

生物质电厂飞灰吸附脱 Pb^{2+} 性能及动力学研究

王体朋¹, 杨森¹, 陈忠源², 刘慧², 佟敏^{2*}

¹华北电力大学生物质发电成套设备国家工程实验室, 北京

²国网内蒙古东部电力有限公司电力科学研究院, 内蒙古 呼和浩特

Email: *tongmin@md.sgcc.com

收稿日期: 2020年12月3日; 录用日期: 2021年1月4日; 发布日期: 2021年1月11日

摘要

本文研究了生物质电厂飞灰对溶液中Pb离子的吸附特性, 并对吸附动力学进行了分析。结果显示: 飞灰对Pb离子具有较好的脱除能力; 随着 Pb^{2+} 浓度由0.100 ppm增加20.000 ppm, 在15℃条件下, Pb的脱除率由97%降低到49.6%; 在25℃条件下, Pb的脱除率由100%降低到50%; 在35℃条件下, Pb的脱除率由100%降低到55.6%。当Pb离子的浓度较高时, 升高温度对提高飞灰脱除能力的影响有限。飞灰除铅的吸附动力学过程符合伪二级动力学速率方程。

关键词

生物质电厂飞灰, 吸附动力学, 吸附性能, 吸附脱 Pb^{2+}

Adsorption and Kinetic Characteristics of Pb^{2+} Removal by Fly Ash from Biomass Power

Tipeng Wang¹, Sen Yang¹, Zhongyuan Chen², Hui Liu², Min Tong^{2*}

¹National Engineering Laboratory for Biomass Power Generation Equipment, North China Electric Power University, Beijing

²State Grid East Inner Mongolia Electric Power Research Institute, Hohhot Inner Mongolia

Email: *tongmin@md.sgcc.com

Received: Dec. 3rd, 2020; accepted: Jan. 4th, 2021; published: Jan. 11th, 2021

Abstract

Adsorption characteristics and kinetic of Pb^{2+} removal by fly ash from biomass power plant were

*通讯作者。

文章引用: 王体朋, 杨森, 陈忠源, 刘慧, 佟敏. 生物质电厂飞灰吸附脱 Pb^{2+} 性能及动力学研究[J]. 化学工程与技术, 2021, 11(1): 19-24. DOI: 10.12677/hjct.2021.111003

studied in the paper. The results indicated a good capacity of the fly ash to Pb^{2+} removal. As the Pb^{2+} concentration increased from 0.100 ppm to 20.000 ppm, the removal rate of Pb^{2+} decreased from 97% to 49.6% at 15°C; and it decreased from 100% to 50% at 25°C; at 35°C, the removal rate of Pb^{2+} was reduced from 100% to 55.6%. When the Pb^{2+} had a higher concentration, enhancing temperature had limited impact on the removal capacity of fly ash. The Pb^{2+} removal process by the fly ash accorded with the pseudo-second-order kinetic model.

Keywords

Fly Ash from Biomass Power Plant, Adsorption Kinetics, Adsorption, Pb^{2+} Removal

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

我国是个传统的农业大国, 农作物秸秆资源丰富, 年产量近 8 亿 t [1]。燃烧发电是目前我国秸秆类生物质规模化利用的主要方式之一, 据预测到 2019 年农林生物质发电装机容量将超过 900 万千瓦。灰渣是生物质直燃发电的主要副产品, 产量巨大且逐年增加。生物质灰渣质轻疏松、颗粒细小、极易被风吹散, 如果运输不当极易造成环境污染, 因此, 灰渣的处置与利用成为制约秸秆直燃发电的主要问题之一。

生物质电厂灰渣主要化学成分包括未燃尽的炭、二氧化硅、和钾、钙、磷和钠等金属元素[1]。生物质灰渣具有疏松多孔、比表面积大等特点, 对重金属离子和有机物等具有吸附能力较强[2]。研究显示生物质电厂底灰对水中铜离子的饱和单层吸附量达 $19.45\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ [3]; 微波改性后的生物质电厂灰渣对 Cd 吸附能力显著提高[4]。秸秆灰渣对亚甲基蓝等有机物也具有较好的吸附性能[5]。飞灰是灰渣的一种, 含有较多的未燃尽的炭, 对重金属具有良好的脱除效果[6]。但是飞灰的组成及特性受原料及燃烧方式的影响很大, 因此不同的飞灰对重金属的吸附能力存在较大的差异[7]。为了更好的研究飞灰对重金属的吸附性能, 本文以国能通辽生物发电有限公司的飞灰为原料, 探讨对 Pb 的吸附能力, 分析吸附动力学, 为生物质电厂灰渣的高值化利用提供理论依据。

2. 材料与方法

2.1. 实验材料

本研究所用飞灰来自国能通辽生物发电有限公司, 根据 GB/T2-2008 和 DL/T 568-2013 分贝对其进行工业分析和元素分析, 其结果见表 1。

Table 1. Chemical components of fly ash

表 1. 飞灰化学成分(mg/g, 干燥基)

元素	含量	元素	含量
灰分	888.46 ± 19.21	S	15.13 ± 0.21
挥发分	39.33 ± 1.05	P	10.09 ± 0.15
固定炭	82.37 ± 4.76	Fe	16.11 ± 0.44
Si	292.04 ± 7.77	Na	5.32 ± 0.23

Continued

Ca	19.37 ± 1.23	F	3.22 ± 0.18
Cl	53.47 ± 2.03	Ti	2.68 ± 0.17
K	49.45 ± 2.65	Cr	0.0534 ± 0.0036
Al	42.52 ± 1.41	Cd	0.0111 ± 0.0001
Mg	5.92 ± 0.19	Pb	0.0087 ± 0.0002

2.2. Pb²⁺浓度对飞灰吸附能力的影响

取 1.00 g 飞灰置于 60 mL 塑料圆瓶中, 移液管移取 50 mL 不同初始浓度的 Pb²⁺溶液(Pb(NO₃)₂, 下同), 分别恒温(15℃、25℃、35℃)振荡 24 h。移取 10 mL 溶液过一次滤膜, 保存样品进行测试。计算吸附量。实验重复三次。

2.3. 吸附动力学研究

1) 不同温度下飞灰对 Pb 的吸附能力

取 1.00 g 飞灰置于 60 mL 塑料圆瓶中, 移液管移取浓度为 20 ppm 的 Pb 溶液 50 mL, 分别恒温(15℃、25℃、35℃)振荡 0 min、15 min、30 min、45 min、1 h、1.5 h、2 h、2.5 h、3 h、4 h、5 h、6 h、7 h、9 h、11 h、13 h、15 h、18 h、21 h、24 h 后取出, 移取 10 mL 溶液过一次滤膜, 保存样品进行测试。实验重复三次。

2) 吸附动力学模型

分别利用准一级反应动力学模型和伪二级反应动力学模型对吸附动力学数据进行拟合, 并根据相关系数等比较两种模型的优劣[8]。

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 * q_e^2} \quad (2)$$

其中 q_t 表示 t 时刻单位质量吸附剂吸附 Pb 的量, ug/g; q_e 表示平衡时单位质量吸附剂吸附 Pb 的量, ug/g; K_1 和 K_2 分别表示准一级和伪二级吸附速率常数, min⁻¹。

3. 结果与讨论

3.1. Pb²⁺浓度对飞灰吸附能力的影响

Pb²⁺浓度对飞灰吸附能力的影响见表 2。由表 2 可以看出, 生物质电厂飞灰对铅溶液具有良好的吸附能力。Pb²⁺浓度对飞灰的吸附能力有较大的影响。随着 Pb²⁺浓度的升高, 飞灰对 Pb 的吸附能力逐渐降低。随着 Pb²⁺浓度由 0.100 ppm 增加 20.000 ppm, 在 15℃条件下, Pb 的脱除率由 97%降低到 49.6%; 在 25℃条件下, Pb 的脱除率由 100%降低到 50%; 在 35℃条件下, Pb 的脱除率由 100%降低到 55.6%。也就是说升高温度能够增大飞灰对 Pb 的脱除能力, 但是对于较高浓度的 Pb 溶液, 升高温度对提高飞灰脱除能力的影响有限。

主要原因可能是与飞灰的吸附点位多少有关。由于一定量的飞灰的吸附点位是固定的, 当 Pb 溶液浓度较低时, 飞灰表面的吸附点位充足, 能够使大部分 Pb 被吸附固定。但是当 Pb²⁺个数超过其吸附点位时, 飞灰的吸附能力达到饱和, 必然导致剩余的 Pb 无法被吸附。飞灰的吸附点位使其本身特性决定的, 因此升高温度并不能明显提高其吸附能力。

Table 2. Adsorption capacity of the fly ash to Pb solutions with different concentrations (24 h)**表 2.** 材料对不同浓度的 Pb 溶液吸附能力(24 小时)

15°C			25°C			35°C		
C_0 /ppm	C /ppm	Adsorption	C_0 /ppm	C /ppm	Adsorption	C_0 /ppm	C /ppm	Adsorption
0.100	0.003	√	0.100	*	√	0.100	*	√
0.500	0.004	√	0.500	*	√	0.500	*	√
1.000	0.004	√	1.000	*	√	1.000	*	√
2.500	0.009	√	2.500	0.002	√	2.500	*	√
5.000	0.012	√	5.000	0.003	√	5.000	0.003	√
10.000	0.056	√	10.000	0.024	√	10.000	0.007	√
20.000	10.086	√	20.000	9.991	√	20.000	8.888	√

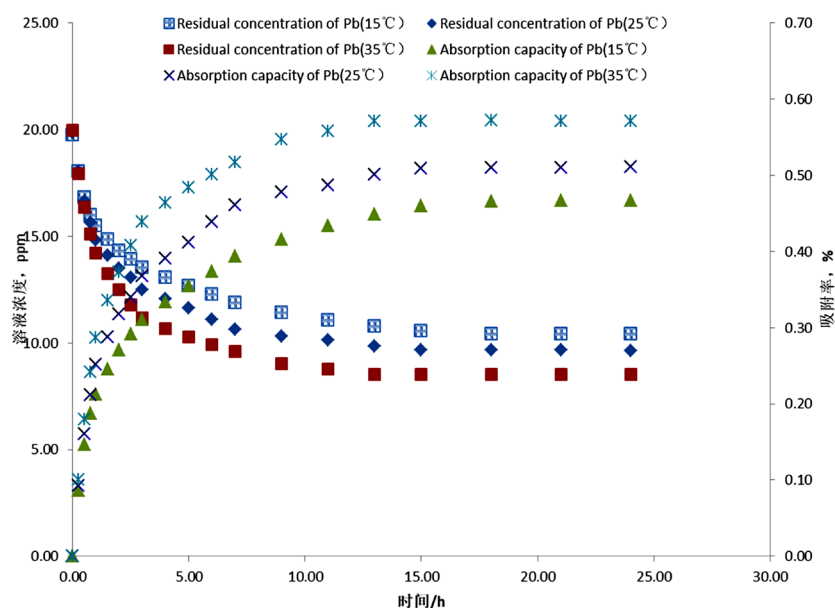
“*”表示吸附后的溶液中未检测出离子浓度；

“▲”表示有一定的吸附能力，“√”表示有强的吸附能力。

3.2. 吸附动力学分析

1) 飞灰对 Pb 离子的吸附行为

飞灰对浓度为 20 ppm 的 Pb 离子的吸附能力如图 1。由图可以看出，Pb 离子的脱除率与脱除时间和温度均为正相关。随着脱除时间的增加，脱除率提高，当超过 15 小时，溶液中的离子浓度趋于稳定，意味着达到了飞灰的饱和吸附量；升高温度能够较明显的提高脱除率，特别是在反应的初期，而随着时间的增加，这种增效逐渐减弱。主要原因是在吸附反应初始阶段，吸附主要发生在飞灰的外表面，此时由于飞灰表面拥有足够的吸附位点，吸附容易发生；此外，由于溶液的离子浓度远高于吸附剂表面，利于离子的扩散，加快了吸附速率；随着吸附的进行，大量的吸附位点被 Pb 离子占据，空余吸附位点逐渐减少，吸附以向飞灰内部扩散为主，但相对于化学吸附，扩散过程阻力更大，吸附速率变慢；当吸附进行到末期时，飞灰表面容易吸附的位点基本全部被占据，而且飞灰表面和溶液之间的离子浓度差也逐渐减小，对吸附速率的影响趋于零，达到吸附平衡。

**Figure 1.** Adsorption capacity of the fly ash to Pb solutions**图 1.** 飞灰对 Pb 的吸附能力

2) 飞灰对 Pb 离子的吸附动力学分析

根据图 1 的实验数据对不同温度下飞灰吸附 Pb 离子的动力学进行分析,并分别用准一级和伪二级动力学方程进行拟合(如图 2 和图 3),得到拟合参数(如表 3 所示)。两种拟合方程的相关系数都大于 0.97,说明二者均能较好的描述生物质电厂飞灰除铅过程;另外,由表 3 可以看出,由伪二级动力学方程得到的相关系数 R^2 超过 0.99,大于准一级拟合方程的,说明伪二级吸附速率方程拟合得到的参数更接近实验数据,拟合效果更好。

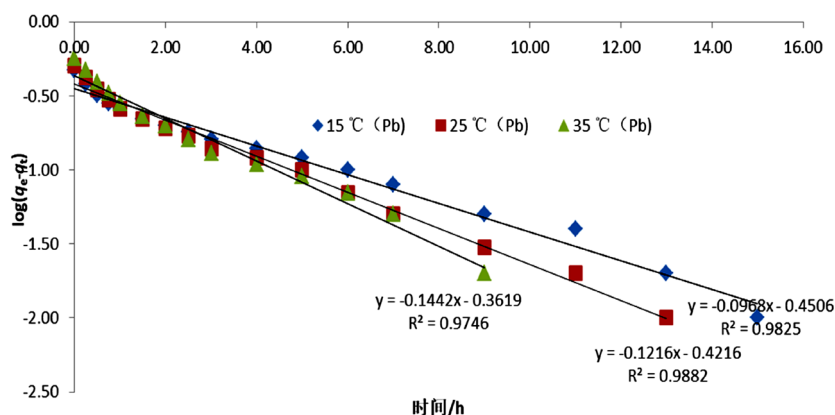


Figure 2. The result of adsorption kinetics of removing Pb solutions

图 2. 飞灰吸附 Pb 离子的准一级动力学方程

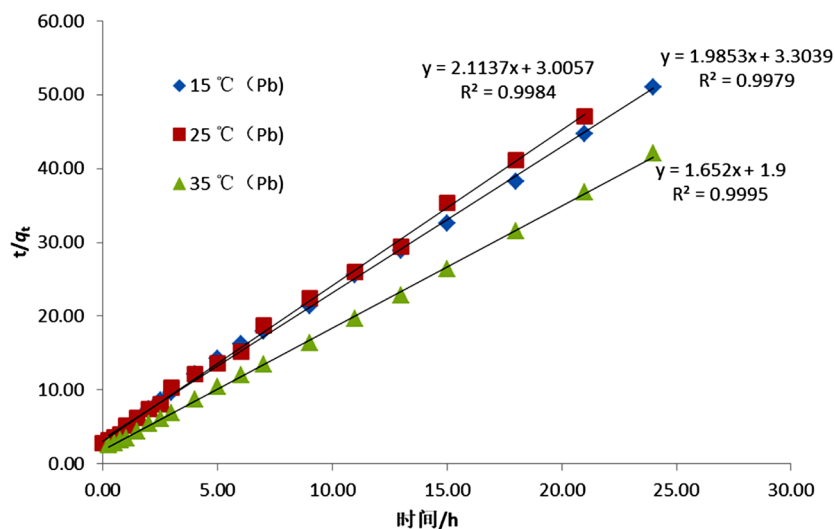


Figure 3. The result of adsorption kinetics of removing Pb solutions

图 3. 飞灰吸附 Pb 离子的伪二级动力学方程

Table 3. Fitting parameters of dynamic model (Lagergren)

表 3. Lagergren 准一级和伪二级动力学模型拟合参数表

		准一级动力学模型			准二级动力学模型			$q_{e(\text{exp})}$	
		R^2	K_1 h^{-1}	$q_{e1(\text{cal})}$ mg/g	R^2	K_2 g/(mg·h)	$q_{e2(\text{cal})}$ mg/g		h mg/(g·h)
Pb	15°C	0.9825	0.22	0.35	0.9979	1.19	0.50	0.30	0.47

Continued

Pb	25°C	0.9882	0.28	0.38	0.9984	1.49	0.47	0.33	0.51
	35°C	0.9746	0.33	0.43	0.9995	1.44	0.60	0.52	0.57

K_1 : 准一级吸附速率常数; $q_{e1(cal)}$: 准一级模型平衡时吸附量;

K_2 : 伪二级吸附速率常数; $q_{e2(cal)}$: 伪二级模型平衡时吸附量;

h : 伪二级模型的初始吸附速率。

4. 结论

生物质电厂飞灰对溶液中的 Pb 离子具有较好的脱除效果, 但是随着溶液中 Pb 离子浓度的增加, 脱除效果降低。升高温度和延长脱除时间均能够提高飞灰对 Pb 离子的脱除效率, 加快达到飞灰的饱和脱除量, 但是由于飞灰本身吸附点位的限制, 仅靠升高温度和延长脱除时间并不能够明显的增大其脱除能力。飞灰除铅的吸附动力学过程更符合伪二级动力学速率方程。

致 谢

本研究受国家电网有限公司总部科技项目资助(基于生物质电热气耦合的农村综合能源循环利用技术研究及应用)和国家自然科学基金项目(31971793)资助, 在此表示感谢。

参考文献

- [1] 张振. 炉排燃烧生物质电厂飞灰利用的研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 东南大学, 2016.
- [2] 梁胜男, 赵玲, 董元华, 陶秀成. 生物质灰渣对红壤中 Cd 含量及其生物有效性的影响[J]. 江苏农业科学, 2016, 45(5): 451-453.
- [3] 徐磊, 郑学博, 崔红标, 梁家妮, 陶志慧, 祝振球, 刘冰冰, 周静. 生物质电厂底渣对水溶液中 Cu^{2+} 的吸附特性[J]. 环境化学, 2016, 35(8): 1642-1648.
- [4] 王磊. 利用微波改性促进生物质电厂灰对水中 Cd 的吸附研究[D]: [硕士学位论文]. 石家庄: 河北地质大学, 2017.
- [5] 张云龙. 生物质灰渣对染料废水中亚甲基蓝吸附性能的研究[J]. 科技创新与应用, 2018(22): 71-73.
- [6] Gupta, V.K. and Ali, I. (2004) Removal of Lead and Chromium from Wastewater Using Bagasse Fly Ash—A Sugar Industry Waster. *Journal of Colloid and Interface Science*, **271**, 321-328. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.11.007>
- [7] 韩宗娜. 生物质燃烧电厂灰渣特性及其利用的研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 东南大学, 2012.
- [8] 府师敏. 生物质灰改性钙基吸附剂脱汞性能及其动力学研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京师范大学, 2018.