

水热法改性粉煤灰去除矿山酸性废水中金属离子*

王英刚 孙丽娜 张富韬**

(沈阳大学污染环境的生态修复与资源化技术教育部重点实验室, 沈阳 110044)

摘要 矿山酸性废水污染是由开采矿山和废弃矿山的所产生的重要环境问题。本文利用廉价的粉煤灰通过水热法改性制备了沸石吸附剂,研究了不同 pH 值、接触时间和吸附剂加入量条件下,矿山废水中的重金属离子去除效果。结果表明:pH 值是影响重金属离子去除的重要因素,pH 值在为 7 时,其对 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 去除率分别为 100%、95.2% 和 95.8%。吸附剂对 Cu^{2+} 的去除主要是由吸附和沉淀共同作用完成的,而 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的去除主要依靠吸附作用。随着吸附剂加入量的增加, Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附率也随之增加,其最优加入量分别为 20、25 和 30 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。当 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附时间分别为 20、40 和 50 min 时,其去除率可分别可达 94.2%、95.2% 和 98.2%。此外,还讨论了复合离子相互间强化和抑制作用。当 3 种离子同时存在时,其相互间的强化作用并不明显,但会呈现较显著的抑制作用。

关键词 矿山酸性废水;吸附;金属离子去除;改性粉煤灰;沸石

中图分类号 S963 **文献标识码** A **文章编号** 1000-4890(2009)08-1584-05

Metal ions removal from acid mine drainage by using hydrothermally modified fly ash.

WANG Ying-gang, SUN Li-na, ZHANG Fu-tao (Key Laboratory of Eco-remediation of Contaminated Environment and Resources Reuse, Ministry of Education, Shenyang University, Shenyang 110044, China). Chinese Journal of Ecology 2009 28(8):1584-1588.

Abstract: Acid mine drainage (AMD) is an important environmental problem associated with both working and abandoned mining operations. By using low cost fly ash as raw material, a hydrothermally modified fly ash-zeolite sorbent was prepared, and the efficiency of this sorbent in removing metal ions from AMD was studied under conditions of different pH, sorbent dosage, and contact time. At pH 7, the removal rate of Pb^{2+} , Zn^{2+} , and Cu^{2+} was 100%, 95.2%, and 95.8%, respectively. The Cu^{2+} removal was mainly under the actions of both adsorption and precipitation, while the removal of Zn^{2+} and Pb^{2+} was mainly due to adsorption. The adsorption rate of Pb^{2+} , Zn^{2+} and Cu^{2+} increased with increasing sorbent dosage, and the optimal dosage for the removal of Pb^{2+} , Zn^{2+} and Cu^{2+} was 20, 25, and 35 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. When the contact time was 20, 40, and 45 min for Pb^{2+} , Zn^{2+} , and Cu^{2+} , the removal rate of these metal ions was up to 94.2%, 95.2%, and 98.2% respectively. The co-existence of the three ions didn't promote but restrain their removal.

Key words: acid mine drainage; absorption; metal ion removal; modified fly ash; zeolite.

酸性矿山废水产生于硫化矿系选矿(如煤矿、多金属硫化矿)及废石排放和尾矿储存等生产过程中。酸性矿山废水中硫酸盐的质量浓度较高,废水呈现较强的酸性,且含有大量的重金属离子。酸性矿

山废水若不经处理任意排放就会造成大面积的酸污染和重金属污染(罗凯和张建国 2005)。处理矿山酸性废水中的重金属的方法有很多,如沉淀法(Matlock *et al.* 2002; Hammarstrom *et al.* 2003)、电化学法(Diz & Novak 1998; Chartrand & Bunce 2003)、氧化水解法(Michalakos *et al.* 1997; Xu *et al.* 1997)、吸附法(Singh *et al.* 1988; Deorkar & Tavlarides, 1998)和生物吸附法(李中华等, 2007; Terry &

* 国家重大水专项(2008ZX07208-003)、辽宁省科技厅项目(2008101)和教育部污染环境的生态修复与资源化技术重点实验室开放基金资助项目(ERCERR0806)。

** 通讯作者 E-mail: wyg0814@163.com

收稿日期:2009-02-25 接受日期:2009-05-04

Stone 2002)等。其中吸附法因其操作简便、可靠 ,被认为是有效的方法之一(Rios *et al.* ,2008)。然而 ,由于最常用的吸附剂活性炭价格十分昂贵 ,近年来人们一直在探索其较廉价的替代品。

粉煤灰是热电厂燃煤锅炉排放的固体废弃物 ,近年来 ,对粉煤灰的处理和再利用已成为热点问题。很多研究表明 ,利用粉煤灰改性为人工沸石比粉煤灰性能有较大提高 ,可作为去除污染物如重金属、有害气体 ,染料和有机污染物的良好吸附剂(Gon *et al.* ,2003 ;Walek *et al.* ,2008)。粉煤灰改性合成最常用的方法为水热法。水热法是从溶液中生长制备优质晶体材料方法之一。通过水热反应 ,可得到结晶完好的晶粒。水热法是 19 世纪中叶地质学家模拟自然界成矿作用而开始研究的。20 世纪初科学家们建立了水热合成理论 ,以后又开始转向功能材料的研究。目前用水热法已制备出百余种晶体。水热法又称热液法 ,属液相化学法的范畴 ,是指以水为溶剂 ,在高温的条件下进行的化学反应(施尔畏和夏长泰 ,1996)。水热反应依据反应类型的不同可分为水热氧化、水热还原、水热沉淀、水热合成、水热水解、水热结晶等 ,其中水热结晶用得最多。本研究利用水热法(水热结晶法)对粉煤灰进行改性基础上 ,考察粉煤灰改性人工沸石对酸性矿山废水中 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附特性 ,旨在为其治理提供指导。

1 材料与方法

1.1 粉煤灰原料

实验选用沈阳某热电厂粉煤灰 ,其化学成分见表 1。

1.2 实验方法

1.2.1 水热法改性粉煤灰的制备 粉煤灰与 NaOH 按 1:1:1(质量比)进行混合 ,在马福炉中焙烧 2 h ,经 NaOH 晶化处理后 ,得到的产物加入相同质量的蒸馏水 ,利用磁力搅拌器在室温条件下混合搅拌 3 h ,然后 100 ℃ 加热 24 h。冷却后的固态晶化粉煤灰利用去离子水冲洗过滤 ,使其 pH 接近中性后 ,放入烘箱中 ,80 ℃ 干燥 2 h ,得到晶化改性粉煤灰。

表 1 粉煤灰化学成分(%)

Tab.1 Composition of fly ash

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O
质量分数	49.4	33.2	4.23	1.14	5.44	0.71

表 2 模拟矿山酸性废水重金属浓度(mg · L⁻¹)

Tab.2 Composition of simulated acid mine drainage

	Pb ²⁺	zn ²⁺	Cu ²⁺	pH
浓度	10	20	80	2.98

1.2.2 酸性废水的制备 分别用分析纯 ZnSO₄、CuSO₄ · 5H₂O 和 Pb(NO₃)₂ 配制含 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 标准溶液(200 mg · L⁻¹) ,实验过程中可以根据实际需要进行稀释 ,模拟矿山酸性废水重金属浓度见表 2。

1.2.3 粉煤灰去除金属离子实验 称取一定量的改性粉煤灰于 250 ml 锥形瓶中 ,加入配置好的酸性废水溶液 ,调节至一定的 pH 值 ,在恒温磁力搅拌器中 200 r · min⁻¹ 搅拌约 20 ~ 50 min 后过滤 ,用原子吸收法测定净化后的废水上清液中金属离子的含量。去除率 η 的计算 :

$$\eta = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\%$$

式中 C_1 为吸附(去除)前废水溶液中的重金属浓度 , C_2 为吸附(去除)后废水溶液中的重金属浓度。

2 结果与分析

2.1 改性粉煤灰特性

2.1.1 改性粉煤灰表征 改性前后的粉煤灰颗粒存在着明显不同(图 1、图 2) ,前者为非晶体玻璃相 ,结构松散 ,而改性后晶体性状明显 ,具有表面粗糙较好的吸附性能。说明改性后的粉煤灰颗粒已失去球状或类球形状而成为结晶度好、结构单一的工沸石结构(Walek *et al.* ,2008)。

2.1.2 改性粉煤灰 Zeta 电位与 pH 的关系 改性粉煤灰在较低 pH 值条件下带正电荷 ,而在较高条

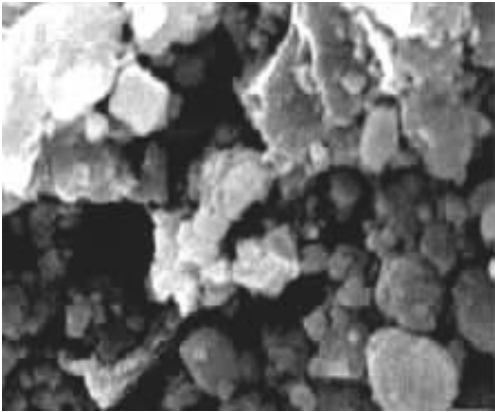


图 1 粉煤灰 SEM 像(×3500)

Fig.1 SEM images of fly ash

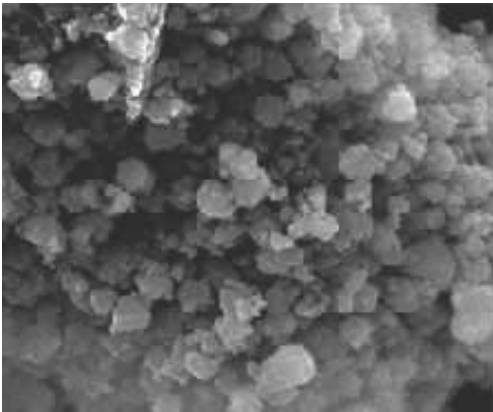


图 2 改性粉煤灰 SEM 像 (×3500)
Fig.2 SEM images of modified fly ash

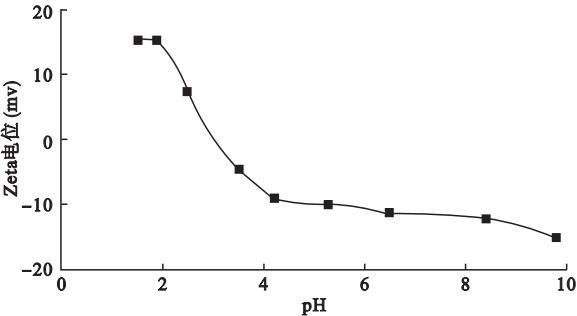


图 3 在不同 pH 值条件下改性粉煤灰电位
Fig.3 Zeta potential of modified fly ash at various pH

件下带负电荷(图 3)。其中 pH 约为 2.8 ~ 3.0 时,处于 0 电位,可见当 pH 值约 > 3.0 时,相反电荷的重金属阳离子能吸附到改性粉煤灰表面。

2.2 pH 对去除效果的影响

利用 NaOH 做 pH 调节剂,在改性粉煤灰加入量为 30 g · L⁻¹,重金属离子浓度为 50 mg · L⁻¹ 条件下,在恒温磁力搅拌器中搅拌 50 min 后,考察了 pH 值对吸附效果的影响(图 4)。由图 4 可见,pH 值是影响去除效果的重要因素,随 pH 升高,吸附能力增强。当 pH = 3 时,重金属去除率均较低,而随着 pH 的升高而迅速升高;当 pH = 8 时,所有金属去除率均在 95% 以上。对于 Pb²⁺ 的去除而言,当 pH = 6 时,去除率即可达 100%;当 pH = 6 时,Cu²⁺ 去除率为 91.2%,而当 pH = 8 时,Cu²⁺ 去除率达 96% 以上;当 pH = 6 时,Zn²⁺ 去除率为 85.7%,当 pH = 8 时,Zn²⁺ 去除率达 95.4%。pH > 7 时,各金属离子的吸附基本饱和,去除率变化不大,因此,认为去除金属离子的最佳 pH 值为 7,此时其对 Pb²⁺、Zn²⁺、Cu²⁺ 去除率分别为 100%、95.2% 和 95.8%。

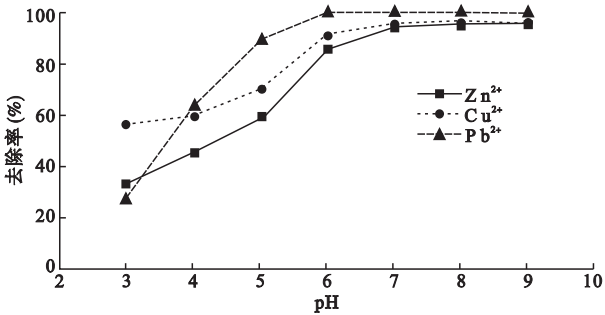


图 4 pH 值对去除率的影响
Fig.4 Effect of pH on removal efficiency of different ions

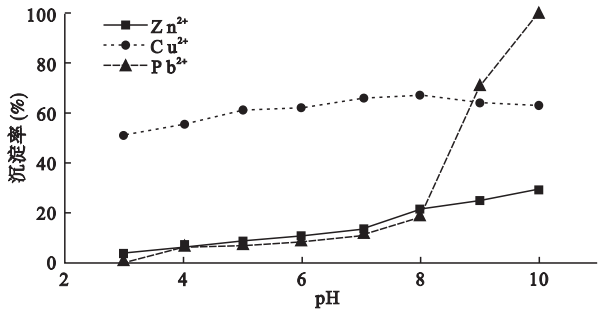


图 5 pH 值对沉淀率的影响
Fig.5 Effect of pH on precipitation efficiency of different ions

通常而言,重金属的去除并不完全由吸附效应完成的。随 pH 值的升高,重金属也可以通过沉淀效应而被去除。由图 5 可见,pH 在 4 ~ 8,Cu²⁺ 沉淀去除率在 55.4% ~ 68.7%,而 Zn²⁺ 和 Pb²⁺ 的沉淀去除率均 < 20%,表明对 Cu²⁺ 的去除是由吸附和沉淀共同作用完成的,而 Zn²⁺ 和 Pb²⁺ 的去除主要是由吸附效应完成的。

2.3 吸附剂用量(固液比)对去除效果的影响

pH 值为 7,接触时间 50 min,重金属离子浓度为 50 mg · L⁻¹,吸附剂加入量在 5 ~ 35 g · L⁻¹,分别考察了吸附剂用量(固液比)对去除效果的影响(图 6)。当加入量 > 5 g · L⁻¹ 时,随吸附剂用量增加,去除率均呈上升趋势,且每种离子都有各自的最佳加入量。当吸附剂加入量分别为 20、25 和 30 g · L⁻¹ 时,Pb²⁺、Zn²⁺ 和 Cu²⁺ 的去除率达 95% 以上,其中 Pb²⁺ 的去除率达 100%。

2.4 接触时间对去除效果的影响

pH 值为 7,重金属离子浓度为 50 mg · L⁻¹,吸附剂用量为 30 g · L⁻¹ 条件下,考察了接触时间与去除率的关系(图 7)。随接触时间的延长,去除率也明显升高,但当接触时间分别达 20、40、50 min,Zn²⁺、Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 去除率可分别达到 94.2%、

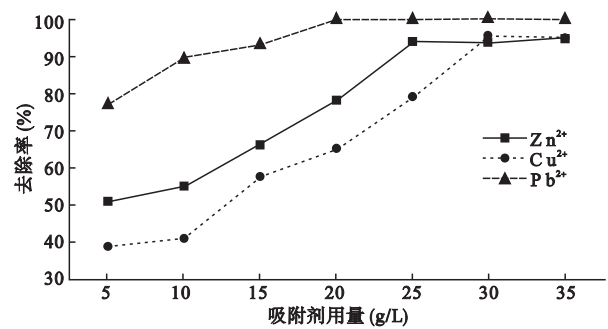


图 6 吸附剂用量对去除效果的影响
Fig.6 Effect of adsorbent dosage on removal efficiency of different ions

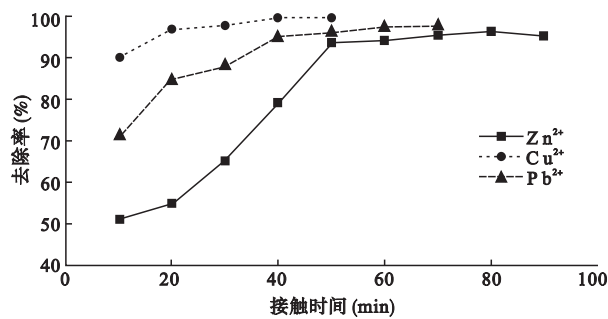


图 7 接触时间对去除率的影响
Fig.7 Effect of contact time on removal efficiency of different ions

95.2% 和 98.2% ,此后再增加接触时间 ,其各自的去除率变化不明显 ,说明此时已经接近吸附平衡。

2.5 重金属离子初始浓度对去除效果的影响

pH 值为 7 ,接触时间 40 min ,吸附剂用量为 30 g · L⁻¹ 条件下 ,考察了离子初始浓度对去除效果的影响(图 8)。Pb²⁺ 的去除率在初始浓度 10 ~ 100 mg · L⁻¹ ,几乎不受影响 ,而初始浓度 > 100 mg · L⁻¹ , Pb²⁺ 的去除率开始呈下降趋势 ,当浓度为 200 mg · L⁻¹ 时 ,其去除率降为 90.8% ;Zn²⁺ 和 Cu²⁺ 在浓度在 10 ~ 50 mg · L⁻¹ ,随浓度的升高略有下降 ,但去除率

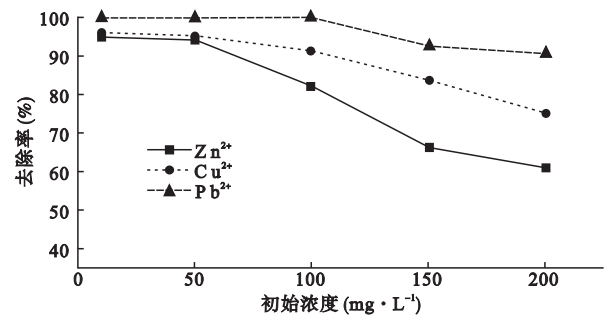


图 8 初始浓度对去除率的影响
Fig.8 Effect of initial concentration on removal efficiency of different ions

表 3 复合离子的去除率
Tab.3 Removal efficiency of multi - ions

复合离子	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺
Zn ²⁺		+ 2. 6	+ 2. 9
Cu ²⁺	- 34		+ 2. 8
Pb ²⁺	- 28	+ 3. 4	
Zn ²⁺ 、Cu ²⁺ 和 Pb ²⁺	- 50	+ 3. 6	+ 3. 1

均在 95% 以上 ,而当浓度 > 50 mg · L⁻¹ ,去除率呈显著下降趋势 ,当浓度升高到 200 mg · L⁻¹ 时 ,去除率分别仅为 61% 和 75.3% 。

2.6 复合离子的去除

矿山以及工业废水中往往含有多种重金属元素 ,当这些重金属离子同时存在时 ,相互间可能表现出强化去除、独立或抑制(干扰)作用。调整 pH 为 7 ,离子浓度在模拟实际矿山废水条件(表 2)下 ,考察了 3 种离子去除过程的相互作用关系(表 3)。在本实验条件下 ,当联合去除 Zn²⁺ 和 Cu²⁺ 时 ,Zn²⁺ 的去除受到抑制 ,去除率减少了 34% ,而 Cu²⁺ 的去除率得到了增强 ,增加了 2.6% ;当联合去除 Zn²⁺ 和 Pb²⁺ 时 ,Zn²⁺ 的去除率减少了 28% ,而 Pb²⁺ 去除率增加了 2.9% ;当联合去除 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 时 ,Cu²⁺ 的去除率增加了 3.4% ,而 Pb²⁺ 去除率减少了 28% 。当联合作用时 ,Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 的去除率分别增加了 3.6% 和 3.1% ,而 Zn²⁺ 的去除率减少了 50% 。可见 ,当去除 3 种上述复合离子时 ,其相互间的强化作用并不明显 ,但会呈现较显著的抑制作用。由于重金属离子间存在的抑制作用 ,在工程实践中 ,可以采取分级处理的方法 ,首先去除非抑制离子 ,而后再去除受抑制的离子。

2.7 吸附剂的解吸与再生利用

本研究采用 2% 的 H₂SO₄ 进行洗脱 ,解吸率可达 90% 以上。解吸出的 Pb²⁺、Cu²⁺ 和 Zn²⁺ 加碱沉淀来回收重金属离子 ,而经过解吸的吸附剂用蒸馏水冲洗至中性后 ,再用浓硫酸浸泡 30 ~ 40 min ,而后再用蒸馏水冲洗至中性 ,改性吸附剂可得到再生 ,烘干后即可重复利用。

3 结 论

改性粉煤灰具有快速稳定较强地去除矿山废水中重金属的能力。pH 值是影响重金属离子去除的重要因素 ,当 pH 值在为 7 时 ,其对 Pb²⁺、Zn²⁺、Cu²⁺ 去除率为 100%、95.2% 和 95.8% ,随着 pH 值的升高 ,离子也同时存在沉淀去除效应 ,pH 在 4 ~ 8 范围

内, Cu^{2+} 沉淀去除率在 55.4% ~ 68.7% ,而 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的沉淀去除率均 < 20% ,表明对 Cu^{2+} 的去除是由吸附和沉淀共同作用完成的,而 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的去除主要是由吸附效应完成的。

随着吸附剂加入量的增加, Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附率也随之增加,其最优加入量分别为 20、25 和 35 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。接触时间同样也是一个重要因素, Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 吸附时间分别为 20、40 和 50 min 时,其去除率可分别达 94.2%、95.2% 和 98.2%。此后再增加接触时间,其各自的去除率变化不明显。

当 3 种离子同时存在时,其相互间的去除强化作用并不明显,但会呈现较显著的抑制作用。其中 Zn^{2+} 的去除受到抑制,而 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的去除得到强化。

参考文献

- 李中华,尹华,叶锦韶,等. 2007. 固定化菌体吸附矿山废水中重金属的研究. *环境科学学报*, **27**(8): 1245–1250.
- 罗凯,张建国. 2005. 矿山酸性废水治理研究现状. *资源环境与工程*, **19**(1): 45–48.
- 施尔畏,夏长泰. 1996. 水热法的应用与发展. *无机材料学报*, **11**(2): 22–28.
- Chartrand MMG, Bunce NJ. 2003. Electrochemical remediation of acid mine drainage. *Journal of Applied Electrochemistry*, **33**: 259–264.
- Deorkar NY, Tavlarides LL. 1998. An adsorption process for metal recovery from acid mine waste: The Berkeley Pit Problem. *Environmental Progress*, **17**: 120–125.
- Diz HR, Novak JT. 1998. Fluidized bed for the removing iron and acidity from acid mine drainage. *Journal of Environmental Engineering*, **124**: 701–708.
- Goni S, Guerrero A, Luxan MP, et al. 2003. Activation of the fly ash pozzolanic reaction by hydrothermal conditions. *Cement and Concrete Research*, **33**: 1399–1405.
- Hammarstrom JM, Sibrell PL, Belkin HE. 2003. Characterization of limestone reacted with acid mine drainage in a pulsed limestone bed treatment system at the Friendship Hill National Historical Site, Pennsylvania, USA. *Applied Geochemistry*, **18**: 1705–1721.
- Matlock MM, Howerton BS, Atwood DA. 2002. Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage. *Water Research*, **36**: 4757–4764.
- Michalakos GM, Nieva JM, Vayenas DV, et al. 1997. Removal of iron from potable water using a trickling filter. *Water Research*, **31**: 991–996.
- Rios CA, Williams CD, Roberts L. 2008. Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, **156**: 23–35.
- Singh AK, Singh DP, Panday KK, et al. 1988. Wollastonite as an adsorbent for the removal of $\text{Fe}(\text{II})$ from water. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **42**: 39–49.
- Terry PA, Stone W. 2002. Biosorption of cadmium and copper: Biosorption of cadmium and copper contaminated water by *Scenedesmus abundans*. *Chemosphere*, **47**: 249–255.
- Walek TT, Saito F, Zhang QW. 2008. The effect of low solid/liquid ratio on hydrothermal synthesis of zeolites from fly ash. *Fuel*, **87**: 3194–3199.
- Xu CY, Schwartz FW, Samuel JT. 1997. Treatment of acid mine water with calcite and quartz sand. *Environmental Engineering Science*, **14**: 141–152.

作者简介 王英刚,男,1967年生,博士,副教授。主要从事环境污染控制研究。E-mail: wyg0814@163.com

责任编辑 魏中青