



移动扫码阅读

陈卓, 张志明, 桂联政, 等. 粉煤灰基沸石合成条件优化及其对苯的吸附性能研究 [J]. 能源环境保护, 2024, 38(6): 139-150.

CHEN Zhuo, ZHANG Zhiming, GUI Lianzheng, et al. Optimization of the synthesis conditions of zeolite adsorbents derived from coal fly ash and study on their adsorption performance on benzene [J]. Energy Environmental Protection, 2024, 38(6): 139-150.

粉煤灰基沸石合成条件优化及其对苯的 吸附性能研究

陈卓¹, 张志明¹, 桂联政¹, 孙科², 段华波^{1,3,4},

胡敬平^{1,3}, 梁莎^{1,3,*}, 杨家宽^{1,3,4,*}

(1. 长江流域多介质污染协同控制湖北省重点实验室, 华中科技大学环境科学与工程学院, 湖北武汉 430074; 2. 浙江浙能科技环保集团股份有限公司, 浙江杭州 310007; 3. 固废处理处置与资源化技术湖北省工程实验室, 湖北武汉 430074; 4. 煤燃烧国家重点实验室, 湖北武汉 430074)

摘要: 以粉煤灰为原料, 通过碱熔-水热法合成沸石吸附剂。首先将粉煤灰与氢氧化钠以 1:1.2 的质量比混合, 然后在 850 °C 下焙烧 2 h 得到碱熔灰, 随后通过单因素实验探究水热反应过程中前驱体硅/铝摩尔比、反应时间、温度和液/固比对粉煤灰基沸石吸附剂结构的影响。利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)和比表面积及孔径分析仪(BET)等手段对合成的粉煤灰基沸石进行表征。在水热反应前驱体硅/铝摩尔比为 1.5、反应时间 16 h、反应温度 70 °C、液/固比为 8 mL/g 的最佳条件下, 合成的产物中 X 型沸石相对质量分数为 96.3%, 比表面积达到 489.9 m²/g, 孔体积达到 0.28 cm³/g。在此基础上, 还探究了粉煤灰基沸石吸附剂对典型挥发性有机物苯的气体吸附效果, 并与商业活性炭进行了对比。结果表明, 在污染物初始浓度为 800 μg/L、吸附温度为 100 °C、气体流量为 200 mL/min、吸附剂装填量为 0.1 g 的条件下, 粉煤灰基沸石对苯的饱和吸附量为 41.5 mg/g, 优于商业活性炭(31.3 mg/g), 可为粉煤灰资源化利用提供参考。

关键词: 粉煤灰; 沸石; 水热法; 合成机理; 苯吸附

中图分类号: X703; X701 文献标识码: A 文章编号: 2097-4183(2024)06-0139-12

Optimization of the synthesis conditions of zeolite adsorbents derived from coal fly ash and study on their adsorption performance on benzene

CHEN Zhuo¹, ZHANG Zhiming¹, GUI Lianzheng¹, SUN Ke², DUAN Huabo^{1,3,4},
HU Jingping^{1,3}, LIANG Sha^{1,3,*}, YANG Jiakuan^{1,3,4,*}

(1. Hubei Key Laboratory of Multi-media Pollution Cooperative Control in Yangtze Basin, School of Environmental Science & Engineering, Huazhong University of Science and Technology (HUST), Wuhan 430074, China; 2. Zhejiang Zheneng Technology & Environment Group Co., Ltd., Hangzhou 310007, China; 3. Hubei Provincial Engineering Laboratory for Disposal and

收稿日期: 2024-05-14

修回日期: 2024-06-17

接受日期: 2024-06-19

DOI: 10.20078/j.eep.20240701

基金项目: 国家重点研发计划“循环经济关键技术与装备”重点专项资助(2023YFC3902802); 浙江浙能科技环保集团股份有限公司资助项目(TD-KJ-20-006)

作者简介: 陈卓(2001—), 男, 河南焦作人, 硕士研究生, 主要研究方向为粉煤灰基吸附剂制备。E-mail: M202374321@hust.edu.cn

通讯作者: 梁莎(1987—), 女, 湖南娄底人, 副教授, 主要研究方向为固废处理处置与资源化。E-mail: liangsha@hust.edu.cn

杨家宽(1973—), 男, 湖北鄂州人, 教授, 主要研究方向为固废处理处置与资源化。E-mail: jkyang@hust.edu.cn

Recycling Technology of Solid Waste, Wuhan 430074, China;

4. State Key Laboratory of Coal Combustion, Wuhan 430074, China)

Abstract: Zeolite adsorbents were synthesized through an alkali fusion-hydrothermal process, using coal fly ash as a raw material. Firstly, the coal fly ash was mixed with sodium hydroxide at a mass ratio of 1 : 1.2 and then roasted at 850 °C for 2 h to obtain the alkali-fused ash. The effects of the Si/Al molar ratio of the precursor, reaction time, temperature, and liquid/solid ratio on the structure of the zeolite adsorbents derived from coal fly ash were investigated through single-factor experiments conducted during the hydrothermal reaction. The synthesized zeolite adsorbents derived from coal fly ash were systematically characterized using X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM) and specific surface area and pore size analyzer (BET). Under the optimized conditions of a Si/Al molar ratio of the precursor set at 1.5, a reaction time of 16 h, a reaction temperature of 70 °C, and a liquid/solid ratio of 8 mL/g in hydrothermal reaction, the relative mass fraction of type X zeolite in the synthesized product was 96.3%, the specific surface area was 489.9 m²/g, and the pore volume was 0.28 cm³/g. Subsequently, the gas adsorption performance of benzene, a typical volatile organic compound, by zeolite adsorbent derived from coal fly ash was investigated and compared with commercial activated carbon. The results showed that at an initial pollutant concentration of 800 µg/L, an adsorption temperature of 100 °C, a gas flow rate of 200 mL/min, and an adsorbent loading of 0.1 g, the zeolite adsorbents derived from coal fly ash exhibited a saturated adsorption capacity of benzene at 41.5 mg/g, which was higher compared to commercial activated carbon (31.3 mg/g). This study provides a reference for the resource utilization of coal fly ash.

Keywords: Coal fly ash; Zeolite; Hydrothermal process; Synthesis mechanism; Benzene adsorption

0 引 言

近年来,伴随着我国经济持续发展,能源消耗量不断增加,多种新能源被开发利用以缓解能源需求,但燃煤发电仍是主要的能源供给方式^[1]。粉煤灰是煤炭燃烧过程中产生的主要副产物。2021 年我国粉煤灰年产量已经达到 7.9 亿 t^[2]。粉煤灰高效资源化利用可助力“双碳”目标的实现。目前,粉煤灰主要作为混凝土的掺合料或用于其他建筑领域,附加值较低。沸石是一种硅铝酸盐矿物晶体,具有较高的比表面积、丰富的孔隙结构、优异的稳定性的特点,是用于水处理的理想材料之一^[3-4],但以化学试剂或矿物资源合成沸石会增加其生产成本,进而增加其产业化难度^[5]。粉煤灰具有高二氧化硅含量、高氧化铝含量的特点,可作为合成沸石的原料,实现粉煤灰高附加值资源化利用^[6-8]。

目前粉煤灰基沸石合成方法主要包括直接水热法^[9],微波辅助水热法^[10],超声辅助水热法^[11],碱熔-水热法^[12]等。直接水热法对粉煤灰中所含硅、铝组分利用率较低,合成的沸石纯度和产率均较低。微波辅助、超声辅助等手段虽然能够在—

一定程度上提高产物结晶度,但该方法对设备要求较高,难以实现工业化应用^[13]。碱熔-水热法能够极大提升粉煤灰的反应活性,提高沸石产物的纯度^[14],工业流程较为简单,对生产设备要求较低^[15]。研究人员发现,以粉煤灰为原料制备沸石过程中,水热反应相关参数对合成沸石的晶型结构影响较大,如 JU 等^[16]研究发现,水热反应前驱体硅/铝摩尔比、反应时间、温度和液/固比等是以粉煤灰为原料合成沸石的重要影响因素;王春峰等^[17]发现水热反应时间影响合成的沸石种类,在水热反应温度为 100 °C 条件下,NaX 型沸石晶化时间为 24 h,NaA 型沸石晶化时间为 5 h;邓慧等^[18]发现硅/铝摩尔比小于 1 时,NaA 型沸石占比较多,硅/铝摩尔比在 1~2 之间时,产物包括 NaP1、NaA、NaX 型沸石,硅/铝摩尔比大于 2 时,产物为 NaP1 型沸石;张晶等^[19]发现在水热反应温度小于 80 °C 时不能合成沸石,当温度高于 120 °C 时,部分沸石会发生溶解;WALEK 等^[20]通过调节水热反应液/固比,合成了相对质量分数为 80% 的 NaP1 型沸石,发现在较低液/固比条件下,合成粉煤灰基沸石需要添加大量碱性溶液。综上,合成

参数对粉煤灰基沸石结构具有显著影响。此外,由于粉煤灰合成沸石体系中存在固液相转化、多种沸石相共存等特点,目前对粉煤灰基沸石合成过程中产物结构变化的影响机理认识相对不足,因此还需要深入研究。

本文以粉煤灰为原料,通过碱熔-水热法合成沸石吸附剂,重点研究了水热过程中前驱体硅/铝摩尔比、反应时间、温度以及液/固比等参数对粉煤灰基沸石结构的影响,并进一步考察了粉煤灰基沸石在模拟含苯燃煤烟气环境中对苯的吸附去除性能。

表 1 粉煤灰原料主要化学成分
Table 1 Main chemical compositions of coal fly ash

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	烧失量
含量	50.35	35.90	4.45	3.57	1.83	0.93	0.74	0.30	1.13

注:烧失量为在950℃下灼烧后损失的质量分数。

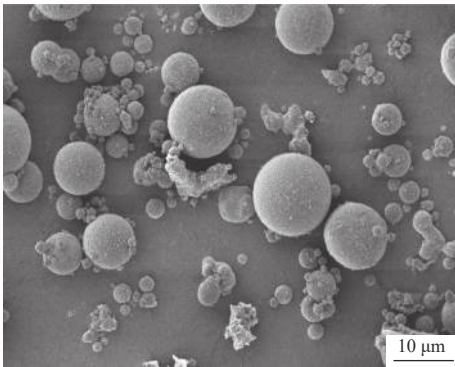


图 1 粉煤灰原料的 SEM 形貌图

Fig. 1 SEM morphology of coal fly ash

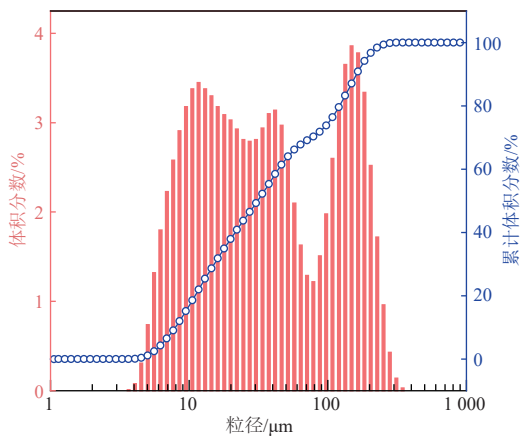


图 2 粉煤灰原料的粒径分布图

Fig. 2 Particle size distribution of coal fly ash

吸附实验的商业活性炭取自浙江省某燃煤发电厂。样品经过烘干,过 200 目筛备用。其粒径分布如图 4 所示,比表面积及孔结构数据见表 2。

1 材料与方法

1.1 实验原料

本实验所用粉煤灰为浙江省某燃煤发电厂 I 级粉煤灰。样品经过烘干后过 200 目筛,作为实验原料。粉煤灰原料主要化学成分见表 1,该粉煤灰样品中 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 总含量达到 70% 以上,为 F 类粉煤灰,硅/铝摩尔比为 1.19。粉煤灰的微观形貌如图 1 所示,表现为球形微珠;粒径分布如图 2 所示,其中位粒径为 28.54 μm;物相分析结果如图 3 所示,其主要晶型为莫来石和石英。

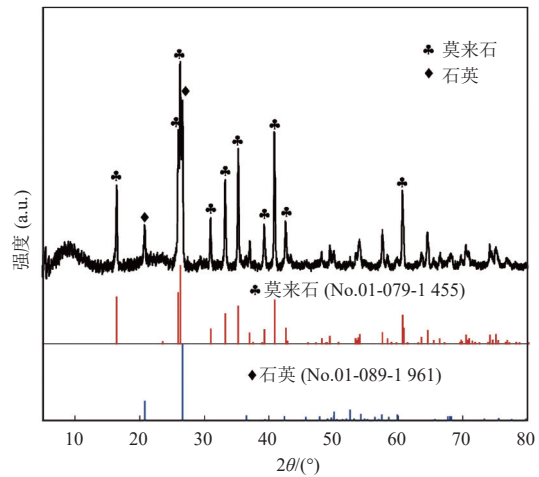


图 3 粉煤灰原料的 X 射线衍射(XRD)图谱

Fig. 3 X-ray diffraction (XRD) patterns of coal fly ash

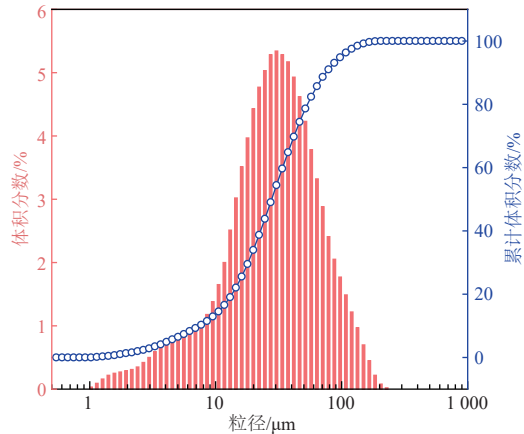


图 4 商业活性炭的粒径分布图

Fig. 4 Particle size distribution of commercial activated carbon

表 2 商业活性炭的比表面积及孔结构数据

Table 2 Specific surface area and pore structure data of commercial activated carbon

样品	$S_{BET}/$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$S_{micro}/$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$V_{total}/$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	$D/$ nm
商业活性炭	935.26	142.63	0.95	4.08

注: S_{BET} —总比表面积; S_{micro} —T图法微孔比表面积; V_{total} —总孔体积; D —平均孔径。

1.2 表征方法

样品的化学组成利用荷兰 PANalytical 公司 AXIOS^{mAX} 型 X 射线荧光光谱分析仪 (X-Ray Fluorescence, XRF) 测定; 微观形貌利用日本 JEOL 公司 JSM-IT200 型扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscopy, SEM) 进行观测; 粒径分布利用丹东市百特仪器有限公司激光粒度分布仪 BT-9300ST 进行测量; 物相组成利用日本 Shimadzu 公司生产的 XRD-7000 型 X 射线衍射仪 (X-Ray Diffraction, XRD) 进行分析; 比表面积及孔结构数据利用北京精微高博科学技术有限公司 JW-BK100B 型比表面积及孔径分析仪进行测量; 沸石样品的骨架结构利用法国 JDbn-yvon 公司 LabRAM HR800 紫外激光拉曼光谱仪 (UV laser Raman spectrometer, UV Raman) 进行分析测试; 苯吸附实验利用中国福立仪器公司 9790 II 气相色谱进行检测。

1.3 粉煤灰基沸石合成及分析方法

1.3.1 粉煤灰基沸石合成方法

首先将粉煤灰与氢氧化钠按照 1 : 1.2 质量比混合研磨均匀, 在马弗炉中 850 °C 焙烧 2 h 得到碱熔灰^[21]。焙烧产物 XRD 图谱如图 5 所示, 可见碱熔灰中非晶态玻璃相依然存在, 但莫来石和石英相特征峰基本消失, 出现 Na_2SiO_3 、 Na_4SiO_4 、 $NaAlSiO_4$ 、 $NaAlO_2$ 以及 Na_2CO_3 的特征峰。

以硅酸钠 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司) 作为外加硅源加入碱熔灰中调节前驱体硅/铝摩尔比, 混合加水搅拌 24 h 后进行水热反应。水热反应的单因素优化实验设计见表 3。

反应产物经固液分离、水洗、干燥得到粉煤灰基沸石, 过 200 目筛备用。

1.3.2 粉煤灰基沸石物相分析方法

合成的沸石样品利用 XRD 精修技术对粉煤灰基沸石中 A 型沸石及 X 型沸石的相对质量分数进行计算。将 A 型及 X 型沸石标样 (阿法埃莎 (中国) 化学有限公司) 按照一定质量比进行混合,

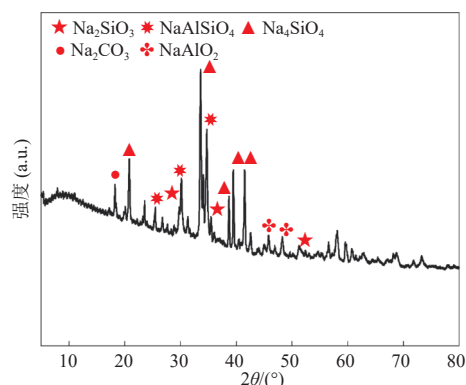


图 5 碱熔灰 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of alkali fused ash

表 3 水热反应单因素实验优化设计表

Table 3 Table for optimization of one-factor experiments on hydrothermal reaction

样品编号	前驱体硅/铝 摩尔比	反应时间/h	温度/°C	液/固比/ ($mL \cdot g^{-1}$)
Si/Al-1.3	1.3			
Si/Al-1.4	1.4			
Si/Al-1.5	1.5	16	90	8
Si/Al-1.6	1.6			
Si/Al-1.7	1.7			
t-2		2		
t-4		4		
t-8	1.5	8	90	8
t-16		16		
t-24		24		
T-70			70	
T-80			80	
T-90	1.5	16	90	8
T-100			100	
T-110			110	
L/S-4				4
L/S-6				6
L/S-8	1.5	16	90	8
L/S-10				10
L/S-12				12

在相同条件下测定 XRD 图谱, 通过 HighScore Plus 软件计算 2 种沸石的特征峰面积, 进而建立 2 种沸石峰面积比与质量比之间的线性关系, 最终根据产物中 2 种沸石 XRD 特征峰面积比计算其相对质量分数。

1.4 苯吸附实验方法

实验室自行搭建的苯吸附实验装置如图 6 所示,该装置主要由污染物气化、固定床吸附、尾气检测 3 部分组成。吸附剂装填量为 0.1 g,通过调节反应炉 I 的温度控制苯的初始浓度在 800 $\mu\text{g/L}$ 左右,根据实际烟气处理情况设定吸附温度为 100 $^{\circ}\text{C}$,气体流量为 200 mL/min。

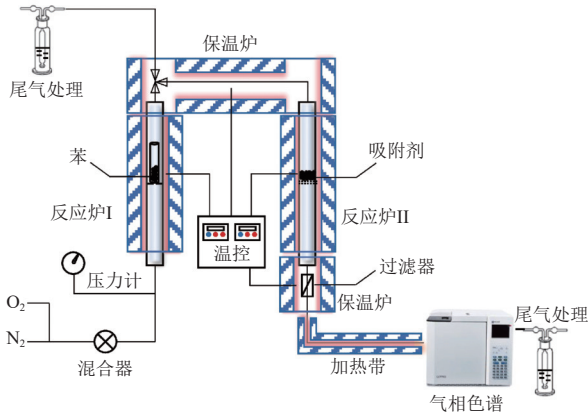


图 6 苯吸附实验装置

Fig. 6 Experimental equipment for benzene adsorption

粉煤灰基沸石对苯饱和吸附量按照式(1)进行计算:

$$q = \frac{Q}{m} \left(C_0 \times t - \int_0^t C_i dt \right) \quad (1)$$

式中: q 为饱和吸附量, mg/g ; Q 为气体流量, L/min ; m 为吸附剂质量, g ; C_0 、 C_i 分别为吸附前后气体苯浓度, mg/L ; t 为吸附时间, min 。将 $C_i/C_0=5.0\%$ 的时间记为穿透时间,将 $C_i/C_0=90.0\%$ 的时间记为吸附饱和时间。

吸附动力学模型如式(2)~(4)。

准一级动力学模型:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (2)$$

式中: t 为吸附时间, min ; q_t 为 t 时刻的吸附量, mg/g ; q_e 为平衡吸附量, mg/g ; k_1 为准一级吸附速率常数, min^{-1} 。

准二级动力学模型:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (3)$$

式中: k_2 为准二级吸附速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

Bangham 动力学模型:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_3 t^z)] \quad (4)$$

式中: k_3 为 Bangham 吸附速率常数, min^{-z} ; z 为吸附常数。

2 实验结果与分析

2.1 粉煤灰基沸石合成优化实验

2.1.1 前驱体硅/铝摩尔比对沸石结构影响

不同前驱体硅/铝摩尔比合成粉煤灰基沸石的 XRD 图谱与 SEM 图像分别如图 7、图 8 所示。

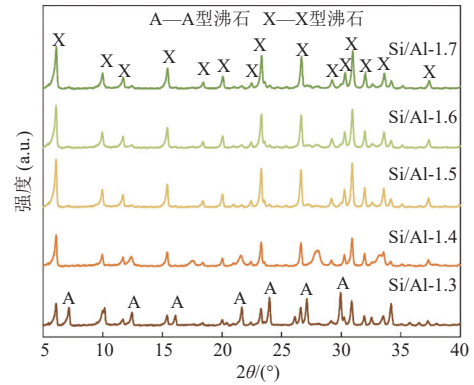


图 7 不同前驱体硅/铝摩尔比合成沸石的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of zeolite synthesized by precursor with different silicon/aluminum molar ratios

随前驱体硅/铝摩尔比增加,产物中 A 型沸石特征峰逐渐消失,前驱体硅/铝摩尔比达到 1.5 后,产物中基本只剩下 X 型沸石特征峰。产物的 SEM 图像与 XRD 结果相吻合,前驱体硅/铝摩尔比较低时,产物中较多六面体结构即 A 型沸石^[22](图 8(a)),随前驱体硅/铝摩尔比增加,产物中八面体结构即 X 型沸石逐渐占据主体^[23]。同时发现产物粒径逐渐减小,说明产物结晶度有所下降^[24]。

不同水热反应前驱体硅/铝摩尔比条件下合成沸石的孔结构与物相数据见表 4。随前驱体硅/铝摩尔比增加,产物中 X 型沸石相对质量从 55.34% 增加至 97.58%,随后稳定在 97.00% 左右。产物比表面积与孔体积呈现相同的变化趋势。

2.1.2 水热反应时间对沸石结构影响

不同水热反应时间合成的粉煤灰基沸石的 XRD 图谱与 SEM 图像分别如图 9、图 10 所示。

水热反应时间为 2 h 时,产物无明显特征峰。随时间增长, X 型沸石特征峰和很弱的 A 型沸石特征峰开始出现。SEM 图像结果与 XRD 图谱相同,水热时间为 2 h 时(图 10(a)),产物为堆积状颗粒,没有发现 A 型或 X 型沸石晶体结构^[22-23]。水热时间增加至 4 h 后(图 10(b)),产物中出现明显八面体 X 型沸石结构,且其在水热反应 2~4 h 内生长较快。

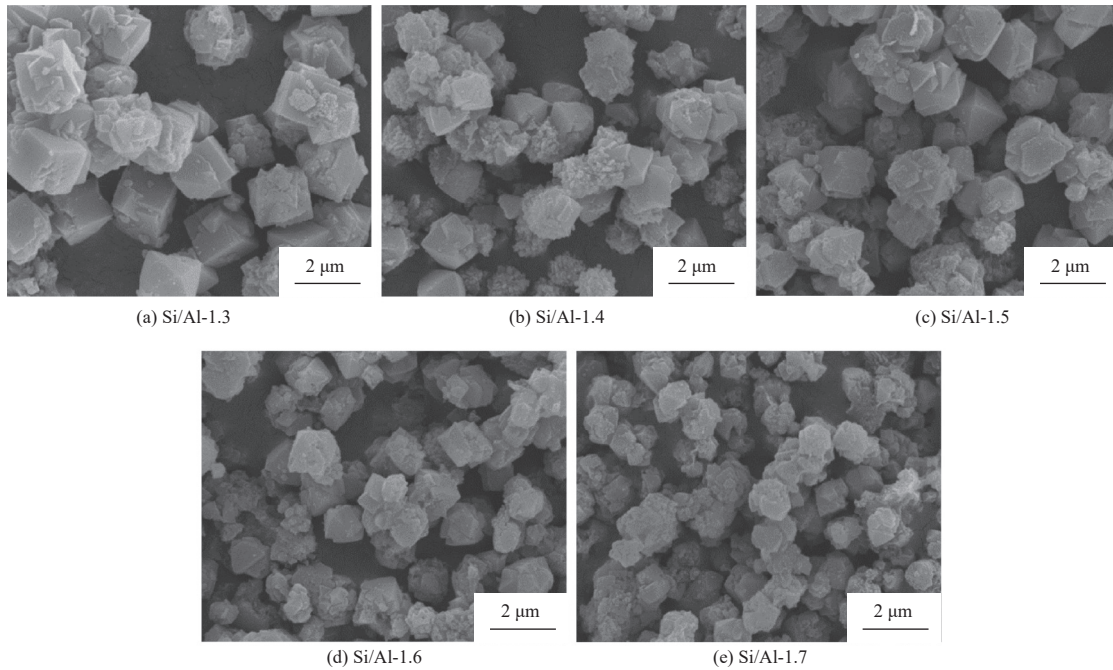


图8 不同前驱体硅/铝摩尔比合成沸石的SEM图

Fig. 8 SEM images of zeolite synthesized by precursor with different silicon/aluminum molar ratios

表4 不同前驱体硅/铝摩尔比合成沸石的孔结构及物相数据

Table 4 Pore structure and mineral phase data of zeolite synthesized by precursor with different silicon/aluminum molar ratios

样品	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$S_{micro}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_{total}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	D/nm	A型沸石相对质量分数/%	X型沸石相对质量分数/%
Si/Al-1.3	190.97	133.55	0.15	3.08	44.66	55.34
Si/Al-1.4	274.41	228.90	0.18	2.64	18.25	81.75
Si/Al-1.5	451.08	398.48	0.26	2.26	2.42	97.58
Si/Al-1.6	448.74	393.81	0.26	2.28	2.80	97.20
Si/Al-1.7	452.38	397.62	0.26	2.33	3.07	96.93

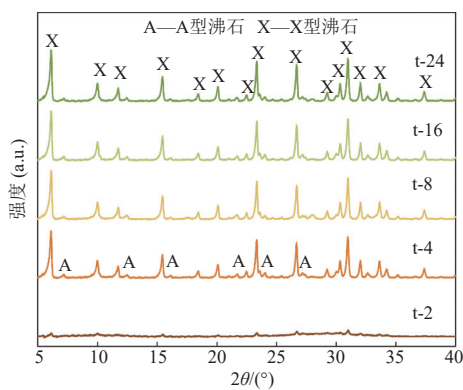


图9 不同水热反应时间合成沸石的XRD图谱

Fig. 9 XRD patterns of zeolite synthesized with different hydrothermal reaction time

在不同水热反应时间下合成的沸石孔结构及物相数据见表5。当水热反应时间为2 h时,产物为无定形结构,比表面积和孔体积均较小,分别为 $58.26 m^2/g$ 和 $0.11 cm^3/g$ 。水热反应时间为4 h时,

产物比表面积和孔体积已经分别增加至 $439.95 m^2/g$ 和 $0.27 cm^3/g$ 。随水热时间增加,产物中X型沸石占比增加,其比表面积和孔体积也有明显改善并逐渐趋于稳定。

2.1.3 水热反应温度对沸石结构影响

不同水热反应温度合成的粉煤灰基沸石的XRD图谱与SEM图像分别如图11、图12所示。

当水热反应温度为70~80 °C时,产物主要为X型沸石,随着反应温度增加,产物中A型沸石特征峰增强,X型沸石特征峰峰高降低,但含量仍占主导地位,说明反应温度过高会导致产物中产生A型沸石。SEM图像与上述结果相同。产物以八面体X型沸石为主,A型沸石占比较低,在SEM图像中难以观察到六面体A型沸石结构^[22-23]。

不同水热反应温度条件下合成的粉煤灰基沸石的孔结构及物相数据见表6。当反应温度为70 °C时,产物的比表面积和孔体积最大,分别为

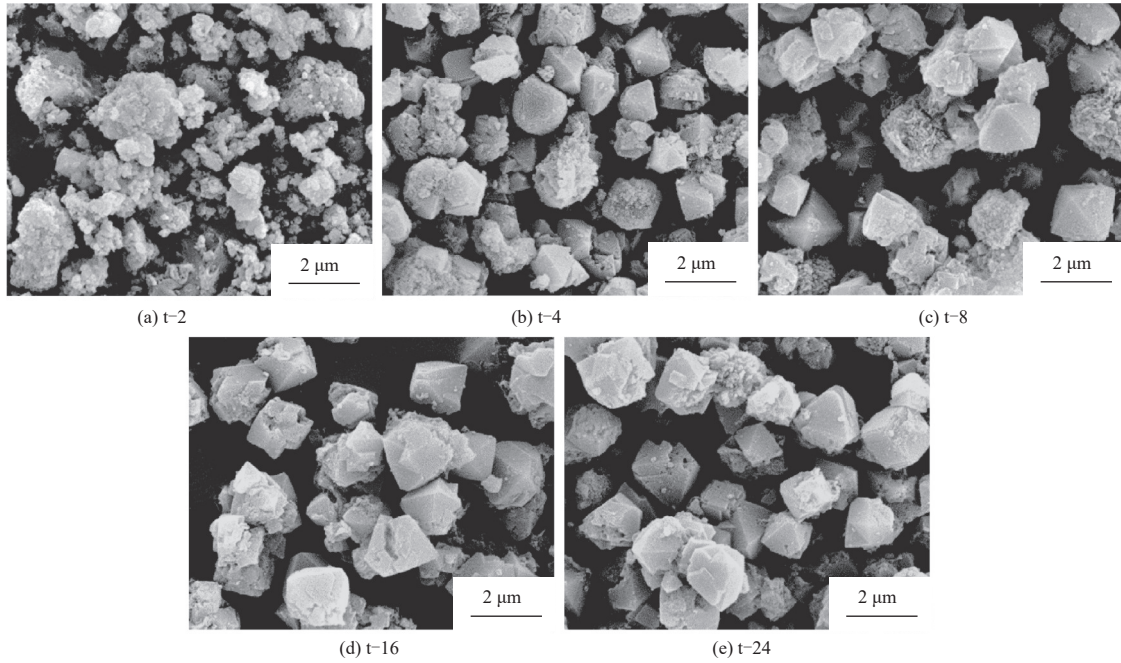


图 10 不同水热反应时间合成沸石的 SEM 图

Fig. 10 SEM images of zeolite synthesized with different hydrothermal reaction time

表 5 不同水热反应时间合成沸石的孔结构及物相数据

Table 5 Pore structure and mineral phase data of zeolite synthesized with different hydrothermal reaction time

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{micro}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D/nm	A型沸石相对质量分数/%	X型沸石相对质量分数/%
t-2	58.26	33.88	0.11	7.87	—	—
t-4	439.95	363.03	0.27	2.45	12.16	87.84
t-8	455.09	384.40	0.27	2.28	5.61	94.39
t-16	469.85	393.35	0.27	2.30	2.42	97.58
t-24	466.64	387.77	0.27	2.31	2.39	97.61

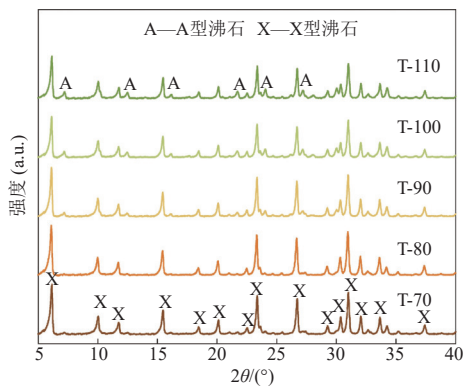


图 11 不同水热反应温度合成沸石的 XRD 图谱

Fig. 11 XRD patterns of zeolite synthesized at different hydrothermal reaction temperature

489.93 m^2/g 和 0.28 cm^3/g , 产物中 X 型沸石相对质量分数为 96.31%; 随着反应温度升高至 110 $^{\circ}\text{C}$, 产物的比表面积和孔体积明显降低, 分别仅为 363.40 m^2/g 和 0.23 cm^3/g 。原因是反应温度升高

后, 产物中出现比表面积较小的 A 型沸石。

2.1.4 水热反应液/固比对沸石结构影响

不同水热反应液/固比合成的粉煤灰基沸石的 XRD 图谱与 SEM 图像分别如图 13、图 14 所示。

水热反应液/固比增加至 8 mL/g 时, 产物中 X 型沸石特征峰增加, 峰宽减小, 说明产物中 X 型沸石含量增加, 结晶度提升; 液/固比继续增大, 有 P 型沸石峰出现, 之后各种沸石特征峰均明显减弱。SEM 图像与上述结果一致。反应液/固比较低时, 难以观察到完整晶粒, 产物结晶度较差。液/固比增加至 8 mL/g 时 (图 14(c)), 可以明显观察到 X 型沸石的八面体结构, 其结晶度较高。随着液/固比继续增加, 可以在产物中观察到属于 P 型沸石的表面粗糙球形颗粒^[25]。水热反应液/固比影响反应体系的碱度, 液/固比增加, 体系碱度减小, 而碱度会对粉煤灰硅铝溶出率、沸石骨架结构生

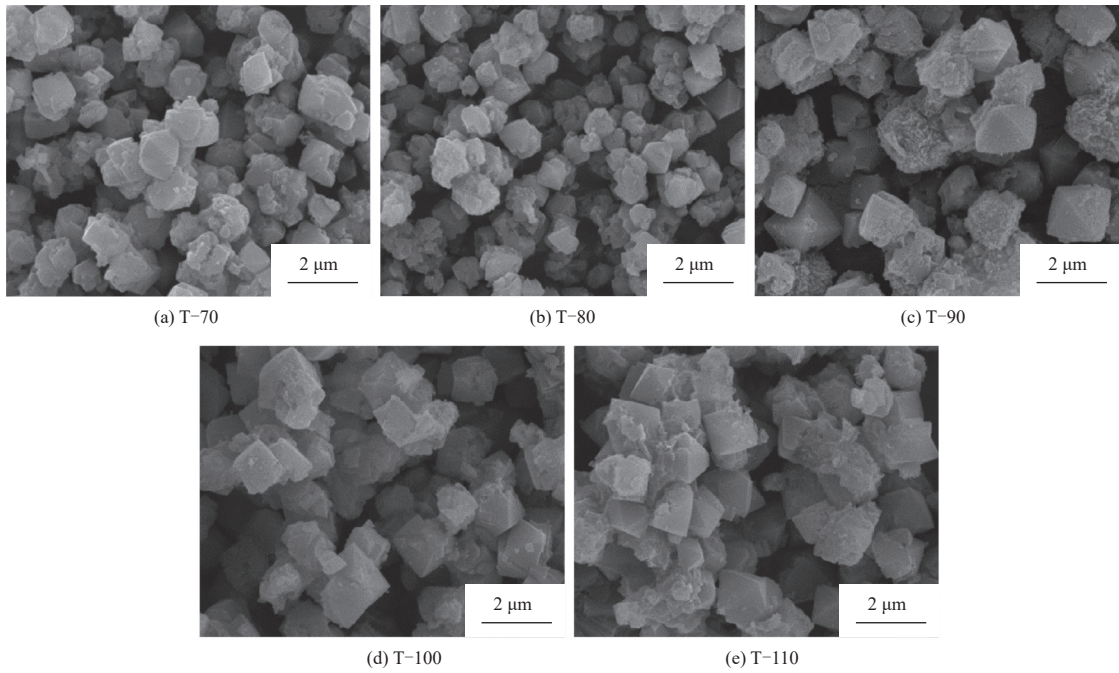


图 12 不同水热反应温度合成沸石的 SEM 图

Fig. 12 SEM images of zeolite synthesized at different hydrothermal reaction temperature

表 6 不同水热反应温度合成沸石的孔结构及物相数据

Table 6 Pore structure and mineral phase data of zeolite synthesized at different hydrothermal reaction temperature

样品	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$S_{micro}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_{total}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	D/nm	A型沸石相对质量分数/%	X型沸石相对质量分数/%
T-70	489.93	410.54	0.28	2.26	3.69	96.31
T-80	484.24	394.26	0.28	2.39	2.49	97.51
T-90	469.85	393.35	0.27	2.30	2.42	97.58
T-100	376.76	309.61	0.23	2.46	20.54	80.46
T-110	363.40	300.34	0.23	2.54	22.65	77.35

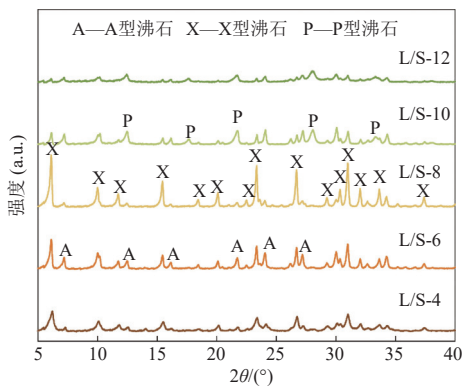


图 13 不同反应液/固比合成沸石的 XRD 图谱

Fig. 13 XRD patterns of zeolite synthesized with different hydrothermal reaction liquid/solid ratios

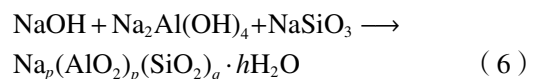
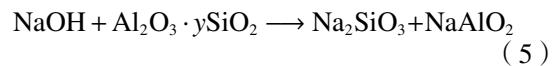
长产生很大影响,其过低或过高都会影响产物沸石纯度与结晶度^[21]。

在不同水热反应液/固比条件下合成沸石的孔结构数据见表 7。随着反应液/固比增加,产物中

X 型沸石含量先增后减,导致产物的比表面积先增后减。水热反应液/固比为 8 mL/g 时,X 型沸石含量最高,产物比表面达到 469.85 m²/g,孔体积达到 0.27 cm³/g。

2.2 粉煤灰基沸石合成过程的物相转变机理

在粉煤灰碱熔过程中,主要发生以下反应^[16]:



通过碱熔步骤,粉煤灰中的硅铝大部分以多聚形式存在于碱熔灰中,更易参与水热反应。

为探究水热反应过程中粉煤灰基沸石的物相转变机理,对在不同反应时间下合成的产物进行紫外拉曼光谱分析,如图 15 所示。

水热反应未开始时,产物在 321 cm⁻¹ 处有明

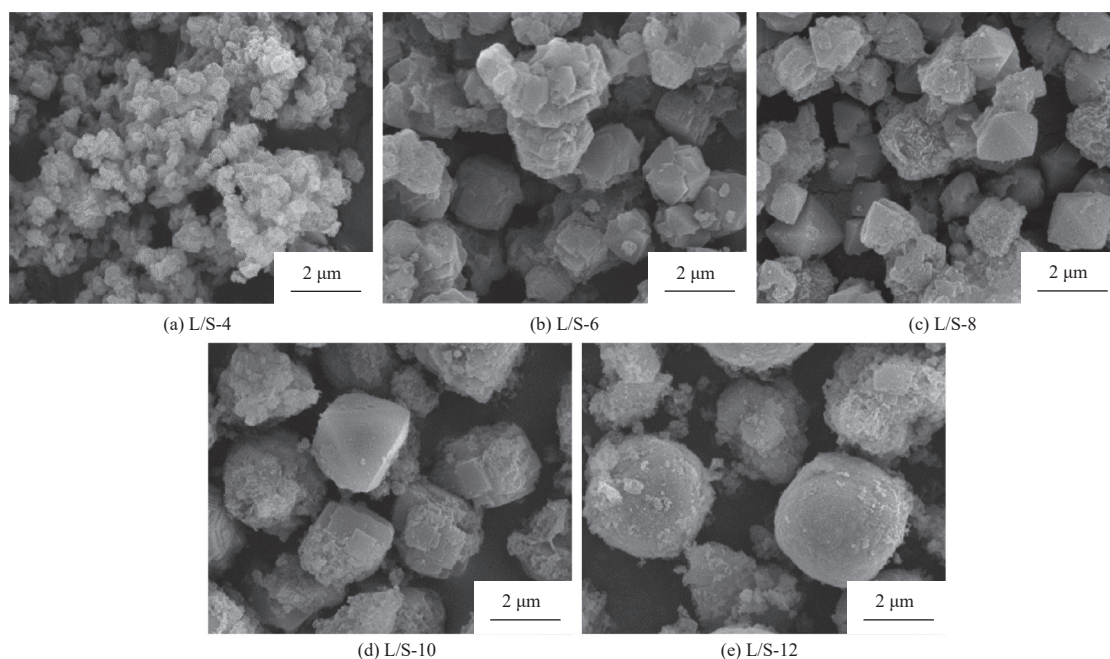


图 14 不同反应液/固比合成沸石的 SEM 图

Fig. 14 SEM images of zeolite synthesized with different hydrothermal reaction liquid/solid ratios

表 7 不同反应液/固比合成沸石的孔结构数据

Table 7 Pore structure data of zeolite synthesized with different hydrothermal reaction liquid/solid ratios

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{micro}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D/nm
L/S-4	281.96	202.99	0.21	3.01
L/S-6	362.83	249.15	0.33	3.66
L/S-8	469.85	393.35	0.27	2.30
L/S-10	116.06	52.40	0.19	6.39
L/S-12	59.36	22.63	0.14	9.49

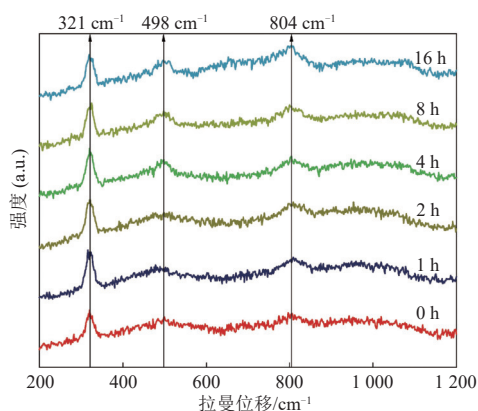


图 15 不同水热时间产物的紫外拉曼光谱

Fig. 15 UV Raman spectra of products with different hydrothermal reaction time

显谱峰, 归属于硅铝六元环^[26], 并且在时间达到 16 h 时谱峰仍然存在, 这表明在沸石合成过程中,

反应体系内一直存在大量硅铝六元环。随反应时间增长, 产物在 498 cm^{-1} 左右逐渐出现与无定形聚合硅酸盐类物质有关的谱峰, 归属于硅/铝四元环, 其硅/铝摩尔比为 3, 是 X 型沸石骨架关键次级单元^[26-27]。同时, 在 804 cm^{-1} 附近逐渐出现归属于 Si—O 键的谱峰^[26], 表明部分单体硅逐渐汇集在固相表面并参与沸石骨架的生长。

在水热反应过程中, 碱熔灰中的可溶性硅铝重新排列结合, 形成硅铝酸盐凝胶, 沸石骨架生长所需的次级结构单元逐渐生成, 如硅铝四元环、硅铝六元环^[26], 之后次级单元重新排列连接, 形成沸石骨架结构。硅铝四元环会随晶化时间增长而形成六元环及 β 笼, 接着四元环与六元环连接形成八面沸石笼, β 笼与八面沸石笼继续连接, 这些新生成的八面沸石笼不断连接, 最终形成八面体 X 型沸石^[21]。

2.3 粉煤灰基沸石对苯的吸附性能研究

粉煤灰基沸石和商业活性炭对苯的吸附穿透曲线如图 16 所示, 吸附实验结果见表 8。商业活性炭在吸附开始后 40 min 左右即达到吸附饱和状态; 粉煤灰基沸石达到饱和吸附状态的时间较长, 为 99 min 左右, 并且吸附后期穿透浓度上升较慢。根据穿透曲线计算出粉煤灰基沸石对苯的饱和吸附量为 41.53 mg/g , 约为商业活性炭饱和吸附量的 1.33 倍。

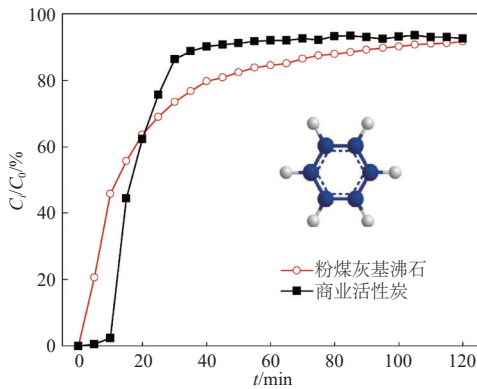


图 16 不同吸附剂对苯的吸附穿透曲线

Fig. 16 Breakthrough curves of benzene adsorption by different adsorbents

表 8 不同吸附剂对苯的吸附实验结果

Table 8 Experimental results of benzene adsorption by different adsorbents

吸附剂	穿透时间/min	饱和时间/min	饱和吸附量/ (mg·g ⁻¹)
粉煤灰基沸石	1.21	98.63	41.53
商业活性炭	10.30	39.63	31.31

对粉煤灰基沸石和商业活性炭进行了吸附动力学分析,分析结果分别如图 17、图 18 所示,二者的动力学模型拟合参数见表 9。结果可知,粉煤灰基沸石和商业活性炭对苯的吸附实验数据采用 Bangham 模型的拟合效果最好,拟合相关系数 R^2 分别为 0.999 4 和 0.999 5。同时,通过 Bangham 模型计算出的粉煤灰基沸石和商业活性炭对苯的平衡吸附量分别为 42.82 mg/g 和 32.24 mg/g,与实际吸附量 41.53 mg/g 和 31.31 mg/g 较为接近。上述拟合结果表明粉煤灰基沸石及商业活性炭对苯的吸附原理符合表面孔道吸附,对苯的吸附以物

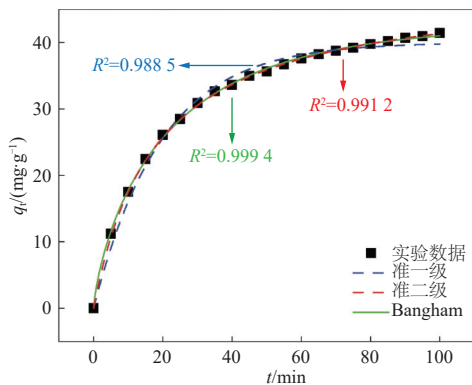


图 17 粉煤灰基沸石对苯的吸附动力学模型

Fig. 17 Kinetic modelling of benzene adsorption on zeolite adsorbents derived from coal fly ash

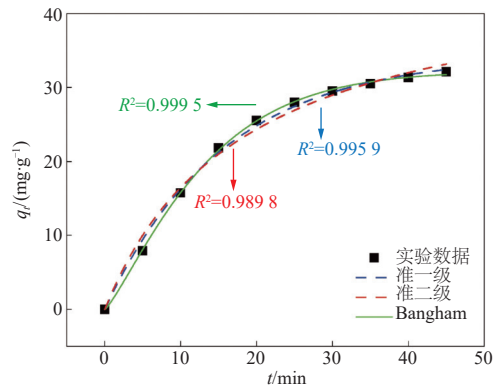


图 18 商业活性炭对苯的吸附动力学模型

Fig. 18 Kinetic modelling of benzene adsorption on commercial activated carbon

理吸附为主。虽然粉煤灰基沸石比表面积(489.93 m²/g)小于商业活性炭(935.26 m²/g),但其微孔比表面积 S_{micro} 为 410.54 m²/g,约为商业活性炭(142.63 m²/g)的 2.88 倍。苯的分子直径较小,微孔对其能产生较好的捕集截留效果^[28],因而具有较为发达微孔结构的粉煤灰基沸石对苯的吸附效果较好,而具有发达介孔结构的商业活性炭对苯的吸附速度较快。

表 9 不同吸附剂对苯的吸附动力学模型拟合参数

Table 9 Kinetics model fitting parameters for benzene adsorption by different adsorbents

吸附动力学模型	参数	粉煤灰基沸石	商业活性炭
准一级动力学模型	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	40.00	34.35
	k_1/min^{-1}	0.051 0	0.064 0
	R^2	0.988 5	0.995 9
准二级动力学模型	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	48.73	46.66
	$k_2/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	0.001 2	0.001 2
	R^2	0.991 2	0.989 8
Bangham动力学模型	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	42.82	32.24
	k_3/min^{-2}	0.091 0	0.041 0
	z	0.770	1.218
	R^2	0.999 4	0.999 5

3 结 论

以大宗工业固废粉煤灰为原料合成了高性能粉煤灰基沸石吸附剂,通过对沸石合成影响因素进行优化实验,得出在水热反应前驱体硅/铝摩尔比为 1.5、反应时间 16 h、温度 70 °C,液/固比为

8 mL/g 条件下合成的粉煤灰基沸石具有高达 489.93 m²/g 的比表面积和 0.28 cm³/g 的孔体积。前驱体硅/铝摩尔比是影响产物中 X 型沸石的纯度和结晶度的关键因素。

在 0.1 g 装填量的条件下,以优化条件合成的粉煤灰基沸石在模拟烟气环境下对苯的饱和吸附量为 41.53 mg/g, 优于商业活性炭,表明利用粉煤灰为原料合成的沸石对烟气中挥发性有机物处理领域有良好的前景。

参考文献 (References):

- [1] TONG Ruipeng, WANG Yiran, ZHAO Xu, et al. Modeling health impacts of air pollutant emissions from the coal-fired power industry based on LCA and oriented by WTP: A case study[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2022, 29(23): 34486-34499.
- [2] 李琴, 杨岳斌, 刘君, 等. 我国粉煤灰利用现状及展望[J]. *能源研究与管理*, 2022(1): 29-34.
LI Qin, YANG Yuebin, LIU Jun, et al. Present status and prospect of fly ash utilization in China[J]. *Energy Research and Management*, 2022(1): 29-34.
- [3] 张志明, 桂联政, 廖达琛, 等. 燃煤电厂粉煤灰高值化利用研究进展[J]. *能源环境保护*, 2023, 37(4): 1-11.
ZHANG Zhiming, GUI Lianzheng, LIAO Dachen, et al. Advances in high-value utilization of fly ash from coal-fired power plants[J]. *Energy Environmental Protection*, 2023, 37(4): 1-11.
- [4] ABDELWAHAB O, THABET W M. Natural zeolites and zeolite composites for heavy metal removal from contaminated water and their applications in aquaculture systems: A review[J]. *Egyptian Journal of Aquatic Research*, 2023, 49(4): 431-443.
- [5] PENG Zhendong, LIN Xueming, ZHANG Yulong, et al. Removal of cadmium from wastewater by magnetic zeolite synthesized from natural, low-grade molybdenum[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 772: 145355.
- [6] GROSS M, SOULARD M, CAULLET P, et al. Synthesis of faujasite from coal fly ashes under smooth temperature and pressure conditions: A cost saving process[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, 104(1-3): 67-76.
- [7] ABDULLAHI T, HARUN Z, OTHMAN M H D. A review on sustainable synthesis of zeolite from kaolinite resources via hydrothermal process[J]. *Advanced Powder Technology*, 2017, 28(8): 1827-1840.
- [8] OGATA F, NAGAI N, UEMATSU Y, et al. Synthesis of fine Na-type zeolite grains from coal fly ash and the assessment of the adsorption capability of lead ions from aqueous solutions[J]. *RSC Sustainability*, 2024, 2(2): 491-498.
- [9] CUNDY C S, COX P A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 82(1): 1-78.
- [10] LIU Guoqing, LIN Yuxing, ZHANG Lili, et al. Preparation of NaA zeolite molecular sieve based on solid waste fly ash by high-speed dispersion homogenization-assisted alkali fusion-hydrothermal method and its performance of ammonia-nitrogen adsorption[J]. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2024, 9(1): 100673.
- [11] KIM W, CHOI D, KIM S. Sonochemical synthesis of zeolite A from metakaolinite in NaOH solution[J]. *Materials Transactions*, 2010, 51(9): 1694-1698.
- [12] INADA M, TSUJIMOTO H, EGUCHI Y, et al. Microwave-assisted zeolite synthesis from coal fly ash in hydrothermal process[J]. *Fuel*, 2005, 84(12-13): 1482-1486.
- [13] LIN Shunda, JIANG Xuguang, ZHAO Yimeng, et al. Zeolite greenly synthesized from fly ash and its resource utilization: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 851: 158182.
- [14] HUBER F, HERZEL H, ADAM C, et al. Combined disc pelletisation and thermal treatment of MSWI fly ash[J]. *Waste Management*, 2018, 73: 381-391.
- [15] MURUKUTTI M K, JENA H. Synthesis of nano-crystalline zeolite-A and zeolite-X from Indian coal fly ash, its characterization and performance evaluation for the removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from simulated nuclear waste[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423: 127085.
- [16] JU Tongyao, MENG Yuan, HAN Siyu, et al. On the state of the art of crystalline structure reconstruction of coal fly ash: A focus on zeolites[J]. *Chemosphere*, 2021, 283: 131010.
- [17] 王春峰, 李健生, 韩卫清, 等. 碱熔融法合成 NaA 和 NaX 型粉煤灰沸石的品质表征[J]. *环境工程学报*, 2008, 2(6): 814-819.
WANG Chunfeng, LI Jiansheng, HAN Weiqing, et al. Property characterization of zeolites NaA and NaX from fly ash using alkaline fusion method[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2008, 2(6): 814-819.
- [18] 邓慧, 张启凯, 白英芝. 碱性活化法合成粉煤灰沸石的研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2014, 33(7): 1706-1714.
DENG Hui, ZHANG Qikai, BAI Yingzhi. Research process on the zeolite synthesis by fly ash used alkaline-activation method[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2014, 33(7): 1706-1714.
- [19] 张晶, 王兴臣, 陈涛, 等. 粉煤灰分子筛的制备与性能研究[J]. *天津城市建设学院学报*, 2013, 19(4): 284-289.
ZHANG Jing, WANG Xingchen, CHEN Tao, et al. Study on the preparation and properties of fly ash zeolite[J]. *Journal of Tianjin Institute of Urban Construction*, 2013, 19(4):

- 284-289.
- [20] WAŁEK T T, SAITO F, ZHANG Qiwu. The effect of low solid/liquid ratio on hydrothermal synthesis of zeolites from fly ash[J]. *Fuel*, 2008, 87(15-16): 3194-3199.
- [21] 任晓宇. 粉煤灰基沸石的合成、生长机理及其吸附性能的研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2020: 12-13+34-35.
REN Xiaoyu. Synthesis, growth mechanism and adsorption performance of zeolites based on coal fly ash[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020: 12-13+34-35.
- [22] PURNOMO C W, SALIM C, HINODE H. Synthesis of pure Na-X and Na-A zeolite from bagasse fly ash[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 162: 6-13.
- [23] ZHANG Xu, TANG Dingxing, ZHANG Min, et al. Synthesis of NaX zeolite: Influence of crystallization time, temperature and batch molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ on the particulate properties of zeolite crystals[J]. *Powder Technology*, 2013, 235: 322-328.
- [24] BELVISO C, CAVALCANTE F, JAVIER HUERTAS F, et al. The crystallisation of zeolite (X- and A-type) from fly ash at 25 °C in artificial sea water[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 162: 115-121.
- [25] WU Yuhua, XUE Kai, MA Qiaoling, et al. Removal of hazardous crystal violet dye by low-cost P-type zeolite/carbon composite obtained from *in situ* conversion of coal gasification fine slag[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 312: 110742.
- [26] FAN Fengtao, FENG Zhaochi, LI Guanna, et al. *In situ* UV Raman spectroscopic studies on the synthesis mechanism of zeolite X[J]. *Chemistry*, 2008, 14(17): 5125-5129.
- [27] DEPLA A, VERHEYEN E, VEYFEYKEN A, et al. Zeolites X and A crystallization compared by simultaneous UV/VIS-Raman and X-ray diffraction[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(30): 13730-13737.
- [28] BANDURA L, PANEK R, ROTKO M, et al. Synthetic zeolites from fly ash for an effective trapping of BTX in gas stream[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 223: 1-9.