

The Adsorbability of Ammonia Nitrogen from Landfill Leachate with Modified Fly Ash

Li Song, Qing Yang, Yingying Li, Songgang Zhang, Shaomin Liu*

School of Earth Science and Environmental Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan, Anhui

Email: [*shmliu1@163.com](mailto:shmliu1@163.com)

Received: Jun. 25th, 2015; accepted: Jul. 6th, 2015; published: Jul. 13th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

Abstract

Fly ash was modified by sol-gel method, and calcined at 500°C to remove the residual organic matter. Through the study of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal efficiency in the treatment of landfill leachate of Huainan city with modified fly ash, an efficient way was provided to remove $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in landfill leachate. Through the absorption experiment of landfill leachate, it found that pH is close to neutral, the dosing quantity of modified fly ash is 3.0 g/L, the removal rate of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in landfill leachate under the low concentration is close to 100%; Initial concentration of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in waste leachate is 16 mg/L, the $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal rate was 80.24%. It shows that the adsorption performance of modified fly ash is better.

Keywords

Modified Fly Ash, Landfill Leachate, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, Adsorption Kinetic

改性粉煤灰对垃圾渗滤液中氨氮的吸附影响

宋丽, 杨清, 李颖颖, 张松刚, 刘少敏*

安徽理工大学地球与环境学院, 安徽 淮南

Email: [*shmliu1@163.com](mailto:shmliu1@163.com)

*通讯作者。

收稿日期：2015年6月25日；录用日期：2015年7月6日；发布日期：2015年7月13日

摘要

采用溶胶-凝胶法改性粉煤灰，并在500℃下煅烧消除残余有机物。通过改性粉煤灰处理淮南市垃圾渗滤液脱氮效率的研究，从而为去除垃圾渗滤液中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 提供了一个有效的方法。通过垃圾填埋场渗滤液的吸附实验，发现pH值接近中性，改性粉煤灰投加量为3 g/L，低浓度垃圾渗滤液中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率接近100%；垃圾渗滤液 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的初始浓度为16 mg/L时 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率为80.24%。结果表明，改性粉煤灰的吸附性能较好。

关键词

改性粉煤灰，垃圾渗滤液，氨氮，吸附动力学

1. 引言

随着国民经济的快速发展，工农业生产和人们日常生活的垃圾剧增，环境问题日益突出。目前，我国普遍采用直接填埋法进行垃圾处理[1]，尽管这类方法简单方便，处理费用低，但垃圾渗滤液若处理不当，容易对地下水造成污染。垃圾渗滤液中高浓度氨氮致使C/N偏小，水体富营养化，同时高浓度氨氮也会对微生物的活性产生抑制作用，不便于后续的生化处理，因而脱氮技术便成为时下垃圾渗滤液预处理的研究热点[2]。目前常用的渗滤液脱氮的物化法主要有吹脱法、膜分离法、化学沉淀法[3]-[5]等，工艺简单，但对污染情况复杂的渗滤液就很难得到大规模的连续应用，并且能耗也相对较高。传统生物脱氮主要包括活性污泥法和生物膜法，但也存在不少缺点。例如硝化菌群增殖速度慢、抗冲击能力差、需另加碳源，从而增加了处理成本等；生物膜法能耗较高，运行费用也较大，因此有效地提高C/N比是生化处理前重要的一步[6]。

改性粉煤灰处理渗滤液技术是利用其物理和化学的性质吸附处理渗滤液中的氨氮[7]。粉煤灰是一种多孔性物质，比表面积大，表面能高，且存在着许多铝、硅等活性点，具有较强的吸附能力。用碱对粉煤灰进行改性，改性后的比表面积有明显提高[8]。通过平行实验分别考察渗滤液起始浓度、改性粉煤灰投加量、PH对氨氮去除率的影响，表明NaOH改性粉煤灰对氨氮去除有很好的效果[9][10]。粉煤灰来源丰富、价格低廉、吸附性能较好，改性后对渗滤液的氨氮吸附性能更优，真正意义上实现“以废治废，变废为宝”。

2. 实验部分

2.1. 改性粉煤灰的制备

将粉煤灰浸泡在一定浓度的NaOH 12 h后，过滤，用蒸馏水洗至中性，烘干后放入马弗炉中，在400℃下煅烧2 h将其中的有机物碳化。用蒸馏水分选出完全漂浮在水面上的粉煤灰，经过过滤干燥过筛，选取粒径为100~125 μm的粉煤灰备用。

室温下将34 mL钛酸丁酯加入90 mL无水乙醇中，不断搅拌至完全溶解，再加入10 mL乙酰丙酮得到A溶液；将1.8 mL蒸馏水和50 mL无水乙醇充分混合后得到B溶液。将B溶液逐滴加入A溶液中并不断搅拌，用浓硝酸调节其pH至5，搅拌1 h后加入2 g聚乙二醇，在50℃的水浴锅中继续搅拌1 h，得到黄色透明的溶

胶, 将其置于室温下陈化12 h。

将一定量的备用粉煤灰加入到上述溶胶中, 室温下搅拌 1 h 使粉煤灰与溶胶完全混合, 水浴加热至 80℃使溶液蒸至近干, 冷却至常温后放入恒温干燥箱(80 ℃)烘干, 然后在马弗炉中匀速加热到 500 ℃煅烧 2 h, 冷却至室温后取出备用。

2.2. 仪器与分析方法

实验采用了双层大容量全温摇床 NRY2102(上海南荣实验设备有限公司), 实验氨氮采用纳式试剂光度法[11], 硝酸盐采用酚二磺酸光度法, 亚硝酸盐采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法, pH 的测定采用 pH 计。

粉煤灰(安徽电力淮南田家庵发电厂提供); 所有试剂均为分析纯(钛酸丁酯为化学纯); 实验用水为实验室自制蒸馏水。

2.3. 垃圾渗滤液吸附实验方案

将一定量的改性粉煤灰加入不同浓度的垃圾渗滤液中, 垃圾渗滤液的 COD 浓度为 0~300 mg/L, 在恒温 25℃、振荡频率为 150 r/min 的条件下振荡 24 h。振荡后取出, 采用纳氏试剂法在 420 nm 处测量样品中氨氮的浓度。氨氮去除率: $DR = (1 - C_t/C_0) \times 100\%$, C_0 为垃圾渗滤液初始氨氮浓度, C_t 为震荡 48 h 后垃圾渗滤液中氨氮的浓度。

本实验采取双因素设计实验, 考察不同垃圾渗滤液调节 pH、起始浓度、改性粉煤灰投加量三项影响因素对氨氮去除率的影响。得出氨氮吸附实验所得的最佳反应条件, 在最佳反应条件下探索吸附时间与氨氮吸附量之间的关系, 根据所得数据进行动力学方程拟合和分析。具体实验步骤为: 取 9 个血清瓶, 编号 0~8, 称其质量, 并称取 9 份 0.15 g 改性粉煤灰分别放入 9 个血清瓶中, 称量总质量。将垃圾渗滤液调节 pH 至中性, 分别倒 20 ml 于 0~8 号血清瓶中。将 1~8 号血清瓶放入摇床中, 转速为 150 r/min, 温度为 25 ℃分别在 20 min, 40 min, 1.5 h, 24 h 取出 1~8 号血清瓶, 0 号血清瓶不做处理。待 8 个血清瓶全部取出后, 静置 24 小时。静置后测定其氨氮含量。

3. 结果与讨论

3.1. 垃圾渗滤液起始浓度对氨氮吸附的影响

为了考察垃圾渗滤液起始浓度对氨氮吸附的影响, 分别配制了 8、10、16、32 mg/L 四种不同浓度的垃圾渗滤液, 并采用控制变量法研究了在同一垃圾渗滤液浓度下, pH 不同对氨氮去除率的影响, 处理效果如图 1 所示。由图 1 可知, 四种不同浓度的氨氮渗滤液在中性条件下对氨氮的去除率明显高于酸性和碱性条件的去除率。在同一 pH 时, 垃圾渗滤液氨氮浓度越高, 氨氮去除率反而越低, 因为改性粉煤灰的吸附量是有限的, 即它的比表面积和表面活性基团是有限的, 当吸附达到饱和时便不再吸附[12], 所以垃圾渗滤液氨氮起始浓度升高时氨氮去除率下降。这说明垃圾渗滤液中改性粉煤灰吸附已经达到饱和, 粉煤灰表面和空隙中氨氮吸附量不再发生变化。

3.2. 改性粉煤灰投加量对氨氮吸附的影响

为了考察粉煤灰投加量与氨氮去除率之间的关系, 设置了 8、10、16、32 mg/L 四组垃圾渗滤液氨氮浓度, 并向每组渗滤液中分别投加 0.3、1.0、1.5、2.0、3.0 g/L 的改性粉煤灰进行氨氮吸附实验, 处理效果如图 2 所示。由图 2 可知, 垃圾渗滤液浓度为 8 mg/L 时的平均氨氮去除率最高, 为 83.13%, 同时, 在同一垃圾渗滤液氨氮浓度的条件下, 氨氮去除率随着改性粉煤灰投加量的增大而增大, 在垃圾渗滤液起始氨氮浓度为 8 mg/L 的条件下, 改性粉煤灰投加量从 0.3 g/L 到 3.0 g/L 时氨氮去除率从 68.84% 达到

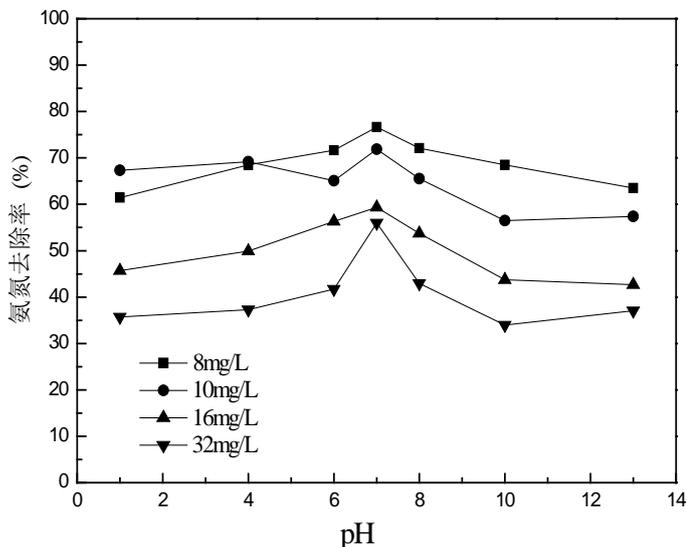


Figure 1. The influence of different initial concentration on the adsorption of $\text{NH}_4^+\text{-N}$

图 1. 不同起始浓度对氨氮吸附的影响

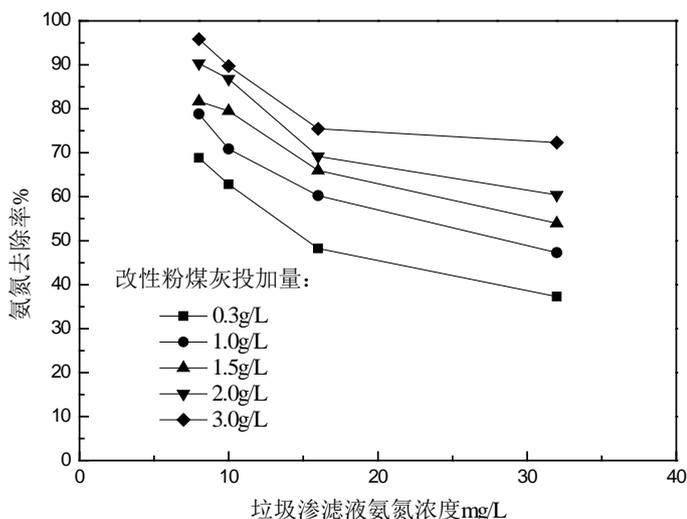


Figure 2. The influence of the dosing quantity of modified fly ash on the adsorption of $\text{NH}_4^+\text{-N}$

图 2. 改性粉煤灰投加量对氨氮吸附的影响

95.87%。因为改性粉煤灰的投加量越大，其有效比表面积及孔隙率越大，表面活性基团越多[13]，越有利于其对氨氮的吸附。

3.3. 不同 pH 对氨氮吸附的影响

本实验设置了 0.3、1.0、1.5、2.0、3.0 g/L 五组不同的改性粉煤灰投加量，并在每组中分别调节 pH 至 1、4、6、7、8、10、13 进行氨氮去除实验，实验效果如图 3 所示。由图 4 可知，pH 为中性时，氨氮去除率显著增高。改性粉煤灰投加量为 3.0 g/L 的条件下，pH 为酸性和碱性时均低于中性时氨氮的去除率，即 80.24%。实验结果表明：在强酸或强碱性溶液下，氨氮去除率低。这充分说明了 pH 是影响吸附

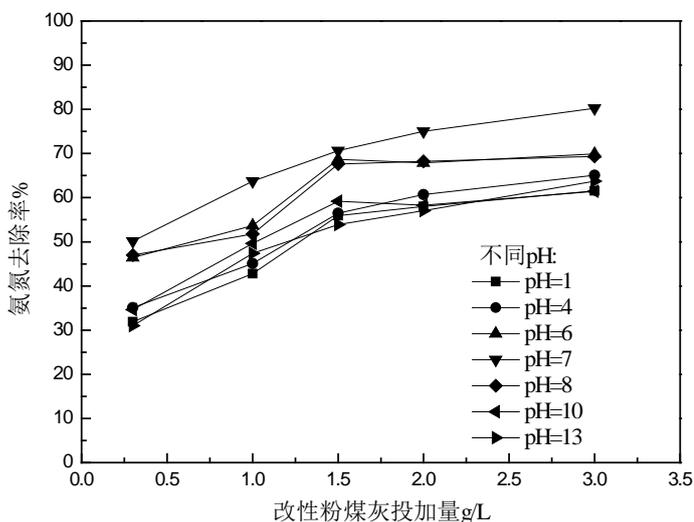


Figure 3. The influence of pH on the adsorption of $\text{NH}_4^+\text{-N}$

图 3. 不同 pH 对氨氮吸附的影响

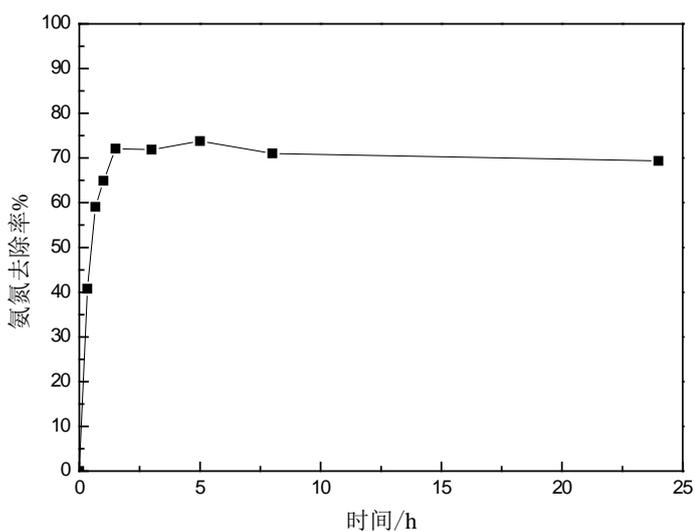


Figure 4. The influence of time on the adsorption of $\text{NH}_4^+\text{-N}$

图 4. 不同时间对氨氮吸附的影响

的重要因素，垃圾渗滤液过酸或者过碱都不利于改性粉煤灰的吸附。pH 影响吸附质的理化性质，即改性粉煤灰表面带电情况，从而影响其对渗滤液中氨氮的吸附。因为 pH 过低时改性粉煤灰表面会存在大量的氢离子，不利于对铵根离子的离子交换吸附，从而导致氨氮去除率的下降。而 pH 过高时，改性粉煤灰表面带负电，存在大量的氢氧根离子，破坏了粉煤灰表面的理化性质从而导致氨氮去除率下降[14]。溶液中 H^+ 越多， H^+ 和 NH_4^+ 会发生竞争吸附而更容易进入改性粉煤灰孔道与阳离子交换，导致氨氮去除率下降；碱性环境下，部分 NH_4^+ 与 OH^- 反应生成 NH_3 。

3.4. 时间对氨氮吸附的影响

在氨氮初始浓度为 16 mg/L，pH 为中性环境，改性粉煤灰投加量为 1.5 g/L 的条件下进行氨氮吸附实验，实验效果如图 4 所示。由图 4 可知，前 20 min 内改性粉煤灰对垃圾渗滤液中氨氮的吸附速率较快，

从 0% 增加到 40.74%，之后吸附速率逐渐减慢，到 90 min 时吸附达到平衡，此时吸附率为 72.07%，吸附量为 2.8828 mg/g。

3.5. 改性粉煤灰吸附氨氮动力学

吸附动力学主要研究吸附反应的速率和影响因素，伪一级，伪二级和颗粒内扩散模型是描述液-固吸附的常用动力学模型[15]-[18]，因此采用这三种方程分别利用最小二乘法对氨氮吸附进行拟合。

改性粉煤灰吸附氨氮的速率与垃圾渗滤液中氨氮的浓度呈线性的关系，由于平衡时氨氮吸附量不易准确测得，所以采用伪一级反应动力学模型，表达式如下(1)：

$$\ln(Q_c - Q_t) = \ln Q_c - k_1 t \quad (1)$$

式中： Q_c 和 Q_t 分别为平衡时和 t 时刻改性粉煤灰的吸附量(mg/g)； k_1 为伪一级吸附速率常数(h⁻¹)。

内部颗粒扩散模型用 Weber-Morris 方程来描述，其表达式如下(2)：

$$Q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (2)$$

式中： k_p 为内部颗粒扩散速率常数(mg/(g·h^{1/2}))； C 为常数。

Q_t 对 $t^{1/2}$ 若是一条经过原点的直线则说明吸附过程主要是粒子内部扩散控制，若偏离了原点则说明主要是外部扩散和内部扩散控制。

伪二级反应模型由 Macky 提出，类似于伪一级反应模型，由于实际过程中不易准确测得平衡的氨氮吸附量，所以采用伪二级模型，它是在二级反应动力学基础上建立的，表达式如下(3)：

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_c^2} + \frac{t}{Q_c} \quad (3)$$

式中： Q_c 和 Q_t 分别为平衡时和 t 时刻改性粉煤灰的吸附量(mg/g)； k_2 为伪二级吸附速率常数(g/(mg·h))。

在时间对氨氮吸附的影响实验中，对吸附早期实验数据进行伪一级模型和内扩散模型拟合，拟合方程分别为： $\ln(Q_c - Q_t) = 1.09123 - 2.28467t$ ； $Q_t = 2.42971t^{1/2} + 0.13621$ ，并对吸附时间为 0~24 h 的改性粉煤灰的氨氮吸附量进行了伪二级模型拟合，拟合方程为：

$$\frac{t}{Q_t} = 0.35885t - 0.00192$$

具体参数见表 1，拟合结果见图 5~7。

通过观察图 5~7 改性粉煤灰对氨氮吸附的三种动力学模型拟合结果和表 1 的相关动力学参数可知，在吸附时间 1.5 h 内，伪一级模型和内扩散模型均能较好地描述改性粉煤灰对垃圾渗滤液中氨氮的吸附过程，相关系数分别为 0.9887，0.96558，但是大多数情况下平衡吸附量 Q_c 是未知的，所以伪一级模型较适合吸附初期的描述；内部颗粒扩散模型中，Weber-Morris 动力学方程拟合直线不经过原点，说明内扩散不是控制吸附过程的唯一步骤。该模型将吸附分为两个阶段，初始阶段为改性粉煤灰表面吸附阶段，该阶段用时短，反应速率较快，之后是以改性粉煤灰内部颗粒扩散为限制速度的吸附阶段[19]，最后达到吸附平衡。相比较于前两种模型，伪二级模型能更好地描述吸附全过程，其相关系数为 0.99948，吸附可分为三个阶段，第一阶段为垃圾渗滤液中 NH_4^+ 通过改性粉煤灰表面液膜扩散至其表面，第二阶段为 NH_4^+ 在粉煤灰内部孔隙扩散吸附，第三阶段达到吸附平衡。

4. 结论

1) 改性粉煤灰对垃圾渗滤液中氨氮吸附的最佳条件是垃圾渗滤液氨氮浓度为 16 mg/L，pH 为中性，改性粉煤灰投加量为 1.5 g/L，吸附时间为 40 min，此时氨氮去除率达到 60% 左右。

Table 1. The related parameters on the adsorption kinetic model

表 1. 吸附动力学模型的相关参数

伪一级反应模型			内部颗粒扩散模型		伪二级反应模型		
k_1 (h ⁻¹)	Q_e (mg/g)	R^2	k_p (mg/(g·h ^{1/2}))	R^2	k_2 (g/(mg·h))	Q_e (mg/g)	R^2
2.28467	2.9780	0.9887	2.4297	0.96558	-67.68	2.7867	0.99948

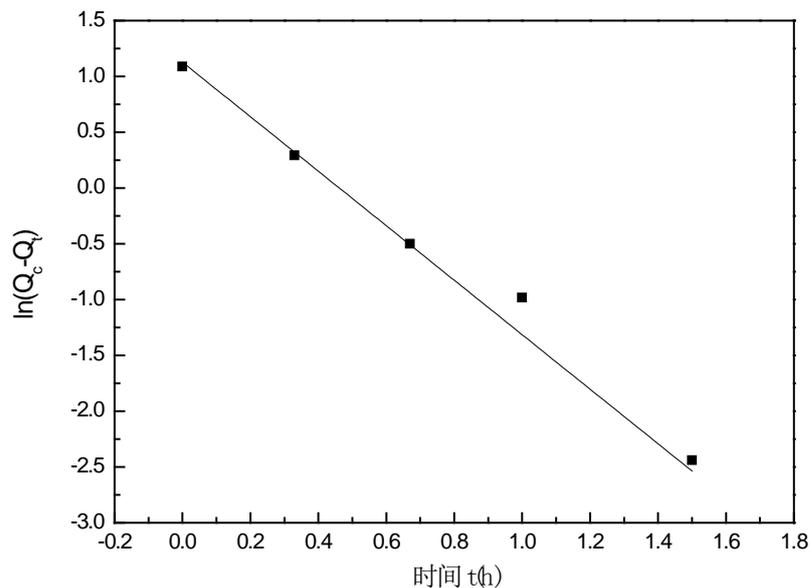


Figure 5. The pseudo-first reaction kinetic model on the adsorption of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ with modified fly ash

图 5. 改性粉煤灰吸附氨氮的伪一级反应动力学模型

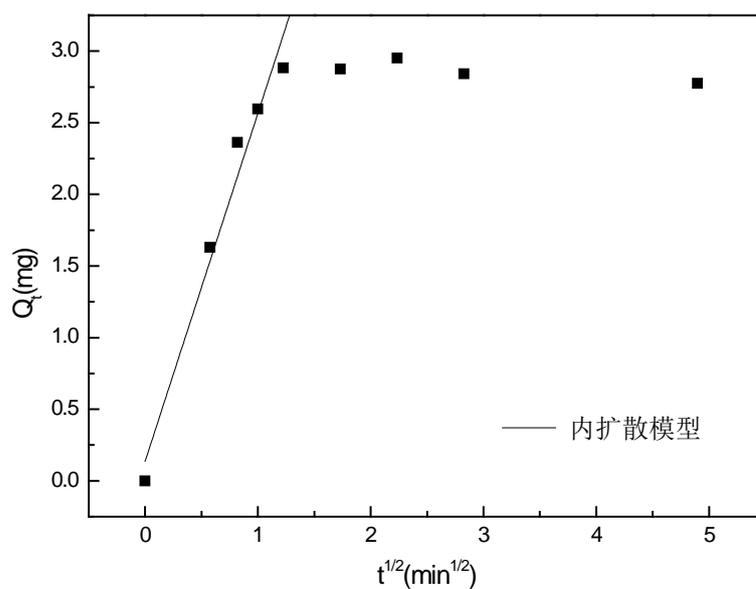


Figure 6. The fitting of Weber-Morris intra-particle diffusion model on the adsorption of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ with modified fly ash

图 6. 改性粉煤灰吸附氨氮的 Weber-Morris 内部颗粒扩散模型拟合

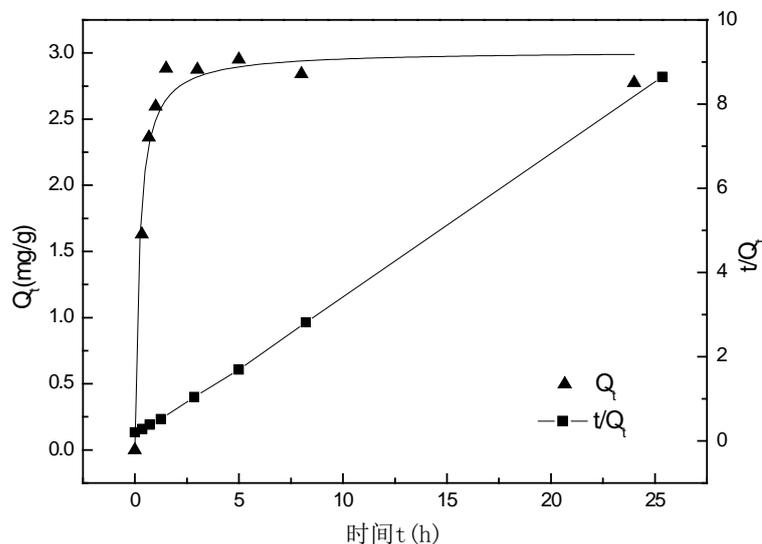


Figure 7. The fitting of pseudo-second reaction kinetic model on the adsorption of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ with modified fly ash

图 7. 改性粉煤灰吸附氨氮的伪二级反应动力学模型拟合

2) 在最佳反应条件下做动力学实验, 可知在 90 min 时改性粉煤灰对垃圾渗滤液中的氨氮吸附达到平衡, 此时吸附率为 72.07%, 吸附量为 2.8828 mg/g。

3) 伪二级反应动力学模型更适合改性粉煤灰对氨氮的吸附全程的描述, 其相关系数为 0.99948; 伪一级模型和颗粒内扩散模型也可描述吸附初期的过程, 相关系数分别为 0.9887, 0.96558。

基金项目

大学生创新训练计划(201310361124), (AH201410361003), 安徽理工大学大学生科研资助项目(ZZ1409)。

参考文献 (References)

- [1] 马丽丽, 刘晓超 (2006) 垃圾填埋场渗滤液处理技术综述. *环境卫生工程*, **1**, 32-39.
- [2] 王武名, 于晓彩, 单连斌, 等 (2003) 粉煤灰在处理造纸废水中的应用. *环境保护科学*, **4**, 24-26.
- [3] 徐晓鸣, 王有乐, 李焱 (2006) 超声吹脱处理氨氮废水工艺条件的试验研究. *兰州理工大学学报*, **3**, 67-69.
- [4] 吴东雷, 许文锋, 殷峻 (2002) 沉淀法、吹脱法处理高浓度味精废水试验研究. *重庆环境科学*, **1**, 43-45.
- [5] 晏波, 胡成生, 朱凡, 等 (2005) 磷酸铵镁沉淀法去除 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的影响因素及应用研究. *环境化学*, **6**, 685-689.
- [6] 黄海明, 傅忠, 肖先明, 等 (2009) 氨氮废水处理技术效费分析及研究应用进展. *化工进展*, **9**, 1642-1652.
- [7] 吕鹏, 翟建平 (2003) 用粉煤灰处理生活垃圾填埋场渗滤液的研究. *粉煤灰综合利用*, **1**, 14-16.
- [8] 左继成, 李成吾, 贺燕 (2013) 氢氧化钠改性粉煤灰制吸附材料研究. *沈阳理工大学学报*, **5**, 12-16.
- [9] Qiu, R.F., Cheng, F.Q., Gao, R., et al. (2014) Ammonia nitrogen removal from micro-polluted river by permeable reactive barriers: lab-scale study with steel slag and fly ash brick in combination as reactive media. *Desalination and Water Treatment*, **52**, 365-374. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2013.787372>
- [10] Noophan, P., Sripiboon, S., Damrongsri, M. and Munakata-Marr, J. (2009) Anaerobic ammonium oxidation by *Nitrosomonas* spp. and anammox bacteria in a sequencing batch reactor. *Journal of Environmental Management*, **2**, 967-972.
- [11] 国家环境保护总局 (2002) 水和废水分析监测方法. 第四版. 中国环境科学出版社, 北京, 279-281.
- [12] 李俊生, 李爽, 刘志维, 左金龙 (2014) 粉煤灰的改性及对废水中氨氮处理条件的优化. *哈尔滨商业大学学报*

(*自然科学版*), **4**, 419-421.

- [13] 操家顺, 王超, 蔡娟 (2007) 低浓度氨氮污水厌氧氨氧化影响因素试验. *南京理工大学学报*, **6**, 775-779.
- [14] 宋慧平, 陈阳飞, 邓坤, 等 (2013) 改性粉煤灰处理氨氮废水的实验研究. *山西水利科技*, **2**, 5-7.
- [15] 石林, 倪若晨, 陈思嘉, 等 (2014) 活性炭纤维对水中典型除草剂的吸附行为. *环境工程学报*, **10**, 4135-4140.
- [16] 王春峰, 李健生, 王连军, 等 (2009) 粉煤灰合成 NaA 型沸石对重金属离子的吸附动力学. *中国环境科学*, **1**, 36-41.
- [17] 曾正中, 王建博, 郭浩磊, 等 (2010) 粉煤灰对渗沥液氨氮的吸附试验及其动力学研究. *中国环境科学*, **5**, 644-649.
- [18] 邹娟, 郭雪松, 李琳, 等 (2011) 天然沸石对氨氮的吸附特性研究. *山西大学学报(自然科学版)*, **3**, 485-491.
- [19] Lei, L., Li, X. and Zhang, X. (2008) Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite. *Separation and Purification Technology*, **3**, 359-366. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2007.05.008>