

论述与研究

改性4A沸石分子筛去除低温水中氨氮机理研究

郜玉楠¹, 周历涛¹, 王信之¹, 孙美乔¹, 刘新泽¹, 傅金祥¹, 徐静怡²

(1. 沈阳建筑大学 市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168; 2. 重庆中法供水有限公司, 重庆 400000)

摘要: 针对北方严寒地区常规净水工艺在低温条件下难以解决水中氨氮超标问题, 采用实验室自制改性4A沸石分子筛去除水中的氨氮, 利用扫描电镜(SEM)对改性4A沸石分子筛进行表征, 通过吸附动力学、吸附等温线、吸附热力学的研究探讨其吸附氨氮的机理。在温度为10℃时, 改性4A沸石分子筛对氨氮的吸附数据与 Lagergren 准二级动力学模型拟合较好($R^2 > 0.998$); 对氨氮的吸附符合 Langmuir 吸附等温式方程; 吸附热力学参数焓变 $\Delta H = 2.2566 \text{ kJ/mol}$, 熵值 $\Delta S = 8.948 \times 10^{-3} \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$, 表明改性4A沸石分子筛吸附氨氮是自发反应的吸热过程。该研究成果可为北方严寒地区水厂去除低温水中氨氮提供技术支持。

关键词: 改性4A沸石分子筛; 氨氮; 低温

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2018)07-0001-05

Study on Mechanism of Ammonia Nitrogen Removal from Water at Low Temperature by Modified 4A Zeolite Molecular Sieve

GAO Yu-nan¹, ZHOU Li-tao¹, WANG Xin-zhi¹, SUN Mei-qiao¹, LIU Xin-ze¹,
FU Jin-xiang¹, XU Jing-yi²

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China; 2. Chongqing SINO French Water Supply Co. Ltd., Chongqing 400000, China)

Abstract: In order to solve the difficulty of conventional water treatment process in dealing with ammonia nitrogen under low temperature in the northern cold areas, the laboratory self-made modified 4A zeolite molecular sieve was used to remove ammonia nitrogen in raw water. The modified 4A zeolite molecular sieve was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and the adsorption mechanism of ammonia nitrogen on modified 4A zeolite molecular sieve was investigated by adsorption kinetics, adsorption isotherm and adsorption thermodynamics. The results showed that adsorption data of modified 4A zeolite molecular sieve on ammonia nitrogen were fitted well with the Lagergren quasi-secondary dynamics model ($R^2 > 0.998$) at the temperature of 10℃ and the adsorption of ammonia nitrogen accorded with the equation of Langmuir adsorption isotherm. The parameter of adsorption thermodynamic that enthalpy change was 2.2566 kJ/mol and the entropy value was $8.948 \times 10^{-3} \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ showed that the adsorption was the endothermic process of spontaneous reaction. Therefore, the research results can provide

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51508342); 辽宁省自然科学基金资助项目(201602607); 沈阳建筑大学科研创新培育计划项目(CXPY2017008)

technical support for the removal of ammonia nitrogen in waterworks in North China.

Key words: modified 4A zeolite molecular sieve; ammonia nitrogen; low temperature

我国东北地区由于受气候因素的影响,地下水温度常年低于 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$,低温水质给饮用水处理工艺的正常运行带来一定难度^[1],加之部分地区地下水源受氨氮污染较严重,而传统“混凝/沉淀/过滤/消毒”工艺难以去除低温水中的氨氮,使当地居民的供水存在一定安全隐患。

目前,针对水中氨氮的处理方法,现有水厂一般采用加氯氧化法,但其在低温条件下的氧化效率较低,为满足氨氮去除效果需要增加投氯量,然而提高投氯量会产生更多的氯胺、氯代有机物等副产物,不仅造成水体二次污染,同时增加了饮用者的患病和致癌风险^[2]。

4A沸石分子筛是一种具有立方晶格的硅铝酸盐化合物,比表面积大,可以把直径小于4A的分子吸附到孔腔内部^[3],其内部具有均匀的微孔结构,可与环境中的离子进行离子交换而不改变晶体结构,4A沸石分子筛因其特殊的离子交换能力在给水处理领域具有较好的应用前景^[4,5]。笔者采用自制改性4A沸石分子筛,在低温条件下对含氨氮原水进行处理,并研究其吸附机理,以期为该工艺在严寒地区水厂的实际应用提供技术参考。

1 试验材料与方法

1.1 原水水质

针对东北某地区地下水氨氮污染问题,采用氯化铵配制浓度为 $4\sim 5\text{ mg/L}$ 的模拟含氨氮原水。试验在低温实验室进行,通过控制终端将实验室的温度控制在 $9\sim 10\text{ }^{\circ}\text{C}$,且保持恒定。

1.2 试验仪器与试剂

仪器:THZ-A气浴恒温振荡器,85-2数显控温磁力搅拌器,LVO-6210型真空干燥箱,752型紫外可见分光光度计。

试剂:氯化铵、海藻酸钠、壳聚糖、酒石酸钾钠、氢氧化钠、碘化钾、乙酸锌、碘化汞等,均为分析纯。

1.3 改性4A沸石分子筛的制备

将壳聚糖与醋酸溶液按照 $1:(50\sim 100)$ 质量比混合,配制成壳聚糖醋酸溶胶;然后将壳聚糖醋酸溶胶加入乙酸锌溶液中,搅拌均匀,在室温条件下进行络合反应,得到改性壳聚糖锌溶液;称取 50 g 4A沸石分子筛用去离子水冲洗干净,放入溶解完全的

2% 海藻酸钠水溶液中交联 5 h ,将交联后的沸石分子筛取出放入到改性壳聚糖锌溶液中,然后置于磁力搅拌器上搅拌,完成4A沸石分子筛与改性壳聚糖溶液的耦合,将耦合后的配合物取出,置于真空干燥箱($60\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$)中干燥 12 h ,即制得改性4A沸石分子筛。

1.4 试验方法

1.4.1 吸附动力学试验

分别将改性4A沸石分子筛及天然沸石各 1.0 g 置于 100 mL 氨氮浓度为 $4\sim 5\text{ mg/L}$ 的磨口锥形瓶中,将锥形瓶置于气浴恒温振荡器,在 200 r/min 、 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下振荡,分别在 15 、 30 、 60 、 120 、 180 、 240 、 300 、 360 、 420 、 480 、 540 、 600 、 660 和 720 min 取样,过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜后,采用纳氏试剂光度法测定氨氮浓度。

1.4.2 吸附等温线试验

分别将改性4A沸石分子筛及天然沸石各 1.0 g 置于 100 mL 氨氮浓度为 2 、 4 、 6 、 8 、 10 、 12 mg/L 的磨口锥形瓶中,将锥形瓶置于气浴恒温振荡器,在 200 r/min 、 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下振荡 12 h ,吸附平衡后过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜,测定滤液氨氮浓度(C_e),计算改性4A沸石分子筛及天然沸石的平衡吸附量(q_e)。

1.4.3 吸附热力学试验

分别将改性4A沸石分子筛及天然沸石各 1.0 g 置于 100 mL 氨氮浓度为 $4\sim 5\text{ mg/L}$ 的溶液中,将锥形瓶置于气浴恒温振荡器,分别在 200 r/min 及 5 、 10 、 15 、 25 、 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下振荡 12 h ,吸附平衡后过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜,测定滤液氨氮浓度。

2 结果与分析

2.1 对氨氮的去除效果

天然沸石在实际中的应用较为普遍,但其在低温条件下对氨氮的去除效果有限,而改性4A沸石分子筛为实验室自制的一种能在低温条件下对氨氮有更好去除效果的新型吸附颗粒,因此对比分析改性4A沸石分子筛及天然沸石在低温($10\text{ }^{\circ}\text{C}$)及室温($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)条件下对氨氮的去除效果。

在两种不同温度条件下,分别将改性4A沸石分子筛及天然沸石各 1.0 g 置于 100 mL 浓度为 4.75 mg/L 的氨氮溶液中,吸附平衡后测得对氨氮

的去除效果如图1所示。改性4A沸石分子筛对氨氮的去除率最高可达91%,在低温及室温条件下出水氨氮均能达标,分别为0.448和0.425 mg/L,且对氨氮的去除效果受温度的影响不大;而天然沸石的去除率最高仅为67.7%,出水水质不能达标,且对氨氮的去除效果受温度的影响较大。

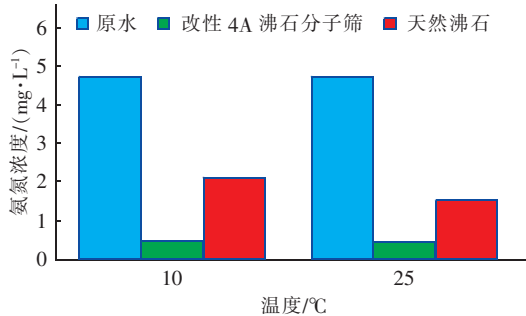


图1 改性4A沸石分子筛及天然沸石对氨氮的去除效果

Fig. 1 Ammonia nitrogen removal efficiency of modified 4A zeolite molecular sieve and natural zeolite

天然沸石及改性4A沸石分子筛的晶体形貌与表面结构如图2所示。

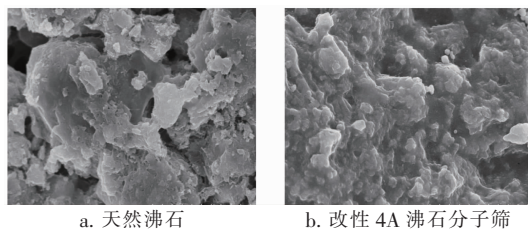


图2 天然沸石和改性4A沸石分子筛的SEM照片
(×10 000)

Fig. 2 SEM photograph of natural zeolite and modified 4A zeolite molecular sieve

天然沸石的表面呈鳞片状,棱角分明,有一定数量孔洞,表面部分区域光滑;而改性4A沸石分子筛表面鳞片状结构消失,表面粗糙不平整,呈现较多凸起特征。这是因为在改性的过程中,改性壳聚糖锌负载于4A沸石分子筛表面,与4A沸石分子筛形成了一种新型的吸附颗粒。由于4A沸石分子筛骨架中的氧原子为相邻两个四面体所共有,这种结构可容纳阳离子,从而进行阳离子交换反应,因此4A沸石分子筛对 NH_4^+ 具有较高的选择交换性。通过将改性壳聚糖与4A沸石分子筛进行交联,利用壳聚糖表面氨基、羟基等活性基团与金属离子发生的螯合反应,使金属离子d轨道空位,通过配位键的作用提高对水中氨氮等小分子的吸附能力^[6,7],从而

强化了对氨氮的去除。

2.2 吸附动力学分析

为了精确地反映氨氮浓度在低温条件下随时间的变化趋势并揭示其吸附过程,采用 Lagergren 准一级和准二级反应动力学模型进行试验数据的拟合,结果如图3所示。

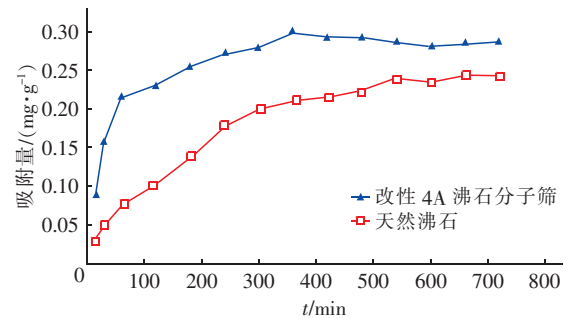


图3 改性4A沸石分子筛及天然沸石吸附动力学曲线

Fig. 3 Adsorption kinetics of modified 4A zeolite molecular sieve and natural zeolite

在反应开始前1 h内,改性4A沸石分子筛的吸附速率快,呈线性吸附,吸附量达到0.214 mg/g,天然沸石的吸附速率缓慢,吸附量仅为0.075 mg/g;随着反应的进行,两者吸附速率逐渐变慢,吸附量缓慢上升;当反应进行到12 h时达到吸附平衡,改性4A沸石分子筛的平衡吸附量(0.286 mg/g)大于天然沸石的平衡吸附量(0.242 mg/g)。

由天然沸石及改性4A沸石分子筛在低温条件下(10℃)吸附动力学数据,对 $1/q_t$ 与 $1/t$ 的关系及 t/q_t 和 t 的关系进行线性拟合,通过直线的斜率和截距可分别求得准一级和准二级方程的平衡吸附量(q_{e1} 和 q_{e2})以及吸附速率常数(k_1 和 k_2)。结果如表1所示。

表1 动力学参数

Tab. 1 Kinetic parameters

项 目	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
	$q_{e1}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_{e2}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2
改性沸石	0.317	38.16	0.979	0.299	0.124	0.999
天然沸石	0.257	122.63	0.990	0.248	0.022	0.998

由表1中的线性相关系数(R^2)可知,改性4A沸石分子筛及天然沸石吸附氨氮的过程更符合准二级动力学模型。通过准一级动力学方程计算得到的平衡吸附量分别为0.317和0.257 mg/g,与试验结果相差较大,而准二级动力学方程拟合的数据与试

验值非常接近。

2.3 吸附等温线

水处理中常见的等温吸附模型有两种,即 Langmuir 等温吸附模型和 Freundlich 等温吸附模型^[8,9]。根据改性 4A 沸石分子筛及天然沸石在低温条件下对氨氮的振荡吸附试验数据,分别采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型进行拟合,进而分别求出所需参数 q_m 、 K_L 、 K_F 和 $1/n$ 的数值,结果见表 2。

表 2 等温吸附参数

Tab. 2 Isotherm parameters

项 目	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	$q_m/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$K_L/$ ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	R^2	K_F	$1/n$	R^2
改性沸石	0.817	0.086	0.999	0.183	0.499	0.989
天然沸石	0.763	0.076	0.997	0.121	0.779	0.989

由表 2 可知,Langmuir 吸附等温线模型的复相关系数高于 Freundlich 吸附等温线模型的复相关系数,说明 Langmuir 等温吸附模型能更加准确地描述改性 4A 沸石分子筛及天然沸石吸附氨氮的特性。Freundlich 等温吸附方程中的 $1/n$ 是异质系数^[10],一般情况下, $1/n > 2$ 时说明吸附较难; $1/n = 1$ 时,表示线性吸附; $0.1 < 1/n < 0.5$ 时,表示容易吸附^[11]。本研究中改性 4A 沸石分子筛的异质系数小于天然沸石的异质系数,说明改性 4A 沸石分子筛吸附氨氮的过程更容易进行。根据 Langmuir 等温吸附方程,计算得到的改性 4A 沸石分子筛在低温条件下对原水中氨氮的单分子层最大吸附量大于天然沸石的最大吸附量。

2.4 吸附热力学

为计算改性 4A 沸石分子筛及天然沸石吸附氨氮的热力学参数,考察了不同温度下(5、10、15、25、35℃)的吸附平衡状态。其中,自由能变化(ΔG)、焓变(ΔH)、熵变(ΔS)的计算方法见文献[12]和[13]。

结果表明,在以上 5 种温度下,改性 4A 沸石分子筛吸附氨氮的 ΔG 分别为 -0.228 5、-0.274 9、-0.322 8、-0.415 8、-0.494 5 kJ/mol,天然沸石的值为 -0.082 8、-0.093 6、-0.104 2、-0.130 6、-0.154 2 kJ/mol;改性 4A 沸石分子筛及天然沸石吸附氨氮的焓变均为正值(2.256 6、0.587 2 kJ/mol),说明两者对氨氮的吸附都是吸热反应,同时说明了两者的吸附能力随着温度的升高而增强。

温度的升高有利于吸附反应进行,在不同温度条件下 ΔG 均为负值,并且随着温度的升高, ΔG 越来越小,表明该吸附过程为自发过程,同时自发程度随着温度的升高而增加。 ΔS 均为正值,分别为 8.948×10^{-3} 、 2.406×10^{-3} kJ/(mol·K),表明沸石对氨氮的吸附为熵增反应,并且说明活性位点、吸附质的自由度及混乱程度都随着温度的升高而增加。

3 结论

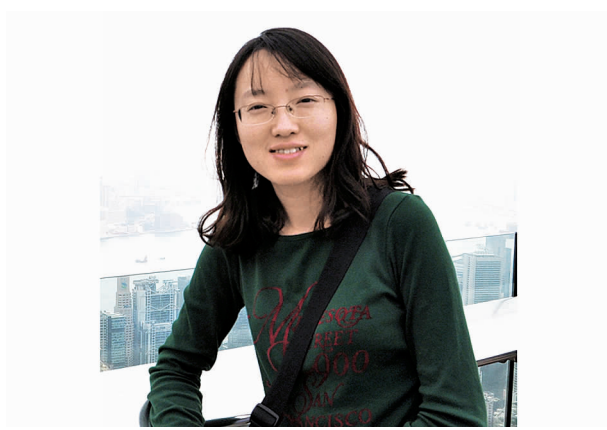
① 改性 4A 沸石分子筛表面粗糙程度、凸起数量均高于天然沸石; Lagergren 准二级动力学模型能更好地反映改性 4A 沸石分子筛及天然沸石吸附氨氮的动力学行为; Langmuir 等温吸附模型能更加准确地描述改性 4A 沸石分子筛及天然沸石吸附氨氮的特性; 改性 4A 沸石分子筛吸附氨氮的过程比天然沸石更容易进行; 改性 4A 沸石分子筛及天然沸石吸附水中的氨氮是能够自发进行的吸热过程,升高温度有利于吸附反应的进行。

② 改性 4A 沸石分子筛在低温条件下(10℃)处理氨氮浓度为 4.75 mg/L 的原水,出水值为 0.448 mg/L,满足《生活饮用水卫生标准》的要求。该新型吸附颗粒制备过程简单,操作方便,可作为滤料用于严寒地区供水厂提标改造。

参考文献:

- [1] 马军,江进,杨友强,等. 机械旋转格网强化混凝处理低温低浊水研究[J]. 中国给水排水,2012,28(17):5-8.
Ma Jun, Jiang Jin, Yang Youqiang, et al. Mechanical rotating grid for enhanced coagulation of low temperature and low turbidity water[J]. China Water & Wastewater, 2012, 28(17): 5-8 (in Chinese).
- [2] 崔海. 受高浓度铁锰氨氮污染的地下水治理研究[J]. 应用能源技术,2016,(1):1-3.
Cui Hai. The research on management of high contamination of Fe-Mn and NH_3 -N in the underground water[J]. Applied Energy Technology, 2016, (1): 1-3 (in Chinese).
- [3] 张磊,王青宁,赵秋萍,等. 凹凸棒黏土矿合成 4A 沸石分子筛工艺[J]. 非金属矿,2009,32(6):39-41.
Zhang Lei, Wang Qingning, Zhao Qiuping, et al. Technology of synthesis of 4A zeolite with attapulgite clay[J]. Non-metallic Mines, 2009, 32(6): 39-41 (in Chinese).
- [4] 单志超. 沸石分子筛的形貌控制与催化吸附功能的

- 研究[D]. 长春:吉林大学,2011.
- Shan Zhichao. The Morphology Control of Zeolites and Their Catalytic, Adsorptive Function Studies [D]. Changchun: Jilin University, 2011 (in Chinese).
- [5] 陈晓堂,徐军,郑娟荣,等. 4A沸石和地质聚合物的合成与离子交换性能的研究[J]. 化工新型材料, 2007, 35(8): 34-35.
- Chen Xiaotang, Xu Jun, Zheng Juanrong, *et al.* Study on the synthesis of zeolite 4A and geopolymer and ion-exchange[J]. New Chemical Materials, 2007, 35(8): 34-35 (in Chinese).
- [6] Bhatnagar A, Sillanpaa M. Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater — A short review[J]. Adv Colloid Interface Sci, 2009, 152(1/2): 26-38.
- [7] 尹学琼,孙中亮,林强,等. 壳聚糖基金属配合物材料及其应用现状[J]. 昆明理工大学学报:自然科学版, 2002, 27(3): 78-82.
- Yin Xueqiong, Sun Zhongliang, Lin Qiang, *et al.* On chitosan-metal complex material and its application[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology, 2002, 27(3): 78-82 (in Chinese).
- [8] 桂花,谭伟,李彬,等. 4A沸石分子筛处理中低浓度氨氮废水[J]. 环境工程学报, 2014, 8(5): 1944-1950.
- Gui Hua, Tan Wei, Li Bin, *et al.* Removal of ammonia-nitrogen from medium-low concentration wastewater by 4A zeolite molecular sieve[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(5): 1944-1950 (in Chinese).
- [9] 张翠玲,常青,张家利,等. 天然沸石对农田退水中氨氮的去除[J]. 环境化学, 2012, 31(7): 1063-1068.
- Zhang Cuiling, Chang Qing, Zhang Jiali, *et al.* Removal of ammonium-nitrogen from irrigation drainage by the natural zeolite[J]. Environmental Chemistry, 2012, 31(7): 1063-1068 (in Chinese).
- [10] Liu H B, Peng S C, 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.
- [11] 黄晓鸣,潘敏,陈天虎,等. 天然斜发沸石吸附去除水中氨氮机理研究[J]. 矿物学报, 2016, 36(3): 371-376.
- Huang Xiaoming, Pan Min, Chen Tianhu, *et al.* Mechanism of ammonium removal from aqueous solution by natural clinoptilolite [J]. ACTA Mineralogica Sinica, 2016, 36(3): 371-376 (in Chinese).
- [12] 钱吉彬,杨朗,张华,等. 镇江斜发沸石对氨氮的吸附动力学及热力学研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(2): 327-330.
- Qian Jibin, Yang Lang, Zhang Hua, *et al.* Research on adsorption kinetics and thermodynamics of natural Zhenjiang clinoptilolite for ammonia nitrogen [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 5(2): 327-330 (in Chinese).
- [13] Kong J, Yue Q, Sun S, *et al.* Adsorption of $\text{Pb}(\text{II})$ from aqueous solution using beratin waste-hide waste: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies [J]. Chem Eng J, 2014, 241(4): 393-400.



作者简介:郜玉楠(1981-),女,吉林长春人,博士,副教授,主要研究方向为饮用水安全与保障技术。

E-mail: gaoyunan01@163.com

收稿日期:2017-11-23