

粉煤灰制备介孔分子筛及其应用研究

侯芹芹 张 创

(西安建筑科技大学华清学院,西安 710043)

摘 要 在对 Cr^{3+} 离子和亚甲基蓝模拟的工业废水分别进行单因素研究的基础上,采用振荡吸附法对低浓度 Cr^{3+} 离子和亚甲基蓝混合废水进行了吸附研究。结果表明,利用粉煤灰制备的 MCM-41 和 Al-MCM-41 介孔分子筛对混合废水有良好的吸附效果,Al-MCM-41 介孔分子筛对混合废水中 Cr^{3+} 离子和亚甲基蓝吸附率达 83.00% 和 99.27%,饱和吸附量分别为 1.544,2.639mg/g,等温吸附平衡均符合 Langmuir 吸附等温模型。

关键词 粉煤灰,低浓度废水,介孔分子筛,吸附

Preparation and application of mesoporous molecular sieve used fly ash

Hou Qinpin Zhang Chuang

(Huaqing Collage,Xi'an University of Architecture and Technology,Xi'an 710043)

Abstract The single-factor adsorption of mixed waste water with Cr^{3+} and methylene blue was studied by means of oscillating adsorption. The results showed that MCM-41 and Al-MCM-41 mesoporous molecular sieves prepared from fly ash had better adsorption effect on the mixed waste water. The adsorption removal rate of Cr^{3+} and methylene blue in the mixed waste water reached 83.00% and 99.27%, respectively. The saturated adsorption capacities were 1.544mg/g and 2.639mg/g which all met the Langmuir adsorption isotherm model.

Key words fly ash, low concentration waste water, mesoporous molecular sieve, adsorption

工业废水不仅含有重金属离子还含有大量成分复杂的有机物。由于重金属离子不能被分解,高洁净处理较为困难,因此目前只能采用转移物化形态和位置的方法处理重金属离子。另一方面,火力发电每年产生近 2 亿 t/a 粉煤灰,堆积的粉煤灰导致大量耕地被占用且堆积的粉煤灰会污染大气环境、污染地表水体^[1]。目前水处理方法中普遍存在着能源消耗大、操作费用高、技术不成熟等问题,因此吸附法应用于水处理有着广阔的前景和工业应用价值。常用吸附剂再生率低、价格昂贵、因而应用受到限制。MCM-41 及其改性介孔分子筛具有良好的吸附性,由于其具备六方有序排列孔道,比表面积大等特点,广泛应用于吸附及催化等领域^[2]。

本研究以工业废渣——粉煤灰为原料,采用水热合成法制备出成本相对较低的 MCM-41 和 Al-MCM-41 介孔分子筛,将其用于处理含低浓度重金属离子和有机物的混合废水,这样既可以解决粉煤灰和工业废水的污染问题,也达到了“以废治废”的目的。

1 实验部分

1.1 试剂

粉煤灰,西安建筑科技大学华清学院锅炉房;无水碳酸钠(Na_2CO_3),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;NaOH(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;HCl(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;十八水硫酸铝(分析纯),成都市新都区木兰镇工业开发区;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),分析纯,天津市光复精细化工研究所;无水氯化铝(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;去离子水,实验室自制。

1.2 仪器

陶瓷纤维节能高温箱式电阻炉(SX3 型),北京市科伟永兴仪器有限公司;恒佳牌 DT 系列电子天平,常熟市佳衡天平仪器有限公司;真空干燥箱(DZF-2ASB 型),北京市科伟永兴仪器有限公司;集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型),西安予辉仪器有限公司;低速台式离心机(TDL-4 型),上海安亭科学仪器厂;循环水多用真空泵(SHZ-3 型),

基金项目:陕西省科技攻关项目(2017GY-178);陕西省教育厅教改项目(17BY127);陕西省教育厅专项科研计划项目(16JK2090),西安建筑科技大学华清学院重点教改项目(JG1701)

作者简介:侯芹芹(1985-),女,硕士,讲师,主要从事环境友好过程控制研究工作。

郑州杜甫仪器厂;pH计(PHSJ-3F型),上海仪电科学仪器股份有限公司;紫外-可见分光光度计(722型),上海光谱仪器有限公司。

1.3 介孔分子筛的制备

1.3.1 粉煤灰预处理

用去离子水浸泡、水洗粉煤灰,于100℃干燥,按粉煤灰与无水 Na_2CO_3 质量比1.5:1分别称取20g粉煤灰和13.33g无水 Na_2CO_3 ,混合均匀后放入坩埚中,将坩埚放入840℃马弗炉焙烧3h,冷却至室温后进行研磨,待用。

1.3.2 粉煤灰的酸浸处理

称取经过预处理粉煤灰20g,与2mol/L HCl按体积比1:10放入烧杯中,将烧杯置于80℃水浴锅加热搅拌2h,过滤洗涤,除去 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子,然后将滤饼放入95℃烘箱干燥。将干燥后的粉煤灰转移至烧杯,待用。

1.3.3 硅源的提取

称取脱除 Fe^{3+} 离子的粉煤灰2g(共3份),按粉煤灰与NaOH质量比1:0.5,1:1,1:1.5分别称取NaOH 1g、2g、3g,加入聚四氟乙烯套筒,再加入20mL去离子水,将套筒放入反应釜,于95℃真空干燥箱干燥4h,反应完成后对溶液进行抽滤,收集的滤液作为硅源,待用。

1.3.4 水热法合成MCM-41介孔分子筛

将硅源与硫酸铝以及模板剂按比例混合后加入反应釜,于110℃真空干燥箱晶化反应72h,然后对溶液进行抽滤,待滤饼上的晶体干燥后称重。将干燥晶体放入马弗炉于330℃焙烧3h,之后于550℃煅烧5h脱除模板剂^[3],得到MCM-41介孔分子筛。

1.3.5 Al-MCM-41介孔分子筛的制备

取0.220g无水氯化铝和100mL乙醇放入烧杯中,再加入1g MCM-41介孔分子筛,在磁力搅拌器中搅拌12h后过滤,转入坩埚干燥10h,接着在马弗炉中以1K/min升温速度升温至770K烘培4h,得到改性介孔分子筛Al-MCM-41^[4]。

1.4 实验方法

取体积和浓度确定的模拟废水(亚甲基蓝、 Cr^{3+} 和混合废水)置于试管中,在一定温度和pH条件下加入一定量的吸附剂进行吸附实验,待吸附达到平衡时,振荡、过滤,利用二苯碳酰二肼分光光度法或直接测量法测吸光度,分析单因素对吸附效果的影响。

吸附率计算方法见式(1):

$$\text{吸附率} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, A_0 表示模拟印染废水溶液在被粉煤灰吸附前在最大吸收峰处的吸光度; A_t 表示该溶液反应 t min时,在最大吸收峰处的吸光度。

吸附量计算方法见式(2):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (2)$$

式中, q_t 为吸附量,mg/g; C_0 为模拟废水的初始质量浓度,mg/L; C_t 为模拟废水吸附后的质量浓度,mg/L; V 为模拟废水的体积,L; m 为粉煤灰用量,g。

2 结果与讨论

2.1 亚甲基蓝吸附研究

2.1.1 pH的影响

在室温约25℃条件下,向10mL亚甲基蓝溶液中投放一定量吸附剂,改变溶液pH,振荡一定时间后,离心取上清液测吸光度。亚甲基蓝作为一种阳离子染料,在水溶液中常以正电子离子形式存在,其能否顺利地吸附到吸附剂表面是由吸附剂表面电荷即溶液初始pH决定的。由于 $\text{pH} < 2$ 时染料会溶解,因此将pH控制在2~10之间。溶液pH对亚甲基蓝吸附率的影响见图1。从图可以看出,pH=2时,粉煤灰对亚甲基蓝的吸附率为52.03%;pH=6时,Al-MCM-41的吸附率达97.13%;pH=4时,MCM-41吸附率为99.93%。

实验表明,在相同环境下,MCM-41和Al-MCM-41吸附率高于粉煤灰,说明粉煤灰虽然对有机废水具有一定的吸附性能,但吸附能力有限,而利用粉煤灰作为硅源制备的MCM-41,因其具有孔径分布较为集中的介孔特性,且表面易形成Si—OH基团呈负电性,对重金属等污染物亲和力增强,吸附效率得到有效提升;又因去除了粉煤灰中 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子的干扰,MCM-41在不同酸度环境下吸附性能稳定。

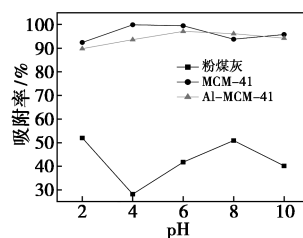


图1 pH对亚甲基蓝吸附效果的影响

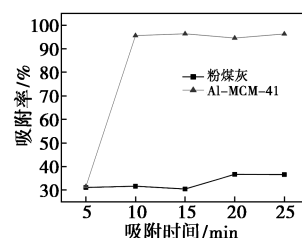


图2 吸附时间对亚甲基蓝吸附效果的影响

2.1.2 吸附时间的影响

在pH选择最佳值、其他条件不变的情况下,考

察吸附时间对亚甲基蓝吸附效果的影响(见图 2)。由图 2 可知:粉煤灰吸附 20min, 吸附率达到 36.7%; Al-MCM-41 吸附 10min, 吸附率达 96.36%。Al-MCM-41 在前 10min 吸附速率大, 并迅速达到吸附平衡, 表明 Al-MCM-41 的中孔有利于快速传质。原因可能是 Al-MCM-41 表面存在大量的吸附位点而产生了浓度梯度, 随着时间推移吸附逐渐达到饱和。

2.1.3 吸附剂用量的影响

在 pH 处于碱性环境, 其他条件不变的情况下, 考察吸附剂用量对亚甲基蓝吸附效果的影响(见表 1)。从表 1 可以看出, 当粉煤灰、Al-MCM-41、MCM-41 用量分别为 100mg、10mg、20mg 时, 对浓度、体积固定的亚甲基蓝吸附效果最优, 吸附率分别达到 43.27%、99.38% 和 99.73%。

表 1 吸附剂用量对亚甲基蓝吸附率的影响

粉煤灰用量/mg	25	50	100	150	200
吸附率/%	2.5	33.91	43.27	42.73	38.85
Al-MCM-41 用量/mg	5	10	15	20	25
吸附率/%	86.66	99.38	95.04	94.48	96.51
MCM-41 用量/mg	5	10	15	20	25
吸附率/%	93.63	96.51	99.18	99.73	98.97

2.1.4 吸附温度的影响

为考察吸附温度对吸附效果的影响, 在吸附剂用量、吸附时间、pH 为最佳值的条件下, 分别在 20~60℃ 进行吸附实验。吸附温度对亚甲基蓝吸附效果的影响见表 2。由表可知: 粉煤灰对亚甲基蓝的吸附率随着温度的升高逐渐增大; 而随着温度的升高, 2 种介孔分子筛吸附材料对亚甲基蓝的吸附率下降, 这可能是高温条件下亚甲基蓝脱附造成的, 说明介孔材料在低温条件下的吸附效果更好^[5]。

表 2 吸附温度对亚甲基蓝吸附效果的影响

粉煤灰吸附温度/℃	20	40	60
吸附率/%	60.93	65.39	76.66
Al-MCM-41 吸附温度/℃	25	35	45
吸附率/%	98.95	97.72	96.62
MCM-41 吸附温度/℃	25	35	45
吸附率/%	99.79	99.72	99.23

2.2 Cr³⁺ 吸附研究

2.2.1 pH 的影响

在室温下向试管中加入一定量吸附剂, 加入体积和浓度确定的 Cr³⁺ 离子标液, 调节 pH, 水浴振荡吸附一定时间后, 离心分离, 用二苯碳酰二肼分光光度法测吸光度。

度法测吸光度。

图 3 为溶液 pH 对 Cr³⁺ 离子吸附率的影响。由图 3 可知: 随着 pH 增大, Al-MCM-41、MCM-41 吸附率呈上升趋势, pH=8 时介孔分子筛 Al-MCM-41、MCM-41 吸附性能最佳, 吸附率分别达到 87.50%、84.38%; 粉煤灰吸附率在 pH=4 时达到最大, 为 75%; 在酸性和强碱性条件下, 吸附率较低。原因可能是在酸性条件下, 溶液中的 H⁺ 离子和 Cr³⁺ 离子之间存在着竞争吸附使吸附率下降; 而碱性条件下, 吸附剂易溶解导致吸附率降低。

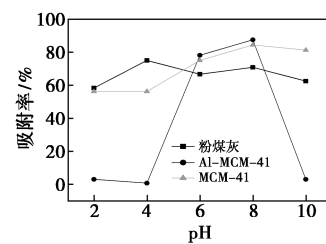


图 3 溶液 pH 对 Cr³⁺ 离子吸附率的影响

2.2.2 吸附剂用量的影响

保持其他条件不变, 通过改变吸附剂用量考察吸附剂对 Cr³⁺ 离子吸附效果的影响(见表 3)。由表 3 可以看出: 吸附剂用量对吸附效果影响不是很大, 当吸附达到饱和后吸附率变化不大; 粉煤灰用量、Al-MCM-41、MCM-41 用量分别为 50mg、20mg、50mg 时, 对 Cr³⁺ 离子吸附率最大。

表 3 吸附剂用量对 Cr³⁺ 离子吸附效果的影响

粉煤灰用量/mg	25	50	100	150	200
吸附率/%	63.83	72.34	57.45	57.45	53.19
Al-MCM-41 用量/mg	5	10	15	20	25
吸附率/%	30.77	46.88	50.00	69.23	65.38
MCM-41 用量/mg	40	50	60	70	80
吸附率/%	93.52	96.36	87.45	86.64	54.66

2.2.3 温度的影响

保持其他条件不变, 调节粉煤灰吸附液 pH=4, 通过改变温度考察吸附剂对 Cr³⁺ 离子吸附效果的影响(见图 4)。由图 4 可知: 吸附温度为 35℃ 时, 粉煤灰、Al-MCM-41 对 Cr³⁺ 离子的吸附率达到 68%、96.67%; 吸附温度为 45℃ 时, MCM-41 对 Cr³⁺ 离子的吸附率达 41.3%。Al-MCM-41 吸附率高可能是因为它对 Cr³⁺ 离子的吸附为吸热反应, 但是随着温度的升高会造成分子筛表面与金属离子间形成的化学键断裂^[6] 而导致以脱附为主, 因此 MCM-41 吸附率下降。

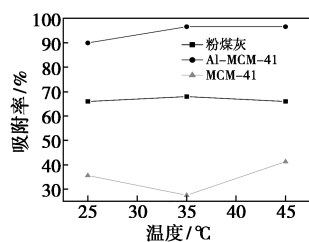


图 4 温度对吸附效果的影响

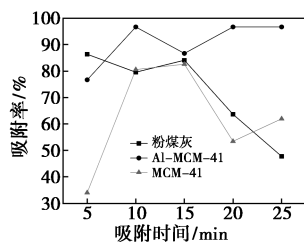


图 5 吸附时间对 Cr^{3+} 离子吸附效果的影响

2.2.4 吸附时间的影响

在 pH、吸附剂用量和吸附温度为最佳值条件下,考察吸附时间对 Cr^{3+} 离子吸附效果的影响(见图 5)。由图 5 可知,吸附 15min 时,MCM-41 去除 Cr^{3+} 离子效果较优,之后吸附率有所下降。因为 MCM-41 对金属离子的吸附主要受分子筛表面膜扩散和孔隙扩散控制,在反应初期能快速达到吸附平衡,但是随着时间的延长,分子筛表面和金属离子间的斥力增大,一部分 Cr^{3+} 离子从分子筛表面脱附,导致吸附率下降。吸附 10min 时,Al-MCM-41 吸附率最大;吸附 15min 时吸附率下降,Al-MCM-41 吸附率下降程度较低可能是因为生成了铝酸铬。

2.3 混合废水吸附研究

经过前期单一因素的探究,发现 MCM-41 吸附主要是物理吸附,其吸附亚甲基蓝和 Cr^{3+} 离子时,最佳 pH 相差太大。由于 MCM-41 吸附过程中可能存在脱附现象,故吸附达到平衡的时间也有差异;而 Al-MCM-41 吸附这 2 种物质时,吸附效果最佳的 pH 与吸附时间相差较小,故选其作为混合废水的吸附剂。

2.3.1 pH 的影响

将 50mg Al-MCM-41 加入到体积比为 1:1 的 10mg/L Cr^{3+} 离子和 20mg/L 亚甲基蓝混合溶液中,在室温下振荡吸附 15min 后测吸光度。从图 6 可以看出:pH=8 时,Al-MCM-41 对混合废水吸附效果最优,对亚甲基蓝、 Cr^{3+} 离子的吸附率分别达 99.41% 和 72.47%;在酸性和碱性条件下吸附效果较差。这可能因为在酸性条件下溶液中大量 H^+ 离子和 Cr^{3+} 离子之间存在竞争吸附,而在吸附亚甲基蓝过程中由于存在 Si—OH 基团,在酸性条件下 Al-MCM-41 电负性小,与阳离子染料吸附性一般,因此其吸附主要为物理吸附;随着 pH 的升高, Cr^{3+} 离子的吸附与亚甲基蓝吸附的吸放热互补,同时吸附剂表面的电负性增强、 H^+ 离子减少,因此在弱碱性条件下 Al-MCM-41 吸附效果良好。当 pH>8 时,因为 Al 离子形成了铝酸铬,吸附在表面的亚甲基蓝也阻碍了 Al-MCM-41 分子筛的溶解,因此吸附

率下降不明显。

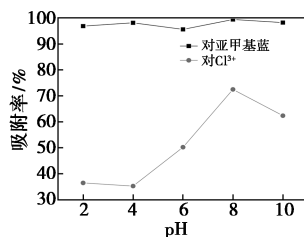


图 6 pH 对混合废水吸附效果的影响

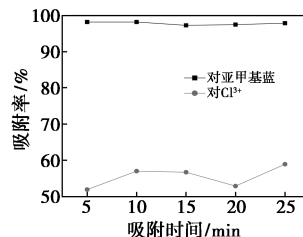


图 7 吸附时间对混合废水吸附效果的影响

2.3.2 吸附时间的影响

在溶液 pH=8、Al-MCM-41 用量为 60mg、其他条件不变的情况下,通过改变吸附时间考察吸附剂对混合废水的吸附效果(见图 7)。从图 7 可以看出:吸附 10min 时,Al-MCM-41 对混合废水的吸附效果较好,对 Cr^{3+} 离子吸附率在吸附 25min 时达到最大;吸附亚甲基蓝时,Al-MCM-41 的中孔有利于快速传质,分子筛表面的膜扩散和孔隙扩散也使得 Cr^{3+} 离子快速达到吸附平衡。当大分子亚甲基蓝吸附在分子筛表面时,分子筛与金属离子间存在的斥力被空间位阻所抵消,混合吸附达到饱和时吸附率变化则不再明显。

2.3.3 温度的影响

在溶液 pH=8、吸附剂用量 60mg、吸附 10min 的条件下,通过改变吸附温度考察吸附剂对混合废水吸附效果的影响(见表 4)。从表 4 可以看出:随着温度的升高,吸附剂 Al-MCM-41 对亚甲基蓝的吸附率下降,可能是由于 Al-MCM-41 吸附为放热反应,高温对吸附不利,温度升高时亚甲基蓝脱附导致的。对 Cr^{3+} 离子吸附率先升后降,可能是因为 Al-MCM-41 吸附为吸热反应,高温有利于吸附反应的进行,但是随着温度的进一步升高,Al-MCM-41 表面与金属离子间形成的化学键断裂而导致脱附,因此吸附率下降。

表 4 吸附温度对混合废水吸附效果的影响

项目	吸附温度/°C		
	25	35	45
亚甲基蓝去除率/%	98.75	98.03	97.96
Cr^{3+} 去除率/%	58.60	60.51	58.28

2.3.4 吸附剂用量的影响

在其他条件不变的情况下,调节溶液 pH=8,温度 35℃,吸附时间 10min,通过改变吸附剂用量,分别测吸光度。Al-MCM-41 用量对混合废水吸附效果影响见图 8。由图 8 可知,随着 Al-MCM-41 用量的逐渐增加,其对混合废水的吸附率也增大,用量

为 60mg 时,对 Cr^{3+} 离子和亚甲基蓝的吸附效果最佳,吸附率分别为 83.00% 和 99.27%。

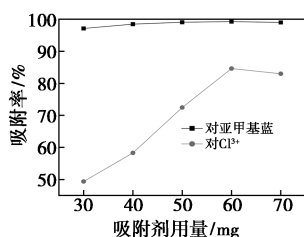


图 8 吸附剂用量对混合废水吸附效果的影响

2.3.5 吸附热力学特性研究

在吸附温度 25℃、 Cr^{3+} 离子和亚甲基蓝质量浓度较低的条件下,绘制 Al-MCM-41 对 2 种物质的吸附等温线(见图 9、图 10),利用 Langmuir 线性方程进行拟合,结果显示拟合结果与 Langmuir 吸附模型吻合较好。

Al-MCM-41 吸附 Cr^{3+} 离子等温拟合线性方程见式(3):

$$C_e/Q_e = 0.3789C_e - 1.270 \quad (3)$$

式中, C_e 为平衡质量浓度, mg/L; Q_e 为平衡吸附容量, mg/g。

已知 $r^2 = 0.9637$ (r^2 为等温曲线拟合度),通过计算,求出饱和吸附量为 2.639 mg/g。

Al-MCM-41 吸附亚甲基蓝等温拟合线性方程见式(4):

$$C_e/Q_e = 0.6477C_e + 0.5895 \quad (4)$$

已知 $r^2 = 0.9957$,通过计算,求出饱和吸附量为 1.544 mg/g。

Al-MCM-41 对 Cr^{3+} 离子和亚甲基蓝吸附等温拟合曲线分别见图 9、图 10。

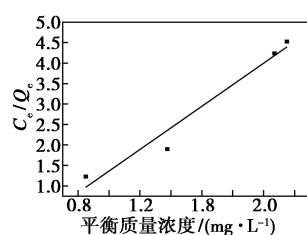


图 9 Al-MCM-41 对 Cr^{3+} 离子吸附等温拟合曲线图

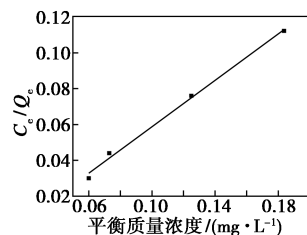


图 10 Al-MCM-41 对亚甲基蓝吸附等温拟合曲线图

在 pH=8、吸附 10min、吸附温度 25℃ 条件下,考察 Al-MCM-41 对 Cr^{3+} 离子和亚甲基蓝吸附热力学特性。实验结果表明,Al-MCM-41 对混合废水的吸附皆满足 Langmuir 吸附模型,且随着温度上升,吸附能力增强,饱和吸附量也增大。根据吸附热力学函数求得吸附温度为 25℃ 时,Al-MCM-41 对

Cr^{3+} 离子的吸附平衡常数 $K = 1.416$,反应的吉布斯函数变 $\Delta G = -0.8622 \text{ kJ/mol}$,反应焓变 $\Delta H = 90.00 \text{ kJ/mol}$,反应为自发的吸热反应;吸附温度为 35℃ 时,Al-MCM-41 对亚甲基蓝的吸附平衡常数 $K = 0.9875$, $\Delta G = -10.83 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H = -165.25 \text{ kJ/mol}$,反应为自发的放热反应。

3 结论

(1)在溶液 pH=6、吸附时间为 10min、吸附剂 Al-MCM-41 用量 10mg、吸附温度为 25℃ 条件下,Al-MCM-41 对亚甲基蓝吸附率可达 98.95%。

(2)在溶液 pH=8、吸附剂 Al-MCM-41 用量为 20mg、吸附时间 10min、吸附温度 35℃ 条件下,Al-MCM-41 对 Cr^{3+} 离子吸附率可达 96.67%。

(3)在溶液 pH=8、吸附剂 Al-MCM-41 用量 60mg、吸附时间 10min、吸附温度 35℃ 条件下,Al-MCM-41 对混合废水中 Cr^{3+} 离子的吸附率为 83.00%,对亚甲基蓝的吸附率为 99.27%。吸附混合废水时,Al-MCM-41 对 Cr^{3+} 离子吸附率下降,是因为亚甲基蓝和 Cr^{3+} 离子同为阳离子,两者之间存在竞争吸附。

(4)在吸附温度 25℃ 时,对 Cr^{3+} 离子和亚甲基蓝吸附等温线进行线性拟合。结果表明,Al-MCM-41 对 Cr^{3+} 离子和亚甲基蓝的吸附基本按 Langmuir 假设吸附,拟合公式分别为 $C_e/Q_e = 0.3789C_e - 1.270$, $r^2 = 0.9637$,饱和吸附量为 2.639 mg/g; $C_e/Q_e = 0.6477C_e + 0.5895$, $r^2 = 0.9957$,饱和吸附量为 1.544 mg/g,吸附为单分子层吸附。

(5)吸附热力学研究表明,Al-MCM-41 对亚甲基蓝的吸附为自发的放热反应, $\Delta G = -10.83 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H = -165.25 \text{ kJ/mol}$;对 Cr^{3+} 离子的吸附为自发的吸热反应, $\Delta G = -0.8622 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H = 90.00 \text{ kJ/mol}$ 。

参考文献

- [1] 侯芹芹,张创,赵亚娟,等.粉煤灰综合利用研究进展[J].应用化工,2018,47(6):1281-1284.
- [2] 靳昕,王英滨,林智辉.MCM-41 中孔分子筛净化含 Cr(VI) 废水的实验研究[J].离子交换与吸附,2006,22(6):536-543.
- [3] 靳琳.由粉煤灰制备介孔分子筛及其对有机废水的处理研究[D].北京:北京化工大学,2016.
- [4] 张家栋,祖运,秦玉才,等.Al 改性 MCM-41 选择性吸附脱硫机制的研究[J].石油炼制与化工,2017,48(8):51-57.
- [5] 王云芳,步长娟,迟志明,等.Al-MCM-41 介孔分子筛吸附唑啉的性能[J].化工学报,2015,66(9):3597-3604.

收稿日期:2018-05-16

修稿日期:2018-08-05