

文章编号:0253-9993(2007)04-0437-04

# 粉煤灰改性及制作 $\text{NO}_x$ 复合吸附剂的探讨

王艳磊, 李 坚, 冀 宏, 李依丽, 梁文俊, 金毓崧

(北京工业大学 环境与能源工程学院, 北京 100022)

**摘 要:** 选用 NaOH 溶液对粉煤灰进行改性. 先用正交试验法筛选适当的改性条件, 再将改性后的粉煤灰与熟石灰、黏合剂等材料混合制作成为复合型氮氧化物吸附剂. 动态吸附实验研究结果表明: 由改性粉煤灰制作的吸附剂 B 对  $\text{NO}_x$  的吸附性能比未经改性的粉煤灰制作的吸附剂 A 有所提高, 在文中所述条件下, 4 h 内 B 对  $\text{NO}_x$  的吸附量比 A 增加了 5.36%. 该吸附剂去除  $\text{NO}_x$  的机理包括物理吸附、化学吸附及吸收过程.

**关键词:** 粉煤灰; 氮氧化物; 吸附

**中图分类号:** TQ536.9      **文献标识码:** A

## Study on modified fly-ash for composite $\text{NO}_x$ adsorbent

WANG Yan-lei, LI Jian, JI Hong, LI Yi-li, LIANG Wen-jun, JIN Yu-quan

(College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

**Abstract:** NaOH solution was used as the modifier for fly-ash. Through orthogonal experiments, a suitable operating condition for the modification was selected. The modified fly-ash was mixed with slaked lime and adhesive to make a kind of nitric oxides adsorbent. The results of the dynamic state experiments show that the adsorbent named B made from the modified fly-ash performs better in NO and  $\text{NO}_2$  adsorption than the adsorbent named A, which was made from raw fly-ash. In the specific condition in this paper, the  $\text{NO}_x$  adsorption quantity of B was 5.36% higher than that of A. The adsorption mechanism of this adsorbent can be attributed to physical adsorption, chemical adsorption and absorption.

**Key words:** fly-ash; nitric oxides; adsorption

粉煤灰是燃煤电厂或工厂燃煤动力车间排放的废物, 一般呈碱性<sup>[1]</sup>. 在粉煤灰形成过程中, 由于表面张力的作用, 大部分呈极细的海绵状和空心玻璃球体, 表面光滑, 孔隙较小<sup>[1,2]</sup>. 通过适当方法进行表面改性可以打通粉煤灰球体内部孔洞与外界的联系, 增大比表面积, 增强其吸附性能.

近年来粉煤灰在环保领域的应用研究比较活跃, 主要应用于废水和废气治理等方面. 如邵颖<sup>[3]</sup>等人采用活化后的粉煤灰进行染料废水中弱酸性艳绿 GS 的吸附. A. Arenillas 等人<sup>[4]</sup>在粉煤灰上浸渍有机成分, 制成吸附剂处理燃烧高温烟气中的  $\text{CO}_2$ . Paolo Davini<sup>[5]</sup>则将粉煤灰和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  混合制成了  $\text{SO}_2$  吸附剂, 并研究了不同操作条件对吸附效果的影响.

本研究探讨使用改性后的粉煤灰制作复合型吸附剂来进行  $\text{NO}_x$  废气的吸附.

## 1 实验部分

### 1.1 粉煤灰改性正交实验

实验所用粉煤灰取自北京某热电厂, 其化学成分见表 1.

表 1 实验所用粉煤灰的化学成分

Table 1 Composition of the fly-ash for the experiment

(%)

$w(\text{SiO}_2)$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$w(\text{CaO})$	$w(\text{MgO})$	$w(\text{TiO}_2)$	$w(\text{SO}_3)$	$w(\text{P}_2\text{O}_5)$	$w(\text{V}_2\text{O}_5)$	$w(\text{MnO}_2)$	$w(\text{Na}_2\text{O})$	$w(\text{K}_2\text{O})$
36.60	19.47	7.89	24.16	1.34	1.11	6.30	0.07	0.01	0.41	1.13	0.49

粉煤灰的矿物组成包括玻璃体和晶体矿物两大类<sup>[6]</sup>。在有水存在的条件下,其中的玻璃体能够与碱金属或碱土金属的水合物反应,使玻璃体溶解,破坏硅氧、铝氧网络,发生火山灰反应,从而形成具有很高比表面积的多孔晶体<sup>[7]</sup>。

本研究采用 NaOH 溶液作为改性剂。将一定浓度的 NaOH 溶液与粉煤灰按适当固液比混合,在一定温度下搅拌一段时间,然后用去离子水清洗、抽滤,最后烘干。

为了找到较佳的改性条件,设计了以下 3 水平 4 因素正交实验(表 2),通过测定改性后粉煤灰的比表面积,来优选粉煤灰的最佳改性条件。

表 2 正交实验方案

Table 2 Scheme of orthogonal experiment

水平	因素			
	NaOH 溶液浓度 $/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	固液比 $V(\text{粉煤灰}):$ $V(\text{NaOH 溶液})$	改性 时间/h	改性 温度/ $^{\circ}\text{C}$
I	1.0	1:10	5	40
II	1.5	1:15	10	70
III	2.0	1:20	15	95

## 1.2 吸附剂制作方法

利用未经改性和在优选的改性条件下得到的粉煤灰分别制作复合型吸附剂 A, B。具体制作方法是:将粉煤灰、熟石灰和黏结剂按一定比例混合均匀,再加适量水调匀成为泥状,放入成型设备成型。成型后的固体在室温下自然风干后,放入烘箱再行烘干。烘干以后的吸附剂经煅烧活化之后即为吸附剂成品。

## 1.3 对 $\text{NO}_x$ 的吸附性能测定

为了实验研究方便,将成品吸附剂进行破碎和筛分,得到直径为 1~1.6 mm 的颗粒状吸附剂。将此吸附剂装入直径为 13.6 mm,长为 180 mm 的有机玻璃吸附柱中进行  $\text{NO}_x$  吸附性能测定,实验时吸附剂在吸附柱中装填至 12 cm 高度。实验装置如图 1 所示。

气源为 NO 钢瓶气和空气的混合气,两路气经质量流量计配出一定浓度的  $\text{NO}_x$  气体。

NO 与空气混合后,很快会有一部分与空气中的氧气反应生成  $\text{NO}_2$ ,所以吸附剂入口气体是 NO 与  $\text{NO}_2$  及空气的混合气。空气湿度通过自制的湿度控制器来调节。混合气经缓冲瓶通入吸附柱,出口浓度采用 ML8840 型化学发光式氮氧化物分析仪进行检测,尾气经活性炭处理后排空。

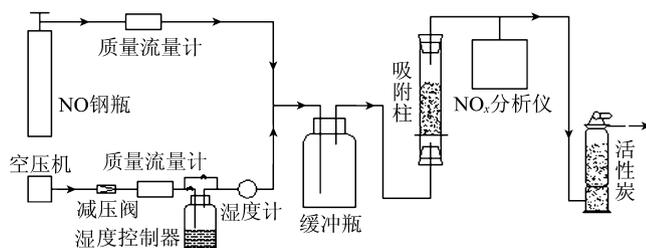
图 1  $\text{NO}_x$  吸附性能测定装置

Fig. 1 The system for adsorption performance determination

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 粉煤灰改性条件正交实验结果

粉煤灰改性正交实验以其 BET 比表面积为考察指标,实验结果及分析见表 3。

表 3 中 I, II, III 表示各因素分别在其水平 I, II, III 下的 3 次试验中,所得改性粉煤灰比表面积之总和, I/3, II/3, III/3 则是 3 次试验的平均值,极差的值为 I/3, II/3, III/3 中最大值与最小值之差,反映了各因素对实验考察指标的影响大小,极差越大,影响越大。

通过对实验结果的极差分析可以看出,各因素对改性粉煤灰比表面积影响大小顺序为:改性温度,改性时间,NaOH 溶液浓度,固液比。最优改性条件:采用 1 mol/L 的 NaOH 溶液,固液比 1:15,改性温度 90  $^{\circ}\text{C}$ ,改性 15 h。

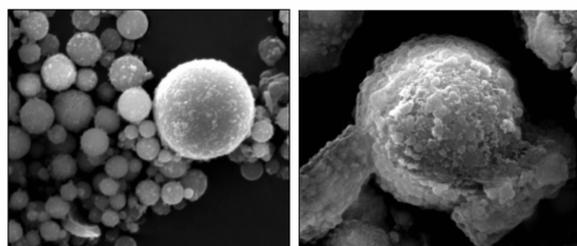
表3 正交实验结果

Table 3 Results of the orthogonal experiment

编号	NaOH 浓度 /mol · L <sup>-1</sup>	固液比	改性温度 /℃	改性时间 /h	比表面积 /m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup>
1号	1.0	1:10	40	5	12.65
2号	1.0	1:15	70	10	38.84
3号	1.0	1:20	90	15	67.57
4号	1.5	1:10	70	15	37.17
5号	1.5	1:15	90	5	56.11
6号	1.5	1:20	40	10	24.53
7号	2.0	1:10	90	10	47.01
8号	2.0	1:15	40	15	27.01
9号	2.0	1:20	70	5	18.33
I	119.06	96.83	64.19	87.09	
II	117.81	121.96	94.35	110.39	总和为
III	92.35	110.44	170.69	131.76	329.23
I/3	39.69	32.28	21.40	29.03	
II/3	39.27	40.65	31.45	36.80	总平均
III/3	30.78	36.81	56.90	43.92	36.58
极差	8.91	8.37	35.50	14.89	

在上述最优条件下进行实验, 得到的试样 BET 比表面积为 72.06 m<sup>2</sup>/g. 而未经改性粉煤灰的 BET 比表面积仅为 8.75 m<sup>2</sup>/g. 可见, 通过改性, 粉煤灰的孔道得到了充分打通, 比表面积大大提高. 这一点可以通过扫描电镜观察到.

图2(a), (b) 分别为改性前和改性后粉煤灰的 SEM 照片, 两图放大倍数均为 10 000 倍. 可以看出, 经过改性之后, 粉煤灰的表面结构被破坏, 表面粗糙度明显增加.



(a) (b)

图2 2种粉煤灰的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM photos of the fly-ashes

(a) 粉煤灰原灰; (b) 改性粉煤灰

使用 Micromeritics 公司的 ASAP2020 全自动比表面积及孔隙分析仪对改性前后的粉煤灰的孔体积变化情况进行了分析, 结果表明: 粉煤灰经改性后的总孔体积为 0.328 cm<sup>3</sup>/g, 而改性前为 0.020 cm<sup>3</sup>/g, 增加了 15.4 倍.

## 2.2 对 NO<sub>x</sub> 的吸附性能测定结果

实验时吸附柱入口浓度 NO 为 342 × 10<sup>-6</sup>, NO<sub>2</sub> 为 334 × 10<sup>-6</sup>, NO<sub>x</sub> 为 676 × 10<sup>-6</sup>. 图3(a), (b) 分别为 A, B 两种吸附剂的出口氮氧化物浓度变化情况. 可以看出, A 吸附剂的 NO 和 NO<sub>2</sub> 出口浓度均高于 B 吸附剂, 且在实验进行的 4 h 内, A 的出口浓度上升速度快于 B, 这一点可以从浓度变化曲线的斜率看出.

在保证吸附性能测定系统无漏气的条件下, 计算吸附剂对 NO, NO<sub>2</sub> 的去除效率为

$$\eta = 1 - C_o/C_i,$$

式中, C<sub>o</sub>, C<sub>i</sub> 分别为吸附柱出口和入口的 NO, NO<sub>2</sub> 的浓度.

图4为两种吸附剂在 4 h 内对 NO 和 NO<sub>2</sub> 的去除效率变化情况. 从图中可以看出, 在 4 h 内, 吸附剂 B 对 NO 和 NO<sub>2</sub> 的去除效率均高于吸附剂 A.

作入、出口浓度差变化曲线, 对曲线进行积分便可得出吸附剂吸附 NO<sub>x</sub> 的量. 计算得出经过 4 h 的实验后, A 吸附剂吸附 NO<sub>x</sub> 量为 429 mg, 其中 NO 和 NO<sub>2</sub> 分别为 101 和 328 mg; B 吸附剂的 NO<sub>x</sub> 吸附量为 452 mg, NO 和 NO<sub>2</sub> 分别为 131 和 321 mg. B 吸附剂比 A 吸附剂对 NO<sub>x</sub> 的吸附量增加 5.36%.

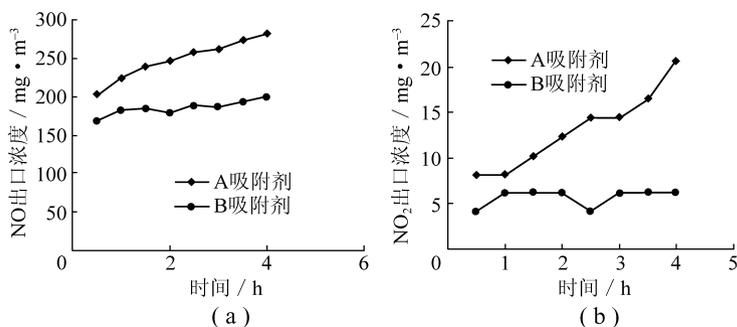


图3 氮氧化物出口浓度变化曲线

Fig. 3 The concentration variation of NO<sub>x</sub> of the outlet

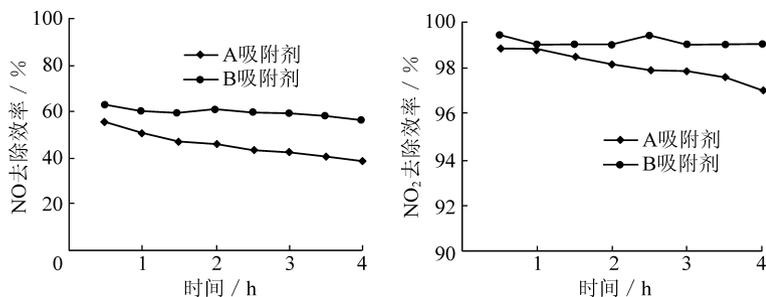


图4 氮氧化物去除效率的变化

Fig. 4 The variation of NO<sub>x</sub> removal efficiency

剂表面富集, 此时还会有部分 NO 与吸附在吸附剂表面的 O<sub>2</sub> 反应生成 NO<sub>2</sub>, 然后 NO<sub>2</sub> 进一步与吸附剂中的熟石灰发生反应; 由于空气中含有水分, 化学吸附反应亦有水分生成, 所以去除机理中也有吸收的贡献.

对 NO 和 NO<sub>2</sub> 的吸附效果进行比较, 发现该吸附剂对 NO<sub>2</sub> 的吸附性能远好于 NO, 这是由于 NO 的临界温度为 -92.9 °C, 在常温下是超临界气体, 在常压下很难在固体表面吸附, 往往需提高压力才能有明显吸附<sup>[8]</sup>. 由于 NO 分子不能通过物理吸附在吸附剂表面富集, 也就影响了进一步的化学反应乃至彻底去除. 而 NO<sub>2</sub> 的临界温度为 158.2 °C, 常温常压下物理吸附很容易, 所以去除效果很好.

### 3 结 论

(1) 粉煤灰经 NaOH 溶液改性后, BET 比表面积增加了 7.2 倍, 孔体积增加了 15.4 倍.

(2) 粉煤灰改性提高了复合吸附剂对 NO 和 NO<sub>2</sub> 的吸附能力. 该吸附剂去除氮氧化物的机理包括物理吸附、化学吸附及吸收过程, 属多机理去除方式.

(3) NO 的去除效果较差, 是由于它在常温常压下为超临界气体, 难以被物理吸附, 从而影响了进一步与吸附剂发生化学反应.

### 参考文献:

- [1] 李国学, 周立祥, 李彦明. 固体废物处理与资源化 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2005.
- [2] 段雪梅. 粉煤灰漂珠活化处理废水的研究 [D]. 郑州: 河南农业大学, 2001. 2~3.
- [3] 邵颖, 刘维屏, 王青清. 活化粉煤灰对弱酸性艳绿 GS 吸附性能的研究 [J]. 工业水处理, 1997, 17 (1): 21~25.
- [4] Arenillas A, Smith K M, Drage T C, et al. CO<sub>2</sub> capture using some fly ash - derived carbon materials [J]. Fuel, 2005, 84 (17): 2 204~2 210.
- [5] Davini Paolo. Investigation of the SO<sub>2</sub> adsorption properties of Ca(OH)<sub>2</sub> - fly ash systems [J]. Fuel, 1996, 75 (6): 713~716.
- [6] 杨红彩, 郑水林. 粉煤灰的性质及综合利用现状与展望 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2003 (4): 38~41.
- [7] 赵建海. 高活性吸收剂联合脱硫脱氮技术的研究 [D]. 保定: 华北电力大学, 2001. 7~9.
- [8] 周亚平, 杨斌. 气体超临界吸附研究进展 [J]. 化学通报, 2000 (9): 8~13.

以上实验结果充分证明, 用 NaOH 溶液对粉煤灰先进行改性有利于复合吸附剂对 NO<sub>x</sub> 吸附性能的提高.

### 2.3 吸附机理分析

该复合吸附剂的成分以熟石灰和粉煤灰为主, 吸附 NO<sub>x</sub> 的机理包括物理吸附、化学吸附和吸收的过程. NO 和 NO<sub>2</sub> 分子首先通过物理吸附在吸附剂表面富集, 此时还会有部分 NO 与吸附在吸附剂表面的 O<sub>2</sub> 反应生成 NO<sub>2</sub>, 然后 NO<sub>2</sub> 进一步与吸附剂中的熟石灰发生反应; 由于空气中含有水分, 化学吸附反应亦有水分生成, 所以去除机理中也有吸收的贡献.