

焙烧凹凸棒石矿物学特征、氨氮吸附过程与特性

邓晨, 杨炳飞

河北地质大学 宝石与材料工艺学院, 河北 石家庄 050031

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)01-0023-05
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.01.004

摘要 以天然凹凸棒石为试验样品, 对其进行焙烧热处理, 分析其矿物学特征并研究不同焙烧温度下凹凸棒石对模拟氨氮污水中氨氮去除过程和特性。研究表明, 凹凸棒石经焙烧后, 随着温度增加失水量逐渐增加, 在达到 600 °C 时, 内部结构开始破坏并逐渐产生新物相。经过 450 °C 焙烧热处理, 凹凸棒石对氨氮去除效果最好, 此时氨氮去除率为 60.06%。吸附过程与准二级反应动力学方程和 Langmuir 等温线拟合程度高, 凹凸棒石以化学吸附为主, 吸附过程具有前期快速吸附、后期缓慢平衡的特征。

关键词 凹凸棒石; 焙烧; 氨氮; 吸附; 特性

1 前言

氨氮是水体中主要的污染物之一, 含量过高会引起水体富营养化^[1]。为了改善水体环境, 需要对含氨氮污水进行处理, 以降低氨氮浓度。吸附法脱氮工艺简单、高效并且选择性好, 具有较好的发展前景^[2-6]。凹凸棒石属于典型层状硅酸盐矿物, 加热处理后具有较高的比表面积和孔隙度, 吸附和离子交换性能增强, 从而拥有较高的氨氮去除性能^[7-8]。本研究对天然凹凸棒石进行一定程度热处理, 研究其矿物学特征, 进而讨论对污水中氨氮的去除过程与特性。

2 试验

2.1 材料

凹凸棒石选自河南某地, 经分选提纯作为试验用样品, 粒度小于 0.1 mm。经检测, 该样品除了凹凸棒石主要矿物外, 还有少量蒙脱石和石英。凹凸棒石矿物含量不低于 85%。样品化学成分见表 1。

化学试剂包括纳氏试剂、酒石酸钠、氯化铵, 均为分析纯。

表 1 样品化学成分

Table 1 Chemical compositions of the sample

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	烧失量
56.6	9.73	5.65	7.86	3.71	0.98	15.47

2.2 矿物学性能表征

采用布鲁克 D8 ADVANCEX 射线粉末衍射仪进行 XRD 分析, 采用麦克 ASAP 2460 同步热分析仪对凹凸棒石进行热重分析, 采用 Nicolet iS5 傅立叶红外光谱仪进行红外光谱分析。

2.3 方法

2.3.1 焙烧凹凸棒石

称取 10 g 凹凸棒石多组, 在自动控温马弗炉中进行焙烧, 温度分别设定为 150 °C、300 °C、450 °C、600 °C 与 750 °C。升温至相应温度后保温 2 h, 取出并放置至室温, 密封保存。

2.3.2 氨氮吸附

将 2 g 焙烧后的样品分别加入 200 mL 浓度为 50

收稿日期: 2019-10-25

基金项目: 河北省教育厅科学技术项目重点项目(凹凸棒石-蛭石协同脱氮除磷与抗菌性能调控规律与机理, ZD2018008)

作者简介: 邓晨(1994-), 男, 河北石家庄人, 硕士研究生, 研究方向为应用矿物学。

通信作者: 杨炳飞(1979-), 男, 河北石家庄人, 教授, 硕士生导师, 研究方向为矿物材料综合利用。E-mail: u7758@126.com。

mg/L 的模拟氨氮污水锥形瓶中,在智能摇床中进行氨氮吸附试验。摇床振荡频率为 150 r/min,反应时间 80 min。用纳氏试剂分光光度法测定氨氮去除率。

2.3.3 吸附动力学

称取 2 g 最优吸附条件下焙烧凹凸棒石样品多组,分别按照 2.3.2 吸附条件进行吸附试验。每 10 min 取一组,直至 60 min,测定每组氨氮去除率。根据测试结果按照准一、二级动力学方程进行拟合,拟合

模型见表 2。

2.3.4 吸附等温线

称取 2 g 最优吸附条件下焙烧凹凸棒石样品多组,按照 2.3.2 试验条件在不同浓度的氨氮模拟污水中进行氨氮吸附试验。浓度以 100 mg/L 开始,每组浓度增加 50 mg/L,直至 450 mg/L。拟合吸附模型见表 3。

表 2 吸附动力学拟合模型

Table 2 Fitting model of adsorption kinetics

Model name	Fitting equation	Note
pseudo - first order kinetics equation	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t$	K_1 - Adsorption rate constant ($1 \cdot \text{min}^{-1}$)
pseudo - second order kinetics equation	$t/Q_t = 1/k_2 Q_2 e + t/Q_e$	K_2 - Adsorption rate constant ($\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$)

表 3 吸附等温式拟合模型

Table 3 Fitting model of adsorption isotherms

Model name	Fitting equation	Note
Langmuir's adsorption isotherm	$C_e/Q_e = 1/K_a Q_m + C_e/Q_m$	K_a, K_f, n - Constant; Q_e - Equilibrium adsorption capacity ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
Freundlich's adsorption isotherm	$\lg Q_e = \lg K_f + 1/n \lg C_e$	C_e - Mass concentration of solution at adsorption equilibrium ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); Q_m - Saturated adsorption capacity ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图 1 为凹凸棒石样品 XRD 图。分析得出, 2θ 角在 8.2° 处有凹凸棒石基础骨架的 (110) 特征峰, 在 13.6° 、 19.8° 与 20.9° 处有其内部的硅氧吸收特征峰。而在 26.7° 处为石英的特征吸收峰, 在 35.2° 为蒙脱石的特征吸收峰, 说明样品中含有蒙脱石与石英杂质。

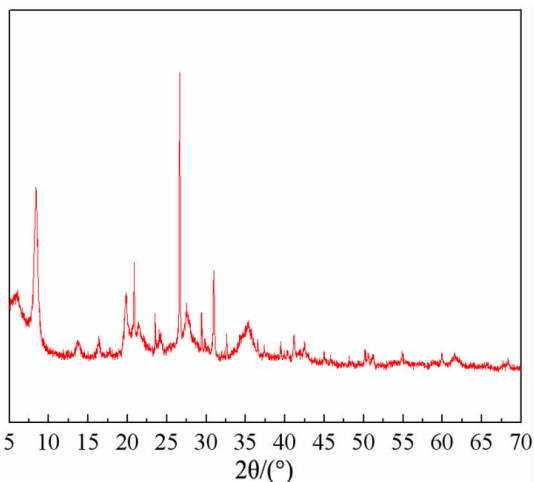


图 1 天然凹凸棒石的 XRD 图
Fig. 1 The XRD of natural attapulgite

3.2 热重分析

根据热重分析(TG)可以确定样品的失水和相变温度,推断样品结构的转变规律^[9]。通过样品晶体结构的变化进而判断其与氨氮去除率的关系。图 2 为凹凸棒石热重分析曲线。

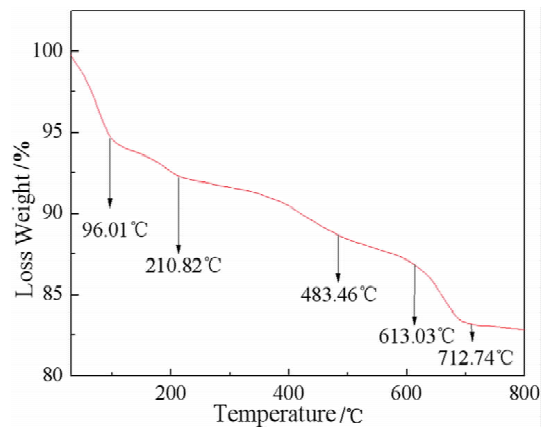


图 2 凹凸棒石样品热重曲线
Fig. 2 The TG analysis of attapulgite

分析图 2 可知, 第一阶段 (96.01°C 以前) 样品失重率为 5.32%, 并且失重速率较大, 分析可知这是凹凸棒石样品脱除孔道内的游离水所致。第二阶段 ($96.01 \sim 210.82^\circ\text{C}$) 样品失重率为 7.65%, 这是由于

样品在升温过程中去除内部的吸附水与沸石水而产生。第三阶段(210.82 ~ 483.46 °C)样品失重率为 11.33%,此时样品中的吸附水与沸石水已基本去除,同时部分结晶水也随着结构破坏而被去除。第四阶段(483.46 ~ 613.03 °C)样品失重率为 13.27%,此时结晶水已基本全部被去除。第五阶段(613.03 ~ 712.74 °C)样品失重率为 17.03%,此时结构水基本去除完毕。随着结构水的去除,凹凸棒石结构和物相发生改变。

3.3 红外光谱分析

图 3 为凹凸棒石样品的红外光谱分析曲线。

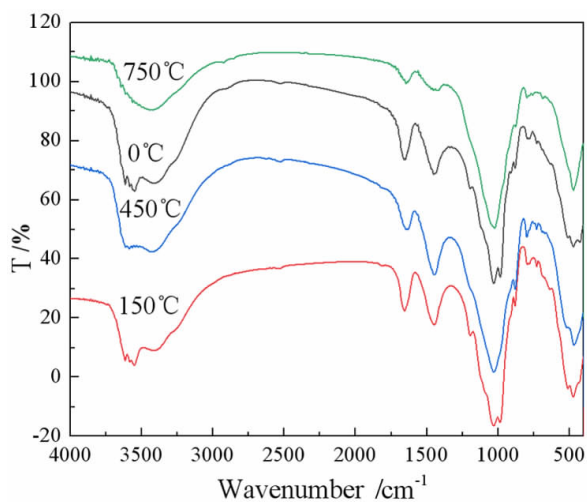


图 3 凹凸棒石样品红外曲线

Fig. 3 The infrared spectram of natural attapulgite and thermal modified attapulgite

经初步分析,在低波数区域,459.2 cm^{-1} 、511.8 cm^{-1} 和 883.4 cm^{-1} 三处为凹凸棒石结构中镁氧六面体的特征峰。中波数区域,986.7 cm^{-1} 与 1 033.5 cm^{-1} 处则是硅氧的不对称引起的伸缩振动峰,1 211.0 cm^{-1} 处是由硅-氧-硅结构伸缩振动引起的特征峰。1 441.7 cm^{-1} 处则是碳酸根引起的振动峰,说明了该凹凸棒石样品含有杂质成分。1 657.3 cm^{-1} 处出现的峰是由凹凸棒石内部吸附水和沸石水引起的弯曲振动峰。在高波数区域,三组峰为典型的凹凸棒石特征峰,同时印证内部含有水。3 426.6 cm^{-1} 处是凹凸棒石内部所含的吸附水与结合水引起的,3 549.4 cm^{-1} 处为八面体边缘的金属离子相连的羟基结合所形成的对称与不对称振动峰,3 615.3 cm^{-1} 处为四面体、八面体上的阳离子与羟基结合引起的伸缩振动峰。

在经 150 °C 焙烧热处理后,凹凸棒石特征峰在 3 426.6 cm^{-1} 处振动幅度减小,说明在此温度下,开始

失去内部吸附水。450 °C 焙烧样品显示,除了有 150 °C 焙烧样品特征外,还缺少了 986.7 cm^{-1} 处的峰,说明此时的温度对于部分硅氧的连接造成了破坏。而在三组特征峰区域出现了峰值明显的减弱,并且 1 657.3 cm^{-1} 处特征峰的消失,揭示了在此温度下其内部的沸石水与吸附水被除去,同时部分结晶水开始被破坏失去。同时,1 441.7 cm^{-1} 处峰值减弱,说明部分含碳酸根的杂质被除去。在经焙烧 750 °C 的凹凸棒石样品,三组凹凸棒石的特征峰完全消失,同时含水与羟基所引起的峰也消失不见,并且其他峰值也有了较大幅度的变化,说明凹凸棒石在 750 °C 的条件下结构发生了很大的变化,产生了新的物相。

4 氨氮吸附与吸附特性

4.1 焙烧热处理对凹凸棒石氨氮吸附性能的影响

图 4 为不同温度焙烧热处理对凹凸棒石样品氨氮去除性能的影响规律。

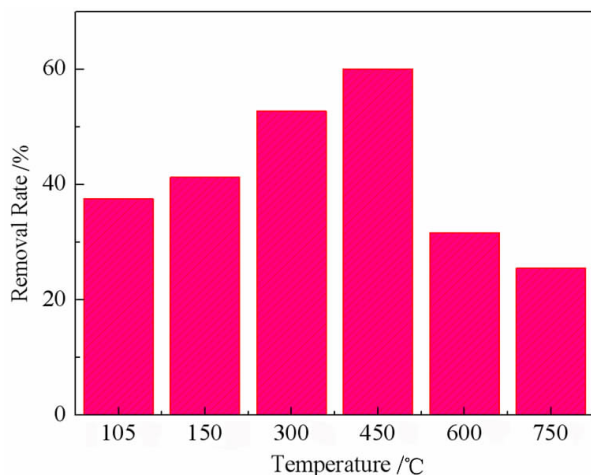


图 4 不同温度焙烧热处理对凹凸棒石氨氮去除性能的影响

Fig. 4 Effect of roasting at different temperatures on ammonia-nitrogen removal rate of attapulgite

可以看出,在 450 °C 以内随着焙烧温度上升,凹凸棒石氨氮去除性能上升。450 °C 时最大氨氮去除率为 60.06%。450 °C 以后,随着焙烧温度增加,氨氮去除效果明显下降,750 °C 时降至 26.0%。结合 XRD、TG 和红外分析,在最高氨氮吸附的焙烧温度下,凹凸棒石内部的吸附水与孔道中的沸石水已被基本清除,比表面积增加。另外,部分碳酸根杂质的去除,不仅去除了杂质对于吸附的干扰,同时使比表面积进一步扩大,还增加了可交换的位点,可以有效提高氨氮的去除率。而焙烧温度过高,凹凸棒石的结构被破坏,

产生新相,氨氮去除效果大幅下降。

4.2 吸附特性

4.2.1 吸附动力学

对 450 °C 改性的凹凸棒石样品进行准一、二级动力学方程的拟合^[10-11],结果见图 5、图 6。可以看出,准二级动力学方程拟合程度高,并且准二级动力学方程拟合结果与试验数据较为吻合。由于准二级方程是建立在化学吸附过程中^[12-16],因此凹凸棒石样品对氨氮的去除过程属于化学吸附。

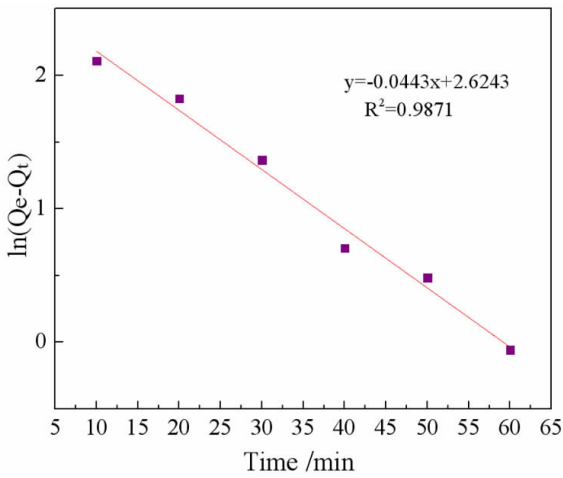


图 5 热改凹凸棒石对准一级动力学方程的拟合
Fig. 5 The fitting of Pseudo - first - order kinetics equation of ammonia and nitrogen by thermal modified attapulgite

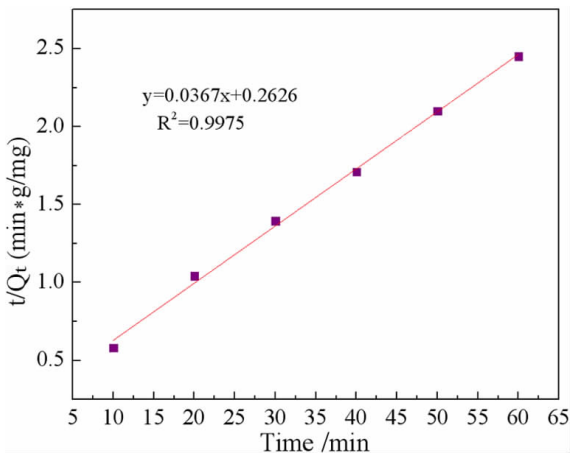


图 6 热改凹凸棒石对准二级动力学方程的拟合
Fig. 6 The fitting of Pseudo - second - order kinetics equation of ammonia and nitrogen by thermal modified attapulgite

4.2.2 吸附等温线

通过 Langmuir 等温线与 Freundlich 等温线模型拟合,分析凹凸棒石对氨氮的吸附特性,如图 7、图 8。可以看出,Langmuir 等温线的拟合程度更好,说明焙烧凹凸棒石在对模拟氨氮污水溶液的吸附具有快速吸附、缓慢平衡的特点,当焙烧凹凸棒石表面吸附达到饱和时,出现最大吸附量。

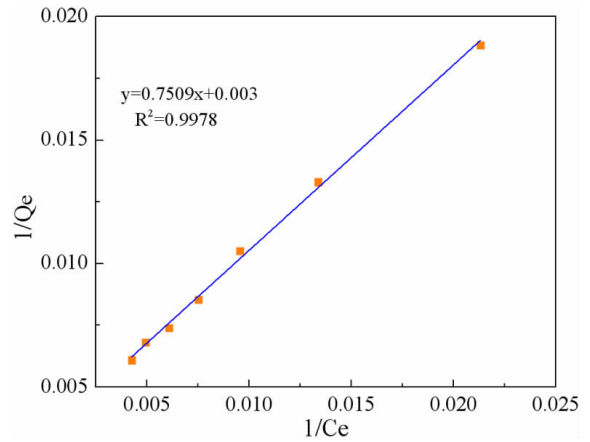


图 7 热改凹凸棒石对 Langmuir 等温线的拟合
Fig. 7 The fitting of Langmuir adsorption isotherms of ammonia and nitrogen by thermal modified attapulgite

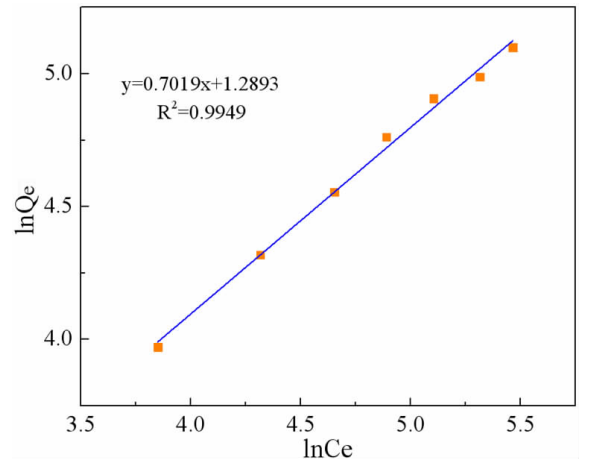


图 8 热改凹凸棒石对 Freundlich 等温线的拟合
Fig. 8 The fitting of Freundlich adsorption isotherms of ammonia and nitrogen by thermal modified attapulgite

5 结论

(1) 试验样品除了凹凸棒石外,还含有一定量的蒙脱石和石英杂质。经焙烧后,失水量逐渐增加,在达到 600 °C 左右时,内部结构开始破坏,产生新物相。

(2)凹凸棒石样品经 450 °C 焙烧后具有最高的氨氮去除效果,此时模拟污水的氨氮去除率为 60.06%。焙烧温度过高氨氮去除效果下降。

(3)通过分析吸附动力学和吸附等温方程,450 °C 凹凸棒石样品对模拟污水氨氮吸附属于化学吸附为主,物理吸附为辅,并且有前期快速吸附,后期缓慢平衡的特性。

参考文献:

- [1] 杨苏.微波改造提高天然沸石脱氮性能及机理研究[D].北京:北京科技大学,2013:47-49.
- [2] Hanxin Huo, Hai Lin, Yingbo Dong, etc. Mmonia - nitrogen and phosphates sorption from simulated reclaimed waters by modified clinoptilolite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012(229-230): 292-297.
- [3] Rozic M, Cerjan S S, Kurajica S, et al. Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clay and zeolites[J]. Elsevier Science, 2000, 34(14): 3675-3681.
- [4] Jha V K, Hayashi S. Modification on natural clinoptilolite zeolite for its NH_4^+ retention capacity [J]. J. Hazard. Mater., 2009, 169(1/2/3): 29-35.
- [5] Rozic M, Cerjan Stefanovic S, Kurajica S, et al. Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clay and zeolites [J]. Elsevier Science, 2000, 34(14): 3675-3681.
- [6] Kley I, Traa Y. Influence of acid sites on the propene selectivity during propane dehydrogenation on zeolite Pt/Zn, Na - MCM - 22 [J]. Micro-

- por. Mesopor. Mater, 2012, 164(1): 145-147.
- [7] 彭芬,郭海军,王璨,等.凹凸棒石黏土的提纯及其吸附性能的研究[J].应用化工,2018,47(12):2674-2677.
- [8] 董文凯,王文波,王爱勤.凹凸棒石功能化及其吸附应用研究进展[J].高分子通报,2018(8):87-98.
- [9] R. Lebeda, S. Chodorowski, J. Skubiszewska - Zieba, et al. Effect of the carbonaceous matter deposition on the textural and surface properties of complex carbon - mineral adsorbents prepared on the basis of palygorskite [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001, 178: 113 - 128.
- [10] 杨苏.微波改造提高天然沸石脱氮性能及机理研究[D].北京:北京科技大学,2013.
- [11] 王萌,房春生,颜昌宙,等.沸石的改性及其对氨氮吸附特征[J].环境科学研究,2012,25(9):1024-1029.
- [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.
- [13] NIBOU D, MEKATEL H, AMOKRANE S, et al. Adsorption of Zn^{2+} ions onto Na A and Na X zeolites: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies[J]. J Hazard Mater, 2011, 173(1/3): 637-646.
- [14] 杨炳飞,林海,董颖博.氢氧化钠预处理和盐热复合改性对沸石氨氮吸附性能的影响[J].硅酸盐学报,2017,45(2):303-311.
- [15] 杨炳飞,林海,董颖博,等.复合改性沸石颗粒吸附氨氮过程及特征[J].过程工程学报,2017,17(1):103-109.
- [16] 林海,刘泉利,董颖博.柠檬酸钠改性对沸石吸附水中低浓度碳、氮污染物的影响研究[J].功能材料,2015,46(3):3064-3068,3072.

Mineralogical Characteristics, Ammonia Nitrogen Adsorption Process and Characteristics of Roasted Attapulgite

DENG Chen, YANG Bingfei*

School of Gem and Material Technology, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, China

Abstract: Taking natural attapulgite as the experimental sample, roasted was carried out to analyze its mineralogical characteristics and study the removal process and characteristics of simulated ammonia nitrogen wastewater by attapulgite at different calcined temperatures. The results showed that the water loss gradually increased with the increase of temperature after attapulgite was roasted, and new minerals began to appear when the temperature reach 600 °C. After roasted at 450 °C, attapulgite had the best effect on ammonia nitrogen removal, and the ammonia nitrogen removal rate was 60.06%. The adsorption process has a high degree of fitting with the quasi - second - order reaction kinetics equation and Langmuir isotherm. Attapulgite is dominated by chemical adsorption. The adsorption process is characterized by rapid adsorption in the early stage and slow balance in the later stage.

Key words: attapulgite; roasting; ammonia nitrogen; adsorption; feature

引用格式:邓晨,杨炳飞.焙烧凹凸棒石矿物学特征、氨氮吸附过程与特性[J].矿产保护与利用,2020,40(1):23-27.

Deng C, Yang BF. Mineralogical characteristics, ammonia nitrogen adsorption process and characteristics of roasted attapulgite[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(1): 23-27.