

粉煤灰处理含铬废水的研究进展

许柱¹, 何莉苹², 朱荣卫¹

(1 中国矿业大学 环境与测绘学院, 江苏徐州 221008;

2 中国矿业大学 化工学院, 江苏徐州 221008)

摘要:粉煤灰具有多孔松散、比表面积大、吸附能力强等特性,在废水处理上的应用引起了广泛关注。粉煤灰处理含铬废水是其中的热点之一,阐述了粉煤灰处理含铬废水的机理,并在参阅大量研究文献的基础上,对粉煤灰处理含铬废水的研究进展进行了系统的论述。

关键词:粉煤灰;含铬废水;处理

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2010)04-0008-03

ADVANCEMENT OF THE TREATMENT OF CHROMIUM-CONTAINING WASTEWATER BY FLY ASH

XU Zhu¹, HE Li-ping², ZHU Rong-wei¹

(1. School of Environmental and Spatial Informatics, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221008, China; 2. School of Chemical Engineering & Technology, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221008, China)

Abstract: The characteristics of fly ash include porous and loose, large specific area, strong ability of adsorption, which causes widely attention of treating wastewater with fly ash. Treating chromium-containing wastewater is one of the hotspots. The mechanism of treating chromium-containing wastewater by fly ash is discussed in this paper, and on the basis of referring to a large number of research literature, the advancement in this field is related systematically.

Keywords: fly ash; chromium-containing wastewater; treatment

0 引言

粉煤灰作为煤炭固体废物的主体之一,具有产生量和积存量、危害严重等特点。截至2005年底,我国历年粉煤灰的总堆存量已超过10亿t,而且还正在以每年1000万t的速度增长^[1]。粉煤灰的资源化利用在建材、化工冶金等领域开展得较早,利用技术也较为成熟^[2]。粉煤灰在各类废水处理上的应用虽然开展得相对较晚,但取得了较快的发展^[3-5]。铬污染问题一直是人们普遍关注的

环境问题,世界各国普遍把铬污染列为重点防治对象^[6]。我国污水综合排放标准将铬列为第一类污染物,且明确规定总铬的最高排放浓度为1.5mg/L,六价铬的最高排放浓度为0.5mg/L^[7]。目前,处理含铬废水较为普遍的方法有离子交换法、化学处理法、电解法和吸附法等^[8-9],但这些方法普遍存在处理费用昂贵、控制条件要求严格等问题。由于粉煤灰价廉易得,具有较强的吸附性能,在含铬废水处理上开展的研究较多,且取得了一定的研究成果。

1 粉煤灰处理含铬废水的机理

粉煤灰是一种多孔性松散固体集合物。其真密度为 $2\ 000\sim 2\ 300\text{ kg/m}^3$ ，堆积密度为 $550\sim 658\text{ kg/m}^3$ ，孔隙率一般为 $60\%\sim 75\%$ 。从粉煤灰的物理化学性质来看，粉煤灰去除废水中的铬主要是通过吸附，但在一定条件下，也有一定的絮凝沉淀和过滤作用^[11]。粉煤灰处理含铬废水的吸附作用包括物理吸附和化学吸附。前者是粉煤灰与吸附质间通过分子间引力产生的吸附，此作用由粉煤灰的多孔性和比表面积决定，不同级别的粉煤灰由于其比表面积不一样，吸附性能相差较大，一级粉煤灰的吸附效果较好^[12]。后者是由于粉煤灰存在着大量的 Al、Si 等活性点，能与吸附质通过化学键发生结合。

粉煤灰对含铬废水中铬酸有亲合力，而溶剂(水)对 Cr^{6+} 有排斥力，这是粉煤灰能吸附 Cr^{6+} 的最主要原因。粉煤灰吸附 Cr^{6+} 还要靠分子之间的范德华力、化学键力、氢键力、静电引力共同作用。另一方面，在酸性条件下能使 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} ， Cr^{3+} 易形成沉淀被粉煤灰更好吸附。

2 实验条件的选择

2.1 粉煤灰

现有的实验研究多是采用不经任何处理的粉煤灰作为介质处理含铬废水，但也有部分研究对粉煤灰经过处理后进行含铬废水的处理。吕晓军等^[14]将粉煤灰经球磨法制得超细粉煤灰，研究其对含铬废水的处理效果。于立竟^[15]火法改性粉煤灰后，在最佳处理条件下， Cr^{6+} 去除率为 84.4% 。樊学娟等^[16]利用添加适当铁物质经酸溶后制成改性粉煤灰的方法处理含铬废水，在一定条件下，铬的去除率接近 100% 。彭国胜^[17]利用粉煤灰光催化处理含铬废水，有效去除了总铬。

2.2 含铬废水

实验用含铬废水多采用模拟废水，而且较多关注的是 Cr^{6+} 的去除效果， Cr^{6+} 由重铬酸钾加蒸馏水配制而成， Cr^{6+} 的测定采用二苯碳酰二肼分光光度法进行^[18-21]。也有学者认为，测定总铬的去除率更为客观、更具有说服力，因为在某些情况下， Cr^{3+} 的毒性强于 Cr^{6+} ^[22-23]。

3 粉煤灰处理含铬废水的影响因素

3.1 pH 值

酸性条件下，除粉煤灰的吸附作用外， Cr^{6+} 也

会被还原为 Cr^{3+} ，而 Cr^{3+} 易形成沉淀更容易被粉煤灰吸附。pH 升高呈碱性时会导致粉煤灰的孔隙结构和化学特性改变，碱性废液不利于粉煤灰对 Cr^{6+} 的吸附。何选明等^[23]研究表明当 pH 为 $1\sim 3$ 时，总铬去除率为 98.40% 以上，且基本趋于稳定；当 pH 为 $3\sim 7$ 时，随 pH 的增大，总铬去除率缓慢减小；当 pH 为 $7\sim 11$ 时，随 pH 的增大，总铬去除率急剧减小，白汀汀等^[24]、陈俊等^[22]的实验得出了相似的结论。

3.2 温度

粉煤灰吸附反应是放热反应，随着废水温度的增加，废水中铬的去除率明显下降。尹国勋等^[25]的实验表明，当温度在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时 Cr^{6+} 的去除率达到最大值。超过 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 后的去除率逐渐下降，处理效果不理想。贾陈忠等^[19]研究发现，在 $5\text{ }^\circ\text{C}\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内，铬的去除率均在 94% 以上。对于吸附等温式，刘艳军等^[18]、尹国勋等^[25]的研究结果表明 Freundlich 吸附等温式拟合效果更好，二人得到的相关系数分别为 0.99 和 0.98 ，而吕晓军等^[14]将平衡数据分别用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温式进行线性回归，得到的结果用 Langmuir 方程拟合效果较好。

3.3 时间

在一定时间范围内，铬的去除率随着时间的增加而增大，但到达一定的时间后，铬去除率基本上就不会再增加。刘艳军等^[18]实验发现，实验进行到 80 min 后，铬的去除率基本趋于稳定。吕晓军等^[14]实验得出的稳定时间为 90 min 。

3.4 灰水比

铬的去除率随着灰水比的增大而增加，灰水比达到一定比例后，铬的去除率增加就不明显。邹海明等^[20]在废水中铬浓度为 10 mg/L ，pH 为 4.5 ，反应时间为 50 min ，温度为室温的实验条件下得出的最佳灰水比为 $1:60$ 。陈任翔^[26]研究认为当粉煤灰的投加质量为总铬质量的 500 倍时，处理效果非常好，且增加用量去除率不再明显增高。佟巍^[27]研究发现当处理低浓度含铬废水 (10 mg/L) 时，液固比为 1 L/g ；当处理高浓度含铬废水 (60 mg/L) 时，液固比为 0.250 L/g ，都能达到较好的去除效果。

3.5 废水中铬的初始浓度

在粉煤灰的量一定的情况下，随着废水中铬的初始浓度的增加，粉煤灰对 Cr^{6+} 的吸附速率增

大,但铬的去除率会减小。黄彪等^[21]的实验表明随着溶液中铬()起始浓度的增大,粉煤灰活性炭对 Cr^{6+} 的吸附速率亦增大。刘艳军等^[18]、雄和明等^[28]实验均发现,随铬的初始浓度的增加,铬的去除率会明显下降。

4 展望

用粉煤灰处理含铬废水,达到了以废治废的目的,并且处理效果明显,整个处理过程是无毒的,费用低。处理后的污泥可以作为生产水泥的基材,进一步固化稳定,减少对环境的影响。然而,目前此方面的研究还有很多局限,主要表现在:(1)含铬废水为人工配制,工业上的含铬废水还掺杂有其它的物质,会不会对粉煤灰处理含铬废水产生影响。(2)不同粉煤灰处理含铬废水的效果差别较大,粉煤灰做怎样的处理才能达到最佳的去除效果。(3)目前的实验局限在单因素对处理效果的影响,确定的最佳条件也只是最优单因素的简单叠加,怎样综合考虑各因素间的关系以确定最佳的处理条件。如上所述的用粉煤灰处理含铬废水的不足必将成为今后研究的重点所在。

参考文献

[1] 邓寅生,邢学玲,徐奉章,等. 煤炭固体废物利用与处置[M]. 北京:中国环境科学出版社,2008.

[2] 刘汉湖,高良敏. 固体废物处理与处置[M]. 徐州,中国矿业大学出版社,2009.

[3] 严存仙,谭奎. 含氟废水的粉煤灰吸附研究[J]. 上海环境科学,1997,16(7):30~33.

[4] 黄巍. 利用粉煤灰处理含磷废水的研究[J]. 四川环境,2002,21(1):69~71.

[5] 夏红霞,朱启红. 活化粉煤灰处理实验室废水的实验研究[J]. 2009,15(5):101~103.

[6] 陈英旭. 铬的土壤化学[J]. 土壤学进展,1992,20(5):8~13.

[7] GB 8978-1996. 中华人民共和国国家标准污水综合排放标准[S]. 北京:国家环境保护总局,1996.

[8] 邓小红,宋仲容. 电镀含铬废水处理技术研究现状与发展趋势

[J]. 重庆文理学院学报,2008,27(5):70~73.

[9] 刘存海,朱玉凤,张光华. 含铬废水处理技术概况及进展[J]. 辽宁化工,2009,38(11):811~813.

[10] 黄江丽. 关于东北地区利用粉煤灰制取"双免砖"的可行性研究[J]. 环境工程,1999,17(1):55~57.

[11] 李亚峰,孙凤海,牛晚扬,等. 粉煤灰处理废水的机理及应用[J]. 矿业安全与环保,2001,28(2):30~32.

[12] 高忠爱,祁梦兰,吴天宝. 固体废物的处理与处置[M]. 北京:高等教育出版社,2001.

[13] 王小高,冯有利. 粉煤灰在废水处理中的应用[J]. 再生资源研究,2005,2:40~42.

[14] 吕晓军,何婵. 超细粉煤灰对含铬废水的吸附性能和机理研究. 洁净煤技术,2008,14(3):84~87.

[15] 于立竟. 粉煤灰的火法改性及其在废水处理中的应用[J]. 矿物岩石地球化学通报,2006,25(4):343~347.

[16] 樊学娟,王淑勤,佟巍,等. 改性粉煤灰处理含铬废水的研究[J]. 环境污染治理技术与设备,2003,4(12):36~39.

[17] 彭国胜. 用粉煤灰光催化处理含铬废水的研究[J]. 粉煤灰综合利用,2002(4):11~12.

[18] 刘艳军,李亚峰,张佩泽. 改性粉煤灰处理含铬废水的研究[J]. 工业安全与环保,2008,34(6):7~9.

[19] 贾陈忠,秦巧燕,李克华,等. 粉煤灰吸附处理含铬废水的研究[J]. 工业安全与环保,2006,32(3):30~32.

[20] 邹海明,严家平,华树佳. 处理条件对粉煤灰在含铬废水中除铬效果的影响[J]. 安徽农学通报,2008,14(11):68~69.

[21] 黄彪,吴新华,黄碧忠. 粉煤灰活性炭吸附水中六价铬试验[J]. 化工环保,1997,17(6):346~348.

[22] 陈俊,张学洪,方赤华,等. 三种介质对水中 Cr^{6+} 的吸附与还原作用研究[J]. 给水排水,2006,32(增):157~160.

[23] 何选明,周清梅,韩军. 粉煤灰对焦化废水总铬去除的影响[J]. 环境污染与防治,2009,31(7):13~16.

[24] 白汀汀,肖昕. 粉煤灰处理含铬废水效果的比较研究[J]. 粉煤灰综合利用,2007,5:31~32.

[25] 尹国勋,王亮亮,杨寅. 粉煤灰处理 Cr^{6+} 废水的试验研究[J]. 环境科学与技术,2008,31(11):127~129.

[26] 陈任祥. 粉煤灰吸附法处理含铬废水[J]. 工业用水与废水,2006,37(5):47~49.

[27] 佟巍. 用粉煤灰处理含铬废水的研究[J]. 粉煤灰综合利用,2001(6):34~35.

[28] 雄和明,冯辉霞,王毅,等. 焦粉基活性炭处理含铬废水的研究[J]. 粉煤灰综合利用,2007,5:18~20.