

改性粉煤灰处理氨氮废水实验研究

刘永娟¹, 刘立娟², 张治红³

(1. 西安科技大学 地质与环境学院, 陕西西安 710054;

2. 徐州市环保服务中心, 江苏徐州 221002;

3. 西安科技大学档案室, 陕西西安 710054)

摘要:采用 H_2SO_4 和 HCl 改性粉煤灰, 在酸改性基础上用 $2mol/L$ $NaOH$ 进行改性。对比了原状粉煤灰, 酸改性粉煤灰和酸加碱改性粉煤灰分别处理氨氮废水的效果。研究了 pH 值、粉煤灰投加量、反应时间对处理效果的影响。对于 $100mg/L$ 氨氮废水最佳处理工艺: 粉煤灰投加量 $2g$, pH 11 左右, 搅拌时间 $60 min$, 静置 $1h$, 其氨氮去除率可达 84% 。

关键词: 粉煤灰; 氨氮废水; 改性粉煤灰

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2010)04-0016-04

STUDY ON AMMONIA WASTEWATER TREATMENT BY MODIFIED FLY ASH

LIU Yong-juan¹, LIU Li-juan², ZHANG Zhi-hong³

(1. College of Geology and Environment, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 2. Xuzhou City Environmental Protection Service Center, Xuzhou 221002, China; 3. Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: Fly ash properties is modified respectively by sulfuric acid and hydrochloric acid, as well as first fly ash is disposed by vitriol and hydrochloric and then activated by sodium hydroxide. Fly ash and the two modified fly ash are recycled in treating the ammonia-nitrogen wastewater. The influence factors as pH value of wastewater, dosage of fly ash and reactive time are investigated in treating ammonia-nitrogen wastewater. The optimum condition is that the appropriate pH value is about 11, the adding amount of modified fly ash is $2g/50mL$ with the reactive time is one hour and the deposited time is one hour. 84% ammonia-nitrogen are removed.

Keywords: fly ash; ammonia-nitrogen; wastewater; Modified fly ash

氨氮污染的来源多,且排放量较大。如工业部门的钢铁、石油化工、化肥、无机化工、玻璃制造、制药废水和食品工业等排放的各种浓度的氨氮废水;日常生活中的污水、垃圾填埋场渗滤液、动物排泄物、肉类加工和饲养业等产生的废水也含有

大量的氨氮。工业生产过程中的氨损失造成的氨氮排放也相当惊人。

粉煤灰是火力发电厂的煤粉经过燃烧之后排出的一种工业固体废弃物,是具有火山灰活性的微细粉末,其中 70% 以上都是由 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 组成^[1],同时还含有少量其它物质。粉煤灰的孔隙率一般为 $60\% \sim 75\%$,比表面积一般在 $2\ 500 \sim 5\ 000\ cm^2/g$,具有多孔结构,因此具有较强

的吸附能力。2006年粉煤灰排放量已超过2亿t,是现今国内最大宗固体废弃物之一^[2]。如何将粉煤灰资源化综合利用,一直是环境保护领域的重要研究课题。

近年来,粉煤灰的环保利用价值日益凸显,利用粉煤灰良好的吸附性能,作为廉价吸附剂将其资源化利用,用于吸附去除废水中的污染物质一直是研究的热点。对粉煤灰进行改性处理,将其制备成为成型吸附剂是粉煤灰工业化利用的有效途径。

Bradio^[3]进行过粉煤灰对铅和有机物吸附研究;Henry V Mott^[4]等进行过粉煤灰对有机物的吸附研究,证明粉煤灰中的炭是去除低分子有机物的主要成分,吸附能力还与有机物的水溶性和辛醇-水分配系数有关;Satendra Kumar^[5]等研究粉煤灰对酚的吸附时发现,粉煤灰中的主要成分 Al_2O_3 和 SiO_2 ,具有较大的表面积,其中Si-O键的极性均使其对酚的吸附作用超过未燃尽炭;Belgin Bayat^[6]研究粉煤灰对Cr(VI)和Cd()吸附情况,研究表明:在 20 ± 2 °C温度下,灰水接触时间、废水的pH值、最初溶液的金属离子浓度和粉煤灰的性质(含氧化钙量不同)是影响吸附效果的重要因素。加拿大Albert Saskatchewan省建立一个中试厂处理造纸染色废水,三年的运行结果表明,粉煤灰脱色率稳定在90%,TOC去除率56%,BOD₅去除率18%。郑小聪^[7]等在研究粉煤灰去除As(V)时,证明在低pH值, Fe_2O_3 和 Al_2O_3 的活性成分起主导作用,而在高pH值(pH=10)时是粉煤灰中的CaO和MgO起主导作用。

本文作者研究发现,通过酸碱改性得到改性煤灰,用于处理氨氮废水,其氨氮去除率可达84%。探索以粉煤灰为原料制备廉价高效吸附剂和粉煤灰用于废水处理的新途径。

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

试剂:硫酸、盐酸、氯化铵、氢氧化钠,水杨酸(邻羟基苯甲酸)、酒石酸钾钠、安替福民(次氯酸钠溶液)、亚硝基铁氰化钠,分析纯

原料:粉煤灰

仪器:SHZ-D()循环水式真空泵,HH-S Z数显恒温水浴锅,721分光光度计,DHG-9123A电热恒温鼓风干燥箱,79-2双向磁力加热搅拌器

1.2 改性粉煤灰吸附剂的制备

粉煤灰剔除杂物后,水浴加热条件下经1mol/L HCl + 1mol/L H_2SO_4 溶液浸泡得到酸改性粉煤灰;将改性粉煤灰用2mol/L NaOH溶液浸泡得到改性粉煤灰粉煤灰。

1.3 氨氮废水处理实验

取2g经预处理后的粉煤灰加入到50 mL 100 mg/L氨氮模拟水中,磁力搅拌1 h,静置1 h过滤,弃去前20 mL滤液,取10 mL滤液稀释100倍,氨氮检测方法采用水杨酸-次氯酸盐分光光度法

2 实验结果与讨论

2.1 粉煤灰的性质

表1 粉煤灰的化学组成

表1 粉煤灰的化学组成							%
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	烧失量
56.62	22.65	5.23	3.83	1.70	1.37	0.24	6.20

粉煤灰属于火山类物质,其主要成份是 Al_2O_3 和 SiO_2 ,同时还含有少量的其它物质。表1是原状粉煤灰的化学成份,图1为原状粉煤灰SEM照片。

从图1可以看出,粉煤灰呈多孔性蜂窝状组织,比表面积较大^[8]。粉煤灰是一种多孔性松散固体集合物,主要由非晶态的玻璃体(占70%~80%)和晶体矿物石英、莫来石等组成,这些晶体和非晶体物质在粉煤灰中大都以大小不一的颗粒存在。粉煤灰的比表面积一般为2 500~5 000 cm^2/g ,因而具有一定的吸附性能。

由此可知,粉煤灰的化学组成和结构成了粉煤灰改性的物质基础。粉煤灰去除废水中有害物质主要是吸附作用,粉煤灰吸附包括物理吸附和化学吸附。物理吸附效果取决于粉煤灰的多孔性及比表面积,比表面积越大,吸附效果越好。化学吸附主要是其表面具有大量Si-O-Si键、Al-O-Al键与一定极性的分子产生偶极-偶极键的吸附,或是阴离子与粉煤灰中次生的带正电荷的硅酸铝、硅酸钙、硅酸铁之间形成离子交换或离子对的吸附。粉煤灰除了能够吸附去除有害物质外,其中的一些成分还能与废水中的有害物质作用使其絮凝沉淀,与粉煤灰构成吸附-絮凝沉淀协同作用。另外,由于粉煤灰是多种颗粒的机械混合物,孔隙率较大,当废水通过时,也能过滤截留一部分悬浮

物。应该说明的是粉煤灰的沉淀和过滤只能对吸附起补充作用,不能替代吸附的主导地位。

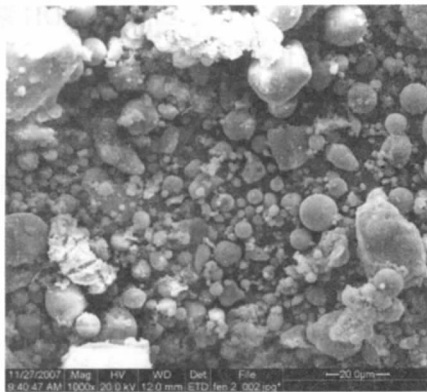


图1 原状粉煤灰 SEM 照片

2.2 确定影响粉煤灰处理氨氮废水因素的正交实验

实验采用溶液 pH、粉煤灰的投加量和反应时间三个因素进行正交试验。采用 L9(3³),其因素和水平的安排见表 2,正交试验的方案^[9]及结果分析见表 3。

表2 因素水平表

因素	水平	
溶液 pH	9	10 11
粉煤灰的投加量/g	2	3 5
反应时间 C/min	10	30 20

由表 3 可以看出,三个影响因素的主次关系由重要到次要顺序为:粉煤灰的投加量、溶液 pH、反应时间。

表3 正交试验方案及结果分析

序号	溶液 pH	投加量/g	反应时间/min	氨氮去除率/%
1	1	1	3	51.5
2	2	1	1	52.7
3	3	1	2	68.0
4	1	2	2	34.5
5	2	2	3	37.0
6	3	2	1	39.9
7	1	3	1	25.9
8	2	3	2	46.1
9	3	3	3	35.8

K ₁ =水平 1 三次结果之和	111.9	172.2	118.5
K ₂ =水平 2 三次结果之和	135.8	111.4	148.6
K ₃ =水平 3 三次结果之和	143.7	107.8	124.3
K ₁ /3	37.3	57.4	39.5
K ₂ /3	45.3	37.1	49.5
K ₃ /3	47.9	35.9	41.4
极差 R	10.6	21.5	10

2.3 反应时间的影响

在室温下,取 250 mL 的烧杯 7 只各加入氨氮模拟废水(初始浓度为 100 mg/L)50 mL,分别加入原状粉煤灰 2g,用磁力搅拌器搅拌时间分别为 10min、20min、30min、40min、50min、60min、90min,然后静置 1h,中速滤纸过滤,弃去前 20mL 滤液,取 10mL 滤液稀释 100 倍,测定 NH₄⁺-N 浓度。试验结果如图 2。

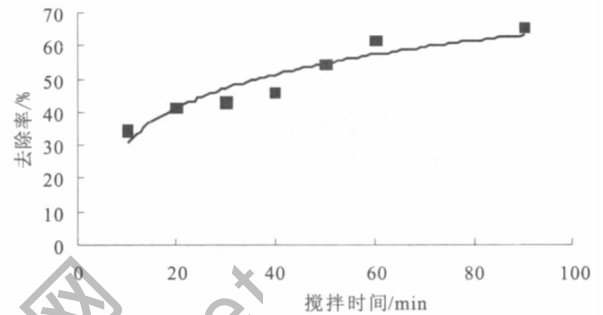


图2 搅拌时间对去除率的影响

由图 2 可知,随着搅拌时间的延长,氨氮的去除率不断增大,但搅拌时间在 10~ 60 min 之间变化时,去除率明显升高,在 60 ~ 90 min 变化时,去除率增加缓慢。由于开始阶段吸附未达到平衡,氨氮向粉煤灰表面迁移扩散迅速,随着时间推移,粉煤灰的吸附趋于平衡,吸附时间对去除率的影响逐渐减弱。以下试验均取磁力搅拌吸附时间为 60 min。

2.4 粉煤灰投加量的影响

方法同 2.3,氨氮模拟废水初始浓度为 100 mg/L,分别加入原状粉煤灰 0.5g、1g、1.5g、2g、2.5g、3g、4g、5g,用磁力搅拌 60min,试验结果如图 3。

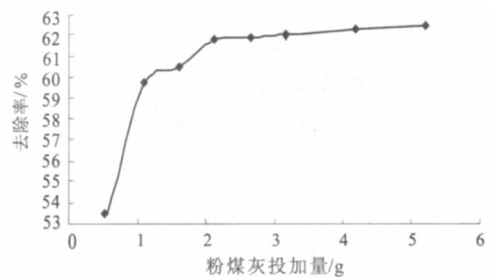


图3 粉煤灰投加量对去除率的影响

由图 3 可看出,随着粉煤灰用量的增加,水样中 NH₄⁺-N 的去除率逐渐增大。但在粉煤灰用量增大到 2g 以上时 NH₄⁺-N 的去除率增加缓慢。增加灰量,曲线上升平缓,且淤泥量增加,不利于后续处理。因此采用 2g 粉煤灰吸附处理 50mL 氨氮模拟废水。

2.5 溶液 pH 对原状粉煤灰处理氨氮废水的影响

方法同 2.3, 氨氮模拟废水初始浓度为 100 mg/L, 分别加入原状粉煤灰 2 g, 用 1 mol/L HCl 和 2 mol/L NaOH 调 pH 分别为 3、5、7、9、11、13, 然后磁力搅拌 60 min, 试验结果如图 4。

由图 4 可知, 在酸性条件下, 原状粉煤灰对氨氮的去除率较低, 随 pH 值增大, 去除效果越来越好。

推测原理, 存在三点原因: 一是粉煤灰表面积较大, 多孔, 且具有一定活性基团, 处理过程中依靠物理吸附去除氨氮; 二是粉煤灰本身的层间阳离子与 NH_4^+ 之间的离子交换作用。当 pH 值较低时, 氨氮的主要存在状态是带有正电荷的 NH_4^+ , 但溶液中还含有大量带正电荷的 H^+ , 由于 H^+ 的竞争交换, 使 NH_4^+ 的去除率较低; 随着 pH 值的升高, H^+ 浓度逐渐变小, 其离子交换竞争能力变弱, NH_4^+ 的交换能力相应增强。当 pH 升高到一定值的时候, NH_4^+ 的交换能力达到最强。但是随着 pH 值继续升高, 溶液呈碱性, 溶液中氨氮主要以 NH_3 形式存在, 削弱了阳离子交换能力, 同时粉煤灰颗粒表面上的 OH 基中的 H^+ 可以发生解离, 从而使颗粒表面部分带负电荷, 可以吸附带正电荷的 NH_4^+ , 粉煤灰的吸附主要为正负电荷的电中和吸附力; 三是搅拌使粉煤灰与废水充分接触, 一方面, 增大了粉煤灰的接触面积, 有助于吸附。另一方面, 氨氮在废水中主要以氨离子(NH_4^+) 和游离氨(NH_3) 状态存在。受 pH 值的影响, 当 pH 值高时, 游离氨的比例增大。常温时, 当 pH 值为 7 左右时氨氮大多数以氨离子状态存在, 而 pH 为 11 左右时, 游离氨大致占 98%。当水的 pH 值升高, 呈游离状态的氨易于逸出。加以搅拌这一物理作用可促使氨从水中逸出, 但这只是辅助作用。

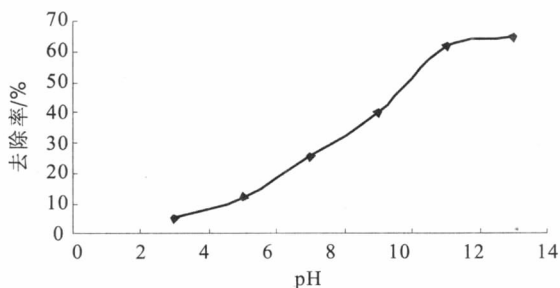


图 4 pH 对原状粉煤灰处理氨氮的影响

在 pH 从 3 增大到 11 的过程中, 去除率不断增大, 最大达到了 64.7%。说明粉煤灰在碱性条

件下对氨氮的去除效果较好。

2.6 溶液 pH 对改性粉煤灰处理氨氮废水的影响

在室温下, 取 250 mL 的烧杯 6 只各加入氨氮模拟废水(初始浓度为 100 mg/L)50 mL, 分别加入改性 I 和改性 II 粉煤灰 2 g, 然后加入 5 mL 酸洗液, 用 2 mol/L 的 NaOH 调 pH 后, 用磁力搅拌器搅拌时间 60 min 后, 静置 1 h, 中速滤纸过滤, 弃去前 20 mL 滤液, 取 10 mL 滤液稀释 100 倍, 测定 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度。试验结果如图 5

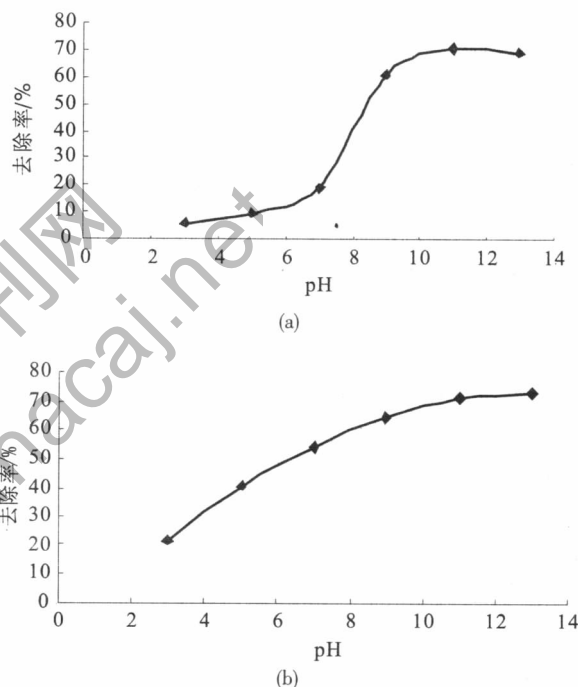


图 5 pH 对改性粉煤灰处理氨氮的影响(a)对改性 I (b)对改性 II

由图 5 看出, 随 pH 的增大, 经改性 I 改性的粉煤灰对氨氮的去除率不断升高。当 pH 由 7~9 变化时, 去除率变化幅度很大。而氨氮在 pH=7 左右时, 主要以 NH_4^+ 存在; 在 pH=11 左右时, 主要以 NH_3 形态存在。说明溶液 pH 对去除率的影响程度大于粉煤灰的物理吸附作用。对于改性 II 粉煤灰随 pH 的增大, 氨氮的去除率曲线呈光滑的上升趋势, 说明溶液的 pH 是影响氨氮去除率的一个重要因素。

3 结论

(1) 粉煤灰处理氨氮的最佳处理条件: 2g 粉煤灰 400 目以上加入到 50 mL 氨氮废水(100 mg/L)中, 磁力搅拌 1 h, 静置 1 h 进行测定。

(下转第 24 页)

[1]郭仁东,吴昊,张晓颖.高浓度含铜废水处理方法的研究[J].当代化工,2004,35(5):280~282.

[2]徐新阳,尚·阿嘎布(赞比亚).矿山酸性含铜废水的处理研究[J].金属矿山,2006,(11):76~78.

[3]周正国,徐龙君,陈红冲.锰渣处理含铜废水的研究[J].水处理技术,2009,35(4):48~50.

[4]黄自力,胡岳华,邓春华.涂铁石英砂吸附 Cr()的研究[J].武汉科技大学学报(自然科学版),2006,29(5):465~468.

[5]易小萍,邓慧萍.改性滤料在水处理中的应用及机理探讨[J].净水技术,2000,18(1):25~27.

[6]王琳,施永生.改性滤料表面结构特性的研究[J].有色金属设计,2005,32(3):53~57.

[7]高乃云,李富生,汤浅晶.铁和铝氧化物涂层砂的过滤与吸附性能评价[J].环境污染与防治,2004,26(2):3~5.

[8]J.A. Coston, C. C. Fuller, and J. A. Davis. Pb²⁺ and Zn²⁺ adsorption by a natural aluminum and iron-bearing surface coating on an aquifer sand[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995,159(17):3535~3547.

[9]N. Boujelben, et al. Adsorption of nickel and copper onto natural

iron oxide-coated sand from aqueous solutions: Study in single and binary systems[J]. *Hazard Mater*, 2008.

[10]高乃云,徐迪民,范瑾初,等.氧化铁涂层砂改性滤料除氟性能研究[J].中国给水排水,2000,16(1):1~4.

[11]高乃云,严敏,林生.饮用水强化处理技术[M].北京:化学工业出版社,2005.

[12]K.Anoop, Krishnan, T.S.Anirudhan. Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam-Activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: kinetics and equilibrium studies [J]. *Water Res*,2003,29(2):147~156.

[13]Shyam S. S, Li J Y, Kenneth L. D, et al. Removal of nickel from aqueous solutions by sawdust [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005,B121:243~246.

[14]B.S.Krishna.,D.S.R.Murty.,B.S.JaiPrakash.Surfactant modified clay as adsorbent for chromate [J]. *Applied Clay Science*,2001,20:65~71.

[15]Mier M.V.,Callejas R L,GehrR,etal.Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite: multi-component ion exchange [J]. *Water Research*,2001,35(2):373~378.



(上接第 12 页)

有用物质浓缩回收领域会有更大的发展。目前,在海水淡化方面,利用复合膜成功的达到了高脱盐率。在咸水淡化方面,目前将传统地中压膜改为低压膜或超低压膜,并保持脱盐率不变(或提高),可以说是必然的趋势。反渗透工程应用的另一个发展方向是反渗透膜组器与超滤、微滤、纳滤、EDI等组器的有机地组合应用,充分发挥各种膜分离技术的特性,形成一个完整的系统工程,从而达到浓缩、分离、提纯的目的。随着膜分离技术的迅速发展,其潜在应用领域将会不断扩大,反渗透技术

也将在水处理方面有更广泛的用途,前景十分广阔。

[参考文献]

[1]任建新.膜分离技术及其应用[M].北京:化学工业出版社,2003:161~169.

[2]王湛文编.膜分离技术基础[M].北京:化学工业出版社,2000:2~8.

[3]许振良编.膜法水处理技术[M].北京:化学工业出版社,2001:103~109.



(上接第 19 页)

(2) 不同性质的粉煤灰对氨氮的去除效果不同:相同处理条件下,用盐酸和硫酸改性后再用氢氧化钠改性的粉煤灰对氨氮的去除率最高,可达84%;其次是用盐酸和硫酸改性的粉煤灰,氨氮去除率最高为70.5%;原状粉煤灰对氨氮的去除率最低,去除率只有64.7%。

参考文献

[1]杨久俊,卢育英,宁彩珍,等.粉煤灰资源特性及其高附加值综合利用研究分析[J].天津城市建设学院学报,2006,12(2):139~143.

[2]付桂珍,龚文琪,陈治.蒙脱石/粉煤灰复合材料吸附含锌废水的研究[J].武汉理工大学学报,2010,32(4):173~176.

[3]郭常颖,杨爽,赵鹏程.粉煤灰-SBR 和 SBR 处理染料废水对比研究[J].环境科学与管理,2010,35(1):106~109.

[4]杨茜,李凤亭,何艳,等.改性粉煤灰吸附性混凝剂处理太湖藻浆的特性研究[J].2010,42(2):52~54.

[5]姚淑华,刘丹,石中亮.粉煤灰/水合氧化铁复合吸附剂取出水中磷(V)[J].2010,29(1):151~154.

[6]Belgin Bayat. Comparative study of adsorption properties Turkish fly ashes[J]. *Journal of Hazardous Materials*,2002, B95:275~290.

[7]郑小聪.磨细矿渣粉及粉煤灰双掺技术在大体积混凝土中的应用[J].公路交通技术,2010,(1):31~34.

[8]李方文,魏先勋,马淞江,等.粉煤灰改性吸附材料的研究[J].重庆环境科学,2003,25(6):25~28.

[9]滕宗焕,陈建中.改性粉煤灰的吸附机理及其在废水处理中的应用[J].2007,29(4):23~27.