

粉煤灰的改性及对刚果红的吸附

段小月¹, 曹红丽², 刘 伟¹, 赵树冬³

(1. 吉林师范大学 环境科学与工程学院, 吉林 四平 136000; 2. 吉林师范大学 化学学院, 吉林 四平 136000;
3. 长春繁荣水处理有限公司, 吉林 长春 130000)

[摘要] 分别采用沸水浸泡、酸浸、碱浸和加热的方法对粉煤灰进行改性处理, 利用FTIR仪和XRD仪对改性粉煤灰的成分和官能团进行了分析, 并利用改性粉煤灰对模拟刚果红废水进行脱色。实验结果表明: 碱改性粉煤灰中含有大量官能团, 以及NaP1型沸石类物质, 能够明显提高粉煤灰对刚果红的吸附性能; 与活性炭相比, 碱改性粉煤灰具有更高的性价比; 在初始刚果红质量浓度为20 mg/L、碱改性粉煤灰加入量为50 g/L的条件下, 废水的脱色率可达87.52%; 碱改性粉煤灰对刚果红的吸附过程遵循二级反应动力学, 较好地符合Langmuir等温式和Freundlich等温式。

[关键词] 粉煤灰; 改性; 刚果红; 吸附; 废水处理

[中图分类号] X703 [文献标志码] A [文章编号] 1006-1878(2013)04-0294-05

Modification of Fly Ash and Adsorption to Congo Red

Duan Xiaoyue¹, Cao Hongli², Liu Wei¹, Zhao Shudong³

(1. College of Environmental Science and Engineering, Jilin Normal University, Siping Jilin 136000, China;
2. College of Chemistry, Jilin Normal University, Siping Jilin 136000, China; 3. Changchun Fanrong Water Treatment Co. Ltd.,
Changchun Jilin 130000, China)

Abstract: Fly ash was modified separately by boiling water soaking, acid leaching, alkali leaching and heating, and characterized by FTIR and XRD. The simulated Congo red wastewater was decolorized using the modified fly ash. The experimental results show that: The alkali-modified fly ash contains a large number of functional groups and NaP1-type zeolite, which can significantly increase the adsorption capability of fly ash to Congo red; Comparing with activated carbon, the performance-price ratio of the alkali-modified fly ash is higher; When the initial Congo red mass concentration is 20 mg/L and the alkali-modified fly ash dosage is 50 g/L, the decoloration rate of the wastewater can reach 87.52%; The adsorption process of Congo red on the alkali-modified fly ash follows the second order reaction kinetics and accords with Langmuir and Freundlich isotherm equations.

Key words: fly ash; modification; Congo red; adsorption; wastewater treatment

粉煤灰是燃煤电厂产生的主要固体废弃物, 主要成分为SiO₂, Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃等, 同时含有少量其他物质^[1]。粉煤灰具有比表面积大及多孔的特点, 具有一定的吸附能力, 广泛应用于无机离子^[2-3]、染料^[4-5]、有机污染物^[6-8]等的吸附。粉煤灰来源广泛、价格低廉^[9], 在废水处理方面具有一定的应用前景。对粉煤灰进行改性可以有效提高其吸附性能^[10-11]。

本工作采用不同的方法对粉煤灰进行改性, 用

改性粉煤灰对模拟刚果红废水进行脱色, 从而筛选出最有效的改性方法。对粉煤灰吸附刚果红的数据进行动力学研究, 为改性粉煤灰在水处理领域的应用提供理论依据。

[收稿日期] 2012-12-13; [修订日期] 2013-04-14。

[作者简介] 段小月(1980—), 女, 河北省承德市人, 博士生, 讲师, 主要研究方向为水处理。电话 13843415856, 电邮 duanxiaoyue0511@163.com。

1 实验部分

1.1 试剂、材料和仪器

刚果红、NaOH、HCl、HNO₃均为分析纯。

粉煤灰：粉末状，粒径小于100 μm；粉末活性炭：粒径小于150 μm，比表面积1 000~1 200 m²/g，灰分小于5%；颗粒活性炭：粒径0.5~2.0 mm，比表面积900~1 100 m²/g，灰分小于5%。

UV-265型紫外-可见分光光度计：日本岛津仪器有限公司；CP225D型电子天平：德国Sartorius公司；202-1型电热干燥箱：江苏省东台县电器厂；JJ-4型六联同步电动搅拌器：江苏金坛市中大仪器厂；DF-101S型集热式恒温加热磁力搅拌器：巩义市予华仪器有限责任公司；80-1型离心机：江苏金坛市佳美仪器厂；D-max/3C型XRD仪：日本理学公司；1730型FTIR仪：日本日立公司。

1.2 粉煤灰的改性

将粉煤灰过0.074 mm筛，取筛下物即未改性粉煤灰(FA)，分别进行以下改性处理。

1) 沸水浸泡：将FA在烧杯中用沸腾的去离子水加热1 h，水煮后用一定量的去离子水清洗，再置于烘箱中在110 ℃下烘干，得到沸水浸泡改性粉煤灰(WFA)。

2) 碱浸/酸浸：将FA分别在浓度为2 mol/L的NaOH溶液和HNO₃溶液中浸泡4 h，用大量去离子水清洗至中性，再置于烘箱内烘干，分别得到碱浸改性粉煤灰(ALFA)和酸浸改性粉煤灰(ACFA)。

3) 加热：将FA在500 ℃下加热1 h，自然冷却至室温，得到热处理改性粉煤灰(BFA)。

1.3 吸附实验

取100 mL初始刚果红质量浓度为20 mg/L的废水，加入50 g/L的吸附剂，在一定温度下搅拌，搅拌转速为500 r/min，搅拌2 h后，静置1 min，离心机离心后取上清液，测定吸光度。

1.4 分析方法

采用紫外-可见分光光度计于495 nm处测定废水吸光度，计算脱色率；采用XRD仪分析改性前后粉煤灰的物相；采用FTIR仪分析改性前后粉煤灰的官能团。

2 结果与讨论

2.1 改性对粉煤灰结构和官能团的影响

改性前后粉煤灰的XRD谱图见图1。将改性

前后粉煤灰的XRD谱图与相应物的卡片库标准谱图进行对照，确定粉煤灰的主要物质成分是石英、Al₂O₃·2SiO₂和Fe₂O₃。由图1可见：在2θ为20°~30°之间出现了较强峰，说明粉煤灰中含有一定量的无定形玻璃体或未燃尽炭；经沸水浸泡、酸浸、加热后的粉煤灰的物相没有明显变化，但经碱处理后的粉煤灰在2θ为28.12°处出现了一个强度较大且峰形尖锐的新衍射峰，表明有新的晶形矿物生成。根据卡片库标准谱图，该衍射峰为NaPl型沸石的特征峰。NaPl型沸石类物质的生成可大大提高粉煤灰的吸附性能^[12]。

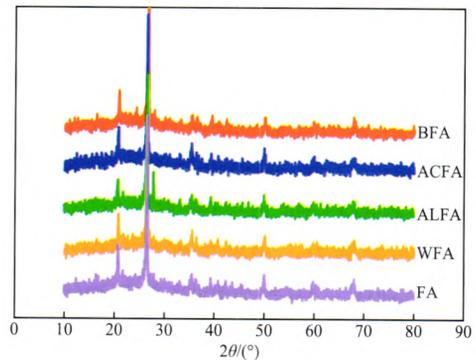


图1 改性前后粉煤灰的XRD谱图

改性前后粉煤灰的FTIR谱图见图2。由图2可见，FA中含有大量的官能团，3 412 cm⁻¹处的吸收峰是N—H伸缩振动峰，3 137 cm⁻¹处的宽峰是O—H的伸缩峰，1 401 cm⁻¹和2 780 cm⁻¹处的吸收峰分别是C—H的弯曲和伸缩震动峰，2 100~2 400 cm⁻¹的小吸收峰是C=C和C=N伸缩振动峰，1 737 cm⁻¹处的宽峰是C=O的双键伸缩振动峰，1 110, 779, 469 cm⁻¹处的吸收峰分别是Si—O—Si和Si—O(Al)的不对称和对称伸缩振动峰。大量的官能团使FA具有良好的吸附性能。经沸水浸泡、碱浸、酸浸、加热等改性后，粉煤灰的FTIR谱图没有明显变化。

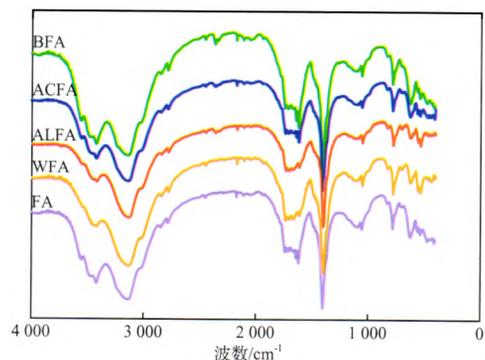


图2 改性前后粉煤灰的FTIR谱图

2.2 改性粉煤灰对刚果红的吸附效果

改性前后粉煤灰对刚果红的吸附效果见图3。由图3可见：WFA、ALFA、BFA的脱色率分别为78.01%、87.52%和83.44%，分别较FA提高了2.00个百分点、14.43个百分点和9.10个百分点；而ACFA的脱色率为55.94%，较FA降低了26.86个百分点。可见碱改性能明显提高粉煤灰的吸附性能，沸水浸泡和加热后粉煤灰的吸附性能略有提高，强酸反而抑制了粉煤灰的吸附性能。这可能是由于，碱改性过程中生成的NaPI型沸石类物质提高了粉煤灰的吸附性能；沸水浸泡改性可去除粉煤灰中的油脂、纤维等杂质以及 K_2O 、 Na_2O 等物质，有利于吸附；适当加热会使粉煤灰内部的水分蒸发，使粉煤灰的吸附性能更强，并且加热能够去除粉煤灰中的部分杂质，增大粉煤灰的比表面积，导致吸附性能有一定程度的提高^[13-14]；而强酸改性会使粉煤灰中部分活性物质如 Al_2O_3 和 CaO 与酸发生反应生成 Al^{3+} 和 Ca^{2+} ，失去吸附能力，另外在强酸环境下粉煤灰表面吸附了大量 H^+ ， H^+ 与染料阴离子的结合降低了粉煤灰与染料阴离子间的静电吸引力，导致脱色率降低。因此后续实验均以ALFA作为吸附剂。

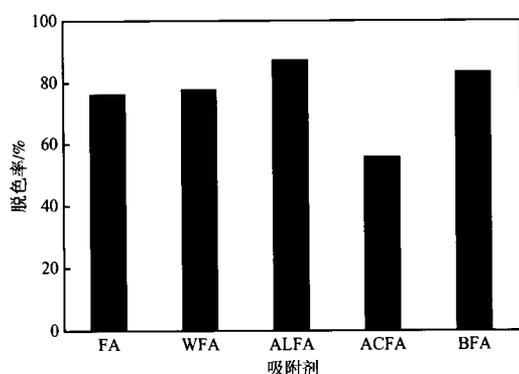


图3 改性前后粉煤灰对刚果红的吸附效果

2.3 改性粉煤灰与活性炭的吸附效果比较

活性炭具有很大的比表面积，且表面含有大量的化学基团，如羟基、羧基、羰基、酚羟基、酮基羰基、环式过氧基以及结构较复杂的碱性基团，使活性炭的表面具有许多活性中心。在加入量相同的条件下，改性粉煤灰与活性炭的吸附效果比较见表1。

表1 改性粉煤灰与活性炭的吸附效果比较

吸附剂	单价/(元·t ⁻¹)	脱色率/%
ALFA	30	87.52
粉末状活性炭	3 500	94.24
颗粒活性炭	3 000	75.26

由表1可见，ALFA对刚果红的吸附效果介于颗粒活性炭和粉末状活性炭之间。但活性炭生产成本高、再生困难，而粉煤灰的价格低廉，且属于废物利用，无需再生，具有很高的性价比。因此，用粉煤灰对染料废水进行脱色具有广阔的应用前景。

2.4 改性粉煤灰吸附刚果红的动力学研究

将ALFA对不同初始刚果红质量浓度废水脱色过程的数据分别进行一级动力学方程(式(1))、二级动力学方程(式(2))和三级动力学方程(式(3))拟合，拟合结果见表2。

$$\ln \rho_t = \ln \rho_0 - K_1 t \quad (1)$$

$$1/\rho_t = K_2 t + 1/\rho_0 \quad (2)$$

$$1/\rho_t^2 = 2K_3 t + 1/\rho_0^2 \quad (3)$$

式中： t 为反应时间/min； ρ_t 为 t 时刻时ALFA质量浓度，mg/L； ρ_0 为初始ALFA质量浓度，mg/L； K_1 、 K_2 、 K_3 分别为一级、二级、三级吸附速率常数。

表2 动力学方程的拟合结果

ρ_0 (mg·L ⁻¹)	一级动力学方程	r_1	二级动力学方程	r_2	三级动力学方程	r_3
10	$\ln \rho_t = -0.038t + 1.938$	0.959	$1/\rho_t = 0.0181t + 0.0181$	0.989	$1/\rho_t^2 = 0.0241t - 0.1966$	0.952
20	$\ln \rho_t = -0.018t + 2.758$	0.985	$1/\rho_t = 0.0026t + 0.0048$	0.994	$1/\rho_t^2 = 8.90 \times 10^{-4}t - 0.0066$	0.974
30	$\ln \rho_t = -0.015t + 3.152$	0.975	$1/\rho_t = 0.0012t + 0.0039$	0.995	$1/\rho_t^2 = 2.05 \times 10^{-4}t + 3.039 \times 10^{-4}$	0.995
40	$\ln \rho_t = -0.011t + 3.412$	0.954	$1/\rho_t = 5.42 \times 10^{-4}t + 0.0032$	0.981	$1/\rho_t^2 = 5.89 \times 10^{-5}t + 8.567 \times 10^{-4}$	0.984
50	$\ln \rho_t = -0.008t + 3.715$	0.959	$1/\rho_t = 2.77 \times 10^{-4}t + 0.0024$	0.980	$1/\rho_t^2 = 1.92 \times 10^{-6}t + 5.560 \times 10^{-4}$	0.972

由表2可见：在3种动力学方程中，ALFA吸附不同初始质量浓度刚果红的数据对于二级动力学方

程的相关性最好，说明该吸附过程遵循二级反应动力学规律。二级动力学拟合曲线见图4。

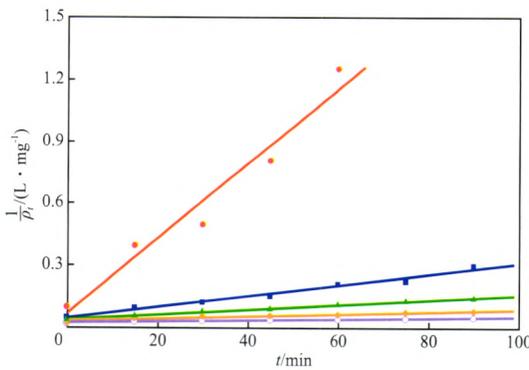


图4 二级动力学拟合曲线
 ρ_0 (mg · L⁻¹): ● 10; ■ 20; ▲ 30; ◆ 40; ○ 50

2.5 改性粉煤灰对刚果红的吸附等温线

分别采用Langmuir等温吸附方程(式(4))和Freundlich等温吸附方程(式(5))对不同温度下ALFA对刚果红的吸附等温线进行拟合, 等温吸附方程的拟合结果见表3。由表3可见, 两种等温式对实验数据的拟合程度都较好。

$$1/q_e = 1/(q_e q_{sat} b) + 1/q_{sat} \quad (4)$$

$$\ln q_e = \ln k_f + (1/n) \ln \rho_e \quad (5)$$

式中: ρ_e 为吸附平衡时ALFA质量浓度, mg/L; q_e 为平衡吸附量, mg/g; q_{sat} 为饱和吸附量, mg/g; b 为Langmuir吸附系数, L/mg; k_f 和 n 为Freundlich常数。

表3 等温吸附方程的拟合结果

$\theta/^\circ\text{C}$	Langmuir等温吸附方程	r_4	Freundlich等温吸附方程	r_5
15	$1/q_e=44.5936/\rho_e+0.6001$	0.998	$\lg q_e=0.8783 \lg \rho_e-1.1781$	0.997
25	$1/q_e=33.5201/\rho_e+0.5557$	0.999	$\lg q_e=0.8419 \lg \rho_e-1.2681$	0.998
35	$1/q_e=21.0638/\rho_e+0.5066$	0.994	$\lg q_e=0.9346 \lg \rho_e-1.5316$	0.989
45	$1/q_e=15.3439/\rho_e+0.4904$	0.998	$\lg q_e=0.8863 \lg \rho_e-1.6001$	0.997

根据Langmuir吸附等温式拟合结果得到 $q_{sat} \sim \theta$ 关系曲线, 见图5。由图5可见, q_{sat} 与 θ 呈线性相关, 随 θ 的升高, q_{sat} 逐渐降低。线性回归方程为 $q_{sat}=2.2572-0.0129\theta$ ($r=0.993$)。

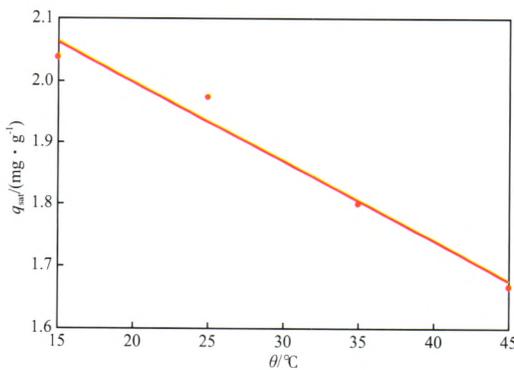


图5 $q_{sat} \sim \theta$ 关系曲线

根据Freundlich吸附等温式拟合结果得到 $k_f \sim \theta$ 关系曲线, 见图6。

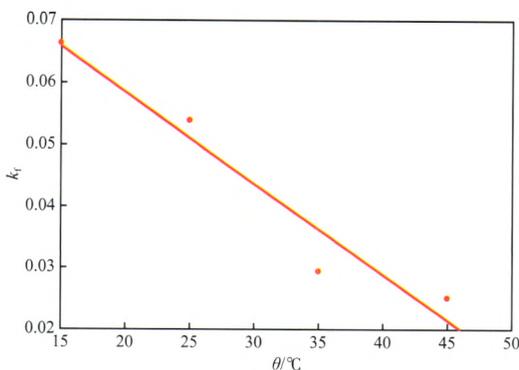


图6 $k_f \sim \theta$ 关系曲线

由图6可见, k_f 与 θ 呈线性相关, 随 θ 的升高, k_f 逐渐降低。线性回归方程为 $k_f=0.0882-0.0015\theta$ ($r=0.985$)。

由此可见, 温度是影响改性粉煤灰吸附能力的重要因素, 温度升高不利于改性粉煤灰吸附刚果红。

3 结论

a) 分别采用沸水浸泡、酸浸、碱浸和加热的方法对粉煤灰进行改性处理。其中碱改性粉煤灰中含有大量官能团, 以及NaPl型沸石类物质, 能够提高粉煤灰对刚果红的吸附性能; 沸水浸泡和加热后的粉煤灰吸附性能略有提高, 而强酸改性则会抑制粉煤灰的吸附性能。

b) 碱改性粉煤灰与活性炭相比具有更高的性价比, 有着广泛的应用前景。

c) 在初始刚果红质量浓度为20 mg/L、碱改性粉煤灰加入量为50 g/L的条件下, 废水脱色率可达87.52%。

d) 碱改性粉煤灰对刚果红的吸附过程遵循二级反应动力学, 较好地符合Langmuir等温式和Freundlich等温式。

参 考 文 献

[1] 刘转年, 王念秦. 超细粉煤灰吸附亚甲基蓝的机理研究[J]. 离子交换与吸附, 2008, 24(6): 535-543.
 [2] Lin Chien Jung, Chang Juu En. Effect of fly ash charac-

- teristics on the removal of Cu(II) from aqueous solution [J]. Chemosphere, 2001, 44(5): 1185 - 1192.
- [3] Weng Chih Huang, Huang C P. Adsorption characteristics of Zn(II) from dilute aqueous solution by fly ash [J]. Colloids Surf, A, 2004, 247(1/2/3): 137 - 143.
- [4] Sun Deshuai, Zhang Xiaodong, Wu Yude, et al. Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on fly ash [J]. J Hazard Mater, 2010, 181(1/2/3): 335 - 342.
- [5] Matheswaran M, Karunanithi T. Adsorption of chrysoidine R by using fly ash in batch process [J]. J Hazard Mater, 2007, 145(1/2): 154 - 161.
- [6] Lataye D H, Mishra I M, Mall I D. Adsorption of 2-picolone onto bagasse fly ash from aqueous solution [J]. Chem Eng J, 2008, 138(1/2/3): 35 - 46.
- [7] Kamble S P, Mangrulkar A, Bansiwai A K, et al. Adsorption of phenol and *o*-chlorophenol on surface altered fly ash based molecular sieves [J]. Chem Eng J, 2008, 138(1/2/3): 73 - 83.
- [8] Wang Shaobin, Zhu Z H. Humic acid adsorption on fly ash and its derived unburned carbon [J]. J Colloid Interface Sci, 2007, 315(1): 41 - 46.
- [9] 陈广春, 席薇薇, 龚曙新, 等. HDTMA改性粉煤灰吸附酸性嫩黄染料废水 [J]. 环境工程学报, 2008, 2(12): 1663 - 1666.
- [10] Nascimento M, Soares P S M, Souza V P. Adsorption of heavy metal cations using coal fly ash modified by hydrothermal method [J]. Fuel, 2009, 88(9): 1714 - 1719.
- [11] 张爱勇, 肖羽堂, 张萌. 改性粉煤灰在难降解工业废水处理中的应用 [J]. 工业水处理, 2006, 26(11): 7 - 11.
- [12] 李艳青, 孔海南, 吴德意, 等. 不同钙含量粉煤灰合成沸石对污水中磷的去除 [J]. 水处理技术, 2007, 33(7): 18 - 20.
- [13] 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 - 23.
- [14] 张爱丽, 邓芳芳, 周集体, 等. 粉煤灰催化H₂O₂氧化水中对硝基苯酚研究 [J]. 环境科学, 2009, 30(7): 1842 - 1948.

(编辑 王 馨)

· 专利文摘 ·

利用厌氧铁氧化、反硝化菌净化废水中砷和硝酸盐的方法

该发明涉及一种利用厌氧铁氧化、反硝化菌净化废水中砷和硝酸盐的方法。该方法通过从厌氧活性污泥中分离到目标菌株, 在纯培养条件下富集10~15 d后, 厌氧条件下将菌液与含砷和硝酸盐的废水混合, 调节混合液pH为4.0~10.0, 培养去除废水中的砷和NO₃⁻。通过铁氧化反硝化菌氧化Fe²⁺形成Fe(III)氧化物的吸附作用去除砷, 达到同步去除废水中砷和硝酸盐复合污染的目的。该方法通过特殊的铁源和N源代谢途径去除废水中的砷和NO₃⁻, 工艺简单, 操作方便, 处理成本低, 处理范围大, 无二次释放, 无二次污染。/CN103121758A, 2013 - 05 - 29

一种油田污泥的处理方法

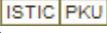
该发明提供了一种油田污泥的处理方法。包括以下步骤: 1) 向污泥中加入温度为70~85 ℃的热水, 含油污泥与热水体积比为1:(1~3); 2)

搅拌, 使污泥与水充分混合至油在固相和液相达到平衡, 再通入清水进行循环隔油, 把油从混合相中分离出来; 3) 混合相中浮油通过隔油被分离出来, 最后将泥浆进行旋射流分离及离心分离。该发明操作方便, 污染物处理彻底, 运行成本低, 具有较好的环境保护效果和经济效益。/CN103130386A, 2013 - 05 - 29

一种污泥改性方法

该发明涉及一种污泥改性方法。先将锅炉烟道灰与熟石灰按质量比为(3~5):(1~2)混合, 然后将混合物配制成质量分数为5%~10%的水溶液, 将配置好的溶液与污泥在混凝桶内进行搅拌混凝反应, 反应时间为3~5 min, 混凝桶转速为30~60 r/min, 搅拌的同时按照质量分数为0.1%~0.3%加入聚丙烯酰胺溶液, 经过带式压滤机或板框压滤机处理后得到改性污泥。经上述方法改性后的污泥含水率为70%~75%, 更易成型。/CN103130396A, 2013 - 05 - 29

粉煤灰的改性及对刚果红的吸附

作者: [段小月](#), [曹红丽](#), [刘伟](#), [赵树冬](#), [Duan Xiaoyue](#), [Cao Hongli](#), [Liu Wei](#), [Zhao Shudong](#)
作者单位: [段小月, 刘伟, Duan Xiaoyue, Liu Wei \(吉林师范大学环境科学与工程学院, 吉林四平, 136000\)](#), [曹红丽, Cao Hongli \(吉林师范大学化学学院, 吉林四平, 136000\)](#), [赵树冬, Zhao Shudong \(长春繁荣水处理有限公司, 吉林长春, 130000\)](#)
刊名: [化工环保](#) 
英文刊名: [Environmental Protection of Chemical Industry](#)
年, 卷(期): 2013, 33(4)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_hghb201304003.aspx