

文章编号:1000-2278(2009)03-0345-04

利用粉煤灰制备 NaY 分子筛及吸附性能研究

王群 成岳 刘芳
(景德镇陶瓷学院,景德镇 333001)

摘要

采用预处理的粉煤灰为主要原料,按照摩尔比为 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}=1:14:6:250$ 配成溶胶,在 100°C 下水热合成 10h,获得 NaY 分子筛。产品经过 XRD 分析,具有 NaY 分子筛的结构特征,经过 SEM 分析,分子筛的粒度比较均匀,大小为 $3\sim 5\mu\text{m}$ 。吸附降解亚甲基蓝性能试验表明,NaY 分子筛吸附剂加入量为 2.5g/L ,亚甲基蓝溶液初始浓度 1.0mg/L ,pH 值 7 左右时,脱色率和降解率分别达到 98.27%、90.81%,为粉煤灰合成 Y 型沸石及分子筛应用提供了依据。

关键词 粉煤灰,水热合成,NaY 分子筛,吸附

中图分类号 TQ174.75 文献标识码 A

材料,是粉煤灰高效开发的有效途径。

1 引言

NaY 型分子筛以高温稳定性和良好的催化活性,在石油、化工、冶金、电子技术、医疗卫生等部门有着广泛的应用,尤其在合成洗涤剂领域的应用日益受到人们重视,需求量不断增加^[1-3]。然而,工业上利用化工原料合成 NaY 分子筛因成本太高,给它的推广使用带来一定困难。因此,选择廉价的 NaY 分子筛合成原料成为目前推广 NaY 分子筛应用的重要环节^[4-6]。

粉煤灰除含碳外,矿物组成主体是粘土矿物,含少量石英、长石、铁矿物以及钛矿物,当粘土矿物组成比较单纯,特别是主要含高岭石时,剔除其它杂质矿物后,可以作为沸石分子筛的原料,这时其化学组成主体是 SiO_2 和 Al_2O_3 ,两者累计占脱碳后粉煤灰化学成分总含量 85%以上。利用粉煤灰制备沸石分子筛^[7-9],既能提高其资源的利用价值,又可获得应用广泛的沸石

2 实验

2.1 试验材料

以景德镇地区的粉煤灰为主要原料,其化学组成情况如表 1。其他化学药剂有双氧水(30%)、次氯酸钠、盐酸、硅溶胶和水玻璃等。

2.2 粉煤灰的预处理

为了有效去除粉煤灰中的有害和无效杂质,为合成 NaY 型沸石分子筛提供高质量的原料,预处理工艺流程为:粉煤灰→粉磨(-325目)→强磁选→焙烧→酸溶(加入 EDTA 除杂)→过滤→洗涤→干燥→预处理样品。

粉煤灰的细度控制在 -300 目,采用强磁除铁、焙烧温度在 $800\sim 850^\circ\text{C}$,焙烧时间在 2~3h,盐酸浓度 1.5~2.0N,酸溶温度 $70\sim 80^\circ\text{C}$,酸溶时间 2~3h,固液比

表 1 粉煤灰化学组成(%)

Tab.1 Chemical composition of the raw materials (%)

组分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	IL	Σ
粉煤灰	57.94	24.73	2.24	1.00	0.94	1.45	1.63	0.73	9.99	100.65

收稿日期 2009-07-11

通讯联系人 成岳,男, E-mail:cy_jci@163.com

为 1:2~1:3,在选用双氧水(30%)次氯酸钠作氧化剂,加入 EDTA 作螯合剂等工艺参数条件下,就可制备出主要杂质基本清除,白度达 87%,结构松散,颗粒细化,孔隙和裂隙发育良好的粉煤灰预处理样品。

2.3 合成 NaY 分子筛

按照组成 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}=1:14:6:250$,称取一定预处理过的粉煤灰,硅溶胶和水玻璃加入烧杯中,用搅拌器搅拌直至成溶胶,老化一段时间后,倒入内衬为聚四氟乙烯的不锈钢反应釜内,放入干燥箱 100°C 下反应 10h 后取出反应釜,经冷却后取出合成样品,用去离子水漂洗直至中性, 100°C 烘箱中烘干,得到 NaY 型分子筛,备用。

2.4 合成产品的表征

采用德国 Bruker 公司产的 8D-advance 型 X-Ray 仪确定合成分子筛的物相组成,用中国科学院仪器中心生产的 KYKY-1000B 型扫描电镜观察分子筛的晶体形貌。

2.5 吸附试验

考察 NaY 分子筛用量、有机物浓度、吸附时间、pH 值等对吸附降解亚甲基蓝的影响,计算方法如下:

(1) 计算亚甲基蓝的脱色率:

$$T = ((A_0 - A) / A_0) \times 100\%$$

式中 T 为亚甲基蓝溶液的脱色率; A 为吸附前的亚甲基蓝溶液的吸光度; A_0 为吸附后的亚甲基蓝溶液的吸光度。

(2) 计算亚甲基蓝的降解率: $R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%$

式中 R 为亚甲基蓝溶液的降解率; C_0 为吸附前的亚甲基蓝溶液的浓度; C 为吸附后的亚甲基蓝溶液的浓度。

3 分析与讨论

3.1 合成 NaY 分子筛的 XRD 与 SEM 表征

图 1 分别为合成分子筛原粉的 XRD 谱图(左)与扫描电镜 SEM 图(右)。可以看出:以粉煤灰为 NaY 分子筛的硅源和铝源,在一定条件下合成出来的分子筛,其九条峰是典型的 NaY 分子筛的特征峰,与文献[10]的报道相同,说明采用粉煤灰可以合成 NaY 分子筛。从 SEM 图片中看到,NaY 分子筛的粒度大小在 $3\sim 5\mu\text{m}$,比较均匀。

3.2 吸附时间对吸附的影响

向 80ml 浓度为 1.0mg/L 的亚甲基蓝溶液中加入 0.2 克的 NaY 分子筛,吸附不同的时间,再分别在 665nm 下测其吸光度并计算脱色率和降解率(图 2)。

从图 2 看出,吸附时间对吸附效果的影响比较明显,随着时间的增长,脱色率和降解率都随之增加,但当时间达到一定时,又会随着时间的增加而减小,因此 NaY 分子筛在吸附时间为 2h 左右时,吸附效果最好。

3.3 亚甲基蓝浓度对吸附的影响

向浓度分别为 0.5mg/L 、 1.0mg/L 、 1.5mg/L 、 2.0mg/L 、 2.5mg/L 和 3.0mg/L 的 80ml 亚甲基蓝溶液中加入 NaY 分子筛,然后吸附 2h,再分别在 665nm 下测其吸光度并计算脱色率和降解率(图 3)。

从图 3 可以看出,亚甲基蓝溶液的浓度对吸附效果的影响比较明显,随着浓度的增加,脱色率和降解率都随之减小;但当浓度达到一定时,又会随着浓度增加而增大,但总体趋势是减小。

3.4 NaY 分子筛用量对吸附的影响

分别称量 0.2g、0.4g、0.5g、0.6g、0.8g 和 1.0g 的样

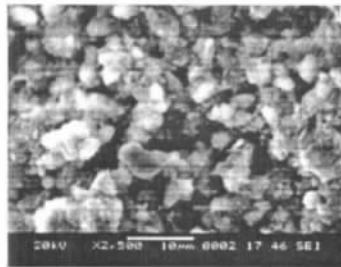
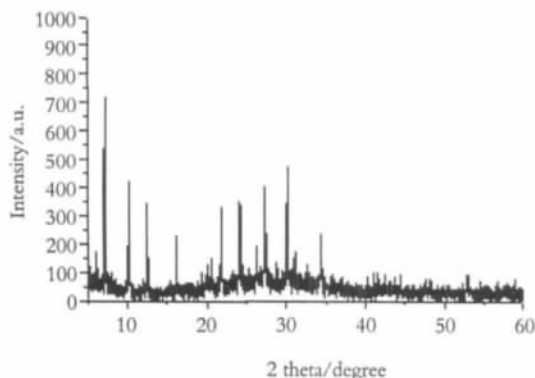


图 1 合成的 NaY 分子筛的 XRD 图谱和 SEM 图

Fig.1 The XRD and SEM images of NaY zeolite

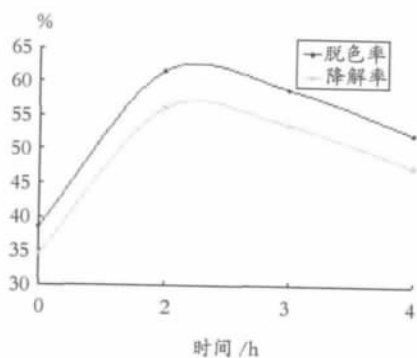


图 2 时间对吸附效果的影响

Fig.2 The influence of time on adsorption

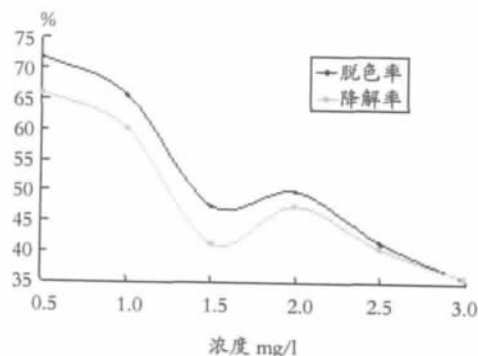


图 3 浓度对效果的影响

Fig.3 The influence of the consistency on adsorption

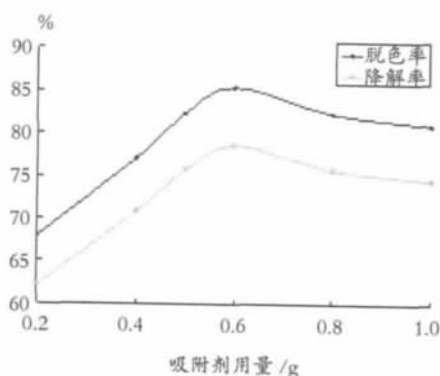


图 4 吸附剂用量对吸附效果的影响

Fig.4 The influence of quantity on adsorption

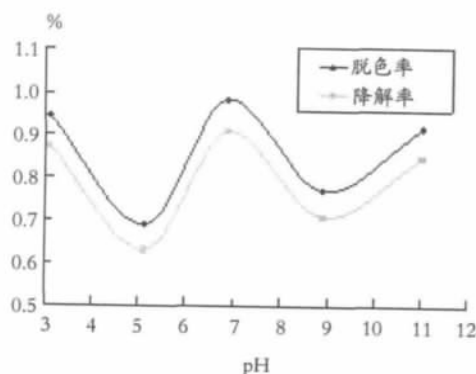


图 5 pH 值对吸附效果的影响

Fig.5 The influence of pH value on adsorption

品,加入 80ml 浓度为 1mg/L 的亚甲基蓝溶液吸附 2 小时,然后分别在 665nm 下测其吸光度并计算降解率和脱色率(图 4)。由图 4 可以看出在 80ml 1.0mg/L 亚甲基蓝中,加入 0.6gNaY 分子筛时,即 NaY 分子筛的加入量为 7.5g/L 时,亚甲基蓝溶液降解率和脱色率都较其他的好,NaY 分子筛投加量再加大时,吸光度会减小,但是变化率不大,降解率和脱色率也相差不大。造成这一现象的原因可能是对一定浓度的溶液,一定量的分子筛达到吸附饱和,从而不论分子筛的量增加多少,吸附效果都没有很大改变。

3.5 pH 值对吸附的影响

称量 0.6g 的样品,分别加入 80ml 浓度为 1mg/L 的亚甲基蓝溶液,调节亚甲基蓝溶液的 pH 值,然后吸附 2h,再分别在 665nm 下测其吸光度并计算脱色率和降解率,见图 5 所示。

从图 5 可以看出:当亚甲基蓝溶液趋近于强酸性或中性或强碱性时,溶液的脱色率和降解率相对较

高,脱色率达到 90%以上,降解率大于 84%;尤其当溶液的 pH 值为 7,即中性左右时,脱色率和降解率分别高达 98.27%和 90.81%。

4 结 语

(1) 粉煤灰预处理的工艺条件是:细度控制在 -325 目,采用强磁除铁,在 800~850℃焙烧 2~3h、盐酸酸溶浓度 1.5~2.0N,固液比为 1:2~1:3,70~80℃酸溶 2~3h,再选用双氧水(30%)、次氯酸钠作氧化剂、加入 EDTA 作螯合剂,主要杂质基本清除、白度达 87%、可得到颗粒细化,结构松散,裂隙和孔隙发育良好的粉煤灰预处理样品。

(2) 采用预处理的粉煤灰为原料,摩尔配比为 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}=1:14:6:250$ 的配成溶胶,在 100 度温度下水热合成 10 小时,可以获得分子筛,经过 XRD 分析,具有 NaY 分子筛的衍射峰特征,

经过 SEM 分析, 粒度均匀, 大小为 3~5 μ m。

(3) 合成的 NaY 分子筛吸附剂加入量为 7.5g/L, 亚甲基蓝溶液初始浓度 1.0mg/L, pH 值 7 左右, 在此条件下, 亚甲基蓝溶液脱色率和降解率分别达到 98.27%、90.81%。

(4) 采用预处理的粉煤灰合成的 NaY 分子筛是一种较为新型的吸附材料, 相对于一般的附剂而言, 具有较好的广阔应用领域和优异的性能, 向人们展示了不错的开发前景, 并为粉煤灰的综合利用, 环境保护提供了重要的参考价值。

参考文献

- 1 Robinson William. The Solid Waste Handbook. New York: Wiley- Interscience Press, 1996: 156~157
- 2 H. Tanaka, S. Furusawa and R. Hino. Synthesis, Characterization, and Formation Process of Na- X Zeolite from Coal Fly Ash. Journal of Materials Synthesis and Processing, 2002, 10(3): 143~148

- 3 陈红梅, 孟长功. NaY 分子筛合成的研究. 应用化工, 2007, 36 (7): 689~693
- 4 Lettmann C., Hildenbrand K., Kisch H., et al. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 32: 215~227
- 5 王劲松, 施力. 高硅丝光沸石的合成及性能对比. 石油与天然气化工, 2004, 33(2): 103~106
- 6 郭永龙, 武强, 王焰新, 杨志华, 蔡鹤生. 利用粉煤灰合成沸石处理重金属污水研究. 重庆环境科学, 2003, 25 (9) : 26~31
- 7 X. Querol, N. Moreno, J. C. Uman, A. Alastuey, E. Hernandez, A. Lopez- Soler and F. Plana. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. International Journal of Coal Geology, 2002, 50: 413~423
- 8 付克明, 路迈西, 朱虹. 粉煤灰制备 4A 分子筛研究. 中国煤炭, 2007, 2, 32 (5): 52~57
- 9 章西焕, 马鸿文, 杨静, 高颖, 盛满红. 利用粉煤灰合成 13X 沸石分子筛的实验研究. 中国非金属矿工业导刊, 2003, 2: 23~26
- 10 X. S. Zhao, G. Q. Lu and H. Y. Zhu. Effects of Ageing and Seeding on the Formation of Zeolite Y from Coal Fly Ash. Journal of Porous Materials, 1997, 4: 245~251

PREPARATION OF NaY ZEOLITE FROM COAL FLY ASH AND RESEARCH ON ITS ADSORPTION PROPERTIES

Wang Qun Cheng Yue Zheng Peng

(Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001)

Abstract

Molecular sieves were obtained by the hydrothermal synthesis at 100°C for 10 hours of sol prepared in accordance with the molar ratio $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:14:6:250$ using pretreated coal fly ash as primary raw materials. XRD analysis showed that the products of zeolite have the structural characteristics of NaY zeolite, and SEM characterization revealed that they had more uniform particle size of zeolite and the size is 3~5 μ m. Adsorption and degradation of methylene blue test showed when the addition of NaY molecular sieve adsorbents was 2.5g/L, the initial solution of methylene blue concentration was 1.0mg /L, and the pH value was around 7, the decolorization rate and the degradation rate were 90.81% and 98.27%, respectively. This provides a basis for the synthesis and application of Y-type zeolite with coal fly-ash.

Keywords coal fly ash, hydrothermal synthesis, NaY zeolite, adsorption