

镧改性粉煤灰合成沸石的磷吸附特征研究

陈琲琲¹, 唐远¹, 何东升^{1,2}, 张可成¹, 田承涛³, 李智力¹, 秦芳¹

1. 武汉工程大学资源与安全工程学院, 湖北 武汉 430073;
2. 湖北三峡实验室, 湖北 宜昌 443007;
3. 湖北三宁化工股份有限公司, 湖北 宜昌 443200

中图分类号: TD849; TQ424 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)03-0152-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.03.018

摘要 为减轻水体磷污染,以粉煤灰为原料合成沸石吸附剂,并考察镧改性处理对合成沸石的磷吸附特征的影响及机理。采用多种分析手段对改性前后的合成沸石进行理化性质表征,探究改性前后化学成分、物相组成及骨架结构等的差异。然后,借助吸附试验和理论计算,从等温吸附、吸附动力学及吸附热力学的角度,分析了镧改性合成沸石的吸附除磷机理。结果表明,经镧改性处理后,模拟废水中磷的去除率可达94.2%,较改性前提高了近65个百分点。镧离子被物理负载于合成沸石的表面结构中,增强了对水中磷组分的吸附效果,且对磷的吸附符合Langmuir和Elovich方程的自发过程。该研究为提高我国粉煤灰利用率、消除水体磷污染提供了一定理论和技术依据。

关键词 粉煤灰; 氯化镧改性; 合成沸石; 除磷; 吸附特征

引言

常见含磷废水中的主要化学成分为 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 等磷酸盐类^[1],含磷废水的大量排放会直接引起水体的富营养化,破坏其生态平衡。现阶段,水体中磷组分的脱除方法主要有化学沉淀法、生物法、吸附法、结晶法和离子交换法等^[2-3],其中吸附法因操作简单、无二次污染等的优势被看成是最具潜力的水体除磷方法之一^[4-5]。吸附法主要依靠吸附剂与水中磷组分间的相互作用(包括物理或化学吸附)而达到除磷的目的,可见高效吸附剂的选择在该过程中发挥着关键作用^[6]。研究发现,沸石是一种高效吸附剂,因其独特的微观结构,已被广泛用于工业废水处理^[7-9]。而粉煤灰的化学成分中 SiO_2 和 Al_2O_3 含量较高,是合成沸石的理想原料^[10-12]。粉煤灰的大量堆积不仅会造成土地资源的浪费,处理不当还可能会造成水体和土壤的污染、破坏生态环境,开展粉煤灰资源化利用研究具有重要意义^[13-17]。

目前,国内外学者对以粉煤灰为原料合成的沸石吸附剂处理含磷废水已有一定的研究基础^[18-23],指出粉煤灰合成沸石处理含磷废水具有成本低、处理效果稳

定、吸附容量大等优点,进一步的改性处理,还能增强其吸附效果^[24-27]。相关研究表明,利用稀土元素对合成沸石进行改性处理,不仅强化了原沸石性能,还使其具有稀土材料的特殊性能,扩大了其应用范围^[28-32]。其中,经镧改性的合成沸石不仅增强了对水中磷酸盐的吸附能力,而且在水中磷酸盐浓度较低时,镧也会与之发生显著相互作用,此外在成本方面镧改性也具有较大优势^[27,31]。尽管已有相关研究报道,但少有研究关注水溶液中磷的吸附热力学、动力学等特征。本文制备了镧改性粉煤灰合成沸石(以下简称“镧改性沸石”),并将其用于含磷废水的处理中。借助EDAX、XRD、FTIR等分析检测手段,表征改性前后粉煤灰合成沸石(以下简称“合成沸石”)理化性质。为进一步分析镧改性处理对吸附除磷效果影响的本质,研究了镧改性沸石除磷过程的吸附特性和影响因素,从而为提高粉煤灰利用率、消除水体磷污染提供了一定的理论和技术依据。

1 试验原料与方法

1.1 试验样品性质

试验粉煤灰样品来自湖北某燃煤电厂,将其充分

收稿日期: 2023-05-21

基金项目: 湖北省重点研发计划项目(2023BCB079); 国家自然科学基金项目(52104263); 湖北省高校优秀青年科创团队计划项目(T2021006); 湖北三峡实验室开放基金(SK211008); 武汉工程大学研究生创新基金(CX2022587、CX2022592)

作者简介: 陈琲琲(1999—),女,湖南沅江人,硕士研究生,主要从事固废资源化利用研究, E-mail: 1658343154@qq.com。

通信作者: 唐远(1990—),男,湖北仙桃人,博士,副教授,主要从事固废资源化利用研究, E-mail: yuan.tang@wit.edu.cn。

混合、研磨、烘干后过 0.074 mm 标准筛备用。粉煤灰试样的多元素化学成分分析结果见表 1 所示。

表 1 粉煤灰试样多元素分析结果 /%
Table 1 Multielement analysis results of the coal fly ash samples

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	其他
含量	46.54	34.88	6.77	5.04	0.60	0.46	5.71

由表 1 可知, 粉煤灰试样中 SiO₂ 含量较高(为 46.54%), Al₂O₃、Fe₂O₃ 的含量分别为 34.88% 和 6.77%, 其他成分含量均较少, Si/Al 为 1.18。

1.2 试验仪器与试剂

试验所用仪器设备为 D8 ADVANCE X 射线衍射仪(XRD, 德国 Bruker 科技有限公司); FALCON8200 X 射线能谱仪(EDAX, 美国 AMETEK 公司); Continuum XL 傅里叶红外光谱仪(FIR, 赛默飞世尔科技有限公司); Agilent ICP-MS 7700 电感耦合等离子体质谱仪(ICP, 安捷伦科技有限公司); DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司); SHA-B 水浴恒温振荡器(常州智博瑞仪器制造有限公司)。

试验所用试剂为氢氧化钠、磷酸氢二钾、氯化镧和盐酸, 均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司。试验中不同浓度的模拟含磷废水由磷酸氢二钾加超纯水配制而成。

1.3 试验方法

1.3.1 镧改性沸石制备

选取适量粉煤灰与 1.0 mol/L 的 NaOH 溶液按照固液比 1 g : 5 mL 的比例给人到圆底烧瓶中混合均匀, 采用水热合成法^[33]在合成温度 120 °C、合成时间 8 h 的条件下进行沸石合成。取出合成产物, 反复用超纯水清洗 3 次、烘干即得粉煤灰合成沸石。称取 2 g 合成沸石于 100 mL 具塞锥形瓶中, 按固液比为 1 g : 6 mL 加入质量浓度 1.2% 的氯化镧溶液^[34], 用氢氧化钠调节 pH 值为 10 左右, 于 25 °C 水浴恒温振荡器内振荡 24 h。改性结束后, 反复用超纯水清洗 3 次、烘干即可得镧改性沸石。

1.3.2 总磷浓度及磷去除率测定

采用钼酸铵分光光度法^[35]测上清液的总磷浓度并计算磷去除率。溶液中总磷浓度、磷去除率、磷吸附量分别按式(1)、(2)和(3)计算:

$$C_p = \frac{A_s - A_b - b}{a} \quad (1)$$

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m \times 1000} \quad (3)$$

式中: C_p 为溶液中总磷(以 P 元素计)浓度, mg/L; A_s 为溶液的吸光度; A_b 为空白试验的吸光度; a 为校准曲线的斜率; b 为校准曲线的截距; R 为磷的去除率, %; Q 为磷的吸附量, mg/g; C_0 为磷的初始浓度, mg/L; C_e 为磷的平衡浓度, mg/L; V 为溶液体积, mL; m 为沸石的质量, g。

1.3.3 改性粉煤灰合成沸石吸附试验

(1) 等温吸附模型

分别称取 0.4 g 的镧改性沸石于 100 mL 具塞锥形瓶中, 各加入 40 mL 磷初始浓度为 10~100 mg/L 的模拟含磷废水, 于水浴恒温振荡器内, 在 25 °C、180 r/min 的条件下振荡 24 h。待反应结束测上清液总磷, 获得镧改性沸石吸附等温线, 并通过 Langmuir、Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich 吸附等温模型(见式(4)~(6))拟合, 研究改性沸石的吸附等温线变化规律^[36]。

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m} \quad (4)$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

$$\ln Q_e = \ln Q_m - K_D \varepsilon^2 \quad (6)$$

式中: C_e 为溶液中污染物的平衡质量浓度, mg/L; Q_e 为材料对污染物的平衡吸附量, mg/g; Q_m 为材料对污染物的饱和吸附量, mg/g; K_L 、 K_F 和 K_D 分别为上述三模型的平衡常数; n 为 Freundlich 吸附指数; ε 为 Polanyi 吸附势。

(2) 吸附动力学试验

在等温吸附试验的基础上, 固定模拟含磷废水的磷初始浓度为 30 mg/L, 恒温振荡至不同时间后测定总磷浓度, 得出镧改性沸石吸附磷的动力学曲线, 并采用准一级、准二级动力学模型、颗粒内扩散模型及 Elovich 方程四种模型(见式(7)~(10))拟合, 研究镧改性沸石吸附磷的反应动力学过程^[37]。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (7)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{t}{Q_e} + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \quad (8)$$

$$Q_t = k_d t^{0.5} + C \quad (9)$$

$$Q_t = \frac{1}{b} \ln(abt + 1) \quad (10)$$

式中: Q_t 为时间 t 时的吸附量, mg/g; Q_e 为平衡吸附量, mg/g; k_1 为准一级动力学方程吸附速率常数, h⁻¹; k_2 为准二级动力学方程吸附速率常数, g/(mg·h); t 为反应时间, h; k_d 为颗粒内扩散方程速率常数, mg/(g·h^{0.5}); C 为常数, 说明吸附剂边界层厚度; a 为 Elovich 方程常数, 初始吸附速率, g/(mg·h); b 为 Elovich 方程常数, 解析常数, g/mg。

2 结果与讨论

2.1 改性前后合成沸石理化性质

2.1.1 XRD 分析

采用 X 射线衍射进一步分析了改性前后合成沸石的物相结构,结果如图 1 所示。由图 1 可知,改性前后图谱中的特征峰的位置未见明显变化,仅峰强略有差异,表明镧负载量过少或氯化镧的引入并未改变原合成沸石的晶体或骨架结构,这也与文献报道结果一致^[38]。

2.1.2 EDAX 测试

采用 EDAX 对镧改性前后合成沸石表面进行了成分分析,结果见图 2。由图 2 可知,改性前后合成沸

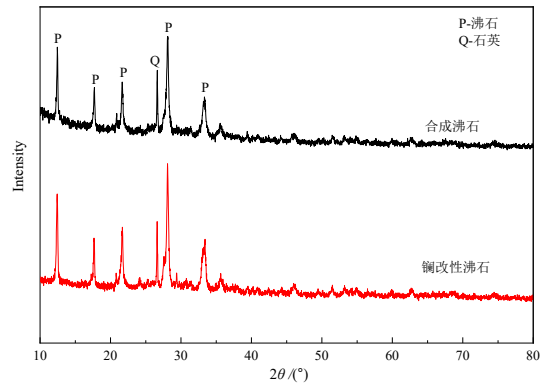


图 1 改性前后合成沸石的衍射图谱

Fig. 1 Diffraction patterns of synthetic zeolite before and after modification

石的主要化学元素成分都是硅、铝、铁、钙、镁等,经镧改性后合成沸石中的镧元素含量有所提高,表明镧已成功被引入到合成沸石中,即获得镧改性沸石产品。

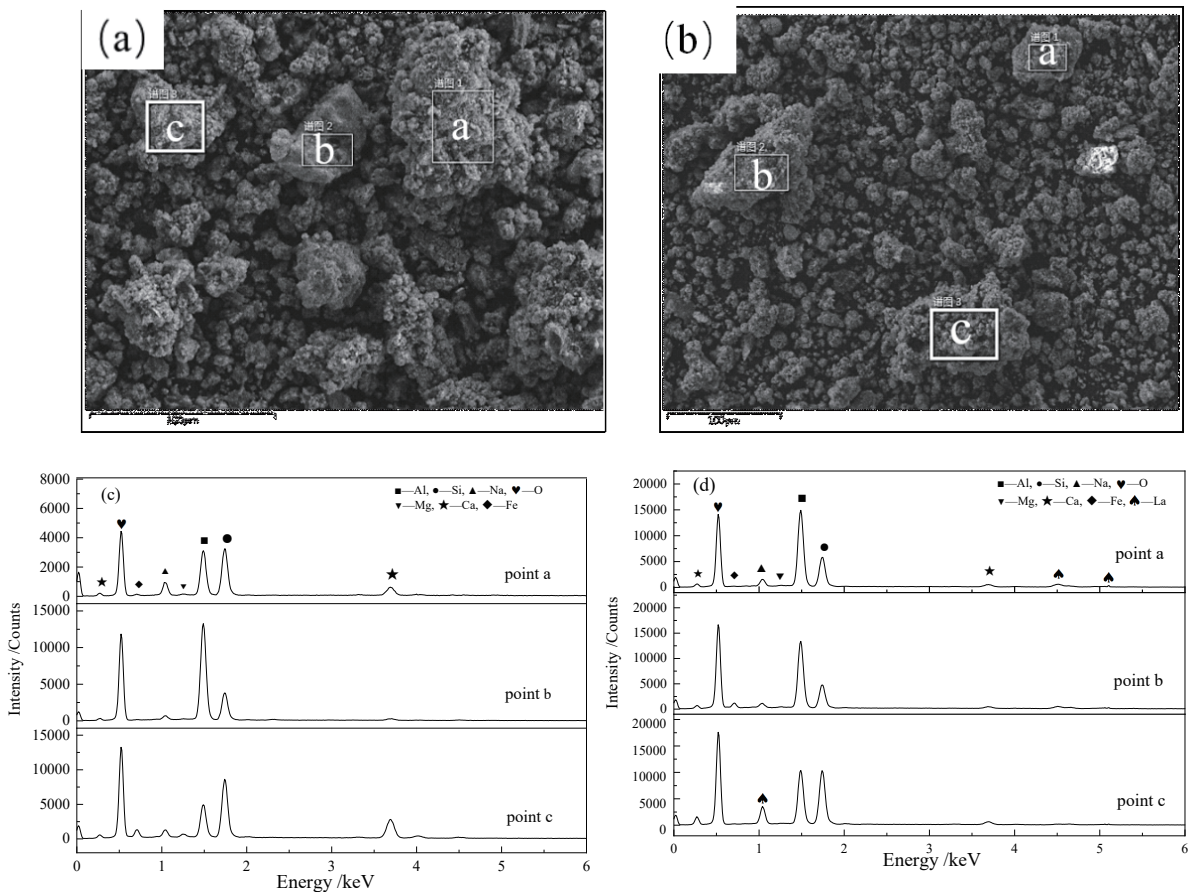


图 2 改性前 (a,c) 和改性后 (b,d) 合成沸石 EDAX 分析结果

Fig. 2 EDAX analysis of synthetic zeolite before (a, c) and after modification (b, d)

2.1.3 FTIR 分析

红外光谱可用于判断沸石种类及骨架构型^[26],而沸石的红外光谱主要是由吸收水分、骨架振动及硅、铝氧键的振动引起的^[39]。图 3 为改性前后合成沸石的红外吸收图谱,经对比可明显看出,合成沸石中

445.60 cm^{-1} 、608.79 cm^{-1} 处的红外吸收峰由 Si-O 的弯曲振动或 O-Si(Al)-O 的双环振动引起,739.60 cm^{-1} 处为四面体结构的伸缩振动引起的,在 994.44 cm^{-1} 处的强吸收峰是 Si(Al)-O-Si 键的非对称伸缩振动,1 648.33 cm^{-1} 、3 452.05 cm^{-1} 处分别为沸石吸附的水分子羟基弯

曲振动和伸缩振动,这与相关研究^[40]一致。改性后合成沸石的红外吸收图谱中未见新的吸收峰,即表明镧元素并未进入沸石骨架结构中,也未参与骨架振动,仅可能是被引入到合成沸石表面,还说明镧改性沸石引入的镧是其对水中磷的强化吸附位点,是其除磷性能提升的主要原因。

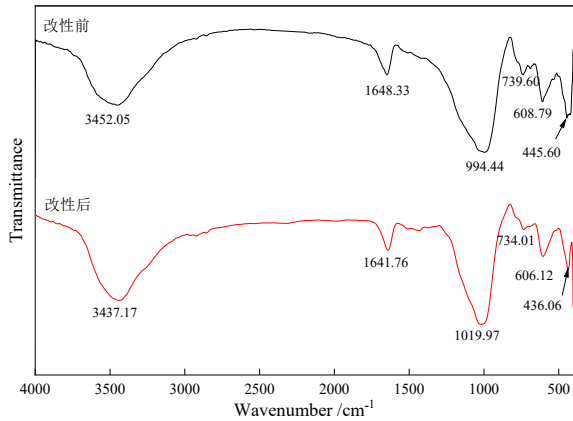


图 3 改性前后合成沸石的 FTIR 图谱
Fig. 3 FTIR spectra of synthetic zeolite before and after modification

2.2 改性前后合成沸石除磷效果

分别以 2 g 的投加量,将原粉煤灰、合成沸石和镧改性沸石用于处理 40 mL 浓度为 5 mg/L 的模拟含磷废水,其吸附除磷效果如图 4 所示。由图 4 可知,粉煤灰的磷去除率仅为 17.2%;合成沸石的磷去除率提高至 30.1%,表明仅通过将粉煤灰合成沸石的方法来提提高磷的去除率较有限;而经过氯化镧改性后,镧改性沸石对水中磷的去除率显著提升至 94.2%。

2.3 镧改性沸石对磷的吸附特性

2.3.1 等温吸附分析

图 5 是镧改性沸石对水中磷的吸附等温线,结果表明,随着平衡浓度的增大,改性沸石对水中磷的平

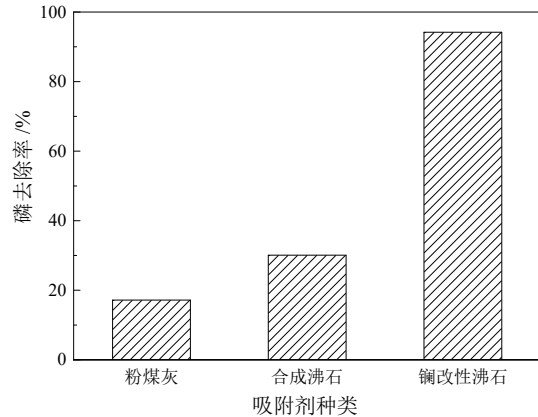


图 4 不同吸附剂对水中磷去除率的影响
Fig. 4 Effect of different adsorbents on phosphorus removal

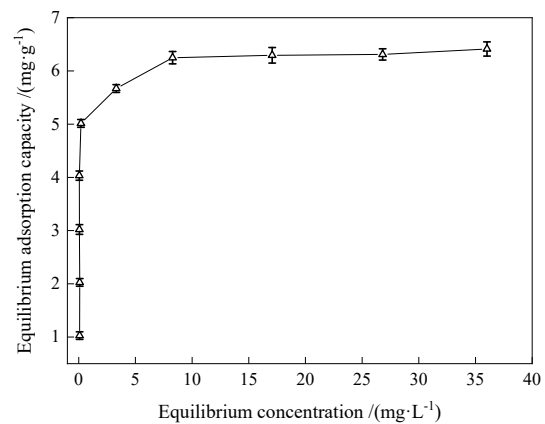


图 5 镧改性沸石对废水中磷的吸附等温线
Fig. 5 Adsorption isotherm of phosphorus in wastewater by the modified zeolites

衡吸附量逐渐增加。根据静态吸附试验数据,采用 Langmuir 和 Freundlich 模型进行了线性拟合,结果见图 6 和表 2。由拟合结果可知,两种模型拟合的回归系数 R^2 分别为 0.9998 和 0.5441,表明镧改性沸石对磷的等温吸附行为更符合 Langmuir 模型,即属单分子层吸附。根据模型计算得到磷的饱和吸附量理论上为 6.4 mg/g,与实际饱和吸附量(6.3 mg/g)较为接近。计算得到的分离常数 R_L 介于 0~1,拟合常数 $1/n$ 值

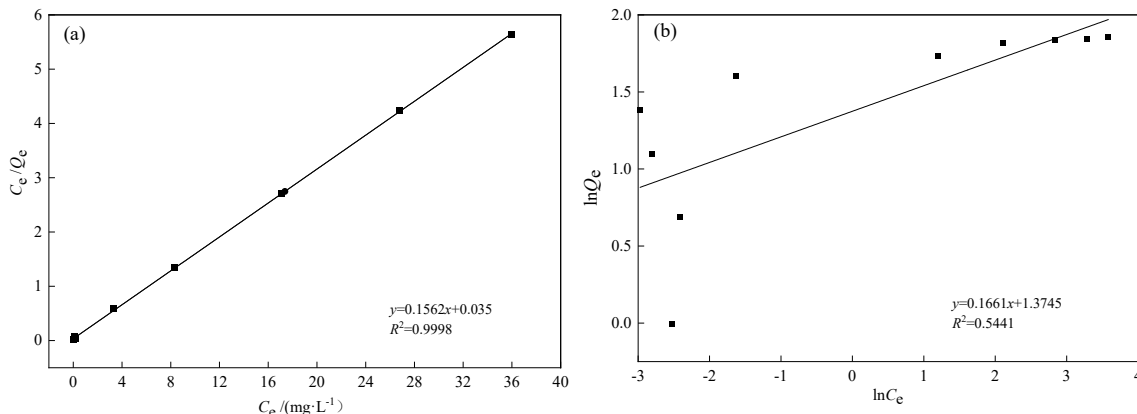


图 6 (a)Langmuir 等温吸附模型拟合;(b)Freundlich 等温吸附模型拟合
Fig. 6 (a) Linear fitting of Langmuir isotherm adsorption model; (b) Linear fitting of Freundlich adsorption isotherm model

表 2 等温吸附模型线性拟合参数

Table 2 Linear fitting parameters of isothermal adsorption model

Model parameters	Langmuir isotherm adsorption model			Freundlich isotherm adsorption model		
	Q_m /(mg·g ⁻¹)	K_L /(L·mg ⁻¹)	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Parameter value	6.40	4.463	0.999 8	3.953	0.166	0.544 1

在 0~0.5, 表明镧改性沸石对磷的吸附容易进行。

2.3.2 吸附动力学分析

镧改性沸石去除水中磷的准一、二级动力学和 Elovich 方程拟合曲线见图 7, 经过计算得到的动力学模型常数和拟合相关系数见表 3。由表 3 结果可知, Elovich 方程拟合回归系数 R^2 为 0.937 5, 拟合效果最

表 3 吸附动力学模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters of adsorption kinetic model

Model parameters	Pseudo-first order kinetic model			Pseudo-second order kinetic model			Elovich equation		
	Q_e /(mg·g ⁻¹)	k_1 /h ⁻¹	R^2	Q_e /(mg·g ⁻¹)	k_2 /(g·mg ⁻¹ ·h ⁻¹)	R^2	a /(g·mg ⁻¹ ·h ⁻¹)	b /(g·mg ⁻¹)	R^2
Parameter value	2.64	10.786	0.329 9	2.78	5.469	0.651 3	5 561.92	4.185	0.937 5

为进一步研究改性产品对磷的颗粒内扩散动力学模型, 将改性产品的内扩散模型分成了三个阶段进行拟合分析, 结果见图 8 和表 4。具体而言, 第一阶段代表吸附速率较高的表面吸附, 在该阶段, 磷可以快速吸附到表面位点; 第二阶段是指缓慢吸附或颗粒内扩散过程, 在该阶段磷开始向材料内表面孔隙扩散, 其中颗粒内扩散被认为是速率控制的; 第三阶段说明了平衡吸附部分。结果表明, 镧改性沸石对水中磷的吸附在阶段二的拟合相关系数为 0.992 4, 拟合程度较高, 说明磷在镧改性沸石表面发生的吸附反应更加符合颗粒内扩散动力学模型。从图 8 中可以看出, 拟合曲线未通过原点, 说明颗粒内扩散不是磷吸附的唯一

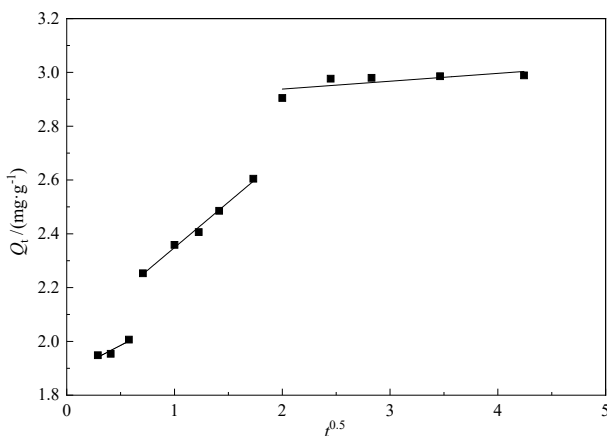


图 8 镧改性沸石颗粒内扩散模型阶段拟合曲线

Fig. 8 Stage fitting curve of modified zeolite intraparticle diffusion model

佳, 而准一级动力学模型的拟合效果最差, 即表明镧改性沸石对水中磷的吸附属不均匀固体表面吸附过程, 同时吸附能在整个吸附过程中是均匀分布的^[41]。

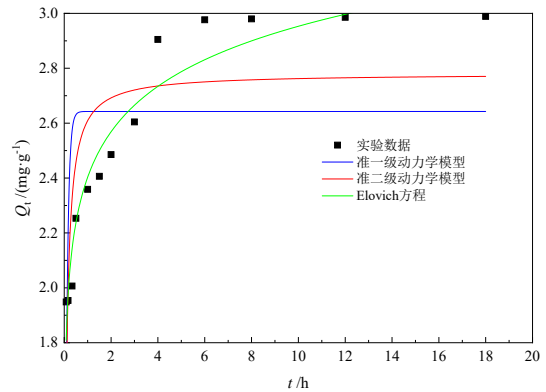


图 7 镧改性沸石吸附动力学拟合图

Fig. 7 Fitting diagram of modified zeolite adsorption kinetics

速率控制步骤, 而是由多个步骤控制的^[42]。

2.3.3 吸附热力学分析

采用热力学参数计算, 讨论镧改性沸石除磷行为中热量的变化情况, 进而分析吸附过程的状态特征^[35]。根据静态吸附数据, 参照特霍夫方程式(式(11))以 $\ln K_e \cdot T^{-1}$ 作图, 得到结果如图 9 所示, 各参数结果见表 5。

$$\ln K_e = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (11)$$

式中: R 为理想气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为绝对温度, K; K_e 为平衡吸附分配系数, mL/g。

由表 5 可看出, 镧改性沸石除磷反应过程焓变 ΔH^0 为 41.719 kJ/mol, 说明该过程为吸热反应, 反应过程熵变 ΔS^0 为 164.13 J/(mol·K), 说明反应吸热后固/液界面上的物质更加混乱。反应过程吉布斯自由能变 ΔG^0 都为负, 表明改性产品可自发吸附磷。

3 结论

(1) 针对质量浓度为 5 mg/L 的模拟废水, 经镧改性处理后合成沸石的磷去除率可达 94.2%, 与粉煤灰或未改性合成沸石相比去除率得到了大幅提升。

(2) 利用 EDAX、XRD 及 FTIR 等分析测试手段对镧改性前后的合成沸石进行表征, 结果表明, 改性后镧被物理负载于合成沸石表面或微孔中, 未改变其晶体或骨架结构。

(3) 等温吸附结果表明, 镧改性沸石对水中磷的

表 4 颗粒内扩散模型阶段拟合参数

Table 4 Stage fitting parameters of the intraparticle diffusion model

Model parameters	Stage 1			Stage 2			Stage 3		
	$k_{d1}/\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{h}^{0.5})$	C_1	R^2	$k_{d2}/\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{h}^{0.5})$	C_2	R^2	$k_{d3}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-0.5})$	C_3	R^2
Parameter value	0.209	1.88	0.888 1	0.337	2.01	0.992 4	0.029	2.88	0.535 7

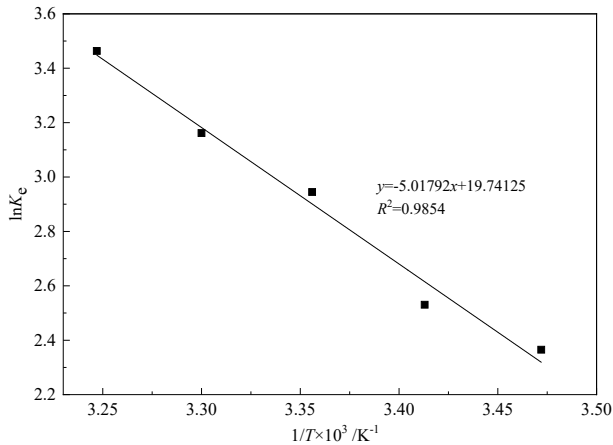
图 9 镧改性沸石除磷的 $\ln K_e$ 与 $1/T$ 关系Fig. 9 Relationship between $\ln K_e$ and $1/T$ of phosphorus removal by modified zeolite

表 5 镧改性沸石吸附磷的热力学参数

Table 5 Thermodynamic parameters of modified zeolite for phosphorus adsorption

$\Delta H^\circ/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S^\circ/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	R^2	$\Delta G^\circ/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$				
			288 K	293 K	298 K	303 K	308 K
41.719	164.13	0.985 4	-5.550	-6.371	-7.192	-8.012	-8.833

吸附符合 Langmuir 模型, 属单分子层吸附, 分离常数 R_L 介于 0~1 之间。吸附动力学分析结果表明, 镧改性沸石对水中磷的吸附过程符合 Elovich 方程, 且随着对磷吸附的进行, 吸附反应变快, 磷组分在改性沸石内部扩散变快。吸附热力学计算结果表明, 镧改性沸石对水中磷的吸附过程属于吸热熵增的自发过程。

参考文献:

[1] DALU T, WASSERMAN R J, MAGORO M L, et al. River nutrient water and sediment measurements inform on nutrient retention, with implications for eutrophication[J]. *Sci. Total Environ.*, 2019, 684: 296-302.

[2] RAMASAHAYAM S K, GUZAM L, GUNAWAN G, et al. A comprehensive review of phosphorus removal technologies and processes[J]. *J. Macromol. Sci. (Part A)*, 2014, 51(6): 538-545.

[3] 李激, 王燕, 罗国兵, 等. 城镇污水处理厂一级A标准运行评估与再提升重难点分析[J]. *环境工程*, 2020, 38(7): 1-12.

LI J, WANG Y, LU G B, et al. Analysis on the key points and difficulties of operation evaluation and re elevation of grade a standard for urban sewage treatment plants[J]. *Environ. Eng.*, 2020, 38(7): 1-12.

[4] 谭心, 邹晓凤, 苏强, 等. 污水处理厂尾水深度除磷技术综述[J]. *山东化工*, 2021, 50(16): 277-279.

TAN X, ZHOU X F, SU Q, et al. Summary of deep dephosphorization technology in tail water of wastewater treatment plant[J]. *Shandong*

Chem. Ind., 2021, 50(16): 277-279.

- [5] DOS REIS G S, THUE P S, CAZACLIU B G, et al. Effect of concrete carbonation on phosphate removal through adsorption process and its potential application as fertilizer[J]. *J. Cleaner Prod.*, 2020, 256: 120416.
- [6] HUSSAIN Z, CHANG N, SUN J, et al. Modification of coal fly ash and its use as low-cost adsorbent for the removal of directive, acid and reactive dyes[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2022, 422: 126778.
- [7] 吴迪秀, 罗柳, 贾玉娟, 等. 粉煤灰碱熔融-水热法合成A型沸石及吸附性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2019, 38(6): 1873-1877.
- WU D X, LUO L, JIA Y J, et al. Study on synthesis and adsorption properties of zeolite a from fly ash by alkali melting hydrothermal method[J]. *Bull. Chin. Ceram. Soc.*, 2019, 38(6): 1873-1877.
- [8] 张力, 李星吾, 张元赏, 等. 粉煤灰综合利用进展及前景展望[J]. *建材发展导向*, 2021, 19(24): 1-6.
- ZHANG L, LI X W, ZHANG Y S, et al. Progress and prospect of comprehensive utilization of fly ash[J]. *Dev. Guide. Build. Mater.*, 2021, 19(24): 1-6.
- [9] 温丙奎, 吴礼滨, 刘庄, 等. 粉煤灰处理含磷废水工艺特性初探[J]. *山东化工*, 2019, 48(5): 229-230+234.
- WEN B K, WU L B, LIU Z, et al. Preliminary study on the technological characteristics of fly ash treating phosphorus containing wastewater[J]. *Shandong Chem. Ind.*, 2019, 48(5): 229-230+234.
- [10] HUSSAIN Z, LIZHEN G, MOEEN M. Treatment of coal fly ash and environmentally friendly use with rubber in cable wires as insulation material[J]. *Sustainability*, 2020, 12(12): 5218.
- [11] 李博琦, 谢贤, 吕晋芳, 等. 粉煤灰资源化综合利用研究进展及展望[J]. *矿产保护与利用*, 2020, 40(5): 153-160.
- LI B Q, XIE X, LV J F, et al. Progress and prospect of research on comprehensive utilization of fly ash[J]. *Conserv. Util. Min. Resour.*, 2020, 40(5): 153-160.
- [12] LUO Y, WU Y, MA S, et al. Utilization of coal fly ash in China: a mini-review on challenges and future directions[J]. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2021, 28: 18727-18740.
- [13] MUSHTAQ F, ZAHID M, BHATTI I A, et al. Possible applications of coal fly ash in wastewater treatment[J]. *J. Environ. Manage.*, 2019, 240: 27-46.
- [14] 徐硕, 杨金林, 马少健. 粉煤灰综合利用研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2021, 41(3): 104-111.
- XU S, YANG J L, MA S J. Research progress in the comprehensive utilization of fly ash[J]. *Conserv. Util. Min. Resour.*, 2021, 41(3): 104-111.
- [15] GOLLAKOTA A R K, VOLLI V, SHU C M. Progressive utilisation prospects of coal fly ash: A review[J]. *Sci. Total Environ.*, 2019, 672: 951-989.
- [16] XING Y, GUO F, XU M, et al. Separation of unburned carbon from coal fly ash: A review[J]. *Powder Technol.*, 2019, 353: 372-384.
- [17] WANG N, ZHAO Q, LI Q, et al. Degradation of polyacrylamide in an ultrasonic-Fenton-like process using an acid-modified coal fly ash catalyst[J]. *Powder Technol.*, 2020, 369: 270-278.
- [18] 李喜林, 张颖, 孙彤彤, 等. CaS_x -合成沸石联用处理高浓度含铬废水试验研究[J]. *硅酸盐通报*, 2019, 38(5): 1538-1544.

- LI X L, ZHANG Y, SUN T T, et al. Experimental study on treating wastewater containing high concentration of chromium by CaS₂-synthetic zeolite[J]. *Bull. Chin. Ceram. Soc.*, 2019, 38(5): 1538-1544.
- [19] 赵统刚, 吴德意, 孔海南, 等. 粉煤灰合成沸石除磷机理研究[J]. *水处理技术*, 2006(7): 23-26.
ZHAO T G, WU D Y, KONG H N, et al. Study on phosphorus removal mechanism of zeolite synthesized from fly ash[J]. *Technol. Water Treat.*, 2006(7): 23-26.
- [20] ESTEVAM S T, DE AQUINO T F, DA SILVA T D, et al. Synthesis of K-merlinoite zeolite from coal fly ash for fertilizer application[J]. *Braz. J. Chem. Eng.*, 2022: 1-13.
- [21] 崔家新, 王连勇, 李尧, 等. 水淬渣-粉煤灰基4A沸石的制备及性能表征[J]. *无机盐工业*, 2022, 54(4): 135-140.
CUI J X, WANG L Y, LU S M, et al. Preparation and characterization of 4A zeolite based on water quenched slag and fly ash[J]. *Inorg. Chem. Ind.*, 2022, 54(4): 135-140.
- [22] 褚琳琳, 宋媛媛, 吕晓昊. 粉煤灰制备沸石的合成方法研究及环保应用[J]. *河北环境工程学院学报*, 2021, 31(5): 62-66+81.
CHU L L, SONG Y Y, LU X H. Study on synthesis method of zeolite prepared from fly ash and its environmental protection application[J]. *J. Hebei Univ. Environ. Eng.*, 2021, 31(5): 62-66+81.
- [23] 白芸, 张发旺, 宋佩佩, 等. 基于水热法利用粉煤灰制备沸石的研究进展[J]. *云南化工*, 2021, 48(8): 33-37.
BAI Y, ZHANG F W, SONG P P, et al. Research progress of preparing zeolite from fly ash based on hydrothermal method[J]. *Yunnan Chem. Technol.*, 2021, 48(8): 33-37.
- [24] 杨云汉, 杨俊丽, 鲁佳佳, 等. 阳离子化柱[5]芳烃改性沸石对溴甲酚紫的吸附研究[J]. *分析化学*, 2019, 47(12): 1922-1930.
YANG Y H, YANG J L, LU J J, et al. Adsorption of bromocresol violet on cationic column aromatic modified zeolite[J]. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2019, 47(12): 1922-1930.
- [25] SHUKLA E A, JOHAN E, HENMI T, et al. Arsenate adsorption on iron modified artificial zeolite made from coal fly ash[J]. *Procedia Environ. Sci.*, 2013, 17: 279-284.
- [26] NASCIMENTO M, SOARES P S M, DE SOUZA V P. Adsorption of heavy metal cations using coal fly ash modified by hydrothermal method[J]. *Fuel*, 2009, 88(9): 1714-1719.
- [27] QIU Q, JIANG X, LV G, et al. Adsorption of heavy metal ions using zeolite materials of municipal solid waste incineration fly ash modified by microwave-assisted hydrothermal treatment[J]. *Powder Technol.*, 2018, 335: 156-163.
- [28] ASAOKA S, KAWAKAMI K, SAITO H, et al. Adsorption of phosphate onto lanthanum-doped coal fly ash-blast furnace cement composite[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2021, 406: 124780.
- [29] XU R, LYU T, WANG L, et al. Utilization of coal fly ash waste for effective recapture of phosphorus from waters[J]. *Chemosphere*, 2022, 287: 132431.
- [30] 王小高, 冯有利, 何德海. 改性粉煤灰在废水处理中的应用[J]. *桂林工学院学报*, 2007, 27(2): 245-248.
WANG X G, FEN Y L, HE D H. Application of modified fly ash in wastewater treatment[J]. *Guilin Univ. Tech.*, 2007, 27(2): 245-248.
- [31] 田苗苗, 苏日艳, 贾琼, 等. 镧掺杂二氧化钛/沸石微柱在线预富集-分光光度法测定溶菌酶含量[J]. *分析化学*, 2011, 39(1): 103-106.
TIAN M M, SU R Y, JIA Q, et al. Online preconcentration of lanthanum doped titanium dioxide/zeolite microcolumn and spectrophotometric determination of lysozyme content[J]. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2011, 39(1): 103-106.
- [32] GOSCIANSKA J, PTASZKOWSKA-KONIARZ M, FRANKOWSKI M, et al. Removal of phosphate from water by lanthanum-modified zeolites obtained from fly ash[J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2018, 513: 72-81.
- [33] WANG C, XU G, GU X, et al. High value-added applications of coal fly ash in the form of porous materials: A review[J]. *Ceram. Int.*, 2021, 47(16): 22302-22315.
- [34] 孙延文, 王连勇, 杨湘澜, 等. 粉煤灰基沸石的制备及应用研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2021, 40(1): 123-132.
SUN Y W, WANG L Y, YANG X L, et al. Research progress on synthesis and application of zeolite based on coal fly ash[J]. *Bull. Chin. Ceram. Soc.*, 2021, 40(1): 123-132.
- [35] 刘志超, 史晓燕, 李艳根, 等. 镧改性粉煤灰及其脱氮除磷效果研究[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(2): 205-208.
LIU Z C, SHI X Y, LI Y G, et al. Lanthanum modified fly-ash for the removal of phosphorus and nitrogen[J]. *New Chem. Mater.*, 2018, 46(2): 205-208.
- [36] YANG C, SUN X, LIU B, et al. Determination of total phosphorus in water sample by digital imaging colorimetry[J]. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2007, 35(6): 850-853.
- [37] HAN R, ZHANG J, HAN P, et al. Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite[J]. *Chem. Eng. J.*, 2009, 145(3): 496-504.
- [38] HOLLMAN G G, STEENBRUGGEN G, JANSSEN-JURKOVICOVA M. A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash[J]. *Fuel*, 1999, 78: 1225-1230.
- [39] GARCIA LODEIRO I, FERNANDEZ JIMENEZ A, BLANCO M T, et al. Ftir study of the sol-gel synthesis of cementitious gels: C-S-H and N-A-S-H[J]. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2008, 45: 63-72.
- [40] KARAPINAR N. Application of natural zeolite for phosphorus and ammonium removal from aqueous solutions[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2009, 170(2/3): 1186-1191.
- [41] KONG X, HAN Z, ZHANG W, et al. Synthesis of zeolite-supported microscale zero-valent iron for the removal of Cr⁶⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution[J]. *J. Environ. Manage.*, 2016, 169: 84-90.
- [42] HUANG X, ZHAO H, HU X, et al. Optimization of preparation technology for modified coal fly ash and its adsorption properties for Cd²⁺[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2020, 392: 122461.

Phosphorus Adsorption Properties in Waste Water of La-modified Synthetic Zeolite from Coal Fly Ash

CHEN Beibei¹, TANG Yuan¹, HE Dongsheng^{1,2}, ZHANG Kecheng¹, TIAN Chengtao³, LI Zhili¹, QIN Fang¹

1. School of Resources and Safety Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China;

2. Hubei Three Gorges Laboratory, Yichang 443007, China;

3. Hubei Sanning Chemical Industry Co., Ltd., Yichang 443200, China

Abstract: The coal fly ash sample was used to synthesize the zeolite adsorbent, and then the effect of lanthanum modification on phosphorus adsorption of the synthetic zeolite and its mechanism were investigated to help to reduce phosphorus pollution in water. The physicochemical properties of the synthetic zeolite before and after La-modification were systematically characterized by using various analytical techniques. Specifically, the differences of major components, mineral composition and structures before and after modification were explored. Furthermore, the phosphorus removal mechanism was preliminarily discussed from the perspectives of isothermal adsorption experiments, adsorption kinetics experiments and adsorption thermodynamics calculations. The results indicated that the phosphorus removal rate of the La-modified synthetic zeolite reached 94.2% in the simulated wastewater system, which was nearly 65 percentage higher than that without modification. Moreover, the lanthanum ions were physically loaded on the surface of the synthetic zeolite after modification, which enhanced the phosphorus adsorption. The phosphorus adsorption process conforms to the Langmuir adsorption isotherm model and the Elovich equation, and the adsorption happens spontaneously. The study has provided a theoretical and practical basis for promoting the utilization of coal fly ash and eliminating the phosphorus pollutants in water.

Keywords: coal fly ash; lanthanum chloride modification; synthetic zeolite; phosphorus removal; adsorption properties

引用格式: 陈琲琲, 唐远, 何东升, 张可成, 田承涛, 李智力, 秦芳. 镧改性粉煤灰合成沸石的磷吸附特征研究[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(3): 152-159.

CHEN Beibei, TANG Yuan, HE Dongsheng, ZHANG Kecheng, TIAN Chengtao, LI Zhili, QIN Fang. Phosphorus adsorption properties in waste water of La-modified synthetic zeolite from coal fly ash[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(3): 152-159.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn



通信作者简介:

唐远(1990—), 男, 汉族, 湖北仙桃人, 武汉工程大学副教授、硕士生导师, 主要从事非金属矿选矿、浮选药剂分子结构设计、磷化工多源固废资源化利用等教学与科研工作。在国内外高水平刊物上发表 SCI、EI 收录论文 20 余篇, 出版著作 2 部, 获授权国家发明专利 4 项, 在审专利 6 项。近三年来, 主持国家自然科学基金青年项目、湖北省技术创新计划重点研发专项、国家磷资源开发利用工程技术研究中心开放基金项目、企业委托项目等各类项目近 10 项, 获 2022 年度《International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials》优秀论文奖、2021 年度中国产学研合作创新成果奖二等奖、2019 年度中国石油和化学工业优秀出版物奖(图书奖)一等奖等荣誉。指导学生获批国家级大创项目 1 项、全国矿物加工大赛三等奖 1 项。