

生物质电厂飞灰吸附脱Cd性能及动力学研究

赵嘉琪¹, 史昌明², 佟敏², 秘立鹏², 王体朋^{1*}

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: wangtp@ncepu.edu.cn

收稿日期: 2021年4月9日; 录用日期: 2021年5月12日; 发布日期: 2021年5月19日

摘要

本文研究了生物质电厂飞灰对不同离子的吸附能力, 并对Cd离子吸附动力学进行分析。结果表明: 飞灰对As (III)、As (V)、Cr三种离子基本没有吸附能力; 对Cd离子的吸附能力很强, 随着Cd浓度由0.1 ppm升高到20 ppm, 飞灰对Cd离子的脱除能力显著降低。当温度由15℃升高到35℃时, 飞灰对Cd的脱除能力增大, 然而当浓度超过10 ppm时, 升高温度对提高飞灰脱除能力的影响有限。飞灰除镉吸附动力学过程与伪二级动力学速率方程拟合度更高, R²超过0.997。由颗粒内扩散模型分析可知, 飞灰除镉的反应前期主要受粒子内扩散控制, 而吸附的中后期主要受粒子内扩散和膜扩散共同控制。

关键词

吸附脱Cd, 生物质电厂飞灰, 吸附动力学

Adsorption and Kinetic Characteristics of Cd Removal by Fly Ash from Biomass Power

Jiaqi Zhao¹, Changming Shi², Min Tong², Lipeng Mi², Tipeng Wang^{1*}

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: wangtp@ncepu.edu.cn

Received: Apr. 9th, 2021; accepted: May 12th, 2021; published: May 19th, 2021

Abstract

This paper studied different kinds of ions adsorption ability of the fly ash from the biomass power

*通讯作者。

文章引用: 赵嘉琪, 史昌明, 佟敏, 秘立鹏, 王体朋. 生物质电厂飞灰吸附脱 Cd 性能及动力学研究[J]. 化学工程与技术, 2021, 11(3): 154-161. DOI: 10.12677/hjct.2021.113022

plant and analyzed the Cd ions adsorption kinetics. The results showed that the fly ash had no adsorption capacity for As (III), As (V) and Cr ions, but had a strong adsorption capacity for Cd ions. With the increase of Cd ions concentration from 0.1 ppm to 20 ppm, the Cd ions removal ability of fly ash decreased significantly. When the temperature increased from 15°C to 35°C, the removal ability of fly ash increased. However, when the concentration exceeded 10 ppm, the effect of increasing the temperature on the removal ability of fly ash was limited. The kinetic process of Cd removal by adsorption with fly ash had a higher fitting degree with the pseudo-second-order kinetic rate equation, and the R^2 was over 0.997. According to the analysis of intra-particle diffusion model, the removal of Cd by fly ash was mainly controlled by intra-particle diffusion in the early stage of reaction, while the adsorption was mainly controlled by both intra-particle diffusion and membrane diffusion in the middle and late stage.

Keywords

Cd Removal, Fly Ash from Biomass Power Plant, Adsorption Kinetics

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. 前言

镉(Cd)是一种有毒重金属, 可以通过土壤运输到植物, 最终会通过食物链富集于人体, 因其具有很强的致癌性、致畸性和生物积累性等特点, 从而对人类健康构成重大风险[1], 必须除去。目前, 除镉的主要方法包括物理处理、化学处理和生物修复技术等方法, 其中吸附法具有高效、低成本等优点, 是一种潜在的环境友好型 Cd 处理方法, 受到广泛关注[2]。

生物质是一种应用与发展潜力巨大的可再生能源, 受到各国的高度重视。直燃发电是生物质的重要利用方式之一[3], 飞灰是生物质发电过程主要的副产物[4], 它是生物质在燃烧过程中经过复杂的反应后留下的微小颗粒, 不仅容易影响电厂设备的安全高效运行, 还会对环境造成污染[5]。随着生物质发电技术的广泛应用, 飞灰的排放量逐渐增加, 因此, 亟需开发飞灰的清洁高效处置与利用方法。生物质电厂飞灰具有颗粒小、孔道多、质轻疏松、比表面积大等特点, 对重金属具有良好的吸附脱除效果[6], 在环境治理方面潜力巨大。为了更好地研究飞灰的吸附性能, 本文探讨了飞灰对不同重金属的吸附能力, 在此基础上着重研究了对 Cd 的吸附能力, 为 Cd 的高效脱除与飞灰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, 与我们前期的研究一样, 其化学成分见表 1 [7]。

2.2. 飞灰对不同离子的吸附能力研究

参照文献[7], 取多份飞灰每份 1.00 g 分别置于 60 mL 塑料圆瓶中, 然后通过移液管分别移取 50 mL 不同初始浓度的 As (III)、As (V)、Cr、Cd 溶液, 分别在不同的温度下(15°C、25°C、35°C)振荡 24 h。然后分别移取 10 mL 溶液过一次性的滤膜, 保存样品进行测试, 并计算吸附量。每组实验重复三次取平均值。

$$q = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (1)$$

其中 q 表示单位质量吸附剂的吸附量, $\mu\text{g/g}$; C_0 表示吸附前离子浓度, ppm ; C 表示吸附后离子浓度, ppm 。

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
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

2.3. 飞灰对 Cd 的吸附动力学研究

1) 不同温度下飞灰对 Cd 的吸附能力

参照文献[7], 取多份飞灰每份 1.00 g 分别置于 60 mL 塑料圆瓶中, 移液管移取浓度为 20 ppm 的 Cd 溶液 50 mL, 分别保持恒温(15°C 、 25°C 、 35°C)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) 准一和伪二级吸附动力学模型

参照文献[7], 在使用准一级反应动力学模型进行分析的同时, 利用伪二级反应动力学模型对数据进行拟合, 并根据相关系数等比较两种模型的优劣[8]。

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 * q_e^2} \quad (3)$$

其中 q_e 表示平衡时单位质量吸附剂吸附 Cd 的量, $\mu\text{g/g}$; q_t 表示 t 时刻单位质量吸附剂吸附 Cd 的量, $\mu\text{g/g}$; 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) 颗粒内扩散模型(Weber-Morris)

为进一步掌握飞灰除镉的反应速率控制过程, 通过粒子内扩散模型(Weber-Morris)分析反应平衡前的飞灰除镉吸附动力学[8]。

$$q_t = K_w t^{0.5} + b \quad (4)$$

其中 q_e 表示吸附平衡时单位质量吸附剂吸附 Cd 的量, $\mu\text{g/g}$; K_w 为内扩散系数; b 为常数, $\mu\text{g/g}$ 。

3. 结果与讨论

3.1. 飞灰对不同离子的吸附能力

飞灰对不同离子的吸附能力如表 2 所示。在不同温度下, 生物质电厂飞灰对不同浓度的 As (III)、As

(V)基本没有吸附能力,对铬溶液有很弱的吸附能力,但是对镉溶液具有很强的吸附能力,然而随着镉离子浓度的升高,弱吸附能力减弱。当 Cd 浓度由 0.100 ppm 增加 5.000 ppm 时,在 15℃条件下,Cd 的脱除率由 99.00%降低到 43.28%;在 25℃条件下,Cd 的脱除率由 99.00%降低到 48.6%;在 35℃条件下,Cd 的脱除率由 100%降低到 59.06%。也就是说升高温度能够增大飞灰对 Cd 的脱除能力,但是对于较高浓度的 Cd 溶液,升高温度对提高飞灰脱除能力的影响有限。

Table 2. Adsorption capacity of the fly ash to solutions with different concentrations (24 h)

表 2. 材料对不同浓度的溶液吸附能力(24 小时)

离子种类	15℃			25℃			35℃		
	C ₀ /ppm	C/ppm	Adsorption	C ₀ /ppm	C/ppm	Adsorption	C ₀ /ppm	C/ppm	Adsorption
As (III)	0.100	0.105	-	0.100	0.102	-	0.100	0.102	-
	0.500	0.510	-	0.500	0.504	-	0.500	0.501	-
	1.000	1.049	-	1.000	1.040	-	1.000	1.034	-
	2.500	2.508	-	2.500	2.509	-	2.500	2.518	-
	5.000	5.096	-	5.000	5.045	-	5.000	5.030	-
	10.000	10.098	-	10.000	9.936	-	10.000	9.997	-
	20.000	19.995	-	20.000	19.991	-	20.000	19.989	-
As (V)	0.100	0.136	-	0.100	0.130	-	0.100	0.141	-
	0.500	0.568	-	0.500	0.576	-	0.500	0.555	-
	1.000	1.168	-	1.000	1.159	-	1.000	1.144	-
	2.500	2.752	-	2.500	2.703	-	2.500	2.714	-
	5.000	5.382	-	5.000	5.346	-	5.000	5.307	-
	10.000	10.461	-	10.000	10.423	-	10.000	10.384	-
	20.000	20.642	-	20.000	20.592	-	20.000	20.538	-
Cr	0.100	0.102	-	0.100	0.093	▲	0.100	0.090	▲
	0.500	0.493	▲	0.500	0.458	▲	0.500	0.444	▲
	1.000	0.981	▲	1.000	0.932	▲	1.000	0.918	▲
	2.500	2.475	▲	2.500	2.227	▲	2.500	2.208	▲
	5.000	4.953	▲	5.000	4.623	▲	5.000	4.601	▲
	10.000	9.917	▲	10.000	9.141	▲	10.000	9.004	▲
	20.000	19.890	▲	20.000	19.096	▲	20.000	18.994	▲
Cd	0.100	0.001	√	0.100	0.001	√	0.100	0.001	√
	0.500	0.011	√	0.500	0.001	√	0.500	0.001	√
	1.000	0.020	√	1.000	0.015	√	1.000	0.008	√
	2.500	0.408	√	2.500	0.344	√	2.500	0.174	√
	5.000	2.836	√	5.000	2.570	√	5.000	2.047	√
	10.000	8.024	▲	10.000	7.879	▲	10.000	7.011	√
	20.000	18.094	▲	20.000	17.581	▲	20.000	17.097	▲

“-”表示无吸附能力;“▲”表示有弱的吸附能力;“√”表示有强的吸附能力。

3.2. 飞灰对 Cd 吸附特性研究

3.2.1. 对 Cd 溶液的吸附等温线

吸附平衡等温式(线)是指在一定温度下,单位质量吸附剂所吸附溶质量数与溶液中剩余的溶质量数处于平衡时的关系,常被用来描述对应的吸附过程[9]。常用的平衡吸附模式有朗格缪尔(Langmuir)等温式(公式(5))和弗兰德里希(Freundlich)等温式(公式(6)) [10]。

$$q_e = K_F c_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

$$q_e = \frac{b q_m c_e}{1 + b c_e} \quad (6)$$

其中 q_e 表示吸附平衡时单位质量吸附剂吸附 Cd 的量, ug/g; K_F 为 Freundlich 常数; n 为浓度指数; q_m 表示单分子层的饱和吸附量, ug/g; b 为 Langmuir 吸附常数。

由表 3 中数据可知,就朗格缪尔等温式模型,飞灰对镉溶液的吸附结合能(常数 b)相当大。拟合单分子层饱和吸附量(常数 q_m),飞灰吸附镉溶液的饱和吸附量常数在 95~150 ug/g 之间。就弗兰德里希等温式模型,飞灰吸附镉溶液的吸附能力常数(K_F)与朗格缪尔等温式模型的饱和吸附量接近,在 95~150 ug/g 之间;飞灰对镉溶液吸附时的吸附密度($1/n$)远远小于 2,说明吸附很容易进行。

Table 3. The amount of adsorption isotherm of Cd solutions with different temperature and different concentration (24 h)

表 3. 不同温度下不同浓度的镉溶液吸附等温值(24 小时)

15°C		25°C		35°C	
C_e (mg/L)	q_e (ug/g)	C_e (mg/L)	q_e (ug/g)	C_e (mg/L)	q_e (ug/g)
0.000	5.0	0.000	5.0	0.000	5.0
0.011	24.0	0.000	25.0	0.000	25.0
0.020	49.3	0.015	49.3	0.008	49.6
0.408	104.6	0.344	107.8	0.174	116.3
2.836	108.2	2.570	121.5	2.047	147.7
8.024	98.8	7.879	106.1	7.011	149.5
18.094	95.3	17.581	121.0	17.097	145.2

3.2.2. 对镉溶液的吸附动力学

1) 实际吸附行为

从图 1 中可以看出,溶液中剩余镉离子浓度随反应时间增加而减小,而飞灰除镉吸附量随时间增加而增大,并趋于达到最大吸附量。

在多孔性吸附剂上,溶质发生吸附过程与材料的吸附动力学过程相符合,分为三个阶段:当吸附反应处于初期时,吸附材料具有足够的吸附位点吸附金属离子,反应发生的主要场所为吸附剂的外表面,并且由于溶液内部和吸附剂表面有较高浓度差存在,所以吸附速率较快;当吸附反应处于中期时,吸附剂表面已经接近饱和并有向内部扩散的趋势,溶液中离子浓度不断减小,由于扩散阻力增大,吸附速率逐渐减慢;当吸附反应处于后期时,吸附剂内表面高能位点为吸附反应发生的主要场所,由于浓度差带来的推动力逐渐减小,吸附逐渐达到平衡。

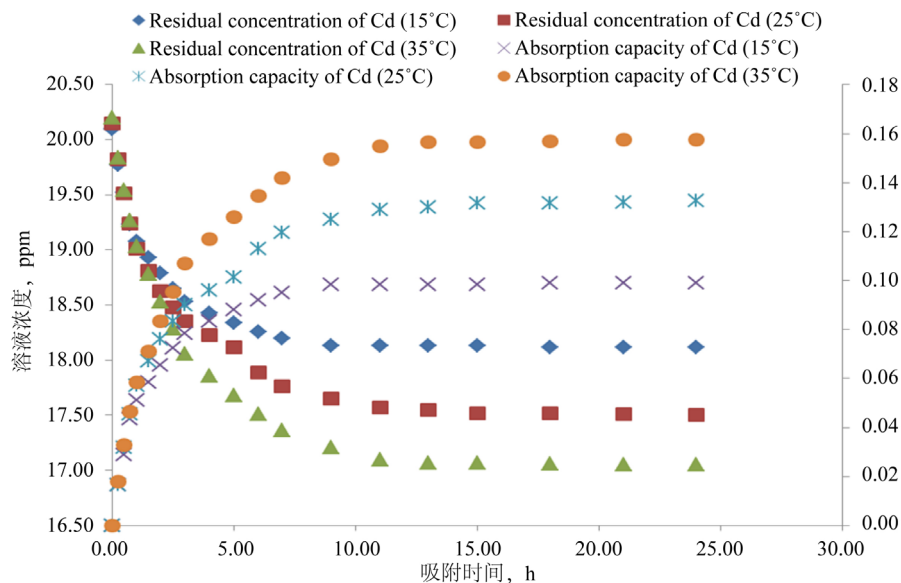


Figure 1. The result of adsorption kinetics about remove Cd solutions

图 1. 飞灰对 Cd 的实际吸附能力

2) 准一和准二级吸附动力学模型

从飞灰除镉的准一和伪二级拟合动力学模型的曲线(如图 2、图 3)和参数(如表 4)来看, 准一级和伪二级动力学速率方程对吸附动力学数据的契合度均较高, R^2 均超过 0.95, 相比于准一级方程, 伪二级动力学速率方程拟合情况更好, R^2 超过 0.99。由表 4 中数据可发现, 分别采用两种动力学模型拟合得到的平衡吸附量的值有所不同, 与实验值相比, 伪二级吸附速率方程拟合得到的参数更接近实验数据。综上所述, 飞灰除镉吸附动力学过程更符合伪二级动力学速率方程。这是由于准一级速率方程虽然可准确地描述吸附反应初期, 但由于自身具有一定的限制, 对于吸附所有过程的动力学描述不适用; 相比之下, 伪二级动力学模型可以描述吸附全过程, 能全面真实地反映了吸附全过程。

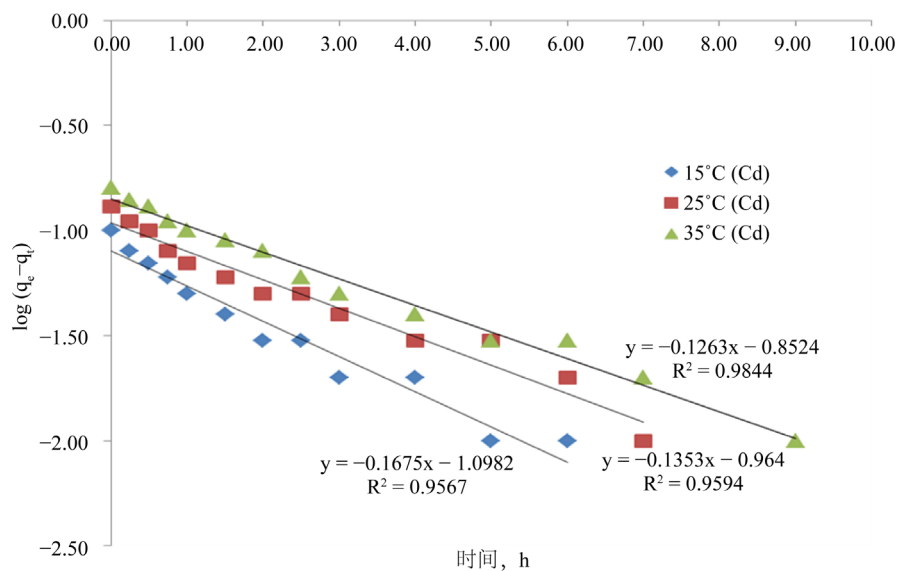


Figure 2. The result of adsorption kinetics of removing Cd solutions

图 2. 材料去除 Cd 的吸附动力学结果(准一级)

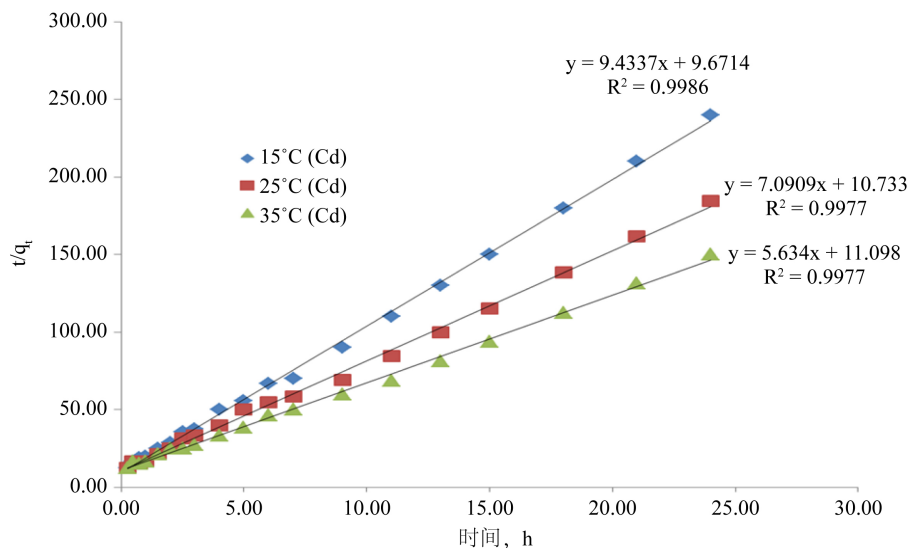


Figure 3. The result of adsorption kinetics of removing Cd solutions
图 3. 飞灰去除 Cd 的吸附动力学结果(伪二级)

Table 4. Fitting parameters of dynamic model (Lagergren)
表 4. 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 $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{h})$	$q_{e2(\text{cal})}$ mg/g		h $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{h})$
15°C	0.9567	0.39	0.08	0.9986	9.20	0.11	0.11	0.10
25°C	0.9594	0.31	0.10	0.9977	4.68	0.14	0.09	0.13
35°C	0.9844	0.29	0.14	0.9977	2.86	0.18	0.09	0.16

K_1 : 准一级吸附速率常数; $q_{e1(\text{cal})}$: 准一级模型平衡时吸附量; h : 伪二级模型的初始吸附速率; K_2 : 伪二级吸附速率常数; $q_{e2(\text{cal})}$: 伪二级模型平衡时吸附量。

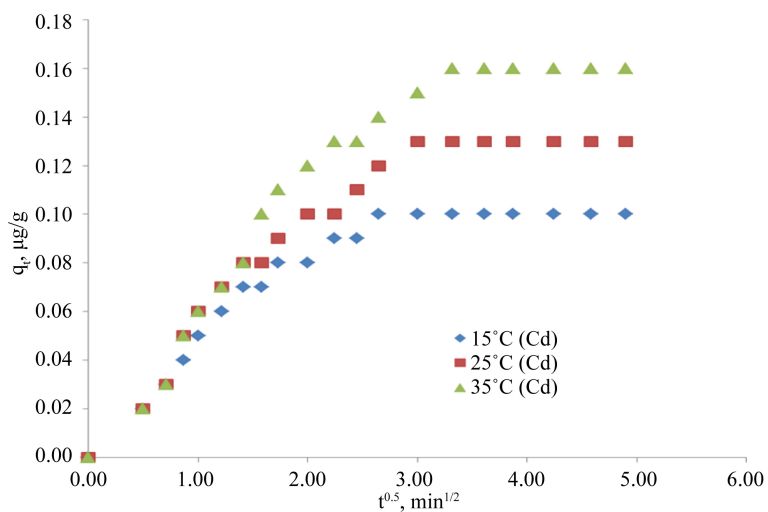


Figure 4. The Weber-Morris curves of removing Cd solutions
图 4. 飞灰去除 Cd 的 Weber-Morris 曲线

3) 颗粒内扩散模型(Weber-Morris)

通常, 离子的吸附过程主要分为三个阶段, 分别是膜扩散阶段、粒子内扩散阶段和吸附反应阶段。在膜扩散阶段, 吸附质从水相主体扩散至粒子外表面; 在粒子内扩散阶段, 吸附质由粒子的外表面进入内孔, 向粒子内表面扩散; 在吸附反应阶段, 吸附剂在吸附位点吸附吸附质。一般来说, 由膜扩散、内扩散或由两者共同控制总的吸附速率。

对飞灰吸附镉离子的 Weber-Morris 曲线(图 4)进行分析可知: 吸附前期, 材料表面有足够的吸附位点, 并且溶液和表面的浓度差较大, 吸附动力学控制步骤为粒子内扩散控制; 到吸附中后期时, 相邻两点之间所构成的直线均不过原点, 且随着时间积累, 直线斜率逐渐减小, 并趋于水平, 这表明溶液中剩余离子浓度随时间增加而减小, 吸附剂表面的吸附位点逐渐饱和, 膜扩散阻力增强, 吸附动力学控制步骤为粒子内扩散和膜扩散共同控制, 且随着吸附反应进行, 内扩散作用的影响越来越小, 膜扩散作用的影响程度越来越大, 最后吸附达到平衡。

4. 结论

生物质电厂飞灰对 As (III)、As (V)、Cr 离子基本没有吸附能力; 对 Cd 离子的吸附能力很强, 但是随着浓度的升高, 飞灰对 Cd 离子的脱除能力显著降低。升高温度能够增大飞灰对 Cd 的脱除能力, 然而当浓度较高时, 升高温度对提高飞灰脱除能力的影响有限。由动力学分析可知, 飞灰除镉吸附动力学过程与伪二级动力学速率方程拟合度更高; 飞灰除镉的反应前期主要受粒子内扩散控制, 而吸附的中后期主要受粒子内扩散和膜扩散共同控制。

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] Yu, H., Zheng, L., Zhang, T., Ren, J., Cheng, W., Zhang, L. and Meng, P. (2021) Adsorption Behavior of Cd(II) on TEMPO-Oxidized Cellulose in Inorganic/Organic Complex Systems. *Environmental Research*, **195**, Article ID: 110848. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110848>
- [2] Liu, P., Rao, D., Zou, L., Teng, Y. and Yu, H. (2021) Capacity and Potential Mechanisms of Cd(II) Adsorption from Aqueous Solution by Blue Algae-Derived Biochars. *Science of the Total Environment*, **767**, Article ID: 145447. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145447>
- [3] 李小琴, 李飞鹏, 冯君逸, 刘伟, 贾玉宝, 张增胜. 生物质电厂灰渣在污水处理中的应用和前景[J]. 净水技术, 2020, 39(12): 105-110.
- [4] 陈杰, 杨庆辉, 安兵涛. 焚烧含盐废液锅炉的飞灰特性研究[J]. 工业锅炉, 2021(1): 15-19.
- [5] 陶然. 电厂飞灰与气化飞灰性质的研究[J]. 科技风, 2020(32): 176-177.
- [6] 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.
- [7] 王体朋, 杨森, 陈忠源, 刘慧, 佟敏. 生物质电厂飞灰吸附脱 Pb²⁺性能及动力学研究[J]. 化学工程与技术, 2021, 11(1): 19-24.
- [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.
- [9] 赵凯. 改性天然菱铁矿除砷性能与应用[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国地质大学, 2014.
- [10] 邱琪丽. 垃圾焚烧飞灰的微波水热法无害化处置及产物吸附性能研究[D]: [博士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2019.