮氮废水处理的主要方法有生物硝化法(Obaidureman and Beg,1990)、吹脱法(Takai and Hirata,1997)和化学沉淀法(赵庆良等,1999)等,但都有一定的局限性。生物法工艺较复杂,费用较高,受温度和有毒物质的影响较大。吹脱法适合处理高浓度氮氮废水,氮去除率受温度的影响(王琦等,2010)。化学沉淀法处理费用高,日常维护困难,限制了其广泛应用(周健等,2010)。现阶段对于氮氮废水处理的主要办法是利用离子交换吸附,一般将沸石分子筛作为离子交换吸附剂,因其易得、吸附效果好、可脱吸附再生等优点受到人们的重视。曹吉林等(2008)通过表征分析说明合成磁性 4A 沸石晶形完整,表面负载的 Fe_3O_4 分布均匀,磁化率随所负载 Fe_3O_4 量的增加而增大,粒度比纯 4A 沸石大。磁性 4A 沸石对钙、镁、铅和氯乙酸的吸附性能与纯 4A 沸石相当,利用磁性 4A 沸石可以方便利用磁场分离的特性,其粉末状产品不用成型就可以直接在溶剂或溶液中使用。

张林栋等(2008)对 $\text{NH}_4^+ - \text{K}^+$ 离子交换热力学研究表明分子筛 $\text{NH}_4^+ - \text{K}^+$ 离子交换过程可自发进行,且为放热反应,说明分子筛可以用来进行氮氮的吸附。为了解决微细粉末状沸石产品应用中与所处理溶液难以分离的问题,曹吉林等(2009)以磁性 Fe_3O_4 为结晶核心,采用传统水热法合成磁性 4A 分子筛,结果显示,与纯 4A 沸石相比,磁性 4A 沸石对钙、镁、铅金属离子及有机物氯乙酸交换吸附性能虽有小幅下降,但是仍有较高的吸附值,而且不用成型就可以直接在溶液中使用。

本文研究高岭土合成磁性 4A 分子筛对氮氮吸附的动力学原理,通过与等温吸附模型进行拟合,研究其吸附原理,并通过准二级动力学分析,研究吸附过程中的动力学反应机理,为磁性 4A 分子筛的实际

应用提供更多的理论和实验依据。

1 实验部分

1.1 化学试剂及分析仪器

磁性 4A 分子筛制备方法为:将产自安徽宿州的高岭土于 750°C 下煅烧 2 h 后得到的偏高岭土与去离子水配置成水溶液, 60°C 电动搅拌陈化 2 h,加入 Fe_3O_4 磁流体超声波震荡分散 10 min 后 90°C 晶化(50 mL 晶化反应釜,上海隆拓仪器设备有限公司)7 h 制备而成。产物经蒸馏水洗涤至 pH 值为 7,干燥备用。所用试剂均为分析纯试剂。

1.2 实验方法

XRD 采用日本理学 D/max-rB 型 X 射线粉末衍射仪对样品进行晶相分析,实验条件:铜(Cu)靶, $\text{CuK}\alpha$ 射线,管电压为 40 kV,管电流为 100 mA,扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$,扫描范围 $2\theta = 3^\circ \sim 70^\circ$ 。

磁化率测定采用英国 Bartington 公司 MS-2 型磁化率仪,在合肥工业大学资源与环境工程学院完成。

等温吸附实验:分别称取 0.25 g 磁性 4A 分子筛于 7 个锥形瓶中,依次加入 100 mL 不同浓度的氮氮废水,200 r/min 常温震荡(SHZ-A 水浴恒温震荡箱,上海昨非实验室设备有限公司)2 h 后取出静止 24 h 取上清液离心后测定氮氮浓度。

吸附动力学实验:分别取 0.25 g 磁性 4A 分子筛于 7 个锥形瓶中,依次加入氮氮浓度为 50 mg/L 溶液 100 mL,200 r/min 常温震荡摇匀后静止,经不同的时间取其上清液离心分光光度法测定氮氮浓度。

2 结果讨论

2.1 XRD 表征

图 1 为合成磁性 4A 分子筛的 XRD 谱图。将图 1 与标准 4A 分子筛的 XRD 图谱对比,XRD 谱图主要特征峰与纯 4A 分相同(张林栋等,2008),说明产物具有 4A 分子筛的晶体结构, Fe_3O_4 的载入没有影响到 4A 分子筛的骨架结构,无杂峰和不定形峰说明结晶程度较高。

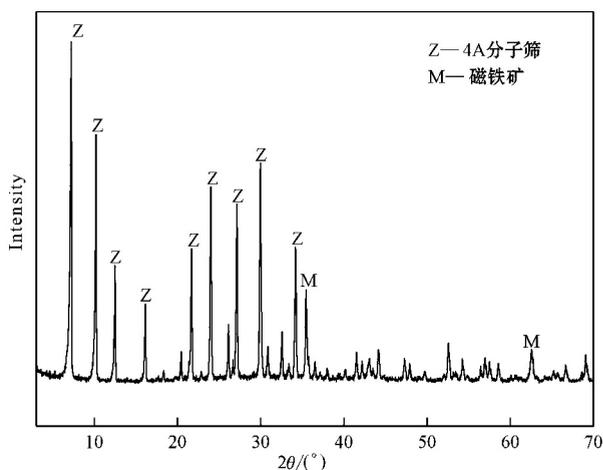


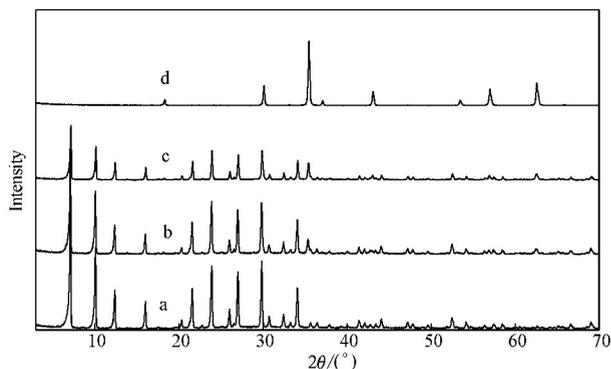
图 1 磁性 4A 分子筛的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of magnetic zeolite 4A

图 2 为 Fe_3O_4 含量不同的磁性 4A 分子筛的 XRD 对比分析谱图。其中 a、b 和 c 的原料配比为 $3.2 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 2.3 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 160 \text{ H}_2\text{O} \cdot x \text{ Fe}_3\text{O}_4$ (a 中 $x = 0$, b 中 $x = 1.001 \times 10^{-3}$, c 中 $x = 2.335 \times 10^{-3}$), d 为 Fe_3O_4 图谱。由图 2 可知, Fe_3O_4 的载入量增加磁性 4A 分子筛的粒度逐渐变大, 同时 4A 分子筛对应的 XRD 谱峰强度有所减弱, 而 Fe_3O_4 的谱峰并没有明显的变化。分析磁性分子筛的衍射峰强度不断减弱的原因可能与分子筛表面 Fe_3O_4 的载入量逐渐增大而减弱了基体的衍射峰强度, 以及 Fe_3O_4 的加入对产物的合成造成一定的影响有关(舒林, 2012)。

2.2 磁化率分析

磁化率是表征磁介质属性的物理量, 表 1 所示

图 2 不同 Fe_3O_4 含量的磁性 4A 分子筛对比分析的 XRD 谱图Fig. 2 XRD patterns of comparative analyses of different Fe_3O_4 content

为不同 Fe_3O_4 含量及不同处理方式下的磁性 4A 分子筛的磁化率。由表 1 可知, 随着 Fe_3O_4 含量的增加磁化率不断增加, 同时不管是经过吸附或是经过长时间的放置, 磁性 4A 分子筛的磁化率变化都可以忽略不计。根据文献资料可知, 磁铁矿的磁化率为 $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ (王建等, 1996), 与 Fe_3O_4 质量分数为 9.87% 的磁性 4A 分子筛磁化率相当, 这说明磁性 4A 分子筛稳定性良好, 可以重复使用而不影响其磁化率。

表 1 不同 Fe_3O_4 含量分子筛在不同处理方式下的磁化率对比

Table 1 Susceptibility stability of magnetic zeolite 4A

编号	$\omega(\text{Fe}_3\text{O}_4)/\%$	磁化率 $X_g/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	40 d 后的磁化率 $X_g/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	水中震荡 24 h 后的磁化率 $X_g/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
1	0	0	0	0
2	4.48	0.225	0.228	0.219
3	5.89	0.306	0.305	0.301
4	7.25	0.372	0.379	0.367
5	8.58	0.456	0.453	0.453
6	9.87	0.515	0.510	0.512

图 3 为磁性 4A 分子筛磁性回收的效果图。其中磁性 4A 分子筛 Fe_3O_4 含量为 7.25%, 分离时间为 10 min。从图中可以看出, 磁铁靠近比色管 10 min 后即可实现磁性 4A 分子筛的回收, 且残液澄清。说明磁性 4A 分子筛可以通过磁性分离进行回收, 且磁性分离快速高效。



图 3 磁性 4A 分子筛磁性分离效果图

Fig. 3 Magnet separation result of magnetic zeolite 4A

2.3 吸附时间对氨氮去除效果的影响

图 4 为吸附容量随时间变化的关系曲线。实验结果证明 45 min 时吸附量即可达到 10.31 mg/g, 之后吸附量基本无变化, 说明 45 min 时便达到吸附平衡。这表明磁性 4A 分子筛可以在较短时间内对水中的氨氮进行吸附。

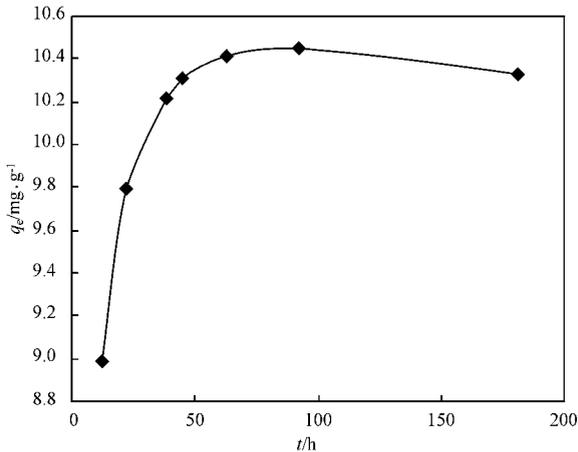


图 4 磁性 4A 分子筛单位吸附容量 q_e 随 t 变化

Fig. 4 Magnetic zeolite 4A's changes of unit adsorption capacity with time

2.4 Langmuir 吸附等温线

对吸附等温线进行拟合, 可从理论上研究及预测恒温条件下的吸附过程。在描述等温吸附的众多理论模型中, Langmuir 和 Freundlich 是最常用的两种 (Saltali *et al.*, 2007; 李华伟等, 2007)。Langmuir 等温方程: $q_e = Q_e \times kC_e / (1 + kC_e)$, Langmuir 线性形式: $C_e/q_e = 1/Q_e k + C_e/Q_e$, 式中: q_e —单位质量合成产物对 NH_4^+ 的吸附容量 (mg/g); C_e —吸附后溶液中 NH_4^+ 的平衡浓度 (mg/L); Q_e —单位质量合成产物对 NH_4^+ 的单层饱和吸附量 (mg/g); k —Langmuir 吸附平衡常数。

实验测得不同平衡浓度 C_e 下的吸附容量 q_e , 以 C_e 作为横坐标, C_e/q_e 作为纵坐标做图, 通过线性方程即可求出单分子层的吸附容量 Q_e 。图 5 为磁性 4A 分子筛的 Langmuir 拟合后的吸附等温线。

由拟合结果可知, R^2 为 0.9549, Q_e 为 60.98 mg/g, k 为 0.0134。由前人的成果可知, 4A 分子筛的 Langmuir 吸附等温线拟合结果要好于磁性 4A 分子筛 (张林栋等, 2008), 可能是 Fe_3O_4 的加入所致, 但两者单分子层的吸附容量非常接近 (4A 分子筛单分子层吸附容量为 60.24 mg/g, 磁性 4A 分子筛单分子层的吸附容量为 60.98 mg/g), 说明 Fe_3O_4 的载

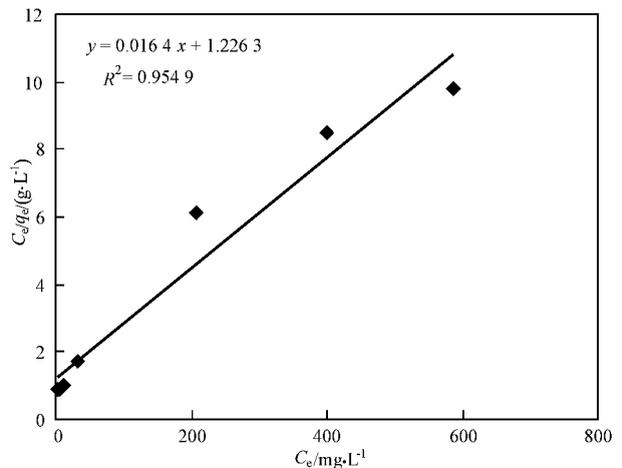


图 5 磁性 4A 分子筛的 Langmuir 吸附等温线

Fig. 5 Langmuir for adsorption of ammonia nitrogen by magnetic zeolite 4A

入对于分子筛本身的吸附容量影响较小, 磁性分子筛仍然保持良好的吸附效果。

2.5 Freundlich 等温吸附方程

Freundlich 等温方程: $q_e = K_f \times C_e^{1/n}$, Freundlich 线性形式: $\ln q_e = \ln K_f + 1/n \cdot \ln C_e$, 式中: q_e 为单位质量合成产物对 NH_4^+ 的吸附容量 (mg/g); C_e 为吸附后溶液中 NH_4^+ 的平衡浓度 (mg/L); K_f 为与吸附剂吸附容量有关的经验系数; n 为与吸附分子和吸附剂表面作用强度有关的经验系数。

其中当 $1/n$ 大于 2 时, 吸附很难进行; 当 $1/n$ 在 0.1 到 0.5 之间时, 吸附容易进行。由 Freundlich 线性形式可知, 以 $\ln C_e$ 为横坐标, 以 $\ln q_e$ 为纵坐标做图, 通过线性方程即可求得经验系数 K_f 及 n 。图 2 为磁性 4A 分子筛的 Freundlich 吸附等温线拟合情况。

由拟合曲线和拟合参数可知, R^2 为 0.9928, K_f 为 3.120, n 为 2.189。数据结果显示磁性 4A 分子筛的 $1/n$ 为 0.4567, 根据相关文献可知 (张自杰, 2001), 当 $1/n$ 在 0.1~0.5 之间时, 吸附剂易于对该物质的吸附, 因此磁性 4A 分子筛可以用来去除水中的氨氮, 而且 Fe_3O_4 的载入对分子筛吸附氨氮的性能影响不大。这也与 Liu Haibo 等 (2013) 的研究结果相符。

2.6 吸附动力学

Lagergren 吸附动力学方程假设条件为吸附可逆, 并由 Ho 和 McKay (1999) 首先提出其准二级吸附动力学方程。其方程的微分数学表达式为: $dq_t/dt =$

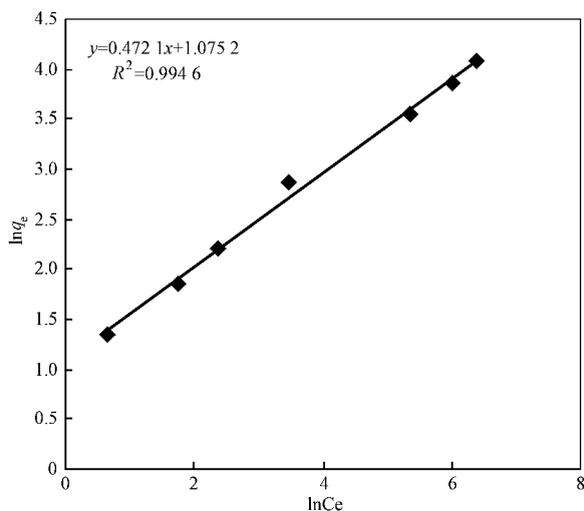


图6 磁性 4A 分子筛的 Freundlich 吸附等温线

Fig. 6 Freundlich line for adsorption of ammonia nitrogen by magnetic zeolite 4A

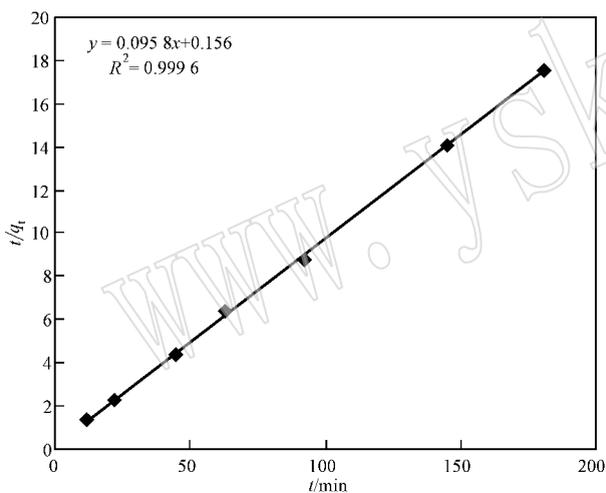


图7 磁性 4A 分子筛的 Lagergren 准二级动力学方程

Fig. 7 Lagergren quasi-second order kinetics equation of magnetic zeolite 4A

$k(q_e - q_t)^2$, 对其积分得: $t/q_t = 1/kq_e^2 + t/q_e$, 式中: q_t 为时间 t (min) 时的吸附量 (mg/g); q_e 为平衡时的吸附容量 (mg/g); k 为准二级速率常数 (g/mg·min); t 为反应时间 (min)。积分式中 t/q_t 与 t 呈线性关系, 以时间 t 为横坐标, 以 t/q_e 为纵坐标, 利用直线方程即可求出吸附速率常数 k 和平衡吸附容量 q_e 。

由拟合曲线和吸附动力学参数可知, 磁性 4A 分子筛准二级动力学方程中 R^2 为 0.9995, Q_e 为 10.44, k 为 0.0587, 说明准二级动力学方程拟合度

很高, 符合 Lagergren 准二级吸附动力学方程, NH_4^+ 在磁性 4A 分子筛上的吸附过程遵循准二级动力学反应机理, 由化学吸附控制其吸附速率 (Ho and Mckay, 1999)。另外, 与 4A 分子筛的吸附容量 Q_e (10.5042) 相近进一步说明 Fe_3O_4 的加入对于分子筛的氨氮吸附性能影响较小。而 4A 分子筛的准二级吸附速率常数 k 为 0.1150, 大于磁性 4A 分子筛的 0.0587, 说明由于 Fe_3O_4 的载入降低了分子筛的吸附速率。

3 结论

以高岭土为原料, 采用水热法制得磁性 4A 分子筛。XRD 和磁化率表征结果证明稳定性良好, 可以重复使用而不影响其磁化率。磁性效果实验证明该分子筛可以通过磁性分离进行回收, 且磁性分离快速高效。吸附实验结果表明磁性 4A 分子筛容易吸附水中的氨氮, Fe_3O_4 的载入对于分子筛本身的吸附容量影响较小。磁性 4A 分子筛吸附数据与 Freundlich 吸附等温模型符合较好。磁性 4A 分子筛对于氨氮的吸附符合准二级动力学原理, 说明 NH_4^+ 在磁性 4A 分子筛上的吸附过程遵循准二级动力学反应机理, 由化学吸附控制其吸附速率。

References

- Belar-Baykal B and Guven D A. 1997. Performance of clinoptilolite alone and in combination with sand filters for the removal of ammonia peaks from domestic wastewater [J]. *Water Science and Technology*, 35(7): 47~54.
- Belar-Baykal B, Oldenburg M and Sekuloy I. 1996. The use of ion exchange in ammonia removal under constant and varial load [J]. *Environmental Technology*, 17: 717~726.
- Cao Jilin, Fu Rui, Liu Xiuwu, et al. 2009. Synthesis and Characterization of Magnetic 4A Zeolite [J]. *Journal of Tianjin University*, 42(2): 183~188 (in Chinese).
- Cao Jilin, Yan Dongliang, Liu Xiuwu, et al. 2008. Preparation of magnetic 4A zeolite and its adsorption for chloroacetic acid in water [J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 24(5): 400~407 (in Chinese).
- Ho Y S and Mckay G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. *Process Biochemistry*, 34(5): 451~465.
- Li Huawei, Zheng Shourong, Xu Zhaoyi, et al. 2007. Study on the removal of aqueous heavy metal cations by 13X zeolite [J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 23(5): 408~414 (in Chinese).

- Liu Haibo, Peng Shuchuan, Shu Lin, *et al.* 2013. Effect of Fe_3O_4 addition on removal of ammonium by zeolite NaA [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 390(1): 204~210.
- Obaidureman A and Beg S A. 1990. Ammonia removal by air stripping from origin to present state of technology [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A-Environmental Science*, 25(4): 343~365.
- Saltali K, Sari A and Aydin M. 2007. Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural Turkish (Yildizeli) zeolite for environmental quality [J]. *Journal of Hazard Materials*, 175(2): 258~263.
- Shu Lin. 2012. Synthesis of Magnetic 4A Based on Kaolin and its Application in Removal of Ammonia-nitrogen [D]. Hefei University of Technology, 50~54 (in Chinese).
- Takai T and Hirata A. 1997. Effects of temperature and volatile fatty acids on nitrification-denitrification activity in small-scale aerobic recirculation biofilm process [J]. *Water Science and Technology*, 35(6): 1081~1085.
- Wang Jian, Liu Zechun and Jiang Wenying. 1996. A relationship between susceptibility an grain-size an minerals, and their paleo-environmental implications [J]. *Journal of Geographical Science*, 51(2): 155~163.
- Wang Qi, Tian yuan, Ma Kunlun, *et al.* 2010. Ability of composite molecular sieve to removal $\text{NH}_3\text{-N}$ from water [J]. *Journal of Beijing Technology and Business University (Natural Science Edition)*, 28(5): 45~47 (in Chinese).
- Zhang Lindong, Zhao Liang, She Rong, *et al.* 2008. Research on thermodynamics of $\text{Na}^+\text{-K}^+$ ion exchange on the synthetic molecular sieve [J]. *Journal of Salt and Chemical Industry*, 5(5): 4~7 (in Chinese).
- Zhang Zijie. 2001. *Water Supply and Sewerage Works (Fourth Edition)* [M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 538~541 (in Chinese).
- Zhao Qingliang and Li Xiangzhong. 1999. Ammonia-nitrogen removal from landfill leachate by Chemical precipitation [J]. *Environmental Science*, 20(5): 90~92 (in Chinese).
- Zhou Jian, Hu Xiaojing, Li Kairong, *et al.* 2010. Removal of high-concentration ammonia-nitrogen in wastewater with 4A molecular sieve [J]. *Environmental Chemistry*, 29(5): 943~947 (in Chinese).

附中文参考文献

- 曹吉林, 付睿, 刘秀伍, 等. 2009. 磁性 4A 沸石分子筛的合成与表征 [J]. *天津大学学报*, 42(2): 183~188.
- 曹吉林, 闫栋梁, 刘秀伍, 等. 2008. 磁性 4A 沸石制备及其对水中氯乙酸吸附 [J]. *离子交换与吸附*, 24(5): 400~407.
- 李华伟, 郑寿荣, 许昭怡, 等. 2007. 13X 分子筛去除水中重金属离子的研究 [J]. *离子交换与吸附*, 23(5): 408~414.
- 舒林. 2012. 利用高岭土制备磁性 4A 分子筛及其在氨氮废水处理中的应用 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 50~54.
- 王建, 刘泽纯, 姜文英, 等. 1996. 磁化率与粒度、矿物的关系及其古环境意义 [J]. *地理学报*, 51(2): 155~163.
- 王琦, 田媛, 马昆仑, 等. 2010. 分子筛对水中氨氮的吸附性能研究 [J]. *北京工商大学学报*, 28(5): 45~47.
- 张林栋, 赵亮, 余容. 2008. 合成分子筛 $\text{NH}_4^+\text{-K}^+$ 离子交换热力学研究 [J]. *盐业与化工*, 35(5): 4~7.
- 张自杰. 2001. *排水工程下册 (第四版)* [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 538~541.
- 赵庆良, 李湘中. 1999. 化学沉淀法去除垃圾渗滤液中的氨氮 [J]. *环境科学*, 20(5): 90~92.
- 周健, 胡晓静, 李凯荣, 等. 2010. 4A 分子筛处理高浓度氨氮废水 [J]. *环境化学*, 29(5): 943~947.