

合成沸石分子筛处理有机废水的应用前景

熊 宁

(中国地质大学材料科学学院, 北京 100083)

沸石是一族含水的碱或碱土金属铝硅酸盐矿物,是当今世界各国十分重视的无机微孔材料。天然沸石有很大的应用前途,但目前与人工合成分子筛比较,它的工业应用仍处于初级阶段。真正得到广泛应用的是具有纯度高、孔径均一、比表面积大、离子交换和吸附性能强等特点的合成沸石。尽管目前已合成了各种各样的沸石分子筛,但均是利用了纯的化工原料。随着其他行业对高活性原料的需求增加,制备分子筛所需的硅、含铝原料和碱的供应日趋紧张,价格不断上涨,使得合成分子筛的成本较高;另外工艺复杂、能耗高,特别是大孔径的分子筛,其合成常常需要加入有机模板。这些问题严重地制约了合成分子筛的应用范围。因此,以天然矿物岩石为原料,通过活化、改性处理,直接制备高性能、多功能分子筛,有利于简化工艺,降低生产成本和能耗,这是分子筛研制的一个新方向。

近年来,不断有报道采用天然矿物岩石作原料来合成沸石分子筛,其中报道最多的是用高岭土、珍珠岩、煤矸石、叶蜡石、硅灰石、粉煤灰及流纹质浮岩等合成沸石分子筛。以中国地质大学(北京)材料科学学院马鸿文教授为领导的课题组,几年来一直致力于富钾火山岩提钾及 13X 沸石分子筛的合成研究,取得了丰硕的成果,富钾火山岩提钾及合成沸石分子筛工艺通过了国土资源部专家鉴定。这些研究成果一方面为沸石分子筛的合成提供了新的原料,另一方面也为天然矿物岩石的应用开拓了新的前景。

1 沸石的吸附性能

沸石具有空旷的骨架结构,晶穴体积约为总体积的 40%~50%,独特的晶体结构使其具有大量均匀的微孔,孔径大多在 10 nm 以下,其孔径分布范围比较窄,因此在非常低的吸附分压下,吸附就几乎完全

达到饱和状态。其均匀的微孔与一般物质的分子大小相当,由此形成了分子筛的选择吸附特性,即沸石的孔径大小决定可以进入其晶穴内部的分子大小,只有比沸石孔径小的分子或离子才能进入。与其他多孔物质相比,沸石具有很大的比表面积,仅次于活性炭。沸石与活性炭吸附剂不同,后者的吸附力完全是色散力,而前者不仅色散力很大,还有较大的静电力。这是因为孔穴中含有阳离子,骨架氧含有负电荷,这样在阳离子的周围便形成强大的电场。

色散力与静电力的加和造成沸石的吸附力特别强,由于静电力的存在,使得沸石对极性、不饱和、易极化分子具有优先的选择吸附作用,即沸石本身是一种极性物质,其中阳离子给出一个强的局部正电场,吸引极性分子的负极中心,或是通过静电诱导使可极化的分子极化,极性越强或越易被极化的分子就越易被沸石吸附。

沸石对有机物的吸附能力主要取决于有机物的极性和大小。极性分子较非极性分子易被吸附。随着分子直径的增大,被吸附进入孔穴的机会就会逐渐减小。在水中由于存在不同的物质,如有机物分子、金属离子和水分子,它们的极性强弱和分子大小均不相同,吸附就会产生竞争的现象。

2 沸石处理有机废水的应用前景

我国现行饮用水水质 35 项标准中,关于有机物的标准有酚(以苯酚计)、氯仿、四氯化碳、苯并芘、滴滴涕、六六六。根据城市供水行业 2000 年技术发展规划,2000 年后第一、二类水司将增加多项有机污染物指标,尤其在氯化物中将增加二氯甲烷、三氯甲烷、四氯甲烷、三溴甲烷、对二氯苯、六氯苯,总量控制在 1 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。这些有机氯化物被证实会对人体产生强致癌作用。二氯甲烷、三氯甲烷、三氯乙烷、四氯乙烷、三溴甲烷都是极性小分子或较小分子的有

(下转 572 页)

Abstract: A series of experiments on the transfer between the brittle and ductile properties of the Maryland diabase was performed, with natural pyrophyllite as the medium for the pressure transfer, at the temperature ranging from 800 to 1 000 °C, at the confining pressure ranging from 0.6 GPa to 1.0 GPa, and at the strain rate ranging from 10^{-4} to 10^{-5} s^{-1} . The experiment results show that the rock is deformed into typical brittle fractures at the strain rate ranging from 10^{-4} to 10^{-5} s^{-1} , at the confining pressure of 1.0 GPa, and at the temperature lower than 800 °C. At the temperature higher than 1 000 °C, the rock is deformed dominantly into the metastable creep. At the temperature ranging from 800 to 950 °C, the deformation of the rock turns from the brittle fractures to the pseudo-ductile flow. Therefore, the sensitive effect of the temperature change on the rock transfer between brittle and ductile properties is greater than that of the pressure change. The micro-structural observation shows that the transfer between the brittle and ductile properties in the diabase is dominated by the conjugated ductile flow network in the form of the rarefaction and diffusion.

Key words: diabase; brittle-ductile transfer; lower-crust rheology; high-pressure and high-temperature experiment.

* * * * *

(上接 564 页)

机化合物,属于沸石易吸附物质之列.天然水中的腐植酸或富里酸——带有芳香族环基本结构的高分子有机酸(分子量 6003 000),由于它们的分子较大,不可能进入沸石孔隙,但这类分子带有一COOH, >C=O, -NH₂ 等强极性官能团,因而能被吸附在沸石的外表面除去.其他一些有机污染物如酚类、苯胺、苯醌等多为极性分子,分子直径适中,可以被沸石吸附.

沸石作为一种天然、无毒、无味且对环境没有影响的吸附剂,在污水处理中有着巨大的应用潜力.(1)用沸石做吸附剂,经济实用,设备的构造简单,管理方便;(2)具有综合治理废水水源的功能(pH 值、色、味等);(3)再生简单;(4)无毒无害耐磨耐蚀,廉价易得,且有越用越好的趋势.由于沸石对氨氮特殊的去除效果及吸附有机物分子的能力,可用于微污染原水的处理.国家科委已将“沸石去除水中有机

污染物技术”研究课题列为“九五”攻关课题.这将对我国水污染的治理和饮用水的处理具有重要的意义.因此,深入开展有关沸石在水处理中的应用研究具有广阔的前景.相对地讲,将沸石应用于水处理中还是比较新的技术,在确定影响吸附效果的各种环境因素(如 pH 值、离子强度、有机物初始浓度、沸石用量、竞争吸附的阴、阳离子等)、对沸石吸附去除各种有机物的性能、最佳吸附条件、吸附过程可能的机理以及吸附有机物的脱附方法等方面还需做大量的研究工作.

水中的有机污染物是今后水污染防治和饮用水深度处理的首要对象.沸石因其优异的吸附性能及无毒、无味且对环境没有影响,而在污水处理中有着巨大的应用潜力.同时,由于水中有机污染物的种类及含量与日俱增,单纯的一种吸附剂或一种方法往往达不到预期的目的,今后应大力开发各种方法联用的技术.