

炉灰渣对地下水中硝基苯的吸附试验研究

尹 军^{1,2}, 张立国¹, 刘志生¹, 谭学军², 赵 可¹, 刘 蕾¹

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2 吉林建筑工程学院
环境工程系, 吉林 长春 130021)

摘 要: 以预处理的炉灰和不同粒径的炉渣为吸附剂,通过吸附动力学、吸附等温线试验,考察了其对地下水中微量硝基苯的吸附性能。结果表明:在常温(15℃)下,炉灰和粒径为 1.25 mm 的炉渣对硝基苯的吸附符合 Freundlich 等温吸附方程,且吸附平衡时间均为 30 min;对于粒径分别为 2.5、5.0、10.0 mm 的 3 种炉渣,通过在 Freundlich 方程中引入吸附剂投加量的修正条件,也可以较好地对其进行线性拟合。对已达到吸附平衡的炉灰和炉渣的后处理试验表明,将其在马福炉内于 300℃ 下煅烧 1 h,可以实现对吸附剂的安全处置。

关键词: 地下水; 炉灰渣; 硝基苯; 吸附

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2006)21-0085-04

Study on Adsorption of Nitrobenzene in Groundwater by Furnace Ash and Slag

YN Jun^{1,2}, ZHANG Li-guo¹, LU Zhi-sheng¹, TAN Xue-jun², ZHAO Ke¹,
LU Lei¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2 Dept. of Environmental Engineering, Jilin Architectural and Civil Engineering Institute, Changchun 130021, China)

Abstract: The adsorption capacities of nitrobenzene in groundwater by pre-treated furnace ash and slag in four different sizes were investigated through adsorption kinetics and adsorption isotherm tests. The experimental results show that under the normal temperature of 15℃, the measured adsorption data of furnace ash and slag in 1.25 mm are fit into the Freundlich equation, and their adsorption equilibrium time is 30 min. While the modified Freundlich equation with dosage of adsorbent can be used to fit those of three slags in 2.5 mm, 5 mm and 10 mm. Post-treatment of furnace ash and slag which have adsorbed nitrobenzene shows that safety disposal of furnace ash and slag can be accomplished by calcination at 300℃ for 1 h.

Key words: groundwater; furnace ash and slag; nitrobenzene; adsorption

硝基苯类化合物是一种被广泛应用的化工原料,主要用于国防、印染、塑料、农药和医药工业等方面^[1]。由于它们的大量生产和广泛应用,已对河流及其流域内的地下水产生了不同程度的污染。去除水中硝基苯的方法主要有化学氧化法、生物降解法和物理法。由于硝基苯在水中具有很高的稳定性,

对其处理采用最多的是吸附法^[2]。

炉渣是煤炭燃烧后排出的固体废弃物,因其多孔玻璃体、多孔碳粒和焦炭含量较高,故具有一定的吸附作用。由于炉渣的多孔碳粒内粘着一定量的硅酸盐矿物及玻璃体,当这些硅酸盐矿物遇水后会在炉渣表面形成水合氧化物,并在不同 pH 值下分别

表现出正离子、中性分子和负离子状态,对溶液中的硝基苯类物质产生不同的吸附效果^[3]。为此,笔者以炉灰和不同粒径的炉渣为研究对象,考察了它们对地下水中微量硝基苯的吸附效果。

1 试验材料与方法

试验所用的炉灰和炉渣取自民用供热锅炉,炉灰为锅炉炉排下灰,煤种为鹤岗煤。在试验过程中将炉渣粉碎为 4 种粒径 (1.25、2.5、5、10 mm),并在试验之前对其进行清洗、酸浸泡的预处理,以去除表面灰尘及可能含有的重金属元素。试验中所用硝基苯原水采用具有一定代表性的地下水配制而成,地下水水质见表 1。

表 1 地下水水质

Tab 1 Water quality of groundwater

指标	浊度 / NTU	色度 / 倍	COD _{Mn} / (mg · L ⁻¹)	UV ₂₅₄ / cm ⁻¹	Fe / (mg · L ⁻¹)	Mn / (mg · L ⁻¹)	碱度 / (mg · L ⁻¹)	硬度 / (mg · L ⁻¹)
数值	0.45	3	2.08	0.017	1.04	1.69	264	329

注: 碱度、硬度值以 CaCO₃ 计。

试验主要检测指标包括浊度、重金属离子、硝基苯浓度等。浊度采用 2100N 型浊度仪测定;重金属离子采用 PEAA800 型原子吸收光谱仪、AFS920 型原子荧光光谱仪测定;硝基苯采用 GC-2010 型气相色谱仪,按照 GB 13194—91 方法测定。炉灰和炉渣经漂洗处理后,在水中浸泡 24 h 后烘干备用。

2 结果与讨论

2.1 炉灰、炉渣的沉降效果

在一系列 1 L 的烧杯中,分别加入 1 L 蒸馏水和质量均为 2.5 g 的炉灰及 4 种不同粒径的炉渣,搅拌 30 min 后静沉,考察炉灰和炉渣的沉降效果,结果如图 1 所示。

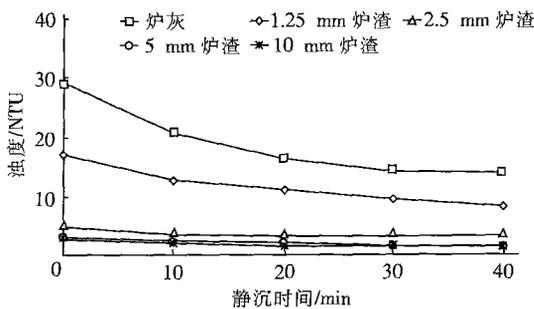


图 1 炉灰和炉渣的沉降效果

Fig 1 Effect of sedimentation of furnace ash and slag

由图 1 可以看出,在蒸馏水中加入相同质量的炉灰及 4 种不同粒径的炉渣后,水中的浊度均有不

同程度的增加,其中炉灰产生的浊度最高,其次是粒径为 1.25 mm 的炉渣,其他三种较大粒径的炉渣产生的浊度均较低。结果表明,如果以炉灰和粒径为 1.25 mm 的炉渣为吸附剂时,应考虑其后续的浊度去除问题。

2.2 预处理后炉灰和炉渣的重金属溶出

参照国家《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—85)中的有关标准,采用 PEAA800 型原子吸收光谱仪、AFS920 型原子荧光光谱仪对预处理后的炉灰、炉渣 (2.5 mm) 中可能溶出的重金属进行了测定。考虑到炉灰、炉渣的吸附能力,其投量分别定为 10、100 g/L,主要检测指标为 Zn、Cr⁶⁺、Cu、Ag、Cd、Pb,试验结果如表 2 所示。

表 2 重金属溶出试验结果

Tab 2 Leaching test of heavy metals μg · L⁻¹

项目	Zn	Cr ⁶⁺	Cu	Ag	Cd	Pb
10 g/L 的炉灰	1	<1	<1	<1	0.3	<1
10 g/L 的炉渣	6	<1	<1	<1	0.3	<1
100 g/L 的炉灰	2	<1	<1	<1	0.4	<1
100 g/L 的炉渣	8	<1	<1	<1	0.3	<1

结果表明,在不同的吸附剂投量下,检测的 6 种重金属溶出量均未超标,只有 Zn、Cd 的溶出量随着炉灰和炉渣投量的增加略有升高,而其余 4 种重金属的溶出量均无变化。

2.3 对硝基苯的吸附效果

称取 2.5 g 预处理后的炉灰和 4 种不同粒径的炉渣于 250 mL 碘量瓶中,加入 200 mL 硝基苯浓度为 84.517 μg/L 的地下水样,控制水浴温度为 15℃,在 HZS-H 型恒温水浴振荡器内以 160 次/min 的频率振荡至预定时间,并定时取样测定每一个碘量瓶中上清液的硝基苯浓度。采用差减法计算吸附容量,结果如图 2 和图 3 所示。

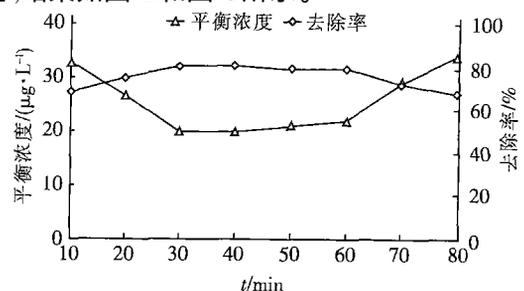


图 2 炉灰对硝基苯的吸附效果

Fig 2 Adsorption effect of nitrobenzene by furnace ash

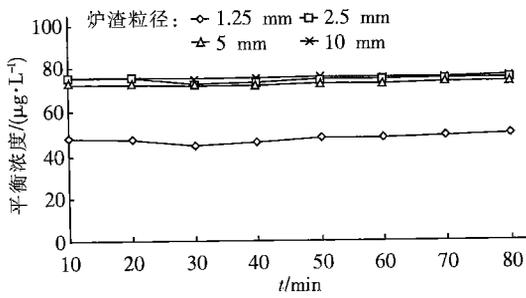


图 3 不同粒径的炉渣对硝基苯的吸附效果

Fig 3 Adsorption effect of nitrobenzene by slag of different sizes

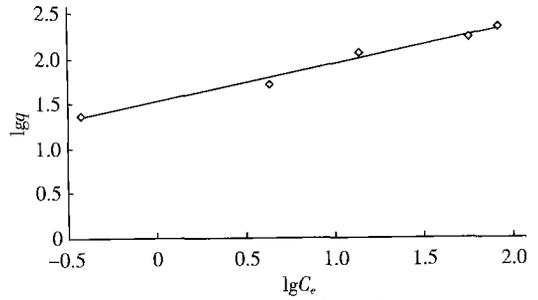
从图 2 可以看出,对于炉灰而言,在前 30 min 内,硝基苯的平衡浓度随着时间的延长逐渐降低,说明此阶段内炉灰对硝基苯的吸附速率较快;在 30 ~ 60 min 内,硝基苯的平衡浓度略有升高,但是变化并不明显;而在 60 min 以后,其平衡浓度又开始上升,说明硝基苯开始从炉灰上脱附。因此,炉灰对硝基苯的吸附平衡时间宜为 30 min。

从图 3 可以看出,4 种粒径的炉渣对硝基苯的吸附效果较差,但粒径为 1.25 mm 的炉渣吸附能力明显优于其他 3 种大粒径的炉渣,其对硝基苯的去除率约为 50%。分析其原因是由于炉渣粒径的增大导致其比表面积减小,从而使得炉渣的吸附容量随之下降。试验结果表明,粒径为 1.25 mm 的炉渣对硝基苯的吸附时间宜为 30 min。

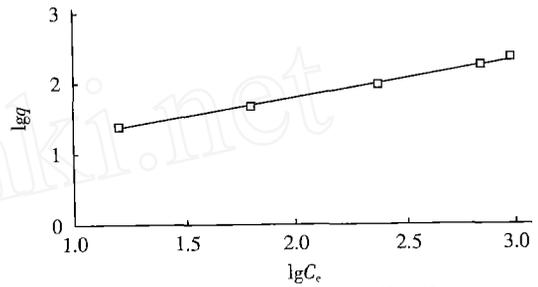
2.4 炉灰、炉渣的吸附等温线

采用一次平衡法进行等温吸附试验,控制水浴温度为 15℃,在水浴恒温振荡器内振荡 30 min,取样测定硝基苯的平衡浓度,并计算炉灰和炉渣的吸附容量。具体试验方法:以地下水配制硝基苯浓度为 1 mg/L 的原水,分别投加 0.5、1、2、5、10 g/L 的炉灰和 1.25 mm 炉渣进行等温吸附试验。由于大粒径炉渣的吸附容量较低,因此在硝基苯原水浓度为 0.51 mg/L 的条件下,进行其他 3 种大粒径 (2.5、5、10 mm) 炉渣的等温吸附试验,其中炉渣的投量分别为 1、5、10、20、30 g/L,试验结果如图 4 和图 5 所示。

从图 4 和图 5 可知,对于炉灰和粒径为 1.25 mm 的炉渣而言,采用 Freundlich 方程的拟合效果较好;而对于其他 3 种大粒径的炉渣,通过在 Freundlich 方程中引入吸附剂投量的修正条件,也可以较好地对其进行线性拟合。



a. 炉灰的吸附等温线



b. 1.25 mm 炉渣的吸附等温线

图 4 Freundlich 方程拟合的吸附等温线

Fig 4 Adsorption isotherms fitted by Freundlich equation

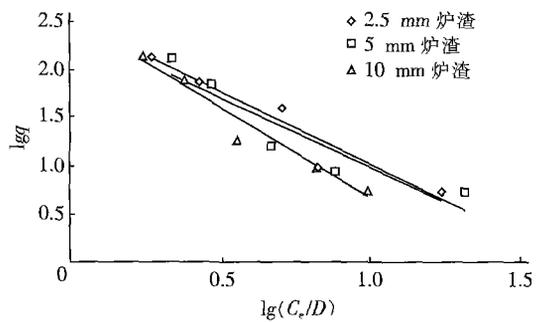


图 5 修正的 Freundlich 方程拟合的吸附等温线

Fig 5 Adsorption isotherms fitted by modified Freundlich equation

分别以 Freundlich 方程和修正的 Freundlich 方程对等温吸附数据进行线性拟合,并用最小二乘法求得了回归方程常数及相关系数,其结果见表 3,其中修正的 Freundlich 方程对数表达式为:

$$\lg q = \lg K + n \lg \frac{C_e}{D}$$

式中 C_e ——硝基苯的平衡液相浓度, $\mu\text{g/L}$
 q ——单位质量炉灰或炉渣对硝基苯的平衡吸附量, $\mu\text{g/g}$
 D ——炉灰或炉渣的投加量, g/L
 K, n ——常数

根据表 3 中等温吸附方程的系数可知,当温度为 15℃、吸附剂投量为 1 g/L、硝基苯的平衡浓度为

5 $\mu\text{g/L}$ 时, 炉灰的吸附容量最大, 可达到 66.5386 $\mu\text{g/g}$, 而炉渣的吸附容量随着粒径的增大而减小, 其他 3 种大粒径炉渣的吸附容量则相对较低。

表 3 线性拟合结果

Tab 3 Data of linear fitting

吸附剂		Freundlich等温式			修正的 Freundlich等温式		
		lgK	n	R ²	lgK	n	R ²
炉灰		1.540 2	0.404 7	0.962 6	1.435 7	0.766 6	0.838 0
炉渣	1.25 mm	0.703 8	0.545 9	0.975 7	1.295 9	-0.540 8	0.661 2
	2.5 mm	-3.997 6	2.495 6	0.833 2	3.442 4	-1.523 9	0.910 5
	5 mm	-4.567 9	2.656 8	0.804 7	3.253 9	-1.413 4	0.872 1
	10 mm	-2.007 2	1.635 1	0.639 4	3.696 1	-1.900 9	0.945 9

2.5 吸附平衡的炉灰、炉渣的后处理

为了保证已达到吸附平衡的炉灰、炉渣不会对环境造成二次污染, 需对其进行安全处置。为此, 考察了高温煅烧对完成吸附平衡的炉灰、炉渣的处置效果。

试验方法为: 分别取 0.5、1、2、5、10 g 达吸附平衡的炉灰和粒径为 1.25 mm 的炉渣, 将其置于马福炉内在 300 $^{\circ}\text{C}$ 下高温煅烧 1 h, 冷却后置于 250 mL 的碘量瓶内, 并添加蒸馏水至 200 mL, 水浴振荡 30 min 后测定上清液中的硝基苯浓度。试验结果如表 4 所示。

表 4 高温煅烧后吸附剂的硝基苯溶出结果

Tab 4 Leaching result of nitrobenzene in adsorbent after calcination $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

吸附剂类型	试样 1	试样 2	试样 3	试样 4	试样 5
炉灰	0.371	0.482	0.841	1.652	2.514
1.25 mm 的炉渣	0.672	0.893	1.911	2.877	3.867

由表 4 可知, 对于炉灰和粒径为 1.25 mm 的炉渣, 随着其投量的增加, 经 300 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后硝基苯的残留量虽略有升高, 但在蒸馏水中的溶出量均未超标。因此, 通过高温煅烧可以实现对吸附剂的安全处置。

3 结论

通过吸附动力学试验, 确定炉灰 (供热锅炉排下灰) 和粒径为 1.25 mm 炉渣的吸附平衡时

间为 30 min。

通过 15 $^{\circ}\text{C}$ 下 Freundlich 方程和修正的 Freundlich 方程对等温吸附数据的线性拟合可知, 炉灰或炉渣投量均为 1 g/L, 硝基苯的平衡浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ 时, 炉灰的吸附容量最大, 而炉渣的吸附容量随着粒径的增加而减小。

对已达到吸附平衡的炉灰和炉渣的后处理试验表明, 将其在马福炉内于 300 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 1 h, 即可完成对其的安全处置, 不会造成硝基苯的大量溶出, 而且随着吸附剂投量的增加, 硝基苯的溶出量虽略有升高, 但均未超标。

参考文献:

- [1] 郑金来, 李君文, 晁福寰. 苯胺、硝基苯和三硝基甲苯生物降解研究进展 [J]. 微生物学通报, 2001, 28 (5): 85 - 88.
- [2] 宗红鹰, 谢强. 硝基苯生产废水处理技术进展 [J]. 化工环保, 2003, 23 (5): 265 - 269.
- [3] 王福元, 吴正严. 粉煤灰利用手册 [M]. 北京: 中国电力出版社, 1997.

电话: (0431) 5935277

E-mail: zhangli2guo3@163.com

hitjunyin@163.com

收稿日期: 2006 - 06 - 19

贯彻执行《中华人民共和国水土保持法》