

反应条件对钢渣除磷的影响

杨 合, 王 振

(东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 为了更好地利用钢渣具有较大的比表面积、孔隙率和密度, 易于固液分离且不易形成二次污染等特点来处理废水, 确定反应条件对钢渣除磷效果的影响, 对污水中磷的初始浓度、钢渣用量、钢渣粒径、温度、pH 值等因素进行了研究. 研究结果表明, 磷的初始浓度越大, 反应平衡得越快, 对除磷总量影响比较显著; 随着钢渣用量增加、钢渣粒径减小, 磷去除量显著增大; 钢渣对磷的去除适宜在偏酸性条件下进行, pH = 4 时去除率最高; 20 ~ 35 °C 条件下温度对钢渣处理效果的影响较小.

关 键 词: 钢渣; 磷; 去除率; 反应条件

中图分类号: X 703

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)11-1605-04

Effects of Reaction Conditions on Phosphorus Removal by Steel Slag

YANG He, WANG Zhen

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: YANG He, E-mail: yangh@smm.neu.edu.cn)

Abstract: Steel slag has already been used to deal with all kinds of wastewater due to its larger specific surface area, porosity and density, its easy solid-liquid separation and not easy to form secondary pollution. In order to ensure the influence of reaction conditions on the steel slag phosphorus removal effect, many factors such as phosphorus in sewage initial concentration, dosage of steel slag, steel slag particle size, temperature, pH value were investigated. The results showed that reaction equilibrium is faster when the initial concentration of phosphorus is higher, and the effects on total phosphorus removal is greater. With the increase of dosage of steel slag, the decrease of steel slag particle size, the quantity of phosphorus removal has a significant increase. Steel slag for phosphorus removal is appropriate in the acidic conditions, the rate of removal is highest when pH = 4. Steel slag has a little effect on treatment effect under the condition of temperature of 20 ~ 35 °C.

Key words: steel slag; phosphorus; removal rate; reaction conditions

磷是导致水体富营养化的关键元素之一, 磷超标的污水随意排放可导致水体富营养化^[1], 破坏生态平衡. 人工湿地污水处理技术是一种通过过滤、吸附、沉淀、离子交换、植物吸收和微生物分解等多种途径实现污水净化的技术^[2]. 该技术作为一种新型的污水处理技术, 已被广泛应用于处理各种污水.

钢渣是炼钢过程中产生的一种副产物, 其化学组成主要包含钙、铁、硅、镁和少量铝、锰、磷等的氧化物, 其产量约为粗钢产量的 15% ~ 20%. 钢渣可作为添加剂用于生产水泥、混凝土、钢渣

砖, 作为熔剂用于冶炼过程, 还可用于农业与道路工程^[3-5]. 但是, 由于体积安定性等问题, 钢渣未能在上述领域得到推广应用^[6]. 随着钢铁工业的发展, 钢渣已成为目前钢铁行业中最大的“固体废物”来源^[1-3].

研究表明, 钢渣具有易于固液分离从而不易形成二次污染等特点^[4]. 作为一种低耗、低成本、二次污染少的新型污水处理材料, 钢渣能够有效去除废水中的磷. 钢渣除磷主要有两种机理: 一种是钢渣中溶出的钙与磷反应生成钙磷沉淀; 另一种是磷以吸附方式被钢渣去除^[5-8]. 已有文献研

究了钢渣除磷的效果以及相应的热力学和动力学^[9-11],但各因素对钢渣除磷效果的影响的研究还缺乏系统性.因此,本文系统研究了磷初始质量浓度、钢渣用量、钢渣粒径、温度、pH 值等因素对钢渣除磷效果的影响,为钢渣作为有效基质去除废水中磷的实际应用提供基础数据.

1 实验材料与方法

钢渣取自鞍山钢铁集团,钢渣经破碎、干燥后研磨,用不同的筛进行筛分,最终钢渣制成粒径不同的样品备用(0 ~ 38.5 μm , 38.5 ~ 45 μm , 45 ~ 58 μm , 58 ~ 106 μm , 106 ~ 180 μm).采用批量实验方法研究反应条件对钢渣除磷效果的影响.将磷酸二氢钾(KH_2PO_4 ,分析纯)溶于自来水,配制模拟含磷废水(50, 75, 100, 125 mg P/L).准备装有 250 mL 的模拟废水的烧杯,用 NaOH 和 HCl 调节溶液的初始 pH 值,投入不同剂量与粒径的钢渣,持续恒温反应 3.0 h,反应过程中每隔一段时间取样离心,利用紫外分光光度计(岛津 UV2550)通过钼酸铵分光光度法检测磷的浓度,进而讨论磷的初始质量浓度、钢渣用量、钢渣粒径、温度、pH 值对磷去除率的影响.

2 实验结果与讨论

钢渣通过 X 射线荧光光谱(XRF)和 X 射线衍射(XRD)分析,主要化学成分包括 Ca, Fe 和 Si,主要矿物成分如图 1 所示,主要矿物成分包括 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, Ca_2SiO_4 , CaFe_2O_4 等.这些成分表明钢渣有通过沉淀或者吸附去除磷的潜力.

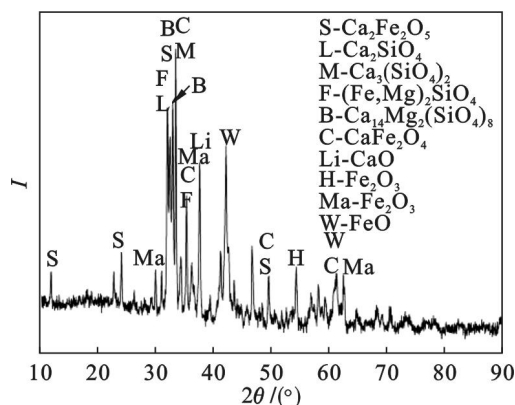


图 1 钢渣的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD diagram of steel slag

2.1 初始质量浓度对磷去除率的影响

图 2 显示了不同初始浓度条件下磷质量浓度

随时间的变化.(钢渣(38.5 ~ 45 μm) 1 g,反应温度 25 $^{\circ}\text{C}$, pH = 7)磷去除率随初始质量浓度的增加而显著降低.初始质量浓度为 50 mg/L 时,60 min 时磷的去除率达到 100%;初始质量浓度为 150 mg/L 时,90 min 之后磷浓度变化很小,趋于平衡,磷去除率仅为 36.39%.如图 3a 所示,磷初始质量浓度对钢渣的除磷能力具有一定影响,初始质量浓度为 75 mg/L 时,磷的去除量最高,达 16.29 mg/g.

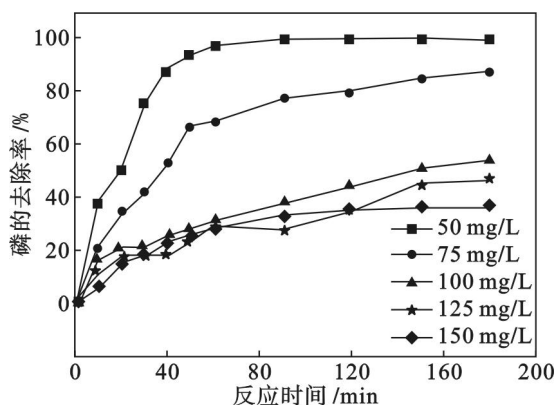


图 2 初始质量浓度对除磷效果的影响
Fig. 2 Effects of initial concentration on phosphorus removal

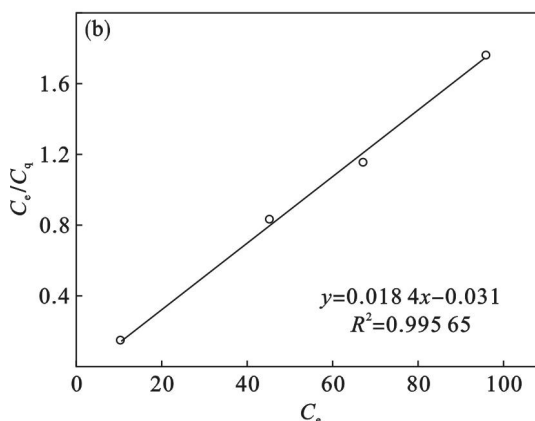
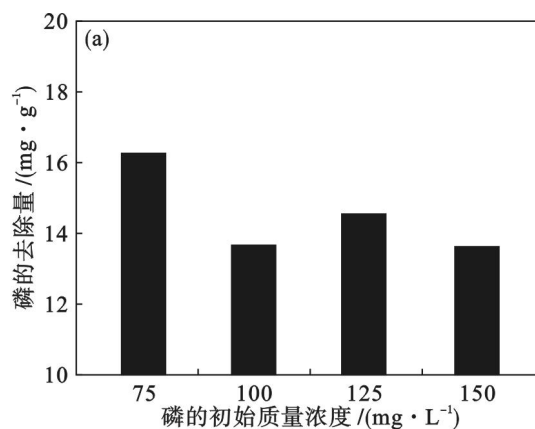


图 3 不同初始质量浓度下磷的去除率与朗格缪尔吸附曲线拟合结果
Fig. 3 The removal rate of phosphorus under different initial concentration and results of Langmuir adsorption curve fitting
(a)—磷的去除率;(b)—朗格缪尔曲线.

不同初始质量浓度下, 磷的浓度在 120 min 后虽有下降, 但变化不大, 可认为反应已经平衡, 可以利用朗格缪尔吸附方程对 75, 100, 125, 150 mg/L 的平衡数据进行拟合, 表达式为

$$\frac{C_e}{C_q} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{k q_m} \quad (1)$$

式中: C_q 为平衡时的吸附量; k 为朗格缪尔平衡常数; q_m 为最大吸附量; C_e 为平衡时溶液的浓度. 拟合结果如图 3b 所示, 相关性可达 0.99 以上, 这与相关研究的结果一致^[12], 可见钢渣对磷的去除主要是通过吸附作用实现的. 故当钢渣的量一定时, 钢渣除磷的能力也是一定的, 当钢渣达到最大吸附量时, 剩余的磷就无法被除去. 溶液初始浓度越高, 溶液本体与钢渣外表面液膜之间的浓度差越大, 导致磷元素向钢渣表面迁移的动力增大, 故当初始质量浓度为 150 mg/L 时, 在反应 90 min 后去除率就最先基本趋于平衡.

2.2 钢渣用量对磷去除率的影响

图 4 显示了不同钢渣用量条件下磷的浓度随时间的变化(初始质量浓度 100 mg/L、钢渣 (38.5 ~ 45 μm)、反应温度 25 $^{\circ}\text{C}$ 、pH = 7). 可知当其他反应条件一定时, 钢渣用量增加, 磷的去除率增大. 钢渣用量为 0.5 g 时磷的去除量为 10.05 mg/g; 钢渣用量为 1 g 时磷的去除量为 13.915 mg/g; 钢渣用量为 1.5 g 时磷的去除率为 17.96 mg/g. 但是, 相对于钢渣用量为 1.5 g 时磷的去除量, 钢渣剂量为 2 g 时磷的去除量仅微弱增加. 这可能由于用量为 2 g 时, 钢渣不能很好地分散于溶液中, 从而部分钢渣未起到除磷作用, 导致磷的去除率并没有显著提高. 可见钢渣去除磷的能力不会随着钢渣用量的增加而不断提高.

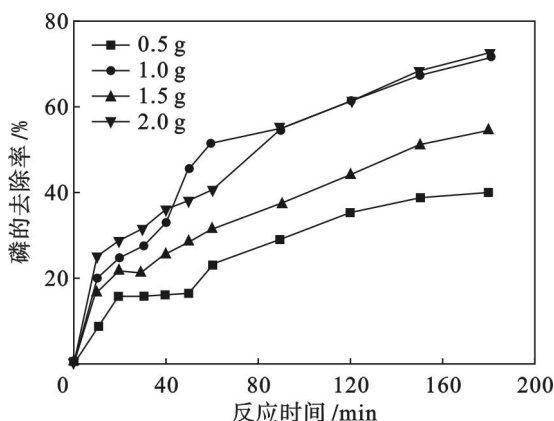


图 4 钢渣用量对除磷效果的影响

Fig. 4 Effects of slag dosage on phosphorus removal

2.3 钢渣粒径对磷去除率的影响

图 5 显示了不同钢渣粒径条件下磷的浓度随

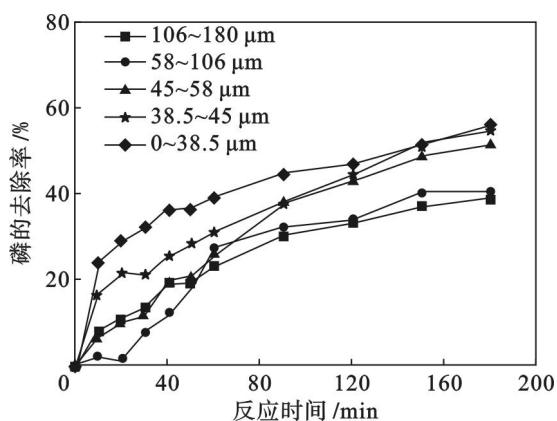


图 5 钢渣粒径对除磷效果的影响

Fig. 5 Effects of size of steel slag on phosphorus removal

时间的变化(初始质量浓度 100 mg/L、钢渣 1 g、反应温度 25 $^{\circ}\text{C}$ 、pH = 7). 钢渣粒径越小, 磷的去除率越高. 时间为 3.0 h 后, 钢渣粒径为 0 ~ 38.5 μm 时钢渣去除率为 56.05 %; 钢渣粒径为 106 ~ 180 μm 时, 磷去除率仅为 38.98 %. 钢渣粒径越小, 钢渣的比表面积越大, 钢渣表面的吸附位点越多, 从而导致上述实验结果. 反应前 60 min, 钢渣粒径为 0 ~ 38.5 μm 时磷的去除率明显高于钢渣粒径为 38.5 ~ 45 μm 时磷的去除率; 但是, 180 min 时两种粒径条件下磷的去除率基本一样. 可见钢渣粒径越小, 磷去除得越快, 但对于平衡时磷的去除率, 并不是粒径越小越好. 这是因为粒径对吸附剂的比表面积和吸附质的扩散速率都有影响, 粒径越小, 吸附剂的比表面积越大, 吸附质的扩散速率也越大, 对吸附越有利; 但是, 粒径过小尽管具有较大的比表面积, 但可能会破坏钢渣的微观结构, 从而影响了磷的去除率^[12].

2.4 温度对磷去除率的影响

图 6 显示了不同温度条件下磷的浓度随时间的变化(初始质量浓度 100 mg/L、钢渣 (38.5 ~

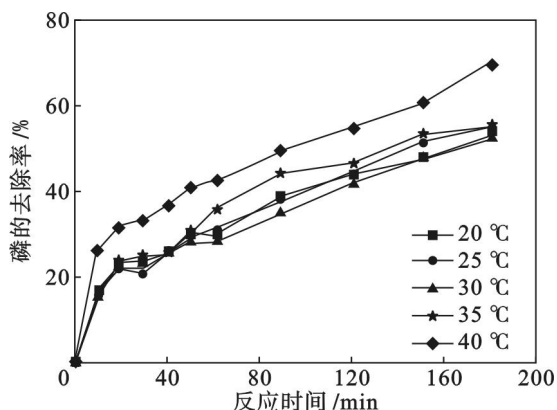


图 6 温度对除磷效果的影响

Fig. 6 Effects of temperature on phosphorus removal

45 μm) 1 g, pH = 7)。反应温度从 20 $^{\circ}\text{C}$ 到 35 $^{\circ}\text{C}$ 时,磷的去除率从 53.09 % 到 55.16 %,去除率只提高了 2 %,可见 20 $^{\circ}\text{C}$ 到 35 $^{\circ}\text{C}$ 反应时温度对磷的去除率的影响很小。但是,温度为 40 $^{\circ}\text{C}$ 时磷的去除率为 69.62 %,相对于 35 $^{\circ}\text{C}$ 时磷的去除率提高了 15.49 %。在实际应用时,室外水体的温度很少能超过 40 $^{\circ}\text{C}$,故 40 $^{\circ}\text{C}$ 以上的磷去除率没有意义,不同温度下钢渣对磷的去除率可能受到季节交替所引起的环境温度变化的影响。

2.5 pH 值对磷去除率的影响

在碱性条件下,氢氧根离子能够与自来水中自然溶解的钙离子发生沉淀而影响钢渣除磷效果,故本文只讨论酸性和中性条件下初始 pH 值对钢渣除磷效率的影响。如图 7 所示,初始溶液的酸性越强,磷的去除率越高(初始质量浓度 100 mg/L、钢渣 (38.5 ~ 45 μm) 1 g、反应温度 25 $^{\circ}\text{C}$)。pH 值为 7 时磷的去除量为 13.67 mg/g, pH 值为 3 时磷的去除量为 17.45 mg/g。这是因为用 1:1 盐酸调节 pH 值后的钢渣与磷的混合溶液,溶液中的 H^{+} 会附着在钢渣表面,同时钢渣表面的 H^{+} 会吸附溶液中的磷酸根,从而有利于磷的去除。另外,钢渣中的碱性物质在反应过程中发生水解,导致反应后溶液呈碱性, pH 值在 7.5 ~ 8.0 之间。

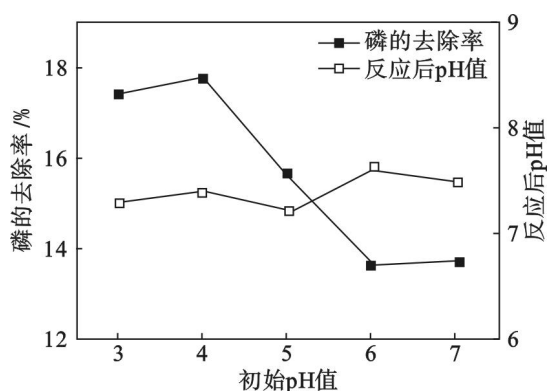


图 7 初始 pH 值对磷去除率的影响以及反应后的溶液 pH 值
Fig. 7 Effect of removal of phosphorus in different initial pH and pH after the reaction

3 结 论

磷的初始浓度对磷的去除率影响比较显著,初始浓度越高反应平衡得越快。钢渣的量和钢渣的粒径对磷的去除率影响显著,在合适的范围内,钢渣的粒径越小、钢渣的剂量越大,越有利于水中磷的去除。20 ~ 35 $^{\circ}\text{C}$ 范围内温度对钢渣除磷效果影响很小,磷的去除率在 54% 左右;当温度为 40 $^{\circ}\text{C}$ 时磷去除率显著增加。初始 pH 值在酸性条

件下更有利于磷的去除,溶液初始 pH 值为 4 时磷去除率为 70.09%,比初始 pH 值为 7 时磷的去除率高了 15.43%。

参考文献:

- [1] 王昶,吕晓翠,贾青竹,等. 含磷废水处理技术研究进展[J]. 水处理技术,2009(12):16-21.
(Wang Chang, Lyu Xiao-cui, Jia Qing-zhu, et al. Progress of phosphorus-containing wastewater treatment technology[J]. *Technology of Water Treatment*, 2009(12):16-21.)
- [2] 石磊. 浅谈钢渣的处理与综合利用[J]. 中国资源综合利用,2011,29(3):29-32.
(Shi Lei. Study on treatment and comprehensive utilization of steel slag [J]. *Chinese Resources Comprehensive Utilization*, 2011, 29(3):29-32.)
- [3] 郭家林,赵俊学,黄敏. 钢渣综合利用技术综述及建议[J]. 中国冶金,2009,19(2):35-38.
(Guo Jia-lin, Zhao Jun-xue, Huang Min. Technical summary and suggestions of comprehensive utilization of steel slag [J]. *China Metallurgy*, 2009, 19(2):35-38.)
- [4] Jha V K, Kameshima Y, Nakajima A, et al. Hazardous ions uptake behavior of thermally activated steel-making slag[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 114(1):139-144.
- [5] Bowden L I, Jarvis A P, Younger P L, et al. Phosphorus removal from waste waters using basic oxygen steel slag[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(7):2476-2481.
- [6] Barca C, Gérente C, Meyer D, et al. Phosphate removal from synthetic and real wastewater using steel slags produced in Europe[J]. *Water Research*, 2012, 46(7):2376-2384.
- [7] Xiong J, He Z, Mahmood Q, et al. Phosphate removal from solution using steel slag through magnetic separation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(1):211-215.
- [8] Pratt C, Shilton A, Pratt S, et al. Effects of redox potential and pH changes on phosphorus retention by melter slag filters treating wastewater [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(18):6585-6590.
- [9] Pratt C, Shilton A, Pratt S, et al. Phosphorus removal mechanisms in active slag filters treating waste stabilization pond effluent [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(9):3296-3301.
- [10] Jha V K, Kameshima Y, Nakajima A, et al. Utilization of steel-making slag for the uptake of ammonium and phosphate ions from aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 156(1):156-162.
- [11] Xue Y, Hou H, Zhu S. Characteristics and mechanisms of phosphate adsorption onto basic oxygen furnace slag [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(2):973-980.
- [12] Zhu T, Jenssen P D, Maehlum T, et al. Phosphorus sorption and chemical characteristics of lightweight aggregates (LWA)-potential filter media in treatment wetlands [J]. *Water Science and Technology*, 1997, 35(5):103-108.