

炭化秸秆对水体中氨氮和磷的吸附性能及其与粉煤灰和炉渣的对比

张 慧, 代静玉, 李辉信

(南京农业大学资源与环境科学学院, 江苏 南京 210095)

摘 要:采用恒温振荡吸附试验方法,研究了炭化秸秆对水体中氨氮和磷的吸附,并与粉煤灰和炉渣两种物料的吸附性能进行了对比。结果表明,炭化秸秆对氨氮和磷的吸附容量和吸附率小于粉煤灰、但大于炉渣,且3种物料对氨氮和磷的吸附容量,都随着吸附剂投加量的增加而减小;炭化秸秆和粉煤灰的吸附率随着吸附剂投加量的增加而增大,炉渣则减小;炭化秸秆和炉渣对氨氮和磷的吸附率随着pH值的增大而呈现不规则的增大趋势。3种物料对氨氮和磷的吸附容量受pH的影响很小,粉煤灰对氨氮的吸附容量在pH为6时最高,但在pH为4时炭化秸秆对氨氮的吸附容量最低。

关键词:炭化秸秆;吸附率;吸附容量

中图分类号:X703.1,X712 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)11-2389-06

Analysis of Carbonization Straw Adsorption Function for NH_4^+-N and PO_4^{3-} and Contrast with Fly Ash and Slag

ZHANG Hui, DAI Jing-yu, LI Hui-xin

(College of Resource and Environmental Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: This paper compares the adsorption capability and rate for pollutants (NH_4^+-N , PO_4^{3-}) in waste water among carbonized straw, fly ash and slag. Results showed that the adsorption capacity and the rate of carbonized straw were obviously lower than the fly ash, but higher than the slag. The adsorption capacity of the three materials decreased as the dosage increased. The adsorption rate of fly ash and carbonized straw increased as the dosage increased, however. But the adsorption rate of slag reduced. The pH value impacted the adsorption capacity and the rate. The trend of the capacity and the rate increased irregularly as the pH rose. The adsorption capacity of the three materials was not changed greatly as the pH increased, however. Comparing the adsorption capacity for NH_4^+-N among the three materials, the fly ash was the greatest among the three materials as the pH=6. The adsorption capacity for NH_4^+-N with carbonized straw was the lowest among the three as the pH=4. Comparing the adsorption capacity for NH_4^+-N among the three materials, the effect of the adsorption of fly ash and carbonization straw were better. The studying of carbonization straw adsorption capability for NH_4^+-N and PO_4^{3-} , and discussing for the possibility of treatment nutrition of water bodies can provide basis for the resource utilization of straw gasification residues.

Keywords: carbonization straw; adsorption rate; adsorption capacity

生活污水含有大量的氮、磷元素,排入水体会造成藻类过度繁殖,导致水体富营养化,使水质恶化。目前,国内外常用的除磷脱氮方法主要是沉淀法、混凝法、吸附与离子交换法、生物法及接触法等,其中吸附与离子

交换法由于占地面积小、工艺简单、操作方便、高效快速、无二次污染、适用范围广而倍受人们关注^[1]。粉煤灰、矿渣通常用于污染水体氮、磷的吸附材料。有研究结果表明,粉煤灰是呈活性氧化物 SiO_2 和 Al_2O_3 为主的具有多孔性及很大比表面积的粉末状物质,通过吸附、离子交换可以去除生活污水中的氨氮和磷^[2-3]。郝存江^[4]对蜂窝煤渣进行改性,并且研究其对水体中氮、磷的吸附性能,结果表明:炉渣内部孔隙发达、表面也有许多大孔隙,具有比较高的吸附性能;此外,炉渣发

收稿日期:2009-05-20

基金项目:国家星火计划(2007EA690004);江苏省科技厅招标项目(BE2007307);浙江省宁波市科技项目(2006C100114)

作者简介:张 慧(1984—),女,吉林省吉林市人,硕士研究生,主要研究方向为恢复生态学。E-mail:zhwj0311@163.com

通讯联系:李辉信 E-mail:huixinli@njau.edu.cn

达的孔隙、巨大的表面积和一定的机械强度使其具有过滤的作用。

我国秸秆资源相当丰富,许多农村地区将其作为生物质能源进行燃料气化^[5],少部分秸秆用于饲料、还田和造纸外,大部分被废弃和焚烧,不仅造成资源的浪费,更是恶化了环境。罗子华^[6]经过多年研究,利用秸秆制成生物质炭粒,开辟了一条农作物秸秆利用的新途径。那么用于秸秆气化的残余物(炭化秸秆)如何处置已成为广大农村的一个亟待解决的环境问题。目前,国外已对一些农业废弃物如甘蔗渣^[7]、花生壳^[8]、苹果渣^[9]、锯末^[10]、椰子壳^[11]、香蕉皮^[12]等通过燃烧改性制备成离子吸附剂。而本文选择秸秆气化的副产品——炭化秸秆为材料,与常见的水体氮、磷吸附材料——粉煤灰、矿渣进行对比分析,通过炭化秸秆对水体中氨氮、磷的吸附性能的研究,以及其处理富营养化水体的可行性的探讨,可为秸秆气化残余物的资源化利用提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

本试验所选用的粉煤灰采于山西某煤厂;炉渣采于南京某锅炉厂;炭化秸秆来源于江苏徐州某村的秸秆造气厂。3 种物料都过 100 目筛,经 100 ℃烘干,其主要成分见表 1。

从 3 种物料的化学组成上可以大体上看出,粉煤灰主要以硅铝氧化物为主^[2];炉渣^[1],除硅、铝、铁氧化

物以外还含有大量碱土金属的氧化物;而炭化秸秆中上述氧化物的含量均较少,但含有一定的氮、磷。

1.2 试验方法

模拟污水的配制:分别用磷酸二氢钾(以 PO_4^{3-} 计)、氯化铵(以 NH_4^+-N 计)模拟配制磷(PO_4^{3-})、氨氮(NH_4^+-N)的污水水溶液,浓度均为 $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

吸附时间影响试验:将一定量的吸附物料与模拟污水混合并置于锥形瓶中,再将其放置于恒温振荡器中振荡吸附,设置不同的时间(10~1 600 min),振荡频率为 $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,离心、过滤之后,分别用纳氏试剂分光光度法和钼酸铵分光光度法测定滤液中残留的氨氮与磷的浓度。

pH 值影响试验:将一定量的吸附物料与调为不同 pH(2~11)的模拟污水混合并置于锥形瓶中,再将其放置于恒温振荡器中振荡吸附,炭化秸秆吸附平衡时间为 360 min,粉煤灰分别吸附 200 和 30 min,振荡频率为 $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,离心、过滤之后,分别用纳氏试剂分光光度法和钼酸铵分光光度法测定滤液中残留的氨氮与磷的浓度。

吸附剂量影响试验:将不同量(0.1~1.0 g)的吸附物料与模拟污水混合并置于锥形瓶中,再将其放置于恒温振荡器中振荡吸附至平衡时间,炭化秸秆吸附平衡时间为 360 min,粉煤灰分别吸附 200 和 30 min,振荡频率为 $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,离心、过滤之后,分别用纳氏试剂分光光度法和钼酸铵分光光度法测定滤液中残留的氨氮与磷的浓度。

3 种物料对氨氮、磷的吸附率 W 按下式计算:

$$W=100\% \cdot (C_0-C_1)/C_0^{[2]}$$

式中: $C_0(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ 为溶液初始浓度; $C_1(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ 为吸附后溶液的浓度。

3 种物料对氨氮、磷的吸附容量 Q 按下式计算:

$$Q=(C_0-C_1) \cdot V/M_0^{[2]}$$

式中: $C_0(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ 为溶液初始浓度; $C_1(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ 为吸附后溶液的浓度; $V(\text{L})$ 为溶液体积; $M_0(\text{g})$ 为吸附剂的质量。

1.3 试验试剂及器材

磷酸二氢钾,98%浓硫酸,钼酸铵,抗坏血酸,碘化钾,酒石酸氧锑钾,氯化铵,氢氧化钠,二氯化汞,重铬酸钾,硫酸银,均为分析纯。

722 分光光度计(上海天普分光光度计有限公司);振荡器(哈尔滨东联公司),离心机(北京医用离心机厂),电子天平(上海精密仪器仪表有限公司),PHS-3C 型酸度计(亿通电子有限公司)。

表 1 3 种物料的主要成分及含量

Table 1 The main component and content of three materials

物料	成分	含量/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
炭化秸秆	CaO	8.40
	MgO	2.71
	SiO ₂	2.61
	N	0.48
	P	2.92
粉煤灰	SiO ₂	54.36
	Al ₂ O ₃	28.35
	Fe ₂ O ₃	3.02
	CaO	0.93
	MgO	4.86
炉渣	SiO ₂	15.77
	Al ₂ O ₃	2.31
	Fe ₂ O ₃	7.22
	FeO	12.09
	MgO	7.84
	CaO	48.43

2 结果与讨论

2.1 吸附时间对3种物料吸附性能的影响

将一定量(炭化秸秆 0.2 g、粉煤灰 0.1 g、炉渣 0.2 g)的吸附物料分别加入 50 mL 污水中,在室温(25 °C)下进行吸附试验,吸附时间设置为 10~1 440 min,吸附时间与物料的吸附容量和吸附率的关系见图 1 和图 2。

吸附时间对 3 种物料吸附磷效果的影响如图 1 所示。图 1A 为吸附时间对吸附容量的影响,可以看出,炭化秸秆的吸附容量稳定在 $17.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右,吸附平衡时间为 120 min,随着时间的推移,粉煤灰的吸附容量逐渐增大,经过 200 min 后,粉煤灰的吸附容量几乎不再变化,可认为达到吸附平衡,其吸附容量稳定在 $27.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;炉渣的吸附容量在前 30 min 内有波动,吸附平衡时间为 30 min。图 1B 显示炭化秸秆的吸附率小于粉煤灰而大于炉渣,炭化秸秆在 180

min 时达到吸附平衡,吸附率为 91.6%,粉煤灰和炉渣的吸附率分别为 98.2% 和 77.6% 时达到吸附平衡,吸附平衡时间分别为 120 和 30 min 左右。与 Orlando U S, Baes A U^[7] 的研究报道中甘蔗渣的吸附性能比较来看,炭化秸秆的吸附效果明显,且吸附持续时间较长。原因可能是炭化秸秆的组成成分含有 Ca、Mg 等离子元素,与磷酸根形成难溶解的化合物沉积。

从图 2A 可以看出,炭化秸秆随着时间的推移对氨氮的吸附容量呈现不规则的波动趋势,经过 360 min 后,吸附容量稳定在 $17.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;粉煤灰的吸附容量在经过 200 min 后几乎不再变化,可认为达到吸附平衡,粉煤灰的吸附容量基本稳定在 $35.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,吸附平衡时间为 180 min;炉渣的吸附容量稳定在 $8.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,吸附平衡时间为 30 min。从图 2B 可以看出,炭化秸秆随着时间的推移对氨氮的吸附率在前 200 min 呈现不规则的波动趋势,平衡时吸附率约为

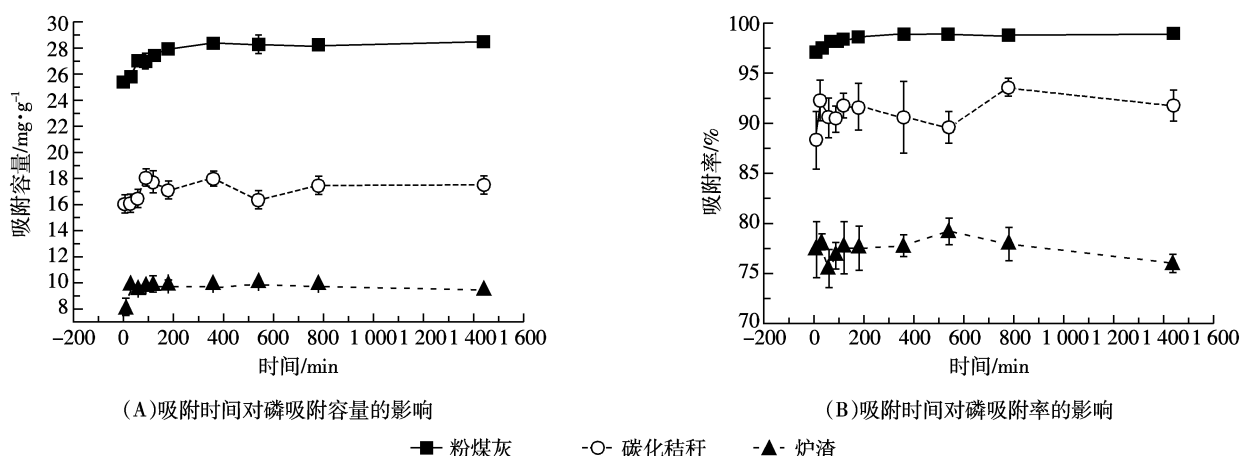


图 1 吸附时间对各物料吸附磷效果的影响

Figure 1 Effect of adsorption time on P adsorption of various materials

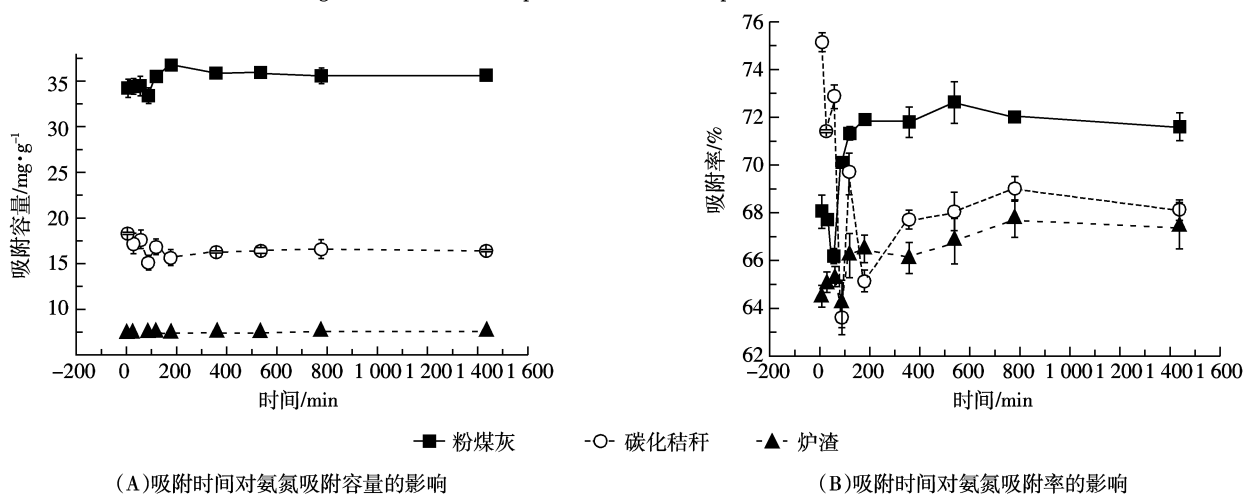


图 2 吸附时间对各物料吸附氨氮效果的影响

Figure 2 Effect of adsorption time on $\text{NH}_4^+\text{-N}$ adsorption of various materials

68.0%;粉煤灰的吸附平衡时间为 120 min,吸附率约为 71.8%;炉渣的吸附率稳定在 66.2%,吸附平衡时间为 120 min;从上述试验结果可以看出,3 种物料均对水体中的氨氮、磷具有很好的吸附效果,在 2~3 h 后达到吸附平衡,从对氨氮、磷的去除率来看炭化秸秆较粉煤灰差,较炉渣好。

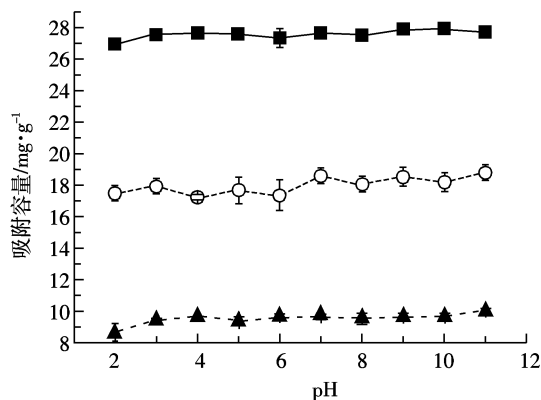
2.2 溶液 pH 值对 3 种物料吸附性能的影响

将一定量(炭化秸秆 0.2 g、粉煤灰 0.1 g、炉渣 0.2 g)的吸附物料分别加入 50 mL 污水中,用 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 调初始氨氮、磷溶液的 pH 值在 2~11 的范围内,在室温(25 °C)下进行振荡吸附至吸附平衡时间。

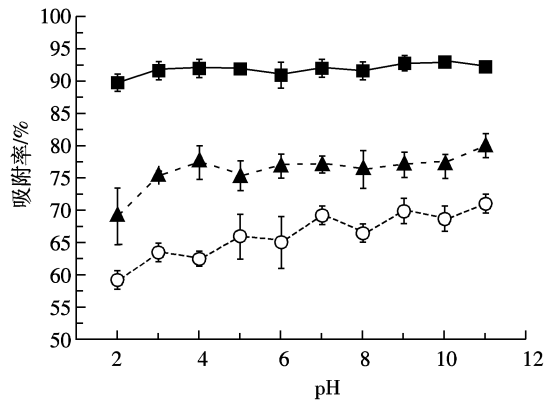
溶液 pH 对 3 种物料吸附磷效果的影响如图 3 所示。从图 3A 可以看出,炭化秸秆的吸附容量小于粉煤灰而大于炉渣,炭化秸秆随着 pH 的增大有较小

波动,粉煤灰和炉渣的吸附容量几乎不受 pH 的影响。从图 3B 可以看出,炭化秸秆和炉渣随着 pH 的增大而呈现增大的趋势,但增加的幅度不大,其中炭化秸秆吸附率从 59.4% 增加到 71.3%,这与已报道的相关文献^[6-7]的研究结果相似。粉煤灰几乎不受 pH 的影响。原因可能是随着磷酸根离子的增加,溶液中磷酸根离子带负电,而炭化秸秆的主要成分钙、镁等离子,能够与磷酸根形成沉淀的阳离子并不一定能够顺利与磷酸根结合,因为它们同样可以和氢氧根形成沉淀。因此,在与交换性阳离子形成沉淀方面氢氧根和磷酸根产生竞争关系,阳离子与两者形成的沉淀的难溶性程度(K_{sp})可最终影响不同阳离子饱和的对磷的去除,所以最终与磷酸根形成沉淀。

溶液 pH 值对 3 种物料吸附氨氮效果的影响如图 4 所示。从图 4A 可以看出,炭化秸秆在 pH 等于 4



(A) pH 对磷吸附容量的影响

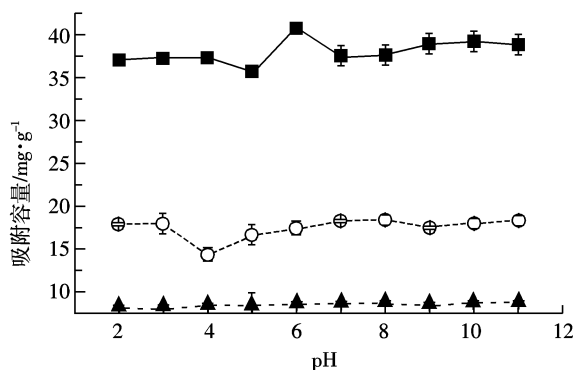


(B) pH 对磷吸附率的影响

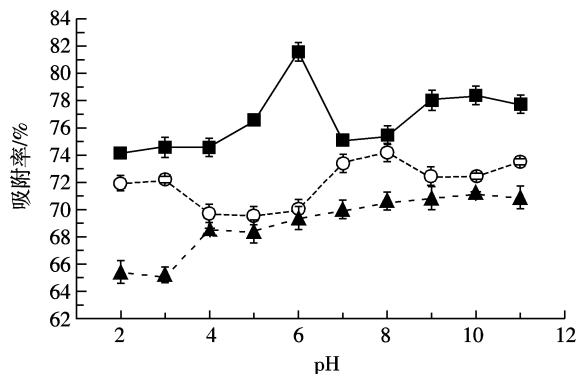
■ 粉煤灰 ○ 炭化秸秆 ▲ 炉渣

图 3 pH 对各物料吸附磷效果的影响

Figure 3 Effect of adsorption pH on P adsorption of various materials



(A) pH 对氨氮吸附容量的影响



(B) pH 对氨氮吸附率的影响

■ 粉煤灰 ○ 炭化秸秆 ▲ 炉渣

图 4 pH 对各种物料吸附氨氮效果的影响

Figure 4 Effect of adsorption pH on NH_4^+-N adsorption of various materials

时吸附容量最小,之后随着 pH 的变化呈现小的波动;pH 值对炉渣吸附氨氮的吸附容量的影响很小,几乎是平稳的。粉煤灰的吸附容量明显大于其他 2 种物料,在 pH 等于 6 时吸附容量最大,之后又下降到原来平稳阶段。从图 4B 可以看出,吸附率从大到小依次是:粉煤灰、炭化秸秆、炉渣。随着 pH 的变化,炭化秸秆的吸附率有明显的波动,在 4~6 的范围内吸附率最小;粉煤灰在 pH 等于 6 时吸附率最大,趋势和吸附容量相似。出现上面结果的可能原因是:粉煤灰的主要成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 和 MgO 等矿物氧化物,在溶液 pH 为 6 和 9 时,其化学特性和表面的孔隙结构可能发生了变化,而且所属于化学吸附和物理吸附的双重作用^[2],从而氨根离子浓度减小,吸附容量和吸附率增大。炭化秸秆在 pH 为 4~6 之间出现吸附容量和吸附率最小值,pH 为 8 时吸附率最大,原因可能是氨氮的吸附机制为阳离子交换作用,而且其他

离子对炭化秸秆吸附氨氮有竞争性,其竞争大小随阳离子种类的不同而不同;另一方面,溶液 pH 高时(如 Ca-Z、Mg-Z 和 Na-Z 平衡 pH 值达到 8 以上),氢氧根与氨根离子部分结合为 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,降低了溶液中氨根离子的浓度,导致炭化秸秆对氨氮的吸附量减少;pH 低时,氢离子又会和氨氮产生竞争吸附。

2.3 吸附剂用量对 3 种物料吸附性能的影响

在室温(25 ℃)及 pH 为原溶液的 pH(5.13)的条件下,吸附剂的投加量分别为 0.1~1.0 g,吸附剂投加量与吸附容量和吸附率的关系见图 5 和图 6。

3 种物料对磷的吸附的吸附容量随吸附剂投加量的变化如图 5A 所示。可以看出 3 种物料的吸附容量随着吸附剂投加量的增大而减小。炭化秸秆的吸附容量在吸附剂投加量为 0.1~0.4 g 范围内大于粉煤灰,在 0.4~1.0 g 范围内小于粉煤灰;炉渣在 0.1~0.5 g 范围内吸附容量小于炭化秸秆和粉煤灰,在 0.5~1.0 g 范围内

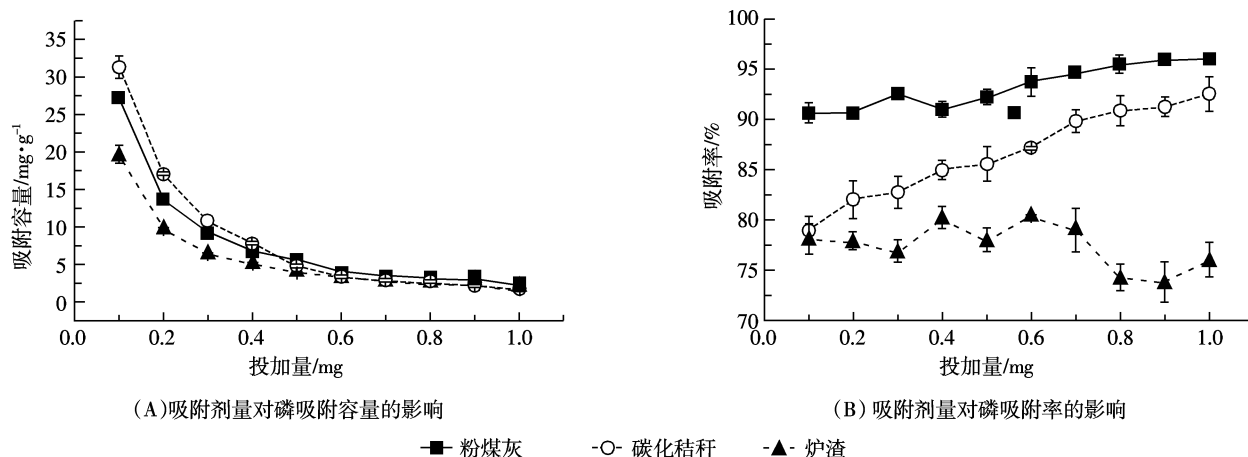


图 5 吸附剂量对各物料吸附磷效果的影响

Figure 5 Effect of adsorption dosage on P adsorption of various materials

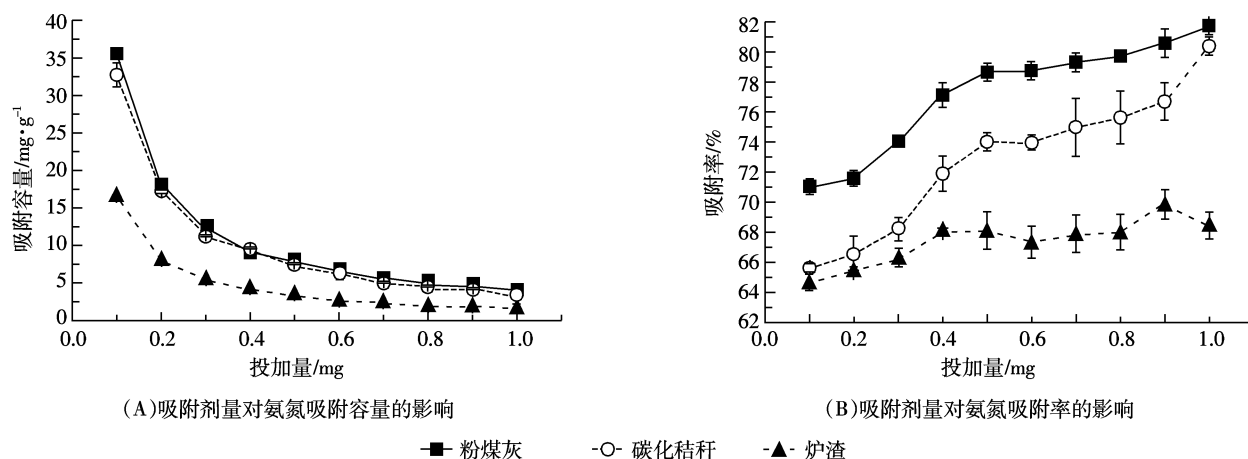


图 6 吸附剂量对各物料吸附氨氮效果的影响

Figure 6 Effect of adsorption dosage on NH_4^+-N adsorption of various materials

与炭化秸秆一样。粉煤灰和炭化秸秆的吸附率随着吸附剂的投加量的增加而增大,炭化秸秆吸附率最大为 92.5%,而粉煤灰达到 96.0%;炉渣的吸附率随着吸附剂的投加量的增加而减小。从上面的试验结果可以看出,在溶液中磷量一定的情况下,吸附剂投加量越大,去除率越高。吸附容量随投加量的增加而减少,根据实际运行的可行性分析和去除磷效果要求,用 3 种物料吸附净化污水中磷酸根的最佳固液比为 1/100,还有研究表明吸附剂的颗粒比表面积越大吸附性能越好^[13]。

从图 6 可以看出,3 种吸附物料对氨氮的吸附的吸附容量随吸附剂投加量变化的规律相似,都是随着吸附剂量的增大而减小;粉煤灰和炭化秸秆的吸附容量明显大于炉渣,而且粉煤灰和炭化秸秆的吸附容量相差不大,粉煤灰的吸附容量从 35.5 减小到 4.0 mg·g⁻¹;炭化秸秆从 32.7 减小到 3.5 mg·g⁻¹。而吸附率随着吸附剂投加量的增加而增大,炭化秸秆从 65.6%增加到 80.3%;粉煤灰和炉渣分别从 71.0%和 66.6%增加到 81.6%和 68.4%,从 3 种物料增加的幅度来看,炭化秸秆的吸附率增加幅度较大。

3 结论

(1)对于污水中磷的吸附:吸附容量为粉煤灰>炭化秸秆>炉渣;吸附率为粉煤灰>炭化秸秆>炉渣;3 种物料的吸附容量和吸附率随时间变化的规律相似;3 种物料的吸附容量都是随吸附剂投加量的增大而减小;粉煤灰和炭化秸秆的吸附率随吸附剂投加量的增大而增大,而炉渣则减小;炭化秸秆和炉渣对氮、磷的吸附率随着 pH 的增大有不规则的增大的趋势。

(2)对于污水中氨氮的吸附:炭化秸秆的吸附容量小于粉煤灰而大于炉渣;3 种物料的吸附容量随时间变化的规律相似;3 种物料的吸附容量都是随吸附剂投加量的增大而减小,而吸附率随着吸附剂量的增大而增大。

(3)根据 3 种物料的吸附性能来看,粉煤灰和炭化秸秆对水体中氨氮、磷的吸附性能效果比较好,但从实际应用和经济角度来考虑,选用炭化秸秆作为吸附剂是比较适合,而且炭化秸秆的来源比较丰富,价格便宜,吸附后的吸附剂含有植物生长的氮、磷、钾和钙等营养元素,可以作为肥料还田。

参考文献:

[1] 邓雁希,许 虹,黄 玲.炉渣处理含磷废水的实验研究[J].岩石矿

物学杂志,2003,22(3):290-291.

DENG Yan-xi, XU Hong, HUANG Ling, et al. Removal of phosphorus from wastewater with the help of slag[J]. *Acta Petrologica Et Mineralogica*, 2003, 22(3):290-291.

[2] 周惜时,秦普丰.粉煤灰吸附性能的研究[J].粉煤灰综合利用,2006,6(2):21-23.

ZHOU Xi-shi, QI Pu-feng. Experimental research on the adsorption function of fly ash[J]. *Fly Ash Comprehensive Utilization*, 2006, 6(2):21-23.

[3] 周 静,李素芹.粉煤灰深度处理焦化废水中氨氮的研究[J].能源与环境保护,2007,21(6):30-32.

ZHOU Jing, LI Su-qin. Research on advanced treatment of NH₃-N in coking-plant wastewater by fly ash [J]. *The Protection of Energy and Environmental*, 2007, 21(6):30-32.

[4] 郝存江.蜂窝煤渣的改性及其在水溶液中的吸附特性 [J].安阳师范学院学报,2001,20:17-20.

HAO Cun-jiang. Research on modified honey comb-cinder and its adsorption properties in aqueous[J]. *the Journal of Anyang Teachers College*, 2001, 20:17-20.

[5] 李晶晶,白金明, Rdhpho. 中国生物资源可获得性评价[M].北京:中国环境科学院出版社,1998:17-18.

LI Jing-jing, BAI Jin-ming. Evaluation of the biological resources of China[M]. Beijing: Environmental Science Press of China, 1998:17-18.

[6] 罗子华.农作物秸秆利用的新途径[J].科学种养,2008(01):52.

LUO Zi-hua. New ways to the use of straws[J]. *Scientific Breeding*, 2008 (01):52.

[7] Orlando U S, Baes A U, Nishijima W. Preparation of agricultural residue anion exchangers and its nitrate maximum adsorption capacity[J]. *Chemosphere*, 2002, 48:1041-1046.

[8] Gong R M, Ding Y, Li M, et al. Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution[J]. *Dyes Pigments*, 2005, 64:187-192.

[9] Robinson T, Chandran B, Nigam P. Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorbent on apple pomace and wheat straw[J]. *Water Research*, 2002, 36:2824-2830.

[10] Ajmal M, Khan A H, Ahmad A. Role of Sawdust in the removal of Copper (II) from Industrial Wastes[J]. *Water Research*, 1998, 32(10):3085-3091.

[11] Manju G N, Raji C, Anirudhan T S. Evaluation of coconut husk carbon for the removal of arsenic from water[J]. *Water Research*, 1998, 32(10):3062-3070.

[12] Namasivayam C, Muniasamy N, Gayatri K. Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel[J]. *Bioresource Technology*, 1996, 57:37-43.

[13] 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.

LIU Xin-zhong, YAO De, DONG Feng-zhi, et al. Application of fly ash for the removal of wastewater[J]. *Chemical Minerals and Processing*, 2002, (8):4-7.