

# 煅烧 - 碱溶法制粉煤灰类沸石吸附剂 及其在处理含铅废水中的应用

李方文 魏先勋 李彩亭 张德见

(湖南大学环境科学与工程系, 长沙 410082)

**摘要** 粉煤灰吸附性能研究是当前环境科学领域中的一个研究热点,但原状粉煤灰的吸附效果不理想。本文报道的用煅烧 - 碱溶法制得类沸石吸附剂的比表面积为  $112.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 、孔隙率为  $83.1\%$ ,分别是改性前的  $40.22$  和  $1.67$  倍。用此类沸石吸附剂来处理浓度为  $200 \text{ mg/L}$  的模拟含铅废水,去除率为  $84.87\%$ ,吸附容量为  $33.94 \text{ mg/g}$ ,分别是改性前的  $31.13$  和  $31.42$  倍,处理效果优于市售一级活性炭。并用  $0.1 \text{ mol/L}$  的  $\text{HCl}$  溶液和饱和  $\text{NaCl}$  溶液再生此吸附剂,解吸率达到了  $98\%$  以上,此再生的类沸石吸附剂处理含铅废水的去除率也达到了  $83\%$  以上。

**关键词** 煅烧 - 碱溶法 粉煤灰 类沸石吸附剂 去除率 吸附容量 再生

## Manufacture of zeolite-like sorbent with fly ash by the method of calcination-alkali dissolve and application of treatment in waste water containing lead

Li Fangwen Wei Xianxun Li Caiting Zhang Dejian

(Department of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082)

**Abstract** Study of fly ash adsorptive performance is a researchful hot in the field of environmental science, but adsorptive effect of original fly ash is not ideal. Ratio surface area of zeolite-like sorbent manufactured by the method of calcinations-alkali dissolve is  $112.6 \text{ m}^2/\text{g}$  and its hole gap rate is  $83.1\%$ . Compared with original fly ash, ratio surface area and hole gap rate of zeolite-like sorbent increase  $44.22$  and  $1.67$  times respectively. The removal rate and adsorptive capacity of lead achieve to  $84.87\%$ ,  $33.94 \text{ mg/g}$  respectively in the treatment of imitated wastewater of lead (concentration:  $200 \text{ mg/L}$ ), they are  $31.13$ ,  $31.42$  times of these of original fly ash respectively. The effect is better than that of alive character in the market. The sorbent is reused by being soaked in the solution of  $0.1 \text{ mol/L}$   $\text{HCl}$  and summative  $\text{NaCl}$ , and the separating absorption rate exceeds  $98\%$ . The removal rate exceeds  $83\%$  in the treatment of wastewater containing lead with the reused zeolite-like sorbent.

**Key words** method of calcinations-alkali; fly ash; zeolite-like sorbent; removal rate; adsorptive capacity; reuse

粉煤灰是锅炉燃烧后排出的一种工业废渣,由于它具有多孔性、比表面积较大、含有  $\text{Si-O}$  和  $\text{Al-O}$  等活性基团,因而具有一定的吸附性能。目前对它在废水和废气中的研究很多,但研究结果显示,光用原状粉煤灰的处理效果不佳,而且处理后的粉煤灰的再处理也是一个问题,很容易造成二次污染。为此就要研究粉煤灰的改性,以提高它的比表面积和吸附容量,并且要研究它的再生问题。我们用煅烧 - 碱溶法改性粉煤灰制得类沸石吸附剂,并且用此类沸石吸附剂来处理含铅废水以并研究了此吸附剂的再生问题,结果令人满意。

### 1 改性原理

粉煤灰的化学成分主要是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$ ,从它的 SEM 照片(见图 1)来看,主要由各种大小不一的颗粒构成。从它的 XRD 图形(见图 2)来看,主要由无定型的玻璃体和晶体(主要是  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ )组成。它具有偏高岭石的结构,可用来合成沸石<sup>[1]</sup>, Cheng Fang-lin<sup>[2]</sup>把这类沸石叫类沸石物质。这种类沸石具有很大的比表面积和离子交换功能,因而它的吸附容量比原状粉煤灰得到了很大的提高,特别对废水的重金属离子具有很好的去除作用,而且吸附后容易再生,降低了废水的处理成本。

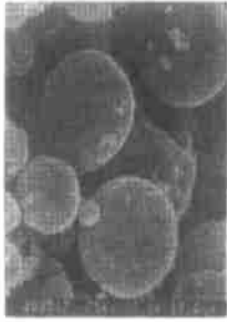


图1 原状粉煤灰的 SEM 照片

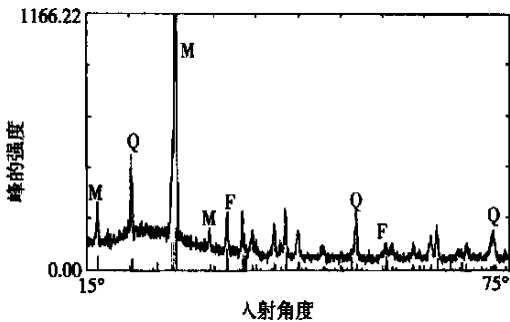


图2 原状粉煤灰的 XRD 图

M. 莫来石; Q. 石英; F. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



图4 煅烧后粉煤灰的 SEM 照片

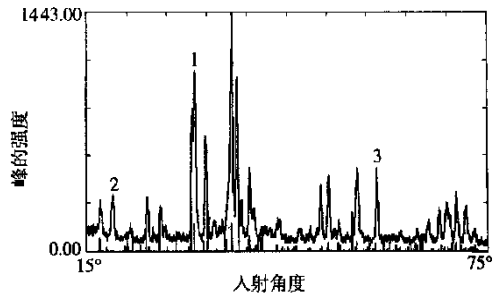


图5 煅烧后粉煤灰的 XRD

1. NaAlSiO<sub>4</sub>; 2. Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>; 3. FeSiO<sub>4</sub>

## 2 改性的工艺流程

本实验用的粉煤灰是某电厂 7<sup>#</sup>、8<sup>#</sup> 炉旋风除尘器收下的粉煤灰,比重为 1.98 g/cm<sup>3</sup>,含水量为 0.46%,平均粒径为 45 μm,化学成分见表 1。

表 1 原状粉煤灰的化学成分

成分	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	烧失量
百分比 (%)	25.4	60.47	2.92	1.31	1.16	0.15	5.82

改性粉煤灰的工艺流程见图 3,经正交试验确定工艺流程中的参数为:煅烧温度为 850,煅烧时间为 2 h;粉煤灰与助溶剂的重量比为 10 5;氢氧化钠的浓度为 3 mol/L,固液比为 1 10;老化时间为 2 h,温度为 55;晶化时间为 5 h,温度为 100;活化温度为 500,时间为 1 h。

在此工艺流程中,加入助溶剂是为了促使粉煤

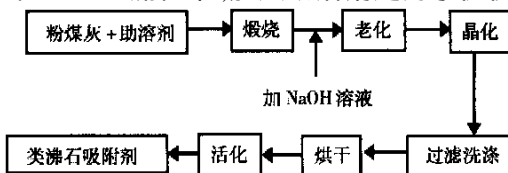


图3 类沸石合成的工艺流程图

灰中的玻璃体溶解,煅烧是为了破坏粉煤灰中的晶相结构而便于后面的老化与晶化。老化与晶化是为了在加入氢氧化钠溶液后结晶出沸石。煅烧后粉煤灰的 SEM 和 XRD 如图 4、图 5 所示,晶化后的 SEM 与 XRD 如图 6、图 7 所示。



图6 晶化后的 SEM 照片

对比图 2 和图 5 可知:在图 5 中,22—35 区域内宽大的玻璃体特征峰消失,衍射曲线底部变平了,说明玻璃体溶解了<sup>[3]</sup>。由图 1 和图 4 也可得出粉煤灰中的大小不一的颗粒溶解了,在图 4 中代之的是片状结构物,说明助溶剂确实有助溶的作用。同时,石英、莫来石的特征峰也消失,这说明在高温和助溶剂的作用下,使得 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之间的结合键能大为减弱,从而破坏了它们的晶相结构。

从图 7 中得到的 d 值有 A 型沸石的 3.6823、

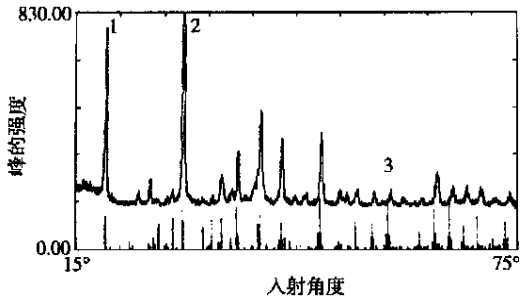


图 7 晶化后粉煤灰的 XRD

1.  $\text{Na}_2(\text{SiAlO}_4)$ ; 2.  $\text{Na}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.1\text{SiO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ; 3.  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$

2. 5445、2. 0774, P 型沸石的 3. 182、7. 190、2. 706, 证明合成的类沸石中有 A、P 型沸石存在。同时有菱型、立方体型的结构物存在,也可证明上述两种沸石的存在。

### 3 改性类沸石的吸附性质

通过比表面积、真、假密度的测定,得到类沸石与原状粉煤灰的比表面积、孔隙率,并与市售一级活性炭列表于表 2。

表 2 合成类沸石、原状粉煤灰、市售一级活性炭吸附参数比较

种 类	比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	真密度 ( $\text{g}/\text{mL}$ )	假密度 ( $\text{g}/\text{mL}$ )	孔隙率 (%)
合成类沸石	112.6	2.0	0.33	83.5
原状粉煤灰	2.8	1.0	0.50	50.0
市售活性炭	640	2.2	1.25	43.2

从上表可看出,合成的类沸石吸附剂的比表面积为原状粉煤灰的 40.22 倍,孔隙率为 1.67 倍。

### 4 含铅废水的处理

在三个 250 mL 的锥形瓶中分别加入 100 mL 浓度为 200.00 mg/L 的模拟含铅废水,再分别加入合成类沸石、原状粉煤灰、市售一级活性炭各 0.5 g,在常温下中速(380 r/min)搅拌 15 min,静置 3 min,过滤,取滤液 20 mL 用 EDTA 滴定(用二甲酚橙作指示剂)滤液中铅离子的浓度<sup>[4,5]</sup>,算得滤液中的铅离子浓度、铅的去除率、铅的吸附容量如表 3 所示。从表 3 得出,合成类沸石吸附铅的去除率是原状粉煤灰的 31.31 倍,吸附容量是 3.13 倍。合成类沸石吸附铅的去除率和吸附容量均是市售一级活性炭的 1.21 倍。由于合成类沸石中含有大量的钠离子和较大的孔隙率,可与废水中的铅离子进行离子交换吸

附<sup>[6]</sup>。因此,虽然市售一级活性炭的比表面积是类沸石的 5.68 倍,但对铅离子的去除效果不及合成的类沸石。这说明吸附的效果不仅仅是由吸附剂的比表面积决定,它还与吸附剂的孔隙率、粒径、离子交换等因素有关。

表 3 吸附剂吸附铅离子的去除率与吸附容量比较

种 类	原液铅离 子的浓度 ( $\text{g}/\text{mL}$ )	滤液铅离 子的浓度 ( $\text{g}/\text{mL}$ )	去除率 (%)	吸附容量 ( $\text{mg}/\text{g}$ )
合成类沸石	200.00	30.26	84.87	33.94
原状粉煤灰	200.00	194.58	2.71	1.08
市售活性炭	200.00	59.62	70.19	28.14

在吸附法处理废水中,处理后吸附剂的再处理是一个重要的问题,若处理不当,极易造成二次污染。若能再生处理,不仅能降低废水的处理成本,而且能避免二次污染。我们分别用 0.1 mol/L 的 HCl 和饱和 NaCl 溶液再生处理吸附后的类沸石,结果见表 4。在前者中是将吸附饱和的类沸石吸附剂置于 0.1 mol/L 的 HCl 溶液中,不断搅拌 30 min,再过滤、洗涤至中性,烘干,作为再生类沸石吸附剂;在后者中是将达到吸附饱和的类沸石吸附剂置于 90—100 的饱和 NaCl 溶液中,搅拌 15 min 后,再过滤、洗涤、烘干,作为再生类沸石吸附剂。

表 4 再生类沸石对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附结果

再生类沸石	$\text{Pb}^{2+}$ 浓度 ( $\text{mg}/\text{L}$ )		去除率 (%)	解吸率 (%)
	吸附前	吸附后		
0.1 mol/L 的 HCl 解吸的类沸石	200	33.41	83.29	98.14
饱和 NaCl 溶液 解吸的类沸石	200	32.12	83.94	98.91

从上表中得出,再生类沸石吸附剂对铅离子的去除率比原类沸石吸附剂对铅离子的去除率稍为降低了一些,解吸率均达到了 98% 以上,饱和 NaCl 溶液的解吸效果比 0.1 mol/L 的 HCl 溶液的好。

### 5 经济效益分析

目前市售一级活性炭的价格在 5000 元/t 以上,而用煅烧-碱溶法制得的类沸石吸附剂的价格

(下转第 67 页)

示)。此外,加入的电解质需能在纤维和木素、细小纤维之间起架桥、缠结作用。混凝剂发挥了以上两方面的功能。而  $\text{Al}^{3+}$  离子的水化能力、对纤维的吸附能力以及架桥能力都是最强的<sup>[8]</sup>,因此,本文采用硫酸铝作混凝剂。

## 4 结 论

(1)LRP 系统中,纤维污泥、混凝剂、酸具有各自独特的功能,在三者的共同作用下,黑液中聚合稳定的碱木素胶体可完全析出。

(2)LRP 工艺与酸析木素工艺相比,减少酸用量,同时减弱了出水酸度,便于后续处理;与酸析混凝工艺相比,减少混凝剂的用量,并且能加快沉降速度。

(3)对试验废水,LRP 工艺参数为:pH=5,绝干纤维污泥与进水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  质量之比为 1.1,硫酸铝投加量为 160 mg/L, $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率达 63% 以上。

(4)LRP 工艺适用于中小制浆造纸企业的黑液与中段水处理。

## 参 考 文 献

- [1] 周思毅,罗毅.我国小草浆厂污染治理技术分析和评价.环境科学研究,1999,12(5):24—26
- [2] He Zhen, Hynninen Pertti. The colloidal properties of the system of the lignin removal process. European Water Pollution Control,1995,5(3):1—6
- [3] 秦毅红,王云燕,舒余德.造纸黑液酸析法回收木质素.环境污染与防治,1999,21(4):5—7
- [4] 张芝兰,陆雍森.稻麦草类碱木素混凝剂的性质及其应用.环境科学学报,1997,17(4):450—454
- [5] J. P. 凯西主编.制浆造纸化学工艺学第一卷(第三版).北京:中国轻工业出版社,1990
- [6] 郑忠,李宁.分子力与胶体的稳定和聚沉.北京:高等教育出版社,1995
- [7] 杨卫明,石颐.酸析木素法处理造纸黑液的改进与应用.环境工程,1997,15(2):3—6
- [8] 马青山,贾瑟,孙丽珉.絮凝化学和絮凝剂.北京:中国环境科学出版社,1988

(责任编辑:郑晓梅)

(上接第 63 页)

为 1000 元/t 左右。照此价格计算,处理 1 t 含铅废水吸附剂的费用如下:类沸石吸附剂为 0.98 元,市售一级活性炭为 1.89 元,是前者的 1.92 倍。并且类沸石吸附剂的制造原料来源广泛,是废物的再生利用,具有良好的社会效益。

## 6 结 论

(1)用煅烧-碱溶法制得的类沸石吸附剂的比表面积为  $112.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ,孔隙率为 83.1%,对铅离子有良好的吸附去除作用,吸附去除率达到了 84.87%,吸附容量为 33.94 mg/g。效果优于市售一级活性炭,是一种性能良好的吸附剂,并且成本低廉。

(2)吸附后的类沸石吸附剂能再生利用,用 0.1 mol/L 的 HCl 溶液和饱和 NaCl 溶液可使它再生,解吸率达到了 98% 以上,用此再生的类沸石吸附剂处理含铅废水,去除率为 83% 以上。

(3)用此方法改性粉煤灰,不仅为粉煤灰的资源化探求了新的途径,而且是以废治废,是废物的综合利用,符合我国的可持续发展方针。

## 参 考 文 献

- [1] Fanor Mondragon, Fabio Rincon, Ligio Sewa. New perspectives for coal ash utilization: synthesis of zeolite materials. Fuel,1990,69:263—266
- [2] Cheng Fang Lin, Hsing-Cheng His. Resource recovery of waste fly ash: synthetic of zeolite-like material. Environ. Sci. Technol.,1995,29:1109—1117
- [3] 钱觉时等.粉煤灰的矿物组成(中).粉煤灰综合利用,2001,(2):37—39
- [4] 中南矿冶学院分析化学教研室等编.化学分析手册.北京:科学出版社,1984
- [5] 武汉大学三校编.分析化学试验.北京:高等教育出版社,1978
- [6] 邵靖邦,王祖谏.粉煤灰沸石的离子交换性.粉煤灰,1998,(4):28—30

(责任编辑:郑晓梅)