

镧改性粉煤灰及其脱氮除磷效果研究

刘志超¹ 史晓燕² 李艳根¹ 侯元元¹ 章 茹^{1*} 刘学文¹

(1.南昌大学资源环境与化工学院,南昌 330031;2.江西省环境保护科学研究院,南昌 330029)

摘 要 以氯化镧为稀土盐离子改性剂,采用浸渍法对粉煤灰改性,探讨粉煤灰的最佳改性条件和稀土离子改性机理。在浸渍液浓度为 0.5%(质量浓度)、pH 为 9、粉煤灰浸渍时间 12h 条件下,制得的镧改性粉煤灰脱氮除磷效果最好,并对制得的镧改性粉煤灰进行了表征。研究表明:镧改性粉煤灰投加量为 1.0g/100mL,污水溶液 pH 为 5,吸附时间为 30min 条件下,镧改性粉煤灰对水氨氮、硝氮、总氮和总磷的去除率分别达到 93.20%、84.81%、86.41%和 99.10%。

关键词 粉煤灰,氯化镧,改性条件,脱氮除磷,表征

Lanthanum modified fly-ash for the removal of phosphorus and nitrogen

Liu Zhichao¹ Shi Xiaoyan² Li Yangen¹ Hou Yuanyuan¹ Zhang Ru¹ Liu Xuewen¹

(1.School of Resources and Environment & Chemical Engineering,Nanchang University,
Nanchang 330031;2.Jiangxi Academy of Environmental Sciences,Nanchang 330029)

Abstract Lanthanum chloride was chosen as modifier for fly ash by the impregnation method.The optimum modification conditions were explored.The pollutant removal effect and modification mechanism of rare earth ions were studied.The removal rate of phosphorus and nitrogen were highest in the condition of 0.5%(mass concentration)of lanthanum chloride solution,pH 9 for 12h.Some technology were used to characterize modified fly ash.The results showed that the optimum removal rate of ammonia,nitrate,total nitrogen and total phosphorus were 93.20%,84.81%,86.41% and 99.10% respectively in the condition of adsorbent dosage was 1.0g/100mL,solution pH was 5,adsorption time was 30min.

Key words fly-ash,lanthanum chloride,modified condition,nitrogen and phosphorus removal,characterization

粉煤灰作为燃煤电厂的排出物,产量大,利用率低,如果随地堆放处理不当,将导致大气悬浮颗粒物增加,金属离子随雨水径流冲刷引发水污染和土壤污染^[1]。因粉煤灰具有多孔性、较大的表面积和一定的吸附性,故经过适当处理后,可应用于径流雨水处理领域^[2]。但是粉煤灰本身的吸附容量和吸附效率并不高,直接将其用于水处理效果较差。改性作为提高粉煤灰吸附容量和吸附效率的一种有效方法,可以显著提高粉煤灰吸附性能^[3-4]。

粉煤灰的改性方法主要有酸碱盐和表面活性剂改性。由于经过酸、碱改性后会有大量高浓度的改性剂残余,易造成严重环境污染,增加处理成本,从而限制了其推广应用;而表面活性剂改性存在处理

工艺受外界影响较大、投资费用高等缺点,不利于广泛应用;盐改性由于价格低廉、处理量大和去除率高等优点而广泛应用于水处理^[5]。近年来,很多科研人员通过对稀土盐离子进行了研究,发现稀土镧离子对水中的氮、磷都具有较好的吸附效果^[6-7]。经镧改性的沸石、活性炭及膨润土等吸附效率和吸附容量明显提高。镧改性吸附剂作为一种新兴的吸附剂,具有高效、稳定的特点,并具有无毒、环境友好等特征,应用前景十分广阔^[8-11]。

本研究针对径流污染物的特点,采用氯化镧对粉煤灰进行湿法改性,以确定最优改性条件,并考察改性粉煤灰对脱氮除磷效果的影响,确定最佳工艺条件,以期得到吸附效果好的吸附性材料,为雨水径

基金项目:国家自然科学基金项目(51169019);江西省科技厅科技技术项目(2013BBF60080)

作者简介:刘志超(1990-),男,硕士,研究方向为绿色化学工程。

联系人:章茹(1971-),女,教授。

流污染物的去除提供借鉴和参考。

1 实验部分

1.1 材料

粉煤灰(密度 2.033g/cm³、孔隙率 58.23%),南昌热电厂;磷酸二氢钾、氯化铵,均为分析纯,天津市大茂化学试剂厂;硝酸钾(分析纯),西陇化工股份有限公司;去离子水,国药集团化学试剂有限公司。

模拟径流污水溶液的含量^[12]配制氮、氨氮的浓度分别为 2mg/L,硝氮浓度为 2mg/L,磷浓度为 0.6mg/L。

1.2 镧改性粉煤灰的制备

将粉煤灰用去离子水冲洗 3 次,除去上层悬浮液,将清洗后的粉煤灰放入真空干燥箱(DZF-6050 型,上海一恒科学仪器有限公司)中充分烘干后装入密封袋中备用。配制一定浓度的氯化镧溶液 100mL,调节其 pH 值,加入 5g 粉煤灰,采用温度数显恒温磁力搅拌器(B11-3 型,上海司乐仪器有限公司)搅拌一定时间后,用去离子水反复冲洗至中性,采用真空干燥箱(DZF-6090 型,上海一恒科学仪器有限公司)100℃烘干,自然冷却,过 120 目筛备用,即制得镧改性粉煤灰。

1.3 镧改性粉煤灰吸附性能方案确定

选取镧改性粉煤灰的投加量、吸附时间和溶液 pH 值 3 个因素,研究镧改性粉煤灰对脱氮除磷吸附效果的影响,确定最佳吸附工艺条件。由于氮类污染物形态及转化较为复杂,本实验选取总磷的去除率进行拟合模型分析,确定改性粉煤灰的最佳吸附特征。

1.4 静态吸附测试

称取 1g 镧改性粉煤灰置于 250mL 锥形瓶中,加入 100mL 污水,采用温度数显恒温磁力搅拌器(B11-3 型,上海司乐仪器有限公司)搅拌 1h 后过滤,将滤液采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-mini 1240 型,日本岛津公司)测定处理后的氮、磷的浓度。氮、磷各指标的测定方法见表 1。

表 1 氮、磷各指标测定方法

检测项目	分析方法	方法来源
氨氮	纳氏试剂光度法	HJ 533—2009
硝氮	紫外分光光度法	HJ/T 346—2007
总氮	碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法	GB 11893—89
总磷	钼酸铵分光光度法	GB 11893—89

1.5 镧改性粉煤灰的表征

采用能谱分析仪(EDS, Energy 350 型,英国

Oxford 公司)对样品进行测试。采用扫描电子显微镜(SEM, Supra55VP 型,德国蔡司公司)对样品进行测试,放大 5000 倍。

2 结果与讨论

2.1 粉煤灰最佳改性条件分析

2.1.1 浸渍液浓度对吸附性能的影响

称取 5g 粉煤灰分别加入 0.1%(质量浓度,下同)、0.3%、0.5%、1.0%、2.0% 和 3.0% 的氯化镧溶液 100mL,对粉煤灰进行镧改性。对镧改性粉煤灰进行静态吸附实验。浸渍液浓度对镧改性粉煤灰吸附性能的影响见图 1。从图 1 可以看出,氨氮和硝氮在镧浓度为 0~0.5% 时去除率急剧上升,在 1.0% 以后,去除率稳定,最高分别达到 90.34% 和 78.85%;总氮在镧离子浓度为 0~1.0% 时去除率快速上升,1.0%~2.0% 时去除率增加较平缓,2.0% 之后随着氯化镧浓度的增加去除率增加不明显,去除率最高可达到 84.02%;总磷在镧离子浓度为 0.5% 的时,去除率已高达 97.38%,之后随着氯化镧浓度的增加,去除效果较为稳定。在镧离子浓度为 0.5% 时,对配水中的氮、磷已经达到了一个较高的去除率,继续增大镧离子浓度,各污染物去除率增加不明显,因此,选择镧离子浓度为 0.5% 为最佳浓度。

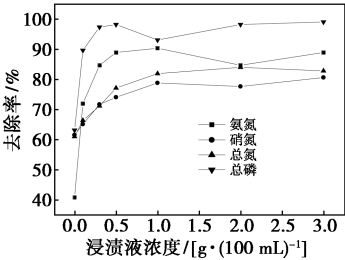


图 1 浸渍液浓度对镧改性粉煤灰吸附性能的影响

2.1.2 浸渍液 pH 对吸附性能的影响

浸渍液 pH 对镧改性粉煤灰吸附性能的影响见图 2。从图可以看出,在 pH 小于 9 时,镧改性粉煤灰对氮、磷的去除率随着 pH 增加逐渐增大;pH

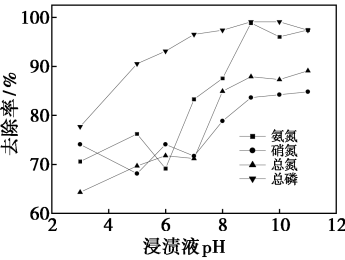


图 2 浸渍液 pH 对镧改性粉煤灰吸附性能的影响

大于9以后,去除率变化缓慢,这与不同的pH影响氢氧化镧的形成有关;当pH大于8.15时, La^{3+} 开始沉淀;pH达到9.33时, La^{3+} 已经完全沉淀,也就是说,在相同镧离子浓度的条件下,当pH超过9.33时,溶液中形成的氢氧化镧量相等^[13]。选浸渍液的pH为9。

2.1.3 浸渍时间对吸附性能的影响

粉煤灰在氯化镧溶液中的浸渍时间也会影响镧改性粉煤灰的活性,由于粉煤灰在含镧碱性溶液中的浸渍包括氢氧化镧沉淀的形成和氢氧化镧在粉煤灰表面的沉积两个过程。浸渍时间对镧改性粉煤灰吸附性能的影响见图3。从图可以看出,浸渍时间2~12h时,去除率随着浸渍时间的增加而迅速增大;当浸渍时间超过12h,去除率变化较为迟缓,再延长浸渍时间,对去除率影响较小。浸渍时间太短,会造成镧离子沉淀不完全,或氢氧化镧在粉煤灰表面分布不均匀,从而影响污染物的吸附效果。因此浸渍12h,可视为氢氧化镧沉淀已基本形成并且附着于粉煤灰上。

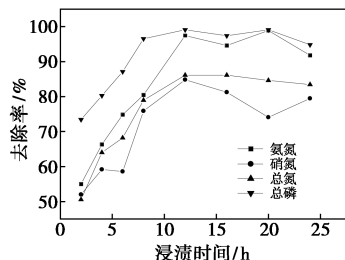


图3 浸渍时间对镧改性粉煤灰吸附性能的影响

综合考虑以上各因素,在室温条件下,粉煤灰改性的最佳工艺条件为:改性剂镧浓度为0.5%(质量浓度),改性液pH为9,浸渍时间为12h。在此工艺条件下制得的镧改性粉煤灰具有较好的吸附性能。

2.2 镧改性粉煤灰的吸附性能分析

2.2.1 镧改性粉煤灰投加量对脱氮除磷效果的影响

镧改性粉煤灰投加量对脱氮除磷效果的影响见图4。从图可以看出,随着镧改性粉煤灰投加量的增大,氨氮、硝氮、总氮和总磷的去除率均呈增大趋势;当投加量由0.2g/100mL增大到1.0g/100mL时,镧改性粉煤灰对水氨氮、硝氮、总氮和总磷的去除率分别达到93.20%、84.81%、86.41%和99.10%,虽然投加量大于1.0g/100mL后氨氮、硝氮和总氮的去除率均有提高,但提高的幅度较小,增大投加量势必会造成镧改性粉煤灰的浪费,因此镧改性粉煤灰的最佳投加量为1.0g/100mL。

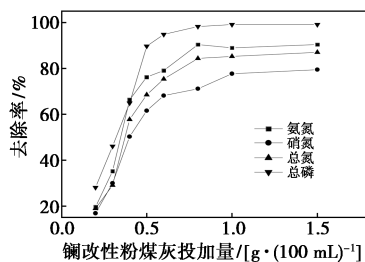


图4 镧改性粉煤灰投加量对脱氮除磷效果的影响

2.2.2 污水溶液pH对脱氮除磷效果的影响

污水溶液pH对脱氮除磷效果的影响见图5。从图可以看出,污水溶液的pH对氮、磷各指标的去除率的影响相似,在中性和弱酸性时镧改性粉煤灰的吸附性能最好,在pH为5时,镧改性粉煤灰对水氨氮、硝氮、总氮和总磷的去除率分别达到93.20%、84.81%、86.41%和99.10%;在强酸碱性时吸附性能较差,且酸性、碱性越强,吸附性能越差。分析其原因可能是 $\text{pH} < 3$ 时,酸性条件对粉煤灰的孔隙结构有一定的改变,破坏了已形成的晶体结构,并且 H^+ 的大量增加改变了吸附剂的表面特性,使表面吸附的镧离子和氢氧化镧脱附,污水溶液中的溶解平衡占主导地位,镧的羟基化合物趋于溶解,因而不能对磷酸根产生固定作用,不利于氮、磷的吸附^[14]。随着pH的增大,在弱酸性条件下,镧与水中的羟基形成镧羟基化合物,形成稳定的化合物,并且镧氢氧化物可吸附硝氮,可与磷酸根和氨氮发生络合从而达到去除氮、磷的目的^[12]。但当pH继续增大时,污水溶液中的 OH^- 会和 NH_4^+ 结合生成稳定的氨水,而不易被吸附,过多的 OH^- 也会和污水溶液中磷酸根和硝酸根发生竞争吸附,从而导致氮、磷的去除率均下降。

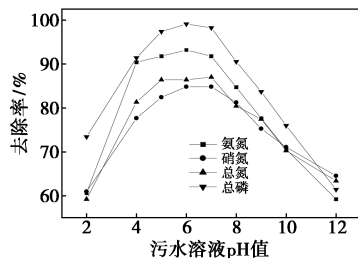


图5 污水溶液pH对脱氮除磷效果的影响

2.2.3 吸附时间对脱氮除磷效果的影响

吸附时间对脱氮除磷效果的影响见图6。从图可以看出,随着吸附时间的增加,镧改性粉煤灰对氨氮、硝氮、总氮和总磷的去除率均呈上升趋势,并且在0~30min时去除率增加较快;在30min时,镧改性粉煤灰对水氨氮、硝氮、总氮和总磷的去除率分别

达到 93.20%、84.81%、86.41% 和 99.10%；30min 之后，硝氮和总氮的去除率变化不大，说明 30min 时硝氮的吸附也基本达到了平衡。综合考虑时间成本和去除效果，吸附时间选为 30min。

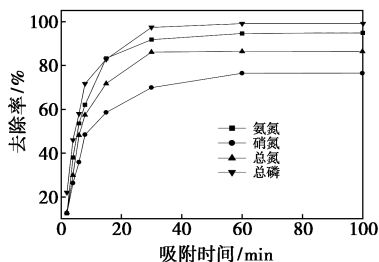


图 6 吸附时间对脱氮除磷效果的影响

综合考虑以上几个因素，在室温，镧改性粉煤灰投加量为 1.0g/mL，pH 为 5，吸附时间为 30min 条件下，镧改性粉煤灰对水氨氮、硝氮、总氮和总磷的去除率分别达到 93.20%、84.81%、86.41% 和 99.10%。

2.3 镧改性粉煤灰的 SEM 分析

镧改性粉煤灰的 SEM 图见图 7。从图可以看出，经氯化镧改性的粉煤灰表面出现凹痕，且附着有许多小颗粒，增大了比表面积，图中还有许多亮点，有可能是氯化镧负载于粉煤灰上造成的。

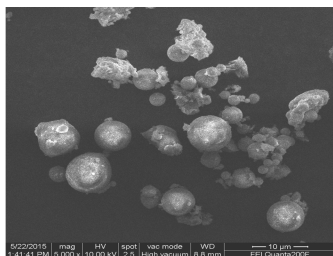


图 7 镧改性粉煤灰的 SEM 图

2.4 镧改性粉煤灰的 EDS 分析

镧改性粉煤灰的 EDS 谱图见图 8。从图可以看出，镧改性粉煤灰中含有新的组成元素镧，含量为 2.07%，各组成元素的含量变化并不大，说明在改性过程中，氯化镧已成功负载于粉煤灰中，由于氯化镧的附着，镧改性粉煤灰的吸附性能得到了提高。

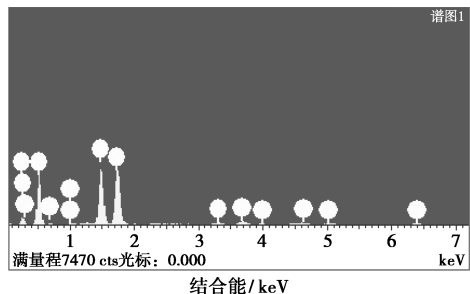


图 8 镧改性粉煤灰的 EDS 谱图

3 结论

(1)通过单因素试验对改性条件进行优化，得出镧改性粉煤灰的最佳改性条件：浸渍时间 12h，浸渍 pH=9，氯化镧质量浓度为 0.5%。

(2)改性粉煤灰处理污水的最佳工艺条件是：粉煤灰的投加量为 1g/100mL，调节 pH 为 4~7，吸附时间为 30min。在此工艺条件下，改性粉煤灰对水氨氮、硝氮、总氮和总磷的去除率分别达到 93.20%、84.81%、86.41% 和 99.10%。

(3)改性前后的粉煤灰 SEM 和 EDS 分析表明，粉煤灰改性前后的变化主要在于表面由致密光滑变得粗糙不平，增大了比表面积，改性后粉煤灰附着有较多的镧离子，提高了污染物吸附效果。

参考文献

- [1] 魏林宏,叶念军,朱春芳,等.露天堆放粉煤灰对地下水的污染研究[J].高校地质学报,2013,19(4):683-691.
- [2] 孙建卫,刘海增,闵凡飞.粉煤灰综合利用现状[J].洁净煤技术,2011,17(1):101-104.
- [3] Liu J,Wan L,Zhang L,et al.Effect of pH,ionic strength,and temperature on the phosphate adsorption onto lanthanum-doped activated carbon fiber[J].Journal of Colloid and Interface Science,2011,364(2):490-496.
- [4] Reitzel K,Andersen F O,Egemose S,et al.Phosphate adsorption by lanthanum modified bentonite clay in fresh and brackish water[J].Water Res,2013,47,2787-2796.
- [5] 贾艳萍,姜修平,姜成,等.改性粉煤灰制备及其在含磷废水处理中的应用进展[J].硅酸盐通报,2015,34(7):1921-1925.
- [6] Jie X,Zhe W,Da F,et al.Green synthesis of a novel hybrid sorbent of zeolite/lanthanum hydroxide and its application in the removal and recovery of phosphate from water[J].J Coll Interf Sci,2014,423,13-19.
- [7] Jie Xie,Li Lai,Lidan Lin,et al.Phosphate removal from water by a novel zeolite/lanthanum hydroxide hybrid material prepared from coal fly ash[J].Journal of Environmental Science and Health(Part A),2015,50:1298-1305.
- [8] Liu J,Wan L,Zhang L,et al.Effect of pH,ionic strength,and temperature on the phosphate adsorption onto lanthanum-doped activated carbon fiber[J].Journal of Colloid and Interface Science,2011,364(2):490-496.
- [9] 孟顺龙,胡庚东,瞿建宏,等.镧/铝改性沸石去除富营养化水体中磷的研究[J].生态环境学报,2012,21(11):1875-1880.
- [10] 李佳,詹艳慧,林建伟,等.镧改性沸石对太湖底泥-水系统中磷的固定作用[J].中国环境科学,2014,34(1):161-169.
- [11] 李佳,詹艳慧,林建伟.镧改性沸石改良太湖底泥的磷吸附特征[J].生态与农村环境学报,2013,29(4):500-506.
- [12] 胡爱兵,张书函,陈建刚.生物滞留池改善城市雨水径流水质的研究进展[J].环境污染与防治,2011,33(1):74-82.
- [13] 袁艳梅.镧负载粉煤灰基吸附剂深度处理稀土冶炼氨氮废水[D].昆明:昆明理工大学,2010.
- [14] 丁文明,黄霞,张力平.水合氧化镧吸附除磷的试验研究[J].环境科学,2003,24(5):110-113.

收稿日期:2016-10-21

修稿日期:2017-11-23