



移动扫码阅读

王妮, 寻之安. 改性粉煤灰吸附废水中氨氮的试验研究[J]. 能源环境保护, 2020, 34(6): 31-34+88.

WANG Ni, XUN Zhian. Experimental study on adsorption of ammonia nitrogen from wastewater by modified fly ash [J]. Energy Environmental Protection, 2020, 34(6): 31-34+88.

改性粉煤灰吸附废水中氨氮的试验研究

王妮¹, 寻之安²

(1. 山东信标检测服务有限公司, 山东日照 276806; 2. 日照钢铁控股集团有限公司, 山东日照 276806)

摘要: 为进一步提高废水中氨氮的吸附效率, 分别采用酸改性和酸-碱改性的粉煤灰作为吸附剂处理电厂脱硫废水中的氨氮, 考察了改性粉煤灰投加量、振荡吸附作用时间、初始 pH 值对改性粉煤灰吸附性能的影响。结果表明: 酸-碱改性粉煤灰对氨氮的吸附性能优于酸改性粉煤灰; 影响氨氮吸附效果的因素显著性关系为振荡吸附作用时间 > 初始 pH > 酸-碱改性粉煤灰投加量, 最优组合方案为投加量 2.5 g、吸附作用时间 2.5 h、溶液初始 pH=8。

关键词: 粉煤灰; 改性; 氨氮废水; 吸附; 去除率

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2020)06-0031-04

Experimental study on adsorption of ammonia nitrogen from wastewater by modified fly ash

WANG Ni¹, XUN Zhian²

(1. Shandong Xincbiao Testing Service Co., Ltd., Rizhao 276806, China; 2. Rizhao Steel Holding Group Co., Ltd., Rizhao 276806, China)

Abstract: In order to further improve the adsorption efficiency of ammonia nitrogen in wastewater, acid-modified and acid-alkali-modified fly ash were used to adsorb ammonia nitrogen in power plant desulfurization wastewater. The effects of modified fly ash dosage, agitating adsorption time and initial pH value on adsorption performance were investigated. The results showed that the adsorption performance of acid-alkali-modified fly ash was better than that of acid-modified fly ash. The influence factors in order of significant relationship were oscillating adsorption time > initial pH > the dosage of acid-alkali-modified fly ash. The optimal condition was modified fly ash dosage of 2.5 g, adsorption time of 2.5 h, and initial pH of 8.

Key Words: Fly ash; Modification; Ammonia nitrogen wastewater; Adsorption; Removal rate

0 引言

粉煤灰是燃煤企业高温燃烧煤粉形成的颗粒状固体废物^[1]。长期不使用, 随意堆置, 不仅浪费土地资源, 而且暴露空气中易随风扬尘, 受雨水侵蚀污染土壤、水体, 严重影响环境质量^[2]。生产生活污水、工矿企业废水等^[3]都含有大量氨氮, 排放至江、河、湖、海等水域, 氨氮富集加速了水体污染与恶化^[4]。有关文献^[5-7]指出当水体中氨氮浓度

达到 0.2~2.79 mg/L 时将导致鱼类死亡, 高浓度氨氮亦会造成饮用水异味甚至完全不能饮用, 对人体健康产生影响^[8]。

目前粉煤灰在废水综合处理应用中开辟了新的途径, 相关研究^[9-10]采用不同方法处理的粉煤灰作为吸附剂提高了废水中氨氮的吸附处理效率, 蔡培杰等^[11]以合成沸石的方法提高吸附性能, 孙领翔等^[12]研究优选条件下的氨氮吸附率达 68.27%。

本文通过一种酸改性和酸-碱改性的粉煤灰处理工艺对废水中氨氮吸附能力进行静态单因素实验与影响因素水平正交试验,确定最佳吸附组合条件,为工业应用提供数据支撑。秉承“以废治废”绿色环保综合利用理念,提高粉煤灰吸附氨氮综合效率,降低废水中氨氮的浓度,减少污染物排

放,保护生态环境。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验粉煤灰取自火力发电厂,其组成成分见下表1。

表1 粉煤灰成分

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	P ₂ O ₅	SO ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	烧失量
含量	47.800	37.500	0.330	0.980	0.930	4.080	0.310	1.290	1.100	5.400	0.064	0.216

原水样取自火电厂的脱硫废水,氨氮测定浓度 645.3 mg/L,实验中所用废水是稀释处理后得到氨氮浓度为 129 mg/L, pH 为 6.22 的水样。

NaOH、H₂SO₄、HCl、HgCl₂、C₄H₄O₆KNa·4H₂O、KI、H₃BO₃等试剂均为分析纯。

1.2 实验仪器

表2 实验仪器

仪器	型号	厂家
分光光度计	TU-1810	北京普析通用仪器有限公司
回旋振荡器	HY-B2	常州国华电器有限公司
数字式酸度计	PHS	郑州宝晶电子科技有限公司
电热鼓风干燥箱	101A-0	龙口电炉总厂
磁力加热搅拌器	78-1	杭州仪表电机厂
电子天平	AUW120D	岛津企业管理有限公司
电热恒温水浴锅	HH-S8	山东博科科学仪器有限公司

1.3 粉煤灰吸附剂的制备

粉煤灰预处理:用蒸馏水清洗粉煤灰 3~4 次,过滤后置于 105 °C 烘干,磨碎过 200 目筛备用。

粉煤灰酸改性:将粉煤灰预处理后投入 100 ml 2 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液中 24 h,过滤后置于 105 °C 干燥箱中干燥处理,24 h 后冷却至常温备用。

粉煤灰酸-碱改性:将粉煤灰预处理后按固液比 1:5 与 1 mol/L H₂SO₄ 溶液+1 mol/L HCl 溶液(1:1 配比)搅拌均匀,在 50 °C 条件下水浴加热 1 h。静置 12 h 酸改性处理,再洗涤到中性,按 1:2 的固液比例用 2 mol/L NaOH 改性成酸-碱改性。

1.4 实验方法

首先进行单因素实验,采用直接投入法利用两种改性粉煤灰处理 50 mL 浓度为 129 mg/L 氨氮废水溶液,研究改性后吸附剂投用量、振荡吸附作用时间、溶液 pH 值等单一变量因素对废水中氨氮吸附效果的影响。其次进行正交试验,确定优

选改性粉煤灰处理氨氮废水时各影响因素的最优水平组合。

2 单因素实验

2.1 吸附剂投加量的影响

图 1 给出了在振荡吸附作用时间为 4 h,吸附剂投加量对废水中氨氮去除率的影响。

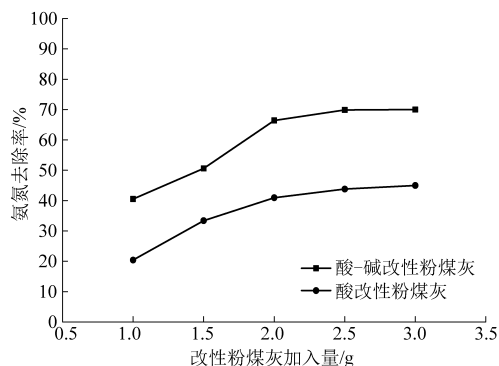


图1 吸附剂投加量的影响

吸附废水氨氮的过程中,每单位吸附剂的吸附效率有限,一定范围内增加投加量可以提升吸附处理效率,但加入达到一定量后,吸附作用达到极限,吸附剂的利用效率将会降低。由图 1 可知,吸附剂投加量在 1.0~2.5 g 范围内,随着投加量的增加氨氮去除效率呈上升趋势。当投加量为 2.5 g 时,酸改性吸附剂对氨氮的去除效率为 43.8%,酸-碱改性吸附剂对氨氮的去除率为 69.9%。当吸附剂投加量大于 2.5 g 后,由于粉煤灰吸附氨氮趋于饱和状态,随着投加量的增加,氨氮去除效率不再明显变化。因此,两种改性方法处理的吸附剂的适宜投加量均在 2.5 g 附近,酸-碱改性比酸改性方法处理的粉煤灰吸附效果明显高。

2.2 振荡吸附作用时间的影响

图 2 是两种吸附剂投加量均为 2.5 g,氨氮去除效率受振荡吸附作用时间的影响。

由图 2 可知,未达到吸附平衡前,随振荡吸附作用时间的增加,水中氨氮迅速向粉煤灰表面迁

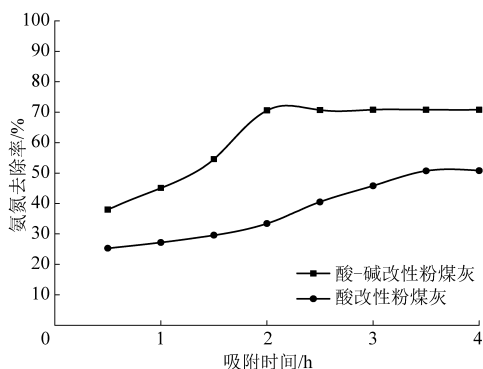


图 2 振荡吸附作用时间的影响

移扩散,氨氮吸附效率逐渐提高。虽然改性粉煤灰颗粒表面吸附的氨氮可以较快达到吸附平衡^[13],但由于其表面是不规则形状,氨氮需要一定时间进入孔隙内壁才能吸附达到平衡。达到各自最高值后氨氮吸附趋于平衡稳定,随着振荡作用时间增加,去除效率不再有明显变化。对比结果可知,酸-碱改性的粉煤灰对氨氮吸附最优选择作用时间为 2 h,酸改性的粉煤灰对氨氮吸附最优选择作用时间为 3.5 h,酸-碱改性粉煤灰对氨氮吸附所需时间相对较短。

2.3 溶液 pH 值的影响

图 3 是在两种吸附剂投加量均为 2.5 g、各自最优振荡吸附作用时间下,废水 pH 分别为 5~14 时,去除氨氮效率受 pH 值的影响。

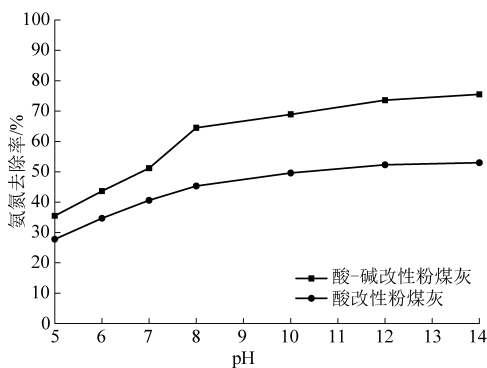


图 3 pH 值的影响

由图 3 可知两条曲线的变化趋势基本相同,随溶液 pH 增大,氨氮去除率增高,碱性条件有利于去除废水中氨氮。分析原因为,当 $\text{pH} < 7$ 时水中氨氮以正电离子 NH_4^+ 存在,吸附过程与 H^+ 竞争,减弱 NH_4^+ 的吸附效率。随着 pH 值的升高, H^+ 的浓度不断减小, NH_4^+ 的交换能力相应增强^[14-15]。但是随着 pH 大于 8 以后, OH^- 逐渐增多,水中的氨氮逐渐生成氨气逸散到空气中,增强了氨氮的去除效果。另外在 OH^- 作用下, $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]_n$ 结构体^[16] 中 Si-O、Al-O 间化学键作用

力减弱且易破坏,降低了 Si-O-Al 网络结构聚合度^[17-18],生成游离 Si-OH 基团,增强了粉煤灰的活性。

2.4 最高吸附性能对比

通过分析上述单因素实验结果,氨氮去除效率均与吸附剂投加量、振荡吸附作用时间、溶液 pH 值有关。

表 3 最高吸附性能对比

	投加量/g	振荡时间/h	pH	氨氮去除率/%
酸改性粉煤灰	2.5	3.5	12	52.3
酸-碱改性粉煤灰	2.5	2.0	12	73.6

由表 3 吸附实验的数据可知,从三个因素来看,酸-碱改性粉煤灰对氨氮吸附性能优于酸改性粉煤灰的吸附性能。

3 正交试验

3.1 正交试验设计

在分析影响氨氮吸附的单因素实验结果基础上,优选以酸-碱改性后的粉煤灰作为吸附剂,振荡速度 120 r/min 为固定因素,氨氮吸附效率为考察指标,酸-碱改性粉煤灰投加量(A)、振荡吸附作用时间(B)、pH 值(C)三个因素为考察因素,进行影响氨氮吸附因素水平的正交试验,确定最适的因素水平组合。选用 $L_9(3^4)$ 正交试验表,见表 4。

表 4 正交试验因素水平表

水平	因素		
	A(投加量/g)	B(振荡时间/h)	C(pH)
1	2	1.5	8
2	2.5	2	10
3	3	2.5	12

3.2 正交试验结果

正交试验结果见表 5。

表 5 正交试验结果

序号	A	B	C	D(空列)	去除率/%
1	1	1	1	1	62.2
2	1	2	2	2	60.2
3	1	3	3	3	72.6
4	2	1	2	3	66.7
5	2	2	3	1	60.7
6	2	3	1	2	76.2
7	3	1	3	2	61.2
8	3	2	1	3	65.4
9	3	3	2	1	73.4

3.3 正交试验极差分析

表6是使用极差分析法对表5正交试验结果的分析。振荡吸附时间的R值最大,表示其最重要;pH值的R值其次,表示相对重要;投加量R值最小,表示其相对不重要。因此影响氨氮吸附效果的各个因素水平的重要顺序依次为振荡吸附作用时间、原水pH、酸-碱改性粉煤灰投加量。从表6看出:A因素k2最大,B因素k3最大,C因素k1最大,因此优选组合为 $A_2B_3C_1$,即酸-碱改性粉煤灰投加量为2.5g,振荡吸附作用时间为2.5h,初始pH=8。

表6 极差分析表

极差分析	A	B	C	D(空列)
K1	195.0	190.1	203.8	196.3
K2	203.6	186.3	200.3	197.6
K3	200.0	222.2	194.5	204.7
k1	65.0	63.4	67.9	65.4
k2	67.9	62.1	66.8	65.9
k3	66.7	74.1	64.8	68.2
极差 R	2.9	12.0	3.1	2.8
因素主次	B>C>A			
优水平	A_2	B_3	C_1	
优组合	$A_2B_3C_1$			

3.4 正交试验方差分析

表7是对表5的方差分析结果。B因素F比值 $>F_{0.05}(2,2)$,对试验结果有显著影响。A、C因素F比值 $<F_{0.05}(2,2)$,对试验结果影响不显著。因此影响废水氨氮吸附效果的各个因素水平的重要顺序依次为振荡吸附作用时间、初始pH、酸-碱改性粉煤灰投加量,与极差分析结果一致。

表7 方差分析表

来源	平方和	自由度	F比	F临界值	显著性
A	12.44	2	0.91	19	—
B	259.30	2	19.03	19	*
C	14.71	2	1.08	19	—
误差	13.63	2	—	—	—

注: $F_{0.05}(2,2)=19.00$

4 结论

本文以酸改性、酸-碱改性的粉煤灰作为吸附

剂,通过对氨氮废水进行氨氮静态单因素吸附实验与正交吸附试验,得出以下结论:

(1)单因素实验结果可知:废水中氨氮去除效果均与改性粉煤灰投加量、振荡吸附作用时间、初始pH值有关;两种改性方法最高吸附性能对比,酸-碱改性粉煤灰对氨氮吸附性能优于酸改性粉煤灰的吸附性能。

(2)正交试验结果可知:影响处理废水氨氮吸附效果的各个因素水平的重要顺序依次为振荡吸附作用时间>初始pH>酸-碱改性粉煤灰投加量;优选组合方案为吸附剂投加量为2.5g、振荡吸附作用时间为2.5h、初始pH=8。

酸-碱改性粉煤灰作为一种环保的水处理材料,能够有效去除废水中氨氮,为工业型粉煤灰处理废水技术提供参考。

参考文献

- [1] 杨倩,王刚.燃煤电厂粉煤灰综合利用技术及其发展前景浅析[J].硅谷,2014,7(2):120-121.
- [2] 任启欣,赵亮,李超.粉煤灰对环境的危害及其在建材中的应用[J].能源与节能,2015(10):113-115.
- [3] 王莉萍,曹国平,周小虹.氨氮废水处理技术研究进展[J].化学推进剂与高分子材料,2009,3(7):26-32.
- [4] 汤卫华,宋虎堂,范志华.水体富营养化的原因、危害及防治[J].天津职业院校联合学报,2006,8(2):52-54.
- [5] 李贵雄.夏季高温对养殖鱼类的影响及防治对策[J].河北渔业,2007(5):27-29+37.
- [6] 张东鸣,余涛,周景祥,等.氨态氮在渔业生产中的作用评述[J].吉林农业大学报,1999,21(3):124-128.
- [7] 王梦杰,陈建华,王海华.氨氮对水产动物的毒性效应研究进展[J].江西水产科技,2019(2):38-43.
- [8] 段金叶,潘月鹏,付华,等.饮用水与人体健康关系研究[J].南水北调与水利科技,2006(3):36-40.
- [9] 肖震.粉煤灰的表面改性及其去除水中氨氮的研究[D].苏州:苏州科技学院,2008:20-32.
- [10] 周静,李素芹,苍大强,等.粉煤灰深度处理焦化废水中氨氮的研究[J].能源环境保护,2007,21(6):30-32.
- [11] 蔡培杰,何宏福.粉煤灰合成沸石处理氨氮废水的研究现状与进展[J].净水技术,2018,37(S2):52-58+107.
- [12] 孙菱翎,霍建利,秦佳欢,等.粉煤灰吸附废水中氨氮的研究[J].赤峰学院学报,2019,35(4):43-46.
- [13] 王春蓉,牛海山.改性粉煤灰吸附废水中氨氮的试验研究[J].粉煤灰综合利用,2010(5):42-44.
- [14] 刘永娟,刘立娟,张治红.改性粉煤灰处理氨氮废水实验研究[J].能源环境保护,2010,24(4):16-19.
- [15] 田勇齐.粉煤灰改性及其吸附性能研究[D].淮南:安徽理工大学,2017:26-33.

(下转 88 页)