

粉煤灰处理含钼废水的效果及吸附机理研究

贾含帅^{1,2}, 刘汉湖^{1,2}, 于常武³, 胡 舒^{1,2}, 周 江^{1,2}

(1. 中国矿业大学 环境与测绘学院, 江苏 徐州 221116; 2. 中国矿业大学 江苏省资源环境信息工程重点实验室, 江苏 徐州 221116; 3. 辽宁工业大学 化学与环境工程学院, 辽宁 锦州 121000)

摘 要: 利用粉煤灰对模拟的含钼废水进行除钼吸附实验, 分别研究了吸附过程中溶液 pH 值、吸附剂投加量对吸附效果的影响, 并对吸附等温方程及动力学进行了探讨。结果表明, 在吸附质钼初始浓度为 10 mg/L、pH=3.1 条件下, 粉煤灰对钼的吸附效果最好, 除钼率为 74.3%; 对于 50 mL 的含钼溶液, 当吸附剂投加量为 2.5 g 时除钼率达到最高值 85.4%。粉煤灰对钼的吸附符合 Langmuir 吸附等温方程, 以表面单分子层吸附为主; 吸附过程符合二阶动力学模型, 同时具有物理吸附和化学吸附的特征。

关键词: 粉煤灰; 除钼; 吸附; 吸附等温方程; 二阶动力学模型

中图分类号: X 703.5

文献标识码: A

文章编号: 1004-0536(2012)04-0073-04

Molybdenum-containing Wastewater Treatment Effect of Fly Ash and its Adsorption Mechanism

JIA Han-shuai^{1,2}, LIU Han-hu^{1,2}, YU Chang-wu³, HU Shu^{1,2}, ZHOU Jiang^{1,2}

(1. School of Environment Science & Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 2. Jiangsu Provincial Key Laboratory of Resources and Environmental Information System, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 3. School of Chemical & Environmental Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121000, China)

Abstract: Molybdenum removal experiments of simulated molybdenum-containing wastewater were carried out with fly ash as the absorbent. Influences of absorption pH and absorbent dosage on adsorption results were studied, and the adsorption isotherm equation and kinetics were discussed. The results show that the adsorption effect of fly ash for molybdenum is best with a molybdenum removal rate of 74.3%, under the conditions of molybdenum initial concentration 10 mg/L and pH=3.1. The addition of 2.5 g absorbent into 50 mL molybdenum-containing solution results in optimum molybdenum removal up to 85.4%. Molybdenum adsorption on fly ash conforms with Langmuir adsorption isotherm equation, dominated by surface single-molecule layer adsorption. The adsorption kinetic data are fitted with second-order kinetic model, representing the characteristics of both physical adsorption and chemisorption.

Keywords: fly ash; molybdenum removal; adsorption; adsorption isotherm equation; second-order kinetic model

钼是动植物生存所必需的微量元素之一, 同时也是国民经济发展中重要的战略资源。然而, 钼矿开采过程造成了严重的钼污染问题, 生活饮用水水源近年来不时遭受钼污染, 严重威胁到饮用者的健

康与安全。饮用水除钼已经成为水处理领域一项亟待解决的技术难题。国内外处理含钼废水的方法主要有吸附法、化学沉淀法、萃取法、复合药剂法^[1]和人工湿地处理^[2]等。但这些方法在二次污染和经济

收稿日期: 2011-12-30; 修订日期: 2012-06-11

通讯作者: 刘汉湖(1965-), 男, 教授, 博导, 主要从事水污染控制研究, E-mail: hanhucumt@sina.com

效益等方面有着明显的局限性,均未得到广泛应用。粉煤灰是火力发电厂的主要废弃物。随着经济的快速发展,煤炭消耗量日益增加,粉煤灰的产量也逐年增大,严重危害环境。如何充分利用粉煤灰,将其变废为宝,已成为工业和环保领域一项重要的研究课题^[3]。粉煤灰具有较强的碱性和吸附性,已被许多学者用于污水处理中^[4],如对含重金属废水^[5,6]、有机废水^[7,8]、城市生活污水^[9]的处理等,均取得了良好效果。但对利用粉煤灰的吸附特性处理含钼废水,并探讨吸附机理的研究则十分缺乏。为此,本文尝试用粉煤灰处理含钼废水,研究粉煤灰对钼的吸附效果及机理。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

主要仪器为:FA1604N 电子天平;PHS—3CA 精密酸度计;SHZ—82A 恒温水浴锅;722N 可见分光光度计;AP—01 真空泵;LG—50 理化干燥箱。

主要试剂为:37% 盐酸;优级纯硫酸;分析纯硫氰酸铵(NH_4CNS);氯化亚锡(SnCl_2);氢氧化钠;硫酸亚铁(FeSO_4);100 mg/L 钼标准溶液,由三氧化钼在氢氧化钠溶液中溶解后用去离子水定容配制而成,稀释后使用。

1.2 粉煤灰及其预处理

所用粉煤灰来自采暖锅炉房废弃物堆放场,筛取粒径 0.15~0.18 mm 部分为吸附剂材料。根据 Lin 等^[10]研究成果,先将粉煤灰用浓度为 1 mol/L 的 H_2SO_4 溶液于 50 °C 处理 24 h,接着用蒸馏水多次洗涤后过滤并于 105 °C 烘干 20 h,这样可大大提高粉煤灰的比表面积和饱和吸附容量。烘干后的粉煤灰保存于试剂瓶中备用。

1.3 实验方法

在 250 mL 锥形瓶中加入 50 mL 钼标准溶液(10 mg/L),控制溶液 pH 值为 1.8~9.4,投入 0.5~3.0 g 预处理过的粉煤灰进行吸附实验。采样时间以 30 min 为周期,连续取样 4 h。每次所取水样均采用硫氰酸盐分光光度法^[11]测定钼的浓度。

2 结果与讨论

2.1 pH 对除钼效果的影响

投加 2.5 g 粉煤灰、控制不同的溶液 pH 值进行吸附实验,吸附 30 min 时的除钼率如图 1 所示。

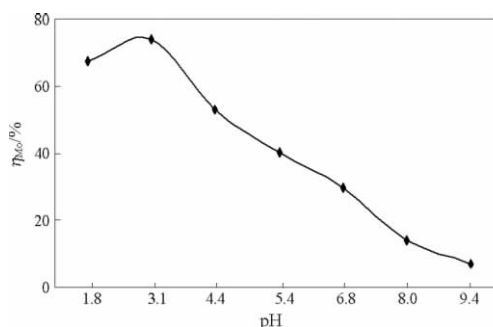


图1 不同溶液 pH 条件下的除钼率

Fig. 1 Molybdenum removal rate under different solution pH

由图 1 可见,当溶液 pH 从 1.8 上升到 3.1 时,除钼率由 67.5% 提高到 74.3%,但继续增大 pH 值除钼率反而呈下降趋势,当 pH=9.40 时除钼率仅 7.6%。这是因为在 pH 较低的酸性条件下,粉煤灰表面会溶出一部分 Fe、Al 等金属离子,从而使其微孔性状改变,吸附点增加^[12]。韩丽娟等^[13]对粉煤灰和改性粉煤灰表面电位的研究结果表明,在酸性条件下粉煤灰表面 Zeta 电位表现为较强的正电性,可吸附溶液中带负电的钼酸根离子。虽然当 pH>6.5 时,溶液中的钼主要以 MoO_4^{2-} 形式存在,且其此时稳定性和活动性均较强^[14,15],但溶液中 OH^- 浓度也较高,与 MoO_4^{2-} 竞争吸附点,产生了同离子抑制效应,使粉煤灰对钼的吸附效果下降。本实验中粉煤灰吸附钼的最佳溶液 pH 值为 3.1。

2.2 吸附剂量对除钼效果的影响

在 pH=3 的条件下,分别投加不同剂量的粉煤灰进行吸附实验,吸附 30 min 时的除钼率见图 2。

由图 2 可见,当粉煤灰投加量为 0.5~2.5 g 时,除钼率随其投加量的增加而逐渐增加,这是由于

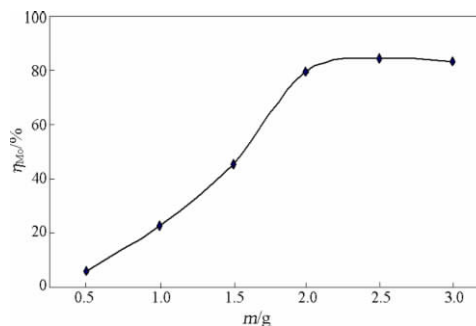


图2 不同粉煤灰投加量条件下的除钼率

Fig. 2 Molybdenum removal rate under different dosage of fly ash

随着吸附剂量的增加,粉煤灰提供给钼离子的附着点也随之增加。而当粉煤灰投加量大于 2.5 g 时,继续增加吸附剂,除钼率并没有明显变化。本实验对于 50 mL 的含钼溶液(初始钼浓度为 10 mg/L),粉煤灰的最佳投加量为 2.5 g,除钼率为 85.4%,吸附效果较好,可见利用粉煤灰除钼是一种很好的以废治废方法。

吸附分配系数(K_{DC})通常用来反映吸附剂在吸附系统中的表面结合能力^[16],可用式(1)来表达:

$$K_{DC} = C_s / C_w \quad (1)$$

式中, C_s 为吸附质在固相吸附剂中的浓度(mg/g); C_w 为吸附质在溶液中的浓度(mg/L)。

如果吸附剂的表面表现为与溶液同质的性质,则在某一固定 pH 下其 K_{DC} 不会随着剂量的改变而

改变,即表现为同质吸附。图3给出了不同吸附剂

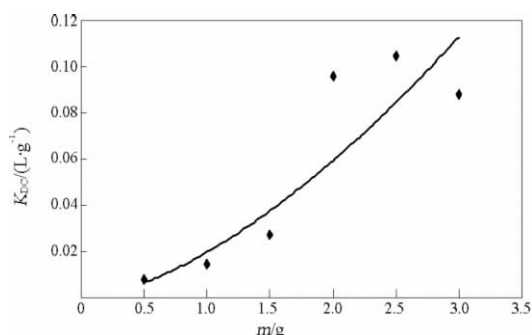


图3 粉煤灰对钼的吸附分配系数与其剂量的关系

Fig 3 Relationship between distribution coefficient of molybdenum adsorption on fly ash and its dosage

量条件下粉煤灰除钼过程的吸附分配系数。由图可见,粉煤灰的 K_{DC} 值随着吸附剂量的增大而增加,说明其表面为异质性质。

2.3 吸附等温方程

Langmuir 吸附等温方程为:

$$1/Q_e = (1/K_L Q_m)(1/C_e) + 1/Q_m \quad (2)$$

Freundlich 吸附等温方程为:

$$\lg Q_e = \lg K_F + 1/n (\lg C_e) \quad (3)$$

式中: Q_e 为平衡吸附量,mg/g; Q_m 为饱和吸附量,mg/g; K_L 为 Langmuir 吸附系数; C_e 为吸附平衡时吸附质在溶液中的浓度,mg/L; K_F 与 n 均为 Freundlich 经验常数。

本文对粉煤灰投加量为 2.5 g、溶液 pH 为 3、温度为 25 °C 条件下得到的等温吸附实验数据,采用 SPSS 软件并分别运用式(2)和式(3)进行曲线拟合,确定了粉煤灰对钼的吸附等温方程,相关参数如表 1 所示。

由表 1 可见,Langmuir 拟合等温线的线性相关系数平方值 R^2 比 Freundlich 的更加接近 1,表明 Langmuir 方程较 Freundlich 方程能更好地拟合粉煤灰对钼的吸附过程。Langmuir 方程是在假设单分子层吸附的前提下建立的,故由上述结果可推断粉煤灰对钼的吸附过程主要属于单分子层吸附,表面吸附占一定的优势。由表 1 可知,粉煤灰对钼的饱和吸附量为 7.353 mg/g,较吕志江等^[17]的研究结果偏低,可能是因为本实验采用的粉煤灰未经系统的活化改性处理。

表 1 粉煤灰对钼吸附等温方程的相关参数

Table 1 Relative parameters in isotherm equations for molybdenum adsorption on fly ash

Langmuir 吸附等温方程			Freundlich 吸附等温方程		
$Q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	R^2	$K_F/(mg \cdot g^{-1})$	n	R^2
7.353	0.810	0.992	2.465	3.614	0.919

2.4 吸附动力学

吸附动力学通常可用一阶吸附速率方程及二阶吸附速率方程来描述。其中,一阶吸附速率方程为:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

二阶吸附速率方程为:

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (5)$$

式中: q_e 为平衡吸附量,mg/g; q_t 为 t 时刻吸附量,mg/g; k_1 为一阶模型吸附速率常数, $\min^{-1}$; k_2

为二阶模型吸附速率常数, $g/(mg \cdot \min)$ 。

本文对粉煤灰投加量为 2.5 g、pH=3 条件下得到的吸附实验数据,根据式(4)、式(5)进行曲线拟合,确定了粉煤灰吸附钼的动力学方程,相关参数见表 2。

由表 2 可见,一阶吸附速率方程拟合曲线的线性相关系数平方值 R^2 相对较低,因此粉煤灰对钼吸附过程的动力学不能用一阶吸附速率方程描述。

二阶吸附速率方程拟合曲线的线性相关系数平方值 R^2 为 0.991, 均方根误差较小, 表明粉煤灰对钼的

吸附符合二阶动力学模型, 同时具有物理吸附和化学吸附的特征^[18]。

表2 粉煤灰吸附钼动力学方程的相关参数

Table 2 Relative parameters in kinetic equations for molybdenum adsorption on fly ash

一阶吸附速率方程			二阶吸附速率方程		
k_1/min^{-1}	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$k_2/[\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}]$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
0.041	5.46	0.863	0.003 2	8.06	0.991

3 结 论

(1) 溶液 pH 值大小对粉煤灰吸附钼具有明显影响, 本实验中当 pH=3.1 时, 粉煤灰对钼的吸附效果最好, 除钼率达到 74.3%。

(2) 粉煤灰对钼的吸附量随着吸附剂量的增加而增加。对于 50 mL 的含钼溶液(初始钼浓度为 10 mg/L), 当其投加量为 2.5 g 时对钼的吸附效果最佳, 除钼率为 85.4%; 此后继续增加粉煤灰投加量, 除钼率几乎不再变化。粉煤灰对钼的吸附分配系数 K_{DC} 随其投加量的增加而增大, 说明其表面具有异质性, 对钼为异质吸附。

(3) Langmuir 吸附等温方程较 Freundlich 方程能更准确地描述粉煤灰对钼的吸附规律, 吸附形式主要为单分子层吸附。

(4) 粉煤灰对钼的吸附过程符合二阶动力学模型, 同时具有物理吸附和化学吸附特征。

参考文献:

- [1] 傅金祥, 王作鹏, 张 雷, 等. 钼污染饮用水的 PAC 吸附工艺[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2009, 25(5): 954-958.
- [2] 练建军, 许士国, 于常武, 等. 重金属钼的迁移特性及人工湿地处理研究[J]. 环境保护科学, 2010, 36(6): 7-10.
- [3] 李志鹏, 任瑞晨, 常志达. 粉煤灰合成沸石方法与应用现状[J]. 辽宁工程技术大学学报(自然科学版), 2009, 28(S2): 111-113.
- [4] 黄 琴, 吉伟英, 陈端伟. 改性粉煤灰在废水处理中的应用进展[J]. 上海应用技术学院学报(自然科学版), 2008, 8(1): 71-75.
- [5] 鲁 景, 李多松. 粉煤灰在重金属废水处理中的应用

[J]. 资源开发与市场, 2007, 23(2): 166-168.

- [6] 张明亮. 粉煤灰对煤矸石酸性重金属淋滤液的修复作用[J]. 煤炭学报, 2011, 36(4): 654-658.
- [7] 相会强, 智艳生. 改性粉煤灰在抗生素废水除磷脱色中的应用[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2005, 11(3): 44-47.
- [8] 林俊雄, 詹树林, 方明晖, 等. 三种吸附剂的改性与染料吸附特性比较研究[J]. 浙江大学学报(工学版), 2006, 40(12): 13-18.
- [9] 沈王庆, 兰子平, 罗来辉, 等. 粉煤灰吸附城市生活污水中磷的动力学研究[J]. 内江师范学院学报, 2009, 24(12): 49-51.
- [10] Lin J X, Zhan S L. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto fly ash[J]. J Environ Manage, 2007, 87(1): 193-200.
- [11] GB/T 223. 26—2008. 钢铁及合金钼含量的测定——硫氰酸盐分光光度法[S].
- [12] Wang S, Boyjoo Y, Choueib A. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud[J]. Water Res, 2005, 39(2): 129-138.
- [13] 韩丽娟, 王慧龙. 粉煤灰及改性粉煤灰对 DNB 的吸附行为研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2007.
- [14] 孟 多. 钼尾砂淋滤浸出特征及释放量评价[D]. 锦州: 辽宁工学院, 2007.
- [15] 梁 宏, 卢基爵. 离子交换法从含钼酸性废液中回收钼[J]. 中国钼业, 1999, 23(3): 43-45.
- [16] S B L, Chao T T. Selenium adsorption by goethite[J]. Soil Sci Soc Am J, 1987, 51(5): 1 145-1 151.
- [17] 吕志江. 改性粉煤灰去除废水中重金属离子的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2008.
- [18] 朱迪瑞, 陈 男, 和树庄, 等. 铁氧化物陶瓷颗粒除氟效果及吸附特性研究[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(6): 71-75.