

湿地介质高炉矿渣磷吸附与再生能力研究

翟丽华¹,何连生^{2*},席北斗²,陈月³,孟睿³,霍守亮²,刘鸿亮²

(1. 清华大学环境科学与工程系,北京 100084; 2. 中国环境科学研究院,北京 100012; 3. 北京化工大学环境工程系,北京 100029)

摘要:通过批实验和长期动态柱实验评价了湿地介质高炉矿渣吸附和截留 P 能力,并利用水位落干操作提高 P 吸附再生能力。结果表明,长期柱实验可以精确评价矿渣吸附磷的能力,矿渣磷截留能力达到 1.65 g/kg;湿地保持落干 4 周,磷吸附能力再生,吸附能力提高 58%。矿渣磷吸附饱和后磷组分分析得到树脂提取磷(P_1)占 13%,Fe-P 39%,Al-P 21%,Ca-P 13%(1 mol/L HCl),Ca-P 14%(热浓 HCl)。吸附饱和前后 X 射线荧光衍射分析介质成分发现: K_2O 和 P_2O_5 分别提高 3 倍和 1.7 倍, Al_2O_3 和 FeO 提高 8%。高炉矿渣吸附特性的研究表明该材料能长期有效去除 P,适当干湿交替操作可以延长人工湿地运行年限。

关键词:高炉矿渣;磷;吸附;再生;人工湿地;柱试验;批试验

中图分类号:X511 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2008)12-3410-05

Phosphorus Adsorption and Regeneration of Electric Arc Furnace Steel Slag as Wetland Medium

ZHAI Li-hua¹, HE Lian-sheng², XI Bei-dou², CHEN Yue³, MENG Rui³, HUO Shou-liang², LIU Hong-liang²

(1. Department of Environmental Sciences and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. Department of Environmental Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The long-term phosphorus (P) adsorption and retention capacities of electric arc furnace (EAF) steel slag materials derived from one batch and a 278-d column experiments with a synthetic P solution were compared. The investigations of the regeneration of the P adsorption capacity by water level decrease was conducted. It was revealed column experiment on a long-term basis can determine P saturation of EAF accurately. And the results can be used for realistic estimations of constructed wetland systems (CWS) longevity. EAF slag showed a high affinity for P, reaching a saturation value of 1.65 g/kg. Regeneration experiment of the P adsorbing capacity by this material showed that, after 4 weeks of water level decrease, EAF steel slag was able to increase its initial P adsorption capacity to 2.65 g/kg. A sequential P fractionation experiment was performed to quantify the proportion of P bound to mineral compounds in EAF. From the most loosely bound to the most strongly bound P fraction, P_1 was associated with resin extractable (13%), Fe extractable (0.5 mol/L Na_2CO_3 , 39%), Al extractable (0.1 mol/L NaOH, 21%), Ca extractable (1 mol/L HCl, 13%), and Ca in a stable residual pool (concentrated hot HCl, 14%). X-ray fluorescence analyses of EAF steel slag chemical composition revealed that the continuous application of a P solution resulted in 300% and 170% increases in K_2O and P_2O_5 , respectively. Al_2O_3 and FeO increased by 8%, while the portion of CaO remained unchanged. The investigated properties (P retention potential, regeneration of P adsorption, P fractionation) provide useful data about the suitability of slag material as a media for longterm P removal and dry-wet operation can improve P retention capacity of EAF to prolong the longevity of full-scale CWS.

Key words: electric arc furnace steel slag; phosphorus; adsorption; regeneration; constructed wetland; column experiment; batch experiment

介质对 P 的吸附能力可以用来计算湿地从污水中能截留的最大 P 量,这是估算湿地运行年限的重要参数。因此 P 的吸附能力是湿地介质选择的重要标准。研究者对砾石、飞灰、矿渣、沸石、土壤、黏土、轻质膨润土(LECA)、贝壳、矾土、油页岩、大理石、白云土、红土、高炉矿渣等材料吸附 P 进行过研究^[1~14]。

介质吸附 P 能力一般在实验室用批实验准平衡的方法获得^[12~15]。P 吸附能力一般用吸附等温 Langmuir 或 Freundlich 方程拟合实验数据获得^[8,11]。然而,最近一些研究表明这 2 种方程计算吸附参数并不能反映实际情况^[11]。有必要确立一种新的步骤

或方法提供更真实可信的 P 吸附参数。本研究首先按照已有的批实验方法对矿渣短期的 P 吸附能力进行测试,然后利用动态柱实验探讨介质长期的 P 吸附饱和能力,在长期吸附饱和的基础上通过落干操作来实现 P 吸附能力的再生。测试前和测试后矿渣的矿物组成用 X 射线荧光衍射波谱分析。最后,用分步提取法分析 P 组分含量。通过上述步骤来分析

收稿日期:2007-10-27;修订日期:2008-05-20

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973)项目(2002CB412302, 2002CB412303);国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA10Z411)

作者简介:翟丽华(1977~),女,博士研究生,主要研究方向为污水生态工程处理,E-mail: dilh03@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人,E-mail: heliansheng08@126.com

高炉矿渣作为湿地介质的可能性以及对该介质湿地的运行年限进行估算。

1 材料与方法

高炉冶炼铁的副产品高炉铁矿渣,矿渣过10 mm和2.5 mm筛,元素组成见表1。

1.1 最大P吸附能力的批实验

配置KH₂PO₄溶液,浓度1、2.5、5、10、20、40、80、160、320 mg/L,以P计。置35 g矿渣和700 mL配制溶液于1000 mL锥形瓶,介质(质量)溶液(体积)=

1~20.溶液置于往复式振荡机,转速175 r/min,温度25℃。每种浓度3个重复。PO₄³⁻-P浓度用钼蓝比色法测定。P的吸附能力用系列时间段内溶液浓度和初始浓度的差值作图,用非线性的Langmuir方程拟合^[6]:

$$P_a = \frac{abc}{1 + ac}$$

式中,c为平衡时溶液P的浓度,mg/L,P_a为单位质量介质的吸附量,mg/g,a为介质P吸附能力常数;b为最大吸附量(mg/g)。

表1 矿渣元素成分特征

Table 1 Chemical composition of the EAF steel slag

元素成分	Fe	Ca	Mg	Si	Al	Ti	Mn	Cr	P	Na	K
占总重的质量分数/%	25.5	22.1	6.33	6.66	4.25	1.12	0.69	0.25	0.19	0.036	0.020

1.2 矿渣最大P吸附能力长期柱实验

在有机玻璃柱(ϕ 15 cm,高度30 cm)分6层填入2.4 kg风干的矿渣介质,每层约1.8~2.5 cm,孔隙率=41%,孔隙体积0.6 L。柱子上下端多孔板封口,外接阀门控制进出水。每周配置2次合成溶液,P浓度350~400 mg/L,连续重力流,流速1.5 L·d⁻¹,保持整个实验期间介质水分饱和。平均接触时间(孔隙体积停留时间)为9 h(0.38 d)。如此高的流速是为了研究高水力负荷下矿渣介质截留P的能力,并能减少沉积。进出水样品每天收集分析1次,测试P成分、pH值和ORP。

1.3 P吸附能力再生

达到P吸附饱和点后,排出柱中溶液,保持无溶液状态4周,即落干操作,为重新测定吸附能力准备。4周后按测试吸附饱和能力的步骤进行再生能力实验。

1.4 X射线荧光衍射分析和P组分提取分类

当P达到再生饱和点后,柱中溶液全部排出,矿渣取出放入恒温干燥箱中,105℃干燥过夜,处理和未处理样品各3份用X射线荧光衍射(Philips PW2400)分析介质成分。

取5份矿渣分别用5种不同提取方法分析P组分,每种提取历时16 h,步骤如下:去离子水中阴离子交换树脂(SB-6407 Gelman Sciences, Inc.)提取;

0.5 mol/L NaHCO₃;0.1 mol/L NaOH;1 mol/L HCl;浓热HCl。重碳酸和碱提取的P分别代表Fe和Al结合态P;1 mol L⁻¹ HCl提取非稳态Ca-P;浓HCl提取的是稳态的Ca-P^[16]。图1为P吸附再生装置示意。

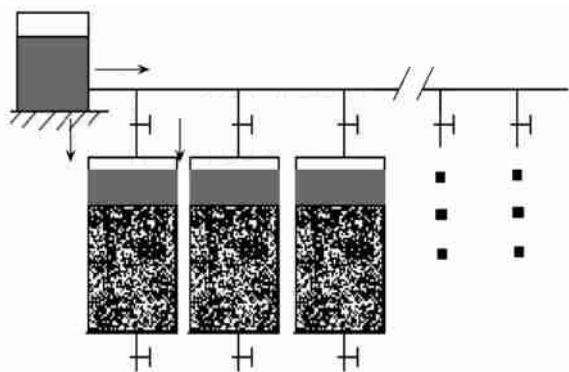


图1 P吸附与再生装置示意

Fig. 1 Sketch map of P adsorption and regeneration test

2 结果与分析

2.1 批实验最大P吸附量

P的吸附数据根据Langmuir方程作图,对每一个初始P浓度溶液得到P最大吸附量b和最大吸附能力常数a。当初始浓度逐渐升高,P的最大吸附量提高了13倍(0.31~3.93 g/kg),吸附能力下降300多倍[从3.36~0.01 g·(kg·d)⁻¹],见图2。这一结果表明批试验初始浓度对介质最大吸附量的影响很大。

2.2 柱实验矿渣P饱和潜能

在长期柱子实验中,连续浸泡P溶液的介质124 d达到P饱和。共计注入P75.96 g,出水有72 g,P的饱和值为1.65 g/kg(见图3)。初始溶液pH值在8.5~9.0之间变化,而出水pH值在9.9~10.5之间。初始溶液的Eh值范围在150~220 mV,出水Eh有一定的提高(180~240 mV),提高幅度不大。

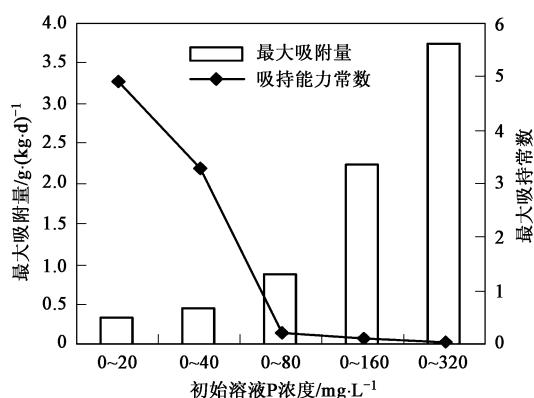


图 2 初始 P 浓度对最大吸附量和吸附饱和能力影响

Fig. 2 Effects of initial P concentrations on P maximum adsorption and saturation capacities

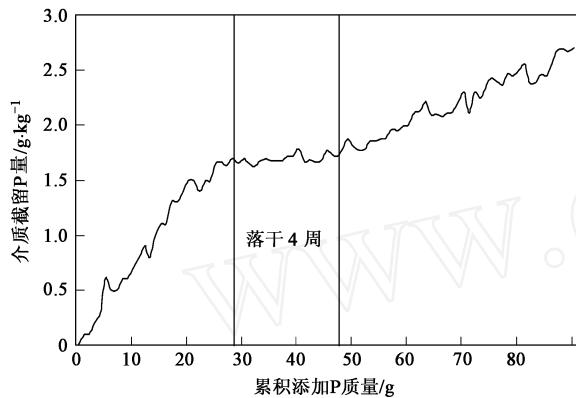


图 3 矿渣 P 吸附的饱和与再生

Fig. 3 Curve of P adsorption and regeneration

2.3 磷吸附能力再生

如图 3 所示,柱实验在放空 4 周后,介质吸附 P 重新开始。在接下来的 124 d 内,介质吸附能力达到初始 P 吸附能力的 58%,相应地提高 P 饱和能力 1.58 倍,即从 1.65 增加至 2.61 g。在研究期间,总共 360 倍孔隙体积溶液经过介质。从实验开始计算,在达到 2.61 g/kg 矿渣饱和指数之前,总共输入了 P 153.22 g,出水 P 只有 146.96 g,截留了 6.26 g。初始溶液 pH 在 8.7~9.0 之间变化,出水 pH 升高(范围 9.6~10.0)。初始 Eh 范围 175~220 mV,而出水 Eh 160~210 mV。

2.4 X 射线荧光衍射光谱分析和 P 组分提取分析

在实验前后矿渣组分荧光衍射光谱分析见表 2。在 P 饱和后,矿渣 K₂O 含量比例提高 3 倍而 P₂O₅ 提高 2.6 倍。Al₂O₃ 提高 9.2%,FeO 提高 8.8%,而 CaO 基本保持不变。提取分析结果显示 Fe-P 占 P 组分的质量分数最多(36%),其次是 Ca-P(1 mol L⁻¹)

HCl 和热浓 HCl 提取) 占 13% 和 21%,见图 4。

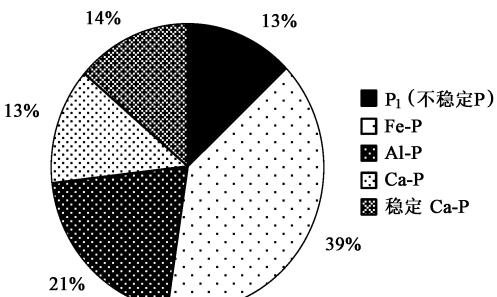


图 4 P 组分提取分析

Fig. 4 Distribution of P bound fractionation

表 2 介质组分 X 荧光光谱分析结果

Table 2 Results of X-ray fluorescence analyses

组分	处理前 / %	处理后 / %
CaO	34.0 (±2.5)	33.8 (±0.7)
FeO	31.3 (±1.3)	34.1 (±1.2)
SiO ₂	14.9 (±0.6)	15.2 (±0.4)
MgO	10.4 (±1.1)	10.4 (±1.3)
Al ₂ O ₃	4.5 (±0.5)	4.9 (±0.1)
MnO	2.9 (±0.6)	1.4 (±0.1)
TiO ₂	0.8 (±0.05)	0.9 (±0.02)
P ₂ O ₅	0.4 (±0.05)	1.05 (±0.04)
K ₂ O	0.02 (±0.001)	0.06 (±0.005)

3 讨论

3.1 矿渣 P 吸附能力和饱和潜能

在早期序批式研究介质磷吸附的实验中,认为影响 P 最大吸附能力的因素有介质本身的特性、接触时间、温度、体积质量比、电解液类型、浓度、筛分前介质初始含水率、初始磷浓度等^[7~14,16~19]。上述因素中,初始 P 浓度是介质 P 吸附能力的最大影响因子。初始浓度高时,介质 P 吸附能力也高。本实验也验证了这一结论。当初始浓度 320 mg/L,会导致矿渣的最大吸附量比使用最低浓度的吸附量高 13 倍(0.31~3.93 mg/g)。

批实验可以用来选择和比较适合湿地的有吸附 P 能力的介质,一个现场规模的湿地用一个长期的柱实验获得的 P 饱和值做参考值相对更可靠^[4]。本实验用高进水浓度和低水力停留时间($P = 375 \text{ mg L}^{-1} \pm 23.2 \text{ mg L}^{-1}$; $HRT = 0.38 \text{ d}$)以减少柱实验时间。18 周后达到了 P 的吸附饱和值 1.65 g kg^{-1} 。当需要用介质 P 吸附饱和能力来衡量湿地运行年限时,本研究认为高负荷低水力停留时间实验是可行的,尽管这也不能代表真正 P 的吸附饱和能力。

长期 P 吸附柱实验比用高初始 P 浓度的最大 P 吸附批实验获得值更可信^[4]。批实验中,过度的振荡频率会破坏颗粒、提高介质表面积,导致 P 吸附能力过高估计。柱子实验中,介质保持完整,分布均衡,与溶液接触充分,介质逐渐吸附平衡。然而,一旦吸附达到平衡后,介质不能再截留 P。由于实验时间的限制,以及对以前实验的认识,进水 P 浓度在 40~400 mg L⁻¹ 是合适的。在这一浓度范围内,介质 P 吸附饱和时间约为 3~5 个月。

3.2 P 截留再生

介质的 P 吸附再生能提高湿地 P 的去除能力。并联或串联多阶段系统被许多研究者推崇,主要是为了防止和解决水力分布不均匀和减少短流、死区等;该系统也可以改变操作方式,实现干湿交替提高 P 的吸附量^[5,20]。多阶段湿地理论上能延长湿地系统寿命。本实验显示矿渣介质落干时间 4 周能再获得 P 截留能力的 58 %。

介质 P 吸附能力再生机制示意如图 5。介质落干导致 pH 值提高,影响 Ca、Fe 与 P 的结合,介质表面离子以扩散方式进入溶液构成过饱和溶液,从而介质表面产生一部分新空隙有利于 P 的吸附、沉淀和结晶。在实验开始的 124 d 内,出水的氧化还原电位(Eh)在 180~240 mV 变化,在落干 28 d 后,出水 Eh 下降至 160 mV,之后在 165~210 mV 之间变化。氧化还原电位的降低可能会导致 P 吸附能力的上升,因为 Fe 和 Al 结晶会转化为无定型态,提供更大的比表面积,而且无定型态提供大量的 OH 基,提供更多的吸附点^[21]。但总体上,P 截留能力再生现象的确切机制还不甚了解,需要进一步研究。

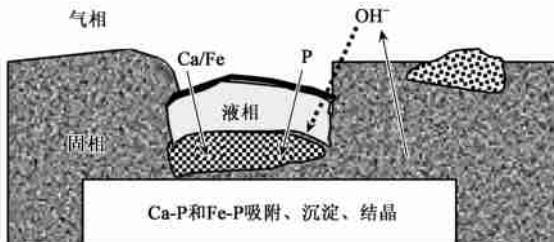


图 5 介质 P 吸附能力再生机制示意

Fig. 5 Proposed mechanism to explain regeneration of P adsorption potential

3.3 介质充填湿地系统运行年限估算

任何湿地系统的运行年限都基于待处理的水质条件。假设在低负荷率下的 P 去除能力与高负荷率下相似,以处理城市污水为例:假设城市污水 [2.3 g/(人·d)],根据湿地设计规范(5 m²/人,深度 0.6 m)

的页岩(0.73 g kg⁻¹)湿地运行年限为 7~20 a^[8]。本实验中介质 P 饱和吸附能力是页岩的 2.26 倍(1.65 g kg⁻¹),相应的运行年限达到 15~45 a。

在本实验条件下,P 的截留能力主要是介质吸附而不是沉淀。一些文献数据都显示 P 的去除主要是通过吸附获得^[7,10]。当 pH 值 7~9,无定型磷酸钙(ACPs)转化为磷酸八钙(OCP)。在碱性更大的环境(pH > 9.3),磷酸八钙能快速水解为热力学更稳定的羟磷灰石(HAP),OCP 很难测到,而无定型磷酸钙在没有中间过渡的情况下也能转化为 HAP^[22,23]。在本实验中,布水箱和实验柱都是密封的,减少了大气中 CO₂ 的干扰,减少了 CaCO₃ 生成。出水 pH 范围 9.5~10.3(前 124 d 内 9.9~10.5,28 d 落干后降低到 9.5,在实验的最后 124 d 末端达到 10.3),这个值预示着 HAP 可以直接生成。如果 HAP 生成,可以看到在介质的表面有一层白色的沉积物存在,它可以用 X 射线荧光光谱分析,这一点已经被实验证实。

考虑到介质接近吸附饱和时 P 的去除率低,因此在饱和前更换介质虽然减少运行年限但是有益于沉淀和保证脱 P 效果。为了深入地了解 P 截留机制,本试验只是利用合成溶液(KH₂PO₄)以防止被有机质堵塞。

鉴于矿渣湿地出水的 pH 值相对较高,一般达到 8.5~10.5,植物的生长可能受限。因此需要考虑不同的廊道设计或调整进出水操作,如采用不同填料混合,在流程上考虑植物前后配置等。

4 结论

(1) 长期柱实验能精确评价矿渣吸附磷的能力。矿渣磷截留能力达到 1.65 g kg⁻¹ 矿渣;湿地保持落干 4 周,介质磷吸附能力能提高 58 %。

(2) 矿渣磷吸附饱和后树脂提取磷占 13 %,Fe-P 39 % (0.5 mol L⁻¹ Na₂CO₃),Al-P 21 % (0.1 mol/L NaOH),Ca-P 13 % (1 mol/L HCl),Ca-P 14 % (热浓 HCl)。X 射线荧光衍射分析吸附饱和的介质成分发现:K₂O 和 P₂O₅ 分别提高 3 倍和 1.7 倍,Al₂O₃ 和 FeO 提高 8 %。

(3) 高炉矿渣吸附特性的研究(P 截留能力、P 吸附再生、P 组分分析)表明,该材料作为湿地介质能长期有效去除 P,通过适当干湿交替操作可以延长人工湿地运行年限。

参考文献:

- [1] Richardson C J. Mechanism controlling phosphorus retention capacity in freshwater wetlands [J]. Sciences 1985, 228(4706): 1424-1427.

- [2] Richardson C J , Craft C B. Constructed Wetlands for Water Quality Improvement [M]. Boca Raton , FL : Lewis Publishers ,1993.
- [3] Kadlec R , Knight R L. Treatment Wetlands [M]. Boca Raton , FL : CRC Press , 1996.
- [4] Johansson L. Blast furnace slag as phosphorus sorbents - column studies [J]. Sci Total Environ , 1999 , **22**(9) : 89-97.
- [5] Drizo A , Frost C A , Grace J. Physico-chemical screening of phosphate-removing substrates for use in constructed wetland systems [J]. Water Res , 1999 , **33**(17) : 3595-3602.
- [6] Drizo A , Forget C A , Chapuis R P , et al. Are the Linear Langmuir Predictions of Phosphate Retention by Adsorbing Materials ? [R]. Paris : The 1st World Congress of the International Water Association , 2000.
- [7] Johansson L. The use of Leca (Light Expanded Clay Aggregates) for the removal of phosphorus from wastewater [J]. Water Sci Tech , 1997 , **35**(5) : 87-93.
- [8] Zhu T , Janssen P D , Maehlum T , et al. Phosphorus sorption and chemical characteristics of lightweight aggregates (LWA)-potential filter media in treatment wetlands [J]. Water Sci Tech , 1997 , **35**(5) : 103-108.
- [9] Roques H , Nugroho-Judy L , Lebugle A. Phosphorus removal of wastewater by half-burned dolomite [J]. Water Res , 1991 , **25**(8) : 959-965.
- [10] Yamada H , Kayama M , Saito K. Fundamental research on phosphate removal by using slag [J]. Water Res , 1986 , **20**(5) : 547-577.
- [11] Sakadevan K , Bavor H J . Phosphate adsorption characteristics of soils , slags and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems [J]. Water Res , 1998 , **32**(2) : 393-399.
- [12] Baker M J , Blawes D W , Ptacek C J . Laboratory Development of Permeable Reactive Mixtures for the Removal of Phosphorus from Onsite Wastewater Disposal Systems [J]. Environ Sci Tech , 1998 , **32** : 2308-2316.
- [13] Grunberg B , Kern J. Phosphorus retention capacity of ironore and blast furnace slag in subsurface flow constructed wetland [A]. Florida : Proceedings of the 7th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control , IWA , 2000. 113-120.
- [14] Brooks A S , Rozenwald M N , Geohring L D , et al. Phosphorus removal by wollastonite : A constructed wetland substrate [J]. Ecol Eng , 2000 , **15** : 121-132.
- [15] Arias C A , Del Bubba M , Brix H. Phosphorus removal by sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds [J]. Water Res , 2000 , **35**(5) : 1159-1168.
- [16] Tiessen H , Mbir J O. Characterization of available P by sequential extraction [A]. In: Carter M R(ed) . Soil Sampling and Methods of Analysis [C]. Chelsea , MI : Canadian Society of Soil Science/Lewis Publishers , 1993.
- [17] Proctor D M , Fehling KA , Shay E C , et al. Physical and Chemical Characteristics of Blast Furnace , Basic Oxygen Furnace , and Electric Arc Furnace Steel Industry Slags [J]. Environ Sci Tech , 2000 , **34** : 1576-1582.
- [18] National Slag Association (NSA) . Steel Slag A Premier Construction Aggregate [M]. National Slag Association : Wayne , PA , 1998.
- [19] Bowles J E. Physical and Geotechnical Properties of Soils [M]. (2nd ed) . New York : McGraw-Hill , 1984.
- [20] Brix H. Constructed wetlands for municipal wastewater treatment in Europe[A]. In: Wetlands[C]. (2nd ed) . New York : 1993. 439-450.
- [21] Drizo A , Comeau Y , Forget C , et al. Phosphorus Saturation Potential: A Parameter for Estimating the Longevity of Constructed Wetland Systems [J]. Environ Sci Tech , 2002 , **36** : 4642-4648.
- [22] Johansson L , Gustafsson J P. Phosphate removal using blast furnace slags and opoka-mechanisms [J]. Water Res , 2000 , **34**(1) : 259-265.
- [23] Valsami-Jones E. Calcium Phosphate Precipitation[A]. In: the 2nd International Conference on Phosphorus Recovery for Recycling from Sewage and Animal Wastes[C]. Amsterdam The Netherlands , 2001.