

DOI: 10. 3969/j. issn. 1003-0972. 2010. 01. 037

改性粉煤灰对甲基橙的吸附及再生性能研究

曹书勤*, 金春雪, 刘文静

(信阳师范学院 化学化工学院, 河南 信阳 464000)

摘要:用浓度为 2.0 mol/L 的盐酸,在常温、酸灰质量比为 1:3 的条件下对粉煤灰进行改性,改性后作为废水中甲基橙的吸附剂.当改性粉煤灰用量为 50 g/L,温度为 30℃、pH 值为 4 时,甲基橙的去除率为 98% 左右.用 0.1 mol/L 的 $Al_2(SO_4)_3$ 对吸附后的粉煤灰进行再生实验,效果良好.再生粉煤灰对甲基橙的去除率仍能达到 95%.

关键词:酸改性粉煤灰;甲基橙;吸附;再生

中图分类号: TQ424.24 **文献标志码:** A **文章编号:** 1003-0972(2010)01-0144-04

Study on the Absorption and Regeneration for Methyl Orange by the Modified Fly Ash

CAO Shu-qin*, JIN Chun-xue, LIU Wen-jing

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China)

Abstract: The use of modified fly ash absorbing the methyl orange of laboratorial wastewater has been studied. The modified fly ash was prepared when the concentration of hydrochloric acid was 2.0 mol/L, modified temperature was at 25℃ and acid division modification of fly ash was 1:3. The results show that, the absorption rate of methyl orange was about 98% when the amount of fly ash was 50 g/L and pH value was 4 at the temperature of 30℃. The effects was favorable and the absorption rate of methyl orange can still reach to about 95% when using the regenerative modification fly ash which was prepared by the 0.1 mol/L aluminum sulfate.

Key words: modification fly ash; methyl orange; adsorption; regeneration

0 引言

粉煤灰是火力发电厂排放的固体废弃物,又称“飞灰”,它量大面广、细而轻,不便于收集、排放、运输和储运.其主要成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 等.由于表面结构致密,使其直接用于废水处理时吸附效率低,这样就必然会带来处理时因投放量大而导致的后续处理工作繁琐、劳动量增大等问题,因此限制了原粉煤灰在水处理中的大规模应用^[1].实验证明,对粉煤灰进行不同类型的改性可改善或提高其吸附性能.近年来,国内外关于改性粉煤灰处理废水的实验研究很多,主要集中在改性剂种类、改性及吸附条件的选择方面^[2],有关机理、吸附剂再生等方面的报道所见较少.本实验用盐酸为改性剂制得改性粉煤灰,并以此处理含甲基橙的模拟废水,吸附后的粉煤灰可用 $Al_2(SO_4)_3$

进行再生.通过对改性、吸附、再生条件的确定,探讨其改性、再生机理等问题,以期能达到以废治废、最终实现粉煤灰资源的循环利用.

1 实验部分

1.1 原料的组成

实验原料粉煤灰采自信阳华豫电厂,其化学成分的质量分数(%)为: SiO_2 54.20, Al_2O_3 26.30, Fe_2O_3 6.30, CaO 2.79, K_2O 1.03, TiO_2 0.77, Na_2O 0.26, SO_3 0.71.

1.2 试剂与仪器

盐酸,分析纯,信阳市帝昊化工有限公司;甲基橙,分析纯,北京化工厂;硫酸铝,分析纯,北京化工厂.

D8advanc型 X 射线粉末衍射仪,德国 Bruker

收稿日期: 2009-09-16; 修订日期: 2009-11-17; * 通讯联系人, E-mail: xycshq@163.com

基金项目: 河南省科技攻关项目 (20060012)

作者简介: 曹书勤 (1962-), 女, 河南邓州人, 教授, 主要从事非金属材料研究.

公司; R100/200红外光谱仪,北京纳克分析仪器有限公司; JJ-1 定时电动搅拌机,江苏金坛市中大仪器厂; 电子恒温水浴锅,北京伟业仪器有限公司; TH2-82 型恒温振荡器,江苏大仓医疗器械厂; 7230G紫外可见分光光度计,上海精密科学仪器有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 酸改性粉煤灰混凝剂的制备

取 165 g 粉煤灰置于 1 000 mL 的烧杯中,加入 750 mL 浓度为 2.0 mol/L 的盐酸溶液,常温下搅拌反应 3 h 左右。反应后的粉煤灰和浸取液一起烘干碾碎即得改性粉煤灰。

1.3.2 粉煤灰结构表征

利用 X 射线衍射仪(扫描速度为 8 °/min CuK α , 辐射 $\lambda = 0.15418$ nm)和红外光谱仪分析粉煤灰的晶相结构及表面 —OH、Si—O—Si 等基团酸改性后的变化情况

1.3.3 粉煤灰对废水的处理

在 250 mL 的锥形瓶中加入自制、浓度为 15.361 2 mg/L 的甲基橙模拟废水 100 mL,在不同的粉煤灰用量、震荡时间、pH 值及不同吸附温度下进行吸附处理,过滤后取上层清液,用分光光度法于 464 nm 处测定残余甲基橙的浓度,计算甲基橙去除率:

$$\text{去除率}(\%) = (C_0 - C_1) / C_0 \times 100\%$$

式中: C_0 为吸附前甲基橙浓度; C_1 为吸附后甲基橙浓度。

1.3.4 吸附剂的再生

在 2 个 250 mL 的锥形瓶中各加入 100 mL 浓度为 15.361 2 mg/L 的甲基橙模拟废水溶液,再分别加入 5 g 原粉煤灰和 5 g 改性粉煤灰,震荡吸附后滤去上层清液,向滤渣中加入一定量 0.1 mol/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液,震荡过滤后的滤饼用水洗涤后烘干碾碎,即得再生粉煤灰吸附剂。

2 结果与讨论

2.1 改性前后粉煤灰结构表征

2.1.1 X 射线衍射分析

由图 1 可知,特征峰强度大的莫来石 ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)、石英 (SiO_2)、赤铁矿 (Fe_2O_3) 相在酸改性前后 2 θ 角都没有改变,这说明改性后粉煤灰中的晶态相结构没有改变。但玻璃体或无定形非晶态成分的衍射峰 (2 $\theta = 17^\circ \sim 30^\circ$ 的凸起部分) 在改性后明显增高,这说明改性后粉煤灰的非晶态物质

含量增多了。非晶态物质一般包含玻璃体,无定形二氧化硅、三氧化二铝等^[3]。由此可知,粉煤灰改性后其玻璃体、无定形非晶态成分含量的增加是其吸附性能提高的主要原因之一。

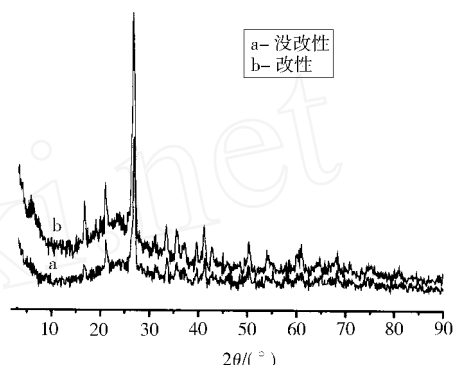


图 1 改性前后粉煤灰的 XRD 图

Fig 1 Before and after modification of the XRD analysis of fly ash

2.1.2 红外光谱分析

由图 2 可知,和原粉煤灰相比,改性粉煤灰在 3 650 ~ 3 100 cm^{-1} 之间、由羟基伸缩振动产生的吸收峰强度明显提高,说明改性后粉煤灰微粒表面羟基含量增加了。因为在酸改性过程中,颗粒表面的活性质点逐渐被激发,在 HCl 的连续作用下,粉煤灰微粒表面致密层被破坏,其内部高活性、多孔、海绵体、无定形成分及活性较高的内核逐渐溶出,与 HCl 发生了化学反应: $\text{FA} + n\text{HCl} = \text{Si}_x\text{O}_y(\text{OH})_n$ (FA 为粉煤灰) 生成表面含有大量羟基的硅酸盐组分,新组分表面带负电,对带正电的甲基橙的吸附活性较高。

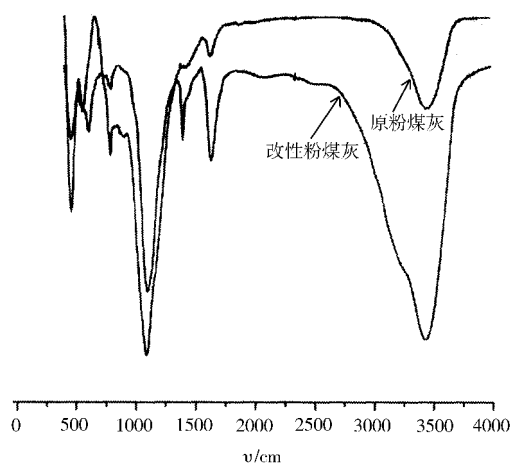


图 2 改性前后粉煤灰的 FTIR 图

Fig 2 Before and after modification of the FTIR analysis of fly ash

另外,经酸改性的粉煤灰表面状况发生了很大的变化,其表面或微孔变得更加粗糙,比表面积显著

增大,为吸附创造了良好的介面条件,此时的粉煤灰同时具有化学絮凝和高效吸附的双重功能^[4].

2.2 吸附条件对吸收率的影响

2.2.1 吸附剂用量的影响

当废水 pH 为 4, 吸附温度为 30、搅拌时间为 30 min 时,考察原粉煤灰及改性粉煤灰用量对甲基橙去除率的影响. 结果见图 3.

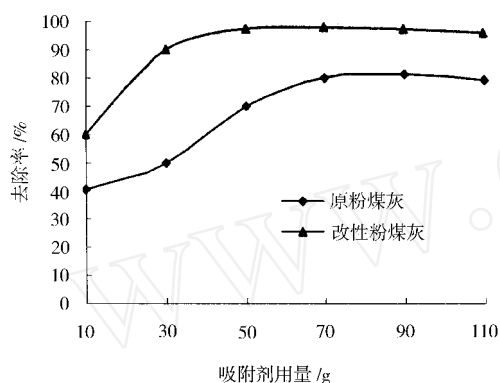


图 3 吸附剂用量对去除率的影响

Fig. 3 The influence of fly ash consumption on Methyl orange removal

由图 3 可知,随着粉煤灰用量的增加,对甲基橙去除率也逐渐增大. 当改性粉煤灰用量为 30 g/L 时,去除率已达到 90% 以上;而未改性粉煤灰用量为 70 g/L 时,去除率才能达到 80%. 原因是改性后的粉煤灰生成大量非晶态活性组分,活性成分的增加使粉煤灰吸附能力增加,因此水处理时的用量就减少了. 当改性粉煤灰用量超过 30 g/L 后,随用量的增加去除率增加的幅度变缓,当用量 50 g/L 时,去除率达到最大值 98%,以后几乎不变,表明此时吸附已达饱和. 所以,改性粉煤灰最佳用量应为 50 g/L,而原粉煤灰的最佳用量是 70 g/L,相应的去除率只有 80%.

2.2.2 废水 pH 值的影响

当吸附温度为 30、粉煤灰用量分别为 50 g/L, 搅拌时间 30 min 时,考察 pH 对甲基橙去除率的影响. 结果见图 4.

由图 4 可知 pH 值对改性粉煤灰对甲基橙的去除率影响较大. 当 pH 值小于 2 时去除率较低,随着 pH 值的升高去除率逐渐增大,当 pH 从 2 变化到 4 时,去除率从 46.7% 突跃到 98%,以后又逐渐降低. 这是因为甲基橙在酸性条件下正电荷,改性后的粉煤灰的活性组分与盐酸反应生成了含有大量带负电的羟基等基团,这些负电荷为甲基橙的吸附提供了更多的吸附电位,但这些负电荷是随着 pH 值的增大而增加的,因此二者就出现了矛盾:强

酸性条件下,尤其当 pH 值小于 2 时,那些负电基团会与氢离子结合而使吸附剂表面失去电荷,甚至多余的氢离子会使吸附剂表面带上和甲基橙溶液相同的正电荷,不利于吸附的进行;而在碱性条件下,一方面 Al^{3+} 与 Fe^{3+} 与大量 OH^- 反应生成 $Al(OH)_3$ 、 $Fe(OH)_3$ 等絮凝体,加快沉淀速度,使去除率提高,但同时又使甲基橙溶液带负电荷而降低去除率. 实验证明吸附的最佳 pH 条件应为 4, 此时去除率达最大.

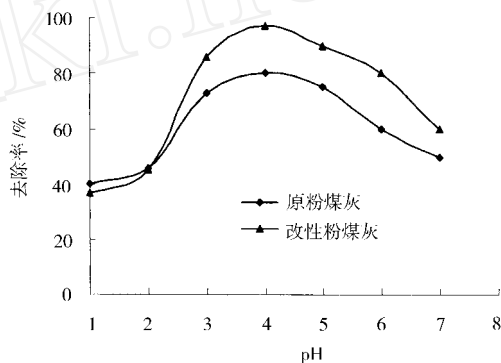


图 4 pH 对去除率的影响

Fig. 4 The influence of pH value on Methyl orange removal

2.2.3 振荡时间的影响

当废水 pH 值为 4, 吸附温度为 30、粉煤灰用量 50 g/L 时,考察振荡时间对去除率的影响. 结果见图 5.

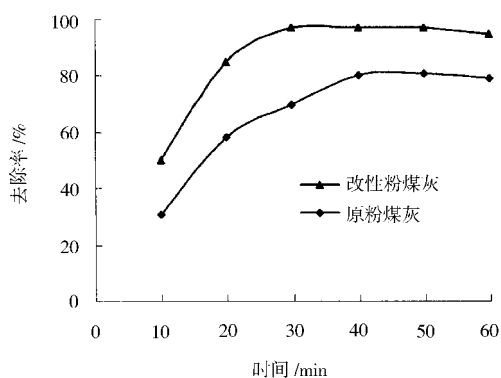


图 5 时间对去除率的影响

Fig. 5 The influence of stirring time on Methyl orange removal

由图 5 可知,改性粉煤灰在吸附时间为 20 min 时,甲基橙去除率已经达到 90% 以上,吸附 30 min 时,去除率达最大值 98%. 而未改性粉煤灰在 20 min 时的去除率仅为 57%, 40 min 时达到其最大值 80%. 改性粉煤灰的吸附速率明显快于原粉煤灰. 因为此时改性粉煤灰的表面被活化,同时具备化学絮凝和高效吸附的双重作用^[5],且表面带负电荷,

对带正电的甲基橙的吸附更强烈,速度更快.改性粉煤灰的最佳吸附时间应为 30 min

2.2.4 吸附温度的影响

当废水 pH 值为 4,粉煤灰用量 50 g/L、振荡吸附时间 30 min 时,考察吸附温度对甲基橙去除率的影响,结果见图 6

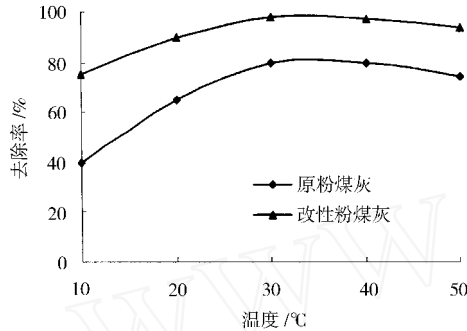


图 6 温度对去除率的影响

Fig. 6 The influence of reaction temperature on Methyl orange removal

由图 6 可知,随着温度的升高,改性粉煤灰对甲基橙的去除率逐渐增加,温度在 30 时,去除率已达 98% 左右;之后随温度的升高去除率又开始缓慢下降.这是因为升高温度,粉煤灰可以获得吸附活化能而增强吸附能力,甲基橙分子在粉煤灰表面结合与聚集加剧;但由于吸附是一放热过程,温度太高,粒子的热运动能力增强^[6],将导致粉煤灰表层被吸附的甲基橙分子的离去倾向增大,从而降低了去除率.因此,吸附温度应控制在 30 左右为好.

2.3 改性前后粉煤灰的再生性能比较

由表 1 可以看出,解吸后的改性粉煤灰对甲基橙的二次去除率平均值达到 95%,接近原有的一次去除率 98%;而原粉煤灰解吸后的二次去除率平均值不到 30%,两者二次吸附性能差别很大.显

然,用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 进行吸附剂的再生试验,其操作简单、使用经济、效果良好.

表 1 再生粉煤灰对甲基橙的去除率比较

Tab 1 The comparison of regeneration performance by before and after modification of the fly ash

实验编号	原灰再生后去除率 / %	改性灰再生后去除率 / %
1	27.8	93.9
2	29.7	95.7
3	27.9	94.8
4	28.4	94.6

2.4 模拟实验

取 1 L 浓度为 15.361 2 mg/L 的甲基橙模拟废水 2 份,分别用 50 g 原粉煤灰和改性粉煤灰在本文最佳吸附条件下进行吸附实验.去除率分别达到 80% 和 98%,改性后的粉煤灰比原粉煤灰对甲基橙的去除率提高了 18%.用改性粉煤灰处理后的废水中甲基橙含量为 0.31 mg/L,远低于国家排放标准^[7].

3 结论

(1) 从 X 射线衍射分析可知粉煤灰改性后玻璃体、无定形非晶态成分含量的增加是其吸附性能增加的主要原因.红外光谱分析也证明了改性后其表面羟基含量的增加.

(2) 用浓度为 2.0 mol/L 的盐酸,在常温、酸灰质量比为 1:3 的条件下对粉煤灰进行改性制得改性粉煤灰吸附剂,当吸附剂用量为 50 g/L、吸附温度为 30、废水的 pH 为 4、搅拌时间为 30 min 时甲基橙的去除率可达 98%.

(3) 改性粉煤灰吸附后可以用硫酸铝进行再生处理,再生后对甲基橙的去除率可达到 95%.

参考文献:

- [1] 孙莹,李素芹.改性粉煤灰处理含铬废水的研究[J].粉煤灰综合利用,2009(1):20-22.
- [2] 郭常颖,李多松,万田英.粉煤灰资源化现状研究[J].煤炭工程,2005(11):68-69.
- [3] 傅献彩,沈文霞,姚天扬,等.物理化学[M].北京:高等教育出版社,1990:70-80.
- [4] 曹先艳.PDMDAA 改性粉煤灰处理染料废水及最终处置[J].工业水处理,2006,26(9):56-58.
- [5] 朱洪涛.改性粉煤灰对活性艳兰染料吸附性能的研究[J].环境污染治理技术与设备,2005,6(3):53-55.
- [6] 曹书勤,刘畅.珍珠岩的改性及吸附性能的研究[J].信阳师范学院学报:自然科学版,2008,21(4):566-569.
- [7] 奚旦立.环境工程手册环境监测卷[M].北京:高等教育出版社,1998.

责任编辑:张建安