

大型分析测试技术助力支撑废弃物粉煤灰“变废为宝”

王林霞, 徐鑫涛, 陶菲菲

(1. 绍兴文理学院化学化工学院, 浙江绍兴 321000)

摘要: 现代大型分析测试技术是科学研究顺利开展的保证。粉煤灰是发电厂在燃煤过程中形成的废弃物。以粉煤灰为原料制备 NaA-X 型沸石分子筛, 以现代测试手段为依托进行表征, 并将其用于含氮废水的处理, 是一种将粉煤灰变废为宝、高价值化、高资源化、环境效益化利用的有效途径。

关键词: 大型分析测试技术; 粉煤灰; 分子筛; 氨氮吸附

中图分类号: O642.1

文献标识码: A

1 引言

燃煤发电一直是我国主要电力来源, 燃煤过程中产生大量的粉煤灰^[1], 它的主要成分是 Al_2O_3 、 SiO_2 。而粉煤灰的大量排放带来一系列的环境和健康问题, 将直接导致土壤、大气和水体等环境污染问题^[2-5]。但粉煤灰虽然作为燃煤电厂的固体废弃物, 因化学成分含有大量的硅酸铝盐, 具有较大的利用价值。近年来相继应用于建筑材料^[6]、废水、废气处理^[7, 8]和合成分子筛^[9]等领域。

沸石分子筛是一种具有催化、吸附、离子交换等分子筛功能的一系列天然及人工合成的铝硅酸盐材料^[10, 11]。其基本分子式 $\text{M}_n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XSiO}_2 \cdot \text{YH}_2\text{O}$, 其中 M 代表阳离子, n 代表阳离子价态, Y 代表水化程度, 由于硅铝比最小为 1 的情况下才可形成分子筛, 因此 X 最小值为 2^[12]。目前制备粉煤灰基沸石分子筛方法主要将粉煤灰中 Al_2O_3 、 SiO_2 溶出至溶液中再采用其他合成方法进行合成。碱熔融-水热法是目前最有应用前景的制备方法。

废水中的氨氮是影响水体富营养化和环境污染的重要原因。Zhang 等^[13]利用硫酸改性沸石处理模拟含氮废水, 研究表明, 当氮含量在 10-40 mg/L, pH 在 5.5-10.5 时, 氮去除率达 60%。由此可见, 粉煤灰沸石具有较好的脱氮效果, 这不仅为粉煤灰的综合利用开辟了一条新路径, 也为氨氮废水的处理提供了一种新方法。

现代大型的分析测试技术 (XRD

TEM、SEM-EDS、SAP 等)是保证本研究课题顺利开展的前提。本论文在分子筛制备过程中采用 XRD、SEM、TEM、BET、FT-IR 等表征分子筛的物化性质、微观结构特征,并研究所合成的 NaA-X 分子筛对氨氮废水的吸附行为。

2 实验部分

2.1 实验材料和仪器

实验原料为绍兴热电厂提供的粉煤灰。

本实验所涉及仪器:

X-射线衍射仪 (Empyrean XRD-6000, BRUKER AXS);

扫描电子显微镜-X 射线能谱仪(SEM-EDS, JSM-6360LV, JEOL, X-Act, Oxford)透射电子显微镜(TEM, JEM-1011, JEOL);

比表面和空隙分析仪 (TriStar 3020 (Micromeritics));

红外光谱仪 (Nexus, Nicolet);

紫外分光光度计 (UV-2550, SHIMADZU)。

2.2 水热合成

a. 粉煤灰的酸化: 90°C 下, 液固比(mL/g)为 3:1, 用 6 mol/L 的 HCl 溶解粉煤灰, 加热 1 h, 过滤洗涤至中性, 干燥备用。

b. 分子筛制备: 一定量 NaOH 和酸化后的粉煤灰在 750 °C 焙烧 2 h, 研磨, 加一定量的去离子水搅拌 12 h, 90°C 下水热反应 8 h, 冷却, 抽滤洗涤至 pH 9-10, 干燥备用。

2.3 沸石吸附水中氨氮的研究

纳氏试剂分光光度法^[4]测定沸石对氨氮的吸附量: NH₄Cl 3.819 g, 溶解转移至 1L 容量瓶中, 定容得 1 g·L⁻¹ 氨氮标准液为母液。将母液稀释到所需的浓度, 一定量的分子筛在 30°C 下与 50 mL NH₄Cl 溶液混合振荡, 吸取上层清液, 过滤, 加入显色剂, 定容, 混合均匀后, 使用紫外分光光度计在 420 nm 下测溶液吸光度, 公式如下:

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (2)$$

式中: E 为氨氮去除率, %; C_0 、 C_e 和 C_0 分别为吸附前和吸附平衡后氨氮溶液浓度, mg·L⁻¹。 q 为吸附量, mg·g⁻¹; V 为溶液体积, L; m 为沸石质量, g。

3 实验结果

3.1 分子筛的制备

3.1.1 碱灰比对 NaA-X 型沸石分子筛合成的影响

采用碱灰比(质量比)为 1.2:1、1.6:1、1.8:1、2.0:1，焙烧温度为 750 °C，晶化温度 90 °C，晶化时间 8 h，不外加硅源和铝源。

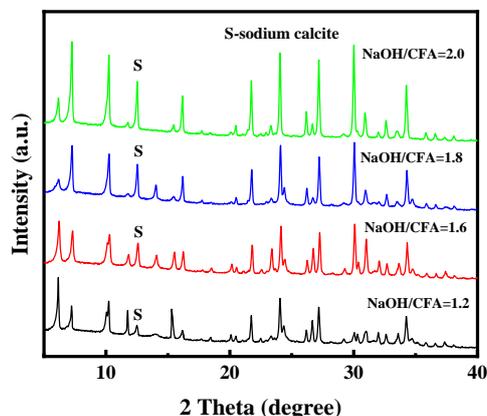


图 1 不同分子筛产物的 XRD 图

由图 1 可知，碱灰比对产物的结构有较大影响。当碱灰比为 1.2:1 时，X 型分子筛(PDF 38-0237)衍射峰峰型较为尖锐，存在一定的 A 型(PDF 39-0223)衍射峰。但随着碱灰比从 1.2:1 增大到 2.0:1，X 型沸石分子筛特征峰降低，A 型沸石峰逐渐增加，当达到 2.0:1 时，产物主要为 A 型沸石分子筛，相对百分比含量达 82%，这说明 NaOH 含量的增加有利于 A 型沸石的形成，并且出现了较多方钠石的衍射峰，这可能因为晶化反应过程的碱性变强，从而使 SiO_4^{2-} 的聚合度变低生成方钠石。综合考虑碱灰比选择 1.2。

3.1.2 硅铝比对 NaA-X 型沸石分子筛合成的影响

固定其他条件不变，碱灰比为 1.2:1，焙烧温度为 750 °C，晶化温度为 90 °C，晶化时间 8 h，调节反应前驱体中的硅铝比例 (0.8、1.03、1.3、2.0、2.8、3.0)，分析成分变化对产物的影响。

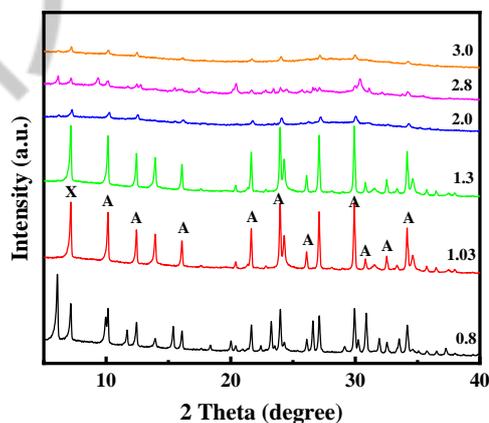


图2 硅铝比对合成 NaA-X 型沸石分子筛影响的 XRD 图

a. 0.8; b. 1.03; c. 1.3; d. 2.0; e. 2.4; f. 2.8; g. 3.0

由图2可知,在硅铝比为0.8时出现了强度较高也较纯的NaA型分子筛的XRD特征峰(PDF 39-0223),峰型较为尖锐,结晶较完整;但随着硅铝比的增加NaX分子(PDF 38-0237)的峰强度逐渐增加,而NaA型分子筛的峰强度逐渐降低,但此实验中合成的产物为NaA和NaX型分子筛两相共存体系,NaX具有较大的比表面积,NaA具有大的阳离子交换容量,该体系更有利于吸附氨氮。当硅铝比增大至2.0时,NaA和NaX型分子筛的XRD特征峰变宽,峰高较低,相对结晶度降低,继续增加硅铝比到3.0,谱图中A型和X型沸石特征峰全部消失,含有一定量的未知沸石,相对结晶度进一步降低,有部分反应物未反应完全。由上可知,调节硅铝比和碱灰比,得到的产物以NaA-X型为主,其中X占70%。

3.2 分子筛的表征

上述条件下制备的NaA-X型沸石分子筛的形貌如图4,观察其为A型、X型共存体系,存在部分立方体结构,也存在部分正八面体结构,粒径大小相对均匀。

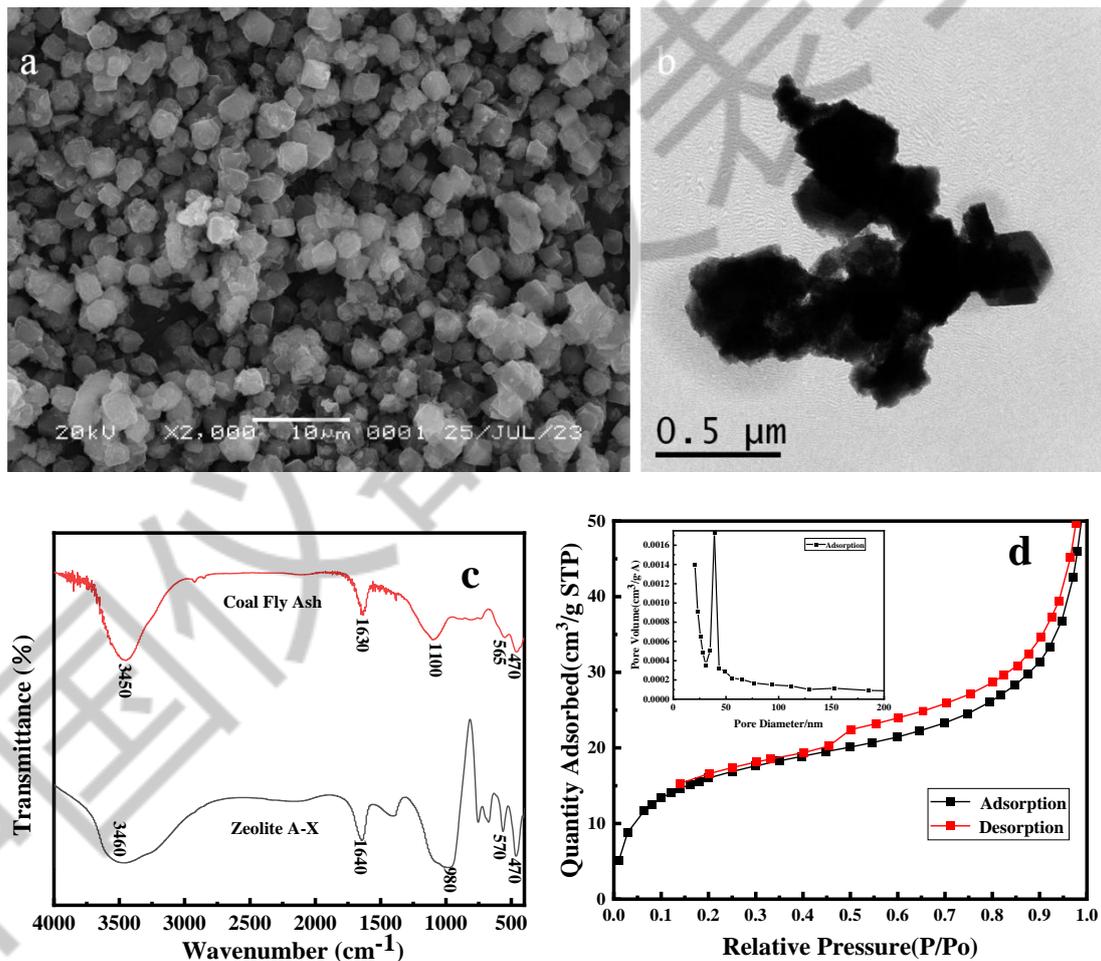


图4 NaA-X型分子筛的SEM(a)、TEM(b)、FT-IR(c)和BET(d)图;

图 4c 是粉煤灰及其合成的分子筛的 FT-IR 图。由图可知合成沸石后，粉煤灰 1100 cm^{-1} 处 T-O-Si(T=Si 或 O)非对称伸缩振动峰偏移至 980 cm^{-1} ，这是因为合成的沸石结构中含有大量的 Si-O-Na，相对于 T-O-Si，Si-O-Na 的键长更长，键角更小，导致吸收峰向波数减小的方向偏移^[15]。分子筛中 $465\text{-}470\text{ cm}^{-1}$ 归属于 T-O 的弯曲振动峰，在 $565\text{-}570\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属于沸石外部连接的双环振动峰，表明双环结构的沸石晶体框架的形成。图 4d 是粉煤灰基沸石分子筛 NaA-X 的氮气吸脱附曲线图。如图所示，其吸附等温线是 VI 型等温线，具有典型的 H3 滞后环，证实了介孔结构的存在^[16]。NaA-X 的比表面积分别为 $389.3967\text{ m}^2/\text{g}$ ，很明显 NaA-X 混合型分子筛的比表面积较大，主要是因为 NaX 的存在，这与文献报道相符合^[17]。同时，从孔径分布来看，NaA-X 在 $25\text{-}50\text{ nm}$ 范围内存在大量的介孔和大孔(图 4d 插图)，这些都有利于吸附应用研究。

3.3 NaA-X 对氨氮的吸附行为研究

a. 吸附动力学

在沸石投加量为 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，温度为 303 K ，吸附 50 mL 浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氨氮溶液，在不同吸附时间下采用紫外分光光度计测定溶液氨氮的浓度如图 5。

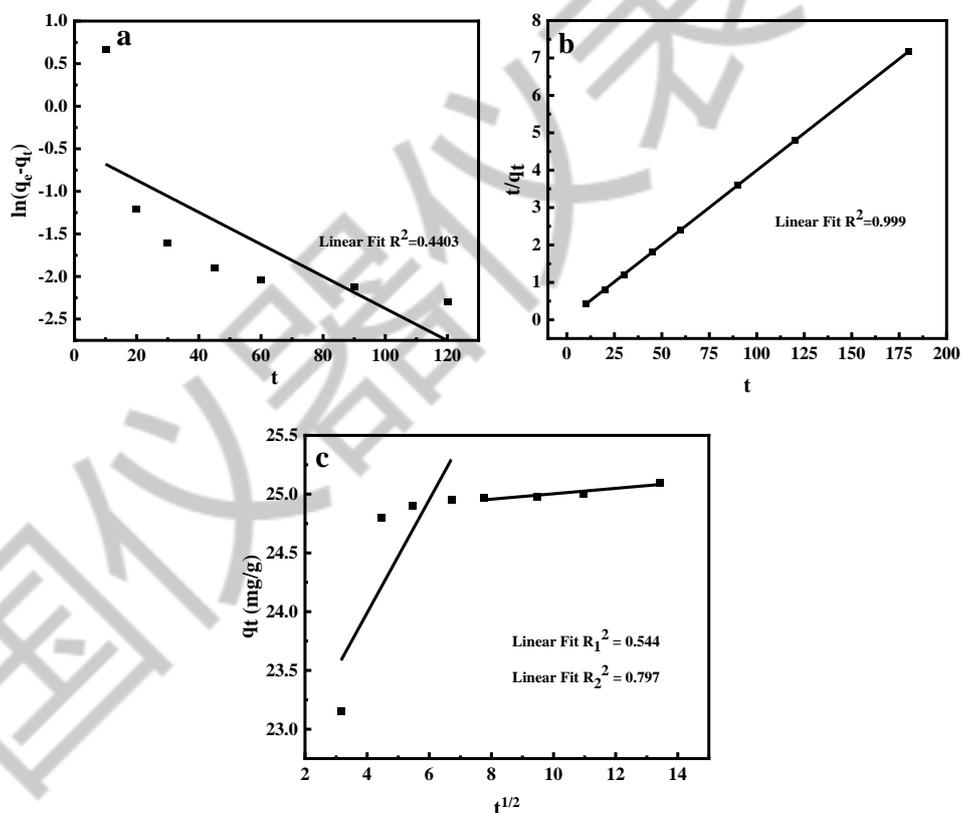


图 5 粉煤灰基沸石 NaA-X 吸附氨氮的动力学模型：

(a) 准一阶吸附动力学模型；(b) 准二阶吸附动力学模型；(c) 颗粒内扩散模型

三种模型的相关参数如表 1 所示。结合图 5 和表 1 可知，与准一阶动力学和颗粒内扩散模型相比，准二级吸附动力学模型的线性相关系数 $R^2=0.999$ 最大，更能描述沸石分子筛 NaA-X 对氨氮的吸附，实验所得的吸附量(25.1 mg/g)更接近理论值(25.18 mg/g)。说明沸石分子筛对氨氮的吸附能力与生物炭吸附剂上的吸附点位有关，占据主导地位的是化学吸附而非物理吸附。另外，图 5c 中的颗粒内扩散模型中的 q 与 $t^{1/2}$ 图，经过线性拟合， R_1^2 和 R_2^2 分别为 0.544 和 0.797，这说明合成的沸石对氨氮的吸附分为表面吸附和颗粒内扩散两个阶段，但是颗粒内扩散模型的相关系数要低于准二阶模型，说明颗粒内扩散参与了吸收过程，而不是速率控制步骤。

表 1 沸石分子筛的动力学参数

初始浓度 C0 (mg/L)	模型							
	拟一阶动力学		拟二阶动力学		颗粒内扩散模型			
50	$q_{e,cal}$ (mg/g)	0.612	$q_{e,cal}$ (mg/g)	25.180	I_1	22.062	I_2	24.772
	K_1	0.019	K_2	0.565	K_{d1}	0.482	K_{d2}	0.023
	R^2	0.534	R^2	0.998	R_1^2	0.696	R_2^2	0.864

b. 吸附热力学

为探究沸石对氨氮的吸附机理，采用常用 Freundlich 模型、Langmuir 模型和 Temkin 模型进行粉煤灰基沸石吸附氨氮的拟合。

Freundlich 模型: $lg q_e = lg K_F + n lg C_e$

Langmuir 模型: $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{b \times q_{max}} \cdot \frac{1}{C_e}$

Temkin 模型: $q_e = K_T \times ln f + K_T \times ln C_e$

其中， q_e 、 q_{max} 是平衡时和最大的吸附量； C_e 是吸附平衡时的浓度； b ， K_F ， n ， f 是三种模型的相关常数。分别在 T 为 303K 和 313K 下研究粉煤灰基沸石分子筛的热力学，结果如图 6 和表 2 所示。

表 2 不同模型的相关参数

模型	Freundlich			Langmuir			Temkin		
	K_F	n	R^2	q_{max} (mg/g)	b	R^2	K_T	f	R^2

T(K)	303	9.33	0.344	0.949	64.52	0.026	0.997	10.38	0.676	0.919
	313	13.80	0.285	0.974	60.86	0.049	0.998	11.33	0.783	0.952

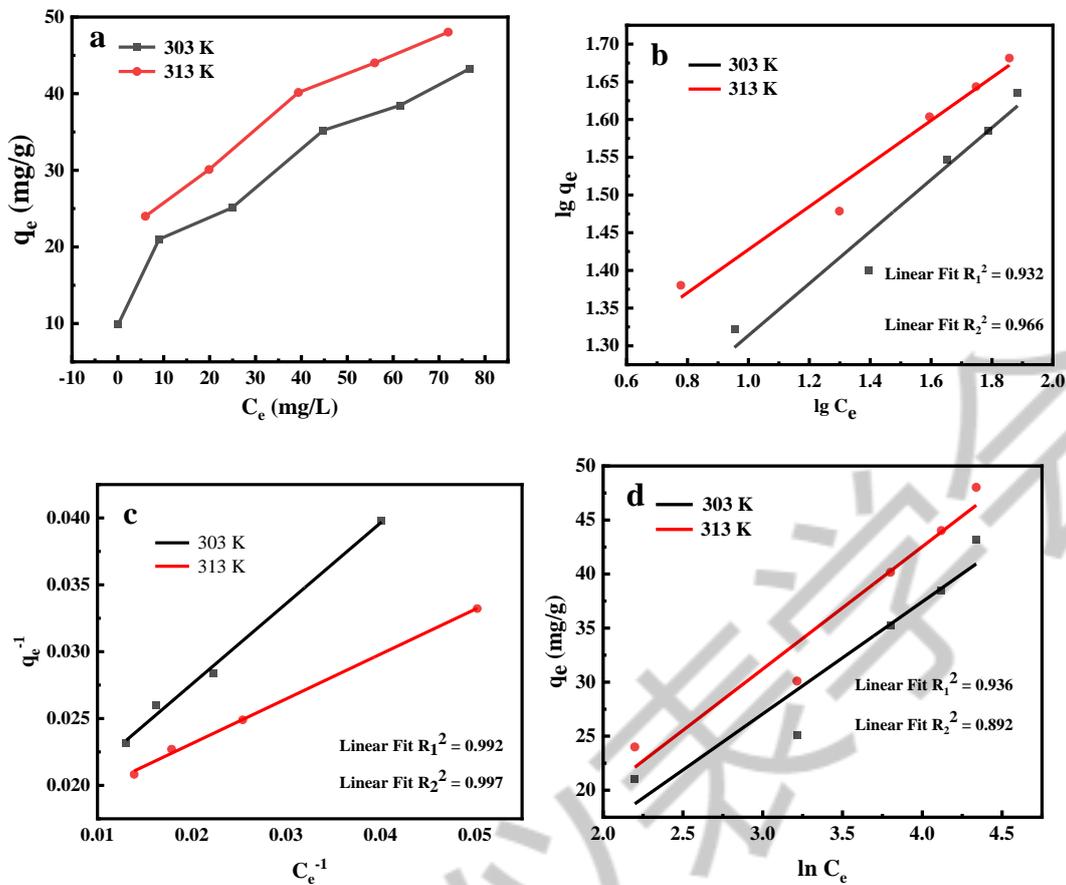


图6 不同温度下不同初始浓度粉煤灰基沸石分子筛 NaA-X 对氨氮的吸附和热力学模型模型 (a); (b) Freundlich 模型; (c) Langmuir 模型; (d) Temkin 模型

与 Freundlich 模型和 Temkin 模型相比, Langmuir 模型的线性相关系数 $R^2=0.998$, Langmuir 模型更能反映氨氮在粉煤灰基 A 型与 X 型混合沸石上的吸附行为。吸附属于单分子层均匀吸附, 最大吸附量为 $43.22 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。并且 Langmuir 模型下的 R_L 值为 0.2898, 介于 0-1 之间说明吸附过程是优惠吸附^[64]。Temkin 模型中 K_t 值高于 1, 说明存在一定的化学吸附^[65]。

4 结论

利用大型分析测试手段, 将经碱熔融-水热法制备的沸石分子筛, 通过 XRD 物相分析该分子筛为 NaA-X 型沸石分子筛, 电镜表征可以看到其大部分呈八面体结构, S_{BET} 为 $389.39 \text{ m}^2/\text{g}$, 通过 FT-IR 检测合成的分子筛具有 NaA 和 NaX 型分子筛的特征骨架结构。在吸脱氨氮废水方面, 在 C_0 为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、吸附时间为 45 min 时, 吸附效果较佳, 吸附量达 $25.1 \text{ mg}/\text{g}$;

NaA-X 型沸石的吸附符合准二阶动力学模型和 Langmuir 模型。先进测试手段的使用有助于粉煤灰废弃物的合理利用，是实现“变废为宝”的重要保证。

参考文献：

- [1]张永生, 董舵, 肖逸, 等. 我国能源生产、消费、储能现状及碳中和条件下变化趋势[J]. 科学通报, 2021, 66(34): 4466-4476.
- [2]魏永. 浅谈粉煤灰在水泥混凝土中的应用[J]. 工程与建设, 2007(04): 627-629.
- [3]Akar, Polat, Galecki, et al. Leaching behavior of selected trace elements in coal fly ash samples from Yenikoy coal-fired power plants[J]. Fuel Process Technol, 2012, 104: 50-56.
- [4]Xun G, Hong Y, Dan Z, et al. Leaching characteristics of heavy metals in fly ash from a Chinese coal - fired power plant[J]. Asia - Pacific Journal of Chemical Engineering, 2010, 5(2).
- [5]季英杰, 罗冰. 粉煤灰的综合利用研究现状及发展前景[J]. 电力与能源进展, 2020, 8(6): 8.
- [6]Tao F, Jxa B, Cya B, et al. Graphene oxide wrapped melamine sponge as an efficient and recoverable adsorbent for Pb(II) removal from fly ash leachate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 367: 26-34.
- [7]王平. 谈粉煤灰软基的处理及应用技术[J]. 山西建筑, 2016, 042(035): 72-73.
- [8]Gao J, Zhao J, Zhang J, et al. Preparation of a new low-cost substrate prepared from drinking water treatment sludge (DWTS)/bentonite/zeolite/fly ash for rapid phosphorus removal in constructed wetlands[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 261: 121110.
- [9]郭慧娴, 李水娥, 李慧赢. 改性粉煤灰对 SO₂ 的吸附试验研究[J]. 金属矿山, 2018, 6: 187-191.
- [10]孙少博, 张永锋, 崔景东, 等. 粉煤灰高值化利用中的除铁工艺[J]. 化工新型材料, 2015(1): 223-225.
- [11]谢彬. 无有机模板晶种法合成沸石催化材料[D]. 吉林: 吉林大学, 2010.
- [12]Syed S, Sohrab R. Progress towards a dry process for the synthesis of zeolite-A review[J]. Reviews in Chemical Engineering, 2005, 21(5): 265-306.
- [13]Zhang J, Chu Y, Liu X, et al. Interzeolite transformation from FAU to CHA and MFI zeolites monitored by UV Raman spectroscopy[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2019, 40(12): 1854-1859.

[14]纳氏试剂分光光度法, GB 7479-87.

[15]杨林, 李贺军, 曹建新. 酸溶粉煤灰残渣制备 4A 分子筛[J]. 武汉理工大学学报, 2012,34(9): 31-35.

[16]吕林艺. 复合模板体系合成高稳定性介孔分子筛[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.

[17]巩师俞. 沸石改性对水中氨氮及有机物的吸附试验研究[D]. 甘肃: 兰州交通大学, 2013.

中国仪器信息网