

试验研究

# 粉煤灰基质复合滤料吸附 $Mn^{2+}$ 试验研究

孙阳阳, 黄新, 荆肇乾, 曹世玮

(南京林业大学 土木工程学院, 江苏南京 210037)

**摘要:**以粉煤灰基质复合滤料为吸附材料,通过单因素和正交实验相结合的实验方法,考察了吸附滤料投加量、吸附时间、原水初始浓度、振荡频率、温度等因素对除锰效果的影响。从单因素实验可知,随着滤料质量的增大, $Mn^{2+}$ 去除率在开始时增长幅度较大,后来逐渐趋于平缓。在正交实验中固定滤料投加量为 300 g/L,发现在锰离子的吸附过程中,吸附时间的影响最大,随后分别是原水浓度和温度,振荡频率的影响程度最小。

**关键词:**粉煤灰; 锰离子; 吸附; 单因素实验; 正交实验

中图分类号: X773 文献标识码: A 文章编号: 1006-8759(2011)02-0004-03

## ADSORPTION OF MANGANESE IONS BY FLY ASH FILTER MATERIAL

SUN Yang-yang, HUANG Xin, JING Zhao-qian, CAO Shi-wei

(College of Civil Engineering, Nanjing Forest University, Nanjing 210037, China)

**Abstract:** Fly Ash Filter Material was used as absorption material of  $Mn^{2+}$  absorption experiment. With single factor and orthogonal test, the main factors which might affect the absorption performance were investigated, including absorbent dosage, contact time,  $Mn^{2+}$  initial concentration, oscillation frequency and temperature. The results of the single factor test indicated that the removal ratio of  $Mn^{2+}$  increased fast at the beginning and then became slow with the absorbent dosage increased. The relative nice point is 300 g/L. At the later orthogonal test, the absorbent dosage was controlled at 300 g/L. The results of the orthogonal test indicated that the contact time have greater impact on the adsorption of  $Mn^{2+}$  than the initial concentration and the temperature, and the oscillation frequency has the lowest impact.

**Keywords:** fly ash;  $Mn^{2+}$ ; adsorption; single factor test; orthogonal test

锰是人体必需的微量元素, 是人体内多种酶的成分。成年人每天需摄入 5~10 mg 锰, 但每天的饮食即可满足需求。饮用水中含锰会对人们的健康和生活带来很多害处, 如锰的过量摄入对人体有慢性毒害作用, 人体摄入过量的锰可使脑中的“多巴胺”合成减少。造成疲劳乏力、头昏头痛、记忆力减退等症状; 除此之外, 锰会使水有金属味,

会造成洗衣的困难, 甚至堵塞管道。因此, 为保证供水水质安全和水体环境健康, 必需去除水体中过量的锰离子。

近年来吸附法逐渐成为研究去除水中锰离子的热点, 采用活性炭处理含锰水有较好的效果, 但是该方法所用材料价格过高, 且回收困难, 影响了其的推广应用。本实验以电厂锅炉焚烧等过程产生的粉煤灰为主体构建球形滤料, 利用该滤料吸附去除水中的锰离子。

### 1 实验材料与方法

收稿日期: 2010-12-24

住房和城乡建设部 2010 年科学技术项目计划 (2010-K7-10)

江苏省省级环保科研项目 (2009005)

第一作者简介: 孙阳阳 (1989-), 女, 江苏盐城人, 本科在读, 研究方向为水处理技术。

### 1.1 仪器与药品

(1) 分光光度计、10 mm 比色皿、50 mL 比色管、振荡仪；

(2) 粉煤灰基质复合滤料, 该滤料的主要成分是 C、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、CaO、 $Fe_2O_3$  等, 同时还含有少量的其它物质。表皮坚硬, 色淡黄, 内有许多微孔, 孔隙率一般为 60%~75%, 比表面积很大, 具有较强的吸附能力；

(3) 实验水样是用电解锰、(1+1)硝酸和蒸馏水配制的模拟水样, 配制水样的锰离子浓度为 1 000 mg/L；

(4) 实验中使用的试剂有焦磷酸钾-乙酸钠缓冲溶液(此溶液浓度焦磷酸钾为 0.6 mol/L, 乙酸钠为 1.0 mol/L), 2% 的高碘酸钾溶液。

### 1.2 实验方法

配制含锰模拟水样作为储备液, 用适量储备液稀释成不同浓度的含锰模拟废水, 取其中一浓度绘制标准曲线。在不同浓度的模拟废水中加入一定量的粉煤灰基质复合滤料, 调节溶液的反应温度, 振荡频率, 一段时间后, 取上部溶液进行过滤, 用高碘酸钾氧化光度法测定吸附液中残余  $Mn^{2+}$  的浓度, 计算吸附去除率。

### 1.3 实验过程设计

由于该实验考察的因素很多, 而每个因素又具有数个水平, 若要全面地进行实验, 次数相当多。因此将本实验设计为正交实验, 这样就简单而且具有代表性。在正交实验前, 做适量的单因素实验以为正交实验选取恰当的因素水平。

## 2 单因素实验及结果分析

### 2.1 滤料投加量对锰离子去除率的影响

分别称取质量为 20、30、40、60、80 g 的复合滤料进行实验(溶液体积为 200 mL、反应时间为 40 min、原水浓度为 50 mg/L、振荡频率为 200 r/

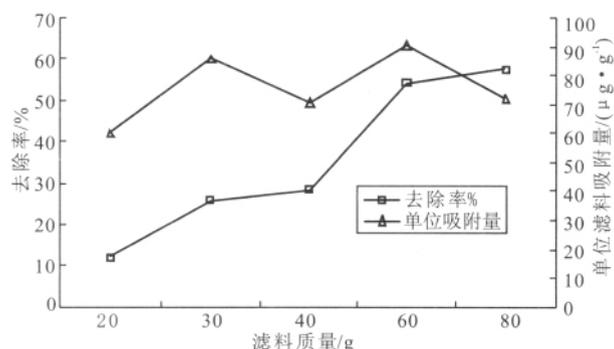


图1 滤料质量对  $Mn^{2+}$  去除的影响

min、温度为 15  $^{\circ}\text{C}$ ), 研究滤料投加量对  $Mn^{2+}$  吸附效果的影响, 结果如图 1 所示。

从图 1 可知: 随着吸附滤料投加量的增多,  $Mn^{2+}$  的去除率逐渐增大。开始时增加幅度较大, 在 60 g 之后逐渐减缓。单位滤料吸附量有波动, 但均处于较高水平。在之后的正交实验中, 固定滤料这个因素, 所选取的为单位吸附量最高的点所对应的滤料投加量 60 g。

### 2.2 温度对锰离子去除率的影响

将反应温度分别控制为 15、20、30、35、40、50 $^{\circ}\text{C}$  进行实验(溶液体积为 200 mL、滤料投加量为 60 g、反应时间为 40 min、原水浓度为 50 mg/L、振荡频率为 200 r/min), 研究实验温度对吸附效果的影响, 实验结果如图 2 所示。

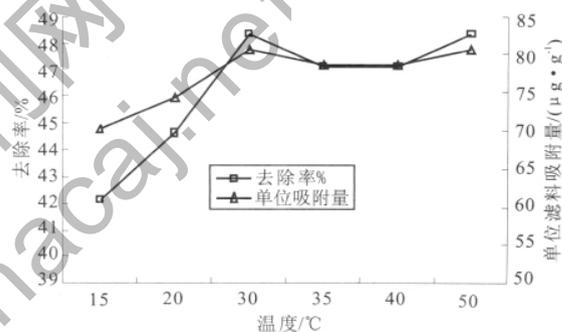


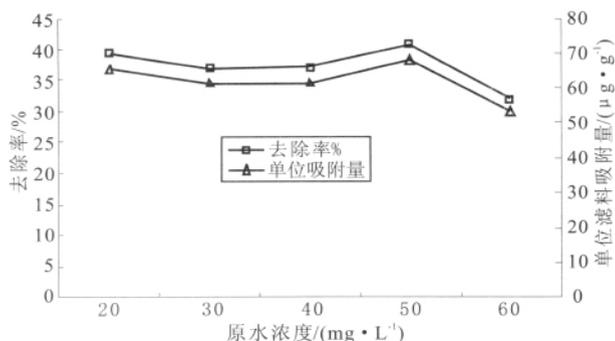
图2 温度对  $Mn^{2+}$  去除的影响

从图 2 可知: 随着反应温度的增长,  $Mn^{2+}$  的去除率有一个起伏的变化过程。在 15  $^{\circ}\text{C}$ ~30  $^{\circ}\text{C}$  的范围内,  $Mn^{2+}$  的去除率和温度几乎呈线性关系; 30  $^{\circ}\text{C}$ ~35  $^{\circ}\text{C}$  范围内出现小幅下降; 35  $^{\circ}\text{C}$ ~40  $^{\circ}\text{C}$  中  $Mn^{2+}$  含量几乎未变; 而 40  $^{\circ}\text{C}$  以上  $Mn^{2+}$  的去除率又呈增长趋势, 但增长幅度较 15  $^{\circ}\text{C}$ ~30  $^{\circ}\text{C}$  慢。温度变化时, 单位滤料吸附量的变化趋势几乎与去除率类似。正交实验中该因素的水平选择去除率较高的三点, 分别为 30 $^{\circ}\text{C}$ 、35 $^{\circ}\text{C}$ 、40  $^{\circ}\text{C}$ 。

### 2.3 锰离子浓度对去除率的影响

将模拟废水的原水浓度分别稀释为 20、30、40、50、60 mg/L, 进行实验(溶液体积为 200 mL、滤料投加量为 60 g、反应时间为 40 min、振荡频率为 200 r/min、温度为 15  $^{\circ}\text{C}$ )。实验结果如图 3 所示。

由图 3 所知: 在原水浓度为 50 mg/L 时, 去除率最大。原水浓度为 20~50 mg/L 时去除率波动不大, 均处于相对较高水平。当原水浓度大于 50 mg/L 时, 随着原水浓度的升高, 去除率剧烈下降。随

图3 原水浓度对Mn<sup>2+</sup>去除的影响

随着原水浓度的变化,单位滤料吸附量的曲线变化几乎与去除率相同。结合这两条曲线,取去除率最高的三点作为正交实验中该因素的水平,定为20、40、50 mg/L。

#### 2.4 振荡频率对去除锰离子的影响

称取60 g复合型滤料,先后将振荡频率调节到100、150、200、250、300 r/min进行实验(溶液体积为200 mL、滤料投加量为60 g、反应时间为40 min、原水浓度为50 mg/L、温度为15℃)。实验结果如图4所示。

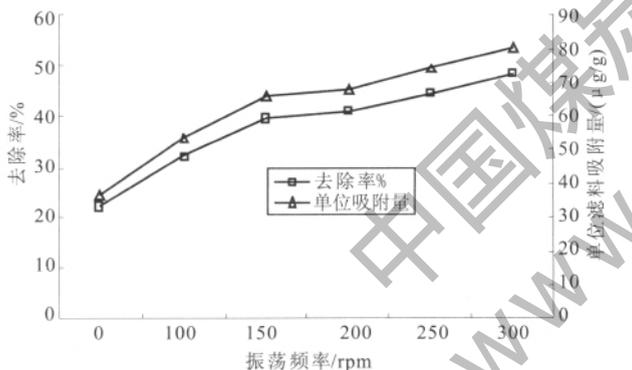
图4 振荡频率对Mn<sup>2+</sup>去除的影响

图4可知:振荡频率在0~150 r/min变化时,Mn<sup>2+</sup>去除率与频率几乎呈正比例关系,随着频率的增长,Mn<sup>2+</sup>去除率快速升高。之后的增长的速率趋于平缓,在频率为250 r/min时,Mn<sup>2+</sup>去除率达到44.625%。当振荡频率大于250 r/min时,虽然Mn<sup>2+</sup>去除率仍有增加,但提高幅度不大。图中单位滤料吸附量与去除率的变化趋势相近。综合考虑去除率、单位滤料吸附量以及经济因素,可将正交实验中该因素的水平定为150、200、250 r/min。

### 3 正交试验与影响因素的分析

在固定的溶液体积200 mL和滤料质量60 g下,选取反应时间、温度、原水浓度、振荡频率作为

研究对象,每个因素用以选定的3个水平设计正交试验,并以粉煤灰基质复合滤料对Mn<sup>2+</sup>的去除率为考察指标,结果见表1。

表1 正交试验方案及结果

实验号	因子				去除率/%
	原水浓度/(μg·ml <sup>-1</sup> )	温度/°C	时间/min	振荡频率/(r·min <sup>-1</sup> )	
1	20	30	80	150	50.847
2	20	35	100	200	47.458
3	20	40	120	250	67.797
4	40	30	100	250	61.538
5	40	35	120	150	64.957
6	40	40	80	200	63.248
7	50	30	120	200	60.377
8	50	35	80	250	52.830
9	50	40	100	150	56.604
K1/%	166.102	172.762	166.925	172.408	Σy=525.656
K2/%	189.743	165.245	165.600	171.083	
K3/%	169.811	187.649	193.131	182.165	
K1/3	55.367	57.587	55.642	57.469	
K2/3	63.248	55.082	55.200	57.028	
K3/3	56.604	62.550	64.377	60.722	
R	7.881	7.468	9.177	3.694	

根据正交试验结果计算各影响因子的级差R,级差越大,说明该因素对Mn<sup>2+</sup>吸附影响越大。根据级差大小的排序,得到主次因素的顺序如下:时间→原水浓度→温度→振荡频率。对比各影响因素,再结合之前的单因素分析,可知,在本次实验中最适宜条件为:温度为40℃、振荡频率为250 r/min、原水浓度为20 mg/L、粉煤灰基质复合滤料的用量为300 g/L。在此条件下,去除率可达到67.797%。

### 4 结论

(1)粉煤灰基质复合滤料具有较高的吸附活性,经济实用,可作为废水中锰离子的吸附剂;

(2)在锰离子的吸附过程中,吸附时间的影响最大,随后分别是原水浓度和温度,振荡频率的影响程度最小。

(3)控制温度为40℃、振荡频率为250 r/min、原水浓度为20 mg/L、粉煤灰基质复合滤料的用量为300 g/L时,去除率可达到67.797%。

### 参考文献

[1] 曾芳,朱洪涛,张慧敏.粉煤灰处理含铜废水的正交实验研究[J].华北电力大学学报,2003.11,30(6):94~96.

从表 2 中可以看出,“PPC 和 PAC 配合投加”与“PAC 单独投加”相比,COD<sub>Mn</sub> 和浊度去除率提高 21%和 40%,所以 PPC 对 PAC 具有较高的强化混凝效应。

### 3 高锰酸钾复合药剂的主要作用机理探讨

#### 3.1 单独投加 PPC 的浊度升高的原因探讨

高锰酸钾复合药剂(PPC)的主要成份是高锰酸钾(KMnO<sub>4</sub>)。高锰酸钾是锰的 Ⅶ 价化合物,分子量为 158.03,深紫色细长斜方柱状结晶,有金属光泽,具有较强的氧化作用。煤矿生活污水二级出水中主要是溶解性的有机物污染,当投加 PPC 时,出现暂时性的水样变混,浊度升高的原因,有三种可能:

(1)PPC 与水体中溶解性的有机物质发生氧化反应,有机物膜被氧化或生成不溶解的新有机物析出,造成浊度升高;

(2)水体中胶体物质在 PPC 预处理之前,是不表现出有浊度的,在投加 PPC 后,胶体脱稳析出,造成浊度升高;

(3)加入 PPC 后,高锰酸钾参与氧化反应后,本身被还原成二氧化锰沉淀物,造成浊度升高。

#### 3.2 PPC 对 PAC 的强化混凝效应作用机理

##### (1)高锰酸钾的氧化作用

PPC 是以高锰酸钾为主剂的一种复合性药剂,高锰酸钾的氧化作用在复合药剂的作用中是最主要的原因。在水中含有有机物等污染成分时,高锰酸钾复合药剂可发挥其较强的氧化作用,将一部分有机物氧化破坏,从而降低了水中的 COD<sub>Mn</sub>。

##### (2)二氧化锰的吸附和催化氧化作用

高锰酸钾复合药剂的氧化中间产物——二氧化锰在 PPC 的作用中起到了一定的作用。二氧化锰

作为一种中间价态的产物,既具有一定的催化氧化性,同时又由于其在水中的溶解度很小,且具有一定的比表面积,具有一定的吸附性,有研究证明新生态水合二氧化锰的吸附在对有机物的去除中起到一定的作用。

##### (3)混凝的协同作用

由于 PPC 的氧化作用,直接降低了水中的 COD<sub>Mn</sub>,由于氧化反应造成新的有机物析出和胶体脱稳为后续的混凝沉淀创造了有利条件,同时 PPC 的中间产物二氧化锰的吸附性,也强化了混凝沉淀效果。所以,PPC 的预氧化对煤矿生活污水具有较好的强化混凝效应,COD<sub>Mn</sub> 和浊度去除率增加明显。

### 4 结语

(1)煤矿生活污水深度处理中,单独投加 PPC,水样的浊度升高,PPC 的最佳投药量为 4 mg/L,COD<sub>Mn</sub> 的最大去除率为 12%左右。

(2)单独投加 PAC 的最佳投药量为 20 mg/L,对 COD<sub>Mn</sub> 和浊度的最大去除率 57%和 45%。

(3)PPC 与 PAC 配合投加,COD<sub>Mn</sub> 和浊度去除率增加明显。当 PPC 和 PAC 投加量为 4 mg/L 和 20 mg/L 时,COD<sub>Mn</sub> 和浊度去除率分别提高 21%和 40%。PPC 对煤矿生活污水深度处理具有强化混凝效应。

### 参考文献

- [1]马军,高锰酸钾复合药剂去除与控制饮用水中有机物污染物的效能与机理[D].哈尔滨:哈尔滨建筑大学,1990.
- [2]陈忠林,高锰酸钾复合药剂强化混凝除浊除臭研究[D].哈尔滨:哈尔滨建筑大学,1997.
- [3]许国仁,李圭白.高锰酸钾复合药剂对水中微量有机污染物去除效能的研究[J].给水排水,1999,(07).

(上接第 6 页)

[2]唐文清,曾荣英,冯泳兰,许金生,颜环环,曾光明.合成碳羟基磷灰石对废水中锰离子的吸附研究[J].中国给水排水,2005,25(15):92~95.

[3]荆立坤,王银叶,王强.纳米分子筛和硅藻土吸附去除水中锰离

子的研究[J].天津城市建设学院学报,2008,9,14(3):207~209.

[4]国家环境保护局.水和废水监测分析方法(第四版)[M].北京:中国环境科学出版社,2002:370~372.