

酸溶粉煤灰制备混凝剂及其处理污水效果

李亚强¹, 汤 凤¹, 胡 凯¹, 赵庆良^{1,2}, 崔福义^{1,2}, 刘志刚¹

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090, E-mail: luconline148@163.com;

2 哈尔滨工业大学 城市水资源与环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090)

摘 要: 为了提高粉煤灰的利用价值, 采用酸溶法提取其中的铝、铁元素, 制备粉煤灰基混凝剂. 以硫酸为酸浸液, 固定酸灰比为 3:1, 考查不同酸溶方式的溶出效果, 并利用制得的混凝剂处理生活污水. 实验结果表明: 硫酸浓度或反应温度的提高有助于粉煤灰中铝、铁的溶出. 添加 NH_4F 为助溶剂, 铝、铁的总溶出率可达 63.42%, 但存在 F^- 的二次污染. 经过高温焙烧后粉煤灰中铝、铁酸性降低, 但添加碳酸钠且配比达到 0.06 以上时, 熟料中铝酸性提高; 由此制得的混凝剂处理污水时, 适宜投量为 1.2 mL/L, 效果优于市售混凝剂, COD、TP 的去除率分别为 69%、95%, 剩余 SS 低于 20 mg/L.

关键词: 粉煤灰; 酸溶; 混凝剂; 溶出率; 污水处理

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 0367-6234(2008)08-1238-04

Production of fly ash-based coagulant and its application in sewage treatment

LI Ya-qiang¹, TANG Feng¹, HU Kai¹, ZHAO Qing-liang^{1,2}, CUI Fu-yi^{1,2}, LIU Zhi-gang¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, E-mail: luconline148@163.com; 2 State Key Laboratory of Urban Water Resources and Environment (SKLUWRE), Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Fly ash (FA) was utilized as a raw material in producing an FA-based coagulant, which was a high value-added product, by acid leaching. The sulfuric acid was adopted as the leaching solution with a ratio of 3:1 to FA, and different acid-leaching treatments on the extracting efficiencies of aluminum and ferrum were compared. The prepared coagulant was used to treat the domestic sewage. Results showed that the concentrations of aluminum and ferrum in the prepared coagulant increased with the increase of either sulfuric acid concentration or reaction temperature. The addition of NH_4F improved the leaching efficiency to a value of 63.42% with the disadvantage of potential secondary F^- pollution. Roasting FA under 850 °C would decrease the leaching efficiencies of aluminum and ferrum, but roasting FA by the addition of Na_2CO_3 with the mass ratio of 0.06 of Na_2CO_3 to FA would increase the leaching efficiency of aluminum. The prepared FA-based coagulant was proved to be an effective agent for reducing COD, SS and TP from the domestic sewage compared with the commercial coagulants. When the dosage was applied at 1.2 mL/L, the residual SS was less than 20 mg/L and the removal efficiencies for COD and TP were 69% and 95%, respectively.

Key words: fly ash; acid treatment; coagulant; extracting efficiency; wastewater treatment

收稿日期: 2006-12-14.

基金项目: 教育部“长江学者与创新团队发展计划”资助项目; 哈尔滨市环境保护局科技攻关资助项目(2006).

作者简介: 李亚强(1965—),男,博士研究生;
赵庆良(1962—),男,教授,博士生导师;
崔福义(1958—),男,教授,博士生导师.

我国是一个以煤炭为主要能源的国家,每燃烧 1 t 煤产生 250~300 kg 粉煤灰,对周围环境造成潜在危害. 为了提高粉煤灰的利用率,国内外环保学者针对粉煤灰粒径小、比表面积大等特点在吸附应用方面进行了研究,但灰水分离、吸附饱和

灰的最终处置、吸附容量等问题限制了其实际推广过程^[1,2]。粉煤灰的主要化学成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 , 另外还含有未燃尽的碳粒、 CaO 和少量的 MgO 、 Na_2O 、 K_2O 等^[3~6], 具备了制备混凝剂的基本要素。由于煤种、燃烧条件和收集方式等因素的影响, 粉煤灰的物理化学性质多有差别^[7,8], 因此不同的酸溶方法对不同粉煤灰的溶出效果差别很大, 进而影响了酸溶法作用于粉煤灰制备混凝剂的方法选择。针对这些问题, 以粉煤灰中铝、铁溶出率作为衡量指标, 比较不同酸溶工

艺的酸溶效果。同时考查制得的粉煤灰基混凝剂对生活污水的净化效果, 并与市售混凝剂进行对比。

1 实验

1.1 实验材料

粉煤灰取自哈尔滨第三发电厂, 利用 XRF 测定其化学组成如表 1 所示。生活污水取自学校生活区排水汇总口出水, 水质情况如表 2 所示。

表 1 粉煤灰的主要化学组成

化学成分	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	MgO	Na_2O
质量分数 / %	55.68	20.93	3.67	3.28	2.43	0.25	0.15

表 2 生活污水水质

项目	$\text{COD}_{\text{Cr}} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{SS} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{TP} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	pH	T /
数值	400 ~ 440	170 ~ 230	4.92 ~ 5.43	7 ~ 8	12 ~ 14

1.2 实验方法

1.2.1 粉煤灰的酸溶实验

选择酸灰比为 3:1, mL/g , 以硫酸溶液为浸提液, 采用室温下、沸点温度下、加氟化物酸溶、碱熔后酸溶等方式, 酸溶反应时间 1h, 真空过滤, 分析滤液中的 Al^{3+} 浓度和总铁离子浓度。

1.2.2 混凝实验

取 250 mL 生活污水于 500 mL 烧杯中, 加入计量的混凝剂, 利用六联混凝搅拌机 (C6F, 德国), 以 200 r/min 的转速快速搅拌 5 min, 使混凝剂均匀分散于污水中; 再以 60 r/min 的转速慢速搅拌 10 min, 进行凝聚反应; 然后停止搅拌静置 30 min 后取上清液分析其 COD_{Cr} 、SS 和 TP。

1.3 分析方法

COD_{Cr} 、SS 和 TP 采用标准法^[9], Al^{3+} 采用 CP (Optima 5300 DV, 美国) 测定, 总铁离子 ($\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$) 测定采用邻菲罗啉分光光度法^[9]。

2 结果与讨论

2.1 直接酸溶效果

以不同浓度的硫酸溶液为浸提液, 在室温下借助磁力搅拌浸泡粉煤灰 1 h 后过滤; 或在沸腾回流条件下煮沸 0.5 h, 冷却 0.5 h 后过滤; 滤液中的 Al^{3+} 和总铁离子浓度如图 1 所示。实验结果表明: 在同一温度下, 粉煤灰中铝、铁的溶出量均随浸提液 H^+ 浓度的提高而增加。但在室温下这种变化趋势较平缓, 当 H^+ 浓度达到 4 mol/L 时, 浸出液中 Al^{3+} 、总铁离子浓度均达到最大。而在沸点温度下, 当浸提液 H^+ 浓度高于 1 mol/L 后,

浸出液中 Al^{3+} 、总铁离子的浓度几乎和 H^+ 浓度成正线性增长关系; 当酸浸液的浓度为 4 mol/L 时, 滤液中总铁离子、 Al^{3+} 的浓度分别为 2588、3779 mg/L, 是相应条件下室温酸浸出液中的 2.84、2.52 倍, 溶出率分别提高 21.91%、6.18%。此外, 由于粉煤灰中的铁是以 FeO 、 Fe_2O_3 的形式存在, 酸溶性较强, 因此反应温度的提高能协同酸浓度提高显著提高铁溶出率 (如图 2)。

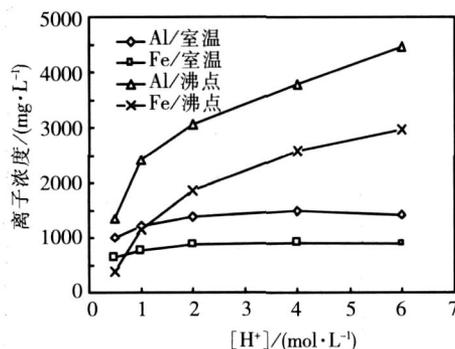


图 1 室温和沸点温度下的酸溶效果

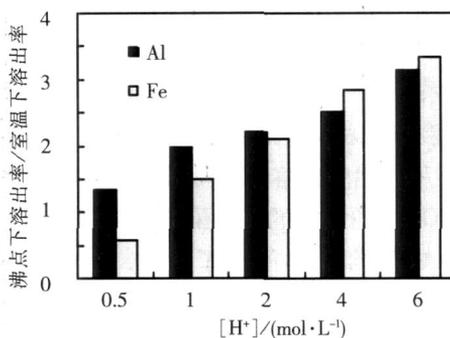


图 2 沸点温度下与室温下的溶出效果比较

2.2 氟化物助酸溶效果

实验研究表明: 以盐酸为浸提液时, NH_4F 的

助溶效果要优于 $KF^{[10]}$, 因此以 NH_4F 为助溶剂、4 mol/L 硫酸 (以 H^+ 计) 为浸提液, 进行低原料配比 ($m_{NH_4F}/m_{FA} = 0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$) 的实验, 其它反应条件同沸点温度下的酸溶实验, 结果如图 3 所示.

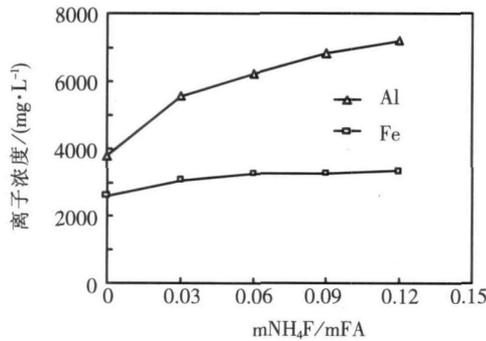


图 3 沸点温度下氟化物的助溶效果

当原料配比 (m_{NH_4F}/m_{FA}) 从 0 增加到 0.03 时, 浸出液中的 Al^{3+} 浓度从 3779 mg/L 提高到 5560 mg/L, 溶出率提高 4.82%, 总铁离子浓度从 2588 mg/L 提高到 3054 mg/L, 溶出率提高 6.09%; 当原料配比从 0.03 增加到 0.12 时, 浸出液中的 Al^{3+} 浓度增加了 1651 mg/L, 溶出率增加 4.87%, 但浸出液中总铁离子浓度变化不大, 仅增加了 302 mg/L. 可见 NH_4F 作助溶剂可以提高粉煤灰中铝的溶出量^[11].

2.3 碱熔后的酸溶效果

高温下, 莫来石、二氧化硅能与碳酸钠反应生成霞石 ($NaAlSi_3O_8$)^[12], 霞石是一种酸溶性物质, 溶于酸后可将粉煤灰中的 Al 释放出来. 因此实验改变原料配比 ($m_{Na_2CO_3}/m_{FA} = 0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.15$), 将碳酸钠和粉煤灰混和均匀后在 850 下焙烧 1 h, 焙烧产物进行室温下的搅拌酸溶实验及沸点温度下的酸溶实验, 硫酸浓度为 4 mol/L (以 H^+ 计), 其它反应条件同沸点温度下的酸溶实验, 结果如图 4 所示. 实验结果表明: 焙烧产物的室温浸出液和沸点温度下的浸出液中 Al^{3+} 和总铁离子的浓度与原料中 Na_2CO_3 的添加量线性增长关系.

实验结果表明: 原粉煤灰在 850 下焙烧 1 h 后, 粉煤灰中铝的酸溶活性降低, 如表 3 所示. 只有当 Na_2CO_3 与粉煤灰的质量配比达到 0.06 以上, 粉煤灰中 Al 的溶出才得到了改善. 单纯粉煤灰在 850 下焙烧后铁的酸溶活性明显降低; 添加 Na_2CO_3 焙烧, 焙烧产物中铁的酸溶性稍有提高, 但仍弱于原粉煤灰中的酸溶性, 见表 3 和图 4.

2.4 混凝实验

2.4.1 粉煤灰基混凝剂处理污水的投加量实验

通过比较实验结果 (如图 5) 可知, 当原料配比 0.12, NH_4F 助溶粉煤灰中的铝、铁的总溶出量最高, 但是混凝剂中的 F^- 必造成二次污染. 同时结合经济性, 选择焙烧产物制得的粉煤灰基混凝剂对生活污水进行混凝实验 (用 $NaOH$ 溶液调节混凝 pH 值为 7~8 之间), 结果如图 6 所示.

表 3 焙烧对粉煤灰中 Al、Fe 溶出的影响

$[H^+]/$ (mol·L ⁻¹)	$Al^{3+}/$ (mg·L ⁻¹)		$(Fe^{3+} + Fe^{2+}) /$ (mg·L ⁻¹)	
	未焙烧	焙烧	未焙烧	焙烧
2	3049	1781	1854	1235
4	3779	1799	2588	1680
6	4447	1948	2971	1978

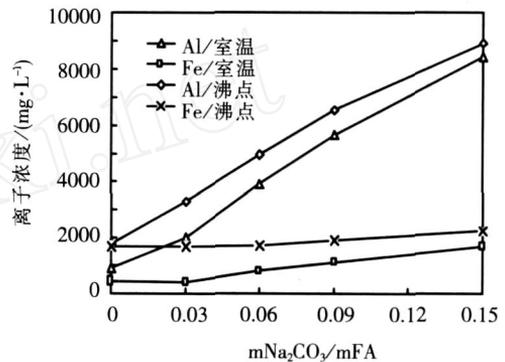


图 4 碱熔后的焙烧产物在室温和沸点温度下的酸溶效果

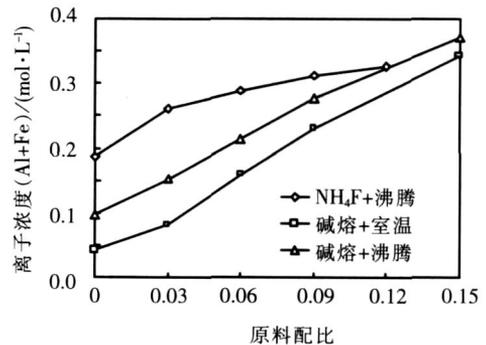


图 5 不同助溶方式的溶出效果比较

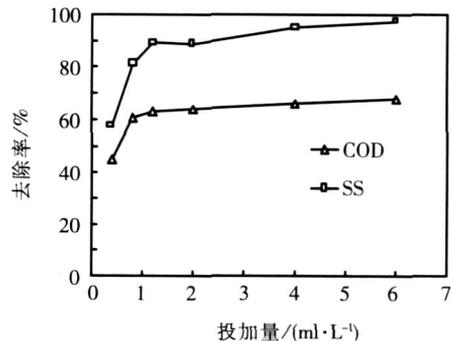


图 6 粉煤灰基混凝剂处理污水的效果

由图 6 可见, 污水净化效果随着粉煤灰基混凝剂投加量的增加而提高, 当投加量 ($V_{\text{混凝剂}} / V_{\text{污水}}$) 为 1.2 mL/L 时, 剩余 COD 为 156 mg/L, SS

为 19 mg/L;继续增加投加量至 6 mL/L, COD 和 SS 的去除率增加不明显,净化效果较稳定.考虑到经济原因,该方法制备的混凝剂处理污水的投加量宜为 1.2 mL/L.

2.4.2 和市售混凝剂的净化污水效果比较

结合实验结果,综合考虑粉煤灰的制备成本及处理污水的药剂成本、污泥产量等问题,选择焙烧产物研制出的混凝剂(原料配比($m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}/m_{\text{FA}}$)为

0.06,焙烧温度 850 ,焙烧时间 1 h,酸固比 3:1, mL/g,加热回流 0.5 h,冷却 0.5 h),处理污水时的投加量为 1.2 mL/L,在投加当量相同(即投加的混凝剂中的 Fe 和 Al 的离子总量相同)条件下,和市售混凝剂的处理效果进行比较(见表 4,均不调节混凝 pH 值).

由表 4 的实验结果可知,自制粉煤灰基混凝剂对污水中的 COD、SS 和 TP 有很好的去除效果.

表 4 自制粉煤灰基混凝剂和市售混凝剂的混凝效果比较

项目	出水 pH	COD		SS		TP	
		剩余/(mg·L ⁻¹)	去除率/%	剩余/(mg·L ⁻¹)	去除率/%	剩余/(mg·L ⁻¹)	去除率/%
自制 FA 混凝剂	6.13	130	69	-	100	0.217	95.75
PAC	7.55	137	67	2	99	0.665	86.98
PFS	7.35	150	64	25	88	0.745	85.41
硫酸铝	7.30	143	66	10	95	0.552	89.20
硫酸铁	7.25	161	62	41	80	0.674	86.81
硫酸铝铁	7.35	150	64	19	91	0.981	80.80

注:“-”代表实验未检测出.

3 结论

1)粉煤灰浸出液中 Al^{3+} 浓度和总铁离子浓度随浸取液酸浓度及反应温度的提高而增大;酸溶反应温度对 Fe 溶出的影响更显著;可以通过改变酸浓度或者反应温度实现混凝剂中金属离子浓度的控制;

2)以 NH_4F 为助溶剂能显著提高酸溶粉煤灰的铝溶出率;850 焙烧后粉煤灰中铝、铁的酸溶性均降低;添加 Na_2CO_3 焙烧(即碱熔),铁的溶出率仍低于原粉煤灰在相应酸溶条件下的溶出率.只有当原料配比($m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}/m_{\text{FA}}$)达到 0.06 以上时,铝的溶出率才高于原煤灰在相同酸溶条件下的溶出率;

3)粉煤灰和纯碱混合焙烧后的焙烧产物和硫酸溶液在沸点温度下反应制备得到的粉煤灰基混凝剂处理生活污水,当投加量为 1.2 mL/L 污水时,处理效果优于市售 PAC、PFS 的处理效果,COD 的去除率达到 69%,磷的去除效果明显高于其它混凝剂,处理后污水澄清,剩余 SS 小于 20 mg/L,且混凝过程中形成的矾花大、沉降快.

参考文献:

- [1] 程爱华,王建东,姚改焕.粉煤灰在水处理中的应用[J].能源与环境,2006,(1):64-65,75.
- [2] WANG Shaobin, WU Hongwei. Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents[J]. Journal of Hazardous Materials B, 2006, 136(3): 482-501.

- [3] FAN Maohong, BROWN R C, WHELOCK TD, *et al*. Production of a complex coagulant from fly ash [J]. Chemical Engineering and Journal 2005, 106(3): 269-277.
- [4] 黄彩海,苏广路,杨丽娟.粉煤灰基混凝剂的制备及应用研究[J].环境科学,1995,16(2):47-49,64.
- [5] 于衍真,李国忠,傅兴华,等.粉煤灰混凝剂的性能研究[J].环境科学学报,1998,18(4):431-434.
- [6] 许佩瑶,丁志农,张振声,等.粉煤灰、硫铁矿渣制备聚铁铝硅混凝剂及应用研究[J].环境工程,2000,18(2):46-49.
- [7] KUTCHKO B G, KM A G. Fly ash characterization by SEM-EDS[J]. Fuel, 2006, 85(17-18): 2537-2544.
- [8] KOUKOUZAS N K, ZENG Rongshu, PERD IKATSIS V, *et al*. Mineralogy and geochemistry of Greek and Chinese coal fly ash: research for potential applications [J]. Fuel, 2006, 85(16): 2301-2309.
- [9] 国家环境总局《水和废水监测分析方法》编委会.水与废水监测分析方法(第四版)[M].北京:中国环境科学出版社,2002.
- [10] 李晔,吴飞,胡海,等.粉煤灰制备 PAFCs 絮凝剂[J].有色金属,2002,54(4):114-116.
- [11] 谢炜平,李红霞.酸溶-微波热解法从粉煤灰中制取聚合氧化铝的研究[J].环境工程,1999,17(2):50-51,69.
- [12] 王丽华,王东升.利用红外光谱确定碱法分解粉煤灰的碳酸钠用量的实验研究[J].光谱学与光谱分析,2005,25(8):1240-1242.

(编辑 张红)