

酸浸粉煤灰制备复合混凝剂及其处理生活污水的效果研究

李亚强, 胡凯, 赵庆良*, 汤凤, 刘志刚, 崔福义

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院城市水资源与环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090)

摘要:研究了以粉煤灰和 H_2SO_4 为原料, 常温常压下搅拌反应制备复合混凝剂的方法, 考查了酸种类、酸浓度、酸灰比、搅拌时间等因素对 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 溶出效果和生活污水混凝效果的影响。结果表明, 酸灰比 5 mL/g、浓度 2 mol/L 的 H_2SO_4 溶液与粉煤灰搅拌 4 h 并静置 30 min 后制得的混凝剂, 其中 Fe^{3+} 的浓度为 0.010 8 mol/L, 溶出率为 11.4%; Al^{3+} 的浓度为 0.035 4 mol/L, 溶出率为 4.3%; 对生活污水的 COD 去除率 70.4%, SS 去除率 91.9%, 与市售聚合混凝剂效果相当, 是一种有开发利用价值的水处理剂。

关键词: 粉煤灰; 铁铝溶出率; 混凝剂; 生活污水

中图分类号: X505; X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)11-2507-08

Preparation of a Composite Coagulant from Fly Ash and Its Application in Domestic Wastewater Treatment

LI Ya-qiang, HU Kai, ZHAO Qing-liang, TANG Feng, LIU Zhi-gang, CUI Fu-yi

(State Key Laboratory of Urban Water Resources and Environment, School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Fly ash was investigated as a raw material for the preparation of a composite coagulant with sulfuric acid. Types of acid solution, H_2SO_4 concentration, ratio of H_2SO_4 to fly ash and stirring time were respectively examined as factors that influenced the efficiency of converting the iron and aluminum components into a composite coagulant and coagulation performance on domestic wastewater. The coagulant was attained at the condition of H_2SO_4 -fly ash ratio of 5 mL/g, H_2SO_4 of 2 mol/L, stirring time of 4h and stabling time of 30 min, and contained Fe^{3+} of 0.010 8 mol/L with conversion efficiency of 11.4% and Al^{3+} of 0.035 4 mol/L with conversion efficiency of 4.3%. Removal efficiencies of COD and SS by this type of coagulant reached 70.4% and 91.9% respectively when treating domestic wastewater. This study provides a promising means to utilize fly ash for coagulation, which possibly makes wastewater treatment more economical and more sustainable.

Key words: fly ash; conversion efficiencies of iron and aluminum; coagulant; domestic wastewater

热电厂废弃的粉煤灰排放量巨大, 我国仅 2000 年就达到 1.2 亿 $\text{t}^{[1]}$ 。目前的利用领域多集中在建材、建设工程和道路工程等方面^[1~3], 属于初级的整体利用阶段。因此, 大力拓展粉煤灰在水处理方面的应用是以废治废、实现废弃物资源化的有效途径。作者曾做过原状粉煤灰直接投加、吸附处理生活污水的实验, 当投量为 40 g/L 时, COD 去除率 52.9%, SS 去除率 55.4%。虽然对 COD 的处理效果较好, 却存在投量多、污泥重量大、浪费灰中的有用元素等问题, 而且对于像 SS 这种靠混凝才能有效降低的污染物, 处理效果一般。如今的研究热点在于通过化学或物理的方法对粉煤灰进行改性, 增大比表面积或者合成沸石, 提高吸附效能^[4~6]。然而, 通过各种手段改性粉煤灰制造水处理药剂的研制与开发有待加强; 并且随着矿产资源的不断减少, 寻找制备混凝剂的新材料和有效方法就显得日趋重要。

与单一成分的铁盐或铝盐混凝剂相比, 同时引

入 2 种金属离子(Fe^{3+} 、 Al^{3+})的复合混凝剂, 不仅具备了 2 种混凝剂的优点, 又减弱了彼此的弱点^[7]。粉煤灰的主要化学成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 以及部分 Fe_2O_3 , 是制造无机复合混凝剂理想的廉价原料。

本研究根据混凝剂的生产工艺, 以酸和粉煤灰为原料, 制备出复合铝铁混凝剂, 并将其用于处理实际生活污水。与常规混凝剂相比, 该混凝剂具有制备方法简单、费用低、可现场投加、效果好、沉降速度快等优势, 是一种应用前景广泛的水处理剂。

1 材料与方法

1.1 粉煤灰混凝剂的制备

收稿日期: 2006-12-04; 修订日期: 2007-03-21

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

作者简介: 李亚强(1965~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水处理。

* 通讯联系人, E-mail: zhq1962@yahoo.com.cn

实验用粉煤灰取自哈尔滨第三电厂,其化学组成经该厂人员的分析^[8],结果见表 1.

表 1 粉煤灰的主要化学组成

Table 1 Chemical composition of fly ash

化学成分	质量分数/%	化学成分	质量分数/%
SiO ₂	62.29	FeO	1.03
Al ₂ O ₃	20.96	Na ₂ O	0.98
CaO	3.51	TiO ₂	0.70
K ₂ O	2.69	P ₂ O ₅	0.32
Fe ₂ O ₃	2.65	MnO	0.10
MgO	1.58	烧失量	2.79

称取一定质量的粉煤灰于 250 mL 烧杯中,加入 100 mL 一定浓度 H₂SO₄ 溶液,常温常压下快速混合搅拌反应 1 h(79•3 型磁力恒温搅拌器,上海市曹行无线电元件厂),静置 30 min 后即得酸浸粉煤灰混凝剂.该混凝剂为粘稠、灰色液体,久置固液分层,用时混匀投加.产品经抽滤后(AP-01D 真空泵,天津奥特赛恩斯仪器有限公司)测定滤液的 pH 值及 Fe³⁺、Al³⁺ 的含量.

1.2 混凝实验方法

实验所用生活污水取自某高校家属区排水总管,其水质情况见表 2.

表 2 实验用生活污水水质

Table 2 Characterization of domestic wastewater for experiments

指标	数值
COD/mg•L ⁻¹	500~600
SS/mg•L ⁻¹	200~330
pH 值	7 左右
水温/℃	16~22

采用 C6F 型六联定时变速搅拌仪(VELP SCIENTIFICA)在 500 mL 烧杯中进行实验.取 250 mL 水样于烧杯中,加入一定体积上述混凝剂,用 4 mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH 为 7~8 之间,在 200 r/min 转速下快搅 5 min,在 60 r/min 转速下慢搅 10 min,静置沉降 30 min 后取上清液分析水质.

1.3 分析方法

COD、SS 采用国标方法^[9].Fe³⁺ 采用邻菲罗啉分光光度法^[9].Al³⁺ 采用 EDTA 配位滴定法^[10].pH 利用 pHS-3CT 型 pH 计(上海伟业)检测.Zeta 电位分析仪(Nano-Z, Malvern)测量 Zeta 电位(测定 3 次取平均值).

2 结果与讨论

2.1 粉煤灰中 Fe³⁺、Al³⁺ 的溶出效果与分析

2.1.1 酸浸溶液对 Fe³⁺、Al³⁺ 溶出效果的影响

取不同种类的酸溶液和粉煤灰反应,酸灰比为 5 mL/g,溶出的 Fe³⁺、Al³⁺ 情况见表 3.

表 3 不同种类酸溶液溶出的 Fe³⁺、Al³⁺ ([H⁺] = 1.0 mol/L)

Table 3 Variations of Fe and Al ions produced with different types of acid solution

酸种类 ¹⁾	滤液	Fe ³⁺ 浓度	Fe ³⁺ 溶	Al ³⁺ 浓度	Al ³⁺ 溶
	pH 值	/mol•L ⁻¹	出率/%	/mol•L ⁻¹	出率/%
H ₂ SO ₄	0.04	0.008 6	9.04	0.024 7	3.00
HCl	<0	0.008 7	9.15	0.023 6	2.87
H ₂ SO ₄ :HCl=1:11	<0	0.009 1	9.57	0.026 4	3.21
H ₂ SO ₄ :HCl=1:21	<0	0.008 7	9.15	0.026 3	3.20
H ₂ SO ₄ :HCl=2:11	0.04	0.008 7	9.15	0.025 5	3.10

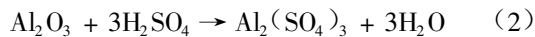
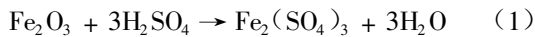
1) H₂SO₄:HCl 为体积比

与 1.0 mol/L 上述酸溶液搅拌 1 h 并静置 30 min 后,灰中 Fe³⁺、Al³⁺ 的溶出率分别达到 9.04%、2.87% 以上.混合酸的溶出率高于单一酸,并以 1:1 混合酸的溶出效果最好,分别为 9.57% 和 3.21%.HCl 对 Fe³⁺ 的溶出率稍高,而 H₂SO₄ 对 Al³⁺ 的溶出率较好,这与文献[11]的报道(HCl 比 H₂SO₄ 能显著提高粉煤灰中 Fe³⁺ 和 Al³⁺ 的溶出率)不同.表 3 中 Fe³⁺ 的溶出率始终大于 Al³⁺ 的溶出率,这是由粉煤灰的结构特征和矿物组成决定的.粉煤灰中的 Al 以复盐玻璃体形式(3Al₂O₃•SiO₂)存在,酸溶活性低;Fe 主要以氧化物形式存在,较易溶于酸^[11].从表 3 还可看出,等体积、等浓度下 H₂SO₄ 溶出的 Fe、Al 总量比 HCl 高,而且工业硫酸价格远低于盐酸,选取 H₂SO₄ 较为经济.

2.1.2 H₂SO₄ 浓度对 Fe³⁺、Al³⁺ 溶出效果的影响

在酸灰比为 5 mL/g 的条件下,用不同浓度的 H₂SO₄ 浸泡粉煤灰,观察其中的 Fe³⁺、Al³⁺ 溶出情况,实验结果见图 1.

从图 1 可知,当 H₂SO₄ 浓度小于 2 mol/L 时 Fe³⁺、Al³⁺ 的溶出率随 H₂SO₄ 浓度增加而增大;但之后溶出率的增加幅度逐渐减小.这可以从化学反应的计量关系上解释.粉煤灰中的 Fe、Al 氧化物发生如下反应:



此外,灰中的碱金属氧化物也消耗 H₂SO₄.按照表 1 的化学组成根据氧化物与 H₂SO₄ 反应的计量式计算出 H₂SO₄ 浓度至少要大于 1.66 mol/L,之后再增加 H₂SO₄ 浓度也不能溶出更多的 Fe³⁺、Al³⁺.考虑到投加酸的经济性,确定 H₂SO₄ 的浓度为 2.0 mol/L.

2.1.3 酸灰比对 Fe³⁺、Al³⁺ 溶出效果的影响

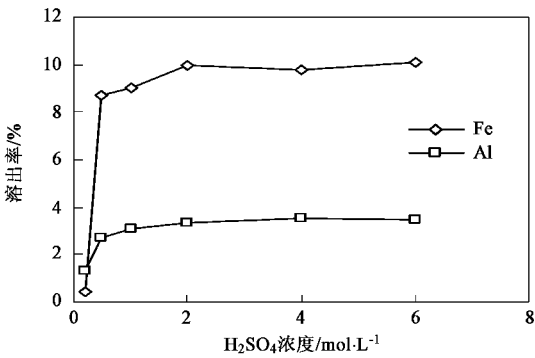


图 1 不同浓度 H_2SO_4 对铁铝的溶出情况
Fig.1 Effect of H_2SO_4 concentration on conversion efficiencies of iron and aluminum

固定 H_2SO_4 浓度 2.0 mol/L(以 $[\text{H}^+]$ 计),在不同的酸灰比条件下进行实验,结果如图 2 所示.

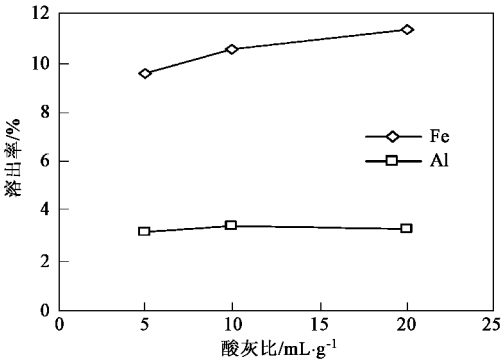


图 2 不同酸灰比下的铁铝溶出情况
Fig.2 Effect of ratio of H_2SO_4 to fly ash on conversion efficiencies of iron and aluminum

实验中 H_2SO_4 溶液的体积一定,随着粉煤灰用量增大(即酸灰比减小),每 g 灰对应的 H^+ 摩尔数减小,但是灰酸的接触面积增加,故酸浸液中的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 浓度均有大幅度提高,溶出率却相应的降低了(图 2),实验中 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的最大溶出率出现在酸灰比为 20 mL/g 时,分别为 11.34%、3.31%. 由于粉煤灰远比酸便宜,酸的充分利用应该是考虑的主要方面.但酸灰比太小,所得混凝剂过稠,确定以下实验的酸灰比为 5 mL/g.此外,酸灰比的改变对灰中 Al^{3+} 的溶出率并无显著影响,而酸用量的增多有助于 Fe^{3+} 的溶出.

2.1.4 搅拌时间对 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 溶出效果的影响

酸灰比 5 mL/g, 2.0 mol/L 的 H_2SO_4 (以 H^+ 计)与粉煤灰混合搅拌不同时间,再静置 30 min,混匀即为粉煤灰水处理剂. Fe^{3+} 、 Al^{3+} 溶出结果见图 3.

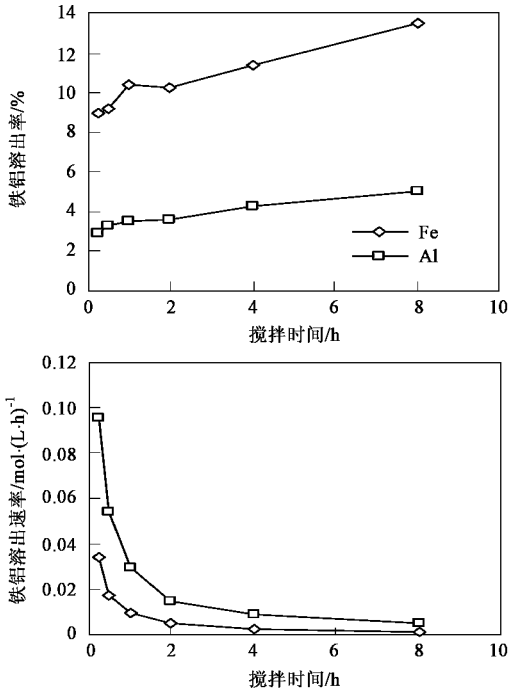


图 3 搅拌时间对铁铝溶出的影响
Fig.3 Effect of stirring time on conversion efficiencies of iron and aluminum

图 3 中, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的溶出率随时间不断上升,即混凝液中的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 浓度不断提高.搅拌时间为 12 h 和 24 h 时,溶出率仍在上升.但直线的斜率在减小,反映到溶出速率图中就是 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的溶出速率随搅拌时间的延长而急剧下降,2 h 后趋于稳定. Fan 等^[7]研究了 5 个不同温度下 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 浓度随反应时间的变化,得出了同样的结论,并且指出, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 浓度随反应时间的非线性增加表明反应(1)和(2)的反应级数不是 0.也就是说,反应温度也会对酸浸液浓度产生影响,这为今后的研究指明了方向.考虑到 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 溶出的效率,选择 2 h 或 4 h 的搅拌时间比较合适.

2.1.5 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 最佳溶出条件的优化

理论上 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的浓度越大,混凝剂的效果越好;通过 $\text{L}_{16}(4^5)$ 正交表安排试验,以 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的溶出率为评价指标对结果进行极差分析,考查 H_2SO_4 浓度、酸灰比及酸浸时间的影响,确定最佳实验方案(表 4).

由表 4 可以看出,各因素对 Al^{3+} 溶出率的影响依次为:酸浸时间、 H_2SO_4 浓度、酸灰比;对 Fe^{3+} 溶出率的影响依次为: H_2SO_4 浓度、酸浸时间、酸灰比;最佳组合为:酸浸时间 4h、 H_2SO_4 浓度 4.0 mol/L、酸灰

比 10 mL/g. 从结果来看, H_2SO_4 浓度、酸灰比、酸浸时间越大越好.

表 4 正交试验结果					
Table 4 Results of orthogonal test					
编号	H_2SO_4 浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	酸灰比/ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	酸浸时间/h	Fe^{3+} 溶出率/%	Al^{3+} 溶出率/%
1	0.5	1.5	2	0.108	0.252
2	1	1.5	0.5	6.230	1.78
3	2	1.5	4	11.901	4.184
4	4	1.5	1	10.706	3.727
5	0.5	3	1	7.909	2.108
6	1	3	4	11.191	4.066
7	2	3	0.5	8.866	2.621
8	4	3	2	10.491	3.333
9	0.5	5	4	10.939	3.266
10	1	5	1	9.397	2.693
11	2	5	2	11.208	3.826
12	4	5	0.5	8.698	2.511
13	0.5	10	0.5	9.146	2.138
14	1	10	2	11.119	3.326
15	2	10	1	9.146	2.51
16	4	10	4	13.45	4.33

2.2 混凝剂处理生活污水的效果及分析

利用上述不同条件下制得的粉煤灰混凝剂处理生活污水, 根据实验结果进一步确认适宜的制备条件.

2.2.1 pH 值对混凝效果的影响

将 5 mL/g 酸灰比、2.0 mol/L H_2SO_4 所制混凝剂的投加量固定为 20 mL/L, 观察 pH 值对混凝效果的影响, 结果见图 4.

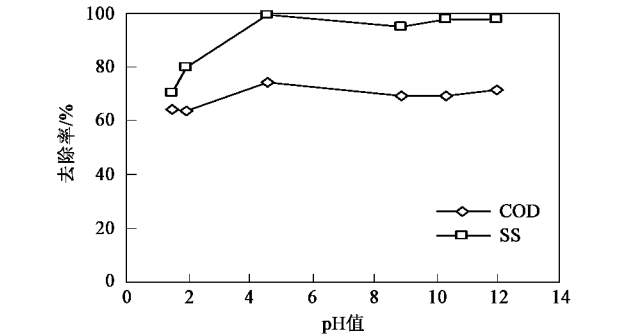


图 4 pH 值对混凝效果的影响
Fig.4 Effect of pH on coagulation performance

图 4 表明, 该混凝剂的 pH 适用范围较宽(5~12 之间均保持良好的污染物去除率), 最佳 pH 值为 5~7. 这可能与 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的混凝特性有关. 在低 pH 值时, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 带有较多的正电荷以利于电中和脱稳; 在 pH 值较高的环境下, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 迅速转化为氢氧化物沉淀, 处于卷扫作用范围. 并且高 pH 值有助

于灰中 SiO_2 的溶出, 起到助凝作用. 为了便于后续工艺的处理, 实验采用混凝的 pH 为 7~8 之间.

2.2.2 不同酸浸溶液制备的混凝剂处理污水的效果

将 2.1.1 中 1.0 mol/L 的各种酸溶液制得的混凝剂处理生活污水, 混凝实验的结果如图 5 所示.

由图 5 可知, H_2SO_4 和 1:1 混酸改性制得的水处理剂对 COD 的去除率较高, 在较小的投量下(20 mL/L)已达 65%, 并且趋向稳定. H_2SO_4 和 HCl 改性制得的水处理剂对 SS 的去除率较高, 均超过 90%. 综合比较, 虽然混酸的 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 溶出效果略好, 但是 H_2SO_4 对 COD 和 SS 的去除效果兼有, 这也与文献[12]的描述(SO_4^{2-} 对絮凝的促进作用高于 Cl^-)相符, 故进一步确定采用 H_2SO_4 可获得很好的混凝效果.

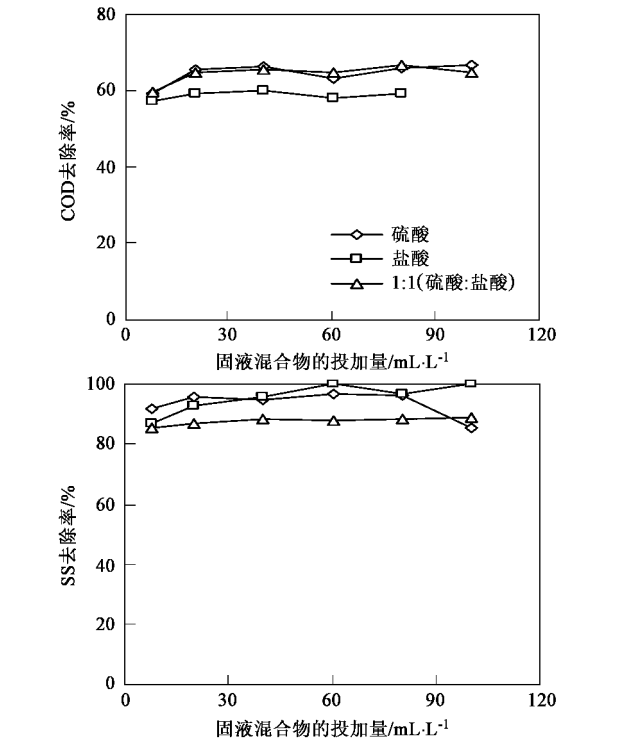


图 5 酸溶液种类对 COD 和 SS 去除率的影响
Fig.5 Effect of types of acid solution on reduction of COD and SS

2.2.3 不同浓度 H_2SO_4 制备的混凝剂处理污水的效果

按照 2.1.2 中改变 H_2SO_4 的浓度, 观察对生活污水的处理效果. 抽滤液中的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 含量见表 5, 实验结果见图 6.

当产品投量较低时(<20 mL/L), 酸浓度从 0.2 mol/L 增加到 2.0 mol/L, SS 去除率上升 20%, COD 去

除率上升 10%(图 6).当投量增大到一定值后(> 60 mL/L),酸浓度对 COD 去除率的影响不大,但对 SS 仍有较大影响.对于同一酸浓度的情况,可以 2 mol/L H₂SO₄ 所制混凝剂处理污水前后的 Zeta 电位变化为例进行说明(图 7).随着投药量的增加,由于药剂的电中和作用使得水中胶粒的 Zeta 电位逐渐升高,颗粒脱稳形成凝聚,COD 和 SS 去除率上升.在 60 mL/L 下达到最大值 -6.15 mV,此时的去除效果最好.然后 Zeta 电位缓慢下降,去除率降低.可见电中和是该混凝剂的主要作用机理.根据文献[13],Zeta 电位变化曲线的斜率可以评价混凝剂的电中和能力,斜率越大则电中和能力越高.图 7 中曲线的斜率呈现先增大后减小的趋势,表明在中性条件下低投药区的混凝电中和作用要高于高投药区.

表 5 酸浸滤液中的 Fe³⁺、Al³⁺ 浓度/mol·L⁻¹

Table 5 Concentrations of Fe and Al ions in the filtrated samples at different H₂SO₄ concentration/mol·L⁻¹

H ₂ SO ₄ 浓度	滤液 pH 值	Fe ³⁺	Al ³⁺
0.2	3.15	0.000 4	0.010 9
0.5	0.55	0.008 3	0.022 3
1	0.04	0.008 6	0.025 6
2	< 0	0.009 5	0.027 7
4	< 0	0.009 3	0.029 0
6	< 0	0.009 6	0.028 5

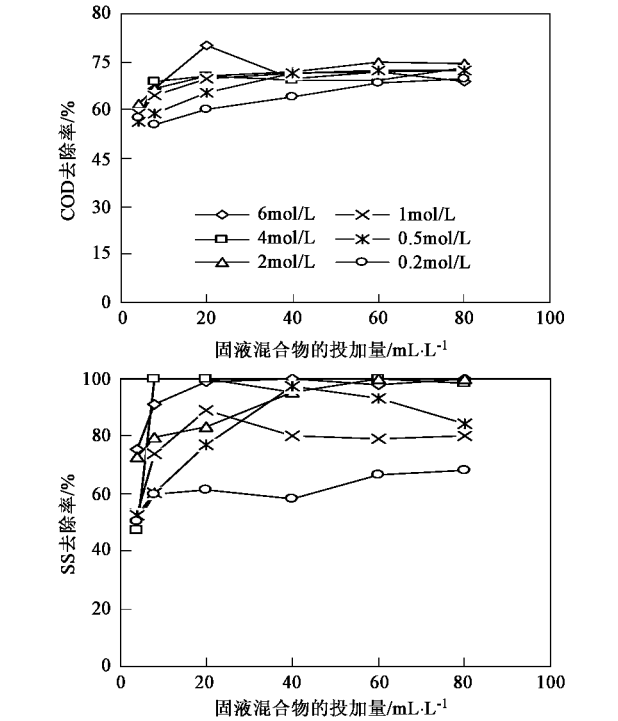


图 6 H₂SO₄ 浓度对 COD 和 SS 去除率的影响

Fig.6 Effect of H₂SO₄ concentration on reduction of COD and SS

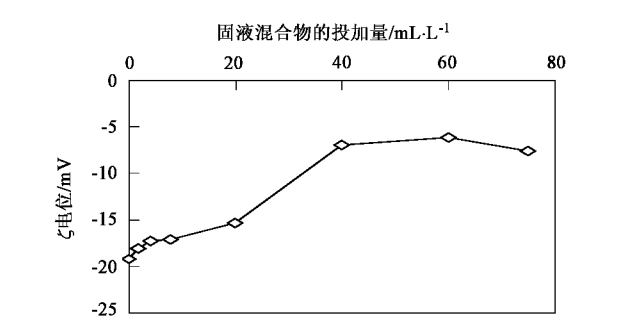


图 7 投加量对 ζ 电位的影响

Fig.7 Effect of dosage on ζ electric potential

2.2.4 不同酸灰比制备的混凝剂处理污水的效果

按照 2.1.3 的方法,观察不同酸灰比下的混凝效果,结果见图 8.抽滤液中的 Fe³⁺、Al³⁺ 含量见表 6.

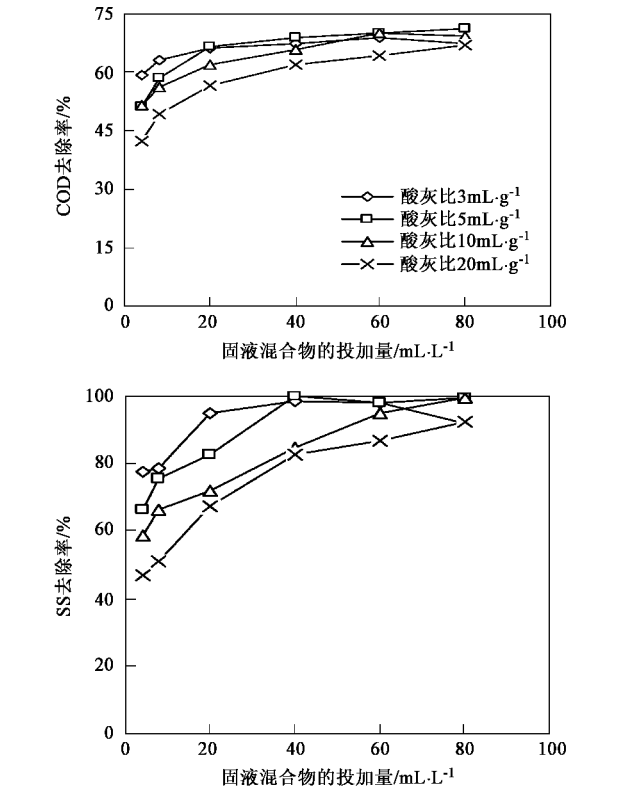


图 8 酸灰比对 COD 和 SS 去除率的影响

Fig.8 Effect of ratio of H₂SO₄ to fly ash on reduction of COD and SS

表 6 酸浸滤液中的 Fe³⁺、Al³⁺ 浓度

Table 6 Concentrations of Fe and Al ions in the filtrated samples at different ratios of H₂SO₄ to fly ash

酸灰比/mL·g ⁻¹	滤液 pH 值	Fe ³⁺ /mol·L ⁻¹	Al ³⁺ /mol·L ⁻¹
3	< 0	0.016 5	0.049 5
5	< 0	0.009 1	0.025 9
10	< 0	0.005 0	0.014 0
20	< 0	0.002 7	0.006 8

由图 8 可知,同一投加量下酸灰比越小的处理效果越佳.酸灰比由 $20\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 到 $10\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 再到 $5\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间的效果差别是很明显的;但是酸灰比 $5\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $3\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 的差别相对较小.这是因为酸灰比 $5\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 时远比酸灰比 $20\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 时含有的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 浓度要大,当然相同投量下的效果好;反之,混凝剂中多数是酸液,效果差.继续减小酸灰比,酸灰比 $3\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 与 $5\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 浓度尽管相差近 1 倍,可能是酸灰比 $5\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的有效浓度已经足够,所以酸灰比 $3\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 即使增多了 Fe^{3+} 、 Al^{3+} ,去除率也不再变化,实验确定的酸灰比为 5 mL/g .

2.2.5 不同搅拌时间制备的混凝剂处理污水的效果

按照 2.1.4 中的方法,观察混合搅拌不同时间后的混凝效果,抽滤液中的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 含量见表 7. 250 mL 生活污水中的混凝剂投加量分别为 5 、 10 和 15 mL ,实验结果如图 9 所示.

表 7 酸浸滤液中的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 浓度

Table 7 Concentrations of Fe and Al ions in the filtrated samples at different stirring time

搅拌时间/h	滤液 pH 值	$\text{Fe}^{3+}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{Al}^{3+}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
0.25	<0	0.008 5	0.023 9
0.5	<0	0.008 7	0.027 1
1	<0	0.009 9	0.029 4
2	<0	0.009 7	0.029 9
4	<0	0.010 8	0.035 4
8	<0	0.012 8	0.041 2

图 9 中,当投加量较小时(20 mL/L),随搅拌时间的延长,COD 和 SS 的去除率大幅提高;当投加量大于 40 mL/L 时,搅拌时间的影响越来越小.小投量时,延长时间相当于提高了混凝液中 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的有效浓度,因而效果明显;大投量时,混凝的效果已经达到极限,此时再增加 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 并不能改变去除率.所以适宜的搅拌时间应为 4 h .

2.2.6 酸浸粉煤灰混凝剂的作用机理

(1) Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的混凝作用 混凝剂效能的发挥除了与 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的浓度有关,还与 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的形态有关.本研究中的酸浸液 pH 值几乎都小于 0,属于较强的酸性环境,铝铁只能以单核离子形态存在,故其作用机理主要是^[14]:①压缩双电层厚度并降低 ζ 电位;②混凝液中的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 以及溶解的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 与污染物微粒表面发生特性化学作用而达到电荷中和;③ Fe^{3+} 、 Al^{3+} 水解生成的沉淀物发挥卷扫网捕作用.

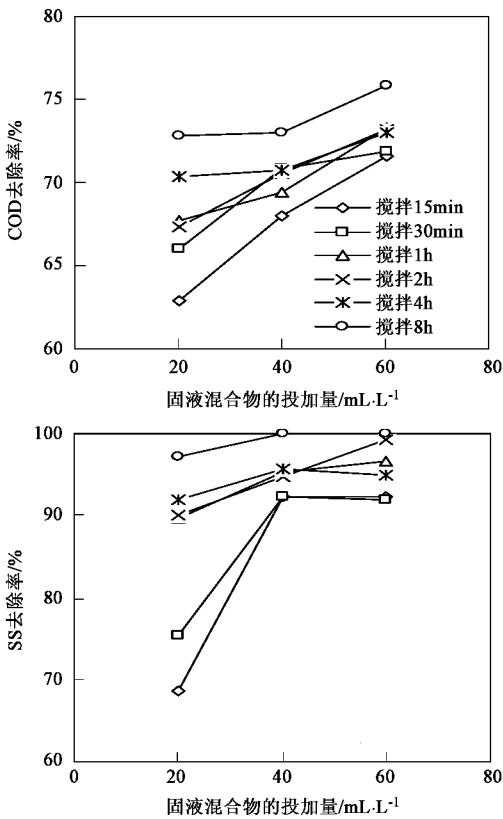


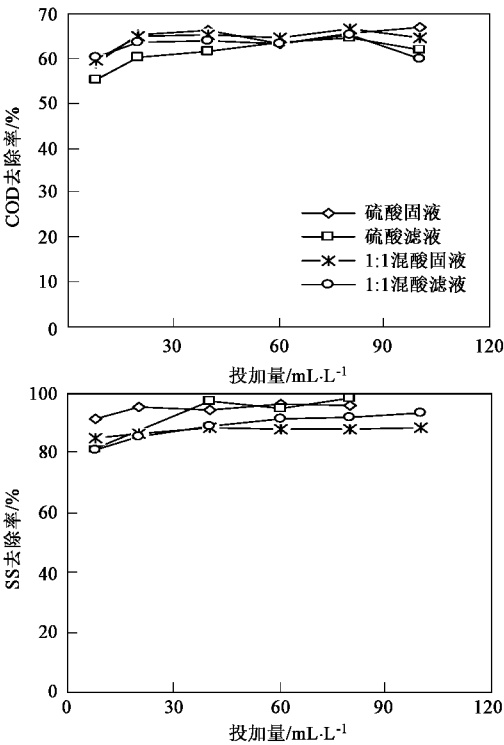
图 9 搅拌时间对 COD 和 SS 去除率的影响

Fig.9 Effect of stirring time on reduction of COD and SS

(2)活性硅酸的助凝作用 粉煤灰中溶出的硅酸在酸性条件下活化,将杂质微粒吸附粘结在表面,从而结成大而重的絮凝矾花,强化污水的混凝过程.例如,酸灰比为 5 mL/g 时与 $1\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 搅拌 1 h 后,抽滤液中的 Si 浓度为 682.5 mg/L (ICP 方法测定,Optima 5300DV,美国 PE),相当于 $1\,459.7\text{ mg/L}$ 的 SiO_2 .

(3)混凝液中粉煤灰微粒的影响 按照 2.1.1 实验,采用 H^+ 浓度为 1.0 mol/L 的 H_2SO_4 和 $1:1$ 的 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HCl}$ 混合酸制备,混凝时分别投加上述固液混合物及其抽滤液处理生活污水,结果见图 10.

从图 10 可知,固液混合物中含有细小的粉煤灰微粒,静沉后悬浮在水面,导致出水的 SS 效果不如投加滤液的效果,但采用 H_2SO_4 的剩余 SS 值仍小于 28 mg/L . COD 的去除率则是固液混合物的效果略好, 10 mL 固液混合物混凝后的剩余 COD 为 179 mg/L ,可见酸浸后的粉煤灰微粒可以起到减小混凝液用量的作用.这是因为粉煤灰的比表面积较大,物理吸附能力强;比表面能高,大量的 Si—O—Si 键和 Al—O—Al 键与具有一定极性的有害分子产生偶极-



1 mL 固液混合物中含 0.90 mL 滤液和 0.18 g 粉煤灰,
1 mL 滤液中含有的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 浓度见表 3

图 10 固液投加和滤液投加对处理效果的影响

Fig. 10 Reduction of COD and SS using composite coagulants
in the absence of fly ash and in the presence of fly ash

偶极键的吸附,或是污水中阴离子与粉煤灰中带正电荷的活性氧化物形成离子交换或离子对的吸附。并且溶出了铝铁后的残渣,表面和微孔变得更加粗糙,增大了比表面积,提高了粉煤灰颗粒吸附混凝的性能,电子显微镜照片支持了这一结论^[15,16]。粉煤灰微粒还为混凝提供了凝聚晶核,为絮体的迅速长大创造了条件,增加了絮体的比重,加速矾花的沉降速度^[17]。实验中只要 10 min 就可完成沉降。并且由于构成粉煤灰的晶体和玻璃体物质具有网架结构,形成了众多的孔道,起到了对污水的过滤作用。

2.3 几种混凝剂处理生活污水效果的对比

为了评价所制产品的效果,将其与市售 PAC、聚铁混凝剂对比处理生活污水,实验时投加混凝剂的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的有效摩尔浓度相同。由表 8 结果可以看出,酸浸粉煤灰混凝剂的混凝效果与市售聚铁盐、聚铝盐混凝剂相当。

3 结论

(1)常温常压下直接酸溶制备法,在酸溶剂的选择上,无论是经济性、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的溶出总量还是混

表 8 不同混凝剂对生活污水的处理效果

Table 8 Comparison of different coagulants for
domestic wastewater treatment

混凝剂种类	$\text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+}$ 的有效 浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	COD 去除 率/%	SS 去除 率/%
酸浸粉煤灰混凝剂	0.000 783	70.4	91.9
PAC	0.000 836	72.7	96.2
聚铁	0.000 834	74.7	97.7

凝效果,都是 H_2SO_4 比 HCl 好。所制混凝剂的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 浓度随 H_2SO_4 浓度增大、酸灰比减小、搅拌时间的延长而增加,但是酸的利用率不高,并且 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的溶出率有限,分别为 13.5%、5.0%,所以需要通过高温焙烧、添加助溶剂或者碱溶法预处理活化粉煤灰来提高酸溶出率。

(2)酸灰比为 5 mL/g, H_2SO_4 浓度 2.0 mol/L, 常温搅拌浸取粉煤灰 4h 后制得的混凝剂,对生活污水的 COD 去除率 70.4%, SS 去除率 91.9%。与市售的聚合混凝剂效果相当。

(3)粉煤灰混凝剂的作用机理主要是溶出的 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 的混凝作用,溶出的活性硅酸的助凝作用,粉煤灰微粒在其中也起着吸附、助凝和孔道过滤作用,使得该混凝剂的沉降迅速。

参考文献:

[1] 董金道,宣怀平. 粉煤灰的利用现状和市场开拓展望[J]. 辽宁建材,2004,5: 17 ~ 18.

[2] 马悦红. 粉煤灰特性及综合利用[J]. 西北电力技术,2004,32 (3): 45 ~ 48.

[3] 陈文道. 粉煤灰综合利用技术现状[J]. 化学工业与工程技术,1997,18(4): 23 ~ 27.

[4] Wang S B, Boyjoo Y, Choueib A. A comparative study of dye removal using fly ash treated by different methods [J]. Chemosphere, 2005, 60(10): 1401 ~ 1407.

[5] Wang S B, Boyjoo Y, Choueib A, et al. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud[J]. Water Research, 2005, 39(1): 129 ~ 138.

[6] Querol X, Moreno N, Umana J C, et al. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview[J]. International Journal of Coal Geology, 2002, 50(1): 413 ~ 423.

[7] Fan M H, Brown R C, Leeuwen J V, et al. The kinetics of producing sulfate-based complex coagulant from fly ash [J]. Chemical Engineering and Processing, 2003, 42(12): 1019 ~ 1025.

[8] 李涛. 电厂粉煤灰物理化学特性研究及综合利用方案优化[J]. 节能技术,2003,21(6): 25.

[9] 水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 107 ~ 108, 211 ~ 213, 368 ~ 370.

[10] 武汉大学化学与分子科学学院实验中心. 分析化学实验[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2003. 193.

[11] 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):47~48.

[12] 巴宾科夫.论水的混凝[M].北京:中国建筑工业出版社,1986.159~160.

[13] 王红宇,李久义,栾兆坤,等.聚合氯化铁絮凝处理低温低浊水的研究[J].环境污染治理技术与设备,2004,5(12):26~27.

[14] 徐晓军,刘祥义,张艮林.化学絮凝剂作用原理[M].北京:科学出版社,2005.79~85.

[15] 相会强.改性粉煤灰在抗生素废水脱色中的应用[J].工业用水与废水,2005,36(1):49~50.

[16] 于晓彩,邵红,贾颂今,等.粉煤灰改性及吸附混凝性能的研究[J].沈阳化工学院学报,2004,18(1):1~4.

[17] 徐晓军,董典同,张杰,等.粉煤灰净水剂的国内应用研究进展[J].青岛建筑工程学院学报,2003,24(3):41~45.



《环境科学》征稿简则

1. 来稿报道成果要有创新性,论点明确,文字精炼,数据可靠.全文不超过 8000 字(含图、表、中英文摘要及参考文献).国家自然科学基金项目、国家科技攻关项目、国际合作项目或其它项目请在来稿中注明(在首页以脚注表示).作者投稿时请先登陆我刊网站(www.hjkx.ac.cn)进行注册,注册完毕后以作者身份登录,按照页面给出的提示信息投稿即可.
2. 稿件请按 GB 7713-87《科学技术报告、学位论文和学术论文的编写格式》中学术论文的规范撰写.论文各部分的排列顺序为:题目;作者姓名;作者工作单位、地址、邮政编码;中文摘要;关键词;中图分类号;英文题目;作者姓名及单位的英译名;英文摘要;关键词;正文;致谢;参考文献.
3. 论文题目应简练并准确反映论文内容,一般不超过 20 字,少用副标题.
4. 中文摘要不少于 300 字,以第三人称写.摘要内容包括研究工作的目的、方法、结果(包括主要数据)和结论,重点是结果和结论.英文摘要与中文对应,注意人称、时态和语言习惯,以便准确表达内容.
5. 前言包括国内外前人相关工作(引文即可)和本工作的目的、特点和意义等.科普知识不必赘述.
6. 文中图表应力求精简,同一内容不得用图表重复表达,要有中英文对照题目.图应大小一致,曲线粗于图框,图中所有字母、文字字号大小要统一.表用三线表.图表中术语、符号、单位等应与正文一致.
7. 计量单位使用《中华人民共和国法定计量单位》(SI).论文中物理计量单位用字母符号表示,如 mg(毫克),m(米),h(小时)等.科技名词术语用国内通用写法,作者译的新名词术语,文中第一次出现时需注明原文.
8. 文中各级标题采用 1,1.1,1.1.1 的形式,左起顶格书写,3 级以下标题可用(1),(2)……表示,后缩 2 格书写.
9. 文中外文字母、符号应标明其大小写,正斜体.生物的拉丁学名为斜体.缩略语首次出现时应给出中文全称,括号内给出英文全称和缩略语.
10. 未公开发表资料不列入参考文献,可在出现页以脚注表示.文献按文中出现的先后次序编排.常见文献书写格式为:
期刊:作者(外文也要姓列名前).论文名[J].期刊名,年,卷(期):起页~止页.
图书:作者.书名[M].出版地:出版社,年.起页~止页.
会议文集:作者.论文名[A].见(In):编者.文集名[C].出版地:出版社(单位),年.起页~止页.
学位论文:作者.论文名[D].保存地:保存单位,年份.
报告:作者.论文名[R].出版地.出版单位,出版年.
专利:专利所有者.专利题名[P].专利国别:专利号,出版日期.
11. 来稿文责自负,切勿一稿多投.编辑对来稿可作文字上和编辑技术上的修改和删节.在 3 个月内未收到本刊选用通知,可来电询问.对未刊稿件一般不退,请作者自留底稿.
12. 投稿请附作者单位详细地址,邮编,电话号码,电子邮箱等.编辑部邮政地址:北京市 2871 信箱;邮编:100085;电话:010-62941102,010-62849343;传真:010-62849343;E-mail: hjkx@rcees.ac.cn;网址:www.hjkx.ac.cn