

粉煤灰在我国废水处理领域的利用研究

郑宾国¹, 刘军坛¹, 崔节虎¹, 余莫鑫²

(1. 郑州航空工业管理学院环境工程系, 河南 郑州 450015 2. 华南理工大学化学工程系, 广东 广州 510640)

摘要 介绍了粉煤灰处理废水的物理化学特性, 指出利用粉煤灰作为废水处理中的吸附剂或混凝剂, 可取得良好的处理效果, 并以印染、造纸、焦化、含重金属、含氟、含磷等废水处理为例, 对粉煤灰在我国废水处理领域的最新应用研究作了综述。

关键词 粉煤灰; 废水处理; 吸附剂; 混凝剂

中图分类号 :TQ536.4 **文献标识码** :A **文章编号** :1004-693X(2007)03-0036-04

Application of fly ash to wastewater treatment in China

ZHENG Bin-guo¹, LIU Jun-tan², CUI Jie-hu¹, YU Mo-xin²

(1. Department of Environmental Engineering, Zhengzhou Institute of Aeronautical Industry Management, Zhengzhou 450015, China; 2. Department of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract The physical and chemical characteristics of fly ash in wastewater treatment were presented. It is pointed out that high removal efficiency could be achieved when fly ash is used as adsorbent or coagulator. Latest application of fly ash in wastewater treatment was reviewed, such as dyeing, papermaking, coking wastewater of heavy metal, fluorine, phosphorus, etc.

Key words fly ash; wastewater treatment; adsorbent; coagulator

粉煤灰是火力发电厂等燃煤锅炉排放出的废渣, 我国年排放量约 1.8 亿 t, 但其利用率仅为 30% 左右, 大量粉煤灰堆积于灰场, 不仅占用了大量的土地资源, 而且对环境造成了严重污染。如何实现粉煤灰的综合利用、变废为宝的研究早已为环保等行业的广大科研工作者所重视^[1-3], 其中利用粉煤灰处理废水是近几年废水处理领域的热点之一。本文就粉煤灰在我国废水处理领域的研究现状作一综述。

1 粉煤灰处理废水的物理化学特性

粉煤灰外观类似水泥, 为球形或微珠的集合体, 直径 1 ~ 100 μm , 颜色从乳白到灰黑, 颜色的变化在一定程度上反映它的细度和含碳量, 它的真实密度为 2 ~ 2.6 t/m^3 , 堆积密度为 550 ~ 658 kg/m^3 , 孔隙率一般为 60% ~ 75%。由于粉煤灰是煤粉在悬浮燃烧条件下经受热面吸热后冷却形成的, 因此, 在表面张力的作用下, 粉煤灰表面疏松多孔, 比表面大且具有活性基团和吸附特性^[4]。粉煤灰去除废水中的有

害物质主要是通过吸附, 但在一定条件下, 也有一定的絮凝沉淀和过滤作用。其中吸附包括物理吸附和化学吸附, 物理吸附指粉煤灰与污染物分子间通过分子间引力产生的吸附, 吸附效果取决于粉煤灰的多孔程度和表面积, 物理吸附特征主要是吸附时粉煤灰颗粒表面活性降低、放热, 故在低温下可自发进行, 其次是其无选择性, 对各种污染物都有一定的吸附去除能力, 另外未燃烧炭粒对物理吸附产生重要影响; 化学吸附主要是由于其表面具有大量的 Si、Al 等活性点, 能与吸附质通过化学键发生结合。例如, 在酸性条件下, 阴离子可与粉煤灰中次生的带正电的硅酸盐形成离子交换或离子对的吸附^[5-6]。粉煤灰中的 SiO_2 、 Al_2SiO_5 、 NaAlSiO_4 与金属阳离子也主要实行离子交换。粉煤灰颗粒表面的硅醇及硅醚基具有极性较强的偶极矩, 对多环芳烃、氰化物有良好的脱除能力^[7], 化学吸附的特点是选择性强, 通常不可逆。一般情况下, 上述两种吸附作用是同时存在的。粉煤灰中的 CaO 溶于水之后产生 Ca^{2+} , Ca^{2+} 与染料中的磺酸基作

用生成磷酸盐沉淀,与 F^- 生成 CaF_2 沉淀,也能与 SO_4^{2-} 形成 $CaSO_4$ 沉淀;粉煤灰中的碱性物质可中和酸性废水,形成铁絮凝体吸附其他有害物共沉^[8]。另外,由于粉煤灰是多种颗粒的混合物,孔隙率较大,废水通过粉煤灰时,能过滤截留一部分悬浮物。但是粉煤灰的混凝沉淀和过滤只是对吸附起补充作用,并不能替代吸附的主导作用,大量的国内外资料表明,影响粉煤灰吸附性能的主要因素有温度、溶液 pH 值、粉煤灰的物理化学性质、吸附质的性质^[9-11]。

2 粉煤灰在废水领域的应用

2.1 印染废水处理

采用经济有效的方法对印染废水进行脱色除臭一直是污水处理上的一个重要课题。粉煤灰对印染废水具有较好的脱色效果,脱色率较高,达到了 90% 以上。采用添加石灰、升温活化的方法对粉煤灰进行改性而制成的活化粉煤灰,在适宜的条件下,对弱酸性艳绿 GS 的吸附性能很好,活化后的粉煤灰饱和吸附量是原灰的 47 倍,对 COD 为 569 mg/L 的 GS 染料废水,其 COD 去除率和脱色率均大于 90%^[12]。文献^[13]报道了粉煤灰对活性染料、酸性染料、直接染料、阳离子染料、硫化染料等 9 种染料的脱色能力,找到了脱色的最佳工艺条件,脱色率高达 91% ~ 99%。王代芝等^[14]研究了用 CaO 改性的粉煤灰对酸性蓝染料废水的吸附能力,结果发现,其吸附效果很好,对酸性蓝染料废水的去除率达到了 93.18%。朱洪涛等^[15]利用粉煤灰和过氧化氢联合处理印染废水,结果表明,该方法对印染废水的脱色率达 90%,COD 去除率达 70%,是一种良好的印染废水预处理方法。胡巧开^[16]研究了粉煤灰对染料化合物中的代表甲基橙的吸附,在最佳的吸附条件下,去除率高达 99.5%。染料中间体二硝基氯苯废水难以生化降解,采用电厂粉煤灰吸附法进行处理,COD 和色度的去除率很高,处理后的水可达到排放标准^[17]。粉煤灰作脱色的吸附剂,脱色效果比焦渣、褐煤灰、活性炭要好^[18],且投资和运行费用要明显低于活性炭,因此,经济上较为合理。

2.2 生活污水处理

城市生活污水中的污染物主要呈悬浮和胶体状态,利用粉煤灰的吸附作用和粉煤灰在污水中的分散性能,形成无数絮凝核,加速了絮体的形成,使粉煤灰和絮体构成了一个高浓度活性泥渣。在这个泥渣层中,污染物和粉煤灰、絮体充分接触,发生吸附、絮凝、阻留作用,能有效地去除生活污水中的有机物、色度、重金属、磷等污染物质。粉煤灰处理城市生活污水的技术已用于工业实践。山西神头电厂曾进行过生活污水不经生物处理直接用于冲灰的现场

实验^[19]。结果 COD、BOD₅ 去除率分别为 67.37% 和 69.83%,效果高于生物接触氧化法。张建平等^[20]用粉煤灰处理生活污水,不仅使污水颜色由橙色变为清澈透明,而且无色无臭,在一定时间范围内,除臭脱色效果随时间延长而增强。通过吸附实验研究了粉煤灰吸附剂对生活污水中 COD 吸附的规律,并与活性炭的吸附性能进行了比较,结果表明,粉煤灰对生活污水中的 COD 有较强的吸附作用,当灰水比为 1:10 时,粉煤灰和活性炭的平衡去除率分别为 86.0% 和 95.1%^[21]。粉煤灰处理生活污水,由于受灰水比、温度等影响,水温、pH 值、溶解度不断发生变化,这些外界条件的变化幅度大,使一部分细菌等微生物不适应环境而死亡,使好氧微生物得到生长,有机物降解为 CO₂、H₂O、NH₃ 等物质。

2.3 造纸废水处理

利用粉煤灰吸附特性处理造纸废水,COD 去除率可达到 85%,色度去除率达 95%,悬浮物去除率达 97%。针对哈尔滨造纸工业废水进行的净化实验研究同样取得了较好效果^[22]。对于瓦楞纸生成废水处理可采用粉煤灰、聚合硫酸铁为水处理剂,经过处理的废水可全部回用^[23]。王春峰等^[24]制作了硫酸活化粉煤灰吸附材料,通过正交实验研究了该吸附材料对造纸废水中 COD 的吸附性能,结果表明,该吸附材料对有机物有明显的去除效果,且处理成本低,达到了废物综合利用的目的。

2.4 焦化废水处理

以粉煤灰为吸附剂在线处理来自生化处理工艺的焦化废水,可以取得较好的污染物去除效果^[25]。在处理水量为 100 t/h,粉煤灰用量为 1.747 t/h 时,COD、酚、氰化物、硫化物、油、氨氮、BOD₅、色度的平均去除率为 57.41%。山西焦化厂是世界上第一家采用生化-粉煤灰吸附法处理焦化废水的厂家,净化后水质良好,无色、无味,COD、BOD₅、挥发酚、硫化物和氰化物等污染物质量浓度均低于国家规定的允许排放标准^[26]。该法与 A/O 法相比,投资大大减少。

2.5 含重金属废水处理

粉煤灰对 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 等有较好的吸附效果,可用于有效地去除污水中重金属离子。pH 值对粉煤灰吸附重金属离子的效果有一定的影响,适宜的 pH 值在 4 ~ 7 之间。于鑫等^[27]用粉煤灰处理含有 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的矿井水取得了较满意的效果。粉煤灰与沸石对含铜废水中铜离子的去除能力较强,且发现铜离子的质量浓度、吸附材料用量、接触时间对吸附的影响较大^[28]。粉煤灰对含铬废水有较强的去除能力,研究得出的方法有硫酸亚铁-粉煤灰法^[29]、铁屑-粉煤灰法^[30]、直接粉煤灰法^[31]。用盐酸浸泡粉煤灰联合亚铁离子处理电镀

废水中的重金属离子,平均去除率高,找到了最佳的使用条件^[32]。佟巍^[33]利用改性粉煤灰处理含铬废水发现,当处理低浓度废水(10 mg/L)时,液固比为1 L/g,当处理高浓度废水(60 mg/L)时,液固比为0.25 L/g,处理后均可达标,而且不受pH值、搅拌时间及温度等因素的影响。林文壮^[34]用掺入少量黏结剂和固体燃料的粉煤灰为原料,经混合、成球、高温焙烧制得粉煤灰陶粒,利用此陶粒联合氯化钡溶液处理含 Cr^{6+} 的废水,效果较好,当含钡粉煤灰陶粒吸附 Cr^{6+} 达到饱和失去处理能力后,可用盐酸等溶剂进行洗脱。利用粉煤灰处理含砷废水,具有原料来源广、价格低廉、处理工艺简单、成本小、以废治废等优点,具有很好的开发应用前景。张福林等^[35]经探索实验,用 1 m^3 的粉煤灰可以处理 10 m^3 中药废水,且对重金属离子有良好的去除效果。

2.6 含氟、含磷废水处理

粉煤灰处理含氟、含磷废水的研究较为深入,高浓度含氟、含磷化工废水的处理采用电石渣混凝沉淀-粉煤灰过滤工艺,处理后氟、磷及其他各项指标均达到国家排放标准^[36],主要的控制因素为电石渣用量、搅拌反应时间、接触时间等。有报道用粉煤灰-生石灰体系处理含氟废水,在氟质量浓度为20~100 mg/L的情况下,均可将其质量浓度降至10 mg/L以下。而且用此法处理含氟废水工艺简单,操作方便,成本低廉^[37]。相会强等^[38]利用改性粉煤灰进行了抗生素废水除磷的实验研究,考察了改性用酸的种类和浓度、改性粉煤灰投加量、溶液pH值等因素对除磷效果的影响,并对改性粉煤灰的除磷机理进行了探讨,改性粉煤灰的除磷机理是酸改性后溶出的铝、铁的混凝沉淀作用、硅酸凝胶等高聚物的助凝作用以及粉煤灰颗粒的吸附、沉淀作用、改性后比表面积增加等效果的综合效应。

2.7 粉煤灰混凝剂制备

作为污水处理中广泛应用的吸附材料,未经活化的粉煤灰,其吸附能力是相当有限的。因此,制备高效复合絮凝剂以对粉煤灰进行物理或化学改性来提高其吸附除污能力,已成为当前的热门课题。李玉江等^[39]研制出了一种新型复合混凝剂PAFS。实验表明,在较宽的pH值范围内,PAFS对炼油工业废水具有良好的混凝处理效果,且破乳性能好、投加量少,其混凝效果优于PAC和PFS。用粉煤灰和黄(硫)铁矿渣加适量固体氯化钠于稀硫酸或稀盐酸中浸提,制得复合混凝剂来处理工业废水,COD去除率可达50%~85%,且混凝速度快,污泥体积小,处理费用低^[40]。

3 结 语

粉煤灰作为一种水处理剂,原料易得、价格低

廉、操作简单,并具有以废治废、节约资源等优点,应用前景广阔。目前存在的问题主要是吸附饱和和灰的最终处置、吸附容量的提高以及处理废水的机理和动力学研究等。随着对粉煤灰结构和性质研究的不断深入,粉煤灰在污水处理上的工业应用和开发前景将更为广阔。

参考文献:

- [1] 阎存仙.粉煤灰的综合利用[J].上海环境科学,1996,(2):21-23.
- [2] 韩丽,段致辉.利用粉煤灰治理工业废水的研究[J].环境科学动态,2000(4):25-26.
- [3] SHIGENDO A. Recovery of vanadium and nickel in fly ash from heavy oil[J]. Chem Tech Biotechnol, 1995, 62: 345-350.
- [4] 翟建平,徐应成,何富安,等.华能电厂粉煤灰中微珠特征及形成机理探讨[J].粉煤灰综合利用,1999(3):1-5.
- [5] 张建平.粉煤灰处理废水机理及应用[J].粉煤灰综合利用,1999(4):33-35.
- [6] 徐革联,张劲,邵景景,等.粉煤灰生物联合处理焦化废水的研究[J].粉煤灰综合利用,1999(4):53-54.
- [7] 张昌鸣,李爱英,李英,等.粉煤灰净化焦化废水及其机理研究[J].粉煤灰综合利用,1998(4):34-37.
- [8] 马志毅,任志宏,刘瑞强.用粉煤灰中和酸性废水的试验研究[J].太原理工大学学报,1997,28(1):78-95.
- [9] 刘国光,刘兴旺,候杰.粉煤灰吸附性能的研究[J].环境科学研究,1994,(5):62-64.
- [10] 王西新,候坤章.粉煤灰的活化及应用研究[J].粉煤灰综合利用,2000(5):26-27.
- [11] 张建平,孙振声,尹连庆,等.粉煤灰处理废水机理及应用[J].粉煤灰综合利用,1999(4):33-35.
- [12] 邵颖,王维屏,王青清.活化粉煤灰对弱酸性艳绿GS吸附性能的研究[J].工业水处理,1997(1):21-23.
- [13] 阎存仙,周红,李世雄.粉煤灰对染料废水的脱色研究[J].环境污染与防治,2000,22(5):3-6.
- [14] 王代芝,周珊,揭武.用改性粉煤灰处理酸性蓝染料废水的研究[J].粉煤灰综合利用,2004(5):31-33.
- [15] 朱红涛,张振声,许佩瑶.粉煤灰铁屑组合处理印染废水的研究[J].环境科学与技术,2002,25(4):8-10.
- [16] 胡巧开.粉煤灰对甲基橙的吸附研究[J].上海化工,2004(8):10-12.
- [17] 肖羽堂,许建华.利用电厂粉煤灰处理染料中间体废水[J].环境工程,1998,16(2):330-331.
- [18] 张宗新,刘心中,董凤芝.煤矿酸性废水处理方法研究[J].淄博学院学报:自然科学与工程版,2000(3):29-32.
- [19] 赵玉英,王茂林.用粉煤灰处理生活污水可行性研究[J].粉煤灰综合利用,1994(4):49-53.
- [20] 张建平,孙振声,尹连庆,等.粉煤灰处理废水应用[J].粉煤灰综合利用,1999(4):33-35.
- [21] 董树军,何凤鸣,尹连庆,等.粉煤灰处理生活污水[J].华北电力大学学报,1997,14(2):83-87.
- [22] 刘长毅.利用粉煤灰净化造纸制药废水[J].福建环境,1995,12(3):77.
- [23] 张振声,门漱石.粉煤灰、聚合硫酸铁处理瓦楞纸生产

废水的研究[J]. 电力环境保护, 1997, 13(1):17-20.

[24] 王春峰, 力尉卿, 崔淑敏. 活化粉煤灰在造纸废水处理中的综合利用[J]. 粉煤灰综合利用, 2004(2) 39-40.

[25] 徐革联, 张劲勇. 粉煤灰生物联合处理焦化废水的研究[J]. 粉煤灰综合利用, 1999(4) 53-54.

[26] 张昌鸣. 焦化废水净化及回用技术研究[J]. 环境工程, 1999, 17(10) :16-19.

[27] 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, 1998, 12(4) :17-20.

[28] 张胜, 李日强. 利用粉煤灰与沸石处理含铜废水的研究[J]. 山西大学学报 : 自然科学版, 2004, 27(3) 313-315.

[29] 张学洪, 吕炳南. 含氰含铬电镀废水处理技术的研究[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 1999, 32(6) 27-30.

[30] 高峰, 李凤仙. 以铁屑粉煤灰处理含铬电镀废水的研究[J]. 山东环境, 1999(2) :43-44.

[31] 郑礼胜, 王士龙. 用粉煤灰处理含铬废水的试验研究[J]. 粉煤灰综合利用, 1997(2) 38-40.

[32] 曾芳. 粉煤灰处理电镀废水最佳条件的选择研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2004(6) 41-42.

[33] 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) 34-36.

[34] 林文壮. 粉煤灰陶粒去除水中 Cu^{6+} 的实验研究[J]. 煤矿环境保护, 2002, 16(2) 32-35.

[35] 张福林, 张艳玲. 粉煤灰处理中药废水初探[J]. 天津纺织工学院学报, 2000, 19(1) 61-63.

[36] 李亚峰, 刘国瑞. 高浓度含氟含磷化工废水处理[J]. 沈阳黄金学院学报, 1997, 16(3) 231-236.

[37] 马艳然, 樊宝生. 粉煤灰处理含氟废水[J]. 水处理技术, 1993, 19(6) 355-359.

[38] 相会强, 张杰. 粉煤灰在废水除磷中的应用与展望[J]. 粉煤灰综合利用, 2004(5) 39-40.

[39] 李玉江, 黄英利. 新型复合混凝剂 PAFS 处理炼油工业废水的研究[J]. 环境与开发, 1999, 14(2) 23-24.

[40] 陈春超, 许佩瑶. 新型粉煤灰絮凝剂的制备及其性能研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2002(3) 27-28.

(收稿日期 2005-09-29 编辑 徐 娟)

(上接第 13 页)

表 1 渭河干流陕西段主要城市污染物排放调查结果 t/a

地 区	汞	镉	Cu^{6+}	铅	砷	FN	氰化物	石油类	COD	SS	硫化物	合计
西安市	0.01	0.09	0.45	0.92	0.26	5.98	15.08	402.53	56 578.28	17 904.97	25.96	74 934.17
宝鸡市		0.01	0.5	1.17	0.37	2.70	8.30	179.82	18 366.28	26 604.97	46.72	45 210.84
咸阳市	0.00	0.05	2.34	0.29	0.35	171.12	0.37	200.24	56 502.17	18 028.86	71.90	74 977.69
合 计	0.01	0.15	3.29	2.38	0.98	179.80	23.75	782.59	131 446.58	62 538.59	144.60	195 122.70

然径流量的 70.82% ,10 年间 ,上游来水减少了近 73 % ,而当地引水量却还有增无减 ,比 1990 年多引水 2 亿 m^3 。

渭河是关中地区唯一的废污水承纳和排泄通道 ,流域 80% 以上的工业废水和生活污水通过渭河排泄。随着流域经济的发展和城镇人口的增加 ,工业废水和城市污水排放量逐年增大。由于水污染治理设施建设严重滞后 ,大量未经处理或未有效处理的工业废水和城市污水直接排入河道 ,渭河干流宝鸡峡以下河段全部为 V 类或超 V 类水质 ,基本丧失了水的使用功能 ,见表 1。

4 水环境保护对策研究

随着经济社会的发展 ,水污染矛盾日益突出 ,水事纠纷时有发生 ,水体的水质状况引起了全社会的普遍关注。加强流域的水质管理 ,促进河流水污染的防治 ,是当前水资源统一管理的一项重要内容。水质管理问题 ,是一项比较复杂而又庞大的系统工程。因此 ,要在搞清楚流域水污染源状况、水环境质量现状及发展趋势 ,在水体功能区划分的基础上 ,结合流域的社会、经济和自然环境条件 ,对需要治理的重点污染源和城市污水 ,提出有针对性的防治措施和具体要求。

a. 建立流域与区域相结合的管理体制。流域与区域相结合 ,分级负责管理是水资源管理与保护

的重要环节。特别是在省际协调管理 ,兼顾流域内三省(甘、宁、陕)的共同利益 ,优先保证河道生态需水量 ,确保人们在不同水平年都可以获得相对稳定的水量 ,同时还不影响河流的正常功能。

b. 实施水污染物总量控制。污染物总量控制的特点就是以水环境承载能力为依据 ,控制区域排污总量 ,使水污染物的接纳量控制在区域水环境的承载能力以内。对流域的工农业产业结构进行优化、调整 ,从源头上对水污染进行约束。具体到各个地区则可以按照污水的“ 自产自消 ”原则进行控制 ,即本地区产生的污水在本地区内部进行处理 ,尽可能不对下游地区造成负担。

c. 加强城镇基础设施的建设工作 ,包括扩大污水处理厂规模、加强对城镇生活垃圾处理等 ,从根本上提高污染处理能力。

参考文献 :

[1] KNUTSSON G. Trends in the acidification of groundwater[J]. Groundwater Quality Management , 1994 , 220 : 107-118.

[2] 张九红, 敖良桂. 汉江中下游水质现状及污染趋势分析[J]. 水资源保护, 2004, 20(3) 46-49.

[3] 严登华, 何岩, 邓伟, 等. 东辽河流域地表水水质空间格局演化[J]. 中国环境科学, 2001, 21(6) 564-568.

[4] 李怡庭, 翁建华. 黄河干流重点河段水质变化趋势分析及水质管理对策探讨[J]. 水文, 2003, 23(5) :16-19.

(收稿日期 2005-11-01 编辑 舒 建)