

水热改性颗粒钢渣的除磷效能

李延波¹, 邱立平¹, 王广伟¹, 张守彬^{1,2}, 翟学东², 马 军²

(1. 济南大学 土木建筑学院, 山东 济南 250022; 2. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘 要: 研究了水热改性颗粒钢渣对低浓度含磷废水的除磷效能及影响因素。结果表明,与普通钢渣相比,改性钢渣的除磷能力显著提高,且适宜的废水 pH 值范围更广;当初始磷浓度为 10 mg/L、改性钢渣投量为 20 g/L 时,反应 2 h 后即可使磷浓度降到 0.1 mg/L 以下。改性前钢渣主要通过离子交换吸附作用除磷,改性后钢渣则主要通过化学沉淀作用除磷。XRD 表征结果显示,普通钢渣表面的矿物活性在水热及激发剂的条件下被活化,并生成利于磷酸盐在其表面富集沉淀的水化硅酸钙和氢氧化钙;改性钢渣除磷反应的产物主要为非单一晶形或无晶形的磷酸钙沉淀。

关键词: 水热改性钢渣; 含磷废水; 除磷; 磷酸钙

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2011)09-0074-04

Phosphorus Removal Efficiency of Hydrothermally Modified Granular Steel Slag

LI Yan-bo¹, QIU Li-ping¹, WANG Guang-wei¹, ZHANG Shou-bin^{1,2},
ZHAI Xue-dong², MA Jun²

(1. School of Civil Engineering and Architecture, University of Jinan, Jinan 250022, China;

2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology,
Harbin 150090, China)

Abstract: The efficiency and influence factors of phosphorus removal from low-concentration phosphorus-containing wastewater by hydrothermally modified granular steel slag were evaluated. The results show that the modified steel slag is more efficient than raw steel slag in phosphorus removal, and the suitable pH range of wastewater is wider. When the initial phosphorus concentration is 10 mg/L and the modified steel slag dosage is 20 g/L, the phosphorus concentration can be decreased to less than 0.1 mg/L after 2 h. The mechanism of phosphorus removal by raw steel slag is mainly through ion exchange adsorption, which is different from that of modified steel slag with chemical precipitation. The results of XRD show that the activity of the minerals on the surface of raw steel slag can be activated by activators under hydrothermal condition, the calcium silicate hydrate and calcium hydroxide are the main hydrated products which can promote the phosphate to precipitate on the steel slag. The reaction products from phosphorus removal by modified steel slag are amorphous calcium phosphate or mixtures of non-single crystal calcium phosphates.

Key words: hydrothermally modified steel slag; phosphorus-containing wastewater; phosphor-

us removal; calcium phosphate

目前常用的废水除磷方法主要有化学沉淀法、生物法、结晶法、吸附法等^[1]。其中,结晶法是使废水通过载有某种晶种的结晶床,除磷高效且能回收磷,具有广阔的发展前景,但结晶工艺及操作条件较复杂;吸附法是一种利用吸附剂去除特定物质的高效低耗方法,具有工艺简单、运行可靠等优点,但吸附剂存在饱和与再生的问题。目前国内外利用结晶法或吸附法处理含磷废水的研究主要集中在除磷材料上,如粉煤灰、沸石、钢渣等,开发低成本、高效率的多孔除磷材料是废水除磷领域研究的重点。

钢渣是一种含有 Ca、Si、Fe、Mg、Al 等金属氧化物的工业废弃物,具有一定的碱性和较大的比表面积,目前我国主要用于冶金工业、建材、公路建设等,但其利用率仅为 10%。近年来,钢渣因其良好的吸附性能而受到广泛关注,利用钢渣处理含磷废水的研究已有诸多报道^[2,3],但大都集中在微粉钢渣的研究且除磷效果并不理想,这使得钢渣在实际应用中受到诸多限制,如在滤池应用中会造成滤料堵塞及频繁反冲洗,而利用颗粒钢渣除磷的研究却鲜见报道。笔者研究了水热条件下改性颗粒钢渣去除废水中磷酸盐的可行性,以期开发新的除磷材料提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验用颗粒钢渣为济南钢铁集团鲍德炉料公司的转炉钢渣,钢渣粒径为 3~5 mm。试验前,钢渣经去离子水冲洗数次并置于 105℃ 下烘干。钢渣的主要化学成分见表 1。

表 1 钢渣的化学成分

Tab. 1 Chemical composition of steel slag %

项 目	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	FeO	P ₂ O ₅
含量	38.91	13.32	1.57	23.11	3.61	18.0	1.47

试验用含磷废水由 KH₂PO₄ 和蒸馏水配制而成,pH 值用 1 mol/L 的 HCl 或 NaOH 溶液调节。

主要试验仪器:高压反应釜,SHA-B 水浴恒温振荡器,752s 紫外可见分光光度计,PB-10 酸度计,GZX-9140MBE 鼓风干燥箱,AUY120 分析天平。

1.2 试验方法

1.2.1 钢渣的改性处理

钢渣的改性:将颗粒钢渣、CaO 和 SiO₂ (分析

纯)以一定比例混合并置于反应釜中,在碱性条件下水热反应一定时间,水热产物经蒸馏水反复冲洗并置于 80℃ 下烘干待用。

1.2.2 除磷试验

称取一定量的钢渣置于 250 mL 锥形瓶中,加入 100 mL 的模拟含磷废水,在 150 r/min 下振荡反应一段时间后过滤,采用钼锑抗分光光度法测定残留磷浓度(以 P 计)。试验中分别考察钢渣投量、反应时间、pH 值、初始磷浓度对钢渣除磷效能的影响,每个试验平行测定三次取平均值。

1.2.3 钢渣及除磷产物的表征

将改性钢渣除磷反应后的产物置于自然条件下干燥,并挑选表面相对较平整的颗粒钢渣作为分析试样。利用 X 射线衍射仪(XRD)对试样进行表征。

2 结果与讨论

2.1 钢渣投量对除磷效能的影响

在初始磷浓度为 10 mg/L、pH 值为 6.80~7.20、反应时间为 3 h 的条件下,分别投加 10、15、20、25 和 30 g/L 的普通钢渣和改性钢渣,考察钢渣投量对其除磷效能的影响,结果见图 1。

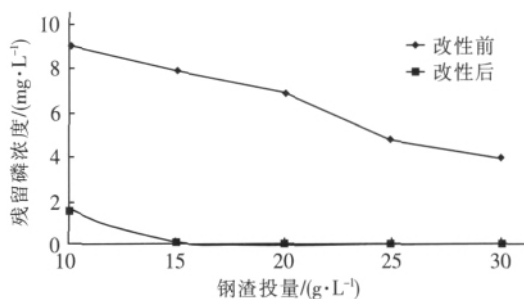


图 1 钢渣投量对其除磷效能的影响

Fig. 1 Influence of steel slag dosages on phosphorus removal

由图 1 可知,随着钢渣投量的增加,残留磷浓度逐渐降低。普通钢渣具有一定的除磷能力,但随着其投量的增加,残留磷浓度降低速率较缓,且最终不能满足排放要求。而改性钢渣的除磷效能显著提高:当投量为 15 g/L 时,其残留磷浓度 < 0.5 mg/L,满足《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的一级标准要求;当投量为 20 g/L 时,对磷的去除率达到 99% 以上。因此,对于磷浓度为 10 mg/L 的废水,改性钢渣的最佳投量为 20 g/L。

2.2 反应时间对除磷效能的影响

在钢渣投量为 20 g/L、初始磷浓度为 10 mg/L、

pH 值为 6.80~7.20 的条件下,测定不同反应时间下的残留磷浓度。结果表明,普通钢渣反应 2 h 后达到平衡,而改性钢渣反应 1 h 后即达到平衡,且除磷率更高。试验中观察到,随着反应时间的延长,溶液的浑浊度逐渐增大,其在改性钢渣除磷反应过程中更明显;反应结束后,普通钢渣表面有少量的沉淀附着,而改性钢渣的表面则附着大量的白色沉淀。这说明普通钢渣主要通过吸附作用除磷^[4],而改性钢渣对磷酸盐的去除则主要是通过化学沉淀作用来实现。

2.3 初始pH 值对除磷效能的影响

在初始磷浓度为 10 mg/L、钢渣投量为 20 g/L、反应时间为 2 h 的条件下,调节溶液的 pH 值分别为 3、5、7、9、11,考察初始 pH 值对钢渣除磷效能的影响。结果表明,当溶液为弱酸性时,普通钢渣的除磷率最高达到 49.8%,残留磷浓度为 5 mg/L;而改性钢渣的除磷率可达 99%,残留磷浓度为 0.1 mg/L。Xiong 等^[5]研究发现,钢渣的除磷作用主要通过离子交换吸附来实现,当溶液为碱性时,钢渣表面因吸附大量的 OH^- 而排斥 PO_4^{3-} ,导致除磷能力下降;当溶液为强酸性时,Ca、Fe、Al 等氧化物的溶解度很大,不会吸附在钢渣表面,进而无法发生离子交换,使得钢渣的除磷能力较低。而改性钢渣对 pH 值变化的适应性显著提高,在 pH 值为 5~11 的范围内,除磷率基本稳定在 99%。这说明改性钢渣的主要除磷机制并不是离子交换吸附作用,而是化学沉淀作用。改性钢渣在除磷过程中能够提供更多的 Ca^{2+} 和 OH^- ,从而促进了磷酸盐沉淀。

2.4 初始磷浓度对除磷效能的影响

在钢渣投量为 20 g/L、pH 值为 6.80~7.20、反应时间为 2 h 的条件下,调节溶液的初始磷浓度分别为 5、10、15、20 和 25 mg/L,考察初始磷浓度对钢渣除磷效能的影响。结果表明,对于普通钢渣,残留磷浓度随初始磷浓度的增加而呈线性增加,这说明当初始磷浓度 > 5 mg/L 时,普通钢渣对磷的去除量是恒定的,进一步证明普通钢渣主要是通过吸附作用来除磷;改性钢渣在初始磷浓度为 5~15 mg/L 时的除磷率均稳定在 99% 左右,当初始磷浓度 > 15 mg/L 时,残留磷浓度迅速增加,这可能是由于改性钢渣不能提供足够多的 Ca^{2+} 和 OH^- 来生成磷酸盐沉淀。普通钢渣仅作为一种吸附剂来去除废水中的磷酸盐,而水热改性后的钢渣既作为吸附剂又作为

缓释剂,通过吸附并释放出一定量的 Ca^{2+} 和 OH^- 使得溶液达到过饱和状态而析出磷酸盐沉淀^[4]。

3 改性钢渣及反应产物的 XRD 表征

3.1 钢渣改性前、后的XRD 分析

钢渣改性前、后的 XRD 图谱表明,改性前钢渣中主要的矿物成分为硅酸二钙(C_2S)、硅酸三钙(C_3S)和 RO 相。经水热改性后,钢渣中具有潜在水化活性的 C_2S 和 C_3S 发生一定程度的水化并生成水化硅酸钙(C—S—H)和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,使得 C_2S 和 C_3S 所在位置的衍射峰变弱且变宽,这说明试验条件下的水化硅酸钙仍处于凝胶状态,并没有进一步的形成晶体。有研究表明^[6],钢渣在水热及激发剂的条件下能够水化形成高碱度的 C—S—H 并释放出 Ca^{2+} ,而 C—S—H 能够激发磷酸钙在其表面富集沉淀^[7],同时改性钢渣中含有的 Ca^{2+} 和 OH^- 促进了磷酸钙的形成。表征结果说明,颗粒钢渣在一定的碱性条件下,其活性矿物的水化活性受到激发,并生成一定量的 C—S—H 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,促使磷酸盐以磷酸钙沉淀的形式富集,从而达到高效除磷。

3.2 除磷反应产物的XRD 分析

试验所分析的除磷反应产物是通过改性颗粒钢渣与 10 mg/L 的磷酸盐溶液反应 2 h 后过滤并在自然条件下干燥制得。其 XRD 衍射图谱表明,该反应产物的衍射峰较弱。说明该物质是非单一晶形或无晶形的磷酸钙沉淀。已有研究表明,磷酸钙有多种形式如磷酸氢钙(DCPD)、磷酸八钙(OCF)、无定形磷酸钙(ACP)、羟基磷酸钙(HAP)等,在形成磷酸钙盐的沉淀过程中一般首先生成 DCPD、ACP、OCF 等前体物质,经过再结晶后最终形成稳定的 HAP^[8,9]。利用沉淀法制备羟基磷灰石的试验研究表明^[10],反应 2 h 后,产物的 Ca/P 值(物质的量之比,下同)约为 1,接近 DCPD 的 Ca/P 值,随着反应时间的延长,产物的 Ca/P 值不断增加,6 h 后才接近于 HAP 的理论值,而且即使溶液为强碱性条件(pH 值 > 9),也需要有足够的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 才能保证 TCP 和 DCPD 向 HAP 转化。因此,本试验中改性钢渣除磷过程的沉淀物呈非单一晶体或无晶形态可能是由于反应时间以及溶液中 Ca^{2+} 不足造成的。今后仍需要进一步探讨钢渣表面改性方法及除磷反应条件的优化,以及不同反应时间的结晶产物形态,以期在尽量短的时间内形成稳定的磷酸钙沉淀,从而达到高效除磷目的。

改性钢渣的除磷效能较改性前有显著提高,对于废水的 pH 值及初始磷浓度的适应性较强,除磷效果稳定且高效。由于生活污水的 pH 值一般为 6.50~7.50,含磷量一般为 5~10 mg/L,因此,试验中制备的改性钢渣较适于处理含磷浓度较低的生活污水。

4 结论

① 与普通颗粒钢渣相比,在水热条件下改性制得的钢渣的除磷效能大幅度提高,并且改性钢渣适宜的废水 pH 值范围更广。在初始磷浓度为 10 mg/L、改性钢渣投量为 20 g/L 的条件下,反应 2 h 后即可使磷浓度降至 0.1 mg/L 以下。改性钢渣较适于处理含磷浓度较低的生活污水。

② 普通钢渣主要通过离子交换吸附作用除磷,而改性钢渣主要通过化学沉淀作用除磷。普通钢渣表面矿物的活性在水热及激发剂的条件下被活化而释放出 Ca^{2+} ,并生成利于磷酸钙富集的水化硅酸钙,从而使水热改性后的钢渣具有高效除磷能力。

参考文献:

- [1] de-Bashan L E, Bashan Y. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003) [J]. Water Res, 2004, 38(19): 4222–4246.
- [2] Kim E H, Yim S B, Jung H C, et al. Hydroxyapatite crystallization from a highly concentrated phosphate so-

lution using powdered converter slag as a seed material [J]. J Hazard Mater, 2006, 136(3): 690–697.

- [3] Kostura B, Kulveitová H, Lesko J. Blast furnace slags as sorbents of phosphate from water solutions [J]. Water Res, 2005, 39(9): 1795–1802.
- [4] Xue Y J, Hou H B, Zhu S J. Characteristics and mechanisms of phosphate adsorption onto basic oxygen furnace slag [J]. J Hazard Mater, 2009, 162(2/3): 973–980.
- [5] Xiong J B, He Z L, Mahmood Q, et al. Phosphate removal from solution using steel slag through magnetic separation [J]. J Hazard Mater, 2008, 152(1): 211–215.
- [6] 肖琪仲, 钱光人. 钢渣在高温高压下的水热反应 [J]. 硅酸盐学报, 1999, 27(4): 427–437.
- [7] Moriyama K, Kojima T, Koga K, et al. Crystallization process using calcium silicate hydrate for phosphorus removal [J]. Proc Environ Eng Res, 2003, 40: 389–394.
- [8] 陈瑶, 李小明, 曾光明, 等. 污水磷回收中磷酸盐沉淀法的影响因素及应用 [J]. 工业水处理, 2006, 26(7): 10–14.
- [9] 汪慧贞, 王绍贵. 以磷酸钙盐形式从污水厂回收磷研究 [J]. 中国给水排水, 2006, 22(9): 93–96.
- [10] 王艳莉, 董寅生, 刘斌, 等. 氢氧化钙-磷酸体系在沉淀法合成羟基磷灰石过程中原料粒度的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(3): 373–377.

E-mail: lipingqiu@163.com

收稿日期: 2010-12-06

(上接第 73 页)

技术开发区当前的管网系统以及增加人工湿地后在各种暴雨重现期下的溢流状况和溢流后雨水的淹没特性。结果表明,当前开发区的雨水管网系统在不同重现期的暴雨情景下都会出现管网溢流现象,5年以上重现期下淹没面积超过 10%,虽然建设人工湿地可起到一定的缓解作用,但主要局限在其上游有限的范围内。

环境数学模型作为真实表达环境规律的工具可为人们的管理决策提供重要的帮助。本研究着眼于雨水管网和地表流的一、二维集成模拟技术,并没有对其计算结果进行后续分析。在实际应用中,研究者可利用淹没区域的计算结果,结合经济、人口、社会等其他信息进行淹没危害损失的详细评估,还可设计各种缓解淹没的措施,通过对比模拟分析找出最优方案。

参考文献:

- [1] 董欣, 陈吉宁, 曾思育. 城市排水系统集成模拟研究进展 [J]. 给水排水, 2008, 34(11): 118–123.
- [2] Beck M B. Water quality modeling: A review of the analysis of uncertainty [J]. Water Resour Res, 1987, 23(8): 1393–1442.
- [3] Vanrolleghem P A, Jeppson U, Carstensen J, et al. Integration of wastewater treatment plant design and operation—A systematic approach using cost functions [J]. Water Sci Technol, 1996, 34(3/4): 159–171.
- [4] 徐速, 陈吉宁, 曾思育, 等. 城市排水系统的集成化模拟研究 [J]. 中国给水排水, 2006, 22(15): 50–53.

E-mail: slowfast@126.com

收稿日期: 2010-11-18