

粉煤灰在矿井废水处理中的应用研究进展

赵丽媛, 李北罡, 王 维

(内蒙古师范大学 化学与环境科学学院, 内蒙古呼和浩特 010022)

[摘要] 简单叙述了矿井废水和粉煤灰的产生、组成及其性质, 主要介绍了原状粉煤灰和改性粉煤灰在矿井废水处理中的应用研究进展及其作用机理和影响因素, 并对粉煤灰的未来研究方向提出了展望。

[关键词] 粉煤灰; 矿井废水; 吸附

[中图分类号] X733 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2011)11-0009-03

Progress in the research on the application of coal fly ash to mine wastewater treatment

Zhao Liyuan, Li Beigang, Wang Wei

(College of Chemical & Environmental Science, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China)

Abstract: The causes, composition and properties of mine wastewater and fly ashes are described, and the research on the application of original fly ash and modified fly ash to mine wastewater treatment, its action mechanisms and influencing factors are introduced. At the end, its future research direction is predicted.

Key words: coal fly ash; mine wastewater; adsorption

我国煤炭以井工开采为主, 全国煤矿年平均排放矿井水约 2.2 Gm³, 利用率不到 20%^[1-2]。矿井废水既具有地下水的特征, 又受到生产过程污染, 通常呈黑褐色或黄褐色, 其中 SS、COD 等出现不同程度的超标, 另外, 矿井废水中还含有重金属 Fe、Mn、Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、Hg 及类金属 As、Se 等污染物, 若将其直接排入河流、湖泊等水体, 会对水生生态系统造成严重危害。目前, 国内外对矿井废水的处理方法主要有中和处理法、微生物处理法、湿地生态处理法、原位处理法等, 我国主要采用的是中和处理法, 而美、日等发达国家已将微生物处理法实现了工业化应用^[3-5]。微生物处理法成本高, 对于发展中国家来说应用较困难。故寻找廉价、高效、易得的废水处理剂及处理方法是目前水污染治理的重要研究内容。

粉煤灰俗称飞灰, 是煤粉在 1 300~1 500 ℃ 的炉膛内燃烧后从烟道气体中收集的细粉状工业废渣。近年来随着国际性能源供需矛盾的日益加剧和对环境保护越来越高的要求, 长期被作为固体废弃物的粉煤灰已成为人们综合利用的研究热点。欧美等发达国家粉煤灰利用率达 70%~80%, 而我国目前的粉煤灰利用率仅为 40%~50%。然而我国是世界上最大

的煤炭生产和消费国, 据统计, 我国煤品种中, 一般烟煤的灰分都小于 25%, 而褐煤、低品级烟煤、无烟煤以及石煤的灰分较高, 有的高达 50% 以上, 故燃烧时排放出的粉煤灰较多, 平均产出量为 250~300 kg/t, 且正以每年 1.8×10^8 t 的速度增长, 预计到 2020 年, 粉煤灰总的堆存量将会超过 3×10^9 t^[6-9]。粉煤灰的大量堆放, 不仅占用大量土地, 而且造成严重的环境污染并对人类健康产生严重危害。因此粉煤灰的综合处置与利用已成为人们非常关注和亟待解决的问题, 并已发展为世界性的重要研究课题, 粉煤灰因具有疏松多孔、比表面积大、表面活性点多、物理化学吸附性强等特点已被广泛研究并用于矿井废水的处理。

1 粉煤灰的理化性质

粉煤灰是由结晶体、玻璃体及少量未燃尽的有机质组成的一个复合结构的细分散相混合物, 其中空心微珠质量分数可达 85%, 还有部分为棱角较多的蜂窝状粒子, 故有较大的比表面积, 孔隙率高, 吸水性好。粉煤灰化学成分以 SiO₂ 和 Al₂O₃ 为主, 其他成分还有 Fe₂O₃、CaO、MgO、K₂O、Na₂O、SO₃ 及未燃尽

有机质(烧失量)^[6,8]。不同来源的煤和不同燃烧条件下产生的粉煤灰,其化学成分差别很大。

2 原状粉煤灰在矿井废水处理中的应用

直接用原状粉煤灰处理矿井废水便于实际应用。周福来等^[10]采用静态浸泡和动态淋溶实验对用粉煤灰处理矿井废水中的重金属进行了研究,结果表明,利用粉煤灰处理矿井废水中高浓度的重金属如 Cu、Zn、Pb 和 Cr 的效果较好,而其去除 Cd 的效果较差。周笑绿等^[11]利用粉煤灰处理神木煤田大柳塔矿矿井废水,结果表明,其对废水中的悬浮物、COD、色度等的去除效果较好。于鑫^[12]利用粉煤灰对含 Pb²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺等重金属离子的矿井废水进行处理,在一定条件下也获得了良好的去除效果。有研究者将粉煤灰制成具有高孔隙率和一定机械强度的直径为 3~8 mm 的小球,并将其用于去除水体中的 Cu²⁺和 Ca²⁺,实验结果表明,其对 Cu²⁺和 Ca²⁺的吸附容量可分别达到 20.72 mg/g 和 18.98 mg/g^[13]。

3 改性粉煤灰在矿井废水处理中的应用

虽然原状粉煤灰可直接用于废水处理,但若未经活化,其吸附能力相当有限。因此,对粉煤灰进行物理或化学改性来提高其吸附能力已成为当前的研究热点。目前,对粉煤灰进行改性的物理方法主要有机械球磨法、微波辐照法和火法;化学方法主要有酸法、碱法、混合法和水热结晶法等。王英刚等^[13]采用水热结晶法改性粉煤灰制备的沸石吸附剂去除矿山酸性废水中的金属离子,去除效果显著。刘转年等^[14]利用行星球磨机处理粉煤灰获得的超细粉煤灰处理含 Cr⁶⁺废水,Cr⁶⁺去除率明显提高。王小高^[15]用 Na₂CO₃ 和 NaOH 对粉煤灰进行火法改性,并应用改性的粉煤灰处理含 Cu²⁺废水和含 Cr⁶⁺废水,试验结果表明,其对 Cu²⁺和 Cr⁶⁺的吸附率分别达到了 97% 和 89.6%。美国沙阿·贾汉尼亚和堆赛恩·罗斯苍米利用粉煤灰、沙和一些催化化学物质,成功地清除了污水中的 Cd 和 Cr,去除率达 99%^[6]。章刚等^[16]采用碱法改性粉煤灰并将其用于处理矿井废水,结果表明,在最佳试验条件下,其对 COD、浊度和悬浮物的去除率分别可达到 76.85%、95.84%和 98.35%。苑志华等^[17]采用硫酸改性粉煤灰并在其中混入高铁酸钾联合处理矿井废水,结果表明,COD、浊度、悬浮物和色度的去除率明显提高,出水水质均优于地表水环境质量Ⅳ级标准。吴斌等^[18]采用火法改性粉煤灰

并将其用于煤矿矿井废水的预处理,试验结果表明,COD、浊度、悬浮物和色度的去除率分别可达 92.51%、99.02%、98.35%和 95.0%。

4 粉煤灰处理矿井废水的机理和影响因素

粉煤灰处理矿井废水的主要作用机理为吸附,同时也包括絮凝、中和沉淀和过滤截留等协同作用。其吸附作用主要包括物理吸附和化学吸附。物理吸附主要受母体煤质、灰的比表面积、开放性孔穴、未燃尽炭含量等的影响。研究表明,吸附剂粒度越小,比表面积越大,吸附效果越好,且物理吸附一般发生在接触反应前期。化学吸附主要因粉煤灰含有大量的 Si、Al、Fe 等活性点,这些活性点与介质接触,会发生离子交换或离子对吸附,但吸附效果受粉煤灰化学成分的影响。此外,粉煤灰中含有的絮凝助剂成分如 Ni、Co、As、Na、Li、Ca 等还能与废水中的有害物质作用使其絮凝沉降,与粉煤灰构成吸附—絮凝沉淀协同作用^[7-9,13-18]。

研究发现,利用粉煤灰处理矿井废水,无论是对色度、浊度、悬浮物、COD 的去除,还是对各种金属离子的去除,主要受水体 pH、灰水比、温度、时间、污染物初始浓度及改性剂种类和条件等因素的影响。文献[13]在对用水热法改性粉煤灰去除矿山酸性废水中的金属离子 Pb²⁺、Zn²⁺、Cu²⁺的研究中发现,影响因素的主次顺序为:pH>吸附剂加入量>接触时间;文献[16]得出,改性粉煤灰对矿井废水 COD 去除效果的影响因素的主次顺序为:改性剂的种类>pH>吸附剂投加量>搅拌时间>静沉时间;苑志华等^[17]通过实验得出,粉煤灰的投加量对矿井废水的处理效果有很大影响。由此说明实验条件对研究结果影响的重要性。

5 展望

粉煤灰作为一种固体废弃物用于处理矿井废水,可实现以废治废、成本低廉、环境友好、资源循环利用等多重目标,具有重大的经济、环境和社会效益。但到目前为止,该方面的研究还较少,规模化应用尚未实现,其他诸如去除机理、灰水分离、饱和吸附灰再处理及是否会造成二次污染等问题还有待进一步解决,同时开发利用计算机辅助系统处理灰水分离和吸附饱和灰风险评估也是今后的研究方向。

[参考文献]

[1] 王海邻,贺玉晓. 矿井水资源化混凝试验研究[J]. 河南化工,

- 2006,23(9):4-8.
- [2] 毕大园,尹国勋.酸性矿井水防治现状与发展趋势[J].焦作工学院学报:自然科学版,2003,22(1):36-38.
- [3] Laws E A.水污染导论[M].余刚,张祖麟,译.北京:科学出版社,2004:367-372.
- [4] Banat F A,Al-Bashir B,Al-Asheh S,et al. Adsorption of phenol by bentonite[J]. Environmental Pollution,2000,10(7):391-398.
- [5] 葛俊森,梁渠.水中重金属危害现状及处理方法[J].广州化工,2007,35(5):69-70.
- [6] 许佩瑶,吴世军.粉煤灰处理含重金属废水的研究进展[J].煤炭工程,2010(2):95-97.
- [7] 吕志江.改性粉煤灰去除废水中重金属离子研究[D].天津:南开大学,2008.
- [8] 何婵.粉煤灰超细改性及吸附性能研究[D].西安:西安科技大学,2008.
- [9] 腾宗焕.改性粉煤灰的制备及其在 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{6+} 废水中的应用研究[D].昆明:昆明理工大学,2007.
- [10] 周福来,蔡昌凤,王玉莲,等.粉煤灰处理矿井水重金属污染研究[J].矿业安全与环保,2006,33(5):20-24.
- [11] 周笑绿,张萍,陈雯,等.利用粉煤灰处理神木煤田大柳塔矿井井废水研究[J].洁净煤技术,2007,13(1):76-78.
- [12] 于鑫.粉煤灰对矿井水中重金属离子的吸附研究[J].煤矿环境保护,2008,12(4):17-20.
- [13] 王英刚,孙丽娜,张富韬,等.水热法改性粉煤灰去除矿山酸性废水中金属离子[J].生态杂志,2009,28(8):1584-1588.
- [14] 刘转年,王贵荣.改性超细粉煤灰吸附 Cr^{6+} 动力学研究[J].辽宁工程技术大学学报:自然科学版,2009,28(5):827-830.
- [15] 王小高.改性粉煤灰在废水处理中的应用[J].桂林工学院学报,2007,27(2):245-248.
- [16] 章刚,桂和荣,吴斌,等.正交试验优选改性粉煤灰处理矿井废水的研究[J].安徽理工大学学报,2008,28(4):12-15.
- [17] 苑志华,章刚,桂和荣,等.改性粉煤灰和高铁酸钾联合处理矿井水的研究[J].环境工程学报,2010,4(1):76-80.
- [18] 吴斌,桂和荣,章刚,等.火法改性粉煤灰及处理矿井水的研究[J].工业水处理,2009,29(10):39-41.
- [作者简介] 赵丽媛(1984—),在读硕士研究生。电话:13404833931,E-mail:ZhaoLiyuan_1985@126.com。联系人:李北罡,E-mail:libg@imnu.edu.cn。
- [收稿日期] 2011-07-12(修改稿)

(上接第8页)

- Physicochemical and Engineering Aspects,2008,320(1/2/3):11-18.
- [14] 杨芬.藻类对重金属的生物吸附技术研究及其进展[J].曲靖师范学院学报,2002,21(3):47-49.
- [15] Zhou Limin,Wang Yiping,Liu Zhirong,et al. Characteristics of equilibrium,kinetics studies for adsorption of $\text{Hg}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, and $\text{Ni}(\text{II})$ ions by thiourea-modified magnetic chitosan microspheres[J]. Journal of Hazardous Materials,2009,161(2/3):995-1002.
- [16] Zhou Limin,Liu Zhirong,Liu Jinhui,et al. Adsorption of $\text{Hg}(\text{II})$ from aqueous solution by ethylenediamine-modified magnetic crosslinking chitosan microspheres[J]. Desalination,2010,258(1/2/3):41-47.
- [17] Yavuz H,Denizli A,Güngör H,et al. Biosorption of mercury on magnetically modified yeast cells[J]. Separation and Purification Technology,2006,52(2):253-260.
- [18] Zhou Limin,Xu Jianping,Liang Xizhen,et al. Adsorption of platinum(IV) and palladium(II) from aqueous solution by magnetic cross-linking chitosan nanoparticles modified with ethylenediamine[J]. Journal of Hazardous Materials,2010,182(1/2/3):518-524.
- [19] 李继平,宋立民,张淑娟.磁性交联壳聚糖对稀土金属离子的吸附性能[J].中国稀土学报,2002,20(3):219-221.
- [20] Safarik I,Rego L F T,Borovska M,et al. New magnetically responsive yeast-based biosorbent for the efficient removal of water-soluble dyes[J]. Enzyme and Microbial Technology,2007,40(6):1551-1556.
- [21] 方华,周小荣,李永明.磁性壳聚糖微球的制备及其对2,4-二氯苯酚的吸附[J].化工时刊,2008,22(7):19-22.
- [22] 李晓飞,黄绍洁.壳聚糖包缚草酸铁处理含酚废水研究[J].江苏环境科技,2007,20(3):26-28.
- [23] 董海丽,任晓燕.磁性壳聚糖微球对大豆乳清废水中蛋白质的吸附作用[J].食品科学,2007,28(7):205-207.
- [24] Ma Wei,Ya Feiqun,Han Mei,et al. Characteristics of equilibrium,kinetics studies for adsorption of fluoride on magnetic-chitosan particle[J]. Journal of Hazardous Materials,2007,143(1/2):296-302.
- [作者简介] 李小娟(1982—),2004年毕业于浙江大学(本科),博士,讲师。电话:0591-22866070,E-mail:lixiaojuan@fzu.edu.cn。
- [收稿日期] 2011-07-12(修改稿)

珍惜水资源,保护水环境,防治水污染