

文章编号: 1006-4729(2009)02-0134-05

粉煤灰在我国用于工业废水处理的研究进展

周笑绿¹, 卢江涛², 花 蓉¹, 张艳艳¹, 谭小文¹

(1. 上海电力学院 能源与环境工程学院, 上海 200090

2. 上海大学 环境与化学工程学院, 上海 200074)

摘 要: 粉煤灰在我国废水处理中的应用研究已成为热点, 介绍了粉煤灰用于废水处理的机理, 综述了粉煤灰在各类工业废水处理中的应用研究状况, 并分析了其中的不足, 指出了今后的研究方向。

关键词: 粉煤灰; 废水处理; 机理

中图分类号: X703 文献标识码: A

Progress of Research on Treating Industrial Wastewater by Coal Fly Ash in China

ZHOU Xiaolu¹, LU Jiangtao², HUA Rong¹, ZHANG Yanyan¹, TAN Xiaowen¹

(1. School of Thermal Power Environmental Engineering, Shanghai University, Shanghai 200074, China

2. Dept. of Environmental Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)

Abstract: Research on wastewater treatment by fly ash has become a hot spot in China. The mechanism of wastewater treatment using fly ash is introduced in this paper. The status of application and research using fly ash in wastewater treatment is summarized, and the existing inadequacies and future research directions are also presented.

Key words: fly ash; wastewater treatment; mechanism

近些年,粉煤灰在我国废水处理中的应用研究已成为热点,粉煤灰特有的物理和化学性能,使其在废水处理领域中的应用前景被许多专家和学者看好。随着我国工业和城镇化进程的加快,废水的排放量逐年增加,造成水体污染形势愈加严峻,近 70%的地表水体遭受不同程度的污染。水体污染严重的一个重要原因是各种工业废水和生活污水不能有效地处理及达标排放。粉煤灰是电厂废弃物,我国每年的排放量已超过 2×10^8 t^[1],而且随着经济建设和电力发展速度的加快,粉煤灰的产量还将持续增加。目前对粉煤灰的利用率仅为

30%左右^[2],在许多地方仍然被当作垃圾丢弃。利用粉煤灰处理废水,可以在很大程度上降低污水处理的运行成本,做到物尽其用,变废为宝。此外,还可为粉煤灰开发出一个非常广阔的具有更高附加值的回收利用领域。这一举措不但符合我国的国情,也符合循环经济的理念和国家节能减排的方针政策,具有重要的现实意义和紧迫性。

1 粉煤灰用于处理废水的机理研究

粉煤灰由高分散的细微颗粒物组成,粒径范围为 $0.5 \sim 300 \mu\text{m}$ ^[3],比表面积可达 $2\,700 \sim$

收稿日期: 2009-03-04(特约稿)

作者简介: 周笑绿(1956-)女,教授,河南信阳人,主要研究方向为废水处理、环境管理和矿井防治水。E-mail: xluzhou@163.com

3 500 m^2/g 空隙率一般为 60% ~ 75%^[4]。同时, 粉煤灰还具有较强吸附能力的活性基团, 可用于开发废水处理材料。

粉煤灰用于废水处理的机理主要是利用其吸附功能, 其次还有絮凝、助凝、沉淀等功能。其吸附作用主要有物理吸附和化学吸附两种^[5]。前者是指粉煤灰与吸附质间通过分子引力产生吸附, 这一作用主要由粉煤灰的多孔性及比表面积决定; 后者是指粉煤灰内部分子结构中存在大量的 Si、Al、F 等活性点, 可与吸附质通过化学键或离子发生结合。此外, 粉煤灰带有正电荷, 可以吸附水中大多数带负电荷的胶体微粒, 产生絮凝作用。粉煤灰成分中含有的 Ni、Co、As、Na、Ca 等元素, 对促进水体中氢氧化物絮凝体的形成起到促进作用, 使颗粒体积和质量增大, 可加速下沉。粉煤灰中的一些成分还能与废水中的一些有害物质产生沉淀反应而去除。如粉煤灰成分中的 CaO 溶于水后形成的 Ca^{2+} , 可与含氟废水中的 F⁻ 生成 CaF_2 沉淀, 也能与 SO_4^{2-} 形成 CaSO_4 沉淀; 粉煤灰组份中的 CaO、MgO、FeO、K₂O、Na₂O 等碱性物质, 还可使重金属等有害物质生成沉淀以达到去除的目的^[6]。

2 粉煤灰在废水处理中的应用研究

2.1 处理重金属废水

工业废水中含有多种重金属离子, 其对环境的危害性主要表现为: 重金属离子在环境中不能生物降解, 大部分属致癌、致畸、致突变的剧毒物质。排入水体中的重金属离子可通过食物链进入人体, 在人体内累积, 导致各种疾病。利用粉煤灰处理含重金属的废水效果明显。粉煤灰对 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 等重金属都有较好的去除效果。天津大学周利民等研究了粉煤灰对钢铁厂生产废水中金属离子 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的去除效果。在 pH 值为 8 粉煤灰加入量为 20 g/L 时, 废水中 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的去除率分别为 70%、100%、100%、100%^[7]。

湖南大学吕志江等采用改性后的粉煤灰对含 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的模拟废水进行了吸附实验, 结果表明, 在 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 初始浓度均为 40 mg/L, pH 值等于 7 搅拌 3 h 粉煤灰的投加量分别为 14 g/L、10 g/L、12 g/L 的条件下, Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、

Cu^{2+} 的去除率分别达到 96.53%、99.21%、97.49%^[8]。刘艳军等利用改性粉煤灰进行处理模拟含铬废水试验研究, 结果表明, 处理 100 mL 含 6 价铬为 50 mg/L 的废水, 调节 pH 值为 2~3 投加 8 g 改性粉煤灰, 反应 80 min 后 6 价铬的去除率达到 90% 以上^[9]。

邓书平用改性粉煤灰处理模拟含铬废水, 实验结果显示, 废水 pH 值在 10 以上, 改性粉煤灰用量为 20 g/L, 吸附平衡时间 60 min, 反应温度为 35~40 °C, 去除率可达到 98% 以上^[10]。徐国想等利用合成的粉煤灰沸石对模拟水样进行实验, 结果表明, 在铅与沸石用量之比为 1:400 溶液 pH 值在 7~10 之间, 接触时间为 30 min 的条件下, 粉煤灰沸石对含铅质量浓度为 50~125 $\mu\text{g/mL}$ 的废水中的铅具有很好的去除能力, 处理后水中的含铅量低于国家排放标准 (1.0 mg/L)^[11]。

2.2 处理印染废水

印染废水属难处理的工业废水之一, 其特点是废水量大, 有机物浓度大, 难生物降解, 色度深, 水质复杂多变等。如何经济有效地实现印染废水处理意义重大。

刘发现等^[12]采用水热合成法和离子交换法对粉煤灰进行改性, 用于实际处理珙春双岭针织有限公司印染废水, 结果表明, 改性后的粉煤灰脱色率为 71.0%~99.4%, COD 除去率为 66.3%~81.9%。刘旭东等^[13]利用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 改性粉煤灰, 对沈阳某印染厂废水进行了处理试验。在投加量为 20 g/L, pH 值等于 8 吸附时间为 30 min 的操作条件下, 色度、COD_{Cr} 和 SS 的去除率分别达到 98.2%、80.9%、72.3%。朱洪涛等^[14]采用粉煤灰和铁屑组合处理印染废水, 实验结果表明, 当进水 pH 值为 4 铁屑投加率 5%, 粉煤灰投加率 6%, 处理时间为 40 min 时, 印染废水的 COD 和色度去除率分别达到 77% 和 95%。佳木斯纺织印染厂^[15]用粉煤灰处理生产废水, 处理后的废水水质为 COD 51 mg/L, BOD 为 4 mg/L, 硫化物为 0.1 mg/L, 去色率为 100%。处理后的废水全部回用于锅炉的烟尘治理, 获得了明显的经济效益。徐州毛纺厂^[16]利用粉煤灰处理废水, 使废水 COD 和色度的去除率分别达到 86% 和 90%, 各项指标达到国家排放标准。

2.3 处理焦化废水

焦化废水是煤制焦炭、煤气净化及焦化产品回收过程中产生的较难处理的工业废水,其成分复杂,有害物质较多,COD一般在1 200~1 800 mg/L之间。目前,多数企业采用的生化处理对于焦化废水中酚类物质去除率较高,但对难降解有机物的处理效果不佳。

张昌鸣等^[17]用粉煤灰处理焦化废水,处理水量1 000 t/h粉煤灰用量1.747 t/h焦化废水中的COD和BOD等去除率均达到国家一级排放标准。杨明平等^[18]利用改性粉煤灰对湘潭合力焦化公司焦化废水进行了处理试验。结果表明,在室温、pH值为2.0~2.5及废水流速在8~10 mL/min的条件下,酚、SS、COD、色度的去除率分别达到98.7%,97.3%,94.4%,96.9%。夏畅斌等^[19]用酸改性粉煤灰处理焦化废水,将制得的混凝剂与无机高分子絮凝剂PSA配合用于处理焦化废水,SS、COD、色度、酚的去除率分别达到81.5%,80.7%,99.1%,94%。山西焦化厂已成为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^[20],净化后的水质良好,无色、无味,COD、BOD、挥发酚、硫化物、氰化物等污染物浓度均低于国家规定的排放标准。

2.4 处理含氟废水

许多工业生产中都有含氟废水排出,如电解铝、石油化工、磷肥、硫酸、冶金等行业,若处理不当,会污染水体,危害人体健康。

邹海明等采用粉煤灰作为吸附材料进行了含氟废水处理的各单因素条件的实验,结果表明,最佳处理条件是pH值为3水灰比小于11:1,振荡时间为135 min,氟浓度小于400 mg/L,去除率达到94%以上^[21]。周代芝等利用Ca(OH)₂改性粉煤灰处理含氟废水,在50.0 mL, pH值为3.5,浓度267.0 mg/L的氟离子废水中,加入2.5 g改性粉煤灰,振荡吸附2 h达到吸附平衡,除氟率高达98.2%^[22]。娜仁图雅等以粉煤灰为主要原料,掺杂一定量黏土及少量成孔剂制成粉煤灰陶粒,对模拟含氟水进行处理,研究了pH值、温度、振荡平衡时间、液固比等对除氟率的影响,结果显示粉煤灰陶粒对水中氟的去除能力很强,去除率达到90%以上^[23]。张凌等采用石灰和粉煤灰两

段净化工艺对某强力霉素药厂含氟废水进行了处理。结果表明,两段粉煤灰处理的最佳条件为粒径小于200目,灰水比为1:10,振荡吸附时间为200 min, pH值为4~8,处理后的废水中氟浓度小于10 mg/L,达到了《GB 8978—1996 污水综合排放标准》中的一级标准^[24]。郝培亮等应用合成分子筛进行载铁改性,并对NaF模拟的工业含氟废水进行了除氟实验。结果表明,载铁X型分子筛处理工业含氟废水效果良好,除氟率可达74%~98%,除氟容量达25.0~30.0 mg/g^[25]。

2.5 处理含油废水

含油废水的来源很广,石油化工、机械加工、食品加工、炼油业、餐饮业、洗车业等都可以产生含油废水。含油废水进入水体后,会在水面形成油污薄膜,阻碍水体复氧,造成水体缺氧,引起水生生物死亡,水质急剧恶化。此外,水体表面的油污会发生燃烧,存在一定的安全隐患。因此,含油废水的有效处理十分重要。

谌世英等利用改性粉煤灰进行了含油废水处理的研究。结果表明,改性剂种类、粉煤灰粒径和废水酸度对处理效果影响不大,改性剂的加入量为0.5%,灰水比为1:10,粉煤灰与废水的接触时间为5 h,此时的含油废水COD的去除率可达到90%以上^[26]。蒋鑫焱等以长兴电厂粉煤灰为主要原料制备粉煤灰基絮凝剂,对某电子公司机械加工含油废水进行处理试验。结果表明,制备粉煤灰基絮凝剂处理含油废水,油的去除率最高达到75.9%,再将处理过的废水进入SBR反应器进行生化处理后,可以达到国家污水综合排放一级标准^[27]。赵明奎等利用粉煤灰对采油废水进行了处理试验。结果表明,粉煤灰对废水中的石油类、COD、氨氮、挥发酚等污染物具有较强的吸附作用,可有效去除废水中的污染物。此外,利用粉煤灰处理后的采油废水易于进行生化处理,并具有投资省、运行管理简便、维护费用少等特点,经济效益和环境效益显著。用粉煤灰处理废乳化液、电厂含油污水,除油率可达99%以上^[28]。

2.6 处理造纸废水

造纸业是用水大户,也是主要的污染大户之一。造纸废水具有排放量大、污染物成分复杂、处理难度大等特点。科学合理地解决造纸废水处理

问题, 对整个行业的可持续发展有着深远影响。

周慧等利用粉煤灰处理造纸废水. 结果表明, 在 pH 值等于 4 和灰水比为 1:3 时, COD 去除率基本稳定在 70%~85%, 悬浮物去除率为 96%, 色度去除率为 95%^[29].

隋智慧等研究了用酸浸的粉煤灰和鼓风机铁泥作原料制备 PBS 混凝剂, 并用于黑龙江某造纸厂综合废水 (pH 为 6.87, COD_{Cr} 为 2 890 mg/L, SS 为 736 mg/L, 色度为 820 倍) 的处理试验. 结果表明, 在 pH 值为 7.0 混凝剂的投加量为 60 mg/L 的条件下, SS, COD_{Cr}, 色度的去除率分别为 92.4%, 85.2%, 91.6%^[30]. 胡菊等利用酸改性粉煤灰对造纸废水 (原水水质的 pH 为 7.3, 色度为 220 浊度为 450 mg/L, COD 为 1 400 mg/L) 进行处理试验. 当粉煤灰投加量为 50 g/L 时, COD 浊度, 色度的去除率分别是 66.4%, 80%, 87.3%. 采用改性粉煤灰与高铁酸钾联合处理造纸废水时, COD 浊度, 色度的去除率分别达到 95.4%, 95.1%, 99.2%^[31].

另据报道, 我国河北保定已建成用改性粉煤灰处理造纸、化纤废水的示范工程. COD 和色度去除率分别达到 74%, 87%, 处理成本远低于常规处理方法^[32].

2.7 处理制革废水

制革废水色度大, 浓度高, 成分复杂, 生物难降解物质多, 属难处理工业废水之一. 采用粉煤灰制成混凝剂物化处理废水, 具有占地少, 设备简单, 运行管理方便等优点.

隋智慧等用酸浸的粉煤灰和鼓风机铁泥作原料, 制备粉煤灰基混凝剂 PBS. 将 PBS 用于制革废水的处理. 结果表明, pH 值在 6~9 混凝剂对废水有很好的处理效果. 在常温、pH 值为 7.0 以及 PBS 混凝剂用量为 70 mg/L 条件下, SS, S²⁻, C²⁺, COD_{Cr}, 色度的去除率分别为 93.1%, 92.8%, 87.6%, 83.3%, 90.8%. 与 PAC (聚合氯化铝) 和 PFS (聚合硫酸铁) 常规混凝剂相比, PBS 混凝剂的混凝沉降性能明显优于常规混凝剂^[33]. 刘培等在常温条件下, 将酸改性粉煤灰对某制革厂污水进行处理试验. 结果显示, 投加量 40 g/L 搅拌反应 30 min 制革废水中的 COD, SS, 色度, 硫化物, 总铬的去除率分别为 72.6%, 92.4%, 98.2%, 66.9%, 97.6%.

温度对 COD 的去除率基本没有影响, 而对总铬的去除率却有很大影响. 温度由 30 °C 升高至 50 °C 时, 总铬的去除率由 95.3% 下降到 80.2%^[34].

2.8 处理含磷废水

某些工业废水中含有较高浓度的磷营养物质, 通过工业污水处理过程往往不能有效去除, 大部分的磷将随出水排出, 不能满足污水综合排放标准对出水中磷浓度的要求^[35]. 因此, 如何经济有效地去除废水中的磷成为极具市场价值和研究意义的热点问题. 利用粉煤灰除磷, 已获得了较多的研究成果.

徐国想等利用粉煤灰沸石对含磷废水进行了处理工艺等实验研究, 得到了最佳工艺参数, 即磷与沸石用量之比为 1:200 溶液 pH 值在 4~10 接触时间达到 40 min 磷的去除率大于 90%^[36]. 相会强等利用酸洗废液改性粉煤灰, 并对某制药集团抗生素废水处理站二沉池出水进行了除磷试验研究. 结果表明, 粉煤灰改性时固液比对其处理效果影响不大, 当溶液 pH 值为 4~10 改性粉煤灰投加量为 2.5 g/L 时, 处理后水中磷酸盐浓度为 0.1~0.26 mg/L, 磷酸盐的去除率为 98.82%~99.59%^[37].

张信等用亚铁离子对粉煤灰进行改性, 并对模拟含磷废水进行试验后发现, 50 mg/L 含磷溶液 100 mL 投加改性粉煤灰 2.5% 和 3.5% 时, 磷的去除率分别达到 98% 和 99% 以上, 溶液含磷量则降至 1 mg/L 和 0.5 mg/L 以下, 溶液含磷量分别达到了《污水综合排放标准》二级标准和一级标准^[38].

3 结束语

粉煤灰在工业废水处理领域的应用研究几乎遍及各类废水, 也取得了可喜的进步. 大量的科学试验和研究为粉煤灰在废水处理领域的实际应用积累了重要的数据和宝贵的经验. 但也应该看到, 目前多以理论研究为主, 实际应用较少. 这为今后粉煤灰在工业废水处理领域的研究提供了新的思路 and 方向, 即从实用的角度出发, 不仅要考虑废水的去除效果, 还要考虑粉煤灰的用量、灰渣的处理量、灰渣处置等问题. 此外, 不仅要满足从废水处理技术上要求, 还要考虑经济上的可行性. 粉煤灰作为一种废弃物, 价廉易得是其优势, 在研究中应

注意保存其优势,以最大程度发挥其在废水处理中的实用价值。

参考文献:

- [1] 刘转年,赵西成.粉煤灰廉价吸附剂资源化利用的现状和对策分析[J].西安建筑科技大学学报,2007,39(5):690-694.
- [2] 曾睿,吴耀国,李想.粉煤灰在环境污染治理中的应用[J].西北工业大学,2006(6):44-47.
- [3] 刘汉利.改性粉煤灰处理含油废水的应用研究[J].粉煤灰,2001,13(1):9-10
- [4] 李琪.粉煤灰在环境工程中的应用[J].科技资讯,2008(20):131-133
- [5] 韩怀强,蒋挺大.粉煤灰利用技术[M].北京:化学工业出版社,2001:182
- [6] 刘心中,姚德,董凤芝等.粉煤灰在废水处理中的应用[J].化工矿物与加工,2002(8):4-7
- [7] 周利民,刘峙嵘,黄群武.用粉煤灰吸附废水中的金属离子[J].化工环保,2006,26(6):506-509
- [8] 吕志江,刘云国,樊霆,等.改性粉煤灰吸附废水中 Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} 的试验研究[J].非金属矿,2008,31(3):57-59
- [9] 刘艳军,李亚峰,张佩泽.改性粉煤灰处理含铬废水的研究[J].工业安全与环保,2008,34(6):7-9.
- [10] 邓书平,时维振. HMDAAC 改性粉煤灰吸附处理含 Cr(VI) 废水的试验研究[J].中国非金属矿工业导刊,2008,68(3):26-28.
- [11] 徐国想,李学字,许兴友.粉煤灰沸石处理含铅废水的研究[J].化工矿物与加工,2007(10):20-22
- [12] 刘发现,金东日,王清珊,等.改性粉煤灰处理印染废水的研究[J].粉煤灰综合利用,2006(6):19-21.
- [13] 刘旭东,胡桂玲,解英丽,等.改性粉煤灰处理印染废水的试验研究[J].工业安全与环保,2008,34(4):14-16
- [14] 朱洪涛,张振声,许佩瑶.粉煤灰铁屑组合处理印染废水研究[J].环境科学与技术,2002,25(4):8-9.
- [15] 姜照原,李妍.粉煤灰在处理印染废水中的应用[J].水处理技术,1995,21(2):94-94
- [16] 何水清.粉煤灰处理废水的机理与应用[J].粉煤灰,2002(4):22-24.
- [17] 张昌鸣,余长舜,杨福寿,等.焦化废水及回流技术研究[J].环境工程,1999,16(1):16
- [18] 杨明平,付勇坚,彭荣华.改性粉煤灰吸附处理焦化厂含酚废水的研究[J].煤化工,2005,33(2):49-52
- [19] 夏畅斌,何湘柱,李德良,等.酸改性粉煤灰处理焦化废水的工艺研究[J].环境工程,2002,18(6):26-29
- [20] 李进平,甘金华,侯浩波,等.用粉煤灰处理废水的研究现状及潜力[J].粉煤灰综合利用,2007(4):54-56
- [21] 邹海明,严家平,徐迟.粉煤灰处理含氟废水单因素实验研究[J].安徽农学通报,2008,14(9):78-79
- [22] 王代芝,周珊,赵桂芳.用改性粉煤灰处理含氟废水的试验[J].粉煤灰综合利用,2005(4):26-28
- [23] 娜仁图雅,莎木嘎.粉煤灰陶粒处理含氟废水的研究[J].内蒙古石油化工,2008(19):38-39.
- [24] 张凌,李德亮,李桂敏,等.强力霉素废水中氟的处理研究[J].工业水处理,2006,26(7):53-56
- [25] 郝培亮,石泽华,李晓峰,等.粉煤灰合成分子筛及处理含氟废水的研究[J].环境污染与防治,2007,29(11):832-840
- [26] 谌世英,李凯琦.粉煤灰改性在含油废水处理中的应用[J].粉煤灰综合利用,2008(2):50-52
- [27] 蒋鑫焱,翟建平,陈晨.粉煤灰基絮凝剂的制备及对含油废水的处理[J].粉煤灰综合利用,2007(6):24-25
- [28] 赵明奎,闫毓露,王志强.利用粉煤灰处理采油废水的研究[J].油气田环境保护,2002,12(1):17-19
- [29] 周慧,赵宗升.粉煤灰方法在处理造纸废水中的应用[J].山西建筑,2007,33(2):193-194.
- [30] 隋智慧,宋旭梅,张景彬. PBS 混凝剂处理造纸综合废水[J].非金属矿,2006,29(1):40-42.
- [31] 胡菊,李燕,刘平,等.粉煤灰和高铁酸钾联合处理造纸废水的研究[J].环境科学与技术,2005,28(2):107-108
- [32] 陈杰.粉煤灰对水环境保护的应用前景[J].粉煤灰,2008(1):11
- [33] 隋智慧,刘安军,俞从正.粉煤灰混凝剂处理制革废水[J].中国皮革,2007,36(13):56-59
- [34] 刘培,王雪,张雁秋,等.改性粉煤灰处理制革废水试验研究[J].中国环保产业,2007(5):36-37.
- [35] 白卯娟,褚衍洋.硫酸亚铁改性粉煤灰处理含磷废水[J].青岛科技大学学报,2008,29(3):213-216
- [36] 徐国想,潘碌亭,阎斌伦,等.粉煤灰沸石处理含磷废水的研究[J].水利渔业,2008,28(4):103-104.
- [37] 相会强,曹相生,孟雪征.酸洗废液改性粉煤灰除磷的试验研究[J].辽宁工程技术大学学报:自然科学版,2006,25(6):301-303.
- [38] 张信,王信东,岳钦艳,等.改性粉煤灰处理含磷废水研究[J].山东化工,2006,35(2):7-10.