

文章编号:1674-2974(2016)12-0140-08

微波对吸附氨氮饱和沸石的再生^{*}

林海^{1,2†}, 王亮^{1,2}, 董颖博^{1,2}, 徐锦模^{1,2}

(1. 北京科技大学 能源与环境工程学院, 北京 100083; 2. 工业典型污染物资源化处理北京市重点实验室, 北京 100083)

摘要:以吸附氨氮饱和的斜发沸石为研究对象,分别采用单独微波辐射及微波辅助溶剂法对其进行再生研究.研究发现,单独微波辐射再生效果较差,功率462 W,微波辐射12 min,饱和沸石再次去除率为32.31%,再生率仅为44.88%;添加NaCl和NaOH混合液可以大大增强饱和沸石的再生效果,在NaCl和NaOH混合液浓度均为0.01 mol/L,固液比1:50,功率700 W,微波辐射4 min时,最佳去除率为71.92%,再生率接近100%.通过FT-IR, SEM, EDS等测试手段对改性、吸附、再生前后的沸石分析发现,沸石在改性、吸附、再生过程中主要发生的是不同阳离子间交换过程.微波辐射加速了NH₄⁺与Na⁺交换过程且加深了离子交换平衡程度,因此微波辅助溶剂法具有再生迅速、完全,多次再生效果基本不衰减的优点.

关键词:氨氮;饱和沸石;微波;再生;离子交换

中图分类号:X703

文献标识码:A

Regeneration of Modified Zeolite Saturated with Ammonia Nitrogen by Microwave

LIN Hai^{1,2†}, WANG Liang^{1,2}, DONG Ying-bo^{1,2}, XU Jin-mo^{1,2}

(1. School of Energy and Environmental Engineering, Univ of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. Beijing Key Laboratory on Resource-oriented Treatment of Industrial Pollutants, Beijing 100083, China)

Abstract: Modified clinoptilolite saturated with ammonia nitrogen was regenerated by microwave radiation alone and microwave-assisted regeneration solution, respectively. The study showed that the poor regeneration effect was obtained by microwave alone. The adsorption removal efficiency of ammonia onto spent zeolite after regeneration restored to 32.31% under the conditions of the power of 462 W and microwave radiation of 12 min, and the regeneration rate was only 44.88%. The regeneration effect of the saturated zeolite was highly enhanced by adding mixed solution of NaCl and NaOH. The saturated zeolite achieved the maximum removal rate of about 71.92%, and the regeneration rate was close to 100%, when it was treated in NaCl and NaOH mixed solution concentration of 0.01 mol/L, the ratio of solid to liquid as 1:50, the power of 700 W, and the microwave radiation of 4 min. For all the zeolites before and after modification, adsorption and regeneration were fully characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) technique. The results demonstrated that zeolites mainly exhibited cation exchange in the process of modification, adsorption and regeneration. Microwave radiation accelerated the exchange process and deepened the ion exchange equilibrium degree be-

* 收稿日期:2015-04-12

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51174017), National Natural Science Foundation of China(51174017)

作者简介:林海(1966-),男,四川仪陇人,北京科技大学教授,博士生导师

† 通讯联系人, E-mail: linhai@ces.ustb.edu.cn

tween NH_4^+ and Na^+ , which contributes to the NH_4^+ desorption from zeolite framework fast and completely.

Key words: ammonia nitrogen; saturated zeolite; microwave; regeneration; ion exchange

水体中氨氮浓度过高会引起水体的富营养化,造成藻类大量繁殖、溶解氧量锐减,水生生物死亡,使水质严重恶化^[1].沸石因其独特的骨架结构而具有很强的吸附性和离子交换性,被广泛应用于水体中氨氮等污染物的去除.目前,国内外利用沸石作为环境吸附材料的研究主要集中在对天然沸石进行改性来提高对氨氮的吸附容量,但在提高去除效果的同时也增加了应用成本,如果对吸附饱和后的沸石处理不当,更会造成二次污染.可以说,能否对吸附饱和后的沸石进行快速、高效再生,能否使吸附材料循环使用,将直接影响沸石等吸附材料在水处理领域的实际应用及经济性.但当前对吸附氨氮饱和沸石的再生问题研究较少,且多数只简单采用化学药剂法再生^[2],再生药剂用量大,容易造成二次污染;也有学者试验汽提法^[3]对饱和沸石再生,但再生不完全且多次再生后效率会急剧下降;吸附氨氮饱和沸石也可采用生物再生法再生^[4],但再生周期较长;另外,少数学者研究了电化学法对饱和沸石的再生^[5-6],电化学法一般再生成本较高,难以工业化应用.近年来,微波加热技术被越来越多的研究者所青睐,用于沸石、活性炭等材料改性、吸附有机相饱和和吸附剂的再生,如常琛等^[7]研究了微波-氯化钠法对沸石的改性作用,发现在微波功率 476 W,微波作用时间 9 min,氯化钠质量浓度 80 g/L 时改性沸石对沼液中 COD、氨氮、总磷的去除率显著提高,分别达到 32.26%, 89.05%, 48.33%;李立清等^[8]研究了微波改性对活性炭及其对甲醇吸附的影响,发现微波改性可以增加活性炭微孔数量,显著提高其对甲醇的吸附性能;Han 等^[9]研究了微波辐射对吸附孔雀绿饱和沸石的再生问题,研究表明,与常规的电热再生、溶剂再生相比,微波再生无论从再生时间、再生效果上都要更佳,且经多次再生,沸石再生率也保持较高;Foo 等^[10]研究了微波对吸附亚甲蓝饱和和活性炭的再生过程,发现微波再生后,活性炭中大量细孔变为介孔,介孔对吸附质的释放有重要作用.但微波技术用于吸附氨氮饱和沸石的再生还未见报道.本文将微波技术引入吸附氨氮饱和沸石的再生研究,分别采用单独微波辐射及微波辅助溶剂法对

其进行再生,并分析微波再生机理,旨在实现沸石的循环利用,回收资源,为沸石的实际应用奠定基础.

1 实验材料和方法

1.1 材料与试剂

实验所需沸石为沈阳法库天然斜发沸石,选取粒度为 0.075~0.106 mm,表 1 为原沸石的主要化学成分.

表 1 原沸石的主要化学成分
Tab. 1 Chemical composition of the raw zeolite

成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
质量分数/%	66.27	9.48	1.75	3.16	1.07	2.54	0.89

试剂:氢氧化钠,盐酸, NH_4Cl , NaCl ,酒石酸钾钠,纳氏试剂,均为分析纯

1.2 样品的制备

改性沸石的制备:采用盐热改性来提高沸石的吸附氨氮能力, NaCl 质量分数 2.0%,固液比 1:20,300 r/min,盐改时间 2 h;焙烧温度 500 °C,焙烧时间 0.5 h,密闭方式冷却后备用.

饱和沸石的制备:采用沸石吸附高浓度 NH_4Cl 法,即将改性沸石以 2 g/L 的量加入到 pH=6~7 的 100 mg/L 的 NH_4Cl 溶液中,反应 3 h 达吸附平衡后用去离子水清洗,并于烘箱内烘干备用.经测定,沸石对氨氮的饱和吸附量为 5.4 mg/g.

1.3 饱和沸石的微波再生

微波单独再生饱和沸石:称取 0.5 g 饱和沸石于玻璃烧杯中,放入微波炉中作用 12 min,取出后备用.

微波辅助溶剂再生饱和沸石:将饱和沸石浸泡在溶液中一同放入微波炉中作用.称取 0.5 g 的饱和沸石于玻璃烧杯中,按不同固液比加入摩尔比为 1:1 的 NaOH 和 NaCl 稀溶液,然后将混合物共同置于微波炉中作用 4 min,过滤后用去离子水清洗再生后的沸石,并将其置于 105 °C 烘箱内烘干备用.

试验所用微波炉产自格兰仕集团,型号为 P70F23P-G5(SO),分 5 个档位,功率分别为 119 W,280 W,462 W,595 W,700 W.

1.4 吸附实验

为评价饱和沸石的再生效果,需对再生后沸石进行实际应用时的再吸附实验.分别将微波单独再生沸石与微波辅助溶剂再生沸石以 2 g/L 的量加入到 pH=6~7 的 10 mg/L 的 NH_4Cl 溶液中,并将其放入恒温振荡培养箱搅拌反应 3 h 后,用 0.45 μm 滤膜过滤并测定滤液中氨氮浓度.此吸附条件为经试验优化后的最佳吸附条件.

1.5 分析方法

氨氮的测定采用国家标准《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ535-2009).

1.6 饱和沸石微波再生机理研究

采用 JSM-6510A 型扫描式电子显微镜进行 SEM-EDS 分析, Nicolet Nexus 670 型红外光谱仪进行红外分析,研究不同沸石样品间形貌、元素组成及结构变化和可能发生的反应,从而分析得出沸石的再生机理.

1.7 数据分析

再生试验中每组条件均进行 3 次平行试验来保证数据的准确性,其实验数据经 SPSS19.0 进行方差分析,并采用均值±标准差($X \pm SD$)的形式示于图中.

2 实验结果与讨论

2.1 单独微波辐射对沸石的再生

2.1.1 微波时间对饱和沸石再生的影响

在 280 W 功率下,对饱和沸石微波辐射不同时间后,测定再生效果,结果如图 1 所示.由图 1 可知,随微波辐射时间的增加,沸石再生效果先增加后减小,在 12 min 时对氨氮的去除率为 28.6%,达到最大,而此后随着微波时间的增加,去除率降低至 14.94%.这是由于,一方面,微波辐射时,沸石中极性的水分子与极性的 NH_4^+ 会吸收微波使沸石温度达 300~400 $^\circ\text{C}$ 甚至更高,沸石会发生脱氨反应^[11],即吸附在沸石表面的部分 NH_4^+ 在高温作用下会脱离沸石骨架,以氨气的形式逸出,恢复部分吸附氨氮能力;另一方面,微波加热作用也会脱除沸石孔道内的吸附水和杂质,氨氮吸附能力增强,但随着微波作用时间的增加,沸石吸附更多的微波,温度过高,则会破坏沸石的孔隙结构,甚至造成孔道坍塌,降低沸石的吸附性能^[12].

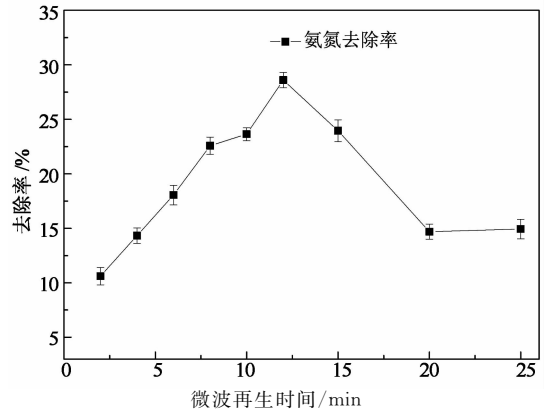


图 1 单独微波法微波时间对饱和沸石再生效果的影响

Fig. 1 Effect of the irradiation time on regeneration by microwave radiation alone

2.1.2 微波功率对饱和沸石再生效果的影响

图 2 所示为微波辐射 12 min,不同微波功率对饱和沸石再生效果的影响,可见在 100~700 W 的功率范围内,微波加热 12 min 并不会令饱和沸石产生过热效应而损害其孔隙结构,表现为不同功率对饱和沸石再生效果影响不大,去除率的变化幅度仅为 3%左右,在 462 W 时取得最大去除率 32.31%.

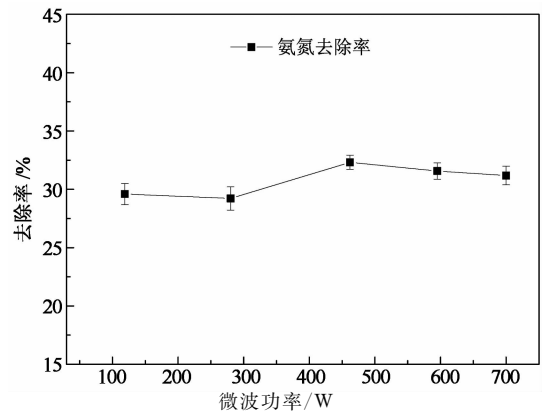


图 2 单独微波法功率对饱和沸石再生效果的影响

Fig. 2 Effect of microwave power on the regeneration by microwave radiation alone

2.2 微波辅助溶剂法对沸石的再生

经单独微波再生后的饱和沸石,对氨氮去除率最大为 32.31%,再生率仅为 44.8%,再生效果有限,需添加再生剂来获得更好的再生效果.

2.2.1 不同微波时间对饱和沸石再生效果的影响

以摩尔比为 1:1,浓度均为 0.01 mol/L 的 NaCl 和 NaOH 混合液为再生剂,在 280 W 功率下,将饱和沸石与再生液按 1:60 的固液比微波再生不同时间,测其再生效果如图 3 所示.

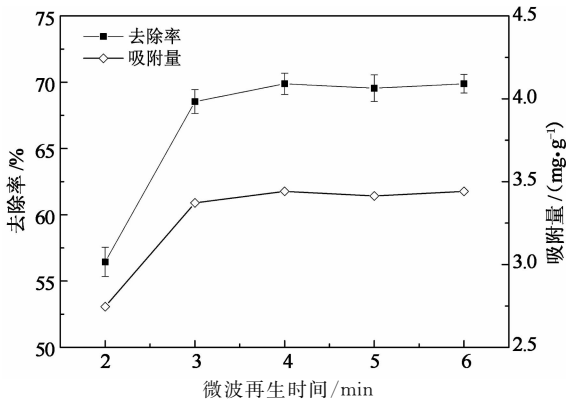


图 3 微波辅助溶剂法时间对饱和沸石再生效果的影响

Fig. 3 Effect of the irradiation time on regeneration by microwave-assisted solvent

新鲜改性沸石的去除率为 72% 左右. 以 NaCl 和 NaOH 为再生剂的条件下, 微波再生过程十分迅速, 微波 2 min 去除率就恢复到 56.5%, 4 min 时达到再生平衡, 去除率为 69.9%, 再生率可达 97.2%, 4 min 为最佳的微波再生时间.

2.2.2 不同固液比对饱和沸石再生效果的影响

在 280 W 功率, 不同沸石与再生液固液比条件下微波再生 4 min, 结果如图 4 所示.

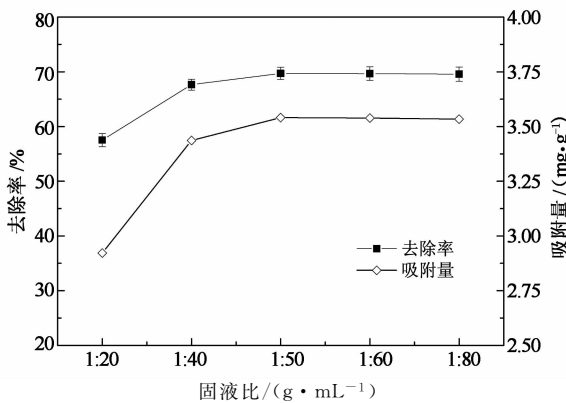


图 4 微波辅助溶剂法固液比对饱和沸石再生效果的影响

Fig. 4 Effect of the ratio of solid to liquid on regeneration by microwave-assisted solvent

由图 4 可知, 随着固液比的减小, 饱和沸石的再生效果增强, 由 1 : 20 时的 57.53% 增加到 1 : 50 时的 69.72%. 固液比越高, 通过离子交换作用解吸出的 NH₄⁺ 在再生液中的浓度升高越迅速, 而反过来高的 NH₄⁺ 浓度又会抑制 NH₄⁺ 从沸石骨架中解吸出来, 影响 Na⁺ 与 NH₄⁺ 交换平衡; 而低的固液比却会造成高的再生成本, 不利于实际应用, 因此, 选取 1 : 50 为最佳微波再生的固液比.

2.2.3 不同微波功率对饱和沸石再生效果的影响

将沸石与再生液以 1 : 50 的固液比在不同功率下微波辐射 4 min 后, 测再生效果, 如图 5 所示.

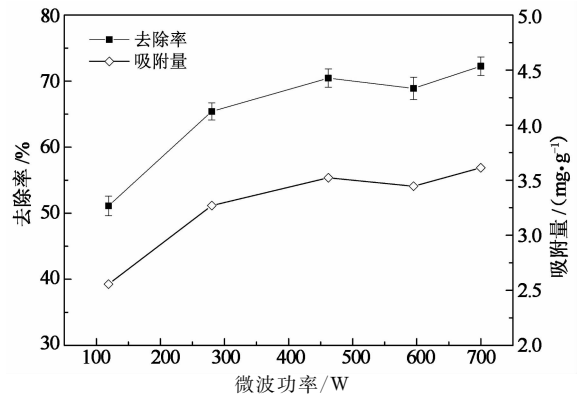


图 5 微波辅助溶剂法功率对饱和沸石再生效果的影响

Fig. 5 Effect of microwave power on regeneration by microwave-assisted solvent

随着功率的增加, 饱和沸石的再生效果基本呈增加趋势, 由 119 W 时的 51.12% 增加到 700 W 时的 72.27%, 700 W 为最佳再生功率. 不同功率引起再生效果差异的原因在后有详细叙述.

2.2.4 不同再生剂浓度对饱和沸石再生效果的影响

将饱和沸石与不同浓度再生液以 1 : 50 的固液比在 700 W 功率下微波辐射 4 min, 测其对饱和沸石的再生效果, 如图 6 所示.

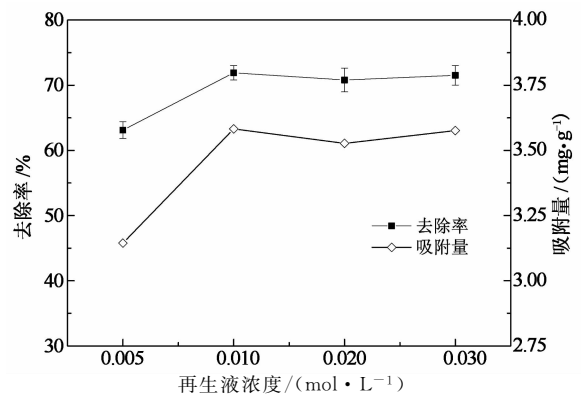


图 6 微波辅助溶剂法再生液浓度对饱和沸石再生效果的影响

Fig. 6 Effect of regeneration solution concentration on regeneration by microwave-assisted solvent

NaCl 和 NaOH 组合再生剂可以很好地促进沸石中 NH₄⁺ 的解吸脱附, 一方面, 在离子交换应用中 Na⁺ 更易交换出其他阳离子^[13-14]; 另外, OH⁻ 的存在可以抑制沸石对 NH₄⁺ 的选择性吸附^[15], 且交换出的 NH₄⁺ 与 OH⁻ 生成 NH₃, 降低再生液中的 NH₄⁺ 浓度, 使离子交换平衡向 NH₄⁺ 解吸的方向移动. 总体来看, 微波辐射作用下, 在很低的再生液

浓度下饱和沸石就可以得到完全再生, 0.005 mol/L 的再生液就可以获得 63.12% 的去除率, 此时的再生率为 87.67%; 再生液浓度为 0.01 mol/L 时沸石骨架中吸附的 NH_4^+ 就被完全解吸出来, 去除率达 71.92%, 再生率接近 100%。

2.2.5 不同再生次数对饱和沸石再生效果的影响

在最优条件下对饱和沸石进行多次吸附-解吸循环操作, 分别测定 30 min 及平衡时再生后沸石的去除率, 结果如图 7 所示。

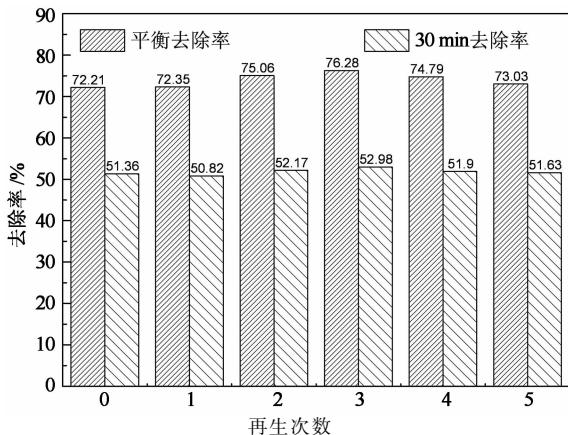


图 7 微波辅助溶剂法再生次数对饱和沸石再生效果的影响

Fig. 7 Effect of regeneration times on regeneration by microwave-assisted solvent

饱和沸石经 5 次吸附-再生后 30 min 及平衡时去除率均没有降低, 说明多次微波再生后沸石的

吸附速率和吸附量均保持较高水平, 甚至会超过新鲜沸石, 而常规的溶剂法不但所需再生液浓度高, 而且连续再生 5 次后去除率会降低 6.7 个百分点。可以认为, 在特定条件下, 沸石骨架中 Na^+ 与 NH_4^+ 的交换作用是完全可逆的。同时, 再生液可以保护沸石免被微波加热所致高温破坏孔隙结构、表面化学性质, 导致吸附性能损失, 多次再生后沸石质量几乎没有损失。

3 饱和沸石微波再生机理研究

微波是一种频率在 300 MHz~300 GHz 之间的高频电磁波, 目前微波炉所用频率一般为 2 450 MHz。当受到微波辐射时, 介质会与微波发生相互作用, 介质中的极性分子或离子会随着微波能量场的变化进行高速的碰撞、摩擦, 产生热量, 且这种作用在介质材料内部、外部是同时的, 所以加热是高效、瞬时的。对于 NH_4^+ 等极性离子, 微波辐射对吸附质的脱附一方面是微波直接作用于吸附质使其脱附, 另外是微波加热吸附剂材料产生的高温所致^[16]。

3.1 不同沸石样品红外光谱分析

采用 Nicolet Nexus 670 型红外光谱仪对原沸石、改性沸石、饱和沸石、再生后沸石样品进行红外测试, 扫描范围为 400~4 000 cm^{-1} 。结果如图 8 所示。

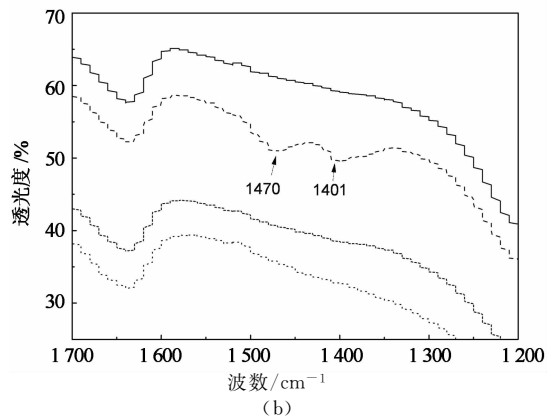
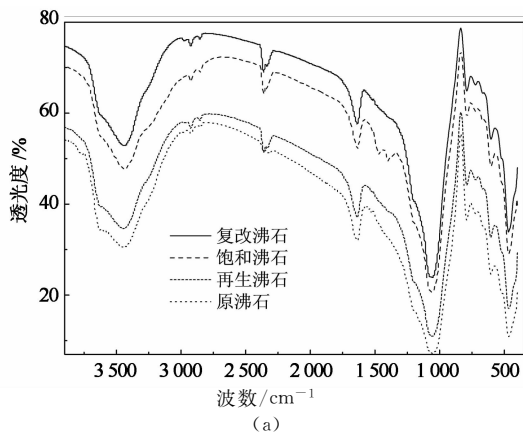


图 8 不同沸石样品的红外光谱图

Fig. 8 FTIR spectra of different zeolite samples

图 8 显示, 不同沸石样品的光谱图基本相同, 说明原沸石经一系列的改性、吸附、再生后并不会改变沸石的基本骨架结构。图中 461~790 cm^{-1} 的几个吸收峰分别为 Si-O, O-Si(Al)-O, Si-O-Si(Al) 的变形振动引起的; 1 052~1 067 cm^{-1} 为 Si(Al)-O 的非对称伸缩振动, 对评估晶体结构中铝

含量有重要意义; 1 636~1 647 cm^{-1} , 3 428~3 449 cm^{-1} 的吸收峰均是由沸石骨架结构中晶格水引起的, 分别为 O-H 的弯曲振动和 O-H 的非对称伸缩振动^[17-18]。

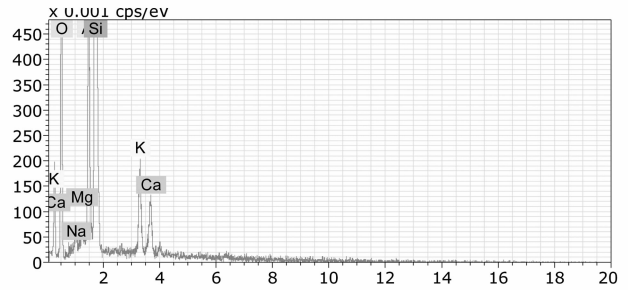
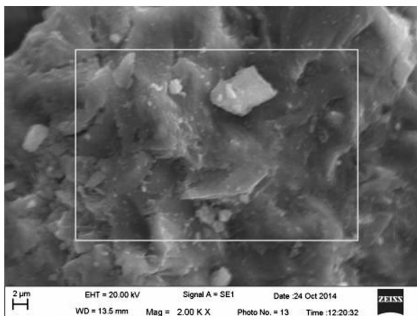
对比图 9 中不同沸石样品图谱发现, 沸石经盐热改性并不会引入新的官能团和化学键, 但经热改性

后 $3\ 428\sim 3\ 449\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰强度明显减弱,是因沸石经高温焙烧失去晶格水引起的;而沸石吸附 NH_4^+ 后会在 $1\ 401\ \text{cm}^{-1}$ 与 $1\ 470\ \text{cm}^{-1}$ 附近增加 2 个吸收峰,这与文献^[19] $1\ 435\ \text{cm}^{-1}$ 处 NH_4^+ 吸收峰相近(也有文献^[17] 指出 $1\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 与 $1\ 460\ \text{cm}^{-1}$ 附近双峰为 NH_4^+ 形变振动),均能说明沸石吸附了 NH_4^+ 且与沸石骨架形成了化学键,沸石对 NH_4^+

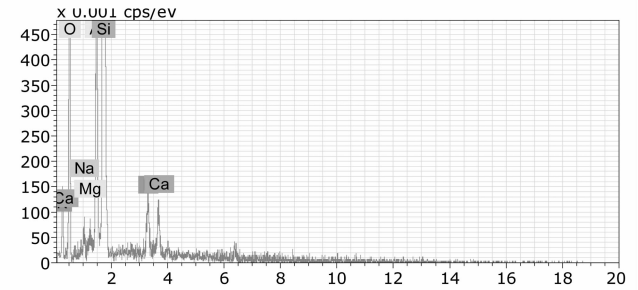
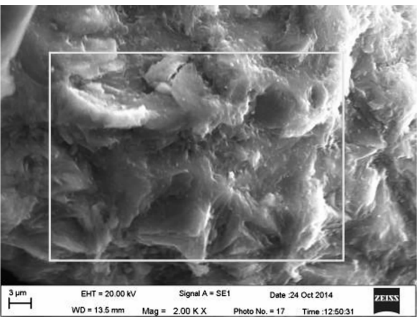
的吸附主要为化学吸附作用. 再生后沸石谱带中的 NH_4^+ 吸收峰完全消失,说明经再生后 NH_4^+ 从沸石骨架中脱离下来,沸石的吸附性能也得以恢复.

3.2 不同沸石样品 SEM-EDS 分析

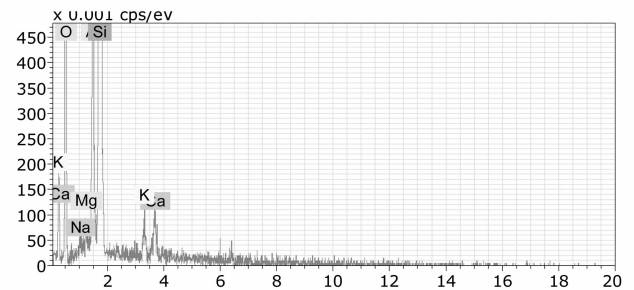
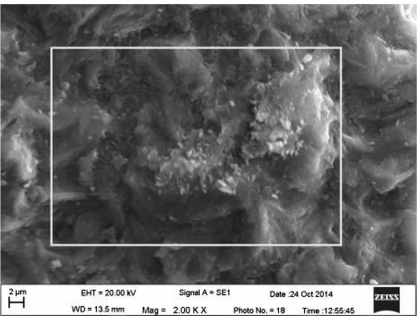
采用 JSM-6510A 型 JEOL 钨灯丝扫描式电子显微镜对不同沸石样品进行 SEM-EDS 面扫描分析,结果如图 9 所示.



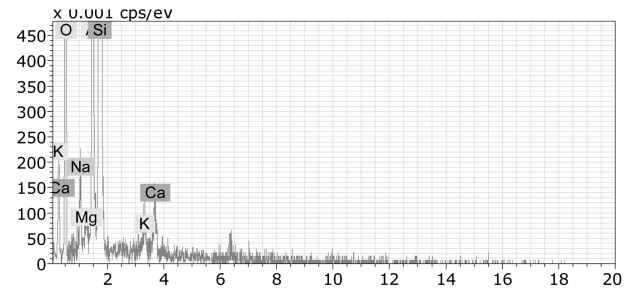
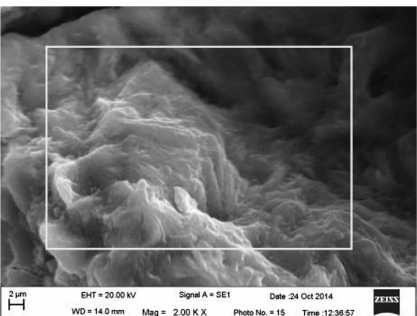
(a) 原沸石的 SEM 与 EDS 分析



(b) 改性沸石的 SEM 与 EDS 分析



(c) 饱和沸石的 SEM 与 EDS 分析

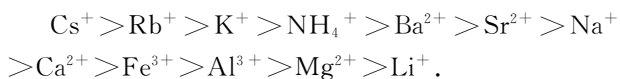


(d) 再生沸石的 SEM 与 EDS 分析

图 9 原沸石、改性沸石、饱和沸石和再生沸石的 SEM 与 EDS 分析
Fig. 9 SEM and EDS spectra analyses of raw zeolite, modified zeolite, saturated zeolite, and saturated zeolite after regeneration

图9中SEM(2 000×)图对比发现,原沸石上有较多的杂质颗粒,遮蔽沸石部分有效表面,影响了沸石的吸附性能.而沸石经改性后颗粒杂质得到去除,使沸石的吸附位点完全暴露在表面,沸石中阳离子与 NH_4^+ 交换反应更加完全.沸石经吸附氨氮及再生后表面形貌变化不大.说明与孔道和比表面积关系较大的静电吸附作用并不是影响沸石对 NH_4^+ 吸附、解吸的主要因子^[20],沸石对 NH_4^+ 吸附、解吸以离子交换作用为主.

斜发沸石的离子交换选择性顺序^[11]:



在同等条件下,选择性越靠前,越易被交换,EDS分析结果表明,在一系列改性、吸附、解吸再生过程中确实发生了离子交换作用.改性时, K^+ 与 Ca^{2+} 减少, Na^+ 增加;吸附时, Na^+ 减少, K^+ 进一步减少, NH_4^+ 增加(红外);再生时, NH_4^+ 减少, Na^+ 明显增加; Mg^{2+} 含量不多,且在整个过程中变化不大.原因是斜发沸石 NH_4^+ 的选择性要高于 Na^+ ,在高浓度 NH_4^+ 存在下能进一步交换出 Na^+ 所没有交换的 K^+ ;而 Mg^{2+} 等阳离子是不可交换的,是杂质或沸石骨架的组成部分,结合力强.总体来看,沸石改性与再生过程相似,均是通过增加沸石中活性阳离子交换位点数来提高沸石对 NH_4^+ 的吸附能力.

表2 不同沸石样品 EDS 结果分析

Tab. 2 Results of EDS analysis of different zeolites

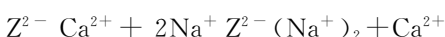
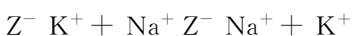
元素	沸石质量分数/%			
	原沸石	改性沸石	饱和沸石	再生沸石
O	43.04	41.52	41.60	43.04
Na	0.61	1.57	0.64	3.20
Mg	0.48	0.59	0.52	0.63
Al	8.73	9.10	9.48	8.93
Si	38.67	41.22	43.78	39.65
K	4.71	3.31	1.63	1.96
Ca	3.77	2.69	2.34	2.60
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

3.3 微波辅助溶剂法再生沸石的机理

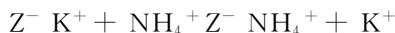
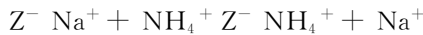
功率不同,微波再生时再生液与沸石反应状态会有差异,不同功率作用下沸石的再次去除率和再生液氨氮浓度与体积见表3.

结合 FTIR 和 EDS 分析结果及表3数据,沸石改性、吸附、再生过程中离子交换反应机制如下:

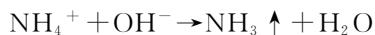
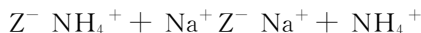
改性:



吸附:



再生:



其中 Z^- 为带负电的沸石骨架.离子交换量与存在于沸石骨架中活性阳离子交换位点数是一致的^[18].已有研究表明,在微波作用下离子交换速率会大幅提高,促使交换过程在更深部位发生,提高总的交换度^[21],进而增加可以有效吸附 NH_4^+ 的吸附位点的数量.同样在本文研究中,一方面微波辐射会使反应分子活化,促进沸石阴离子骨架与 NH_4^+ 间键的快速断裂,加速离子交换过程;另一方面微波辐射改变了反应体系的固液比、再生液浓度,尽管固液比变大,但再生液中 NH_4^+ 浓度并没有随着解吸而升高,而是与 OH^- 结合生成氨气, Na^+ 与 NH_4^+ 的交换持续发生,使更多的 NH_4^+ 解吸出来,因而加大了饱和沸石中 NH_4^+ 与再生液中 Na^+ 的离子交换度,有效恢复沸石骨架中 NH_4^+ 吸附位点数量.因此微波辅助溶剂法再生具有再生迅速、完全,多次再生效果基本不衰减的优点.

对于再生过程中剩余的再生液可以考虑重复利用,产生的氨气和水蒸气可以通过冷凝回收氨水.

表3 不同再生条件对再生的影响

Tab. 3 Effect of regeneration conditions on the regeneration

条件	功率/W	氨氮质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	体积/mL	去除率/%
微波辅助溶剂再生	119	38.00	28	51.12
	280	28.50	20	65.41
	462	19.70	18	70.45
	595	15.89	15	68.91
	700	11.47	11	72.27
溶剂再生		88.70	30	70.73

4 结论

1)单独微波法再生吸附氨氮饱和沸石取得最佳工艺条件为:功率462 W,微波辐射时间12 min,再生效果较差,沸石的氨氮去除率恢复至32.31%,再生率仅为44.88%.

2)获得了微波辅助溶剂法再生最佳工艺参数,在NaCl和NaOH混合液浓度均为0.01 mol/L,固液比1:50,功率700 W,微波时间4 min的条件下,再生后沸石氨氮去除率为71.92%,得到了完全再生,经5次再生后沸石吸附量和吸附速率均没有下降,其再生剂浓度、再生时间、多次再生率均低于常

规溶剂再生法. 表明微波辅助溶剂法再生沸石是一种快速、高效的再生方法.

3)EDS 和 FTIR 等分析结果表明,沸石在改性、吸附、再生过程中主要发生的是不同阳离子间交换过程. 微波辅助溶剂法的再生机理是,微波辐射大幅度提高了 NH_4^+ 与 Na^+ 的交换速率并加深了离子交换平衡程度,使再生的离子交换过程快速发生直至沸石骨架中 NH_4^+ 完全解吸下来.

参考文献

- [1] LEI X, LI M, ZHANG Z, *et al.* Electrochemical regeneration of zeolites and the removal of ammonia[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 169(1/3): 746—750.
- [2] 温国期,胡正义,刘小宁,等. 改性沸石吸附柱去除和回收脱磷尿液废水中氨氮试验研究[J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(12): 2488—2494.
WEN Guo-qi, HU Zheng-yi, LIU Xiao-ning, *et al.* Removal and recovery of ammonium nitrogen from phosphorus-removed human urine by modified zeolite column [J]. *Journal Agro-Environment Science*, 2013, 32(12): 2488—2494. (In Chinese)
- [3] 陈辉霞,刘翔. 斜发沸石吸附 NH_4^+ -N 的活化与再生方法研究[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(4): 733—738.
CHEN Hui-xia, LIU Xiang. NH_4^+ -N adsorption and regeneration of activated clinoptilolite[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(4): 733—738. (In Chinese)
- [4] 田琳,孔强,任宗明,等. 活性炭和沸石对氨氮的吸附特性及生物再生[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(10): 3424—3428.
TIAN Lin, KONG Qiang, REN Zong-ming, *et al.* Adsorption characteristics of activated carbon and zeolite and their biological regeneration[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(10): 3424—3428. (In Chinese)
- [5] 代瑞华,马捷汀. 改性沸石吸附氨氮及电化学再生研究[J]. *安全与环境学报*, 2012, 12(1): 81—85.
DAI Rui-hua, MA Jie-ting. On ammonia-absorption from sewage by means of modified zeolite and its electrochemical regeneration[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2012, 12(1): 81—85. (In Chinese)
- [6] LI M, FENG C, ZHANG Z, *et al.* Simultaneous regeneration of zeolites and removal of ammonia using an electrochemical method[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 127(3): 161—166.
- [7] 常琛,邢曠,陈玉成. 微波-氯化钠改性沸石对溶液的吸附处理[J]. *西北农林科技大学学报:自然科学版*, 2014, 42(1): 218—222.
CHANG Chen, XING Ze, CHEN Yu-cheng. Treatment of biogas slurry with microwave-NaCl modified zeolite[J]. *Journal of Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry: Natural Science Edition*, 2014, 42(1): 218—222. (In Chinese)
- [8] 李立清,梁鑫,姚小龙,等. 微波改性对活性炭及其甲醇吸附的影响[J]. *湖南大学学报:自然科学版*, 2014, 41(7): 78—83.
LI Li-qing, LIANG Xin, YAO Xiao-long, *et al.* Effect of microwave modification on activated carbon and its adsorption of methanol[J]. *Journal of Hunan University: Natural Sciences*, 2014, 41(7): 78—83. (In Chinese)
- [9] HAN R, WANG Y, SUN Q, *et al.* Malachite green adsorption onto natural zeolite and reuse by microwave irradiation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175(1/3): 1056—1061.
- [10] FOO K Y, HAMEED B H. Microwave-assisted regeneration of activated carbon[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 119: 234—240.
- [11] 张铨昌. 天然沸石离子交换性能及其应用[M]. 北京:科学出版社, 1986:176—178.
ZHANG Quan-chang. Ion exchange properties of natural zeolite and its application [M]. Beijing: Science Press, 1986: 176—178. (In Chinese)
- [12] 林海,杨苏,霍汉鑫,等. 氯化钠对改性沸石微波脱除氨氮效果的影响[J]. *化工学报*, 2013, 64(8): 2989—2995.
LIN Hai, YANG Su, HUO Han-xin, *et al.* Effect of sodium chloride on microwave-assisted removal of ammonia nitrogen by natural zeolite [J]. *CIESC Journal*, 2013, 64(8): 2989—2995. (In Chinese)
- [13] LEI L, LI X, ZHANG X. Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite[J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 58(3): 359—366.
- [14] 林海,郑倩倩,董颖博,等. SDS 对焙烧沸石物化性质和除氨氮效果的影响[J]. *湖南大学学报:自然科学版*, 2014, 41(12): 89—95.
LIN Hai, ZHENG Qian-qian, DONG Ying-bo, *et al.* Effect of modification by SDS onroasting-assisted[J]. *Journal of Hunan University: Natural Sciences*, 2014, 41(12): 89—95. (In Chinese)
- [15] 罗仙平,李健昌,严群,等. 处理低浓度氨氮废水吸附材料的筛选[J]. *化工学报*, 2010, 61(1): 216—222.
LUO Xian-ping, LI Jian-chang, YAN Qun, *et al.* Screening of optimum adsorbents for treating wastewater containing low concentration ammonia-nitrogen[J]. *CIESC Journal*, 2010, 61(1): 216—222. (In Chinese)
- [16] 潘能婷,苏展军,蔡显英,等. 微波辐射强化再生技术:一种环保节能型吸附剂再生技术[J]. *广东化工*, 2010, 37(4): 3—5.
PAN Neng-ting, SU Zhan-jun, CAI Xian-ying. Regeneration enhanced by microwave radiation: a type of environmentally-friendly and energy-saving regeneration technology[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2010, 37(4): 3—5. (In Chinese)
- [17] 周波,郑佳宜,陈振乾. 微波辅助 NH_4Cl 改性沸石及其在调湿材料中的应用[J]. *东南大学学报:自然科学版*, 2013, 43(4): 835—839.
ZHOU Bo, ZHENG Jia-yi, CHEN Zhen-qian. Modification of natural zeolite by microwave assisted ammonium chloride and its application to humidity-controlling materials[J]. *Journal of Southeast University: Natural Science*, 2013, 43(4): 835—839. (In Chinese)
- [18] ALSHAMERI A, IBRAHIM A, ASSABRI A M, *et al.* The investigation into the ammonium removal performance of Yemeni natural zeolite: modification, ion exchange mechanism, and thermodynamics [J]. *Powder Technology*, 2014, 258: 20—31.
- [19] HUANG H, XIAO D, PANG R, *et al.* Simultaneous removal of nutrients from simulated swine wastewater by adsorption of modified zeolite combined with struvite crystallization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 256: 431—438.
- [20] KATAL R, BAEI M S, RAHMATI H T, *et al.* Kinetic, isotherm and thermodynamic study of nitrate adsorption from aqueous solution using modified rice husk[J]. *Journal of Industry and Engineering Chemistry*, 2012, 18(1): 295—302.
- [21] 范景新,苏罡,段林海,等. 微波在沸石分子筛研究中的应用[J]. *化工进展*, 2005, 24(11): 53—57.
FAN Jing-xin, SU Gang, DUAN Lin-hai, *et al.* Application of microwave to zeolite research[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2005, 24(11): 53—57. (In Chinese)