



全国中文核心期刊  
中国科技核心期刊

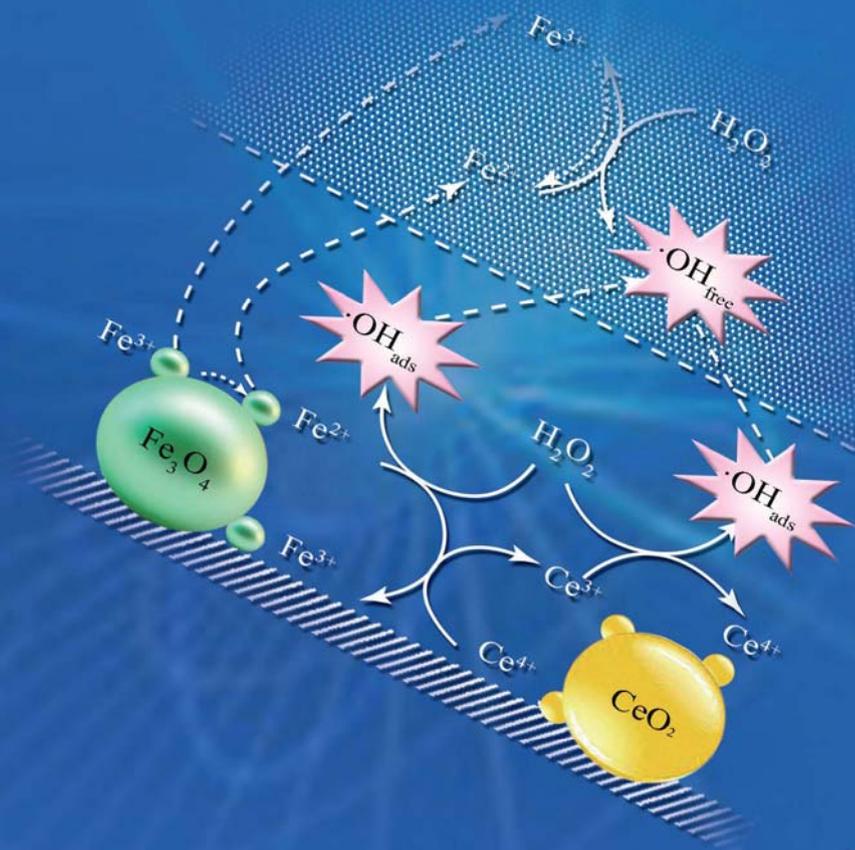
# 环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering

## 封面文章

磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒的制备及在水处理中的应用

展思辉, 张宇, 朱丹丹, 等, 2016, 10(1): 1-11



中国科学院  
生态环境研究中心

主办



科学出版社

出版

Vol. 10 No. 1

2016.1

## 目次

### 综 述

磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒的制备及在水处理中的应用 ..... 展思辉 张宇 朱丹丹 邱明英 于雯超 史强 (1)

### 水 污 染 防 治

人工湿地对水产养殖废水典型污染物的去除 ..... 黄翔峰 王坤 陈国鑫 陆丽君 刘佳 (12)

选矿废水中黄药的生化处理 ..... 夏丽娟 胡学伟 张雅琳 靳松望 王亚冰 (21)

增强型中空纤维膜生物反应器处理污水 ..... 赵微 肖长发 权全 胡晓宇 环国兰 (27)

TEMPO 氧化微晶纤维素和马来酸酐接枝微晶纤维素的制备及对 Cu<sup>2+</sup> 的吸附 ..... 杨阳 王一宁 潘远凤 肖惠宁 (33)

利用活性氧分子消除污水中的 COD ..... 白敏蔚 毛首蕾 李超群 周建纲 (38)

污水颗粒尺寸分布对深度过滤中雌激素去除的影响 ..... 胡碧波 阳春 刘达 (43)

于桥水库溶解性有机碳分布特征及三卤甲烷的生成势 ..... 牛志广 魏晓婷 张颖 (48)

不同 pH 下纳米级天然黄铁矿对水中 ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的去除规律 ..... 丁峰 钱天伟 丁庆伟 赵东叶 崔晋艳 王莉霄 (55)

聚酰胺小球负载 *Comamonas* sp. (bdq06) 生物降解水中的喹啉 ..... 蔺烧 陈瑜 郭树君 邵德武 耿直 霍明昕 刘志强 朱遂一 (60)

草酸改性柚子皮对废水中镉离子的吸附性能 ..... 毛艳丽 康海彦 吴俊峰 (65)

合肥城郊典型排水沟渠沉积物磷形态及其释放风险 ..... 唐文坤 李如忠 钱靖 金菊良 常笑 (73)

新型缓释碳源的制备及其性能 ..... 王润众 郝瑞霞 赵文莉 (81)

乳液电纺纤维膜固定化漆酶及其对水中酚类污染物的降解 ..... 袁钰 代云容 宋永会 于彩虹 (88)

螺蚌和沉水植物搭配对微污染水体的净化作用 ..... 李雪娟 和树庄 常学秀 谭福广 申意 陆福田 侯文通 (95)

HRT 和 SRT 对 AO 工艺去除四环素及耐药菌的影响 ..... 郑宇 黄满红 陈亮 徐奇 (103)

对乙酰氨基磺酰氯生产废水的 UASB 处理及硫酸盐的影响 ..... 李伟成 张红 戚伟康 牛启桂 刘宇宇 李玉友 高迎新 (110)

炼化污水的厌氧生物预处理技术 ..... 王宇 许双双 阎光绪 王庆宏 李敏 马文峰 马静园 郭绍辉 (115)

多胺改性 PGMA-DAAM 树脂的合成及对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附性能 ..... 杨迎霞 宋明超 陶子元 刘春萍 (121)

光催化剂磷酸钾的制备及结构表征 ..... 刘天成 黄家卫 王天丽 唐光阳 贾丽娟 王博涛 王红斌 (127)

重庆市加油站周边浅层地下水中石油烃污染调查与特征分析 ..... 赵丽 张韵 郭劲松 张丹 邓春光 (131)

太湖地区典型降雨水稻田径流污染物输出特点及相关性分析 ..... 陈育超 李阳 于海明 乔斌 孙井梅 (137)

铁屑耦合生物麦饭石的 PRB 系统修复含铬酸根与硝酸根地下水 ..... 狄军贞 朱志涛 戴男男 江富 (145)

山核桃加工废水的成分测定与分析 ..... 张贝贝 刘文洪 李俊峰 叶志青 (150)

煤基活性炭的改性及其对含铜废水的吸附性能 ..... 吕游 刘树根 谢容生 宁平 谷俊杰 (157)

以养殖固体废弃物发酵产物为碳源的 SND 系统的脱氮除磷效果 ..... 成小婷 罗国芝 李丽 谭洪新 (163)

石墨烯/TiO<sub>2</sub> 复合物的制备及其光催化性能 ..... 王春英 黄平清 黄晓霞 刘茹 (175)

剩余污泥对活性黑和酸性大红混合染料的吸附 ..... 王春英 黄平清 黄晓霞 刘茹 (175)

狭叶香蒲活性炭对 Cd<sup>2+</sup> 与 Pb<sup>2+</sup> 的吸附及机理分析 ..... 舒艳 李科林 宋金凤 李冰 汤春芳 (181)

催化湿式氧化法处理垃圾渗滤液 ..... 蔡先明 秦侠 张丽 崔红蕊 (189)

印染废水中氮硫形态转化和去除效率 ..... 王学华 李蕾 刁新星 王浩 (194)

反硝化生物滤池用于再生水脱氮效能及动力学研究 ..... 唐海 高建锋 杨碧印 赵建树 张金松 (199)

TiO<sub>2</sub> 光催化耦合 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 体系对硝基苯酚的降解性能及动力学 ..... 唐海 沙俊鹏 颜酉斌 蔡昌凤 王军刚 (205)

铁碳微电解/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 耦合类 Fenton 法预处理高浓度焦化废水 ..... 殷旭东 李德豪 毛玉凤 朱越平 刘正辉 (212)

生化-Fenton 氧化联合工艺处理石化净化水的回用 ..... 王泳超 李玉平 陈娟 (217)

模拟优化模型在地下水监测布井中的应用 ..... 熊锋 苏婧 翟秋敏 孙源媛 吴超 姜永海 席北斗 (223)

活性炭负载 CuO 催化过硫酸盐去除活性艳红 X-3B 染料 ..... 王宇轩 王应军 方明珠 (230)

生物接触氧化法应急处理原水突发性藻类污染 ..... 许骆 罗建中 邓俊强 刘敏强 (237)

次氯酸钠降解水中萘普生的效果 ..... 纪夏玲 吕文英 李富华 陈平 李若白 范斯娜 姚琨 张祥丹 刘国光 (243)

### 大 气 污 染 防 治

活性炭纤维负载功能化离子液体的脱硫性能 ..... 王建英 张丽喆 穆惠英 陈莹 胡永琪 (248)

滤袋式膜生物反应器净化二甲苯 ..... 徐孟孟 陈效 蒋轶锋 吴成强 (257)

电极配置对多针-板脉冲等离子体反应器放电特性的影响 ..... 董冰岩 周海金 施志勇 黄芸伟 丁奇岷 王晖 (262)

油茶果壳炭对油烟的吸附性能 .....	刘超 廖雷 覃爱苗	周江喜 彭娟(267)
防止中小型锅炉脱硫除尘一体化系统中引风机积灰振动的研究 .....		吕太 贺培叶(272)
程序升温脱附法测定活性炭上酯类有机物的脱附活化能 .....	任爱玲 孟少左 田森	张丁超 韩梦非(277)
大流量低浓度 VOCs 气体二次吸附浓缩净化技术开发 .....		
..... 苟志萌 李照海 何娇 羌宁 覃兰雪 徐素玮 曹熠(283)		
挥发性有机物生物增溶性能及效果 .....		王国惠 许亚楠 李慧敏(289)
制备条件对锰氧化物 SCR 脱硝性能的影响 .....	刘育松 高凤雨 唐晓龙 易红宏	赵顺征 曹雨萌(295)

## 固体废物处置

水泥回转窑共处置含砷污泥 .....	熊正为 朱雷 杨博豪 魏清伟 陆森(301)	
进出料频率对牛粪两相厌氧发酵特性的影响 .....	王光远 李文哲 李 雷 蔡康妮 王忠江(306)	
城市污泥过热蒸汽薄层干燥初始段凝结特性 .....	张绪坤 孙瑞晨 王学成 温祥东 吴起 邢普(311)	
家电报废量预测模型与安徽省实例分析 .....	刘志峰 张雅堃 黄海涛 薛亚琼 王玲(317)	
药渣与煤共热解动力学模型及逸出气红外特性分析 .....	刘宝宣 蒋旭光 吕国钧 王飞 池涌 严建华(323)	
温度对热水解预处理高含固污泥特性的影响 .....	程瑶 韩芸 卓杨 代璐 彭党聪(330)	
疏浚底泥固化改性资源化利用技术 .....		武博然 柴晓利(335)
利用旋转炉热解城市污泥的产物特性 .....	王学涛 张兴宇 徐斌	兰维娟(343)
次氯酸钠氧化废轮胎胶粉对改性沥青性能的影响 .....		
..... 于凯 张琛 王欢 张楠 陆宇鹏 李彤彤 李沁宇 刘双喜(350)		
聚乙烯醇/超细羽绒粒子共混膜的制备及其染料吸附动力学 .....		
..... 陈凤翔 谢文雅 董兵海 王世敏 赵丽 许祖勋 万丽(355)		
以粉煤灰为原料制备高纯度 NaP 型分子筛 .....	周慧云 徐婷婷 陈彦广 解聪浩 宋华(360)	
核桃壳骨架构建剂对污泥脱水性能的影响 .....	董凌霄 丁绍兰 谢林花 蔡丽 杨慧佳(365)	
巢湖蓝藻酸提取液提高玉米秸秆的酶解效率 .....	吴玉杰 王进 崔康平 洪天求 岳正波(370)	
稻壳基高比表面积介孔活性炭的制备与表征 .....	薛广钊 侯贵华 乔仁静 董鹏玉 张勤芳(375)	
改性油菜秸秆对 Co(II) 的吸附 .....		汪洋 吴纓(379)
化工污泥轻质填料的制备及其应用 .....	俞敏洁 胡俊 孙婧 李溪 徐炎华(385)	
不同碱剂对污泥与餐厨垃圾联合厌氧发酵产氢余物产甲烷的影响 .....	郑育毅 林鸿 林志龙 罗鸿信 刘常青(393)	
废弃 LCD 面板金属钢的超声协同浸出 .....	庄绪宁 李英顺 杨义晨 胡冰倩 赵颖璠(399)	
脉冲电场在污泥处理中的应用 .....	姜俊杰 梁美生 李伟	裴旭倩(405)

## 土壤污染防治

外源铅在不同类型土壤的形态转化 .....		宋波 曾炜铨(410)
荧光假单胞菌产铁载体对油菜吸收砂基和水基中镉的影响 .....	晋银佳 刘文 朱跃 王丰吉(415)	
再生水灌溉区土壤对头孢噻肟的吸附特征 .....	虞敏达 张媛 张慧 檀文炳 高如泰 席北斗 杨津津(421)	
化学氧化法治理焦化厂 PAHs 污染土壤 .....	杨勇 张蒋维 陈恺 李忠博 李洪旺 牛静 王瑜瑜(427)	
循环流化床燃煤固硫灰改良云南红粘土 .....	李勇辉 王群英 邓庆德 景文斌 张石华(432)	

## 生态修复工程

不同沉水植物组配对北大港水库水体净化效果的影响 .....	常素云 吴涛 赵静静(439)
生态修复工程对城市内河水体细菌多样性的影响 .....	唐方园 张秋芳 周阳靖 陈力行 徐继荣 程军蕊(445)
组合型生态浮床处理农家乐污水 .....	王郑 崔康平 许为义 孟蓉 孙鹏 陈鸿汉(455)
微宇宙法研究环境因子对南方典型梯级水库群藻类生长的影响 .....	周利 朱嘉成 朱佳 高静思(461)

## 环境生物技术

水葫芦多环芳烃含量及其与脂肪含量的关系 .....	杨海燕 郭金鹏 卢少勇 曲洁婷 贾九敏(467)
金鱼藻对不同扰动方式下悬浮物的生理响应 .....	张翠英 王丽萍 万蕾 张后虎(473)
以不同底物和苯胺为燃料的微生物燃料电池的产电特性 .....	佟海龙 黄力群 何燕 刘解答 刘承鸿 于荆(480)
含固率和电极间距对牛粪发酵产电性能的影响 .....	王成显 张艺臻 吴淑娜 张小梅 沈建国 丁仕林 辛言君(485)

## 工程实例

城镇污水处理厂的综合绩效评价 .....	魏亮 陈滢 刘敏 翟宇超(490)
膜工艺在电镀废水处理工程中的应用 .....	夏仙兵 蔡邦肖 缪佳 林建平 倪政(495)

## 环境监测与评价

SPE-HPLC 法检测环境水样中的痕量三氯卡班 .....	朱开杭 曾庆玲 沈春花 周真明 李飞(503)
--------------------------------	-------------------------

# 以粉煤灰为原料制备高纯度 NaP 型分子筛

周慧云<sup>1</sup> 徐婷婷<sup>2</sup> 陈彦广<sup>2</sup> 解聪浩<sup>2</sup> 宋华<sup>2</sup>

(1. 南昌广播电视大学, 南昌 330046; 2. 东北石油大学化学化工学院, 大庆 163318)

**摘要** 以工业固体废弃物粉煤灰为原料, 经分级处理后提取其中的硅铝元素( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  和  $\text{NaAlO}_2$ ), 通过水热合成法制备高纯度 NaP 型分子筛。考察了硅铝比、水硅比、晶化时间和晶化温度对 NaP 型分子筛制备的影响, 采用 XRD、SEM、FT-IR 和 DTA-TG 对 NaP 型分子筛的晶型、形貌、热稳定性进行分析表征, 并考察了 NaP 分子筛对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附性能。实验结果表明, 当  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$  为 120、 $\text{Si}/\text{Al}$  为 1.0, 晶化温度为  $115^\circ\text{C}$ 、晶化时间 9 h 时, 可得到高纯度 NaP 型分子筛。合成的 NaP 型分子筛可有效地吸附  $\text{Cu}^{2+}$ , 温度升高有助于分子筛吸附能力的提升, 当吸附温度为  $45^\circ\text{C}$ , 吸附 120 min 时,  $\text{Cu}^{2+}$  的最大去除率可达 98.3%。

**关键词** 粉煤灰 NaP 分子筛 水热合成 吸附  $\text{Cu}^{2+}$

**中图分类号** TQ 534 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2016)01-0360-05

## Preparation of pure NaP zeolite by using flying ash

Zhou Huiyun<sup>1</sup> Xu Tingting<sup>2</sup> Chen Yanguang<sup>2</sup> Xie Conghao<sup>2</sup> Song Hua<sup>2</sup>

(1. Nanchang Radio and Television University, Nanchang 330046, China;

2. College of Chemistry & Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China)

**Abstract** Taking  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  and  $\text{NaAlO}_2$ , obtained from coal fly ash by staged treatment, as raw material, NaP zeolites were synthesized via hydrothermal synthesis method. The influences of the value of  $\text{Si}/\text{Al}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ , crystallization temperature and crystallization time on the preparation of NaP zeolite were investigated. The crystal form, morphology and thermal stability of NaP zeolite were characterized by XRD, SEM, FT-IR and DTA-TG. The performance evaluation was carried out by the adsorption experiment of  $\text{Cu}^{2+}$ . The results show that NaP zeolite with high purity was obtained at the ratios of  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si} = 120$ ,  $\text{Si}/\text{Al} = 1.0$ , the reaction temperature of  $115^\circ\text{C}$ , crystallization time of 9 h.  $\text{Cu}^{2+}$  in the liquid could be adsorbed by zeolite production effectively and the enhancement of adsorption temperature had a positive effect on the adsorption capacity. The maximum removal rate of  $\text{Cu}^{2+}$  was around 98.3% under the conditions of  $45^\circ\text{C}$  and 120 min.

**Key words** coal fly ash; NaP zeolite; hydrothermal synthesis; adsorption;  $\text{Cu}^{2+}$

煤炭在我国是储量丰富, 分布广泛的化石燃料。随着我国经济快速发展, 对能源需求将持续增长, 煤炭在火力发电行业中占据着重要地位<sup>[1]</sup>。然而, 在煤炭燃烧、气化等煤炭转化利用过程, 会产生大量固体废弃物粉煤灰。粉煤灰大量排放与堆积不仅占用土地、污染大气和水资源, 其含有的 20 多种有害元素对人体健康还存在极大威胁, 给我国的国民经济建设及生态环境造成巨大压力<sup>[2]</sup>。如何实现粉煤灰资源化和高值化利用, 已成为我国建立资源循环经济发展的急需解决的一个瓶颈问题。

分子筛是一种天然的或人工合成的硅铝酸盐晶体, 其结构通式为:  $\text{M}_{x/m}[\text{Al}_x(\text{Si}_{(2-x)}\text{O}_4)] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , 式中 M 指阳离子的价态, n 指结晶水个数, 且  $0 \leq x \leq 1$ 。其结构是硅氧和铝氧四面体<sup>[3]</sup>, P 型分子筛具有

斜碱沸石 (amicite) 骨架结构, 硅氧和铝氧四面体都连接在同一氧元素上构成八元环, 组成 P 型分子筛的基本结构单元, 并连接成孔径为  $0.31 \text{ nm} \times 0.44 \text{ nm}$  和  $0.26 \text{ nm} \times 0.49 \text{ nm}$  的双孔通道互相交错结构<sup>[4,5]</sup>, P 型分子筛的孔径分布较窄, 平均孔径仅为  $0.3 \text{ \AA}$ , 使得 P 型分子筛对金属离子, 尤其是  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  具有良好的交换性能, 其中镁离子交换量约是 4A 分子筛的 9 倍, 同时, P 型分子筛吸附活性较高。

**基金项目:** 国家自然科学基金青年基金资助项目(51204057); 黑龙江省自然科学基金青年基金资助项目(QC2011C034); 黑龙江省新世纪优秀人才项目(1254-NCET-004)。

**收稿日期:** 2015-09-11; **修订日期:** 2015-10-21

**作者简介:** 周慧云(1964—), 女, 学士, 高级教师, 从事中学化学教学研究。E-mail: ygchen79310@126.com

因此,P 型分子筛可广泛应用于硬水处理、工业污水净化和环保清洁剂生产等领域。其在分离、离子交换等领域有望成为最有前景的 A 型分子筛的替代产品<sup>[6]</sup>。由于粉煤灰和分子筛的成分十分相似,将粉煤灰经除杂、提取其中的硅铝元素制备高纯度的 P 型分子筛,并用于吸附污水中的重金属离子,不仅提高了工业固体废弃物粉煤灰的高值化利用程度,使其变废为宝,还降低了分子筛的生产成本<sup>[7]</sup>,为 NaP 型分子筛工业合成提供了一种新思路。 $\text{Cu}^{2+}$  作为重金属离子,对人体和环境的危害极大,将分子筛用于吸附水中的铜离子,还具有极大的环保价值。

本研究以工业固体废弃物粉煤灰为原料,经过分级处理后提取其中的硅铝元素,水热合成制备 NaP 分子筛,重点考察了 P 型分子筛制备过程反应时间、温度、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$  比和  $\text{Si}/\text{Al}$  比等工艺参数对合成分子筛产物的影响,采用 XRD、SEM、TG 和 FTIR 对 NaP 分子筛产品进行晶型、形貌和热稳定性表征和分析,并通过  $\text{Cu}^{2+}$  吸附实验评价 NaP 分子筛吸附性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料、试剂与仪器

实验原料:实验所采用的粉煤灰来源于大庆市龙凤热电厂,其主要化学成分如下: $\text{SiO}_2$  51.44%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  30.91%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  6.76%,  $\text{TiO}_2$  0.53%,  $\text{CaO}$  3.54%,  $\text{MgO}$  1.00%,  $\text{K}_2\text{O}$  0.80%,  $\text{Na}_2\text{O}$  0.54%,  $\text{MnO}_2$  0.16%, LOI 4.10% (以上均为质量百分比)。

实验试剂:硅酸钠、偏铝酸钠、硝酸、硫酸、四氯化碳、氨水、无水乙醇(天津大茂化学试剂厂);二乙基二硫代氨基甲酸钠、甲酚红(青岛华尔威化工有限公司);乙二胺四乙酸二钠、柠檬酸铵(江阴市龙申化工有限公司),以上试剂均为分析纯;金属铜(纯度 99.9%)。

实验仪器:V5000 可见分光光度计(上海元析仪器有限公司)、DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(上海聚昆仪器设备有限公司)、雷磁 PHS-3B 型 pH 计(上海精密科学仪器有限公司)、JA11003N 电子天平(上海精科天平)、HY 远红外线快速恒温干燥箱(上海迈捷实验设备有限公司 80-1 离心沉淀机(上海荣泰生化工程有限公司)。

### 1.2 分子筛的合成

称取一定量水洗过的粉煤灰,加入活化剂

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 混合均匀后置于马弗炉内焙烧一段时间,自然冷却后得到烧结产物。将盐酸加入研磨后的烧结产物进行反应,对反应液离心分离即得到粗氯化铝溶液和粗硅酸沉淀。粗硅酸沉淀经浓碱溶解后过滤,得到硅酸钠溶液后,向其通入连续的  $\text{CO}_2$  (由碳酸氢钠制备),产生硅酸沉淀,洗涤后加入  $\text{NaOH}$  溶液即得到硅酸钠溶液。调节粗氯化铝溶液的 pH 除去其中的铁、钙和镁离子,并向其中通入连续的  $\text{CO}_2$  气体,得到氢氧化铝沉淀,将沉淀洗涤后滴加  $\text{NaOH}$  溶液至沉淀完全溶解,即得偏铝酸钠溶液。将上述得到的硅酸钠溶液按照物料配比与  $\text{NaOH}$  和适量去离子水混合后放入水浴锅中充分搅拌至澄清,再将  $\text{NaAlO}_2$  溶液逐滴加入到上述混合液中,并从滴入开始计时,在  $30^\circ\text{C}$  下充分搅拌 30 min 后,将其放入反应釜中密封。把反应釜放入红外烘干箱中,在适宜的温度下反应适当时间,反应完成后拿出反应釜,冷却,将得到的固液混合物离心分离并多次水洗,将水洗后的分子筛在放入红外烘干箱中在  $120^\circ\text{C}$  下烘干 12 h,得到 NaP 分子筛。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硅铝比的影响

按照物料比  $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1.47 : 1 : 120$  混合药品并分别加入不同量的  $\text{NaAlO}_2$ , 晶化温度  $115^\circ\text{C}$ , 晶化时间 7 h, 考察  $\text{Si}/\text{Al}$  比对合成 NaP 分子筛的影响,不同  $\text{Si}/\text{Al}$  比条件下产物的 XRD 表征结果如图 1 所示。

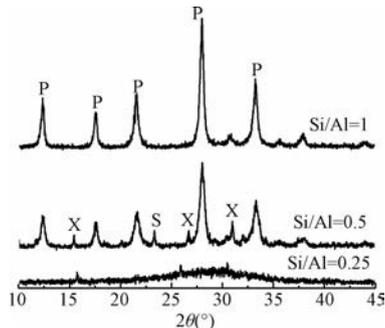


图 1 不同硅铝比条件下产物的 XRD 表征结果  
Fig. 1 XRD characterization of products under different molar ratios of  $\text{Si}/\text{Al}$

由图 1 可知,硅铝比对分子筛的种类和纯度有较大影响。当  $\text{Si}/\text{Al} = 0.25$  时,晶化产物为无定型的物质;当  $\text{Si}/\text{Al} = 0.5$  时,得到了掺杂 NaX 型分子筛和方钠石杂峰的 NaP 型分子筛;当  $\text{Si}/\text{Al} = 1.0$

时,晶化得到了纯度较高的 NaP 型分子筛。硅铝比的改变对合成的分子筛的种类和纯度有决定性的影响,当硅铝比为 1.0 时,可得到较纯的低硅铝比的 NaP 型分子筛<sup>[8]</sup>。

## 2.2 水硅比的影响

按照物料比  $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.47 : 1 : 0.49$  配置分子筛前驱液,晶化温度 115℃,晶化时间 7 h,考察  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$  对合成 NaP 分子筛的影响,不同水硅比条件下分子筛产物的 XRD 表征结果如图 2 所示。

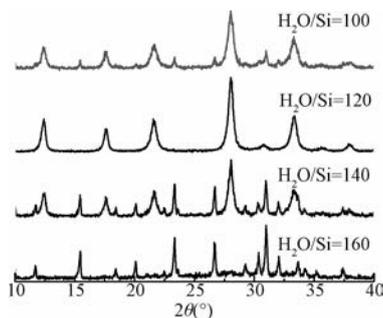


图 2 不同水硅比条件下产物的 XRD 表征结果

Fig. 2 XRD characterization of products under different molar ratios of  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$

由图 2 可知,水硅比对分子筛产物的类型和纯度有着极大影响。当  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si} = 160$  时,晶化产物为 NaX 型分子筛;随着水硅比逐渐降低,NaP 型分子筛特征峰开始出现,当  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si} = 120$  时,得到了较高纯度的 NaP 型分子筛;当水硅比继续降低至  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si} = 100$  时,晶化产物中出现了 NaX 型分子筛的特征峰。随着水硅比的变化,分子筛前驱液的 pH 值也会发生相应变化,即改变了前驱液的碱度,因而对分子筛的类型有着极大的影响<sup>[9,10]</sup>。过高或过低的碱度都会影响 NaP 型分子筛晶化过程晶核的形成方式与晶体稳定程度<sup>[11]</sup>,因此,合成 NaP 型分子筛适宜的水硅比范围较狭窄。

## 2.3 晶化温度的影响

按照物料比  $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1.44 : 1 : 0.49 : 120$  配置分子筛前驱液,晶化时间为 7 h,不同晶化温度下产物的 XRD 表征结果如图 3 所示。

由图 3 可知,当温度在 115℃ 至 155℃ 时均可合成 NaP 型分子筛,且随着温度的降低,NaP 型分子筛特征衍射峰强度增大,结晶度逐渐提高,同时杂峰强度逐渐减弱,在 115℃ 时得到了纯度较高的 NaP 型

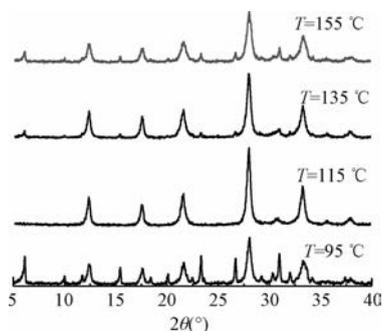


图 3 不同晶化温度下产物的 XRD 表征结果

Fig. 3 XRD characterization of products under different crystallization temperatures

分子筛产物。当合成温度为 95℃ 时,分子筛类型由 NaP 型转化为 NaX 型分子筛,因而温度略高有利于 NaP 型分子筛层状结构的形成,因此,115℃ 是合成 NaP 型分子筛的最佳温度。

## 2.4 晶化时间的影响

按照物料比  $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1.44 : 1 : 0.49 : 120$  混合药品,在 115℃ 下晶化,晶化时间对合成产物的 XRD 和 SEM 分析结果如图 4 和图 5 所示。

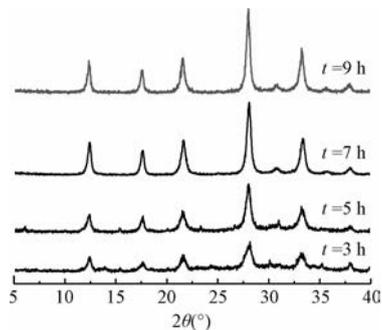


图 4 不同晶化时间下产物的 XRD 表征结果

Fig. 4 XRD characterization of products under different crystallization times

如图 4 可知,晶化时间对分子筛特征峰的强度有着显著影响。随着晶化时间的增大,衍射峰逐渐增强。如图 5 所示,分子筛晶粒形貌随着合成时间的延长而逐渐晶化完整,无定型物质逐渐减少<sup>[12]</sup>,这与图 4 的变化规律一致。

## 2.5 FT-IR 分析

如图 6 所示,合成样品的红外图谱在 991、692、561 和 463  $\text{cm}^{-1}$  处均出现了 P 型分子筛的特征吸收谱带。在 1 647  $\text{cm}^{-1}$  以及 3 466  $\text{cm}^{-1}$  左右出现了两个吸收峰,它是分子筛所吸附的水羟基振动所致,分

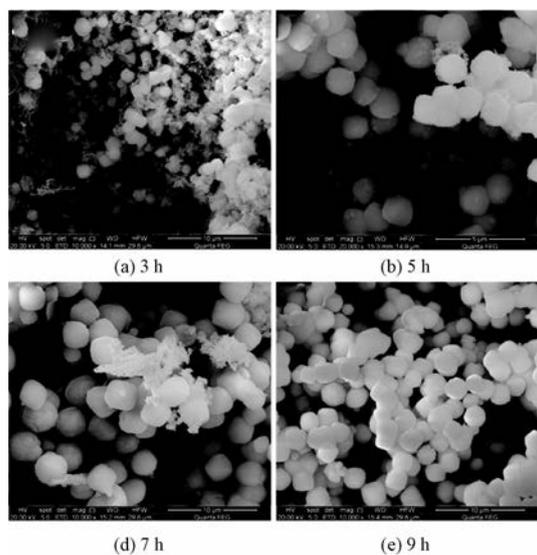


图 5 不同晶化时间下产物的 SEM 照片  
Fig. 5 SEM images of products under different crystallization times

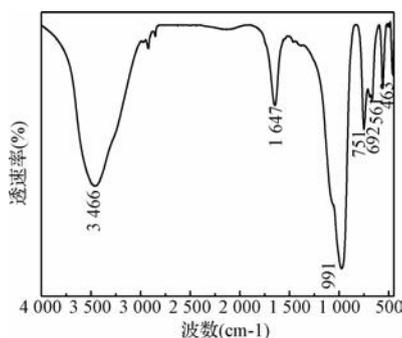


图 6 合成 NaP 分子筛的 FT-IR 图谱  
Fig. 6 FTIR spectra of zeolite NaP

别为 O—H 弯曲振动和 O—H 伸缩振动;在 463 和 991  $\text{cm}^{-1}$  左右出现了吸收峰,它是 T—O 键的弯曲振动和 T—O 的不对称伸缩振动所致(在分子筛中 T=Si 或 Al);在 720 ~ 650  $\text{cm}^{-1}$  出现的吸收峰是由于内部  $\text{TO}_4$  四面体单元的不对称导致的伸缩振动。

### 2.6 热重分析

图 7 为 NaP 型分子筛合成样品的 DTA 图和 TG-DTG 图,如图,根据 TG 曲线可知,样品持续失重直至 500 $^{\circ}\text{C}$  左右失重结束,由图 7(b)可知,分子筛样品在 50 ~ 160 $^{\circ}\text{C}$  和 360 ~ 520 $^{\circ}\text{C}$  温区均有失重现象,在其 DTA 曲线上出现了两个相应的吸热峰。出现的第一个较强的吸热峰在 30 ~ 160 $^{\circ}\text{C}$  温区,为分子筛孔内吸附水脱除峰;第二个较平缓的吸热峰在 360 ~ 520 $^{\circ}\text{C}$  温区,可能是分子筛脱羟基峰。

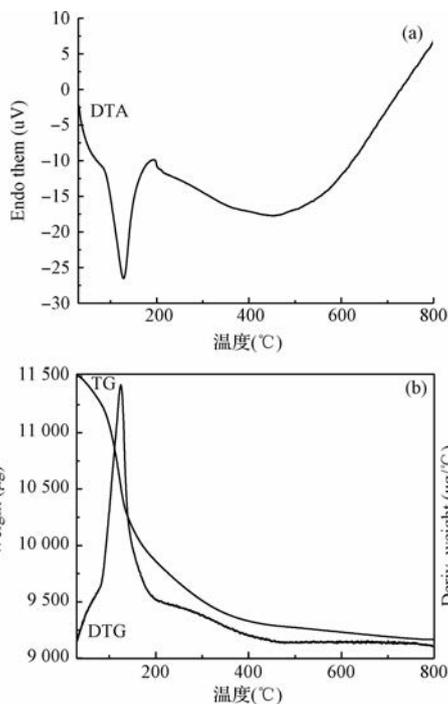


图 7 合成样品的 (a) DTA 图和 (b) TG-DTG 图  
Fig. 7 DTA and TG-DTG analysis of zeolite products

### 3 $\text{Cu}^{2+}$ 吸附性能评价

金属加工、电镀工厂是含铜废水的主要来源,其浓度每升一般为几十至一百 mg,可严重污染环境,危害人体健康。因此,将制备得到的 P 型分子筛对浓度为 50 mg/L 的含  $\text{Cu}^{2+}$  溶液进行吸附,在不同温度下,考察了吸附时间对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附性能的影响。

将 0.2 g NaP 型分子筛对 30 mL 的 50 mg/L 含  $\text{Cu}^{2+}$  溶液进行吸附,在不同温度下,考察了吸附时间对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附性能,如图 8 所示。从图 8 可看出,NaP 型分子筛在吸附铜离子 120 min 后达到最大去

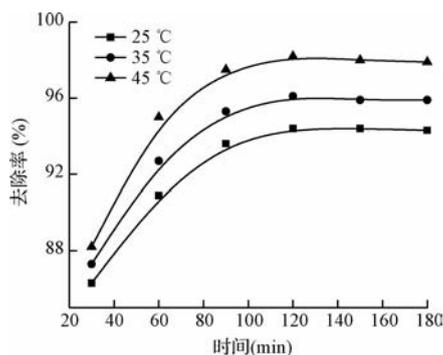


图 8 不同条件下分子筛对  $\text{Cu}^{2+}$  的去除率  
Fig. 8  $\text{Cu}^{2+}$  removed by NaP zeolite under different synthesis conditions

除率。当反应时间在 0 ~ 60 min 时, NaP 型分子筛  $\text{Cu}^{2+}$  去除率是骤然增长的, 当反应时间大于 120 min 时,  $\text{Cu}^{2+}$  去除率基本不再变化。反应温度从 25℃ 升高到 45℃ 的过程中,  $\text{Cu}^{2+}$  去除率随之增加, 最大去除率为 98.3%。由此可见, 当  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$  为 120、 $\text{Si}/\text{Al}$  为 1.0, 晶化温度为 115℃、晶化时间 9 h 时, 所制备的 NaP 型分子筛对水中  $\text{Cu}^{2+}$  吸附性能较好。

## 4 结 论

以粉煤灰为原料, 经过分级处理后提取其中的硅、铝元素可成功合成高纯度 NaP 型分子筛, 为 P 型分子筛的合成及粉煤灰的高值化利用提供了新思路。

当  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$  为 120、 $\text{Si}/\text{Al}$  为 1.0, 晶化温度为 115℃、晶化时间 9 h 时, 可得到晶型较好的 NaP 型分子筛。

合成的 NaP 型分子筛可有效吸附水溶液中  $\text{Cu}^{2+}$ , 温度升高有助于提高分子筛吸附能力, 当吸附温度为 45℃, 吸附时间 120 min 时,  $\text{Cu}^{2+}$  最大去除率为 98.3%。

## 参 考 文 献

- [1] Burnard K., Bhattacharya S. Power generation from coal. France: International Energy Agency, 2011
- [2] 杨利香, 施钟毅. “十一五”我国粉煤灰综合利用成效及其未来技术方向和发展趋势. 粉煤灰, 2012, (4): 4-9  
Yang Lixiang, Shi Zhongyi. “Eleventh Five” fly ash comprehensive utilization achievements, future technology orientation and development tendency in our country. Coal Ash, 2012, (4): 4-9 (in Chinese)
- [3] Ramesh K., Reddy D. D. Zeolites and their potential uses in agriculture. Advances in Agronomy, 2011, 113: 219-241
- [4] 王军, 陈德民, 顾海威, 等. 介孔 ZSM-5 分子筛材料的制备及催化应用研究进展. 南京工业大学学报(自然科学版), 2010, 32(4): 100-104  
Wang Jun, Chen Demin, Gu Haiwei, et al. Advances in preparation and catalytic applications of mesoporous ZSM-5 zeolitic materials. Journal of Nanjing University of Technology (Natural Science Edition), 2010, 32(4): 100-104 (in Chinese)
- [5] Bohra S., Kundu D., Naskar M. K. Synthesis of cashew nut-like zeolite NaP powders using agro-waste material as silica source. Materials Letters, 2013, 106: 182-185
- [6] Zhang Mulan, Zhang Huayong, Xu Dan, et al. Removal of ammonium from aqueous solutions using zeolite synthesized from fly ash by a fusion method. Desalination, 2011, 271(1-3): 111-121
- [7] 魏宁, 王晓琳, 管伟雄. 粉煤灰制备高纯分子筛及对氨氮的去除. 环境工程学报, 2015, 9(2): 795-799  
Wei Ning, Wang Xiaolin, Guan Weixiong. Synthesis of pure zeolite from coal fly ash for ammonium removal. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(2): 795-799 (in Chinese)
- [8] 陈彦广, 谢懿浩, 李治森, 等. 一种以粉煤灰为原料制备 P 型分子筛的方法: 中国, CN 201410501187. 2015-01-21
- [9] Bukhari S. S., Behin J., Kazemian H., et al. Conversion of coal fly ash to zeolite utilizing microwave and ultrasound energies: A review. Fuel, 2015, 140: 250-266
- [10] Bosnar S., Bronić J., Đurđica B., et al. Chemically controlled particulate properties of zeolites: Towards the faceless particles of zeolite A. 2. Influence of aluminosilicate batch concentration and alkalinity of the reaction mixture (hydrogel) on the size and shape of zeolite A crystals. Microporous and Mesoporous Materials, 2011, 142(1): 389-397
- [11] 陈彦广, 解懿浩, 韩洪晶, 等. 利用粉煤灰合成低硅铝比 NaP 分子筛. 高等学校化学学报, 2015, 36(2): 229-235  
Chen Yanguang, Xie Conghao, Han Hong Jing, et al. Preparation of NaP zeolite with low Si/Al molar ratio from fly-ash. Chemical Journal of Chinese Universities, 2015, 36(2): 229-235 (in Chinese)
- [12] Mousavi S. F., Jafari M., Kazemimoghadam M., et al. Template free crystallization of zeolite Rho via Hydrothermal synthesis: Effects of synthesis time, synthesis temperature, water content and alkalinity. Ceramics International, 2013, 39(6): 7149-7158