

硅铝比调节粉煤灰制备硫酸锌溶液脱氟用分子筛

唐洋洋 张浩然 王紫藤 师凯朝 张鑫蕊 李 陆 张 弛

西安建筑科技大学华清学院, 陕西 西安 710055

[摘要] 目前锌精矿缺乏, 大多数企业使用二次锌资源, 但是造成硫酸锌溶液氟含量过高, 极大影响电解过程, 目前常用吸附法脱氟。粉煤灰中含有丰富的 Si、Al 资源, 非常适合制备分子筛, 分子筛作为优秀的吸附材料, 在工业硫酸锌溶液脱氟中有很大的应用前景。为了实现粉煤灰的利用, 本实验采用粉煤灰合成 X 分子筛, 并用于工业硫酸锌溶液脱氟。选取四因素三水平正交实验合成性能最优吸附剂, 利用 SEM-EDS、XRD 等分析手段对粉煤灰合成的分子筛的物相组成、微观形貌及其表面元素分布进行表征, 最后通过单因素吸附实验分析不同吸附条件下合成的吸附剂在工业硫酸锌溶液中的脱氟性能。

[关键词] 粉煤灰; 分子筛; 氟离子; 吸附

DOI: 10.33142/nsr.v1i3.14907

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

Molecular Sieve for Defluorination of Zinc Sulfate Solution Prepared From Fly Ash with Si-Al Ratio Adjustment

TANG Yangyang, ZHANG Haoran, WANG Ziteng, SHI Kaichao, ZHANG Xinrui, LI Lu, ZHANG Chi

Xi'an University of Architecture and Technology Huaqing College, Xi'an, Shaanxi, 710055, China

Abstract: Currently, there is a shortage of zinc concentrate, and most enterprises use secondary zinc resources. However, this results in high fluoride content in zinc sulfate solution, which greatly affects the electrolysis process. Adsorption method is commonly used for defluorination. Fly ash contains abundant Si-Al resources, which are very suitable for preparing molecular sieves. Molecular sieves, as excellent adsorbent materials, have great application prospects in the defluorination of industrial zinc sulfate solutions. In order to achieve the utilization of fly ash, X molecular sieve was synthesized from fly ash and used for defluorination of industrial zinc sulfate solution in this experiment. Selecting a four factor three-level orthogonal experiment to synthesize the optimal adsorbent, the phase composition, microstructure, and surface element distribution of the molecular sieve synthesized from fly ash were characterized using SEM-EDS, XRD, and other analytical methods. Finally, single factor adsorption experiments were conducted to analyze the defluorination performance of the synthesized adsorbent under different adsorption conditions in industrial zinc sulfate solution.

Keywords: fly ash; molecular sieve; fluoride ion; adsorbent

引言

粉煤灰作为我国当前排放量较大的工业固体废弃物之一, 多数粉煤灰以堆放的方式处理, 不仅占用土地资源, 而且随着雨水的冲刷逐渐溶解并渗透进土壤中, 从而造成土地盐碱化, 并对植物和水源造成不可逆的危害^[1]。此外, 粉煤灰产生的扬尘还会污染空气, 影响人们的正常生活, 探究粉煤灰的资源化利用途径至关重要^[2-3]。粉煤灰与分子筛的基本组成单元结构相似, 可以作为分子筛的原料来源, 充分利用粉煤灰的铝硅资源可以降低 40% 左右的成本, 有效实现固体废物的再利用, 还可以减少废物排放, 降低环境污染^[4]。分子筛具有较大的表面积、较强的选择性、没有二次污染危害、来源广泛的特点, 在吸附、分离、催化等领域具有广泛的应用, 尤其是在吸附领域有特别广泛的应用前景。因此, 通过调节粉煤灰的铝硅比, 可以控制分子筛的孔径、孔结构以及表面性质, 从而优化其吸附和分离性能, 目前国内对于粉煤灰高附加值利用已成为研究热点。

目前绝大多数的锌以湿法工艺提取为主, 但是, 近年来随着矿产资源的过度开发, 大多数企业开始提高对二次锌资

源的利用。原料中的氟以氟化锌等低熔点组分在硫酸锌溶液中富集, 导致电积过程中, 硫酸锌溶液里的氟离子浓度过高, 进而破坏了阴极铝板表面的氧化膜, 使得沉积的锌与铝板表面形成锌铝合金而发生粘接, 导致剥锌困难, 增加了工作量, 恶化作业环境, 同时使铝板大量消耗, 加重设备的腐蚀, 最终导致企业成本增加, 严重影响企业的稳定运营。因此, 硫酸锌溶液脱氟已然成为国内外的研究热点。工业硫酸锌溶液脱氟常用的方法有化学沉淀法、离子交换法、吸附法等。方法虽多, 但缺点也是特别明显, 如氟离子脱除率低, 操作复杂, 成本过高等, 无法在工业中得到广泛的推广。因此, 寻找其他有效方法切实解决硫酸锌溶液脱氟的问题成为研究热点之一。相比于其他方法, 吸附法由于具有无二次污染, 成本低以及操作简单等优点在工业硫酸锌溶液的脱氟处理中应用广泛^[5]。因此, 通过铝硅比调节制备粉煤灰基分子筛, 并用于吸附工业硫酸锌溶液脱氟, 具有很大的应用前景^[6]。

课题的研究有助于深入理解粉煤灰的组成、结构和性质, 不同组分的分子筛对于工业硫酸锌溶液中氟离子的吸附率以及铝硅比等实验因素对分子筛制备过程的影响。这

不仅可以为粉煤灰的综合利用提供理论依据,还可以为其他类似工业废弃物的处理提供借鉴和参考。因此,提高粉煤灰综合利用率,对环境效益、社会效益具有重要意义,对于促进资源利用、环保产业发展、工业固废高附加值利用以及科学研究都具有积极的推动作用。

1 实验

1.1 实验试剂

氢氧化钠 (NaOH, 片状)、铝酸钠 (NaAlO₂, 块状)、硅酸钠 (Na₂SiO₃, 块状)、氯化镁、13X 分子筛 (粉末), 所有固体实验试剂均为分析纯度 (A. R.)。所有溶液均采用实验室纯水机制备的去离子水制备。粉煤灰由山西某发电厂提供, 硫酸锌溶液由中国某锌冶炼厂提供。

1.2 分子筛的制备

用 L9(3⁴) 正交表进行分子筛合成实验, 取 2g 粉煤灰用去离子水洗涤 3 次, 分别加入硅酸钠、铝酸钠与 NaOH 固体充分混合, 调节对应比例为: 硅铝比 (1:1.7、1:4、1:8)、灰碱比 (粉煤灰: NaOH) (1:1、1:1.5、1:2), 后放入马弗炉中, 在不同温度 (450℃、500℃、550℃) 下焙烧 2h。再分别加入 100ml 去离子水, 1.2g MgCl₂ 固体, 搅拌均匀后放入水热反应釜, 在 70℃ 烘箱冷凝陈化 30min 后, 在相对应晶化温度 (100℃、120℃、140℃) 下持续晶化 12h, 水热结束后加入去离子水洗涤至 pH=9, 再放入马弗炉中, 在 450℃ 焙烧 2h, 制得粉煤灰基分子筛。

1.3 吸附实验

用电子天平准确称取不同剂量的粉煤灰基分子筛于 250ml 锥形瓶中, 准确量取 25ml 工业硫酸锌溶液, 并加入到锥形瓶中, 研究吸附剂在吸附时间 (20min、40min、60min、80min、100min), pH 值 (pH=1、2、3、4、5、6), 吸附添加剂 (5g/L、10g/L、15g/L、20g/L) 以及吸附温度 (20℃、30℃、40℃、50℃、60℃) 等吸附条件, 锥形瓶封口之后放入恒温振荡器中振荡 60min, 振荡结束后过滤并取滤液, 测量氟离子含量。

1.4 吸附率及吸附量的表征

吸附量的计算公式为:

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

$$Q_e = \left(\frac{C_0 - C_e}{M} \right) V \quad (2)$$

式中: η 为平衡时吸附氟离子的吸附率, %; C_0 为初始的氟离子质量浓度, mg/L; C_e 为平衡时氟离子质量浓度, mg/L; Q 为平衡时粉煤灰基分子筛吸附氟离子的吸附量, mg/g; V 为初始的溶液体积, L; M 为加入的粉煤灰渣基分子筛吸附剂的质量, g。

1.5 表征手段

利用 X 光荧光 (XRF) 检测分析原料成分, 使用 x 射线衍射仪 (XRD, D8 ADVANCE) 在 10~50° 的 2 θ 范围内

进行的物相分析, 扫描速率为 5° · min⁻¹。采用场发射扫描电镜和 X 射线能谱仪 (SEM-EDS, Oxford Xplor) 观察表面微观形貌和分布。比表面积和孔径分布采用自动比表面和孔隙度分析仪 (BET, JW-BK222) 进行测试。采用氟离子电位计 (PXSJ-216F) 进行氟离子浓度测定。

2 结果和讨论

2.1 原料成分

粉煤灰均主要成分数据如表 1 所示, 表面原料含有较高的硅、铝含量, 非常适合合成分子筛, 硅铝比高达 1.377。

表 1 粉煤灰化学成分一览表 (wt%)

成分	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	P ₂ O ₅
粉煤灰	35.37	48.69	0.30	3.51	6.96	0.48	1.53	0.54

2.2 正交实验分析

由表 2 可看出, 在硅铝比为 1:1.7 时, 吸附率达到 33.8%, 继续提高硅铝比, 氟离子吸附率持续降低, 硅铝比越高, 分子筛的孔径越小, 吸附能力越强^[7]。NaOH 可作为催化剂致使晶化速率快, 晶形完整, 晶粒大小分布均匀, 适量的 NaOH 是能促进分子筛脱氟效果, 在 NaOH 添加量等于 3g 时, 吸附效果最好。在焙烧温度超过 500℃ 时, 吸附效果下降, 因为在高温条件下, 微粒之间会有大量的热运动, 使得分子筛中 SiO₂ 与 Al₂O₃ 之间的键结构变弱, 将造成大量的自由断裂点。水热晶化温度可以改变硅铝酸盐的聚合态, 致使晶核的快速生成, 进而确定分子筛的种类^[7]。但温度过高, 不仅会让晶体增长得更快, 也更加容易出现杂质, 从而影响分子筛生成, 当水热晶化温度在 100℃ 以及 120℃ 时吸附效果最好。

表 2 正交实验合成粉煤灰基分子筛对氟离子吸附结果

实验方案	硅铝比	灰碱比	焙烧温度	水热温度	吸附率/%	吸附量/mg · g ⁻¹
1	1:1.7	1:1	450℃	100℃	24.70	2.91
2	1:1.7	1:1.5	500℃	120℃	33.80	3.98
3	1:1.7	1:2	550℃	140℃	16.30	1.92
4	1:4	1:1	500℃	140℃	12.00	1.41
5	1:4	1:1.5	550℃	100℃	17.80	2.09
6	1:4	1:2	450℃	120℃	16.30	1.92
7	1:8	1:1	550℃	120℃	16.50	1.94
8	1:8	1:1.5	450℃	140℃	11.00	1.27
9	1:8	1:2	500℃	100℃	14.00	1.65

2.3 XRD

图 1 为不同铝硅比下的粉煤灰基分子筛 XRD 图谱, 从左到右分别是根据硅铝比为 1:1.7, 1:4, 1:8。由 XRD 图谱可以发现该分子筛的 Si 和 Al 的利用率都比较高, 峰的数量多, 峰型错落有致, 使得该分子筛结晶度比较好, 硅铝比为 1:1.7 的峰型更加尖锐^[8], 峰的数量相比其他两种也更加多一些, 所以从分子筛的 XRD 衍射图谱可看出, 该硅铝比为 1:1.7 的分子筛具有较好的吸附能力。

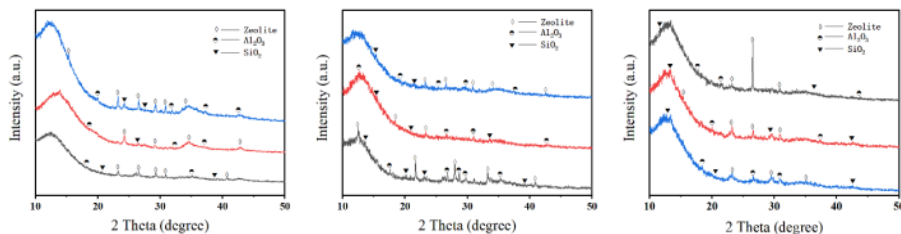


图1 不同铝硅比下的粉煤灰基分子筛 XRD 图谱

2.4 SEM-EDS

图2为SEM扫描电镜图,可以看出粉煤灰基分子筛表面凹凸不平,颗粒粒径较大,数量较多且包含许多杂质,表面出现了明显的絮状物,形态更加蓬松并且紧密吸附分子筛表面^[9]。该分子筛表面孔洞较多较深,表面为花瓣状,所以具有大的比表面积,使其化学反应的活性有所提升,表面吸附位点的数量也会大大增加,促进吸附反应发生。由EDS中元素分布可知,分子筛的表面元素分布呈现出高度的均匀性,其中O、Si、Mg、Al四种元素占据了主导地位,共同构成了分子筛表面的主要化学组成。

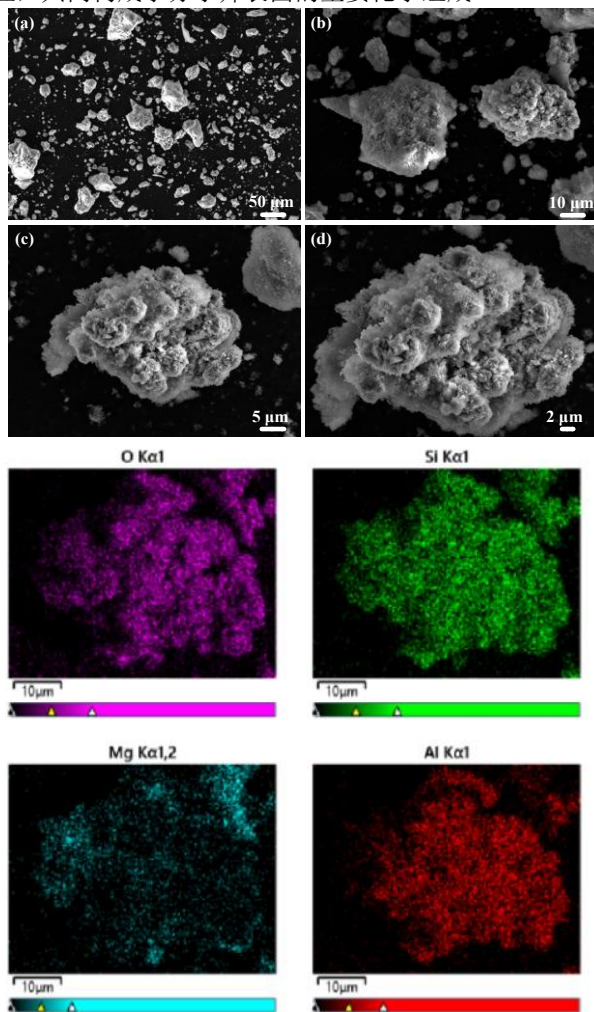


图2 不同铝硅比下的粉煤灰基分子筛得的 SEM-EDS 能谱分析图

2.5 吸附实验

选取正交试验的第2组方案合成的吸附剂进行单因素吸附实验,并判断最优吸附条件,吸附数据如图3所示。

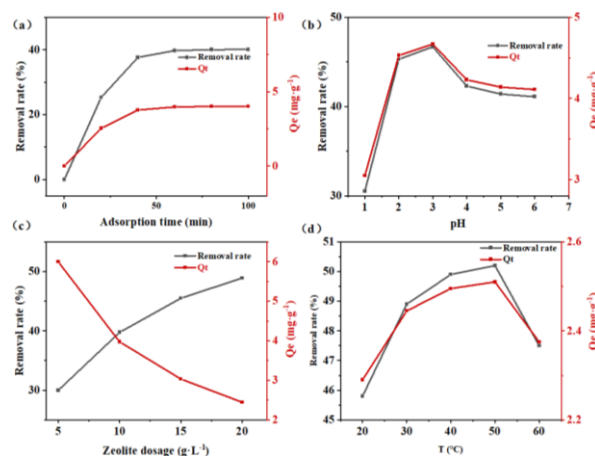


图3 吸附参数对去除率和吸附量的影响 (a) 吸附时间 (吸附剂添加量 10g/L, pH=5, 吸附温度 30℃); (b) pH=3 (吸附时间 60min, 吸附剂添加量 15g/L, 吸附温度 30℃); (c) 吸附剂添加量 (吸附时间 60min, pH=3, 吸附温度 30℃); (d) 吸附温度 (pH=5, 吸附时间 60min, 吸附剂添加量 15g/L)

氟离子的吸附率以及吸附量随吸附时间的增大而先快速增加而后逐渐减缓至平衡。在吸附时间达到 60min 时,吸附率达到最大为 40.1%,吸附量 4.01mg/g,随着吸附时间超过 60min,氟离子的吸附率和吸附量基本不变。因为在吸附开始,分子筛表面存在大量的吸附空位,而随着吸附实验的进行,分子筛表面的吸附位点将逐渐饱和,所以氟离子的吸附率以及吸附量在达到最高值之后就处于平衡状态,因此选择吸附时间 60min。

pH 对分子筛吸附氟离子效果的影响如图 3(b)所示,随溶液 pH 值的增大而呈现先增大后减小,当溶液的 pH 为 3 时,吸附率达到最大为 46.7%,吸附量达到 4.67mg/g,这是因为当 pH 为 3 时,游离的氢离子增多,且分子筛表面铝离子和氟离子之间通过络合作用,形成了 Al(OH)絮体,这种絮体在吸附氟离子方面展现出卓越的性能,使其吸附能力达到顶峰。

吸附剂添加量对吸附氟离子的效果如图 3(c)所示,当吸附剂添加量的加入量达到 20g/L 时,氟离子的吸附率达到最大为 48.90%,当吸附剂添加量达到 5g/L 时,氟离

子的吸附率为 29.98%，但吸附量达到最高为 5.996mg/g。因为随着吸附剂添加量增加，为分子筛的表面可以提供更多的吸附位点，所以吸附率上升，但随着吸附率的上升，溶液中氟离子浓度越来越小，实验中分子筛吸附的氟离子的浓度就越来越少，因此当吸附剂添加量增大时，吸附量减少，吸附率增加，所以选择吸附剂添加量为 15g/L。

吸附温度对分子筛吸附氟离子的影响如图 3(d) 所示，氟离子的吸附率和氟离子的吸附量，两者都是随温度的升高而先增大后减小，当吸附温度为 50℃时，氟离子吸附率达到最大为 50.20%，同时吸附量也达到了最高为 2.51mg/g。在实验刚开始的时候，随着温度的上升，分子筛的吸附速率逐渐增大，进一步导致了吸附剂表面活性位点的增多。由于活性位点数量的增加，吸附率也相应地得到了提升。此外，温度的升高还会使氟离子在溶液中的移动速度加快，使得更多的氟离子能够更容易地接近并吸附在活性位点上。

3 结论

本次实验用碱熔-水热法将山西某电厂的粉煤灰合成分子筛，粉煤灰分子筛以 X 型分子筛为主以及结晶度高，表面为不规则球形结构，孔洞较多较深。在硅铝比为 1:1.7，粉煤灰与固体 NaOH 的比例为 1:1.5，焙烧温度为 500℃，水热晶化温度为 120℃，氟离子浓度为 200mg/L，吸附率可达到 33.8%，吸附量为 3.98mg/g，对工业硫酸锌溶液中氟离子的有一定吸附效果。结合正交实验研究粉煤灰基分子筛最优制备工艺参数，并研究性能最优的吸附剂在同吸附条件下对工业硫酸锌溶液的脱氟效果，确定最佳吸附条件为：pH=5，吸附剂添加量为 15g/L，吸附时间达到 60min，吸附温度 50℃，吸附率可达到 50.20%，吸附量为 2.51mg/g。

基金项目：陕西省教育厅专项科研计划项目（项目编号：23JK0521）；西安建筑科技大学华清学院创新创业计划（项目编号：Y202413679003）。

【参考文献】

[1] 云蓉蓉, 陈宇云, 董艳霞, 等. CTAB-HAP@ZMS 复合材料

的制备及其对氟离子的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2023, 17(10): 3280-3290.

[2] Li G, Diao Z, Na J, et al. Exploring suitable ZSM-5/MCM-41 zeolites for catalytic cracking of n-dodecane: Effect of initial particle size and Si/Al ratio[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2015, 23(10): 1655-1661.

[3] 李娟, 孙晨, 刘锦鹏, 等. 柠檬酸改性粉煤灰去除废水中有机污染物的实验研究[J]. 当代化工, 2023, 52(12): 2910-2914.

[4] 郝永艳, 郝峰, 陈军锋, 等. 电厂粉煤灰堆放对水环境的影响及防治对策[J]. 山西水利, 2010, 26(11): 19-21.

[5] Yang K, Li Y, Zhao Z, et al. Amorphous porous layered- Al_2O_3 derived from AlFu MOFs as an adsorbent for removing fluorine ions in industrial ZnSO_4 solution[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2020, 15(3): 562-571.

[6] 刘爽. 粉煤灰制备分子筛及其应用研究[D]. 唐山: 华北理工大学, 2020.

[7] June H C, Bong S H. Effect of framework Si/Al ratio on the mechanism of CO_2 adsorption on the small-pore zeolite gismondine[J]. Chemical Engineering Journal, 2022(433): 3-6.

[8] 马先赞, 聂轶苗, 陈阳, 等. 粉煤灰基沸石分子筛的合成及其结构性能研究现状[J]. 金属矿山, 2022(8): 82-93.

[9] Li G, Diao Z, Na J, et al. Exploring suitable ZSM-5/MCM-41 zeolites for catalytic cracking of n-dodecane: Effect of initial particle size and Si/Al ratio[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2015, 23(10): 1655-1661.

作者简介：唐洋洋（1989—），女，汉族，陕西省西安市人，硕士研究生，副教授，西安建筑科技大学华清学院，研究方向：冶金资源综合利用、固废处理、冶金新技术。