

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2016.06.017



改性钢渣的制备及其吸附除磷性能

郑怀礼^{1,2}, 葛亚玲¹, 寿倩影¹, 赵纯^{1,2}, 翟俊¹, 张正安¹, 姜嘉贤¹

(1. 重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045;

2. 重庆市水处理混凝剂工程技术研究中心, 重庆 400045)

摘要:研究了改性钢渣吸附除磷影响因素、等温吸附线特征和吸附动力学,并对生物处理后的出水进行吸附除磷研究。结果表明:在初始磷浓度 10 mg/L,投加量 10 g/L、pH 为 7 时,改性钢渣吸附后总磷浓度为 0.687 mg/L,去除率达 93%;改性钢渣对磷的吸附符合 Langmuir 模型,理论饱和吸附量是 1.977 mg/g,吸附动力学符合准二级动力学模型($R^2 > 0.99$);实际生活污水的吸附除磷中,投加量为 50 g/L,反应 2 h 后出水总磷浓度达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级 B 标的排放要求。

关键词:污水处理;除磷;吸附;改性钢渣

中图分类号:TQ424.2 文献标志码:A 文章编号:1674-4764(2016)06-0129-06

Preparation of modified steel slag and its phosphate removal performance

Zheng Huaili^{1,2}, Ge Yaling¹, Shou Qianying¹, Zhao Chun^{1,2}, Zhai Jun¹,
Zhang Zhengnan¹, Jiang Jiaxian¹

(1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-environments, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China; 2. Chongqing Engineering Research Center of Water Treatment Coagulant, Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: The influence factors, adsorption isotherm and kinetics of phosphate removal by modified steel slag were investigated in this study. In addition, the modified steel slag was applied to the phosphate removal of effluent after biological treatment. Result showed that the concentration of total phosphorus decreased to 0.678 mg/L and the removal rate reached 93% after adsorption by modified steel slag at 10 mg/L of initial phosphorus concentration, 10 g/L dosage of modified steel slag and pH 7; The adsorption of

收稿日期:2016-03-09

基金项目:国家水体污染与治理科技重大专项(2013ZX07312-001-03-03);重庆大学建筑学部 2014 年中央高校基本科研业务费(106112014CDJZR210004);重庆大学城环学院“格兰富杯”环境卓越人才培养创新项目

作者简介:郑怀礼(1957-),男,教授,博士生导师,主要从事水环境保护研究与应用,(E-mail)zhl6512@126.com.

Received:2016-03-09

Foundation item: National Water Pollution Control and Governance of Science and Technology Major Special (No. 2013ZX07312-001-03-03); The Central University Basic Scientific Research Foundation of Building Division at Chongqing University (No. 106112014 CDJZR210004); “GRUNDFOS Cup” Innovation Projects of Environmental Personal Training of Urban Construction and Environment Engineering at Chongqing University

Author brief: Zheng Huaili(1957-), professor, doctoral supervisor, main research interests: research and application of water environment protection, (E-mail)zhl6512@126.com.

phosphorus by modified steel slag was in accordance with the Langmuir isotherm model and the theoretical saturated capacity was 1.98 mg/g. The adsorption process could be well described by the pseudo second-order kinetics ($R_2 > 0.99$). Furthermore, in the treatment of domestic wastewater, the total phosphorus concentrations of effluent reached the first B grade discharge standard of GB18918—2002 after treated by modified steel slag for 2 hours with a dosage of 50 g/L.

Keywords: sewage treatment; phosphorus removal; adsorption; modified steel slag

磷不同于碳、氮,在自然界的循环是不可再生的,因此,如何从废水中去除并回收磷资源是目前研究的重要课题^[1]。目前,除磷方法主要有化学沉淀法、生物法、吸附法等^[2-4]。化学除磷不管是在除磷量还是除磷效果方面,都有很显著的优势^[5],但实际应用中存在药剂投加大、污泥难处理等不足;生物法除磷稳定性差且处理效果差,难以达到国家标准^[6]。吸附除磷是通过具有大比表面积、多孔隙的物质对水中 PO_4^{3-} 的亲合力实现除磷过程^[7],具有工艺简单、处理成本低、运行可靠等优点。既可以作为生物除磷后的强化处理,也可以作为单独除磷方法^[8]。另外,通过解吸作用将吸附后的磷进行回收,实现资源的重复利用^[9]。

吸附除磷的关键是找到一种吸附容量高、速度快、价格低廉的吸附剂。目前采用较多的吸附剂有:沸石、粉煤灰、钢渣、硅藻土等,其中钢渣是钢铁工业中的副产物,含有 Ca、Fe、Al、Si 等金属氧化物,其特点是密度大、孔隙多、固液分离速度快、来源广泛且廉价^[10]。开发钢渣在废水治理中的应用是一种经济且有效的方法,对废水除磷有重要的意义。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

钢渣:来源于重庆钢铁(集团)有限责任公司,80目筛分后用蒸馏水清洗干净烘干备用。

仪器: TU1901 紫外-可见分光光度计、pHs-3C 型精密酸度计、手提式不锈钢高压灭菌锅、OTF-1200X 开启式真空管式炉、XMTD-8222 水浴恒温振荡器、HDL-4 台式电动离心机、XRF-1800 型 X 射线荧光光谱仪。

试剂:磷酸二氢钾、浓硫酸、过硫酸钾、抗坏血酸、钼酸铵、酒石酸锑钾、盐酸、氢氧化钠、均为分析纯。

含磷实验用水:用 KH_2PO_4 (分析纯)配置 50 mg/L 的贮备液备用。

生活污水:采用经生物滤池-生物接触氧化处理后的出水。

1.2 实验方法

1.2.1 钢渣改性 用 3 mol/L NaOH 溶液浸泡烘干后的钢渣 24 h,再于开启式真空管式炉中 700 °C 下煅烧 1 h。改性后钢渣的主要化学成分经 XRF 分析,结果见表 1。

表 1 改性钢渣化学成分

Table 1 Chemical composition of modified steel slag %

CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	MnO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅
34.59	30.84	15.90	8.68	2.81	2.64	1.78	1.86

1.2.2 除磷实验 称取一定量的改性钢渣于 250 mL 具塞锥形瓶中,并加入含磷废水 100 mL,调节 pH,在恒温摇床中以 150 r/min 的速度振荡一定时间后,在 3 500 r/min 下离心 5 min,取上清液。

1.2.3 总磷含量测定 用《钼酸铵分光光度法》(GB11893—89)测水中总磷含量。吸取上清液适量于 50 mL 具塞比色管中,加入过硫酸钾稀释至 25 mL 刻度线,于手提式不锈钢高压灭菌锅中 120 °C 下消解 30 min;冷却至室温后依次加入抗坏血酸和钼酸盐,用紫外分光光度计测定吸光度值,根据标线算出水中总磷含量。

2 结果与讨论

2.1 吸附影响因素

通过改变影响除磷效果的因素:初始磷质量浓度、钢渣投加量、pH,依次考察这 3 个主要因素对除磷效果的影响。按式(1)、式(2)分别计算磷的去除率及吸附量。

$$\rho = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$q_t = (C_0 - C_t)V/m \quad (2)$$

式中: ρ 为磷去除率,%; C_0 为初始磷质量浓度,mg/L; C_t 为 t 时刻残余磷浓度,mg/L; q_t 为 t 时刻钢渣对磷的吸附量,mg/g; V 为废水体积,mL; m 为钢渣投加量,g。

2.1.1 初始磷浓度对吸附的影响 初始含磷质量浓度为:5、10、15、20 和 25 mg/L 时,分别加 1 g 改性钢渣,调节 pH=7,于恒温摇床中振荡吸附 30 min,改性钢渣对磷的去除效果见图 1。

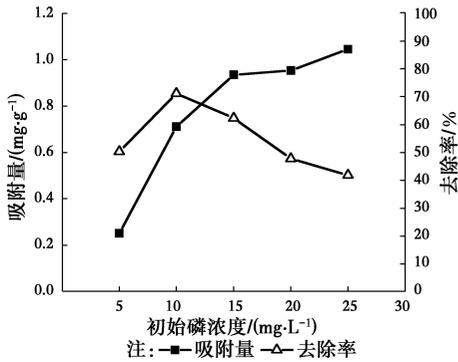


图 1 初始磷浓度对吸附的影响

Fig 1 Effect of initial phosphorus concentration on adsorption

图 1 表明,随着初始磷质量浓度的增加,钢渣对磷的吸附量越来越大。主要是由于初始磷质量浓度越高,可供钢渣吸附的磷越多;同时,含磷废水本身和钢渣外表面液膜之间的浓度差越大,磷向钢渣表面迁移的动力就越大。因此,增大磷质量浓度有利于提高钢渣的吸附作用^[11]。但钢渣对磷的去除率却呈先增后减的趋势,这主要是由于随着初始磷质量浓度的增加,钢渣吸附量增大,逐渐达到饱和,对磷的吸附效果减弱。因此,可以认为,1 g 改性钢渣的最大吸附能力为 100 mL 质量浓度为 15 mg/L 的含磷废水。

2.1.2 钢渣投加量对吸附的影响 初始磷质量浓度为 10 mg/L 时,分别取改性钢渣投加量为 0.2、0.6、1.0、1.4 和 1.8 g,调节 pH=7,于恒温摇床中振荡吸附 30 min,对磷的去除效果见图 2。

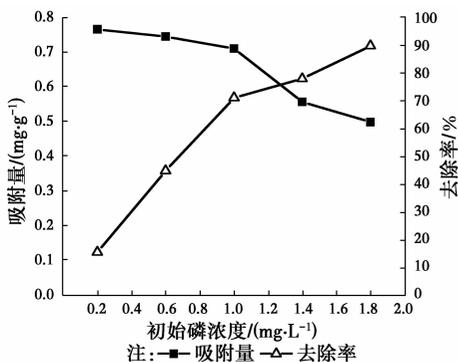


图 2 钢渣投加量对吸附的影响

Fig 2 Effect of slag dosage on adsorption

图 2 表明,随着钢渣投加量的增大,磷的吸附量逐渐降低,去除率却逐渐增大。主要是由于吸附时间较短,吸附未达到饱和,所以去除率增大。随着投加量继续增大,残余磷含量不断减少,吸附过程逐渐达到平衡,吸附量和去除率也趋于稳定。综上,在吸附时间为 30 min 时,选择较佳的改性钢渣投加量为 1 g/100 mL。

2.1.3 初始 pH 对吸附的影响 初始磷质量浓度为 10 mg/L,投加量 1 g,改变初始 pH 为:4、5、5、7、8.5 和 10,吸附 30 min 后对磷的去除效果见图 3。

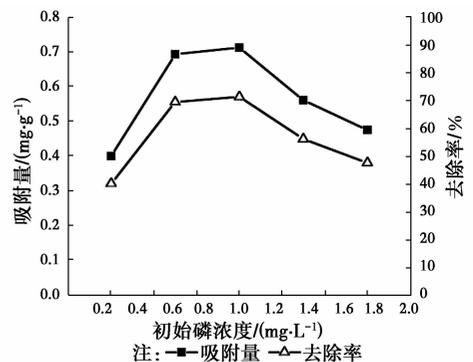


图 3 初始 pH 值对吸附的影响

Fig 3 Effect of pH on adsorption

图 3 表明,pH 在 4~10 之间变化时,磷的吸附量先增大后减小;相应的残余磷浓度先减后降。在 pH=5.5~7.5 范围内,磷的去除效果最好。研究表明^[12],吸附除磷主要通过离子交换吸附和化学沉淀作用实现。强酸条件下,钢渣经水解和电离释放出 Ca⁺、Mg²⁺、Fe³⁺ 等金属离子。



式中:Me 为 Ca、Mg 和 Al 等金属。

金属离子和废水中 PO₄³⁻ 结合,形成相应的磷酸盐沉淀物^[13]。但 Ca、Mg、Fe 等氧化物在低 pH 时溶解度很大,难以吸附在钢渣表面,亦难以发生离子交换,不利于钢渣除磷;随着 pH 增至碱性条件下,OH⁻ 浓度增加,式(3)反应向左进行,不利于磷酸盐沉淀物生成。因此,在 pH=5.5~7.5 范围内,离子交换和化学沉淀共同作用的效果最好,磷去除效果最佳。这与 Xiong 等^[14]的研究结果一致。

2.2 吸附等温线

改变 KH₂PO₄ 初始磷质量浓度为 1、5、10、15、20、30、40、50、60 mg/L,各投加 80 目改性钢渣 1 g,

调节 pH=7, 进行振荡吸附。

改性钢渣等温吸附特性可以通过 Langmuir 和 Freundlich 两个模型拟合, 其线性表达式为

$$C_0/q_0 = C_0/q_m + 1/(q_m b) \quad (4)$$

$$\lg q_0 = (1/n)\lg C_0 + \lg K_F \quad (5)$$

式中: C_0 为吸附平衡时磷浓度; q_m 为单分子层理论最大吸附量, mg/g; b 为吸附强度; n 为吸附指数; K_F 为吸附平衡常数。

按两种模型分别绘制吸附等温线, 根据线性关系计算出相应参数见表 2。

表 2 吸附等温线参数

Table 2 The parameters of adsorption isotherm

Langmuir			Freundlich		
q_m	b	R^2	n	K_F	R^2
1.977	0.516	0.993	2.284	0.763	0.674

表 2 可以看出, 改性钢渣吸附等温线符合 Langmuir 模型, 以单分子层吸附为主。由表 1 可知, 改性钢渣中 CaO、Fe₂O₃ 含量很高, 首先, 含磷废水中 PO₄³⁻、HPO₄²⁻ 会和钢渣中的 Ca²⁺ 通过化学沉淀形成非晶体的 Ca₃(PO₄)₂ 并进步形成更为稳定的 Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ 沉淀物。其次, 钢渣中的 Fe₂O₃ 进入溶液后, 表面上会结合配位水形成水合金属氧化物或氢氧化物, 使钢渣表面形成大量 -OH, PO₄³⁻ 可以通过与 Fe³⁺ 的配位基进行交换而被去除^[15]。通过计算, 改性钢渣理论饱和吸附容量为 1.977 mg/g, 即改性钢渣对磷有很好的吸附效果。

2.3 吸附动力学

称取 80 目改性前后的钢渣各 1 g 分别加入 250 mL 具塞锥形瓶中, 初始磷浓度为 10 mg/L 的 KH₂PO₄ 溶液 100 mL, 调节 pH=7, 进行振荡吸附, 分别在 5、15、30、45、60、90、120、180、240、360、480 min 取出, 离心取上清液测总磷含量。

吸附量随时间的变化见图 4, 随着吸附时间的延长, 改性前后钢渣对磷的吸附量均呈现逐渐增大的趋势, 2 h 后吸附量增加缓慢, 至 8 h 时磷吸附量基本稳定。同时, 改性后钢渣的吸附效果显著增强, 未改性钢渣的平衡吸附量为 0.125 mg/g, 改性后平衡吸附量增大为 0.927 mg/g, 提高了 86.51%。改性前后吸附的动力学采用准二级动力学方程模拟, 线性表达式

$$t/q_t = 1/(K_2 q_0^2) + t/q_0 \quad (6)$$

式中: t 为吸附时间, h; q_t 为 t 时刻吸附量, mg/g; K_2 为准二级吸附速率常数, g/(mg·h); q_0 为吸附平衡时吸附量, mg/g。

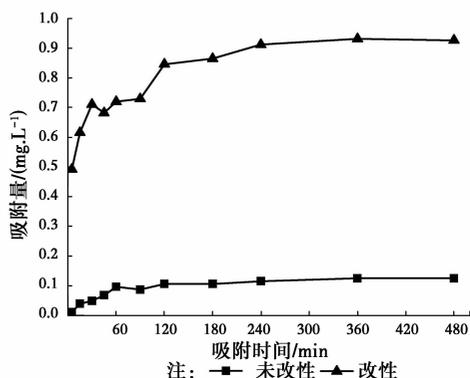


图 4 改性前后吸附动力学曲线

Fig 4 Adsorption kinetic curves before and after modification

改性前后准二级动力学线性模拟的相关系数如表 3 所示。

表 3 改性前后吸附动力学参数

Table 3 The parameters of adsorption kinetic before and after modification

	R^2	$K_2 / (g \cdot (mg \cdot h)^{-1})$	$q_e / (mg \cdot g^{-1})$
改性前	0.996 4	0.985	0.138
改性后	0.998 2	0.437	0.955

可以看出, 钢渣改性前后 q_e 与测定的平衡吸附量均比较接近, 表明钢渣除磷的吸附动力学可以用准二级模型很好的表示, 这与相关文献^[11,16] 结果一致。

2.4 吸附-解吸

取在初始磷浓度 10 mg/L, 投加量 1 g, pH=7 条件下振荡 8 h 后的改性钢渣, 用蒸馏水洗净烘干。分别用 0.1 mol/L 的 NaCl、Na₂CO₃ 和 NaOH 溶液对吸附饱和后钢渣进行解吸实验, 实验结果见图 5。

图 5 表明, 3 种吸附剂都有一定的解析能力, 但 0.1 mol/L 的 Na₂CO₃ 效果最佳, 解吸附率可以达到 84.2%。经 Na₂CO₃ 解吸后的钢渣做吸附再生实验, 其再生率表示为

$$\text{再生率} \% = \frac{\text{饱和吸附容量} - \text{再生吸附容量}}{\text{饱和吸附容量}} \times 100\%$$

计算 0.1 mol/L 的 Na₂CO₃ 解吸后的钢渣吸附再生率达 40.56%, 表明 Na₂CO₃ 是很好的解吸附

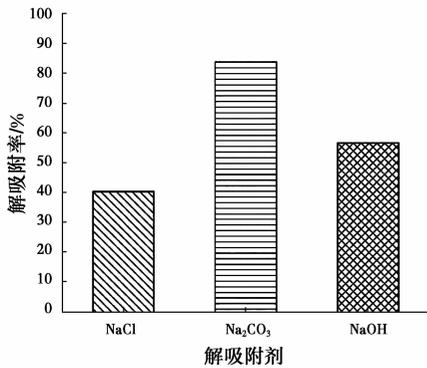


图 5 不同解吸附剂的解吸效果

Fig 5 Desorption abilities of different desorbent

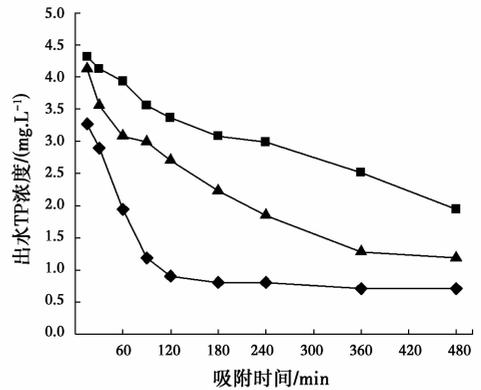
剂,同时,改性钢渣作为吸附剂可以很好的重复利用。

2.5 改性钢渣对生活污水的除磷研究

重庆大学 B 区学生宿舍生活污水经生物滤池——生物接触氧化处理后,取其尾水进行吸附强化除磷实验。分别取 80 目改性钢渣 1、3 和 5 g 于 250 mL 具塞锥形瓶中,加入生物处理尾水 100 mL,振荡吸附,分别在 15、30、60、90、120、180、240、360、480 min 取出,离心取上清液测出水总磷含量。

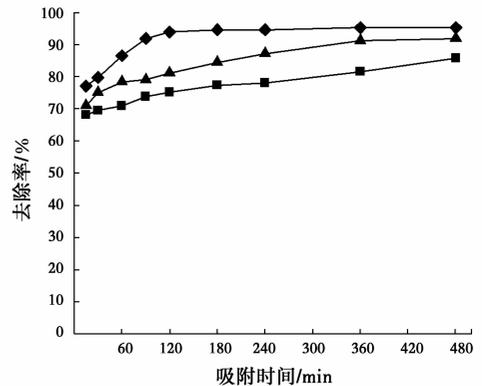
测定生物处理尾水总磷浓度为 14.1 mg/L,初始 pH 为 7.11。前述 pH 对除磷效果的影响中得知,在 pH=5.5~7.5 范围内,改性钢渣对磷的去除效果最佳,故实际污水处理中 pH 可不做调整就在改性钢渣除磷效果最佳范围内,实验结果见图 6。

图 6(a)可以看出,不同投加量下,随着吸附时间的延长,出水总磷浓度均不断降低,这与前述模拟废水除磷实验结果相吻合。另外,随着投加量的增大,出水总磷质量浓度越低。投加量 5 g 时,在吸附 120 min 后出水总磷质量浓度就降到了 1 mg/L 以下,达到一级 B 标的排放要求;而投加量 1 g 时的效果不如模拟废水处理效果好,这主要是由于实际生活污水体系比 KH_2PO_4 模拟废水复杂,废水中除了含磷物质,还含有氮、有机物和重金属离子等,因此,综合处理难度会加大^[17]。图 6(b)中去除率的变化与图 6(a)结果相一致,随投加量增大,吸附平衡后,改性钢渣对总磷的去除率分别达到 85.52%、91.59%和 94.96%。说明,改性后钢渣可以应用于低磷含量的生活污水强化除磷处理,并取得很好的处理效果。



(a) 出水总磷浓度

(a) Total phosphorus concentration of effluent



(b) 去除率

(b) Removal rate

注: —■— 投加量 1 g —▲— 投加量 3 g —◆— 投加量 5 g

图 6 不同投加量下改性钢渣对生活污水的吸附效果

Fig 6 Adsorption abilities of modified slag on sewage at different dosage

3 结论

1)改性钢渣除磷能力受初始磷质量浓度、钢渣投加量及初始 pH 的影响。初始磷质量浓度越大、钢渣投加量越大,除磷效果越好;除磷最佳 pH 范围为 5.5~7.5。

2)改性钢渣对磷的吸附符合 Langmuir 模型,理论饱和吸附量是 1.977 mg/g。吸附动力学符合准二级动力学模型($R^2 > 0.99$),是一个“快速吸附,缓慢平衡”的过程。

3)改性钢渣经 0.1 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液解吸后,解吸效率为 84.2%;再次循环吸附时,吸附再生率达 40.56%,可作为重复利用的除磷吸附剂。

4)生物处理—钢渣吸附组合工艺对含磷量较低的生活污水具有很好的除磷效果,钢渣投加量为 50 g/L 时,吸附平衡时出水总磷质量浓度为 0.71 mg/L < 1 mg/L,满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918—2002)一级 B 排放标准,磷的去除率

达 94.96%。

参考文献:

- [1] REIJNDERS L. Phosphorus resources, their depletion and conservation: A review [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2014, 93(93):32-49.
- [2] ZHAO Y, ZHANG L Y, FAN N, et al. Evaluation of a novel composite inorganic coagulant prepared by red mud for phosphate removal [J]. Desalination, 2011, 273(2):414-420.
- [3] XIONG J B, QIN Y, EJAZUL L, et al. Phosphate removal from solution using powdered freshwater mussel shells [J]. Desalination, 2011, 276(1):317-321.
- [4] SAFAA M R. Phosphate removal from aqueous solution using slag and fly ash [J]. HBRC Journal, 2013, 9(3):270-275.
- [5] 孟顺龙, 裘丽萍, 陈家长, 等. 污水化学沉淀法除磷研究进展[J]. 水处理技术, 2012, 28(35):264-268.
MENG S L, QI L P, CHEN J C, et al. The research process of chemistry precipitation method in phosphorus removal in wastewater [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2012, 28(35):264-268. (in Chinese)
- [6] 蒋贞贞, 郑怀礼, 谭铭卓, 等. 响应面法优化聚合硫酸铁铝的制备及应用[J]. 土木建筑与环境工程, 2013, 35(3):106-114.
JIANG Z Z, ZHENG H L, TAN M Z, et al. Optimization of preparation and application of polymeric aluminum ferric sulfate coagulant by response surface analysis [J]. Journal of Civil, Architecture & Environmental Engineering, 2013, 35(3):106-114. (in Chinese)
- [7] 胡正生, 康长安, 乔支卫. 市政污水除磷技术研究进展[J]. 科技资讯, 2012(8):145-147.
HU Z S, KANG C A, QIAO Z W. Progress of municipal wastewater phosphorus removal technology [J]. Sciences & Technology Information, 2012(8):145-147. (in Chinese)
- [8] CHENG X, HUANG X R, WANG X Z, et al. Phosphate adsorption from sewage sludge filtrate using zinc-aluminum layered double hydroxides [J]. Journal of Hazard Mater, 2009, 169(1/2/3):958-964.
- [9] KUZAWA K, JUNG Y. Phosphate removal and recovery with a synthetic hydrotalcite as an adsorbent [J]. Chemosphere, 2006, 62(1):45-52.
- [10] 徐圆圆, 刘盛余, 陆成伟, 等. 钢渣对直接大红 4BE 染料的脱色性能 [J]. 环境工程学报, 2012, 6(11):4097-4101.
XU Y Y, LIU S Y, LU C W, et al. Decolorization of direct scarlet 4BE by steel slag [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(11):4097-4101. (in Chinese)
- [11] ZUO M Y, RENMAN G, GUSTAFSSON J P, et al. Phosphorus removal performance and speciation in virgin and modified argon oxygen decarburisation slag designed for wastewater treatment [J]. Water Research, 2015, 87:271-281
- [12] 李延波, 邱立平, 王广伟, 等. 水热改性颗粒钢渣的除磷效能[J]. 中国给水排水, 2011, 27(9):74-77.
LI Y B, QIU L P, WANG G W, et al. Phosphorus removal efficiency of hydrothermally modified granular steel slag [J]. China Water & Wastewater, 2011, 27(9):74-77. (in Chinese)
- [13] 段金明, 林锦美, 方宏达, 等. 改性钢渣吸附氨氮和磷的特性研究[J]. 环境工程学报, 2012, 6(1):201-205.
DUAN J M, LIN J M, FANG H D, et al. Adsorption characteristic of modified steel-making slag for simultaneous removal of phosphorus and ammonium nitrogen from aqueous solution [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(1):201-205. (in Chinese)
- [14] XIONG J B, HE Z L, et al. Phosphate removal from solution using steel slag through magnetic separation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(1):211-215.
- [15] 于建. 钢渣吸附在分散式生活污水除磷中研究[D]. 北京:北京林业大学, 2013.
YU J. The study of the phosphate adsorption using steel slag in the decentralized sewage treatment [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2013. (in Chinese)
- [16] YAN Y B, SUN X Y, et al. Removal of phosphate from wastewater using alkaline residue [J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, 26(5):970-980.
- [17] 袁晓丽. 低品位表外磷铁矿在含磷废水中的除磷特性与机理研究[D]. 重庆:重庆大学, 2014.
YUAN X L. The Characteristics and mechanism of phosphate removal from wastewater using low grade iron ore with phosphorus [D]. Chongqing: Chongqing University, 2014. (in Chinese)