

Research on Alkalinity Based on Activation and Adsorption Performance of Fly Ash

Zhen-hua Guo, Xin Wang, Ya-ke Jia

College of Energy and Environment Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin, PR China, 300132

Email: guozhh2259@eyou.com

Abstract: According to the characteristics of fly ash, using alkalinity to break the glass surface of the Si-O-Si and Si-O-Al bond and remove impurities from the pore because of its porous network structure, which improves its surfactivity and adsorption property. Scanning electron microscope (SEM) were utilized to investigate the microstructures and action mechanism of fly ash. The results show that under the condition of the same alkali concentration, sodium hydroxide can remarkably improve activation property of fly ash, but ammonia have minor effect on it; Using Alkali-activated fly ash in water treatment, the removal rate of NaOH-activated fly ash on Cr^{3+} in industrial effluents was 95.49%. It will increase 62.8%, compared with the one that is un-activated.

Keywords: Fly ash; Alkali activation; Microstructures; Adsorption property; Surface area

碱对粉煤灰的活化及吸附性能的研究

郭振华, 王鑫, 贾亚可

河北工业大学能源与环境工程学院, 天津, 中国, 300132

Email: guozhh2259@eyou.com

摘要: 根据粉煤灰的多孔网状结构特性, 利用碱对粉煤灰进行活化改性, 破坏粉煤灰表面 Si-O-Si 和 Si-O-Al 结构, 并对孔内杂质溶解清除, 使其表面活性及吸附性能提高。并通过扫描电镜分析, 研究了粉煤灰的微观结构及活化机理。结果表明, 当碱的质量分数相同时, 氢氧化钠对粉煤灰活化性能有显著改善, 氨水对粉煤灰活化性能影响较小; 将碱活化的粉煤灰应用于水处理中, 氢氧化钠活化改性的粉煤灰对废水中 Cr^{3+} 的去除率达 95.49%, 较未活化粉煤灰提高了 62.8%。

关键词: 粉煤灰; 碱活化; 微观结构; 吸附性能; 比表面积

1 引言

随着经济的快速发展, 粉煤灰的排放量也日益增加, 这对生态环境构成了危险和污染^[1]。当前粉煤灰利用率不高, 扩大粉煤灰的用途和提高经济附加值, 是我们科学工作者面临的重大难题^[2-6]。粉煤灰多数来自于火力发电厂, 属硅酸盐类, 是一种多孔球状颗粒, 比表面积较大, 具有一定的吸附性。因其价格低廉, 来源较广, 被广泛应用于建筑、市政、道路及水处理等多个方面^[7]。尤其在“以废治废”方面积极开展研究, 特别在废水处理领域取得显著成效, 但其对废水中金属阳离子的离子交换-吸附性能偏低的现象, 严重制约着粉煤灰对不同废水处理的效果^[8]。本文针对粉煤灰的结构特点, 本文利用碱对粉煤灰进行活化改性,

基金项目: 河北省教育厅基金项目(402038); 河北省科委攻关项目(06215122)。

破坏粉煤灰表面 Si-O-Si 和 Si-O-Al 结构, 清除孔道内的杂质, 增大孔隙率, 提高表面活性^[9]。将其应用于含铬废水的处理中, 提高了废水中金属铬离子的去除率。因此, 碱活化改性粉煤灰应用于含有重金属离子的废水处理中, 具有广泛的应用前景^[10]。

2 实验

2.1 实验材料

粉煤灰来自于天津市西青火力发电厂, 其组分: SiO_2 50.2%, Al_2O_3 32.5%, Fe_2O_3 2.1%, MgO 1.5%及其它杂质。将其经风选、水洗及烘干后, 得到洁净粉煤灰。

实验采用的 NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (浓度为 25%) 等, 均为化学分析纯试剂。

2.2 试验方法

2.2.1 改性材料制备

在 200ml 烧杯中加入 25g 粉煤灰后, 再加 100ml 去离子水和一定量的 NaOH、Ca(OH)₂、Na₂CO₃ 和 NH₃·H₂O, 放置在电子恒温水浴锅 (SY-1-6) 内, 恒温 90℃ 下搅拌 6 h 后, 抽滤, 然后在 250℃ 下利用鼓风干燥箱 (DJJ-101-2) 烘干 6 h, 得到碱活化改性粉煤灰, 并利用扫描电镜 (HITACHI S-4800) 观察粉煤灰活化前后的表面微观结构的变化。再用比表面积测试仪 (ASAP2020M+C) 测定粉煤灰活化前后的比表面积。

2.2.2 吸附性能的测定

各取 0.5g, 1.0g, 2.0g, 3.0g, 4.0g 改性后的粉煤灰分别放入烧杯中, 各加入 50ml、150mg/L 的含铬 (Cr³⁺) 废水, 用电子搅拌器搅拌 2 小时, 静置 5 分钟, 取其上清液过滤, 通过紫外可见分光光度计 (SG23-SP-2102UVPC-V) 设定波长 600nm 来测量 Cr³⁺ 浓度并计算其去除率。

3. 结果与分析

3.1 改性粉煤灰的形貌

用 SEM 观察粉煤灰的表面微观结构, 活化前后粉煤灰的 SEM 图分别见图 1-5。

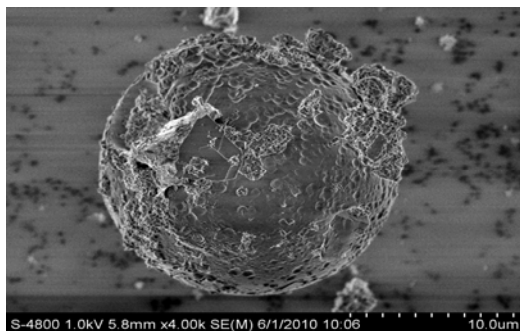


Figure 1. SEM micrograph of raw fly ash
图 1. 原态粉煤灰 SEM 形貌

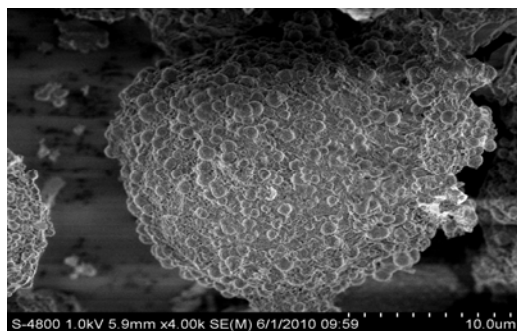


Figure 2. SEM of sodium hydroxide activated fly ash
图 2. NaOH 活化后粉煤灰 SEM 形貌

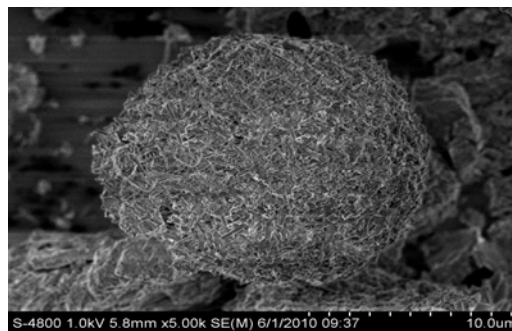


Figure 3. SEM of calcium hydroxide activated fly ash
图 3. Ca(OH)₂ 活化后粉煤灰

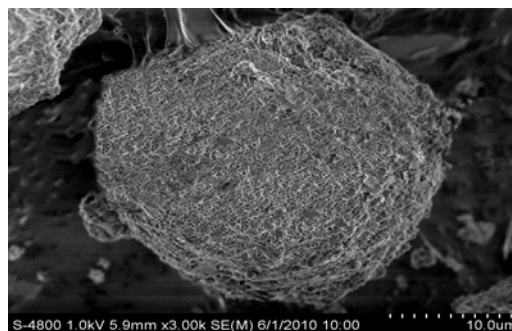


Figure 4. SEM of sodium carbonate activated fly ash
图 4. Na₂CO₃ 活化后粉煤灰 SEM 形貌

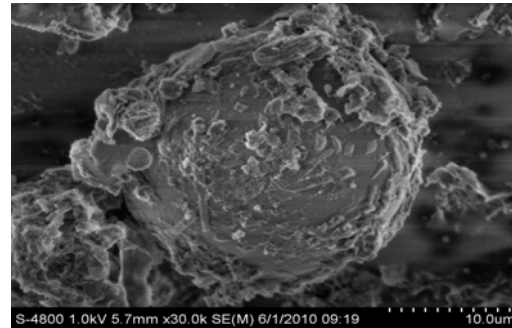


Figure 5. SEM of ammonia activated fly ash
图 5. 氨水活化后粉煤灰 SEM 形貌

图 1 为原态粉煤灰 SEM 形貌, 可清晰看到原状粉煤灰球形颗粒的表面凹凸不平, 颗粒的表面有许多不规则的突起, 壳壁上可见气孔。粉煤灰是结晶体、玻璃体及少量没有完全燃烧的炭粒组成的复合结构的混合物, 粒径分布较均匀, 大部分为直径 400~500nm 之间, 其中绝大部分颗粒为中空的, 大颗粒里面包含了大量细小的玻璃微珠, 正是由于这些表面特征, 才使粉煤灰具有一定的吸附性能。图 2 为氢氧化钠 (碱灰质量比为 1:1) 活化后的粉煤灰 SEM 形貌, 由图 2 可见, 粉煤灰经氢氧化钠活化后表面形成较多疏松的孔, 呈现

出大量的玻璃珠,海绵状玻璃体外表均受到严重侵蚀,形成蜂窝状孔结构^[11]。图3为氢氧化钙(碱灰质量比为1:4)活化后的粉煤灰SEM形貌,由图3可见,经Ca(OH)₂活化后粉煤灰玻璃体表面形成许多纤维状产物,较氢氧化钠有所减少。图4和图5分别为碳酸钠和氨水(碱灰质量比为1:1)活化后的粉煤灰形貌,由图4和图5可见,粉煤灰玻璃体表面有轻微的腐蚀现象,活化效果不明显。因此,氢氧化钠对粉煤灰腐蚀较强,使得粉煤灰表面的孔隙率增加,羟基活性基团增多,吸附性增强。

3.2 碱与粉煤灰作用机理

原态粉煤灰的活性低,吸附性小,其主要原因是:
①粉煤灰玻璃体外壳坚硬从而抑制了粉煤灰表面活性,同时也堵塞了孔道。②粉煤灰中的可溶性硅、铝(也称活性硅、铝)含量低,也影响了粉煤灰的活性。③粉煤灰中的玻璃体结构较致密完整,其硅铝玻璃体链[(Si、Al)O₄]_n结构牢固,不易破坏。改变粉煤灰的活性关键使Si-O和Al-O键断裂^[12],而在OH的作用下,Si-O-Al网络聚合体的聚合度降低,颗粒表面的Si-O和Al-O键作用力减弱,且易断裂,随着OH浓度的增大,Si-O和Al-O键的破坏作用也逐渐增强。

NaOH对粉煤灰的活化主要由于表面Si-OH基团的中和作用(Si-OH + NaOH → Si-ONa + H₂O)和对内部Si-Si键破坏的结果(Si-O-Si + 2NaOH → 2(Si-ONa) + H₂O),生成新的结构。

Ca(OH)₂对粉煤灰活化改性,主要由于OH对粉煤灰的玻璃网络造成破坏,同时硅氧阴离子团又吸附Ca²⁺离子所致。并在粉煤灰玻璃体表面生成了C-S-H凝胶膜层结构,阻碍了对粉煤灰活化改性^[13]。

Na₂CO₃易溶于水,溶于水后发生水解反应,使溶液呈碱性。溶液中的OH对粉煤灰表面的有略有腐蚀,对粉煤灰玻璃体的表面结构影响不大。

氨水属于弱碱,少量OH可以使粉煤灰颗粒表面的Si-O和Al-O键断裂,同时,NH₄⁺与表面Si-OH可以形成氢键,消弱粉煤灰表面的羟基活性,使得改性效果显著降低。

3.3 不同碱改性对粉煤灰比表面积的影响

NaOH, Ca(OH)₂, Na₂CO₃和NH₃·H₂O随着碱灰比的增大,活化改性粉煤灰的比表面呈现出不同的变化。由图6可见,从曲线的大致趋势看出,碱灰比不断增大,活化改性粉煤灰比表面积也不断增大,但不同的

碱活化改性,粉煤灰的比表面积也变化规律不同。经NaOH活化后粉煤灰的比表面积随着碱灰比的增大而增大,当碱灰比为1:1.5时,粉煤灰的比表面积达到最大(为92.8 m²/g)。而Ca(OH)₂活化改性,粉煤灰的比表面积在碱灰比为1:4时达到最大,随着碱灰比的继续增大而减小。Na₂CO₃和NH₃·H₂O活化改性走向和趋势相近,虽然粉煤灰的比表面积随着碱灰比的增大而缓慢上升,比表面积变化值很小。由此可知,NaOH对粉煤灰比表面积的影响比较显著。

3.4 不同碱改性对粉煤灰吸附性能的影响

NaOH、Ca(OH)₂、Na₂CO₃和NH₃·H₂O活化改性粉煤灰后,将不同的量活化改性粉煤灰用于含铬(Cr³⁺)废水处理,并用紫外可见分光光度计测定其浓度,利用去除率=[(C₀-C_x)/C₀]×100%计算Cr³⁺的去除率,通过去除率分析吸附性能的变化规律。其结果见图7。

由图7可见,活化粉煤灰对Cr³⁺的去除率随着粉煤灰量的增大呈上升趋势;当粉煤灰的加入量超过3g时,除去率却上升缓慢。在含Cr³⁺废水废水中加入60g/L改性粉煤灰时,NaOH活化粉煤灰去除率为95.49%,

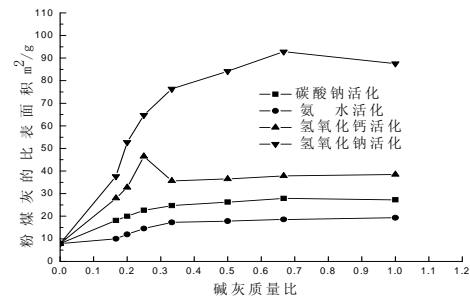


Figure 6. Specific surface areas of alkali-activated fly

图6. 碱灰质量比与活化粉煤灰比表面积的关系

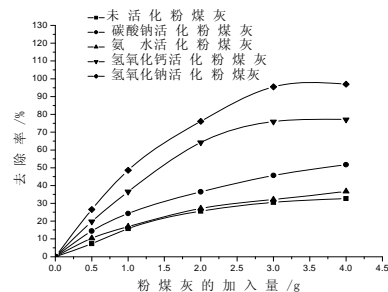


Figure 7. Effect of adsorbent dose on percent adsorption of chromium

图7. 吸附剂的加入量与去除率的关系

Ca(OH)₂活化粉煤灰去除率为75.92%，Na₂CO₃活化粉煤灰去除率为45.69%，NH₃·H₂O活化粉煤灰去除率为32.2%，原态粉煤灰的去除率为30.57%。因此，NaOH活化粉煤灰去除率效果最好，吸附性也最佳；Ca(OH)₂活化粉煤灰次之，其余皆不显著。

粉煤灰表面吸附是由表面力把废水中Cr³⁺吸引到材料表面或界面，并减少表面过剩的自由能的过程。其原因是由于粉煤灰为多孔球形颗粒，比表面积大、孔隙率高，因而使得粉煤灰表面具备了吸附特性。粉煤灰的化学吸附作用主要表现在：①粉煤灰表面所含的Si-O-Si键、Al-O-Al键及具有一定吸附性能的偶极-偶极键（由极性分子产生）所产生的吸附作用；②阴离子与粉煤灰中带正电荷的硅酸铝、硅酸钙、硅酸之间形成离子交换或离子对吸附作用^[14]。因此，用强碱活化改性的粉煤灰可以提高其吸附性，可广泛用于处理含铬等重金属废水，既可提高废水处理的经济效益，又可解决粉煤灰对环境的污染问题^[15]。

4. 结论

本文采用不同类型不同质量的碱对粉煤灰活化改性，并通过扫描电镜、比表面积测定仪及分光光度计等研究分析了不同碱改性粉煤灰的表面结构、比表面积吸附性的变化规律，得出以下结论：

(1) 经不同的碱活化后的粉煤灰，表面结构形貌及比表面积都发生了变化。其中NaOH活化后粉煤灰比表面积最大，吸附性能最好。当碱灰质量比为1:1.5时，NaOH活化后，粉煤灰的比表面积可达到92.8 m²/g，是活化前的11.7倍。Ca(OH)₂活化粉煤灰在碱灰质量比为1:4时，活化性能最好，活化后粉煤灰比表面积达37.5 m²/g，是活化前的4.7倍。而其余碱活化粉煤灰的性能不太显著。

(2) 当废水中活化粉煤灰的投入量为60g/L时，其中经NaOH活化后的粉煤灰效果最好，对铬离子的去除率为95.49%，是未活化粉煤灰的2.97倍。

(3) 经碳酸钠、氨水改性后的粉煤灰，其比表面积，吸附性能变化较小，由此可知弱碱对粉煤灰的活化效果不好，不适合活化改性粉煤灰。

References (参考文献)

- [1] Xiaoping Feng, Jingchuo Tang. Study on the Activation Method of Fly Ash and its' Adoption in the Field of Water Treatment[J]. Non-Metalliferous Minerals,1991(5): 41-43.
- [2] 封小平,唐京春.粉煤灰的活化及其在水处理方面的应用研究[J].非金属矿,1991(5): 41-43.
- [3] Iyer R S,Scott J A.Power.Station Fly Ash-A Review of Value-Added Utilization Outside of the Construction Industry [J]. Resources Conservation & Recycling, 2001, 31: 217-228.
- [4] Jie Zhang, Huiqian Xiang. Removal Phosphorus and Chroma from Antibiotic Wastewater by Modified Fly Ash [J].China Water&Wastewater,2002,18(10):49-51.
- [5] 张杰,相会强等.改性粉煤灰去除抗生素废水中的磷和色度[J].中国给水排水,2002,18(10):49-51.
- [6] Wenxiang Xiao. Removal of Phosphate in Wastewater with Modified Fly Ash Adsorbents[J]. Guangxi & Development of Chemical Industry,2004, 33(3):42-44
- [7] 肖文香.改性粉煤灰除去废水中的磷[J].化工技术与开发,2004,33(3):42-44.
- [8] Pengthamkeerati P, Satapanajaru T, Chularuengsookorn P. Chemical Modification of Coal Fly Ash for the Removal of Phosphate from Aqueous Solution[J].Fuel, 2008, 87(12):2469-2476.
- [9] Li Yu, Su Han. Study of Absorption Phosphorus from Domestic Sewage Treatment by Modified Fly Ash[J]. Energy and Environment,2008,(1):77-79. 李芸,苏晗.改性粉煤灰对生活污水磷的吸附研究[J].能源与环境,2008,(1):77-79.
- [10] YanchuHuang, Changling Qu. Advance in the Study of Coal Fly Ash Utilization[J].Chinese Journal of Environmental Engineering,1993,1(4):7-12.
- [11] 黄衍初,曲长菱.粉煤灰利用研究进展[J].环境科学进展 1993,1(4):7-12.
- [12] M.Ahmaruzzaman.A Review on the Utilization of Fly Ash [J].Progress in Energy and Combustion Science 2010, 36: 327-363.
- [13] Renxiang Chen.Treatment of Chromium-Containing Wastewater by Fly Ash [J]. Industrial Water & Wastewater,2000,37(5): 47-49.
- [14] 陈任翔.粉煤灰吸附法处理含铬废水[J].工业用水与废水,2000,37(5): 47-49.
- [15] A. Ferná'ndez-Jime'nez, A.Palomo. Composition and Microstructure of Alkali Activated Fly Ash Binder [J].Effect of the Activator Cement and Concrete Research 2005, 35: 1984-1992.
- [16] A.Ferna'ndez-Jime'nez, A.Palomo, M. Criado Microstructure Development of Alkali-Activated Fly Ash Cement: A Descriptive Model [J]. Cement and Concrete Research2005, 35: 1204-1209.
- [17] Douglas E, Brandseter J. Preliminary Study on the Alkali Activation of Ground Granulated Blast-Furnace Slag [J]. Cement and Concrete Research, 1990, 20 (5): 746-756.
- [18] F. Puertas, A. Fernandez-Jimenez, Mineralogical and Micro Structural Characterization of Alkali-Activated Fly Ash/Slag Pastes[J], Cement Concrete Compos. 2003, 25: 287-292.
- [19] Alinnor IJ.Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution by Fly Ash[J]. Fuel 2007, 86: 853-857.
- [20] Li Fa., Jianqiang Zhang, Xin Cheng. Progress of Treatment of Waste Water Containing Chromium by Ion-exchange Method and Adsorption Method[J]. Technology of Water Treatment, 2009, 35 (1): 31-33.
- [21] 范力,张建强,程新等.离子交换法及吸附法处理含铬废水的研究进展[J].水处理技术, 2009, 35 (1): 31-33.