

改性粉煤灰絮凝剂的制备及处理煤泥水的研究

官 铭,张冬冬,曲建林,于 伟

(西安科技大学 化学与化工学院,陕西 西安 710054)

摘要:通过亲水性单体的表面接枝聚合改善粉煤灰的表面亲水性,增加与水的接触,从而提高其净化污水效果。将粉煤灰分散在甲基丙烯酸溶液中聚合,制备聚甲基丙烯酸改性粉煤灰絮凝剂,然后对吸水率、红外、热重和 SEM 进行表征,并通过煤泥水的沉淀试验对絮凝能力进行研究。结果表明,该方法将甲基丙烯酸接枝聚合在粉煤灰表面制备 FA-MA20 絮凝剂,可以改善粉煤灰的亲水性,对煤泥水具有良好的絮凝能力。通过改善粉煤灰表面亲水性的方法可以提高对煤泥水的净化效果,对粉煤灰的综合利用及煤泥水处理具有重要的应用前景。

关键词:污水处理;粉煤灰;聚甲基丙烯酸;煤泥水;絮凝剂

中图分类号:X703.5 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2016)04-0038-04

Preparation and application of fly ash modified by polymethylacrylic acid

GONG Ming, ZHANG Dongdong, QU Jianlin, YU Wei

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: In order to increase sewage purification of fly ash, the surface grafting of hydrophilic monomers was used to improve the surface hydrophilic and contact with water. The modified fly ash was prepared by free radical polymerization of methacrylic acid and fly ash. The modified fly ash was characterized by the water absorption, IR, TG and SEM. The coal slime sedimentation experiments of the modified fly ash were also conducted. The results suggested that the method of modified FA-MA20 had a good flocculation ability of coal slurry through grafting polymerization of methacrylic acid. It was an important application prospect for the comprehensive utilization of fly ash and the treatment of coal slurry by improving the hydrophilicity of fly ash surface.

Key words: wastewater treatment; fly ash; polymethylacrylic acid; slime water; flocculant

0 引 言

粉煤灰(FA)是煤炭燃烧过程中所产生的固体废弃物,大量的堆放不仅占用土地,而且对人类健康和生态环境造成危害^[1-3]。粉煤灰的综合开发利用不仅可以解决环境污染问题,而且能够变废为宝,为经济增长提供一个推动力^[4-5]。粉煤灰的来源广泛,价格低廉,具有多孔性、比表面积大及较好的吸附性能^[6-8],在污水处理领域具有以废治废、节约资源和经济高效等优点,因而具有广阔的应用前景^[9-10]。然而,由于粉煤灰表面特有的疏水性结构,很难与水进行有效接触,尚未发挥自身吸附性能,致

使净化污水效果欠佳^[11-16]。为此,将亲水性单体接枝聚合在粉煤灰表面改善粉煤灰表面的亲水性,可以增加与水接触,继而提高吸附性能,充分发挥净化污水的效果。本文将粉煤灰分散在亲水性甲基丙烯酸单体的蒸馏水溶液中进行聚合,制备聚甲基丙烯酸改性粉煤灰絮凝剂材料,然后对其吸水率、红外、热重和 SEM 进行表征,并通过煤泥水的沉淀试验对其絮凝能力进行研究。

1 试 验

1.1 改性粉煤灰的制备

准确称取一定量的粉煤灰(FA)和甲基丙烯酸

收稿日期:2016-01-16;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2016.04.009

基金项目:陕西省自然基础研究计划资助项目(2014JQ2051)

作者简介:官 铭(1982—),男,陕西眉县人,讲师,博士,从事功能高分子材料研究。E-mail:gongmpc@163.com

引用格式:官 铭,张冬冬,曲建林,等.改性粉煤灰絮凝剂的制备及处理煤泥水的研究[J].洁净煤技术,2016,22(4):38-41,116.

GONG Ming, ZHANG Dongdong, QU Jianlin, et al. Preparation and application of fly ash modified by polymethylacrylic acid[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(4): 38-41, 116.

(MA)加入 30 mL 蒸馏水中。混合均匀后,将上述液体加入到 70 ℃ 及 N₂ 保护的三颈瓶中。30 min 后,再称取单体质量 2% 的引发剂过硫酸钾(KPS)加入到三颈瓶中,聚合反应 2 h。反应结束后,抽滤,依次用无水乙醇、蒸馏水反复洗涤 3 次。最后,在 60 ℃ 真空干燥箱中干燥 24 h,即可得到改性粉煤灰样品。按表 1 所示的单体用量,制备相应的改性粉煤灰样品。

表 1 改性粉煤灰的单体用量

Table 1 Monomer content of modified fly ash

样品	粉煤灰质量/g	甲基丙烯酸质量/g
FA-MA10	1.0	0.1
FA-MA20	1.0	0.2
FA-MA50	1.0	0.5

1.2 吸水率的测定

准确称取一定量的粉煤灰和改性粉煤灰置于蒸馏水中,24 h 后用滤纸过滤,测定吸水后样品的质量,根据下列公式计算吸水率。

$$W = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%$$

式中, m_1 为样品的质量, g; m_2 为样品吸水后的质量, g。

1.3 改性粉煤灰的表征

通过红外、热重、扫描电镜对粉煤灰和改性粉煤灰进行表征,研究甲基丙烯酸接枝聚合改性对其表面官能团及形貌的影响。

1.4 煤泥水净化性能研究

称取不同质量的改性粉煤灰以及不同配比的改性粉煤灰,加入到 4 mL 浓度为 0.05 g/mL 的煤泥水中,混合均匀。观察 10、20、30 min 时煤泥水溶液的差异,并拍照。将煤泥水和加入絮凝剂(粉煤灰或改性粉煤灰 FA-MA20)的煤泥水放置 30 min,取上部悬浮液用 721 型分光光度计测定透光率^[13]。

2 结果与讨论

2.1 吸水率的结果分析

粉煤灰及改性粉煤灰的吸水率见表 2。由表 2 可知,改性后样品的吸水率随着亲水性单体甲基丙烯酸用量的增大先降低后增大。与粉煤灰相比,改性后的样品 FA-MA10 吸水率下降,而 FA-MA20 和 FA-MA50 吸水率却明显增大。这是因为改性样品 FA-MA10 中亲水性单体甲基丙烯酸的用量较少,单

体接枝聚合在粉煤灰表面,以致聚甲基丙烯酸包覆微孔结构,吸水率下降。而改性后的样品 FA-MA20 和 FA-MA50 中甲基丙烯酸的用量增大,虽然也堵塞一些微孔结构,但是由于粉煤灰表面的亲水性聚甲基丙烯酸明显增加,因而改性粉煤灰 FA-MA20 和 FA-MA50 的吸水率显著提高。

表 2 粉煤灰及改性粉煤灰的吸水率

Table 2 Water absorption of fly ash and modified fly ash

样品	吸水率/%
FA	115.7±0.8
FA-MA10	67.7±1.2
FA-MA20	139.3±1.1
FA-MA50	157.6±0.9

2.2 红外表征

粉煤灰及改性粉煤灰的红外光谱图如图 1 所示。由图 1 可知,与粉煤灰相比,改性粉煤灰随着甲基丙烯酸用量的增加,在 3 410 和 1 117 cm⁻¹ 处有明显的出峰,分别是改性粉煤灰中甲基丙烯酸单体羧基团中的—OH 和 C—O 出峰,而且强度明显增强。而样品 FA-MA50 还在 1 633 cm⁻¹ 处有明显出峰,这是由于甲基丙烯酸单体用量增加接枝聚合在粉煤灰表面的聚合物较多,因而在红外光谱中有甲基丙烯酸单体聚合羧基团中 C=O 的特征峰。结合吸水率数据,可以看出,通过聚合可以将甲基丙烯酸接枝聚合在粉煤灰表面。

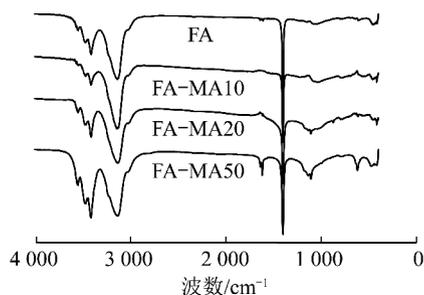


图 1 粉煤灰及改性粉煤灰的红外光谱图

Fig. 1 IR of fly ash and modified fly ash

2.3 热重分析

粉煤灰和改性粉煤灰的热重分析如图 2 所示。由图 2 可知,与粉煤灰相比,改性粉煤灰样品 FA-MA20 失重率为 2.5%。这是因为改性粉煤灰表面有甲基丙烯酸单体的聚合物,而且接枝聚合甲基丙烯酸单体的量约为 2.5%。根据表 1 中投料数据,可以计算改性粉煤灰样品 FA-MA20 的接枝率约为 2.6%,单体接枝利用率约为 13%。

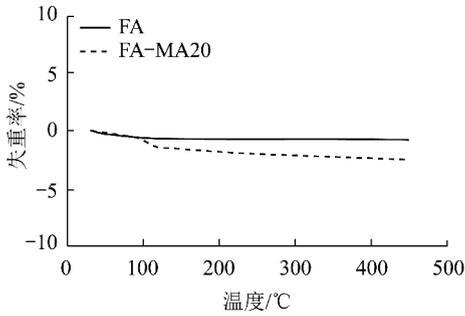


图2 粉煤灰与改性粉煤灰的热重分析
Fig. 2 TG of fly ash and modified fly ash

2.4 SEM 表征

粉煤灰和改性粉煤灰的 SEM 如图 3 所示。与粉煤灰相比,改性粉煤灰 FA-MA20 颗粒粒径变大,颗粒表面微孔结构增加,而且在微孔中还有许多填充物。这是由于甲基丙烯酸聚合时,有些单体在粉煤灰原有的微孔中聚合,还有一些单体接枝聚合形成了许多新的微孔结构。改性粉煤灰 FA-MA20 表面的微孔结构为增加吸水率提供了可能,这与吸水率测试结果数据一致。结果表明,通过简单的聚合可以将甲基丙烯酸单体接枝聚合在粉煤灰表面。

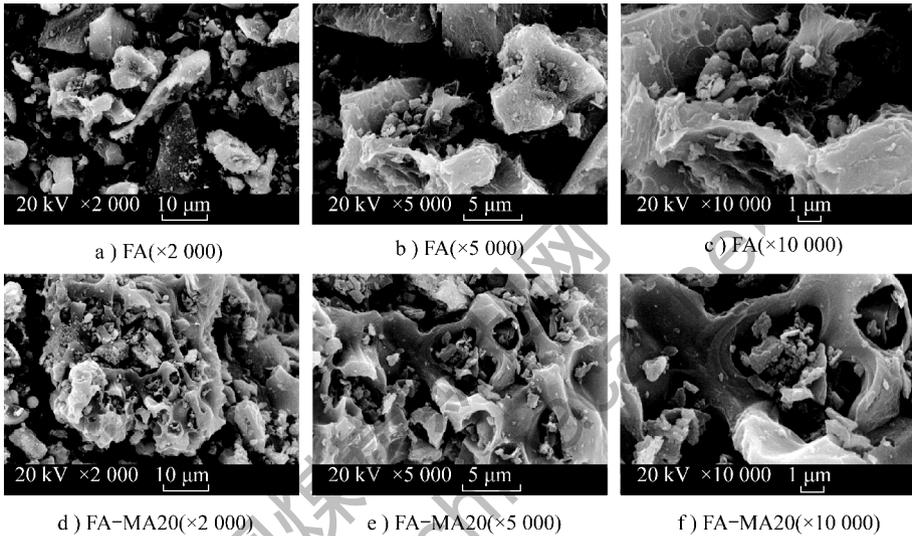


图3 粉煤灰和改性粉煤灰的 SEM 图
Fig. 3 SEM of fly ash and modified fly ash

2.5 煤泥水净化性能研究

絮凝剂用量对煤泥水沉淀效果的影响如图 4 所示。与煤泥水相比,加入改性粉煤灰 FA-MA20 的煤泥水随着时间的延长,会出现不同程度的沉淀;其中改性粉煤灰 FA-MA20 对煤泥水的沉淀效果最佳。这是由于改性粉煤灰 FA-MA20 的基体材料粉煤灰是煤炭燃烧后的副产物,与煤泥水中的煤颗粒均具有较强的疏水性,可以通过疏水相互作用吸附结合,最终絮凝形成沉淀,达到净化煤泥水的效果^[11]。

投料配比对煤泥水沉淀效果的影响如图 5 所示。与煤泥水相比,加入改性粉煤灰 FA-MA10 和 FA-MA50 的煤泥水随着时间的延长,沉淀效果不明显,而加入改性粉煤灰 FA-MA20 和 FA 的煤泥水随着时间的延长,会出现不同程度的沉淀。与 FA-MA20 相比,FA-MA10 和 FA-MA50 沉淀效果较差。FA-MA10 和 FA-MA50 的吸水率分别是(67.7±

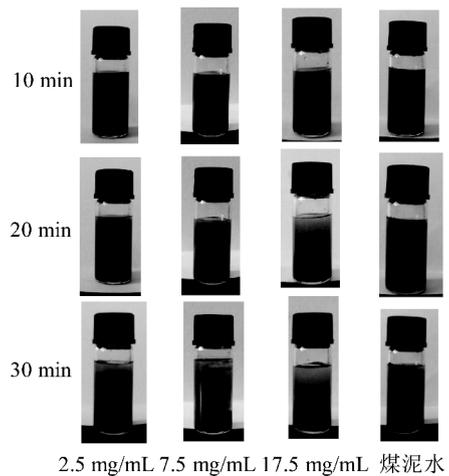


图4 絮凝剂用量对煤泥水沉淀效果的影响
Fig. 4 Effect of coagulant dosage on slime water flocculation treatment

1.2)%、(157.6±0.9)% ,而 FA-MA20 的吸水率为 (139.3±1.1)% ,介于二者之间。这说明改性粉煤

灰的表面亲疏水性影响与煤粒的相互作用,直接关系到煤粒的沉淀效果。与粉煤灰相比,FA-MA20在10、20 min时沉淀效果较好,而在30 min时差别不大。这是因为FA-MA20的吸水率(139.3 ± 1.1)%高于粉煤灰的吸水率(115.7 ± 0.8)%,较高的吸水率有利于沉淀剂FA-MA20在水中分散,并能与煤泥水中的煤颗粒快速发生吸附作用形成沉淀,但是随着时间的延长,FA-MA20和粉煤灰与煤颗粒的吸附作用趋于平衡,因而在30 min时沉淀效果相差不多。为了定量说明沉淀效果的差异,对煤泥水和加入絮凝剂煤泥水的上部悬浮液透光率进行了测定^[13]。与煤泥水透过率2.5%相比,加入絮凝剂煤泥水透过率较高,加入粉煤灰、改性粉煤灰FA-MA20煤泥水透过率分别为68.1%、71.4%。由此可见,改性粉煤灰FA-MA20可以快速絮凝煤泥水,对迅速治理煤泥水污染具有重要意义。

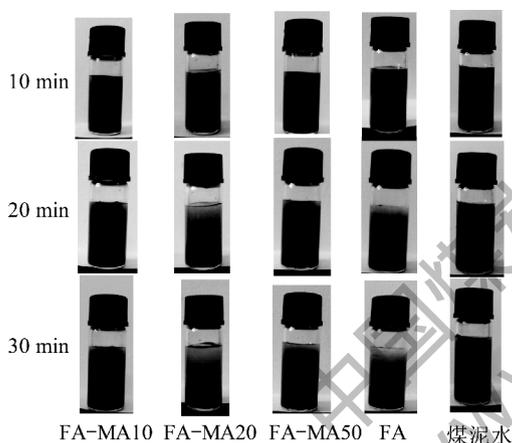


图5 投料配比对煤泥水沉淀效果的影响

Fig. 5 Effect of feed ratio of modified fly ash on slime water flocculation treatment

3 结 论

1)通过自由基聚合将甲基丙烯酸单体接枝聚合到粉煤灰表面,用吸水率、红外、热重和扫描电镜对其进行表征,并用煤泥水的沉淀试验对其絮凝能力进行研究。结果表明,该方法可以将甲基丙烯酸单体接枝聚合在粉煤灰表面,改善粉煤灰表面的亲水性。

2)煤泥水的沉淀试验表明,与煤泥水相比,改性粉煤灰FA-MA20对煤泥水的沉淀效果最为显著,可以在30 min内快速絮凝处理煤泥水。该材料有望用于处理煤泥水等污水领域,对于粉煤灰的综合利用具有重要的应用前景。

参考文献 (References):

- [1] 滕宗焕,陈建中. 改性粉煤灰的吸附机理及其在废水处理中的应用[J]. 西南给排水,2007,29(4):23-27.
Teng Zonghuan, Chen Jianzhong. Adsorption mechanism and application of modified fly ash in wastewater treatment[J]. Southwest Water & Wastewater, 2007, 29(4):23-27.
- [2] 朱洪涛. 改性粉煤灰对分散黄染料吸附性能的研究[J]. 化学工程师,2007,21(8):43-45.
Zhu Hongtao. Study on adsorption of disperse yellow modified fly ash[J]. Chemical Engineer, 2007, 21(8):43-45.
- [3] 彭荣华,陈丽娟,李晓湘. 改性粉煤灰吸附处理含重金属离子废水的研究[J]. 材料保护,2005,38(1):48-51.
Peng Ronghua, Chen Lijuan, Li Xiaoxiang. Adsorption of wastewater containing heavy metal ions by modified fly ash[J]. Materials Protection, 2005, 38(1):48-51.
- [4] 张云升,孙伟,沙建芳,等. 粉煤灰地聚合物混凝土的制备及其特性[J]. 混凝土与水泥制品,2003(2):13-15.
Zhang Yunsheng, Sun Wei, Sha Jianfang, et al. Preparation and characterization of geopolymer concrete[J]. China Concrete and Cement Products, 2003(2):13-15.
- [5] 张秋霞. CTMAB改性粉煤灰的制备及其吸附性能的研究[D]. 鞍山:辽宁科技大学,2012.
- [6] 肖震. 粉煤灰的表面改性及其去除水中氨氮的研究[D]. 苏州:苏州科技大学,2008.
- [7] 马卓. 改性粉煤灰吸附F⁻和Hg²⁺的研究[D]. 北京:华北电力大学,2008.
- [8] 吕江波. 粉煤灰地质聚合物的制备与性能分析[D]. 西安:西北大学,2009.
- [9] 朱书全,降林华,邹立壮. 微细粒煤泥水用絮凝剂的合成与应用[J]. 中国矿业大学学报,2009,38(4):534-539.
Zhu Shuquan, Jiang Linhua, Zou Lizhuang. The micro-fine coal water synthesis and application of flocculants[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2009, 38(4):534-539.
- [10] 侯侠,王静. 粉煤灰处理炼油污水的实验研究[J]. 甘肃科技,2005,21(5):92-94.
Hou Xia, Wang Jing. Experimental study of fly ash processing refinery wastewater[J]. Gansu Science and Technology, 2005, 21(5):92-94.
- [11] 张艺文,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 Wenyi, Zhai Jianping, Li Qin. Mechanism of Fly Ash Adsorption sewage treatment[J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2006(2):54-56.
- [12] 郭永龙,王焰新,蔡鹤生. 粉煤灰在工业污水处理上的研究与应用[J]. 工业水处理,2001,21(12):9-13.
Guo Yonglong, Wang Yanxin, Cai Hesheng. Researches on the coal fly ash applied to industrial wastewater treatment[J]. Industrial Water Treatment, 2001, 21(12):9-13.

(下转第116页)

- of maleic anhydride method in determining conjugated dienes in gasoline[J]. Journal of Petrochemical Universities of Sinopec, 1994,7(3):21-23.
- [7] 王保宇,张家洪. 预柱反应的毛细管气相色谱法分析汽油中的共轭二烯烃[J]. 色谱,1990,8(3):166-169.
Wang Baoyu, Zhang Jiahong. Determination of the conjugated dienes content in gasoline by gas chromatography[J]. Chromatography, 1990,8(3):166-169.
- [8] 徐亚贤,曲海波,常勇,等. 双烯合成反应与气相色谱法联合测定油品中共轭二烯烃含量的研究 I: 填充柱气相色谱法[J]. 色谱,1995,13(1):56-58.
Xu Yaxian, Qu Haibo, Chang Yong, et al. Study on the method for determination of content of conjugated dienes in petroleum products by the combination of diene synthesis reaction with gas chromatography I: packed column gas chromatography[J]. Chinese Journal of Chromatography, 1995,13(1):56-58.
- [9] 徐亚贤,张龙,刘煜,等. 化学反应和气相色谱法联合测定含烯汽油中共轭二烯烃含量[J]. 石油化工,1998,27(5):352-355.
Xu Yaxian, Zhang Long, Liu Yu, et al. Determination of conjugated dienes in petroleum products by the combined method of chemical reaction with gas chromatography[J]. Petrochemical Technology, 1998,27(5):352-355.
- [10] 徐亚贤,张龙,刘煜,等. 紫外分光光度法测定油品中的共轭二烯烃[J]. 石油化工,1999,28(10):704-708.
Xu Yaxian, Zhang Long, Liu Yu, et al. Determination of conjugated dienes in petroleum products by ultraviolet spectrophotometry[J]. Petrochemical Technology, 1999,28(10):704-708.
- [11] 蔡军. DCC 轻汽油中共轭二烯烃的类型分布和含量的测定[J]. 分析测试学报,2001,20(S1):214-215.
Cai Jun. Determination of conjugated dienes in DCC light gasoline[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2001,20(S1):214-215.
- [12] 王勇,陈海,刘文. 红外光谱快速测定裂解汽油双烯值[J]. 现代科学仪器,2007(6):105-107.
Wang Yong, Chen Hai, Liu Wen. Determination of diene value in cracking gasoline by infrared spectrophotometry[J]. Modern Scientific Instruments, 2007(6):105-107.
- [13] 肖光,李萍,高月梅,等. 一阶导数分光光度法测定汽油中共轭二烯烃[J]. 光谱实验室,2001,18(4):527-531.
Xiao Guang, Li Ping, Gao Yue mei, et al. Determination of conjugated diene in gasoline by the first derivative spectrophotometry[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2001,18(4):527-531.
- [14] 王小伟,田松柏. 极谱法测定汽油中共轭二烯烃的含量[J]. 石油炼制与化工,2008,39(4):56-61.
Wang Xiaowei, Tian Songbai. Determination of conjugated dienes in gasoline by polarographic method[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2008,39(4):56-61.
- [15] 孙霞,吴益梅,王琪瑶. 碱溶粉煤灰对废水中六价铬的吸附试验研究[J]. 煤炭科学技术,2010,38(10):124-128.
Sun Xia, Wu Yimei, Wang Qiyao. Experiment study on alkaline dissolved fly ash to adsorb hexavalent chromium in waste water[J]. Coal Science and Technology, 2010,38(10):124-128.
- [16] 王鹏飞. 粉煤灰综合利用研究进展[J]. 电力环境保护,2006,22(2):42-44.
Wang Pengfei. Review on research and development of fly ash application[J]. Electric Power Environmental Protection, 2006,22(2):42-44.
- [17] 王鹏飞. 粉煤灰制备聚硅酸铝铁絮凝剂及对煤泥水的处理[J]. 煤炭科学技术,2013,41(7):123-125.
Yang Jianli, Du Meili, Bai Bin, et al. Polyferric silicate flocculant prepared with fly ash and treatment of slurry water[J]. Coal Science and Technology, 2013,41(7):123-125.
- [18] 王鹏飞. 粉煤灰综合利用研究进展[J]. 电力环境保护,2006,22(2):42-44.
Wang Pengfei. Review on research and development of fly ash application[J]. Electric Power Environmental Protection, 2006,22(2):42-44.

(上接第41页)

- [13] 杨建利,杜美利,白彬,等. 粉煤灰制备聚硅酸铝铁絮凝剂及对煤泥水的处理[J]. 煤炭科学技术,2013,41(7):123-125.
Yang Jianli, Du Meili, Bai Bin, et al. Polyferric silicate flocculant prepared with fly ash and treatment of slurry water[J]. Coal Science and Technology, 2013,41(7):123-125.
- [14] 王鹏飞. 粉煤灰综合利用研究进展[J]. 电力环境保护,2006,22(2):42-44.
Wang Pengfei. Review on research and development of fly ash application[J]. Electric Power Environmental Protection, 2006,22(2):42-44.
- [15] 孙霞,吴益梅,王琪瑶. 碱溶粉煤灰对废水中六价铬的吸附试验研究[J]. 煤炭科学技术,2010,38(10):124-128.
Sun Xia, Wu Yimei, Wang Qiyao. Experiment study on alkaline dissolved fly ash to adsorb hexavalent chromium in waste water[J]. Coal Science and Technology, 2010,38(10):124-128.
- [16] 王鹏飞. 粉煤灰综合利用研究进展[J]. 电力环境保护,2006,22(2):42-44.
Wang Pengfei. Review on research and development of fly ash application[J]. Electric Power Environmental Protection, 2006,22(2):42-44.

(上接第88页)

- [10] 张磊,刘文礼,门东坡. 煤岩显微组分测定方法的研究现状及几点建议[J]. 煤炭工程,2013,45(4):97-99.
Zhang Lei, Liu Wenli, Men Dongpo. Study status on measuring method of coal maceral and proposals[J]. Coal Engineering, 2013,45(4):97-99.
- [11] 李媛. 有机煤岩显微组分分布赋存及解离规律研究[J]. 洁净煤技术,2015,21(3):21-24.
Li Yuan. Distribution occurrence and dissociation law of organic anthracology maceral. [J]. Clean Coal Technology, 2015,21(3):21-24.
- [12] 白永建,许德平,王永刚. 煤岩显微类型对成焦性能的影响[J]. 燃料与化工,2013,44(1):13-16.
Bai Yongjian, Xu Deping, Wang Yonggang. Effect of microlithotype of coal on coking property[J]. Fuel & Chemical Processes, 2013,44(1):13-16.
- [13] 白永建,田波,闫贵宝,等. 不同煤阶煤焦炭显微结构与热性质的研究[J]. 燃料与化工,2011,42(6):20-23.
Bai Yongjian, Tian Bo, Yan Guibao, et al. Study on the microstructures and thermal properties of coke produced from different ranks of coals[J]. Fuel & Chemical Processes, 2011,42(6):20-23.
- [14] 杨俊和,杜鹤桂,钱湛芬,等. 焦炭的粒焦反应性[J]. 东北大学学报(自然科学版),1999,20(3):286-289.
Yang Junhe, Du Hegui, Qian Zhanfen, et al. Reactivity of particulate coke[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 1999,20(3):286-289.