

粉煤灰吸附除磷的改性研究

苗文凭^{1,2} 林海^{2*} 卢晓君²

(1. 中冶京诚工程技术有限公司, 北京 100176; 2. 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083)

摘要 研究了粉煤灰的最佳改性条件及其吸附理论模型。获得了粉煤灰用于吸附含磷量为 5 mg P/L 的模拟二级出水的 3 种改性的最佳条件 (21 °C): (1) 0.25 mol/L 盐酸改性的粉煤灰对磷的去除率为 76.0%, 出水含 1.20 mg P/L; (2) 300 °C 下煅烧的粉煤灰对磷的去除率为 93.8%, 出水中磷含量达到了 0.31 mg P/L; (3) 低火 (119 W) 改性的粉煤灰的磷去除率达 95.4%, 出水含 0.23 mg P/L。试验结果表明: Langmuir 方程能很好地解释两种改性粉煤灰的吸附动力学 ($R^2 = 0.9188$, S E = 0.0032), 而 Simple Elovich 方程在描述两者的吸附动力学试验数据上显示出优越性 ($R^2 = 0.9427$, S E = 0.029)。

关键词 吸附除磷 粉煤灰 改性 吸附等温线 吸附动力学

中图分类号 X703 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2008)04-0502-05

Adsorption of phosphate using modified fly ash from water solution

Miao Wenping^{1,2} Lin Hai² Lu Xiaojun²

(1. Capital Engineering & Research Incorporation Limited, Beijing 100176;

2. School of Civil & Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

Abstract The optimal conditions of different modification and the theoretical adsorption models were studied. The optimal modification conditions of acid treatment, thermal treatment and microwave activation for fly ash (FA) used in treating artificial secondary effluent (5 mg P/L) were determined, (1) the phosphate removal efficiency of FA activated by 0.25 mol/L HCl is 76.0% with the effluent containing 1.20 mg P/L. (2) FA calcined at 300 °C remove 93.8% of phosphate, remaining 0.23 mg P/L. (3) FA modified by microwave at 119 W possess 95.4% phosphate removal efficiency with 0.23 mg P/L residue. The results showed that the Langmuir Equation provides better fittings in terms of R^2 and S E values ($R^2 = 0.9188$, S E = 0.0032) and the Simple Elovich Equation can describe the adsorption data better ($R^2 = 0.9427$, S E = 0.029).

Key words phosphate adsorption; fly ash; modification; adsorption isotherm; adsorption kinetics

利贝格最小定律表明,在藻类分子量所占的重量百分比中,磷最小,氮次之。因此,控制排入水体中的磷的含量对于控制富营养化更有现实意义。

目前,除磷方法包括生物法,化学法及两种方法的联合和吸附法。吸附法除磷由于高效快速、无二次污染、易操作、可回收利大、金属氧化物活性点丰富且其成本低廉,已成为国内外吸附除磷的研究热点,但是已有的研究多集中于高温、高浓度磷含量的配水的研究,故本研究在模拟二级处理出水的条件下 (5 mg P/L),考查了粉煤灰吸附模拟二级出水的 3 种改性方法的最佳条件,并研究了两种较好的吸附剂的吸附等温线和吸附动力学模型。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验所用粉煤灰的主要化学组成为 (质量百分

比): SiO_2 45.62%, Al_2O_3 40.27%, Fe_2O_3 3.21%, MgO 0.48%, CaO 3.14%, TiO_2 1.61%, C_2O_3 1.42%, MnO_2 0.03%。试验用水为磷酸二氢钾 (分析纯) 配制的 5 mg P/L 模拟二级出水。

1.2 试验方法

1.2.1 酸改性

分别用浓度为 0.075、0.25、0.75、1.0、1.5、2 和 3.5 mol/L 的盐酸和硫酸浸渍粉煤灰 (固液比为 1:10 g/mL) 2 h,并以 200 r/min 搅拌,用去离子水洗涤至中性,然后将其在 100 °C 下烘干 2 h,放入干燥器中备用。

1.2.2 热改性

用马弗炉分别在 200、300、400、500、600、700 和

收稿日期: 2007-08-23; 修订日期: 2007-09-23

作者简介: 苗文凭 (1982~), 女, 硕士研究生, 主要从事污水处理研究。E-mail: ldmiao@163.com

* 通讯联系人

800 °C下对粉煤灰进行煅烧 1 h, 炉膛内冷却 30 min, 放入干燥器中备用。

1.2.3 微波改性

将粉煤灰分别放在微波炉的高火 (700 W)、中火 (462 W) 和低火 (119 W) 档改性 4 min, 然后放入干燥器中备用。

1.2.4 吸附试验

将 0.5 g 吸附剂投加到盛有 250 mL 配制水样 (5 mg P/L) 的 300 mL 的锥形瓶中, 21 °C 条件下, 在全温振荡器中以 200 r/min 振荡吸附 2 h, 抽滤, 测定过滤后清液中的磷含量。所有试验均未调节 pH 值。

1.3 检测方法

采用《钼酸铵分光光度法检测总磷》(GB11893-89) 测定出水中的总磷含量。

粉煤灰的比表面积和平均粒径采用 Winer2000 激光粒度分析仪检测。

利用化学全分析测定粉煤灰的化学组成^[1]。

2 结果和讨论

2.1 粉煤灰原样的除磷能力

由于生活污水的温度在 11~21 °C 范围内, 为了研究天然粉煤灰的实际吸附二级处理出水中磷酸盐的能力, 分别在 11 °C、16 °C 和 21 °C 条件下, 考察粉煤灰对 5 mg P/L 水样中磷酸盐的吸附能力。其试验结果如图 1 所示。

图 1 表明: 粉煤灰原样对磷的吸附随着温度的升高而明显增强, 这是由于粉煤灰对水中磷酸盐的吸附主要属于化学吸附^[2], 温度升高有利于提高反应的活化能。在 21 °C 时, 其出水的磷含量为 1.54 mg P/L, 仍没有达到《北京市水污染物排放标准 (试行)》中的 0.5 mg P/L 的要求。因此, 有必要对其进行改性处理以满足相应的排放标准。为了改善粉煤灰的吸附性能, 采取了酸改性、热改性和微波改性 3 种方法对其进行活化。

2.2 粉煤灰的酸改性

不同浓度盐酸、硫酸改性粉煤灰对磷的吸附能力如图 2 所示。

由图 2 可以看出, 硫酸改性的粉煤灰吸附磷的能力基本没有变化, 盐酸改性的粉煤灰随着改性酸浓度的增加, 剩余磷含量也随之显著增大, 0.25 mol/L 盐酸改性的粉煤灰获得了最好的效果, 剩余磷含量为 1.20 mg P/L。

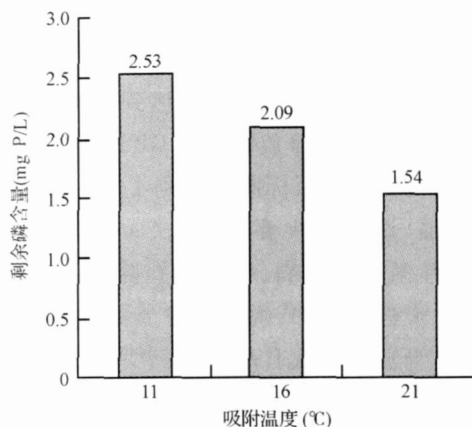


图 1 不同温度下粉煤灰原样的除磷能力比较

Fig. 1 Phosphate adsorption capacity of fly ash at different temperatures

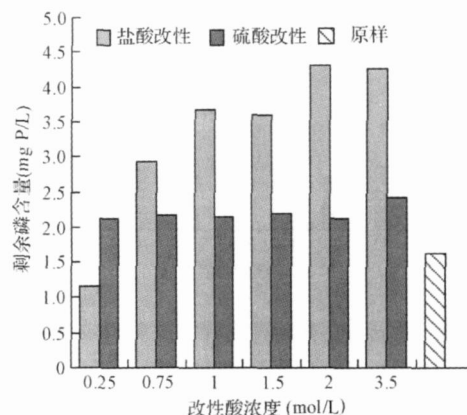


图 2 不同浓度酸改性粉煤灰的除磷效果比较

Fig. 2 Comparison of P-adsorption capacity of fly ash modified by different concentrations of HCl and H₂SO₄

当改性酸的浓度较低时, 盐酸会使粉煤灰表面的负电荷减少, 这有利于其对阴离子 (PO_4^{3-}) 的吸附, 但是随着改性酸浓度的增加粉煤灰中的活性金属氧化物溶解, 导致其中吸附磷酸盐的活性点剧减^[3], 致使改性粉煤灰的处理效果与改性酸的浓度成负相关。

2.3 粉煤灰的热改性

粉煤灰具有很大的比表面积和孔隙率, 但是未改性粉煤灰的空隙中通常被自由水占据, 而影响了其吸附性能。可以参考非金属矿物的热改性方法^[4]。

不同温度热改性的粉煤灰的除磷能力如图 3 所示。

图 3 数据表明, 在 200~800 °C 煅烧条件下, 粉

煤灰的除磷能力均得到显著提高,但随着热改性温度的升高,除磷能力反而变差。在 300 °C下改性的粉煤灰的处理出水中磷的含量达到了 0.31 mg P/L,远低于《污水综合排放标准》(GB8978-1996)中规定的 1 mg P/L的国家标准并达到了《北京市水污染物排放标准(试行)》中要求的 0.5 mg P/L的标准。随着热改性温度的升高,粉煤灰孔隙中的自由水脱离空隙,比表面积增加,磷吸附的金属氧化物活性点暴露,但是当温度继续升高时,高温将破坏粉煤灰的微孔,导致孔隙率剧降,所以温度继续增加反而不利于粉煤灰对磷的吸附。

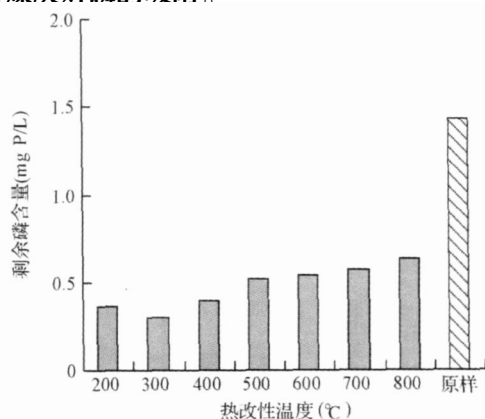


图3 不同温度热改性粉煤灰的除磷效果对比

Fig.3 P-adsorption capacity of fly ash calcined at different temperatures

2.4 粉煤灰的微波改性

不同功率微波改性制得的粉煤灰对磷的吸附能力如图4所示。

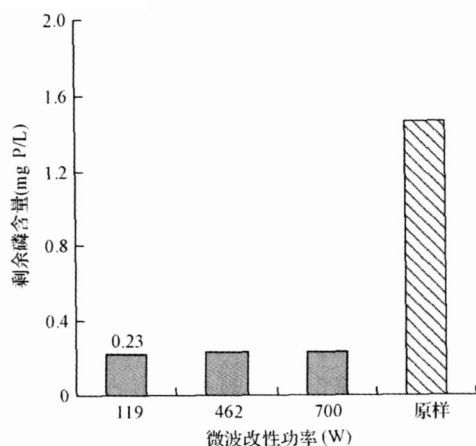


图4 不同功率微波改性粉煤灰的除磷能力比较

Fig.4 Effect of fly ash activated by different microwave powers on P-residue

从图4可以得出,经微波改性后,粉煤灰的除磷能力较原样有了很大程度的提高,低火(119 W)、中火(462 W)和高火(700 W)改性的粉煤灰基本没有差别,低火(119 W)改性的粉煤灰为微波改性的最佳条件,其吸附的剩余磷含量达到了 0.23 mg P/L。

3 吸附理论研究

3.1 吸附等温线

粉煤灰对磷酸盐的吸附主要是化学吸附,基于单分子层吸附理论的假设,采用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程对吸附等温线数据进行拟合。

$$\text{Freundlich 方程: } q = KC^{1/n} \quad (1)$$

$$\text{Langmuir 方程: } q = \frac{q_m bC}{1 + bC} \quad (2)$$

公式(1)、(2)中:

式中: q —磷酸盐吸附量, mg P/g

C —磷酸盐平衡浓度, mg P/L;

K, n, b —吸附常数;

q_m —饱和吸附量, mg/g

在 21 °C 条件下,分别向盛有 250 mL 的 5、10、20、40、50、70、100、150 mg P/L 水样的锥形瓶中投加 10 g 粉煤灰,将其放入全温振荡器中在 200 r/min 条件下搅拌 24 h。用 0.45 μm 滤膜过滤并分析磷酸根浓度。

磷酸盐吸附等温线的 Langmuir 和 Freundlich 回归分别如图5和图6所示。在磷酸盐平衡浓度为 5 ~ 150 mg P/L 范围内,粉煤灰吸附磷酸盐的量随着磷酸盐平衡浓度的增加而增加。

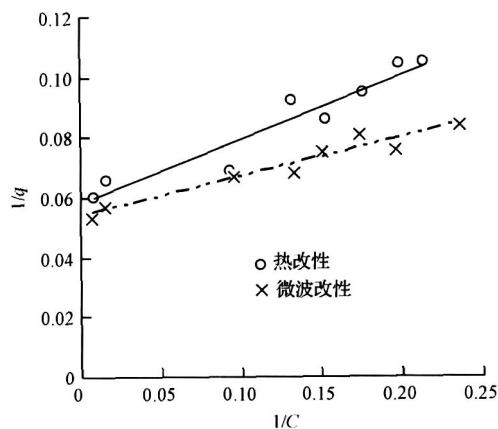


图5 Langmuir吸附等温曲线

Fig.5 Langmuir isotherm

图5和图6表明:微波改性的粉煤灰较热改性

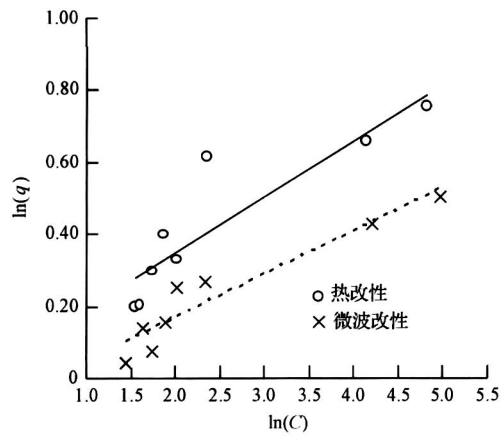


图 6 Freundlich 吸附等温曲线
Fig. 6 Freundlich isotherm

的粉煤灰具有更强的吸附磷酸盐的能力。这是因为在改性过程粉煤灰的通道被打开、孔穴半径增大,又新生了很多微孔,而微波改性过程是体加热,受热均匀,更有利于上述过程的进行。

两种吸附等温线的回归后系数及相关度系数的平方 (correlation coefficient, R^2) 和标准误差 (standard error of estimated, S E) 见表 1。由表 1 知, $\frac{1}{n}$ (微波改性) 和 $\frac{1}{n}$ (热改性) 都小于 0.5, 且微波改性的粉煤灰的饱和吸附量可以达到 18.62 mg P/g, 说

明两者均易于吸附磷酸盐, 而微波改性的粉煤灰更具有优越性。由 R^2 和 S E 可知, Langmuir 方程更适用于两种改性的粉煤灰。

3 2 吸附动力学

采用 Power Function 方程和 Simple Elvich 方程对吸附动力学试验数据进行回归。

Power Function 方程: $q = at^b$ (3)

Simple Elvich 方程: $q = a + b \ln t$ (4)

公式 (3)、(4) 中:

q —吸附磷含量, mg P/g;

t —吸附时间, h;

a, b —吸附系数。

在 21 °C 条件下, 向 250 mL 5 mg P/L 的水样中加入 2.5 g 粉煤灰, 在全温振荡器内以 200 r/min 搅动, 并每隔一定时间从三角瓶中取数毫升反应混合液, 抽滤, 测定磷含量。

热改性和微波改性的吸附动力学结果分别如图 7 和图 8 所示。热改性粉煤灰和微波改性粉煤灰具有相近的吸附动力学, 这也是因为两种方法都是对原样采取热处理的方法。吸附 15 min 时, 两者的磷的去除率均达到了 95% 以上, 差别很小。

两种吸附动力学的回归后系数及相关度系数的平方和标准误差见表 2。由两种回归方程的 R^2 和 S E 知, 两种粉煤灰的吸附动力学更符合 Simple Elvich 方程。

表 1 吸附等温线回归参数

Table 1 Regression coefficient of phosphate adsorption isotherm

粉煤灰	Freundlich Equation ($q = KC^{1/n}$)				Langmuir Equation ($q = q_m bC / (1 + bC)$)			
	K	$1/n$	R^2	S E	q_m	b	R^2	S E
热改性	1.30	0.1546	0.8038	0.10	17.21	0.272	0.9188	0.0054
微波改性	1.77	0.1188	0.9034	0.055	18.62	0.413	0.9427	0.0028

表 2 吸附动力学回归参数

Table 2 Regression coefficient of phosphate adsorption kinetics

粉煤灰	Power Function Equation ($q = at^b$)				Simple Elvich Equation ($q = a + b \ln t$)			
	a	b	R^2	S E	a	b	R^2	S E
热改性	0.4903	0.1157	0.7965	0.087	0.4977	0.0519	0.8550	0.032
微波改性	0.4888	0.116	0.8275	0.081	0.4963	0.0523	0.8839	0.029

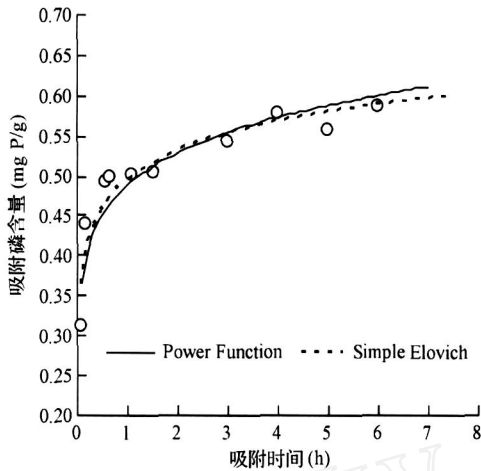


图 7 热改性粉煤灰的吸附动力学曲线
Fig. 7 Phosphate adsorption kinetics of fly ash modified by calcination

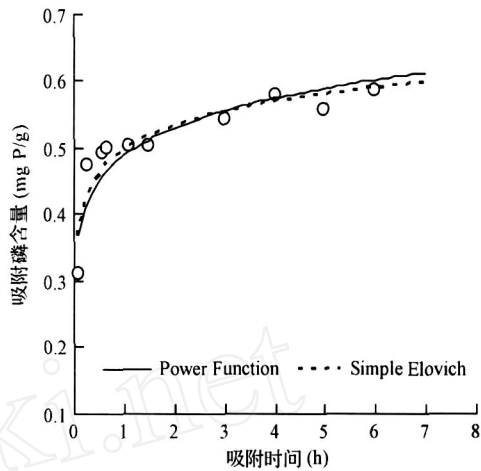


图 8 微波改性粉煤灰的吸附动力学曲线
Fig. 8 Phosphate adsorption kinetics of fly ash modified by microwave

4 结 论

热改性和微波改性能够显著提高粉煤灰的除磷能力,且吸附反应在 0.25 h 内即可达到平衡。得出在初始磷含量为 5 mg P/L 时:

- (1) 300 °C 下煅烧的粉煤灰对磷的去除率为 93.8%,出水中磷含量达到了 0.31 mg P/L。
- (2) 低火 (119 W) 改性的粉煤灰的磷去除率达 95.4%,出水含 0.23 mg P/L。

试验结果表明:Langmuir 方程和 Simple Elovich 方程能够很好的描述吸附等温线试验的结果和吸附动力学试验数据。

参 考 文 献

[1] Hengpeng Ye, Fanzhong Chen, Yanqing Sheng Adsorption of phosphate from aqueous solution onto modified palygorskites Separation and Purification Technology, 2006, 50 (3): 283~290

[2] Ensar O. Sorption of phosphate from solid/liquid interface by fly ash Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng Aspects, 2005, 262 (1~3): 113~117

[3] Yanzhong Li, Changjun Liu, Zhaokun Luan, et al Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash Journal of Hazardous Materials, 2006, 137 (1): 374~383

[4] 孙宝歧,吴一善,梁志标. 非金属矿深加工. 北京:冶金工业出版社, 1995. 66~135