

煤气化渣基氨氮吸附剂的制备及吸附性能研究

马超^{1,2}, 王兵^{1,2}, 樊盼盼^{1,2}, 严晓辉³, 鲍卫仁^{1,2}, 常丽萍^{1,2}, 王建成^{1,2}

(1. 太原理工大学 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西 太原 030024; 2. 太原理工大学 煤科学与技术教育部重点实验室, 山西 太原 030024; 3. 国家能源投资集团有限责任公司, 北京 100010)

摘要:水中氨氮含量过高,会导致“水华”、“赤潮”等现象,破坏生态平衡。为了实现对工业和生活废水中氨氮的高效去除,以煤气化过程中产生的大宗煤气化渣经过水介旋流器分选后,得到富碳细渣(RCS)产物为原料,制备了煤气化基氨氮吸附剂,并对其氨氮吸附性能进行研究。物理吸附结果显示,吸附剂比表面积为 $311\text{ m}^2/\text{g}$ 。通过X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外吸收(FT-IR)光谱等对吸附剂进行结构表征。RCS水热后生成了较为规整的A型沸石和SAPO-20型分子筛杂晶。氨氮吸附试验表明,在固液比为 10 g/L 、溶液初始 $\text{pH}=6.8$ 、氨氮初始浓度为 60.0 mg/L 、接触时间为 1 min 时,吸附剂对氨氮的平衡吸附量为 3.5 mg/g ,去除率达 51.0% 。但同等条件下RCS对氨氮的去除率仅为 8.1% 。吸附剂对氨氮吸附等温线符合Freundlich方程,吸附剂吸附氨氮行为符合准一级动力学方程。

关键词:煤气化渣;富碳细渣;水热合成;氨氮;吸附剂;沸石

中图分类号:X784;X703

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2021)03-0109-07

Research on preparation and adsorption properties of ammonia nitrogen sorbent based on coal gasification slag

MA Chao^{1,2}, WANG Bing^{1,2}, FAN Panpan^{1,2}, YAN Xiaohui³, BAO Weiren^{1,2}, CHANG Liping^{1,2}, WANG Jiancheng^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

3. China Energy Investment Group Co., Ltd., Beijing 100010, China)

Abstract: The high content of ammonia nitrogen in water will lead to “bloom”, “red tide” and other phenomena, destroy the ecological balance. In order to realize the efficient removal of ammonia nitrogen from industrial and domestic wastewater, the coal gasification based ammonia nitrogen adsorbent was prepared by using the product of rich carbon slag(RCS) from the bulk coal gasification slag separated by a water-medium cyclone, and its ammonia nitrogen adsorption performance was studied. The physical adsorption results show that the specific surface area of the adsorbent is $311\text{ m}^2/\text{g}$. The structure of the adsorbent was characterized by X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy(SEM) and Fourier transform infrared absorption(FT-IR) spectroscopy. Relatively regular zeolite A and SAPO-20 molecular sieve heterocrystals were formed After the RCS hydrothermal treatment. Ammonia nitrogen adsorption experiments show that when the adsorbent solid-liquid ratio is 10 g/L , the initial pH value of the solution is 6.8, the initial ammonia concentration is 60.0 mg/L , and the contact time is 1 min , the equilibrium adsorption capacity of the adsorbent for ammonia nitrogen is 3.5 mg/g , and the removal rate reaches 51.0% . However, under the same conditions, the removal rate of ammonia nitrogen by RCS is only 8.1% . The adsorption isotherm of ammonia nitrogen by adsorbents conforms to Freundlich equation, and the adsorption behavior of ammonia nitrogen by adsorbents conforms to the quasi-first-order kinetic equation.

Key words: coal gasification slag; RCS; hydrothermal synthesis; ammonia nitrogen; sorbent; zeolite

收稿日期:2021-02-24;责任编辑:张晓宁 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.SW21022401

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2019YFC1904300);国家能源集团宁夏煤业有限公司气化炉滤饼高效分选富碳及资源化利用项目(RH2000003244)

作者简介:马超(1995—),男,山西吕梁人,硕士研究生,研究方向为固废处理。E-mail:13623621689@163.com。通讯作者:王建成,教授,研究方向为煤基气体净化和污染物控制研究。E-mail:wangjiancheng@tyut.edu.cn;严晓辉,高级工程师,研究方向为能源发展战略。E-mail:xiaohui.yan@chnenergy.com.cn

引用格式:马超,王兵,樊盼盼,等.煤气化渣基氨氮吸附剂的制备及吸附性能研究[J].洁净煤技术,2021,27(3):109-115.

MA Chao, WANG Bing, FAN Panpan, et al. Research on preparation and adsorption properties of ammonia nitrogen sorbent based on coal gasification slag[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(3): 109-115.



移动阅读

0 引言

煤气化是解决我国富煤、贫油、少气的重要手段之一,是实现煤炭综合利用和清洁高效利用的重要技术手段,煤气化过程会产生大量的固体废弃物——气化渣^[1]。据统计,2019年我国年产生气化渣约3 300万t(干基)。大量气化渣的填埋处理不仅占用了宝贵的土地资源,还造成了地表、水体等生态环境污染,严重制约了煤化工企业的绿色发展。

煤气化渣的成分为SiO₂、Al₂O₃等矿物质和残炭^[2],丰富的硅铝结构具有制备吸附剂的潜质。顾彧彦等^[3]以煤气化渣为原料,通过KOH活化、表面改性,制备高比表面积吸附剂用于对溶液中Pb²⁺吸附。Wu^[4]以煤气化渣为原料合成多孔材料,用于去除废水中结晶紫。煤气化渣在水处理方面具有较为广泛的应用前景。我国废水排放量逐年增加。废水中氨氮含量过高,易导致“水华”、“赤潮”等现象。且氨氮在水中经过硝化细菌的硝化作用,会生成有毒的硝酸盐和亚硝酸盐^[5]。生物硝化-反硝化、空气吹脱、离子交换等方法广泛用于降低废水中氨氮

含量^[6],但其较高的成本限制了其规模化应用。离子交换法较适用于中低浓度的氨氮,常用的材料为沸石。Chen等^[7]通过碱熔融-水热合成的方法将粉煤灰合成高效的氨氮吸附剂,经碱熔融后水热合成,增加了吸附剂成本。气化渣中丰富的硅铝可制备成沸石结构,用于处理氨氮废水。利用气化渣基吸附材料处理氨氮废水,既可实现对煤气化渣的治理,又可得到廉价的高效氨氮吸附剂。

本文以宁夏煤业有限责任公司GSP干粉加压气化炉经水介旋流器分选后得到的富碳细渣(RCS)为原料,通过水热合成氨氮吸附剂。通过对吸附剂进行特性表征和静态吸附试验,探究其结构对氨氮吸附的影响,研究其吸附等温线及动力学,为气化渣的综合利用提供新思路。

1 试验

1.1 试验原料

试验采用宁夏煤业有限责任公司GSP炉,经水介旋流器分选后得到的RCS,RCS主要矿物组成见表1,可见RCS中二氧化硅含量较高,超过60%。

表1 RCS的主要矿物质成分及质量分数

Table 1 Main mineral composition and mass fraction of RCS

组分	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Total
质量分数/%	63.62	3.24	5.09	3.35	0.72	2.21	78.23

1.2 吸附剂的制备

采用水热合成法,取5g NaOH、5g RCS与1g NaAlO₂置于反应釜内衬中,加入50~60mL去离子水,于室温下搅拌2h。将搅拌均匀的混合物置于反应釜中,100℃晶化12h。用过量的去离子水洗涤、抽滤至滤液为中性,在烘箱中60℃干燥过夜,得到气化渣基氨氮吸附剂(简称吸附剂)。制备过程所用试剂均为分析纯。

1.3 试验方法

1.3.1 静态吸附试验

以氯化铵为原料制备氨氮模拟废水,取50mL氨氮模拟废水(质量浓度约为60mg/L)于100mL锥形瓶中,投入0.5g吸附剂,在初始pH=6.8条件下,1min达到吸附平衡。用0.45μm滤膜过滤,测定滤液氨氮浓度并计算氨氮吸附量。每组试验均做空白和3次平行试验,以保证结果的准确性。

氨氮吸附量和去除率计算方法如下:

$$q_e = V(C_0 - C_e) / m, \quad (1)$$

$$\eta = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\%, \quad (2)$$

式中, q_e 为平衡吸附容量,mg/g; C_0 为溶液中氨氮初始浓度; C_e 为平衡时溶液中氨氮浓度,mg/L; V 为废

水体积,L; m 为吸附剂质量,g; η 为氨氮去除率,%。

1.3.2 化学分析方法

氨氮测试采用国家标准《水质氨氮的测定 纳什试剂分光光度法》(HJ 535—2009)分析水中氨氮浓度,由标准曲线计算溶液中剩余氨氮浓度,比较不同试验条件下,吸附剂对氨氮吸附的影响。

1.4 吸附剂表征

1) 傅里叶变换红外吸收光谱

采用德国布鲁克公司所产的VERTEX 70型傅里叶变换红外光谱仪,将光谱纯的KBr与样品混合压片(样品与KBr的质量比为1:100),扫描范围为400~4 000 cm⁻¹,分辨率为4 cm⁻¹。

2) X射线衍射

利用日本理学生产的Rigaku Mini Flex 600型粉末X射线衍射仪测定吸附剂的晶体结构,Cu靶K α 射线($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$),扫描步长为0.02°,扫描速度为5(°)/min,扫描范围为5°~50°,管电压为40 kV,管电流为15 mA。

3) 扫描电子显微镜(SEM)

采用日本电子所JSM 79700F型SEM,加速电压为5.0 kV,工作距离10 mm,表征吸附剂形貌特征。

4) 物理吸附

利用美国麦克默瑞提克公司 ASAP 2460 型多功能吸附仪测定吸附剂孔结构。采用 Brunauer-Emmett-Teller 模型计算吸附剂的总比表面积;采用 t-plot 模型计算吸附剂的中微孔比表面积;采用 BJH 模型计算吸附剂的孔体积和平均孔径。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的表征

2.1.1 傅里叶变换红外吸收光谱表征

RCS 与吸附剂的傅里叶变换红外吸收光谱如图 1 所示。RCS 在 $1\ 053\ \text{cm}^{-1}$ (B 处) 有较强的吸收峰,为 Si—O 的反对称收缩振动^[8]。吸附剂在 $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ (C 处) 附近出现新的化学吸收带,为 T—O—Si 键的不对称伸缩振动 (T=Al 或 Si)^[9-11];吸附剂在 $720\ \text{cm}^{-1}$ (D 处) 附近出现另一个新的低强度吸附带,为 T—O—Si 键的对称伸缩振动 (T=Al 和 Si),与相关文献一致^[7,12-13],这 2 个吸收带说明吸附剂生成了一定数量的沸石结构。RCS 与吸附剂均在 $3\ 434\ \text{cm}^{-1}$ (A 处) 存在一个较明显的吸附峰,为—OH 的振动,说明 2 者均为亲水材料,有利于与水溶液充分结合,对氨氮的去除起积极作用。

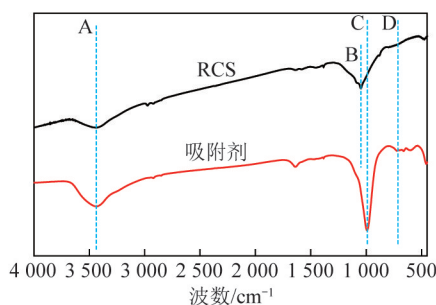


图 1 RCS 与吸附剂红外吸收光谱

Fig.1 FT-IR absorption spectra of RCS and synthesized sorbent

2.1.2 粉末 X 射线衍射表征

图 2 为吸附剂与 RCS 的 XRD 谱图,谱图呈宽衍散布,RCS 有较强的石英特征峰与微弱的 CaCO_3 峰,说明气化渣中无机矿物成分在煤气化过程中几乎完全融化,大部分 SiO_2 为非晶态。新出现的峰为沸石材料特征峰,表明 RCS 在反应中生成了沸石结构。吸附剂晶相主要为 A 型沸石 ($\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}$) 和 SAPO-20 分子筛 ($\text{Al}_{0.47}\text{Si}_{0.15}\text{P}_{0.38}\text{O}_2$) 杂晶。NaOH 在吸附剂生成过程中削弱了 Al_2O_3 与 SiO_2 间的键合,破坏了石英的晶体结构,生成活性硅铝材料。XRD 与 FT-IR 结果一致,说明 RCS 经水热反应生成了一定数量的沸石结构。

2.1.3 扫描电子显微镜 (SEM) 表征

采用扫描电镜研究了气化渣与吸附剂的形貌特

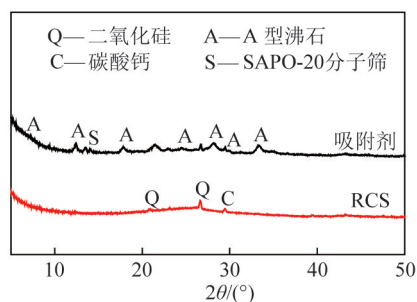
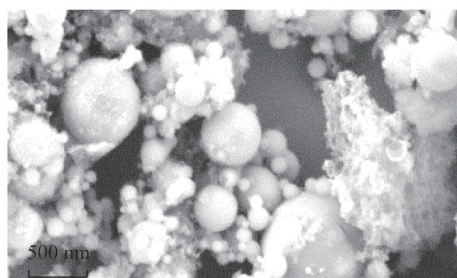


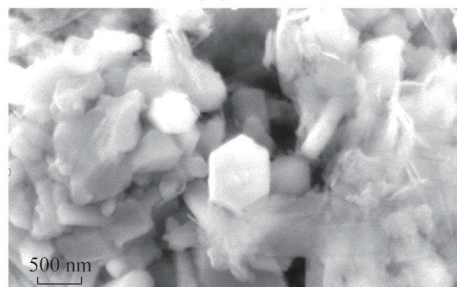
图 2 RCS 与吸附剂 XRD 谱图

Fig.2 XRD pattern of RCS and sorbent

征,如图 3 所示。图 3(a) 中呈球状的区域为无机矿物质,呈絮状的区域为残炭,这与 Zhao 等^[14]的结果相符。结合 XRD 表征可知,其中球状的主体为 SiO_2 。球表面光滑,说明 RCS 中无机矿物质主要为非晶态^[15]。此外,无机矿物质微球大小不同,尺寸相差较大。图 3(b) 中吸附剂表面生成了较规整的六棱台形貌,结合 XRD 可知,应为 A 型沸石,结晶产物分布良好,较细致,表现出较规整的立方结构和完整的晶体平面,有利于对氨氮离子的去除^[16]。



(a) RCS



(b) 吸附剂

图 3 RCS 与吸附剂 SEM 谱图

Fig.3 SEM images of RCS and synthesized sorbent

2.1.4 物理吸附表征

表 2 为 RCS 与吸附剂的氮气吸附数据。可以看出,RCS 经水热合成后,其比表面积略增,由 $267\ \text{m}^2/\text{g}$ 升至 $311\ \text{m}^2/\text{g}$,主要是因为 NaOH 破坏了 RCS 中的 SiO_2 结构,且形成了新的沸石结构,使吸附剂的比表面积略增^[17];微孔比表面积占比由 37.81% 增至 72.98%,说明材料中产生了较多的微孔结构。

表2 RCS与吸附剂的氨气吸附-解析

Table 2 Nitrogen adsorption and desorption of RCS and adsorbent

样品	BET比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔体积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔直径/nm
RCS	267	101	0.31	4.63
吸附剂	311	227	0.38	4.90

2.2 氨氮去除率的影响因素

2.2.1 反应时间

吸附剂用量为 10 g/L、氨氮废水的初始浓度为 60 mg/L、初始 pH=6.8 条件下,接触时间对氨氮去除率的影响如图 4 所示。可知,吸附剂对氨氮的去除率明显优于 RCS,说明 RCS 经水热合成后对氨氮的去除率显著增强,故后续仅研究吸附剂对氨氮去除率的影响。吸附剂对氨氮的吸附是快速吸附、快速平衡的过程。45 s 前,吸附剂对废水中氨氮的去除率随时间的延长而增加,氨氮去除率达 52.92%;继续延长接触时间,氨氮去除率几乎无明显变化。这是因为吸附剂吸附 NH_4^+ 达到饱和后,溶液中吸附-脱附达到平衡状态,因此选择接触时间为 1 min。

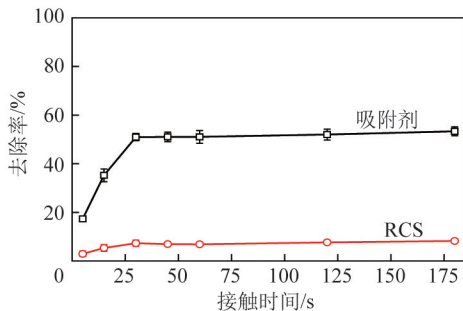


图4 RCS与吸附剂接触时间对氨氮去除率的影响

Fig.4 Effect of contact time between RCS and sorbent on ammonia nitrogen removal rate

2.2.2 初始 pH 值

水溶液的 pH 值是控制吸附过程的重要参数之一。固定吸附剂用量为 10 g/L、氨氮废水的初始浓度为 60 mg/L、接触时间为 1 min 的条件下,溶液初始 pH 对氨氮去除率的影响如图 5 所示。可知, pH=2~8 时,氨氮去除率增大,在 pH=6.8 时达到最大值, pH 值继续增大,氨氮去除率降低。pH<3 时,废水中氨氮主要以 NH_4^+ 形式存在,较多 H^+ 与 NH_4^+ 发生竞争吸附,使吸附剂对氨氮的吸附量减少; pH>6 时, NH_4^+ 逐渐转化为非离子态 NH_3 , NH_3 较低的离子交换能力使氨氮去除率降低; pH>8 时,大部分氨氮以非离子态 NH_3 存在^[6],导致氨氮去除率下降较明显;在溶液初始 pH=3~8 时,氨氮去除率变化不明显,说明吸附剂具有较宽的 pH 值适用范围。由于氯化铵溶液在室温下显弱酸性,后续研究的 pH 均

设定为 6.8。

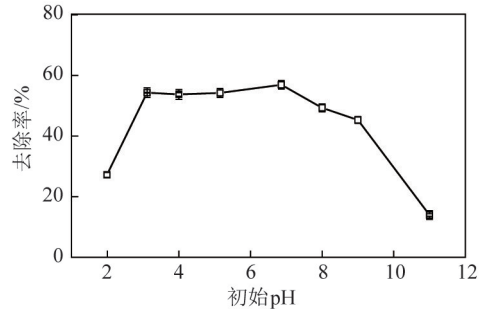


图5 初始 pH 对氨氮去除率的影响

Fig.5 Effect of initial pH on ammonia nitrogen removal rate

2.2.3 初始浓度

吸附剂用量为 10 g/L、废水 pH=6.8、吸附时间为 1 min,氨氮初始浓度对去除率及平衡吸附量的影响如图 6 所示。可知,随着氨氮初始浓度增大,吸附剂对氨氮的去除率逐渐降低,同时单位质量的吸附剂对氨氮的吸附容量逐渐增大。废水氨氮初始浓度为 20 mg/L 时,吸附剂对氨氮的去除率达 79.73%,平衡吸附量为 1.37 mg/g;废水氨氮初始浓度为 100 mg/L 时,吸附剂对氨氮的去除率仅为 43.26%,平衡吸附量为 4.34 mg/g,其原因是氨氮初始浓度是克服固相和液相之间传质阻力的主要推动力,因此氨氮初始浓度的升高有助于提高吸附剂对氨氮的平衡吸附容量^[18]。但吸附剂对氨氮的吸附达到一定量时,溶液中的氨氮和已吸附在沸石表面上的氨氮产生排斥,使吸附剂对氨氮的吸附作用逐渐减弱^[19],导致随着氨氮浓度增加,去除率逐渐降低。因此,综合考虑选择氨氮初始浓度为 60 mg/L。

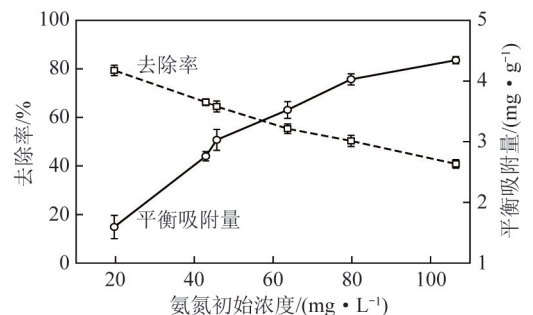


图6 初始浓度对氨氮去除率的影响

Fig.6 Effect of initial concentration on removal rate of ammonia nitrogen

2.2.4 固液比

废水 pH = 6.8、吸附时间 1 min、氨氮初始浓度为 60 mg/L,固液比对吸附剂去除率及平衡吸附容量的影响如图 7 所示。可以看出,固液比由 1 g/L 增到 40 g/L 时,氨氮去除率由 13.29% 增至 82.32%,吸附剂的平衡吸附量由 9.54 mg/g 降到 1.44 mg/g,说明废水中氨氮含量一定时,增加吸附剂的固液比会增大氨氮的去除率。但氨氮去除率达到一定数值时,继续增加吸附剂的固液比,对氨氮的去除效果减弱。吸附剂用量为 40 g/L 时,氨氮剩余浓度为 10.61 mg/L,达到国家间接排放标准(GB 31571—2015)。

表 3 为不同吸附材料对氨氮的吸附效果,对比文献制备的核桃壳炭、Cu²⁺负载活性炭、HNO₃改性焦粉,

表 3 不同吸附材料对氨氮的吸附效果

Fig.3 Adsorption effect of different adsorption materials on ammonia nitrogen

吸附材料	氨氮初始浓度/(mg·L ⁻¹)	固液比/(g·L ⁻¹)	接触时间/min	氨氮去除率/%	来源
核桃壳炭	8.00	—	240	93.41	文献[20]
Cu ²⁺ 负载活性炭	20.00	5	150	—	文献[21]
HNO ₃ 改性焦粉	22.29	100	1 440	29.37	文献[22]
气化渣基氨氮吸附剂	60.00	40	1	82.31	本文

2.2.5 吸附等温线

Langmuir 吸附等温模型假设固体表面是均匀的,各吸附位置对吸附质均具有相同的亲和力,且认为一个吸附位置只能吸附一个分子,形成单分子吸附层。若表面被单一的一层覆盖,表面力即达到化学饱和,无法再发生吸附,被吸附的分子间不发生相互作用^[23]。Langmuir 吸附等温式可表示为

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

其中, q_m 为吸附剂饱和吸附量, mg/g; K_L 为 Langmuir 等温吸附方程式常数。在不同的初始氨氮浓度下,以 C_e/q_e 为纵坐标,以平衡浓度 C_e 为横坐标,作图得 Langmuir 吸附等温线,如图 8(a) 所示。

Freundlich 吸附等温式认为,固体表面是不均匀的或吸附位吸附粒子后相互作用的表面吸附过程是经验公式,其表达式为

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e, \quad (4)$$

其中, K_F 、 n 为 Freundlich 等温吸附方程式常数。以平衡浓度 $\ln C_e$ 为横坐标, $\ln q_e$ 为纵坐标作图得 Freundlich 吸附等温线,如图 8(b) 所示。Langmuir 与 Freundlich 吸附等温线模型参数见表 4。

由表 4 可知, Freundlich 方程 R^2 比 Langmuir 方程更高,且 Langmuir 模型拟合计算的最大吸附量与试验结果(4.93 mg/L) 差别较大,说明 Freundlich 方

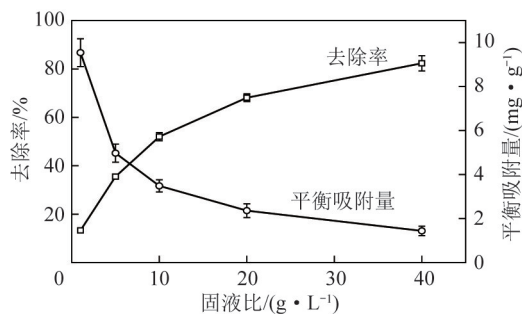
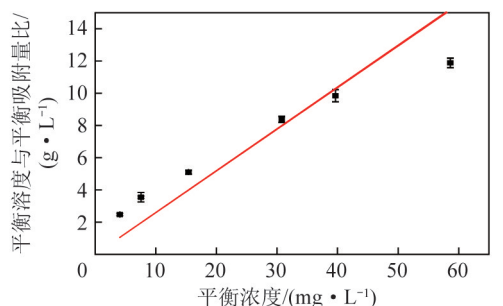


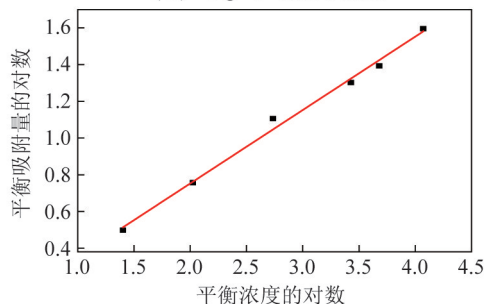
图 7 固液比对氨氮去除率的影响

Fig.7 Effect of solid-liquid ratio on removal rate of ammonia nitrogen

本文的气化渣基氨氮吸附剂制备成本低、氨氮去除率较好,且达到平衡的时间较短,具有较好的发展前景。



(a) Langmuir 吸附等温线



(b) Freundlich 吸附等温线

图 8 Langmuir 吸附等温线与 Freundlich 吸附等温线

Fig.8 Langmuir adsorption isotherm and Freundlich adsorption isotherm

程能更准确地描述氨氮在吸附剂上的吸附特征,吸附剂对氨氮以表面为主要吸附位,并不是均匀的单层吸附。Freundlich 方程中 n 表征吸附强度, $n < 0.5$ 时,表示吸附难以进行^[24]。本文 $n = 2.50 \gg 0.5$,说明吸附剂对氨氮具有良好的吸附性能。

表4 Langmuir与Freundlich等温线模型参数

Table 4 Langmuir and Freundlich isotherm model parameters

Langmuir 模型			Freundlich 模型		
$q_m/(mg \cdot L^{-1})$	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	R^2	K_F	n	R^2
3.84	-5.97	0.65	0.95	2.50	0.99

2.2.6 吸附动力学

吸附动力学主要研究吸附剂与吸附质之间的反应速率以及影响反应速率的主要因素。准一级动力学模型假设吸附由吸附质扩散步骤控制,吸附速率与溶液中剩余离子数量成正比,吸附剂的吸附速率和平衡吸附量与任意时刻吸附量的差成正比^[25]。准一级动力学模型方程为

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \quad (5)$$

其中, k_1 为准一级速率常数, s^{-1} ; t 为接触时间, s ; q_t 为 t 时刻吸附剂对氨氮的吸附量, mg/g 。以 $\ln(q_e - q_t)$ 为纵坐标、 t 为横坐标,对试验数据以准一级动力学方程进行拟合,拟合结果如图9(a)所示。

准二级动力学模型假设吸附由化学吸附步骤控制,吸附速率与反应物浓度的二次方成正比^[26]。准二级动力学模型方程为

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}, \quad (6)$$

其中, k_2 为准二级速率常数, $g/(mg \cdot s)$ 。以 t/q_t 为纵坐标,以 t 为横坐标,进行准二级动力学方程拟合,结果如图9(b)所示,准一级和二级吸附速率方程回归参数见表5。准一级动力学与准二级动力学

表5 准一级和二级吸附速率方程回归参数

Table 5 Equation regression parameters of quasi first and second order adsorption rate

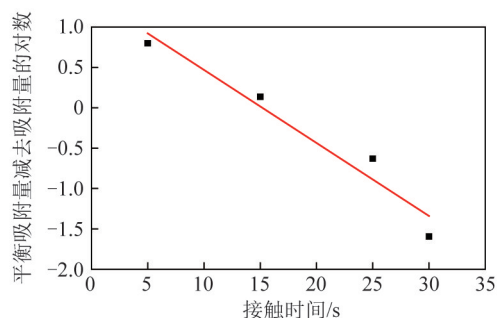
准一级吸附速率拟合			准二级吸附速率拟合		
$q_e/(mg \cdot L^{-1})$	k_1/s^{-1}	R^2	$q_e/(mg \cdot L^{-1})$	$k_2/(g \cdot (mg \cdot s)^{-1})$	R^2
3.95	0.090	0.92	2.71	-0.001	-0.25

3 结论

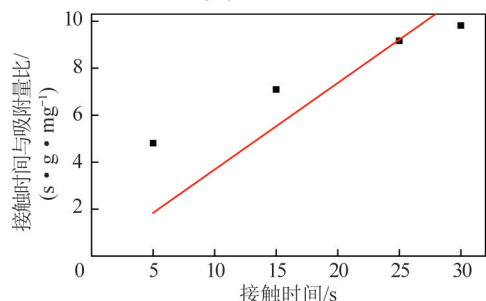
1) 以 RCS 为原料,添加 $NaAlO_2$ 补充 Al 源, $NaOH$ 提供碱性环境,水热合成氨氮吸附剂。相比 RCS,吸附剂比表面积由 $267 \text{ m}^2/g$ 升至 $311 \text{ m}^2/g$,微孔比表面积占比由 37.81% 增至 72.98%。吸附剂表面形成了较为规整的 A 型沸石和 SAPO-20 分子筛杂晶,有利于对氨氮的吸附。

2) 在最佳试验条件下(吸附剂用量 10 g/L ,氨氮废水的初始浓度 60 mg/L ,初始 $pH = 6.8$,接触时间 1 min),吸附剂对氨氮平衡吸附量可达 3.5 mg/g ,氨氮去除率为 51.01%。

3) Freundlich 方程可较好地描述氨氮在吸附剂上的被吸附行为,说明吸附剂对氨氮主要为多分子



(a) 准一级动力学



(b) 准二级动力学拟合

图9 准一级动力学与准二级动力学拟合

Fig.9 Quasi-first-order dynamic and quasi-second-order dynamic fitting

方程线性拟合相关系数分别为 0.92、-0.25,可知准一级动力学可更好地拟合吸附过程,且准一级动力学计算的平衡吸附量为 3.94 mg/g ,与试验结果接近;准二级动力学计算的平衡吸附量为 2.71 mg/g ,故准一级模型可有效解释吸附过程,即吸附剂对氨氮的吸附为物理吸附,且主要是被吸附剂表面吸附,验证了吸附等温线的拟合结果。

层吸附;Freundlich 等温吸附方程式常数 $n = 2.50$,说明吸附剂对氨氮有较好的吸附性能。

4) 吸附剂对氨氮的吸附符合准一级动力学方程,说明吸附剂对氨氮的吸附主要为物理吸附,且计算的平衡吸附量为 3.94 mg/L ,与试验结果接近。

参考文献 (References):

- [1] 王辅臣,于广锁,龚欣,等. 大型煤气化技术的研究与发展[J]. 化工进展,2009,28(2):173-180.
WANG Fucheng, YU Guangsuo, GONG Xin, et al. Research and development of large-scale coal gasification technology[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2009, 28(2): 173-180.
- [2] 胡文豪,张建波,李少鹏,等. 煤气化渣制备聚合氯化铝工艺研究[J]. 洁净煤技术,2019,25(1):154-159.
HU Wenhao, ZHANG Jianbo, LI Shaopeng, et al. Study on the

- preparation of polyaluminium chloride from coal gasification residue [J]. *Clean Coal Technology*, 2019, 25(1): 154-159.
- [3] 顾彧彦, 乔秀臣. 煤气化细渣制备碳硅复合材料吸附去除水中 Pb^{2+} [J]. *化工环保*, 2019, 39(1): 87-93.
GU Yuyan, QIAO Xiuchen. Adsorption of Pb^{2+} from water by carbon-silica composite prepared from coal gasification fine slag [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2019, 39(1): 87-93.
- [4] WU Yuhua, MA Yulong, SUN Yanggang, et al. Graded synthesis of highly ordered MCM-41 and carbon/zeolite composite from coal gasification fine residue for crystal violet removal [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 277: 123186.
- [5] 岳舜琳. 给水中的氨氮问题 [J]. *净水技术*, 2001(2): 12-15.
YUE Shunlin. Problems related to ammonia-N in water supply [J]. *Water Purification Technology*, 2001(2): 12-15.
- [6] WIDIASTUTI Nurul, WU Hongwei, ANG Ha Ming, et al. Removal of ammonium from greywater using natural zeolite [J]. *Desalination*, 2011, 277(1/3): 15-23.
- [7] CHEN Xiaoqin, SONG Huiping, GUO Yanxia, et al. Converting waste coal fly ash into effective adsorbent for the removal of ammonia nitrogen in water [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(18): 12731-12740.
- [8] 陈和生, 孙振亚, 邵景昌. 八种不同来源二氧化硅的红外光谱特征研究 [J]. *硅酸盐通报*, 2011, 30(4): 934-937.
CHEN Hesheng, SUN Zhenya, SHAO Jingchang. Investigation on FT-IR spectroscopy for eight different sources of SiO_2 [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2011, 30(4): 934-937.
- [9] 王文超, 管俊芳, 严春杰, 等. 斜发沸石处理氨氮废水 [J]. *环境工程学报*, 2014, 8(3): 1036-1040.
WANG Wenchao, GUAN Junfang, YAN Chunjie, et al. Adsorption of ammonium-nitrogen in wastewater by clinoptilolite [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(3): 1036-1040.
- [10] LEE W K W, VAN DEVENTER J S J. Structural reorganisation of class F fly ash in alkaline silicate solutions [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, 211(1): 49-66.
- [11] LIU Haiyan, SHEN Tong, LI Tiesen, et al. Green synthesis of zeolites from a natural aluminosilicate mineral rectorite: Effects of thermal treatment temperature [J]. *Applied Clay Science*, 2014, 90: 53-60.
- [12] YAN Wenchang, LIU Dong, TAN Daoyong, et al. FTIR spectroscopy study of the structure changes of palygorskite under heating [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012, 97(1): 1052-1057.
- [13] SARBAK Z, KRAMER-WACHOWIAK M. Thermal behaviour of raw fly ashes [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2001, 64(3): 1277-1282.
- [14] ZHAO Xianglong, ZENG Cai, MAO Yanyan, et al. The surface characteristics and reactivity of residual carbon in coal gasification slag [J]. *Energy Fuels*, 2010, 24: 91-94.
- [15] 刘硕. 煤气化细渣制备介孔材料及净水剂研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2019: 19-20.
LIU Shuo. Study on preparation of mesoporous materials and water purifying agent from coal gasification fine slag [D]. Changchun: Jilin University, 2019: 19-20.
- [16] 赵鹏德, 吉文欣, 张世越, 等. 宁东煤气化细渣固相碱熔制备单一相 A 型沸石 [J]. *石油学报*, 2020, 36(5): 1031-1038.
ZHAO Pengde, JI Wenxin, ZHANG Shiyue, et al. Preparation of single phase zeolite A by solid phase alkali fusion synthesis of fine slag from ningdong coal gasification [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2020, 36(5): 1031-1038.
- [17] 崔凯. 改性沸石处理废水中氨氮的研究 [D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2016: 13-14.
CUI Kai. Study on the treatment of ammonia-nitrogen from wastewater with modified zeolite [D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2016: 13-14.
- [18] 游少鸿, 佟小微, 朱义年. 天然沸石对氨氮的吸附作用及其影响因素 [J]. *水资源保护*, 2010, 26(1): 70-74.
YOU Shaohong, TONG Xiaowei, ZHU Yinian. Experimental study on ammonium adsorption onto natural stellerite and its factors [J]. *Water Resources Protection*, 2010, 26(1): 70-74.
- [19] 刘琳, 吴树彪, 郭建斌, 等. 天然沸石对猪场厌氧发酵液中氨氮吸附作用的试验研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(10): 2130-2135.
LIU Lin, WU Shubiao, GUO Jianbin, et al. Adsorption of ammonia nitrogen in effluent from pig manure biogas plant by zeolite [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(10): 2130-2135.
- [20] 靳珂, 陆倩, 马来九, 等. 核桃壳炭的制备及其对氨氮废水的吸附性能研究 [J]. *生物质化学工程*, 2021, 55(1): 63-69.
JIN Ke, LU Qian, MA Laijiu, et al. Preparation of walnut shell carbon and its adsorption of ammonia-nitrogen wastewater [J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2021, 55(1): 63-69.
- [21] 王芳. 改性活性炭吸附污水中氨氮的性能 [J]. *应用化工*, 2015(5): 874-877.
WANG Fang. Performance of modified activated carbon for ammonia adsorption in sewage water [J]. *Applied Chemical Industry*, 2015(5): 875-877.
- [22] 田陆峰. 改性焦粉脱除焦化废水中 COD 与氨氮的研究 [J]. *煤炭工程*, 2014, 46(8): 109-110.
TIAN Lufeng. Study on removal of COD and NH_3-N in coking wastewater with modified coke powder [J]. *Coal Engineering*, 2014, 46(8): 109-110.
- [23] JORGENSEN T-C, WEATHERLEY L-R. Ammonia removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants [J]. *Water Research*, 2003, 37(8): 1723-1728.
- [24] 赵桂瑜, 秦琴, 杨永兴. 干渣对水体中磷素的吸附作用 [J]. *水处理技术*, 2006, 32(8): 54-56.
ZHAO Guiyu, QIN Qin, YANG Yongxing. Phosphorus adsorption in water by blast furnace slag [J]. *Technology of Water Treatment*, 2006, 32(8): 54-56.
- [25] PLAZINSKI W, RUDZINSKI W, PLAZINSKA A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review [J]. *Advances in Colloid & Interface Science*, 2009, 152(1/2): 2-13.
- [26] HO Y S, MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. *Process Biochemistry*, 1999, 34(5): 451-465.