

# 免烧复合钢渣滤料的制备及其磷吸附特性

王嘉斌<sup>1,2</sup>, 李 星<sup>1</sup>, 邱立平<sup>2</sup>, 王晓宇<sup>2</sup>

(1. 北京工业大学 建筑工程学院, 北京 100124; 2. 济南大学 土木建筑学院, 山东 济南 250022)

**摘 要:** 以钢渣为原料, 制备了一种免烧复合钢渣滤料, 并表征了其物化性能、除磷效能和碱度释放能力。同时, 结合等温吸附公式和吸附动力学, 初步分析了复合钢渣滤料的除磷机制。试验结果表明, 制备该免烧复合钢渣滤料无需高温烧结, 具有制备成本低、环境污染小等特点; 制备出的复合钢渣滤料具有粒径均匀、强度高、比表面积大、孔隙率高、性能稳定等特性, 更易于在实际工程中应用。复合钢渣滤料具有优良的磷去除效能和碱度释放能力, 对磷的去除率始终保持在 80% 以上。复合钢渣滤料的吸附特性更符合 Langmuir 等温吸附规律, 磷去除过程符合 Lagergren 准二级级吸附动力学规律, 除磷过程以化学吸附作用为主。将免烧复合钢渣滤料作为生物载体与吸附介质, 应用于 AO 交替运行生物滤池中处理实际废水, 其表现出了较好的持续吸附与生物协同除磷效能。

**关键词:** 免烧复合钢渣滤料; 除磷; 碱度; 化学吸附

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)11-0086-06

## Preparation of Non-sintering Composite Steel Slag Filter and Its Phosphorus Adsorption Characteristics

WANG Jia-bin<sup>1,2</sup>, LI Xing<sup>1</sup>, QIU Li-ping<sup>2</sup>, WANG Xiao-yu<sup>2</sup>

(1. College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;  
2. School of Civil Engineering and Architecture, University of Jinan, Jinan 250022, China)

**Abstract:** A non-sintering composite steel slag filter was prepared from waste steel slag, and its physical properties, alkalinity release capacity and phosphorus removal characteristics were investigated. In addition, the phosphorus removal mechanism of composite steel slag filter was preliminarily analyzed, combined with isothermal adsorption formula and adsorption kinetics. The results indicated that there was no need of high temperature sintering during the preparation process of the non-sintering composite steel slag filter, and the process had the characteristics of low preparation cost and little pollution to environment. The prepared filter owned uniform particle size distribution, high mechanical strength, large specific surface area, high porosity and stable performance, which was easier to be applied in practical engineering. Moreover, the composite filter performed high efficiency of phosphorus removal and alkalinity release, and the removal rate of phosphorus was always above 80%. In addition, the adsorption characteristics of composite steel slag filter were more in line with Langmuir isothermal adsorption law, and the phosphorus removal process was conformed to Lagergren quasi-secondary adsorption kinetic, in which the phosphorus removal was dominated by chemical adsorption. The non-sintering composite steel slag filter was used as the biological carrier and adsorption medium to treat the real wastewater in an

alternative AO operational biological filter, in which a good performance of continuous adsorption and biological synergistic phosphorus removal was obtained.

**Key words:** non-sintering composite steel slag filter; phosphorus removal; alkalinity; chemical adsorption

我国水体富营养化问题严重,污、废水脱氮除磷技术一直备受关注。在常用的废水除磷方法中,吸附除磷技术因具有工艺简单、产生污泥量少、便于磷回收等特点得到了广泛的应用<sup>[1]</sup>。吸附除磷主要是利用固体物质的孔隙多和比表面积大的特点,通过物理吸附、离子交换、化学反应或表面沉淀等作用对水中的磷进行分离和去除<sup>[2]</sup>。常用的吸附材料包括沸石、粉煤灰、活性氧化铝、钢渣等<sup>[3-5]</sup>,但这些吸附材料有的吸附性能差异较大,有的经济成本较高,不利于大规模应用。钢渣是钢铁冶炼行业的废弃物,富含钙、镁、铝和铁等元素,近些年不断有人使用钢渣处理印染废水<sup>[6]</sup>或吸附去除废水中的砷、镉、铬、铅、 $Mn^{2+}$ 等重金属离子<sup>[7-10]</sup>,并取得了较好的效果。钢渣具有较好的生物亲和性,有利于微生物的附着生长,可作为生物载体使用,并兼具一定的碱度释放能力和吸附除磷能力<sup>[11-15]</sup>。中国作为世界钢铁生产大国,钢渣累积量十分巨大,因此以钢渣为滤料的除磷技术具有废物再生和资源化利用环境效应,同时有助于磷资源的回收利用。

在钢渣滤料的实际应用中发现,其有粒径不均匀、不同批次钢渣材质差异较大、碱度释放能力不能有效发挥、吸附性能不稳定等问题,因此探寻一种高效的钢渣改性与再加工方法,有助于提升钢渣滤料的效能,为钢渣的资源化利用提供新思路。笔者以钢渣为原材料,探寻新型的复合钢渣滤料制备方法,以提升滤料的除磷效能,并利用吸附动力学与等温吸附公式对复合钢渣滤料的吸附特性进行解析,分析除磷机理。

## 1 试验材料和方法

### 1.1 试验材料

本试验所用钢渣取自某市钢铁冶炼厂中的废弃钢渣,其钙氧化物、硅氧化物、铁氧化物、铝氧化物和镁氧化物的含量分别为57.78%、19.90%、5.78%、7.45%、4.03%。钢渣的物理特性:粒径为3~5 mm,堆积密度为1.643 7 g/cm<sup>3</sup>,孔隙率为40.15%,比表面积为21.12 m<sup>2</sup>/g,抗压强度为6.25 MPa,磨损率为1.03%,破碎率为0.35%。

静态试验用水采用人工配制,将磷酸二氢钾与氯化钙放入干燥箱中,在110℃下干燥2 h,冷却后称取0.439 4 g磷酸二氢钾加入到1 000 mL容量瓶中,用蒸馏水溶解并稀释至标线,制成磷浓度为100 mg/L(以P的质量浓度计)的磷酸盐储备液。用移液管取50 mL磷酸盐储备液加入到500 mL容量瓶中并定容,配制成磷浓度为10 mg/L的试验水样。

连续流试验用水为某肉类加工厂实际废水,该废水为肉类清洗、腌制、地面冲洗等工艺的混合废水,经初步隔油、静沉后,其COD平均浓度为883.91 mg/L,氨氮平均浓度为95.93 mg/L,磷平均浓度为29.70 mg/L,pH值为7.0~7.6,进水温度为15~20℃。

### 1.2 试验方法

滤料吸附除磷试验:向10个锥形瓶中分别加入200 mL试验水样,调节pH值为7,将一定量的复合钢渣滤料和钢渣滤料(投加量分别为5、10、15、20和25 g/L)加入锥形瓶中,并在120 r/min、20℃条件下振荡3 h,使用0.45 μm滤膜过滤,测定水中磷浓度和pH值。

等温吸附试验:向250 mL锥形瓶中加入200 mL试验水样,调节pH值为7,将复合钢渣滤料加入锥形瓶中,投加量分别为5、10、15、20和25 g/L,在120 r/min、20℃条件下振荡48 h,使用0.45 μm滤膜过滤后测定磷浓度。

吸附动力学试验:向7个锥形瓶中分别加入200 mL试验水样,调节pH值为7,投加10 g/L的复合钢渣滤料,在120 r/min、20℃条件下振荡,在1、2、3、6、12、24、48 h取样,使用0.45 μm滤膜过滤,测定水中磷浓度。

### 1.3 分析项目及测试方法

$PO_4^{3-}-P$ 浓度采用钼锑抗分光光度法测定,pH值采用PB-10酸度计测定,钢渣的特性采用X射线衍射仪(XRD)进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合钢渣滤料的制备

为改善钢渣的碱度释放能力,提高滤料的使用

率,避免滤料流失,并考虑能耗与经济性,在复合钢渣滤料的制备过程中将钢渣球磨成粉,并以水泥作为添加剂进行滤料造粒,既避免了粉末钢渣应用过程中的流失问题,同时也简化了滤料制作工序,省略了高温烧制过程。滤料成球后,经筛选、养护等工序获得粒径为3~5 mm的球状复合滤料胚体,将胚体浸入到6 mol/L的氢氧化钠溶液中,保持固液比为1:1,在105℃下水热改性6 h,制备出免烧复合钢渣滤料,该复合钢渣滤料的粒径为3~5 mm,堆积密度为1.097 5 g/cm<sup>3</sup>,孔隙率为36.78%,比表面积为20.65 m<sup>2</sup>/g,抗压强度为5.15 MPa,磨损率为1.20%,破碎率为0.40%。复合钢渣滤料和钢渣的形态如图1所示。可以看出,制备的复合钢渣滤料粒径均匀,可以有效防止滤料流失。与钢渣相比,其堆积密度更小,有助于降低反应器的承重。复合钢渣滤料的抗压强度、比表面积及抗磨损能力等物理性状相较于钢渣略有降低,这与制备过程中的研磨成粉以及添加水泥有关,但对滤料的使用寿命影响较小,不会影响滤料的正常使用。

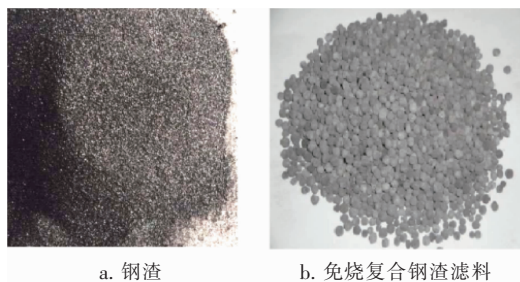


图1 滤料形态

Fig. 1 Filter material morphology

## 2.2 吸附除磷效能

钢渣和复合钢渣滤料的除磷效果如图2所示。可以看出,复合钢渣滤料的磷吸附效果比普通钢渣滤料提升明显。当滤料投加量为5~25 g/L时,普通钢渣滤料对磷的去除率在30%~55%之间,而复合钢渣滤料对磷的去除率在66%~91.4%之间。检测出水水样的pH值发现,在滤料投加量从5 g/L增加到25 g/L过程中,投加钢渣滤料的出水pH值从9.3逐步增加到11.7,投加免烧复合钢渣滤料的出水pH值从11.5增加到12.6,且不同投加量下复合钢渣滤料的出水pH值均高于钢渣滤料出水pH值,说明在复合钢渣滤料加工过程中机械研磨、水热改性以及水泥材料的添加有利于提升碱度释放能

力,从而有效提升其吸附除磷的效能。

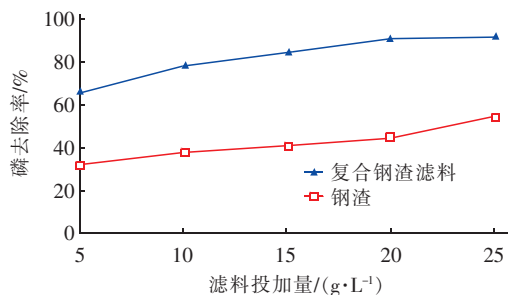


图2 钢渣和复合钢渣滤料的除磷效果

Fig. 2 Removal effect of phosphorus by waste steel slag and non-sintering composite steel slag filter

## 2.3 等温吸附特性

图3展示了等温吸附试验中复合钢渣滤料吸附磷的平衡浓度和Langmuir拟合特性,其中 $Q_e$ 为吸附容量, $C_e$ 为平衡浓度。

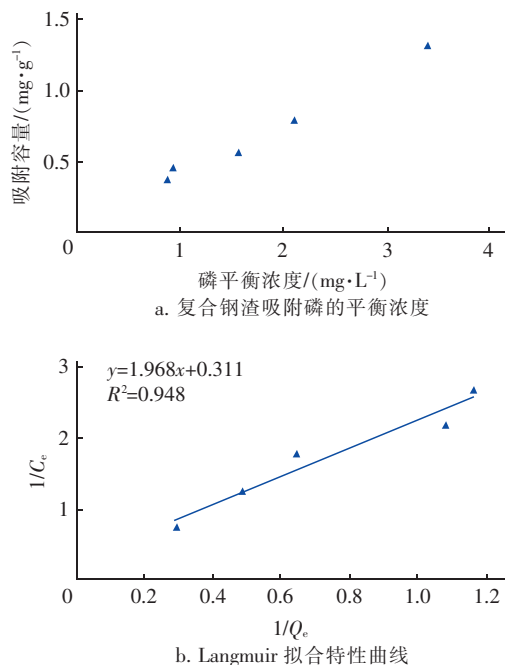


图3 复合钢渣滤料吸附磷的平衡浓度和Langmuir拟合特性

Fig. 3 Phosphorus adsorption of composite steel slag filter and Langmuir fitting characteristics

由图3(a)可知,复合钢渣滤料的饱和吸附量受磷的平衡浓度影响较明显,平衡浓度越高复合钢渣滤料的吸附容量越大。这是因为平衡浓度增高使得水与滤料表面液膜的磷浓度差增大,有利于磷向滤料表面迁移<sup>[7]</sup>,从而提升滤料的吸附容量。从图3(b)可知,20℃时的复合钢渣滤料吸附过程与



Langmuir 方程的拟合结果较好,相关系数  $R^2$  为 0.948。通过拟合方程可求得的饱和吸附量为 3.21 mg/g,可见复合钢渣滤料的磷吸附性能明显优于普通钢渣滤料<sup>[16]</sup>。

## 2.4 吸附动力学

在初始磷浓度为 10 mg/L 条件下,复合钢渣滤料吸附磷的特性如图 4 所示。可知,随着吸附时间的延长,复合钢渣滤料对磷的吸附速率有明显影响。吸附反应时间为 0~1 h 时,剩余磷浓度呈现快速下降的趋势;在吸附反应时间为 2~48 h 时,剩余磷浓度的变化趋势趋于平稳。说明在吸附反应初始阶段,复合钢渣滤料对磷的去除以磷酸盐沉淀作用为主<sup>[14]</sup>;在随后的反应阶段,水中剩余磷浓度较低,沉淀反应趋于稳定,反应速度较慢,剩余磷浓度下降较为平缓。

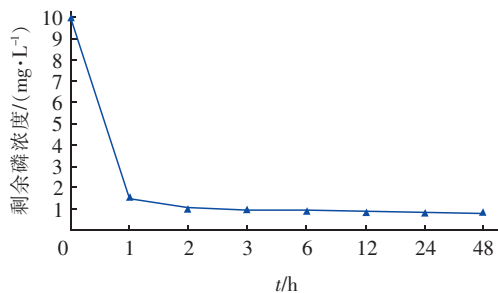


图4 复合钢渣滤料吸附磷的特性

Fig.4 Characteristics of phosphorus removal by composite steel slag filter

复合钢渣滤料除磷的 Lagergren 准一级和准二级动力学拟合结果表明,准一级和准二级动力学方程的相关系数  $R^2$  分别为 0.734 和 0.999,可见复合钢渣滤料的除磷过程更符合准二级动力学规律,说明复合钢渣滤料的除磷过程以化学吸附作用为主,相应的动力学拟合方程为  $y = 1.088x - 0.217$ 。

## 2.5 复合钢渣滤料滤床连续运行除磷效能

为进一步考察免烧复合钢渣滤料的连续运行效能,组建了 AO 交替运行反应器,该反应器由两级生物滤池串联组成,一级生物滤池厌氧运行,二级生物滤池好氧运行,每间隔一定周期一级和二级反应器进出水反转。进水采用某肉类加工厂生产过程中产生的废水,反应器连续运行,厌氧/好氧交替周期为 48 h,单级滤池水力停留时间为 8 h,气水比为 5:1 左右。跟踪反应器进出水磷浓度的变化,结果如图 5 所示。

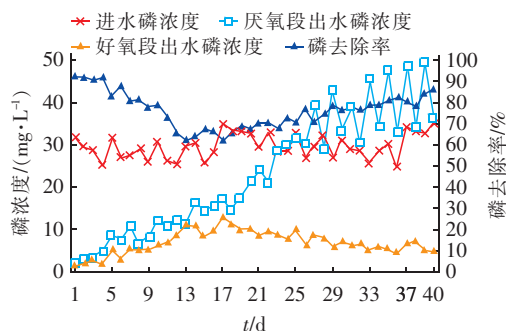


图5 AO 交替生物滤池的除磷效能

Fig.5 Removal efficiency of phosphorus by AO alternating biofilter

从图 5 可以看出,在交替运行启动初期,生物滤池的磷去除效能均较高,对磷的去除率达到了 85% 以上,厌氧段出水磷浓度较低,接近好氧出水磷浓度。但随着运行时间的延长,厌氧段出水与好氧段出水磷浓度均逐渐上升,这说明前期滤池的磷去除效能与滤料的碱度释放和吸附作用有关,随着滤料吸附逐渐趋于饱和以及碱度释放能力的减弱,对磷的去除效果慢慢下降。生物滤池交替运行启动 14 d 后,生物滤池对磷的去除率由下降转变为逐渐上升,并在启动运行 30 d 后稳定在了 85% 左右。在运行后期,生物滤池的厌氧段出水磷浓度波动较大,说明随着生物滤池厌氧/好氧的交替运行,聚磷菌在滤池内慢慢富集,厌氧段生物滤池的释磷过程导致了厌氧段出水磷浓度的波动。综上所述,免烧复合钢渣滤料具有较好的吸附除磷效能,同时碱度的缓释效果较明显,钢渣的持续除磷效能得到有效提升;AO 生物滤池的连续流运行结果表明,免烧复合钢渣滤料具有较好的生物亲和性,有利于生物膜的附着与生物协同除磷体系的构建。

## 3 结论

① 以废弃钢渣作为主料,辅以水泥等添加剂,经研磨、喷水、造粒、养护与水热改性等工序,制备出了免烧复合钢渣滤料,制备过程不需要高温烧结,具有制备成本低、环境污染小等特点。与普通钢渣滤料相比,复合钢渣滤料粒径均匀、性能稳定,强度、比表面积、孔隙率等特性能够满足长期使用要求。

② 与普通钢渣滤料相比较,复合钢渣滤料的吸附除磷效能和碱度释放能力得到显著改善,当投加量为 25 g/L 时,对磷的去除率达到 91.4%。吸附结束后,投加复合钢渣滤料的出水 pH 值可稳定维

持在12.6左右。

③ 免烧复合钢渣滤料的除磷过程更符合Langmuir等温吸附特性,复合钢渣饱和吸附量达到了3.21 mg/g,优于普通钢渣滤料;复合钢渣滤料对磷的去除过程主要在吸附反应开始的1 h内,符合Lagergren准二级动力学模型,除磷过程以化学吸附为主。

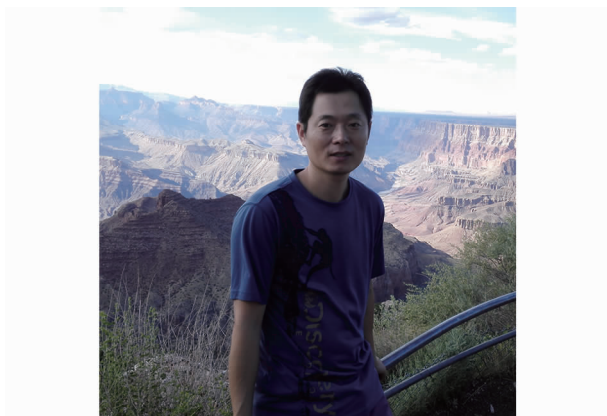
④ 免烧复合钢渣滤料可以作为连续流AO交替生物滤池滤料使用,该滤料具有较好的碱度缓释特性,可保持较长时间的吸附除磷效能,滤料可有效附着生物膜,构建成生物协同除磷体系。

#### 参考文献:

- [1] 田颖,樊俊珍,王雨. 磷化废水除磷工艺试验研究[J]. 包钢科技,2018,44(5):32-35.  
Tian Ying, Fan Junzhen, Wang Yu. Experimental study on dephosphorization process for phosphating wastewater[J]. Science and Technology of Baotou Steel, 2018, 44(5):32-35(in Chinese).
- [2] 杨继臻,陈水平,夏世斌,等. 钢渣去除高含磷选矿废水中磷的研究[J]. 给水排水,2010,36(7):153-157.  
Yang Jizhen, Chen Shuiping, Xia Shibin, et al. Study on phosphorus removal from high phosphorus concentration ore-dressing wastewater by steel slag[J]. Water & Wastewater Engineering, 2010, 36(7):153-157(in Chinese).
- [3] Agrawal S G, King K W, Fischer E N, et al.  $\text{PO}_4^{3-}$  removal by and permeability of industrial byproducts and minerals: granulated blast furnace slag, cement kiln dust, coconut shell activated carbon, silica sand, and zeolite[J]. Water Air Soil Pollut, 2011, 219(1/4):91-101.
- [4] Ji G D, Zhou Y, Tong J J. Nitrogen and phosphorus adsorption behavior of ceramsite material made from coal ash and metallic iron[J]. Environ Eng Sci, 2010, 27(10):871-876.
- [5] 王挺,王三反,陈霞. 活性氧化铝除磷吸附作用的研究[J]. 水处理技术,2009,35(3):35-38.  
Wang Ting, Wang Sanfan, Chen Xia. Study on phosphorus removal by adsorption on active alumina[J]. Technology of Water Treatment, 2009, 35(3):35-38(in Chinese).
- [6] 胡恩柱,李秋燕,高涵,等. 钢渣吸附去除水中亚甲基蓝[J]. 东北大学学报:自然科学版,2018,39(4):516-521.  
Hu Enzhu, Li Qiuyan, Gao Han, et al. Removing methylene blue from water by steel slag adsorption[J]. Journal of Northeastern University: Natural Science, 2018, 39(4):516-521(in Chinese).
- [7] 王莉红,高外琼,张艮林,等. 钢渣对水溶液中磷、砷的吸附特性[J]. 实验室研究与探索,2018,37(2):15-18.  
Wang Lihong, Gao Waiqiong, Zhang Genlin, et al. Adsorption characteristics of phosphorus and arsenic from aqueous solution by steel slag[J]. Research and Exploration in Laboratory, 2018, 37(2):15-18(in Chinese).
- [8] 肖利萍,宋佳诺,王睿键,等. 膨润土-钢渣颗粒对含 $\text{Mn}^{2+}$ 酸性矿山废水的处理[J]. 工业水处理,2018,38(5):46-49.  
Xiao Liping, Song Jianuo, Wang Ruijian, et al. Removal of acidic mine wastewater containing  $\text{Mn}^{2+}$  by bentonite-steel slag composite particles[J]. Industrial Water Treatment, 2018, 38(5):46-49(in Chinese).
- [9] 包勇超. 钢渣粉末处理含重金属废水实验[J]. 环境工程,2018,36(9):125-132.  
Bao Yongchao. Treatment of wastewater containing heavy metal ions by steel slag power[J]. Environmental Engineering, 2018, 36(9):125-132(in Chinese).
- [10] 来雪慧,闫彩,任晓莉,等. 蒙脱石-钢渣复合吸附颗粒对水中 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附及其他离子的影响研究[J]. 中北大学学报:自然科学版,2018,39(5):566-571.  
Lai Xuehui, Yan Cai, Ren Xiaoli, et al. Research on  $\text{Cd}^{2+}$  adsorption and effects of heavy ions of montmorillonite-slag composite particle[J]. Journal of North University of China: Natural Science, 2018, 39(5):566-571(in Chinese).
- [11] 郑俊,马露露,刘宝河. 多孔硅酸钙滤料吸附床除磷试验研究[J]. 环境污染与防治,2013,35(8):28-32.  
Zheng Jun, Ma Lulu, Liu Baohe. Study on the removal of phosphate by porous calcium silicate adsorption bed[J]. Environmental Pollution & Control, 2013, 35(8):28-32(in Chinese).
- [12] 彭喜花,马喜君,刘雪梅,等. 改性粉煤灰处理低浓度含磷废水的研究[J]. 环境污染与防治,2012,34(1):52-55.  
Peng Xihua, Ma Xijun, Liu Xuemei, et al. Study on treatment of low concentrated phosphorus containing wastewater by modified fly ash[J]. Environmental Pollution & Control, 2012, 34(1):52-55(in Chinese).

- [13] 王鑫永,陈雪初,何圣兵,等. 水化硅酸钙回收污水中磷的试验研究[J]. 工业用水与废水,2011,42(4): 51-54.  
Wang Xinyong, Chen Xuechu, He Shengbing, *et al.* Recovery of phosphorus from wastewater by calcium silicate hydrate [J]. Industrial Water & Wastewater, 2011,42(4):51-54 (in Chinese).
- [14] Zhao Y Q, Yue Q Y, Li Q, *et al.* Characterization of red mud granular adsorbent(RMGA) and its performance on phosphate removal from aqueous solution[J]. Chem Eng J,2012,193/194:161-168.
- [15] 秦娟娟. 人工湿地填料对含盐污水中污染物吸附性能研究[D]. 青岛:中国海洋大学,2014.  
Qin Juanjuan. The Study of Adsorption Characteristics of Wastewater Pollutants in Saline by Constructed Wetland Substrates [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014 (in Chinese).
- [16] 马会强,吴束,李爽. 凹凸棒石-钢渣复合滤料用于农村分散式生活污水脱氮除磷[J]. 环境工程学报, 2017,11(1):98-104.  
Ma Huiqiang, Wu Shu, Li Shuang. Attapulgite-steel slag

composit filter media for ammonium-nitrogen and phosphorus removal in decentralized rural decentralized domestic wastewater treatment [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(1):98-104 (in Chinese).



作者简介:王嘉斌(1979- ),男,山东济南人,博士研究生,副教授,研究方向为水质净化技术。

E-mail: cea\_wangjb@ujn.edu.cn

收稿日期:2019-01-05

(上接第85页)

#### 参考文献:

- [1] 李树平. 城市水系统[M]. 上海:同济大学出版社,2015.  
Li Shuping. Urban Water System [M]. Shanghai: Tongji University Press, 2015 (in Chinese).
- [2] Price R K, Vojinovic Z. Urban Informatics: Data, Models and Decision Support for Integrated Urban Water Management [M]. London: IWA Publishing, 2011.
- [3] Mays L W. Water Distribution Systems Handbooks [M]. New York: McGraw-Hill Education, 2000.
- [4] 李树平,刘遂庆. 城市排水管网系统[M]. 2版. 北京:中国建筑工业出版社,2016.  
Li Shuping, Liu Suiqing. Urban Drainage System [M]. 2nd ed. Beijing: China Architecture & Building Press, 2016 (in Chinese).
- [5] Fletcher T, Deletic A. Data Requirements for Integrated Urban Water Management; Urban Water Series - UNESCO - IHP [M]. Boca Raton: CRC Press, 2007.



作者简介:李树平(1972- ),男,河北永年人,博士,副教授,研究方向为给水排水工程设计与运行最优化。

E-mail: lishuping@tongji.edu.cn

收稿日期:2018-11-12