

# 改性粉煤灰对水体中铁锰的去除效果研究

王姣姣, 崔岩山\*, 白帆, 陈苗

(中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 水体中过量的铁锰会使人 and 动植物中毒。粉煤灰作为热电厂固体废物可通过络合、离子交换及化学键合等机理去除水体中铁锰。在恒温(25±1)℃条件下采用批量吸附实验, 设置振荡时间、粉煤灰投入量、初始浓度等参数的变化, 研究碱性改性粉煤灰对水体中共存 Fe(Ⅲ)、Mn(Ⅱ) 的去除效果。结果表明, 改性粉煤灰在最佳振荡时间 8 h 时、最佳投入量为 10 g·L<sup>-1</sup> 时最大吸附量分别为 4.8、0.81 mg·g<sup>-1</sup>; Fe(Ⅲ) 的去除率随初始浓度升高而逐渐升高, Mn(Ⅱ) 的去除率在初始浓度小于 8 mg·L<sup>-1</sup> 时保持在 80% 以上, 之后随初始浓度升高而显著的降低; Mn(Ⅱ) 的吸附符合准二级吸附动力学方程。

**关键词:** 粉煤灰; 改性; 水体; Fe(Ⅲ); Mn(Ⅱ); 去除率; 吸附动力学

**中图分类号:** X703.1    **文献标志码:** A    **文章编号:** 1672-2043(2013)03-0635-06    doi:10.11654/jaes.2013.03.033

## Removal of Fe(Ⅲ) and Mn(Ⅱ) from Aqueous Solutions Using Modified Fly Ash

WANG Jiao-jiao, CUI Yan-shan\*, BAI Fan, CHEN Miao

(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Excessive iron(Fe) and manganese(Mn) in water can threaten the growth of organisms. As a waste material of thermal power plants, fly ash has a good performance to adsorb Fe and Mn by complexation, ion exchange and bonding from aqueous solutions. Batch adsorption experiments were performed under isothermal conditions(25±1)℃, in order to evaluate the effect of various parameters which include oscillation time, dosage of modified fly ash, initial concentration of Fe and Mn on the efficiency of removal using modified fly ash by alkali. The results showed that the modified fly ash had higher removal capacity than raw fly ash. The highest Fe(Ⅲ) and Mn(Ⅱ) removal occurred at 8h with the optimal dosage of 10 g·L<sup>-1</sup>, and the maximum adsorption capacity reached at 4.8 and 0.81 mg·g<sup>-1</sup>, respectively. The removal rate of Fe(Ⅲ) showed increasing trend with increasing initial concentration, then it reached equilibrium. While removal rate of Mn(Ⅱ) remained at high level(>80%) with low initial concentration(<8 mg·L<sup>-1</sup>) and then decreased sharply with the increase of initial concentration. Kinetic studies indicated that Mn(Ⅱ) in binary-ion system was more in accordance with pseudo second-order kinetic model but Fe(Ⅲ) had no suitable adsorption kinetic pattern to follow. Accordingly, modified fly ash will play a significant role in removal of Fe and Mn from aqueous solution in the future.

**Keywords:** fly ash; modified; aqueous solutions; Fe(Ⅲ); Mn(Ⅱ); removal rate; adsorption kinetics

铁、锰是构成地壳的重要元素,广泛存在于矿物岩石中,因此,不少地区的地下水中含有过量的铁、锰矿物质,不符合工农业生产和人民生活的要求。另外,在煤矿开采过程中,地下水会随之进入井巷或工作面形成矿井废水<sup>[1]</sup>。由于煤层及其围岩中含有硫化矿物,经氧化作用后形成酸性废水,常年向外排放造成水

体、土壤严重污染。生活中适量的铁锰对人体有益无害,但过多的铁在人体内积累会损害胰腺、肝脏、皮肤。过量的锰会损伤神经系统,甚至诱发一些地方病如佝偻病<sup>[1]</sup>。若废水中含铁量超过 0.5 mg·L<sup>-1</sup> 时,用于灌溉农田会使土壤变性,植物萎黄。土壤中有效锰过量会引起植物锰中毒,降低农作物的产量和品质,严重影响优质高效安全生产及土地的可持续发展<sup>[2]</sup>。目前,常规的除铁、锰方法有自然氧化、混凝沉淀、空气氧化接触过滤等<sup>[3]</sup>,这些技术均存在工艺复杂、运行不稳定且成本和管理费用高等不足。

粉煤灰是一种由煤粉高温燃烧后产生的烟气中

收稿日期:2013-01-10

基金项目:国家科技重大专项(2011ZX05060-005)

作者简介:王姣姣(1988—),女,陕西安康人,在读硕士,主要从事水体重金属等污染防治的研究。E-mail:jjw\_0702@163.com

\* 通信作者:崔岩山 E-mail:cuiyanshan@ucas.ac.cn

捕获的粉尘状固体废物,可用于土壤、水泥添加剂及建筑用砖。目前其利用率仅为40%~50%,大部分排入江河湖海或堆积贮存,导致占用大量农田和污染环境。粉煤灰是含有骨架结构和微孔的集合物,巨大的比表面积和多孔的特性对许多物质都有一定吸附作用。其化学成分是硅、铝氧化物和其他活性金属化合物,氧化物表面存在大量表面羟基,可通过络合、离子交换及化学键合等机理结合金属离子<sup>[4-5]</sup>。因此,选择粉煤灰作为吸附材料具有来源广泛、成本低和吸附性能好等优势。目前,国内外学者对粉煤灰处理含重金属离子做了大量研究,但对粉煤灰吸附机理及规律的理论研究不够透彻。Papandreou等<sup>[6]</sup>用粉煤灰处理含Pb、Zn、Cr废水,平衡吸附量分别达到0.22、0.27、0.44 mmol·g<sup>-1</sup>。Sharma等<sup>[7]</sup>用20 g·L<sup>-1</sup>粉煤灰对1.5 mg·L<sup>-1</sup>含锰水样进行吸附实验,结果表明去除率为74.2%。Li等<sup>[8]</sup>报道了高含铁量的粉煤灰对As(V)的最大吸附量达到19.46 mg·g<sup>-1</sup>。

由于硅铝氧化物等成分性能稳定,粉煤灰的应用范围和应用能效受到限制,必须进行表面或结构改性来增强其活性<sup>[9]</sup>,研究改性粉煤灰对水体中重金属的去除效果非常有意义。胡巧开等<sup>[10]</sup>用3 mol·L<sup>-1</sup> HCl改性粉煤灰后处理含铁废水,铁的去除率为95%。狄军贞等<sup>[11]</sup>处理100 mL锰离子浓度为30 mg·L<sup>-1</sup>废水,去除率不到40%,采用铁屑与粉煤灰联用去除废水铁、锰,投加量60 g·L<sup>-1</sup>,反应时间60 min时铁锰的去除率分别为99.8%、86%。此外,由于水体中铁、锰常常同时存在,研究改性粉煤灰对铁锰共存下的去除行为更接近实际情况。本文用NaOH改性粉煤灰去除酸性水样中Fe(Ⅲ)、Mn(Ⅱ),研究不同的影响因素对去除效果的影响,相关研究结果将为改性粉煤灰应用于去除水体中铁、锰和其他金属阳离子提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

试验所用的含铁锰混合水样是由超纯水溶解FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O(优级纯)所得,并稀释至所需浓度。粉煤灰取自本地电厂,经粉碎过200目筛分,烘干后含水率<1.0%。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 改性粉煤灰的制备

粉煤灰与1 mol·L<sup>-1</sup>的NaOH溶液按固液比1:15混合,90℃下搅拌7 h,水洗至中性、抽滤,恒温干燥箱105℃烘干,制得经碱改性粉煤灰。

#### 1.2.2 改性对去除Fe(Ⅲ)、Mn(Ⅱ)效果实验

取25 mL Fe(Ⅲ)、Mn(Ⅱ)为48、8 mg·L<sup>-1</sup>混合水样(pH3)加入50 mL离心管,分别加入10 g·L<sup>-1</sup>原粉煤灰和改性粉煤灰,(25±1)℃恒温振荡吸附,以200 r·min<sup>-1</sup>,振荡8 h后以6000 r·min<sup>-1</sup>转速离心10 min,取上清液待测。

#### 1.2.3 振荡时间实验

取25 mL Fe(Ⅲ)、Mn(Ⅱ)为48、8 mg·L<sup>-1</sup>混合水样(pH3)加入50 mL离心管,改性粉煤灰的加入量为10 g·L<sup>-1</sup>, (25±1)℃恒温振荡吸附,频率为200 r·min<sup>-1</sup>,分别振荡0.2、0.4、0.6、0.8、1、2、4、8、12、16、24、36 h后以6000 r·min<sup>-1</sup>转速离心10 min,取上清液待测。

#### 1.2.4 改性粉煤灰投入量实验

取25 mL Fe(Ⅲ)、Mn(Ⅱ)为48、8 mg·L<sup>-1</sup>混合水样(pH3)加入50 mL离心管,改性粉煤灰的加入量分别为1、2、3、4、5、10、20、30 g·L<sup>-1</sup>, (25±1)℃恒温振荡吸附,200 r·min<sup>-1</sup>振荡8 h后以6000 r·min<sup>-1</sup>转速离心10 min,取上清液待测。

#### 1.2.5 初始浓度实验

以实际水体中铁、锰浓度差为依据,设初始浓度比为6:1且配置7个浓度梯度。即Fe(Ⅲ)分别为3、6、12、24、48、96、192 mg·L<sup>-1</sup>, Mn(Ⅱ)分别为0.5、1、2、4、8、16、32 mg·L<sup>-1</sup>, 改性粉煤灰的加入量为10 g·L<sup>-1</sup>, (25±1)℃恒温振荡吸附,以200 r·min<sup>-1</sup>,振荡36 h后以6000 r·min<sup>-1</sup>转速离心10 min,取上清液待测。

#### 1.2.6 样品表征与测定

用X荧光光谱仪(XRF-1800)分析粉煤灰元素及化合物组成;用扫描电镜(S-3000N)分析粉煤灰表面形貌特征;用电感耦合等离子体发射光谱仪ICP-OES(Optima-5200)测定溶液中Fe(Ⅲ)、Mn(Ⅱ)的含量。

## 1.3 数据计算

试验结果均取3个平行的平均值表示,按下列公式计算改性粉煤灰对Fe(Ⅲ)、Mn(Ⅱ)的去除率和吸附量:

$$\text{去除率 } \eta(\%) = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\%$$

$$\text{吸附量 } q(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) = (C_0 - C_t) V / m$$

其中: $C_0$ 为原水中金属离子的浓度,mg·L<sup>-1</sup>;  $C_t$ 为 $t$ 时刻金属离子的浓度,mg·L<sup>-1</sup>;  $V$ 为溶液体积,L;  $m$ 为改性粉煤灰投加量,g。

## 1.4 吸附动力学方程拟合

数据用以下2个吸附动力学方程进行拟合:

$$\text{准一级动力学方程: } \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

$$\text{准二级动力学方程: } t/q_t = 1/k_2 q_e + t/q_e$$

其中: $q_t$ 、 $q_e$  为  $t$  时刻和吸附平衡时单位质量改性粉煤灰的吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $k_1$ 、 $k_2$  分别为一级、二级反应速率常数,  $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

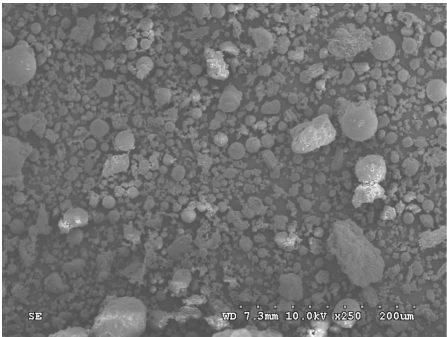
2.1 改性粉煤灰的表征

2.1.1 XRF 分析

XRF 分析显示原粉煤灰主要由二氧化硅、氧化铝和铁、钙、镁的氧化物组成,其中  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{CaO}$  占总量的 92.31%(表 1),  $\text{Si/Al}$  摩尔比为 2.57。改性之后,  $\text{SiO}_2$  含量从 53.7%降低为 42.58%,  $\text{Si/Al}$  摩尔比降低为 1.72,分析原因可能是碱的加入导致粉煤灰内部结构重新调整,形成新型的硅酸盐结构。Moreno<sup>[12]</sup>指出当  $\text{Si/Al}$  为 1.6 时,合成的低硅类粉煤灰具有很好的离子交换容量,由此判断改性后的粉煤灰离子交换容量可能更大。另外,  $\text{Na}_2\text{O}$  的含量明显升高(3.98%)。Al-Zboon 等用碱改性粉煤灰也得出类似结果,即  $\text{SiO}_2$  从 50.73%降低为 39.90%,  $\text{Na}_2\text{O}$  从 0.3%升高至 11.72%<sup>[13]</sup>。碱改性的粉煤灰已用去离子水彻底冲洗并在 105℃烘干,因此改性粉煤灰中的钠和羟基主要是以聚合物的形式结合。

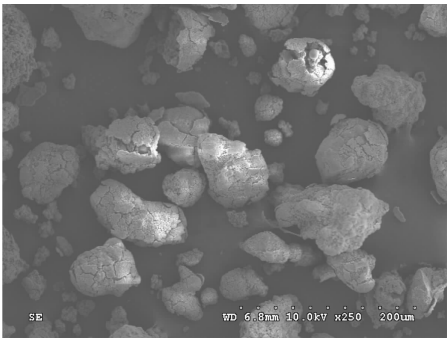
2.1.2 形态分析

粉煤灰的矿物组成包括玻璃体和晶体矿物两大类(图 1)。在图像中可见粉煤灰大部分为微小的球体连同一些附聚物的颗粒。Erol 等<sup>[14]</sup>研究指出在有水存在的条件下,粉煤灰中的玻璃体能够与碱或碱土金属发生水合物反应,使玻璃体溶解,破坏硅氧、铝氧多面体结构,形成多孔晶体。Koukoulzas 等认为  $\text{NaOH}$  引起硅铝材料的  $\text{Al-O}$  和  $\text{Si-O}$  键之间电荷分布的变化,如  $\equiv\text{Si-OH}$ 、 $\equiv\text{Si-ONa}$ 、 $=\text{Si-OH}$ 、 $=(\text{Si-O})_3\text{Al-O}$  等端基被增强,并且与  $\text{NaOH}$  共同作用,形成了更加复杂的产品即沸石<sup>[15]</sup>。因此,图像中碱改性粉煤灰的表面形貌发生了很大改变,球状颗粒表面有包被使粒径增大并产生空洞,表面负载上羟基或钠的聚合物形成类似沸石的蜂窝状结构。不规则的颗粒表面进一步增加球体的比表面积和孔隙率,这样可大大提高吸附和离子交换性能。



(a)原粉煤灰

(a)Raw fly ash



(b)改性粉煤灰

(b)Fly ash modified by alkali

图 1 原粉煤灰和改性粉煤灰 SEM 分析图

Figure 1 SEM micrographs of raw fly ash and fly ash modified by alkali

2.2 改性对去除率的影响

实验结果表明,改性粉煤灰对  $\text{Fe(III)}$ 、 $\text{Mn(II)}$  去除效果显著增强,  $\text{Fe(III)}$  的去除率从 66.54%增加到 98.44%,  $\text{Mn(II)}$  的去除率从 19.2%增加到 99.05%,说明粉煤灰的粒径、比表面积和化学组成对去除效果有直接的影响,碱的加入增强了粉煤灰结合金属离子的位点和表面活性,明显提高了其对金属离子的吸附和离子交换性能。

2.3 振荡时间对去除率的影响

由图 2 可见,在 0~0.6 h 之间,改性粉煤灰对  $\text{Fe(III)}$  的去除率随时间延长急剧升高,随后趋于稳定,稳定时的最大去除率和饱和吸附量分别为 99.39%和  $4.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。而 8 h 之后去除率有降低的趋

表 1 粉煤灰的化学组成分析(%)

Table 1 Chemical composition analysis of fly ash(%)

| 粉煤灰  | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{CaO}$ | $\text{MgO}$ | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{SO}_3$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{P}_2\text{O}_5$ | $\text{MnO}$ | $\text{BaO}$ | $\text{SrO}$ |
|------|----------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|--------------|--------------|----------------------|---------------|----------------|------------------------|--------------|--------------|--------------|
| 原样品  | 53.70          | 35.43                   | 0.53                  | 2.80                    | 3.18         | 0.88         | 1.15                 | 0.40          | 1.24           | 0.40                   | 0.05         | 0.06         | 0.09         |
| 改性样品 | 42.58          | 42.00                   | 3.98                  | 3.77                    | 4.30         | 1.05         | 0.28                 | 0.09          | 1.43           | 0.06                   | 0.07         | 0.09         | 0.10         |

势,分析原因可能是由于铁在溶液中的形态不稳定,振荡一段时间后,吸附在粉煤灰表面的  $\text{Fe(III)}$  的形态发生变化,从粉煤灰上解吸下来进入溶液使得去除后的上清液中铁的浓度偏高。胡巧开等<sup>[10]</sup>有类似研究结果,即改性粉煤灰对铁的吸附在 40 min 时达到平衡,其后因解吸而去除率降低。对  $\text{Mn(II)}$  而言,由于其在溶液中形态较稳定,去除率随着反应时间的延长而显著增大,8 h 之后趋于稳定,即  $\text{Mn(II)}$  的吸附已经达到饱和状态,最大去除率为 98.97%,饱和吸附量为  $0.81 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。产生此现象是因为在开始阶段,吸附剂表面有足够的吸附位吸附水中  $\text{Fe(III)}$ 、 $\text{Mn(II)}$ ,随着振荡时间延长,吸附位逐渐被占据<sup>[6]</sup>。另一方面水中离子浓度下降,使得吸附的浓度差逐渐减小,导致吸附速率增长缓慢<sup>[16]</sup>。8 h 为本实验条件下  $\text{Fe(III)}$ 、 $\text{Mn(II)}$  去除率均高的最佳振荡时间。

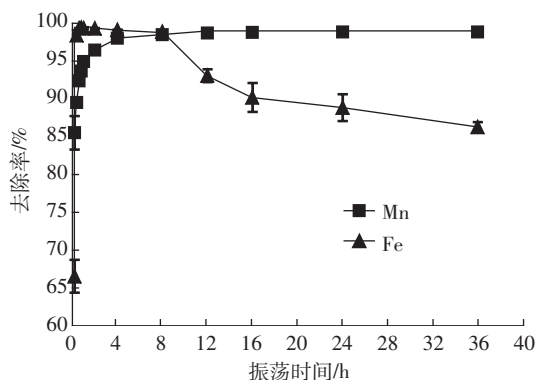


图2 振荡时间对改性粉煤灰去除  $\text{Fe(III)}$ 、 $\text{Mn(II)}$  的影响  
Figure 2 Effect of oscillation time on removal of  $\text{Fe(III)}$ 、 $\text{Mn(II)}$  by modified fly ash

## 2.4 改性粉煤灰投入量对去除率的影响

在其他条件相同的情况下,增加投入量可增大溶液中粉煤灰的比表面积,结合  $\text{Fe(III)}$ 、 $\text{Mn(II)}$  的吸附位也随之增多,因此  $\text{Fe(III)}$ 、 $\text{Mn(II)}$  的去除率逐渐升高(图3)。当投入量为  $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时,  $\text{Fe(III)}$ 、 $\text{Mn(II)}$  的去除率最高,分别达到 99.69% 和 99.07%,之后  $\text{Mn(II)}$  的去除率趋于稳定,而  $\text{Fe(III)}$  则有所下降。说明随着投入量的增多,改性粉煤灰对  $\text{Mn(II)}$  的去除效果更好,但投入量大于  $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  后的去除率差别不大(由 99.07% 增加到 99.63%),从经济的角度考虑选择  $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  更为合理。其他学者关于投入量对去除率影响的研究可对此结果提供参考,如杨文澜<sup>[17]</sup>用碱改性粉煤灰处理  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  含 Pb、Cd 废水,投加量为  $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时,吸附率分别为 51% 和 60%。由此可以推断在加入相同剂量的条件下,改性粉煤灰对不同

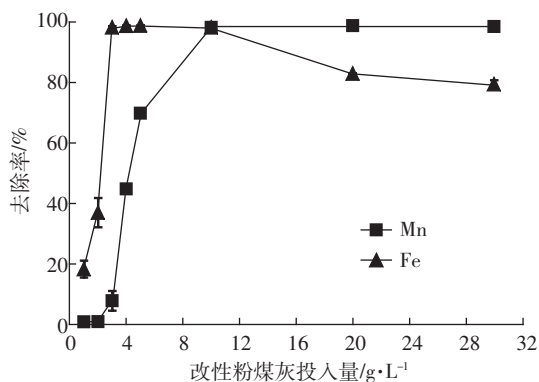


图3 改性粉煤灰投入量对去除  $\text{Fe(III)}$ 、 $\text{Mn(II)}$  的影响  
Figure 3 Effect of dosage on removal of  $\text{Fe(III)}$ 、 $\text{Mn(II)}$  by modified fly ash

重金属离子的去除能力有很大差异。在实际应用中,投入量是确定粉煤灰对于某初始浓度下的重金属的吸附容量的重要参数,针对各种重金属离子可以通过调整不同的投入量获得最佳去除效果。

## 2.5 初始浓度对去除率的影响

由图4、图5可见,随着初始浓度升高,改性粉煤灰对  $\text{Fe(III)}$  去除率逐渐升高。由于粉煤灰的蜂窝状结构的吸附能力是一定的,当共存体系中  $\text{Fe(III)}$  浓度达到一定值时( $96 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),吸附达到饱和,此时需要及时增添粉煤灰。而  $\text{Mn(II)}$  的去除率随初始浓度的变化趋势可分为两个阶段,当  $\text{Mn(II)}$  的初始浓度在  $0.5 \sim 8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,去除率均保持在 80% 以上,其中初始浓度为  $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,去除率可高达 99.55%。当初始浓度由  $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  变化到  $32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,去除率呈现显著的下降趋势。说明共存体系中  $\text{Fe(III)}$ 、 $\text{Mn(II)}$  发生了竞争吸附,改性粉煤灰对低浓度的锰的吸附能力更强。江辉等<sup>[18]</sup>用粉煤灰处理不同浓度含锰废水的实验结果也表明,随着废液  $\text{Mn}^{2+}$  浓度的增大,去除率逐渐降低,  $\text{Mn}^{2+}$  浓度越小,吸附率越高。Sharma 等用粉煤灰去除水体中的锰的研究得到类似结果,即吸附平衡的时间为 100 min,离子初始浓度设置  $1.5 \sim 5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,去除率从 74.2% 降低到 47.2%,因此改性粉煤灰对于处理含低浓度的含锰工业废水也具有重要意义<sup>[7]</sup>。

## 2.6 吸附动力学拟合

研究表明,粉煤灰对水中吸附质的吸附包括颗粒的外部扩散(膜扩散)过程,吸附质向空洞的深处孔隙扩散过程,还有吸附质被吸附在颗粒的内表面上的吸附反应过程。粉煤灰的吸附速率主要由内部扩散速率决定,吸附质粒径越小,则吸附速率越快,达到吸附平衡的时间越短<sup>[19]</sup>。

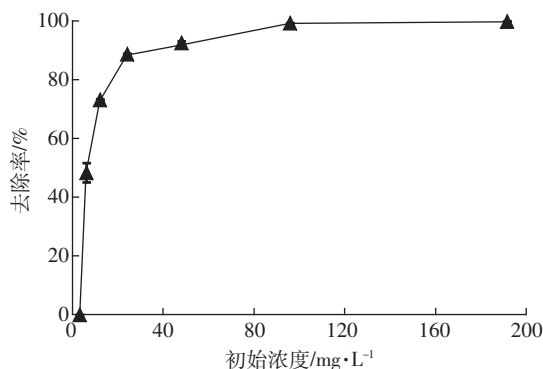


图 4 初始浓度对改性粉煤灰去除 Fe(Ⅲ)的影响

Figure 4 Effect of initial concentration on removal of Fe(Ⅲ) by modified fly ash

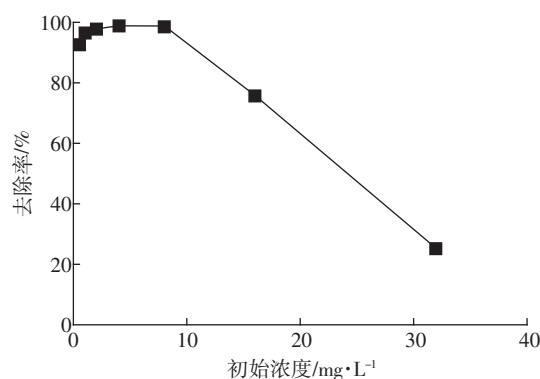


图 5 初始浓度对改性粉煤灰去除 Mn(Ⅱ)的影响

Figure 5 Effect of initial concentration on removal of Mn(Ⅱ) by modified fly ash

在多组分体系中,由于组分间的物理或化学作用可能会改变其分布,进而导致其行为与单独存在时有所不同。因此,吸附质在吸附剂上的吸附过程会受到体系中其他组分的影响,即存在竞争吸附<sup>[20]</sup>。竞争吸附过程可能是不同组分分别吸附在不同类型的活性中心上,或者都吸附在相同类型的活性中心上。对于后者,各组分的吸附量由各组分与活性中心作用力的强弱决定,强者的吸附量大。

用准一级、准二级动力学吸附方程对吸附 Fe(Ⅲ)、Mn(Ⅱ)的反应过程进行拟合,结果显示,改性粉煤灰吸附 Fe(Ⅲ)不能很好拟合,而 Mn(Ⅱ)符合准二级动力学方程,反应速率常数  $K=29.43(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$ ,  $R^2=1$ (表 2)。Papandreou 等<sup>[6]</sup>研究粉煤灰去除二价阳离子如 Pb、Zn 也符合准二级动力学方程(图 6),但其反应速率常数分别为  $6.9\times 10^{-6}$ 、 $3.5\times 10^{-6}\text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ,比本实验去除 Mn 的反应速率常数均小很多。这是由于不同金属阳离子的离子半径及其他反应条件的不同,导致反应速率存在各种差异。然而,在实际处理受铁锰

表 2 Mn(Ⅱ)的准二级吸附动力学参数

Table 2 Pseudo second-order adsorption kinetic constants of Mn(Ⅱ) on modified fly ash

| $C_0/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | $T/^\circ\text{C}$ | $K/\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ | $q/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | $R^2$ | 准二级动力学方程               |
|-----------------------------------|--------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------|-------|------------------------|
| 8                                 | 25±1               | 29.43                                             | 0.81                            | 1     | $y=1.228\ 5x+0.051\ 4$ |

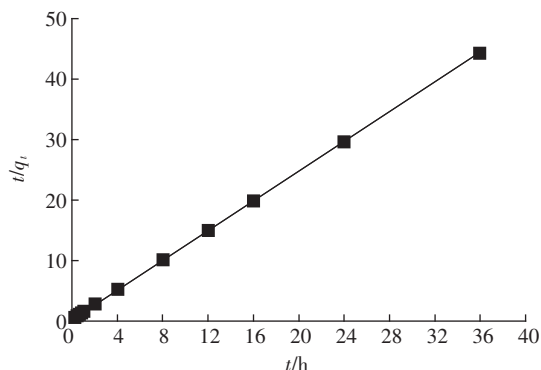


图 6 改性粉煤灰吸附 Mn(Ⅱ)准二级动力学拟合

Figure 6 Pseudo second-order kinetics of Mn(Ⅱ) on modified fly ash

污染的天然水体时,通常要考虑水中其他共存的无机阳离子如  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  等对去除铁锰产生的影响。

### 3 结论

(1)改性粉煤灰对水体中共存 Fe(Ⅲ)、Mn(Ⅱ)的最佳振荡时间为 8 h,去除率分别达 99.39%、98.97%,最大吸附量分别为 4.8、0.81  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,8 h 后 Fe(Ⅲ)发生解吸,去除率下降。

(2)改性粉煤灰在振荡时间为 8 h 时的最佳投入量为 10  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,去除率分别 99.12%、99.07%;投入量大于 10  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  时,Fe(Ⅲ)去除率有所下降。

(3)改性粉煤灰对 Fe(Ⅲ)的去除率随初始浓度升高逐渐升高,初始浓度大于 96  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  后去除率趋于稳定。Mn(Ⅱ)的初始浓度在 0.5~8  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时,去除率保持在 80%以上;当初始浓度大于 8  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时,去除率随初始浓度升高呈现显著的下降趋势。

(4)改性粉煤灰对水体共存 Fe(Ⅲ)、Mn(Ⅱ)的吸附过程拟合动力学方程的结果是 Mn(Ⅱ)的吸附符合准二级吸附动力学方程, $K=29.43\text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ , $R^2=1$ 。

### 参考文献:

- [1] 许 雷,贾博中,李 红,等. 矿井废水铁锰处理及软化工艺改造研究[J]. 环境工程, 2010, 28(增刊): 22-25.  
XU Lei, JIA Bo-zhong, LI Hong, et al. Study on the process reforming of mine wastewater for softening and iron-manganese removal[J]. *Environmental Engineering*, 2010, 28(suppl): 22-25.

- [2] 臧小平. 土壤锰毒与植物锰的毒害[J]. 土壤通报, 1999, 30(3): 139-141.  
ZANG Xiao-ping. Soil manganese toxicity and plant manganese poisoning[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 1999, 30(3): 139-141.
- [3] 张杰, 戴镇生. 地下水除铁除锰现代观[J]. 给水排水, 1996, 22(10): 13-16.  
ZHANG Jie, DAI Zhen-sheng. Views on Fe and Mn removal from underground water[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 1996, 22(10): 13-16.
- [4] Benjamin M M, Leckie J O. Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1981, 79(1): 209-221.
- [5] Ayala J, Bianco F, Garcia P, et al. Austrian fly ash as a heavy metals removal material[J]. *Fuel*, 1998, 77(11): 1147-1154.
- [6] Papandreou A D, Stournaras C J, Panias D, et al. Adsorption of Pb(II), Zn(II) and Cr(III) on coal fly ash porous pellets[J]. *Minerals Engineering*, 2011, 24(13): 1495-1501.
- [7] Sharma Y C, Uma, Singh S N, et al. Fly ash for the removal of Mn(II) from aqueous solution and wastewaters[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 132(1-3): 319-323.
- [8] LI Yi, ZHANG Fu-shen, XIU Fu-rong. Arsenic(V) removal from aqueous system using adsorbent developed from a high iron-containing fly ash[J]. *Science of Total Environment*, 2009, 407(21): 5780-5786.
- [9] 于秀华, 程国君, 徐初阳. 粉煤灰改性技术综述[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2009, 73(1): 26-30.  
YU Xiu-hua, CHENG Guo-jun, XU Chu-yang. The progress of research of modification for fly ash[J]. *China Non-Metallic Mining Industry Herald*, 2009, 73(1): 26-30.
- [10] 胡巧开, 杜冬云. 含铁废水的吸附处理研究[J]. 煤炭科学技术, 2004, 32(12): 55-57.  
HU Qiao-kai, DU Dong-yun. Research on adsorption treatment of iron content wastewater[J]. *Coal Science and Technology*, 2004, 32(12): 55-57.
- [11] 狄军贞, 马龙, 李爱华. 铁屑+粉煤灰处理含高浓度铁锰氨氮废水试验研究[J]. 非金属矿, 2012, 35(4): 61-63.  
DI Jun-zhen, MA Long, LI Ai-hua. Experiment study of treatment waste water of higher iron manganese and ammonia nitrogen by scrap iron+fly ash[J]. *Non-Metallic Mines*, 2012, 35(4): 61-63.
- [12] Moreno N. Valorisation of fly ashes for zeolite synthesis from silica extraction and direct conversion[D]. Catalunya: Environmental Applications Polytechnological University of Catalunya, 2002: 24-27.
- [13] Al-Zboon K, Al-Harabsheh M S, Hani F B. Fly ash-based geopolymer for Pb removal from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 188(1-3): 414-421.
- [14] Erol M, Küçükbayrak S, Ersoy-Mericboyu A, Ulubas T. Removal of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  in aqueous solutions by fly ash[J]. *Energy Conversion and Management*, 2005, 46(7-8): 1319-1331.
- [15] Koukouzas N, Vasilatos C, Itskos G, et al. Removal of heavy metals from wastewater using CFB-coal fly ash zeolitic materials[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173(1-3): 581-588.
- [16] 周友飞, 荆肇乾, 黄新, 等. 粉煤灰基质滤料处理含锰废水的研究[J]. 环保科技, 2011, 17(2): 28-30.  
ZHOU You-fei, JING Zhao-qian, HUANG Xin, et al. The study on the treatment of fly ash filter material to  $\text{Mn}^{2+}$  containing wastewater[J]. *Environmental Protection and Technology*, 2011, 17(2): 28-30.
- [17] 杨文澜. 壳聚糖联合碱改性粉煤灰对重金属离子的吸附特性[J]. 环境工程学报, 2009, 3(12): 2281-2284.  
YANG Wen-lan. Adsorption properties of heavy metal ions on fly ash modified by alkali and chitosan[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2009, 3(12): 2281-2284.
- [18] 江辉, 崔敏, 霍晓婷, 等. 工艺参数对粉煤灰处理含锰废水效能的影响[J]. 安全与环境学报, 2007, 7(3): 90-93.  
JIANG Hui, CUI Min, HUO Xiao-ting, et al. The influence of process parameters on the treatment efficiency of the manganese in the wastewater by fly ash[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2007, 7(3): 90-93.
- [19] 张文艺, 翟建平, 李琴. 粉煤灰吸附法处理污水机理[J]. 粉煤灰综合利用, 2006(2): 54-56.  
ZHANG Wen-yi, ZHAI Jian-ping, LI Qin. Mechanism of treating wastewater using fly ash absorption[J]. *Fly Ash Comprehensive Utilization*, 2006(2): 54-56.
- [20] ZOU Wei-hua, BAI Hong-juan, GAO Shuai-peng. Competitive adsorption of neutral red and  $\text{Cu}^{2+}$  onto pyrolytic char: Isotherm and kinetic study[J]. *Journal of Chemical and Engineering*, 2012, 57(10): 2792-2801.