

粉煤灰-聚硅铁混凝剂处理含铅废水研究

谭娟,于衍真,程磊

(济南大学土木建筑学院,山东 济南 250022)

摘要:以粉煤灰提取液和高铁酸钾为原料,制备不同 $n(\text{Si})/n(\text{FeO}_4^{2-})$ 的复合粉煤灰-聚硅铁混凝剂,考察 $n(\text{Si})/n(\text{FeO}_4^{2-})$ 对粉煤灰-聚硅铁混凝剂处理含铅废水混凝效果的影响,并对比粉煤灰-聚硅铁混凝剂与聚合磷硫酸铁对含铅废水的混凝效率。结果表明:对于含铅废水, $n(\text{Si})/n(\text{FeO}_4^{2-})=3.5\sim 5.0$ 时,其浊度、色度和 Pb^{2+} 的去除率均在 90% 以上;与聚合磷硫酸铁相比,粉煤灰-聚硅铁混凝剂形成的矾花直径大、沉降速度快,混凝效果更好;在实验投药量范围内粉煤灰-聚硅铁混凝剂对 Pb^{2+} 的去除率比聚合磷硫酸铁高约 10%~20%。

关键词:水处理; 煤灰-聚硅铁混凝剂; 含铅废水; 混凝实验

中图分类号:X 703.5

文献标志码:A

Study on coagulation behavior of fly ash-silicon-ferric coagulant in treating lead wastewater

TAN Juan, YU Yan-zhen, CHENG Lei

(School of Civil Engineering and Architecture in University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract: Fly ash-silicon-ferric coagulant with various $\text{Si}/\text{FeO}_4^{2-}$ molar ratio ($n(\text{Si})/n(\text{FeO}_4^{2-})$) was prepared by fly ash extract and K_2FeO_4 . The influence of $\text{Si}/\text{FeO}_4^{2-}$ molar ratio on coagulation efficiency of lead wastewater treatment was investigated. The coagulation efficiency was compared using fly ash-silicon-ferric coagulant as coagulant in treating lead wastewater and that using poly ferric phosphate sulfate (PFPS) as coagulant. The results show that the removal of turbidity, color and Pb^{2+} for lead wastewater is over 90% when $n(\text{Si})/n(\text{FeO}_4^{2-})$ varies from 3.5 to 5.0. The flocs of fly ash-silicon-ferric coagulant have large diameter, high sedimentation rate and good performance to deal with the lead wastewater in comparison with that using PFPS. Fly ash-silicon-ferric coagulant gives more Pb^{2+} removal rate of 10%~20% than PFPS at given dose range in treating lead wastewater.

Key words: water treatment; fly ash-silicon-ferric coagulant; lead wastewater; coagulation experiment

含铅废水的处理方法有化学沉淀法、离子交换法、吸附法、电解法、生物法和电渗析法等^[1],利用复合材料去除铅有一定发展前景^[2-6]。Song 等^[7]在实验室模拟环境下制成人工结构土,用一种湿土作为原材料,在其上面加入基质物,对合成含铅矿物废水和熔渣废水进行处理。出水含铅量在 $10\ \mu\text{g}/\text{L}$ 以下,去除率达 90% 以上。笔者以粉煤灰^[8-12]提取液和高铁酸钾为原料,制备不同 $n(\text{Si})/n(\text{FeO}_4^{2-})$ 的复合粉煤灰-聚硅铁混凝剂,并对其微观形貌进行表征。以含铅废水为例,考察 $n(\text{Si})/n(\text{FeO}_4^{2-})$ 对

混凝效果的影响。同时,对比考察粉煤灰-聚硅铁混凝剂与聚合磷硫酸铁对含铅废水的混凝效率。

1 实验

1.1 仪器与试剂

实验仪器:PB-10 酸度计(德国赛多利斯),S-2500 扫描电子显微镜(日本日立公司),JJ-4A 六联电动搅拌器(武汉格莱莫检测设备有限公司),SZ002 型水质浊度仪(北京科瑞科学器材有限责任公司),HI93727 型色度计(意大利哈纳),TAS-

990AFG型原子吸收分光光度计(许昌瑞泰丰科技有限公司),JEM-2010型透射电子显微镜(日本电子株式会社)。

实验试剂:高铁酸钾(K_2FeO_4 ,工业级),NaOH溶液(1.8 mol/L), H_2SO_4 溶液(20%),实验用水(重蒸水),聚合磷酸铁(PFPS,湖北中泰环境技术有限公司),粉煤灰(济南发电厂)。

1.2 粉煤灰-聚硅铁混凝剂的制备及表征

(1)液体PSF的制备。将粉煤灰浸泡在NaOH溶液中水浴加热10 h,冷却后得到粉煤灰提取液,然后在高速搅拌条件下将20%的 H_2SO_4 溶液滴加到提取液中,控制一定pH值(1.5~2.0),室温下聚合1.5~2.0 h。根据不同的 $n(Si)/n(FeO_4^{2-})$,将 K_2FeO_4 在45℃下与聚合后的提取液反应一定时间,加入稳定剂,制得不同 $n(Si)/n(FeO_4^{2-})$ 的粉煤灰-聚硅铁混凝剂样品,得到透明黄绿色液体(密度为1.50~1.56 g/cm³,pH值为2.0~2.5)。

(2)液体粉煤灰-聚硅铁混凝剂的表征。将不同 $n(Si)/n(FeO_4^{2-})$ 的粉煤灰-聚硅铁混凝剂样品置于透射电镜(TEM)下观察拍照(扩大5000倍)。

1.3 实验水质条件

实验水样取自济南市化工厂。其水质如下:pH值为6.50~7.13,水温为20~25℃,浊度为260~300 NTU,色度为700~800倍, Pb^{2+} 质量浓度为20~25 mg/L。

1.4 混凝实验及分析方法

粉煤灰-聚硅铁混凝剂与PFPS的投药量均以

单位体积中含有铁的物质质量标定。分别取6 L水样置于六联自动搅拌机的6个烧杯里,固定混凝剂投加量,快速搅拌投加混凝剂。搅拌顺序为:快速搅拌速度220 r/min,搅拌时间0.5 min,慢速搅拌速度为70 r/min,搅拌时间8 min;沉降30 min后于液面下2 cm处取上清液,测定浊度、色度及 Pb^{2+} 质量浓度。

浊度采用浊度仪测定,色度采用色度计测定, Pb^{2+} 质量浓度采用原子吸收分光光度计测定。

2 结果分析

2.1 $n(Si)/n(FeO_4^{2-})$ 对混凝剂形貌结构的影响

不同 $n(Si)/n(FeO_4^{2-})$ 条件下粉煤灰-聚硅铁混凝剂形貌结构见图1。可以看出:试样的TEM图片均呈枝化状结构,但不同 $n(Si)/n(FeO_4^{2-})$ 下的混凝剂样品结构形貌的枝化状态又有一定差别;当 $n(Si)/n(FeO_4^{2-})=6.5$ 时,混凝剂的枝状结构的枝化不明显,聚合物的枝状结构的枝杈直径较粗;随着 $n(Si)/n(FeO_4^{2-})$ 的降低,混凝剂枝状结构的分枝增多,且聚集体的长度也有所增加,枝状直径趋于减小。由此说明,随着 FeO_4^{2-} 基团的增加可以加长混凝剂的分子链,使粉煤灰-聚硅铁混凝剂的树枝状结构更加明显。而随着聚硅酸的增加,混凝剂中聚合物的聚集体增大,形成相对分子质量更大的聚合物。因此 $n(Si)/n(FeO_4^{2-})$ 是混凝剂枝链状结构密实程度和枝杈直径的决定因素。

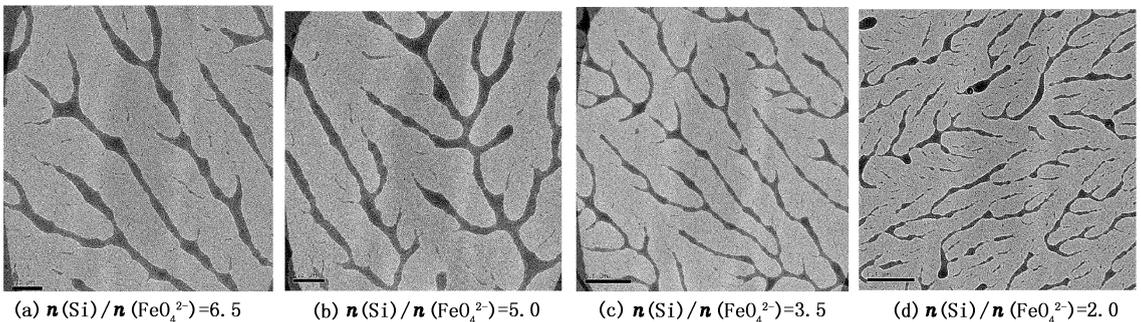


图1 $n(Si)/n(FeO_4^{2-})$ 对粉煤灰-聚硅铁混凝剂形貌结构的影响

Fig.1 Influence of $n(Si)/n(FeO_4^{2-})$ on morphology of fly ash-silicon-ferric coagulant

2.2 $n(Si)/n(FeO_4^{2-})$ 对混凝剂混凝效能的影响

图2为粉煤灰-聚硅铁混凝剂处理含铅废水实验中 $n(Si)/n(FeO_4^{2-})$ 对浊度去除率、色度去除率及 Pb^{2+} 去除率的影响。可以看出,不同 $n(Si)/n(FeO_4^{2-})$ 对浊度和 Pb^{2+} 去除效果较稳定,而对色度的去除效果变化较大。由此,混凝剂中的聚合硅酸

含量对脱色起着重要作用,水样中的有色物质主要通过活性硅酸的吸附架桥作用被去除。在不同 $n(Si)/n(FeO_4^{2-})$ 下,浊度去除率在92%以上,而 Pb^{2+} 去除率均达到94%。浊度去除率高的原因在于混凝过程中电中和作用与吸附架桥作用产生协同效应的结果。 Pb^{2+} 去除率高则是由于引入 FeO_4^{2-} ,增

强了混凝剂吸附 Pb^{2+} 的能力。

从图 2 中还可以看出,若 $n(Si)/n(FeO_4^{2-})$ 过高,则聚铁所带的有效正电荷降低,而水样中的悬浮颗粒或杂质通常带负电荷,混凝剂的电中和能力逐渐下降,混凝效果呈下降趋势。同时引入的 FeO_4^{2-} 量低也不利于 Pb^{2+} 的去除。但 $n(Si)/n(FeO_4^{2-})$ 过低,则聚硅酸的含量相对较少,吸附架桥作用减弱,不利于色度的去除。因此, $n(Si)/n(FeO_4^{2-})$ 在 3.5 ~ 5.0 内混凝效果最佳。

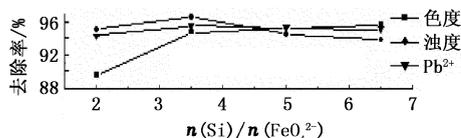


图 2 不同 $n(Si)/n(FeO_4^{2-})$ 对含铅废水混凝效果的影响

Fig. 2 Influence of $n(Si)/n(FeO_4^{2-})$ on lead wastewater coagulation

2.3 $n(Si)/n(FeO_4^{2-})$ 对混凝絮体表面形貌的影响
 在混凝搅拌结束后取少量絮体置于载玻片并在絮体干燥之后,进行絮体扫描电镜(4 000 倍)的观察,研究 $n(Si)/n(FeO_4^{2-})$ 对混凝絮体的影响,结果见图 3。

由图 3 可知:当 $n(Si)/n(FeO_4^{2-}) = 2.0$ 时,絮体内部表面微观呈现出小而多的簇状,导致絮体结构较疏松,说明由于硅铁不能产生足够的配位电荷,易发生压缩双电子层作用,此时色度的去除率不高;当 $n(Si)/n(FeO_4^{2-})$ 增加到 3.5 时,配位电荷增加,会产生强大的电荷吸引力,使得絮体内部簇状结构减少,形成的絮体结构比较致密, Pb^{2+} 去除率也随之增大; $n(Si)/n(FeO_4^{2-})$ 继续增大,絮体内部结构表面簇状结构再次出现,甚至出现孔洞,干燥时很容易断裂,影响混凝效果。 $n(Si)/n(FeO_4^{2-})$ 与絮体表面形貌有一定相关度,是影响絮体沉降性能的重要参数。

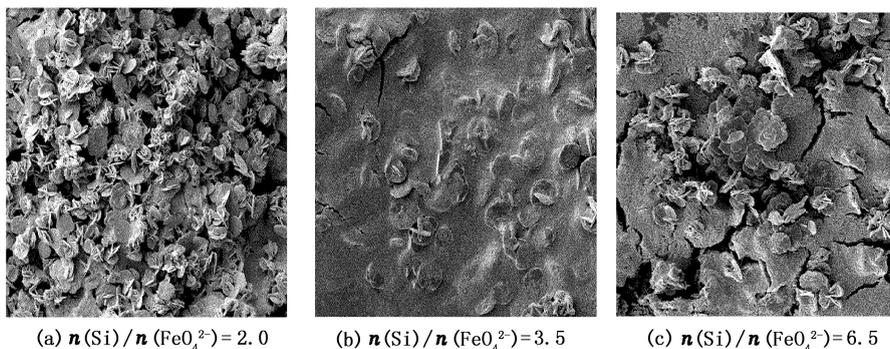


图 3 $n(Si)/n(FeO_4^{2-})$ 对混凝絮体的影响

Fig. 3 Influence of $n(Si)/n(FeO_4^{2-})$ on flocs of coagulation

2.4 混凝剂与 PFPS 对含铅废水的混凝效能

按照 $n(Si)/n(FeO_4^{2-}) = 3.5$ 配制粉煤灰-聚硅铁混凝剂试样,与聚合磷酸铁处理含铅废水,对比絮体的沉降性能。实验对象为同一水样。这两种混

凝剂在各自最佳投加量下进行混凝实验,在不同静沉时间下考察混凝剂形成絮体的沉降性能^[13],实验结果见图 4。

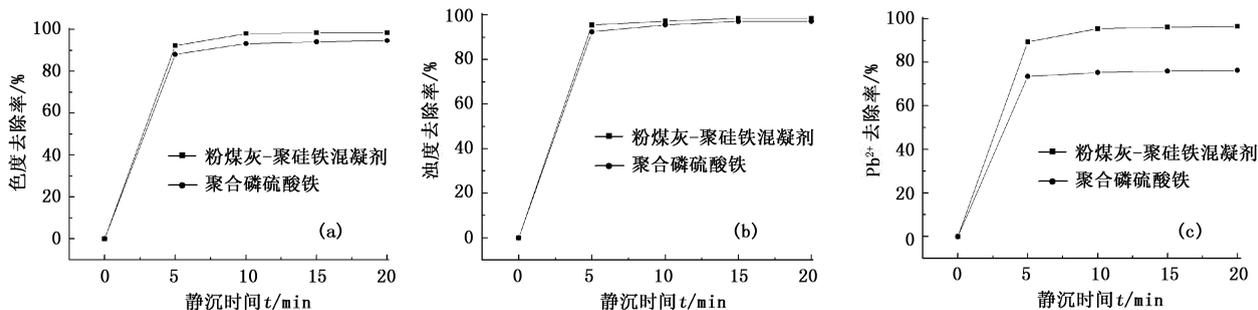


图 4 粉煤灰-聚硅铁混凝剂与聚合磷酸铁对含铅废水的混凝效能对比

Fig. 4 Comparison of coagulation performance between fly ash-silicon-iron coagulant and PFPS in treating lead wastewater

由图 4 可知,粉煤灰-聚硅铁混凝剂形成的絮体具有良好的沉降性能,形成的絮体较大,并且形成

速度和下降速度较快,沉淀 5 min 后浊度、色度去除率就达到 90%, Pb^{2+} 去除率在沉淀 10 min 后就达到了 95%。粉煤灰-聚硅铁混凝剂处理含铅废水在各静沉阶段的沉降性能均好于聚合磷酸铁。实验中发现粉煤灰-聚硅铁混凝剂的絮体较之聚合磷酸铁形成快,且密实。聚合磷酸铁形成的絮体较小且松散,沉降慢,静沉后上清液颜色较深,絮体的含水率较高。由此可见,粉煤灰-聚硅铁混凝剂形成的絮体,其良好的沉降性能可使水样在处理系统中停留时间缩短,有利于提高系统的处理能力。

3 混凝机制

由图 2 看出, $n(Si)/n(FeO_4^{2-})$ 在最优配比范围内,粉煤灰-聚硅铁混凝剂可以发挥最佳的混凝效能,这与图 1 的微观形貌变化一致。从配位理论和热力学理论来讲,这种现象符合当配位离子与中心离子的物质的量之比为一定比值时,对络合及抑制聚合沉淀反应都有抑制能力的原理。图 2 表明,当 $n(FeO_4^{2-}) < n(Si)$ 时,随 $n(Si)/n(FeO_4^{2-})$ 的增大,混凝剂正电量降低(图 1),吸附架桥成为主要功能,色度去除率上升。当 $n(FeO_4^{2-}) > n(Si)$ 时,在 3.5~5.0 时混凝剂正电量增多(图 1),硅酸聚合和铁的水解达到了最佳程度,混凝效果最好。对于 Pb^{2+} 的去除,图 3 表明在聚硅酸中按适当的比例引入 FeO_4^{2-} ,有利于改善聚硅酸的结构,形成粒子更均匀的共聚物,且形成的共聚物颗粒相互粘连成链,有利于混凝效果的改善。当粉煤灰-聚硅铁混凝剂提供多种羟基络合物时,各种组分就开始对废水中的 Pb^{2+} 等物质发生多种混凝作用。因此,与同类混凝剂相比粉煤灰-聚硅铁混凝剂的除铅能力获得极大提高。

4 结论

(1) $n(Si)/n(FeO_4^{2-})$ 是影响粉煤灰-聚硅铁混凝剂混凝效果的重要参数, $n(Si)/n(FeO_4^{2-})$ 在最优配比范围内能充分发挥铁硅的复合作用,获得最佳混凝效果。

(2) 在实验投药量范围内,粉煤灰-聚硅铁混凝剂处理含铅废水,对 Pb^{2+} 的去除率比 PFPS 高约 10%~20%,且色度与浊度的去除效果也优于 PFPS。

参考文献:

[1] 黄濂纯, 国瑞. 含铅废水处理之方法[M]. 台湾:

65060,1994.

- [2] 郑怀礼. 生物絮凝剂与絮凝技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [3] YANG H Y, CHEN Z L, LIG B, et al. Effects on residual aluminum by meta-l poly silicate coagulants in low turbid water treatment [J]. Journal of Harbin Institute of Techenology, 2004, 36(3): 313-316.
- [4] SHARP E L, PARSONS S A, JEFFERSON B. The impact of seasonal variations in DOC arising from a moorland peat catchment on coagulation with iron and aluminium salts [J]. Environmental Pollution, 2006, 140: 436-443.
- [5] CHRISTIAN V, KIMBERL YB, EVAL, et al. Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and its biodegradable fraction in drinking water [J]. Wat Res, 2000, 34: 3247-3257.
- [6] 付英, 于水利. 固体聚硅硫酸铁混凝剂表面形貌及混凝效能[J]. 环境化学, 2006, 25(4): 471-476.
FU Ying, YU Shui li. Exterior shapes and coagulation performance of solid poly-ferric-silicic sulfate [J]. Environmental Chemistry, 2006, 25(4): 471-476.
- [7] SONG Y, FITCH M, BURKEN J, et al. Lead and zinc removal by laboratory scale constructed wetlands [J]. Water Environment Research, 2001, 5(2): 47-54.
- [8] JIANG Rong. The study on portland cement of fly ash [J]. Overs Construct Sci Technol, 2005, 26(4): 27-29.
- [9] WANG S B, BOYJOO Y, CHOU EIB A. A comparative study of dye removal using fly ash treated by different methods [J]. Chemosphere, 2005, 60(10): 1401-1407.
- [10] WANG S B, BOYJOO Y, CHOU EIB A, et al. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud [J]. Water Research, 2005, 39(1): 129-138.
- [11] CAO X Y, YUE Q Y, SONG L Y, et al. The performance and application of fly ash modified by PDMDAAC [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 147(1/2): 133-138.
- [12] NESE Ozturk, DUYGU Kavak. Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: batch and column studies [J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 127(1): 81-88.
- [13] SATORU M, YUKIO S. Fractal aggregation growth and the surrounding diffusion field [J]. Crystal Growth, 2005, 283(10): 533-539.

(编辑 刘为清)