

文章编号:1673-9981(2017)04-0245-06

改性粉煤灰的表征及催化 Fenton 反应性能研究*

胡真¹, 王晨亮², 李沛伦¹, 王成行¹, 汪泰¹

1. 广东省资源综合利用研究所, 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室, 广东省矿产资源开发和综合利用重点实验室, 广东 广州 510650; 2. 中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083

摘要:为了研究酸改性粉煤灰的改性效果, 采用 XRD、SEM、BET 等检测方法对原粉煤灰和改性粉煤灰分别进行了表征, 同时将酸改性粉煤灰作为非均相 Fenton 氧化法的催化剂对选矿废水进行处理。结果表明, 酸改性粉煤灰存在一定量的纤铁矿, 其玻璃体表面凹凸不平, 存在很多凹槽与孔洞, 比表面积约为原粉煤灰的 3.5 倍, 有利于增强其吸附与催化性能。该酸改性粉煤灰用于选矿废水降解, COD 去除率可达 92% 以上, 循环利用 4 次后, 对 COD 去除率仍达 68.54%。

关键词:选矿废水; COD; 非均相 Fenton 法; 粉煤灰

中图分类号:TD9

文献标识码:A

粉煤灰作为一种燃煤电厂主要的固体排放物, 其产量及堆存量呈逐年递增趋势。现阶段, 我国仍是一个以煤炭为主要能源的国家, 越来越多的粉煤灰固体废弃物不仅占用过多的土地来堆放, 而且会对周边的环境造成污染^[1]。

非均相 Fenton 法是在传统 Fenton 法的基础上, 通过利用含铁固体物质^[2-4] 或者载体固定铁离子^[5-6] 来与 H₂O₂ 组成新型氧化体系。非均相 Fenton 法克服了传统 Fenton 法的 H₂O₂ 利用率低、Fe²⁺ 易带来二次污染等缺点^[7], 成为当前废水氧化处理方向的一个研究热点。

选矿废水是矿山生产中常见的一种废水, 具有水量大、水质呈酸或碱性、固体悬浮物多、含重金属离子及残余选矿药剂等特点^[8-9], 其 COD 一般都较高。这主要是因为选矿过程中会添加大量各类的选矿药剂, 这些选矿药剂在帮助有用矿物回收的同时, 也会残存于最终的选矿废水中, 使得选矿废水中可被氧化的还原性有机物含量过高, 造成 COD 偏高。无论是从节约经济成本还是从保护生态环境等

方面考虑, 对选矿废水进行有效处理并达到能够循环利用或排放, 都具有重要的现实意义^[10]。

为了对粉煤灰进行有效利用, 本研究以某硫铁矿选矿废水为研究对象, 用酸改性粉煤灰作非均相 Fenton 法的催化剂, 通过 XRD、SEM、BET 等分析手段, 研究改性粉煤灰的物理化学性质变化及对选矿废水 COD 去除率的影响, 为探讨粉煤灰改性机理及催化作用提供一定的理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂、仪器和材料

试验用试剂 H₂SO₄, NaOH, FeSO₄ · 7H₂O, H₂O₂ 均为分析纯。试验用仪器列于表 1。

粉煤灰取自辽宁省沈阳市某热电厂, 为灰黑色, 其化学组成列于表 2。该粉煤灰的主要化学成分为 SiO₂, 质量分数达 42.76%, Fe₂O₃ 和 Al₂O₃ 质量分数分别为 9.44% 和 15.36%。原粉煤灰含碱性物质, 其水溶液呈碱性。

收稿日期: 2017-19-28

* 基金项目: 广东省省级科技计划项目(2016B070701026); 广东省科学院创新能力建设专项(2017GDASCX-0109)

作者简介: 胡真(1962-), 女, 江西高安人, 教授级高级工程师, 本科。

表1 试验用仪器和设备

Table 1 Apparatuses used in the tests

设备名称	设备型号	生产厂家
电子天平	JJ1000	常熟市双杰测试仪器厂
磁力搅拌器	JB-3A	上海雷磁仪器厂
马弗炉	SX2-5-12	兴化市骏辉电热器厂
pH计	PHB-4	上海雷磁仪器厂
COD快速测定仪	5B-3C(V8)	连华环保科技有限公司
智能多参数消解器	5B-1(V8)	连华环保科技有限公司

废水取自广东某硫铁矿选矿厂的尾矿库,其pH为6.71,COD为220 mg/L.选矿废水样的COD

达220 mg/L,超过国家对相关废水中COD含量的排放限制(90 mg/L),不能直接进行排放,需要经过废水处理站处理后排放.试验过程中,废水样在实验室经一定的自然降解达到190 mg/L左右.

1.2 实验方法

1.2.1 粉煤灰改性

(1)原粉煤灰的预处理

取一定量粉煤灰于烧杯中,加入蒸馏水,用磁力搅拌器搅拌,静置沉淀后除去上清液,再加入新鲜蒸馏水,继续搅拌,直至溶液pH呈中性(水溶液pH=7左右).然后经过沉淀、过滤,于105℃烘箱中烘干,保存备用.

表2 原粉煤灰的化学组成

Table 2 Chemical compositions of fly ash

组分	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	烧失量
含量 w/%	42.76	9.44	15.36	16.13	0.88	2.93	1.38	10.11

(2)粉煤灰的改性

常用的粉煤灰改性方法有热改性、酸改性以及碱改性等,不同的改性方法可以使粉煤灰表面发生不同的物理与化学变化,在表面结构、比表面积、粗糙度、化学组成等方面会呈现不同的结果.

热改性步骤:将粉煤灰置于马弗炉中,分别在200,350,500℃下焙烧2 h,然后冷却至室温,保存备用.

酸改性步骤:按照固液比1 g:10 mL,在粉煤灰中分别加入0.5,1,2 mol/L的H₂SO₄溶液,然后搅拌、沉淀过滤、水洗,将固体于105℃烘箱中烘干,保存备用.

碱改性步骤:按照固液比1 g:10 mL,在粉煤灰中加入0.5,1,2 mol/L的NaOH溶液,然后搅拌、沉淀过滤、水洗,将固体于105℃烘箱中烘干,保存备用.

1.2.2 非均相Fenton氧化实验

取废水样100 ml置于150 ml烧杯中,调至一定pH值,然后加入一定量的改性粉煤灰和Fe²⁺、H₂O₂,用磁力搅拌器上搅拌,然后沉淀过滤,测定滤液中的COD.

1.2.3 改性粉煤灰催化剂的稳定性试验

取废水样500 ml于1000 ml烧杯中,调废水样pH为4,然后依次添加各试剂,改性粉煤灰用量为

20 g/L,Fe²⁺用量为1.57 mmol/L,H₂O₂为9.43 mmol/L,反应时间为40 min.反应结束后静置,取上清液测其COD,固体继续用于下一次降解试验.重复进行试验,同时检测各次试验上清液的COD,以考察改性粉煤灰的催化降解性能.

1.3 表征方法

采用X射线粉晶衍射(XRD)检测粉煤灰样品的物相组成;采用扫描电子显微镜(SEM)对粉煤灰的表面形貌以及微区成分进行观察、分析;采用比表面积测试(BET)对粉煤灰颗粒比表面积变化以及吸附性能进行分析.

2 试验结果与讨论

2.1 改性粉煤灰的催化效果

先调废水样pH为3,然后分别加入不同种类的改性粉煤灰20 g/L,同时加入H₂O₂400.78 mg/L,试验结果列于表3.

由表3可知,分别用三种不同类型的改性粉煤灰作非均相Fenton的催化剂,对废水COD降解都有一定的效果.三种改性粉煤灰中,酸改性粉煤灰对废水中COD的去除率最高.所以,本研究选择酸改性粉煤灰作为催化剂,所用H₂SO₄浓度为1 mol/L.

表 3 改性方法对粉煤灰去除废水 COD 的影响

Table 3 Effect of catalysis of different modified methods on COD removal of the wastewater

指标	热改性 $t/^\circ\text{C}$			酸改性 $n(\text{H}_2\text{SO}_4) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$			碱改性 $n(\text{NaOH}) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$		
	200	350	500	0.5	1	2	0.5	1	2
COD 去除率/%	41.33	43.84	44.68	58.65	59.62	56.29	27.48	29.17	28.43

2.2 改性粉煤灰催化剂的表征

2.2.1 X 射线粉晶衍射分析

(1)原粉煤灰的 XRD 分析

原粉煤灰 XRD 分析结果如图 1 所示. 图 1 显示,原粉煤灰的主要晶相为石英(SiO_2)、方解石(CaCO_3)与莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$),同时还有一些氧化铝(Al_2O_3)、磁铁矿(Fe_3O_4)及赤铁矿(Fe_2O_3). 图 1 中 $18\sim 35^\circ$ 范围宽大的衍射特征峰说明粉煤灰中存在有较多的玻璃体,这使得粉煤灰能够含有较丰富的氧化硅及氧化硅-氧化铝结构,这些结构特点使粉煤灰具有较好的亲水性、表面活性以及吸附性能.

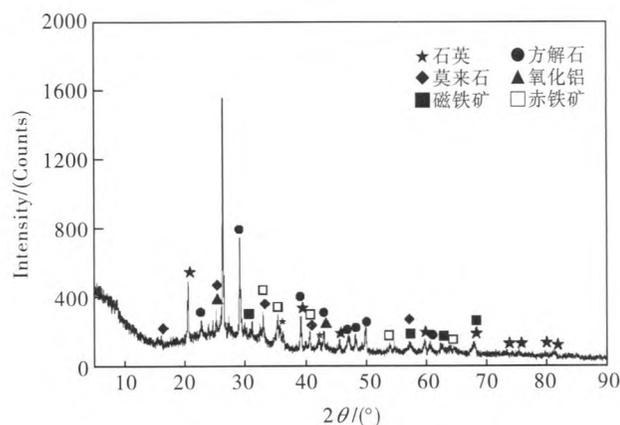


图 1 原粉煤灰的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of original fly ash

(2)改性粉煤灰的 XRD 分析

对酸改性粉煤灰进行 XRD 分析,XRD 图谱如图 2 所示. 图 2 显示,改性粉煤灰的主要矿物组成与原粉煤灰的基本相同,主要成分为石英(SiO_2)、莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)及赤铁矿(Fe_2O_3),同时还有纤铁矿和 CaSO_4 ,其中 CaSO_4 是由酸浸生成的. 酸改性粉煤灰吸附能力的增加可能是由于经过硫酸的蚀刻作用,使其表面积增加. 为了进一步考察酸改性粉煤灰的特性,用扫描电镜(SEM)对其进行检测.

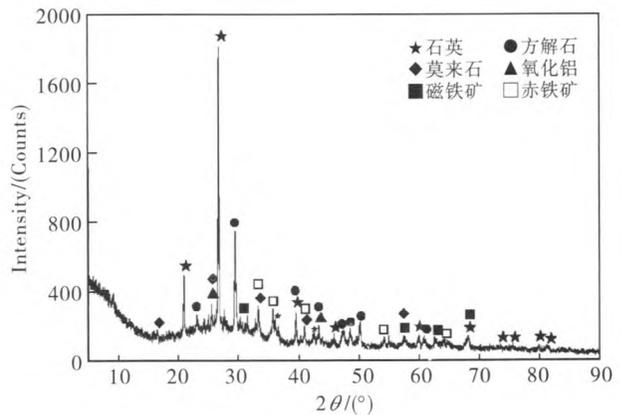


图 2 改性粉煤灰的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of modified fly ash

2.2.2 扫描电子显微镜分析

(1)原粉煤灰的 SEM 分析

对原粉煤灰进行 SEM 分析,如图 3、图 4 所示. 由图 3 可知,原粉煤灰大部分呈球状,表面光滑. 图 4 的 EDS 能谱显示,原粉煤灰 Si, Al, Fe, Ca 等含量较高,另有 Mg, K, Na 等元素. 与原粉煤灰的化学分析结果相吻合.

(2)改性粉煤灰的 SEM 分析

对改性粉煤灰进行 SEM 分析,如图 5、图 6 所示. 图 5 显示,改性粉煤灰的玻璃体表面凹凸不平,有很多凹槽与孔洞,同时有纤维状单晶体的 CaSO_4 存在. 图 6 的 EDS 能谱显示,改性粉煤灰的金属元素含量比原粉煤灰的有所减少,这是由于在经过酸处理的过程中,Fe, Al 等金属元素被溶解进入溶液,导致粉煤灰颗粒表面出现凹槽与孔洞. 这不仅增大了粉煤灰的比表面积,提高了其吸附能力,而且使粉煤灰内部更多的金属活性点暴露出来,进一步提高了粉煤灰的催化性能.

2.2.3 粉煤灰的比表面积分析

原粉煤灰及改性粉煤灰比表面积的测试结果列于表 4. 由表 4 可知,经酸改性后,粉煤灰的比表面

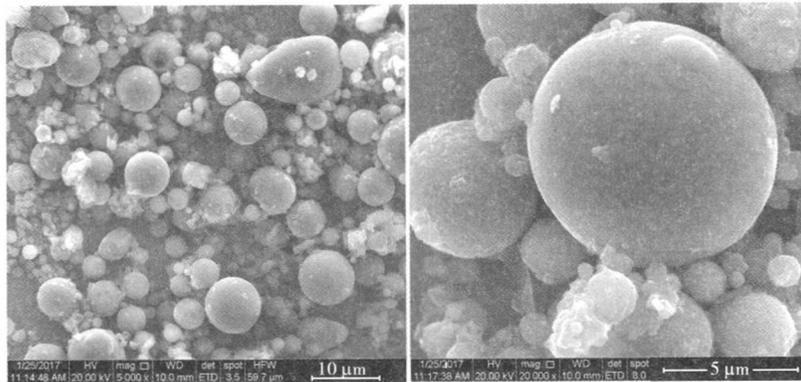


图3 原粉煤灰的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photo of original fly ash

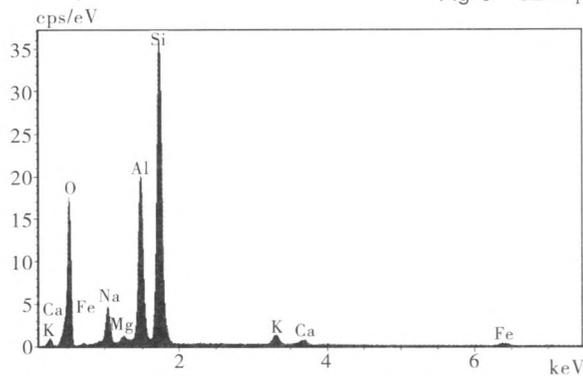


图4 原粉煤灰的 EDS 图谱

Fig. 4 EDS spectra of original fly ash

积由 $8.8050 \text{ m}^2/\text{g}$ 提高到 $31.2727 \text{ m}^2/\text{g}$, 约为原粉煤灰的 3.5 倍. 当用硫酸对原粉煤灰进行改性时, 粉煤灰由聚集的大颗粒分散成更小的颗粒, 其中一些金属氧化物会在酸的作用下进入溶液, 使粉煤灰颗粒出现许多新的孔道. 同时, 原粉煤灰中一些不具有催化性能的组分也会脱离粉煤灰颗粒表面, 形成有效的吸附催化面积. 由于以上几种原因, 使酸改性粉煤灰的有效比表面积比原粉煤灰的高很多.

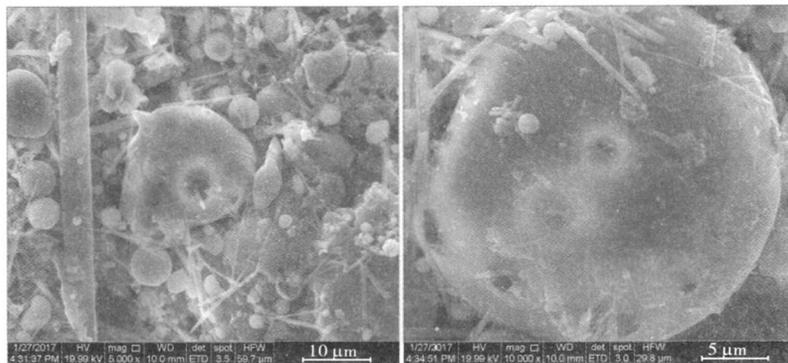


图5 改性粉煤灰的 SEM 照片

Fig. 5 SEM photo of modified fly ash

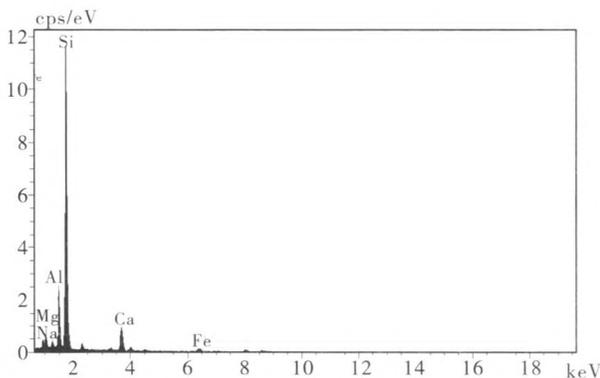


图6 改性粉煤灰的 EDS 图谱

Fig. 6 EDS spectra of modified fly ash

表4 改性前后粉煤灰的比表面积

Table 4 The specific surface area of fly ash before and after modification

粉煤灰类型	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
原粉煤灰	8.8050
改性粉煤灰	31.2727

2.2.4 改性粉煤灰催化剂的稳定性

改性粉煤灰催化剂在处理选矿废水方面的应用, 除考虑催化效果外, 还应考察催化剂本身是否易

回收和可循环利用. 只有粉煤灰具有一定的催化稳定性,才能在选矿废水的 COD 降解领域得到进一步应用. 改性粉煤灰多次使用对选矿废水 COD 去除率影响的试验结果,如图 7 所示.

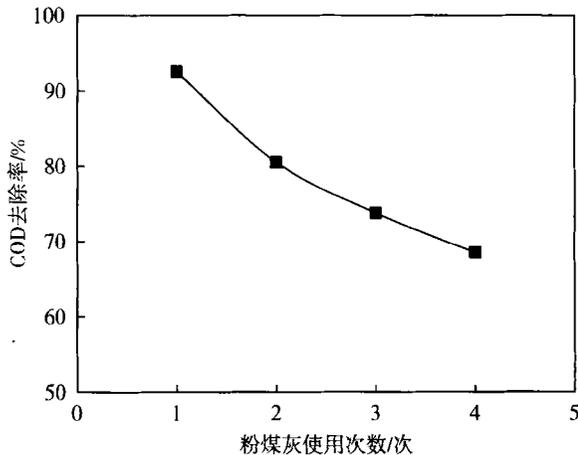


图 7 改性粉煤灰的重复使用对废水中 COD 去除率的影响
Fig. 7 Effect of modified fly ash on COD removal rate in wastewater

由图 7 可知,当改性粉煤灰第 1 次作催化剂时,选矿废水中 COD 的去除效率达到 92.56%。随着改性粉煤灰重复使用次数的增加,COD 去除率降低. 当第 4 次重复使用时,废水中 COD 的去除率为 68.54%,比第一次降低近 24%,但仍能将大部分 COD 降解. 其原因如下:在初次使用改性粉煤灰时,其表面和孔道都最丰富,比表面积最大,暴露出的具有催化活性的金属物最多,使得氧化反应能顺利进行. 但在粉煤灰的不断重复使用后,其表面及孔道会被一些反应物沉淀堵塞,活性表面随之减少,具有催化活性的 Fe, Al 等金属活性点也随重复使用次数的增加而逐渐减少.

3 结 论

热改性、酸改性和碱改性三种改性粉煤灰中,酸改性粉煤灰对废水中 COD 的去除效果最好. 酸改性粉煤灰含有一定量的纤铁矿,其玻璃体表面凹凸不

平,存在很多凹槽与孔洞,其比表面积约为原粉煤灰的 3.5 倍,有利于增强其吸附及催化性能. 随着改性粉煤灰使用次数的增加,废水中 COD 的去除率下降. 当改性粉煤灰重复利用 4 次时,废水中 COD 的去除率仍达 68.54%. 粉煤灰价廉、易得,用其作为非均相 Fenton 法的催化剂,可有效降解选矿废水中的 COD.

参考文献:

- [1] 卢国懿,薛峰,赵江涛. 对我国粉煤灰利用现状的思考[J]. 中国矿业,2011(S1):193-195.
- [2] ZHANG H, FU H, ZHANG D B. Degradation of CI acid orange 7 by ultrasound enhanced heterogeneous Fenton-like process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172(2-3):654.
- [3] 杨士建,何宏平,吴大清,等. 钛磁铁矿异相 Fenton 法对亚甲基蓝模拟废水的脱色研究[J]. 环境化学,2009,28(5):697-701.
- [4] HE J, MA W, HE J, et al. Photooxidation of azo dye in aqueous dispersions of HO/ α -FeOOH [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2002, 39(3):211-220.
- [5] 吉飞. 新型铁基非均相催化剂制备及其高级氧化性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2011.
- [6] RAMIREZ J H, MALDONADO-HÓDAR F J, PÉREZ-CADENAS A F, et al. Azo-dye orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2007, 75(3-4):312-323.
- [7] GARRIDO-RAMÍREZ E G, THENG B K G, MORA M L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions—areview [J]. Applied Clay Science, 2010, 47(3-4):182-192.
- [8] DONG Y, LIN H. Influences of flotation reagents on bioleaching of chalcopyrite by acidithiobacillus ferrooxidans [J]. Minerals Engineering, 2012, 32(4):27-29.
- [9] 周文君. 羟肟酸类捕收剂生物降解性能研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2012.
- [10] 张康生. 凡口选矿废水沉降处理研究与水质评价[D]. 长沙:中南大学,2004.

Characterization of modified fly ash and its catalytic performance of Fenton reaction

HU Zhen¹, WANG Chenliang², LI Peilun¹, WANG Chenghang¹, WANG Tai¹

1. *Guangdong Institute of Resources Comprehensive Utilization, State Key Laboratory of Rare Metal Separation and Comprehensive Utilization, Guangdong Key Laboratory of Development & Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Guangzhou 510650, China*; 2. *School of Resources Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China*

Abstract: In order to study the modification effect of acid modified fly ash, the original fly ash and modified fly ash were characterized by XRD, SEM, BET and other tests, respectively. Meanwhile, the acid-modified fly ash was used as the catalyst of heterogeneous Fenton oxidation process to treat the beneficiation wastewater. The results show that there is a certain amount of lepidocrocite in the acid modified fly ash. The surface of the vitreous body is uneven with many grooves and holes. The specific surface area is about 3.5 times of the original fly ash, which is beneficial to the enhancement of the adsorption and catalytic performance. The acid modified fly ash is used for the degradation of the beneficiation wastewater, and the removal rate of COD can reach more than 92%, after 4 times of recycling, the removal rate of COD was still 68.54%.

Key words: beneficiation wastewater; COD; heterogeneous Fenton; fly ash



(上接第 244 页)

microhardness tester. The hemolysis rate and platelet adhesion test were used to evaluate the blood compatibility. The results show that the nitrated iron surface is about 5 μm of the white layer, the white layer is composed of iron, ϵ phase, γ' phase, which has high hardness and brittleness. The hemolysis rate of iron was 3.81% Vs. 2.9% of nitrated iron, the result of platelet adhesion shows that the amount of nitrated iron surface is lower than the pure iron surface, so gas soft nitrogen method is suitable to apply surface modification of pure iron as potential biodegradable biomaterials.

Key words: gas soft nitrogen method; blood compatibility; hardness; corrosion resistance.