

国内图书分类号：TU991.2
国际图书分类号：628.162

学校代码：10213
密级：公开

工学博士学位论文

钢渣对水中重金属离子的吸附去除研究

博士研究生：陈晓

导师：汪群慧教授

副 导 师 侯文华研究员

申 请 学 位：工学博士

学 科：环境科学与工程

所 在 单 位：市政环境工程学院

答 辩 日 期：2010年10月

授予学位单位：哈尔滨工业大学

Classified Index: TU991.2

U.D.C: 628.162

Dissertation for the Doctoral Degree in Engineering

**RESEARCH ON THE REMOVAL OF HEAVY
METAL IONS FROM SOLUTION BY
ADSORPTION ON SLAGS**

Candidate:	CHEN Xiao
Supervisor:	Prof. WANG Qunhui
Vice Supervisor:	Prof. Hou Wenhua
Academic Degree Applied for:	Doctor of Engineering
Speciality:	Environmental Engineering
Affiliation:	School of Municipal And Environmental Engineering
Date of Defence:	Oct, 2010
Degree-Conferring-Institution:	Harbin Institute of Technology

摘 要

吸附法处理重金属废水的核心问题是选择高吸附性能、低成本的吸附剂。本文选取钢铁工业产生的废弃钢渣（宝钢钢渣和首钢钢渣）作为研究对象，以 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 做为目标离子，从吸附能力、影响因素、微观结构、机理模型、应用条件控制和吸附能力提高等方面系统化研究钢渣对重金属的吸附去除性能，力求达到同时实现工业废物资源再利用和重金属废水治理的双赢效果。

在温度为 25°C 、溶液pH为5、钢渣粒径为 $0.45\sim 0.90\text{mm}$ 条件下，根据Langmuir模型计算得宝钢钢渣对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的理论吸附容量分别为 0.101 、 0.058 和 0.120 mmol/L ；首钢钢渣对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的理论吸附容量分别为 0.156 、 0.166 和 0.145 mmol/L ；两种钢渣对重金属的理论吸附容量显著高于三种常用的高效能吸附剂沸石、陶粒和蛭石。在pH为 $2\sim 8$ 、温度为 $15\sim 35^{\circ}\text{C}$ 、钢渣粒径为 $0.45\sim 4.00\text{mm}$ 的范围内，pH值增大、温度上升和粒径减小均可导致钢渣对重金属的吸附量和去除率上升。共存阳离子中以 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 对钢渣吸附 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的抑制作用最强；阴离子中的 PO_4^{3-} 和 HCO_3^{-} 显著提高钢渣对3种重金属离子吸附量。溶液中腐殖酸的存在明显提高钢渣对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附量。

钢渣对重金属离子的吸附过程符合一级动力学模型，且吸附速率受颗粒内扩散步骤控制。吸附过程的 $\Delta G^0 < 0$ ， $\Delta H^0 > 0$ ， $\Delta S^0 > 0$ ，表明钢渣对重金属离子的吸附作用是一个自发、吸热、熵值变大的过程。对钢渣吸附重金属前后的样品的表征结果表明，重金属离子与钢渣表面的钙氧化物和硅氧化物间的离子交换作用和表面络合沉淀作用是钢渣对重金属离子吸附去除的主要机制。

动态吸附柱实验结果表明，减小进水流速和重金属离子浓度可以延长吸附柱的穿透时间和耗竭时间，减小钢渣粒径增大穿透时间但减小耗竭时间。在温度为常温，吸附柱内径为 10mm ，固定床高度为 60mm ，进水流速为 5 mL/min ，重金属离子初始浓度为 20 mg/L ，填充粒径为 $0.45\sim 0.90\text{mm}$ 的操作条件下， Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 对应的单位质量吸附量 $Q_{ac\text{ max}}$ 分别为 0.95 、 1.85 和 3.52 mg/g ；对应的穿透时间分别为 155 、 244 和 616min ；对应的耗竭时间分别为 606 、 1252 和 1965min ；对应的最高柱效率分别为 60.37% 、 54.48% 和 57.26% 。钢渣对三种重金属离子的吸附优先顺序为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ 。

钢渣可自发吸附溶液中磷酸根，吸附磷酸根后钢渣的比表面积增大。吸磷后钢渣对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的理论吸附量分别增大为吸磷前的 1.59 、 1.50 和 1.89

倍。动态吸附实验的结果表明, 相同条件下吸磷后钢渣对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的单位质量吸附量 $Q_{\text{ac max}}$ 分别增大为改性前的 2.18、1.77 和 1.81 倍; 吸附柱穿透时间分别延长为改性前的 2.19、1.78 和 1.83 倍; 耗竭时间分别延长为改性前的 2.34、1.65 和 2.03 倍; 柱效率分别提高了 5.0%、8.4%和 6.9%。钢渣具有同时去除废水中磷酸根和重金属的应用潜力, 且磷酸根的吸附可促进钢渣对重金属的吸附。

关键词: 钢渣; 重金属离子; 静态吸附; 影响因素; 动态吸附

Abstract

Adsorption is a promising treatment technology for wastewater polluted by heavy metals, and the key problem of this technology is the selection of low-cost adsorbents with high efficiency. Abandoned slag (Baogang (BG) slag and Shougang (SG) slag) in the production of iron and steel industry was selected as target adsorbents in the study. Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} were selected as target ions. Adsorption performance of heavy metal by slag was systematically studied in the adsorption capacity, influencing factor, microstructure, mechanism model, application control condition and the improvement of adsorption. The study was carried out to achieve the effects of the recycling of industrial wastes and treatment of wastewater containing heavy metal ions.

Based on the Langmuir model, the adsorption capacity of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} on BG slag of 0.45~0.90mm was 0.101, 0.058 and 0.120 mmol/L respectively in the solution of pH 5 under the temperature of 25°C, meanwhile the adsorption capacity of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} on SG slag was 0.156, 0.166 and 0.145 mmol/L respectively under the same conditions. The adsorption capacity of two slags was significantly higher than three other commonly used adsorbents zeolite, ceramic and vermiculite. The increase of pH and temperature, as well as the decrease of particle size could increase the adsorption ability and removal rate of heavy metal ions in the pH range of 2~8, temperature range of 15~35°C and size range of 0.45~4.00mm. The presence of Al^{3+} and Fe^{3+} in the solution could significantly inhibit the adsorption of three heavy metal ions on slag, while PO_4^{3-} and HCO_3^- could elevate the adsorption amount of three metals. The existence of humic acid in solution could elevate the adsorption efficiency of Pb^{2+} and Cu^{2+} .

Adsorption kinetics experiments showed that first-order kinetic model can describe the kinetics of three heavy metal ions on the two slags. The adsorption of heavy metal ions on the slag was controlled by the particle diffusion step. During adsorption experiments, thermodynamic adsorption studies showed that $\Delta G^0 < 0$, $\Delta H^0 > 0$, $\Delta S^0 > 0$, which indicated that the adsorption was a spontaneous process with increased entropy. Modern characterization methods (SEM / EDS, XRD, BET) were employed to characterize the adsorption samples. Characterization results

showed that ion exchange and surface precipitation between heavy metal ions and calcium oxide, silicon oxide in the surface of slag were the main mechanisms of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} adsorption on the slag.

According to the upflow-water fixed bed dynamic adsorption experiment, the reduction of inlet velocity and concentration of heavy metal ions could lengthen the adsorption break time and exhaustion time, however adsorption column filled with slag of smaller size had longer breaktime and shorter exhaustion time. Under the condition of room temperature, 10mm adsorption column diameter and 60mm fixed bed height, 5 mL/min of inlet velocity, 20mg/L of initial metal ion concentration and 0.45~0.90mm of slag particle size were the best operation conditions for the dynamic adsorption experiment. Under the best operation conditions, the adsorption $Q_{ac\ max}$ of were 0.95, 1.85 and 3.52 mg/g for Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} relatively. The corresponding break time was 155, 244 and 616min and the exhaustion time was 606, 1252 and 1965min for the three heavy metal ions. The highest column efficiency was 60.37%, 54.48% and 57.26%. The dynamic competing adsorption experiment results showed that the priority of adsorption of three metal ions on slag was $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. Slag could adsorb phosphate spontaneously in solution, and the surface area of phosphate modified slag was greatly increased. Hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ was also generated on the surface of phosphate modified slag, improving the adsorption capacity of the slag significantly. The theoretical adsorption capacity of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} on the modified slag was improved by 59%, 50% and 89%, respectively. The adsorption mechanisms of heavy metal ions on the modified slag involve the ion exchange and surface precipitation between hydroxyapatite generated in the slag surface and metal ions. The results of dynamic adsorption experiments showed that adsorption capacity $Q_{ac\ max}$ of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} on the modified slag was increased by 118%, 77% and 81% than that on the original slag. The break time and exhaustion time were increased by 119%, 78%, 83% and 134%, 65%, 103%, respectively. Slag has the potential to remove phosphate and heavy metals simultaneously from the wastewater, and the adsorption of phosphate could further improve adsorption capacity of metal ions on the slag.

Keywords: slag; heavy metal; batch adsorption; influencing factor; dynamic adsorption

摘 要	I
Abstract	III
第 1 章 绪 论	1
1.1 重金属污染废水治理的紧迫性	1
1.2 现有重金属废水处理方法的对比	3
1.3 吸附法处理重金属废水的研究前景分析	6
1.3.1 现有吸附剂的局限性.....	6
1.3.2 钢渣用于重金属废水处理的可行性分析	7
1.4 吸附理论综述.....	8
1.4.1 等温吸附平衡理论.....	8
1.4.2 吸附动力学理论.....	12
1.4.3 亚稳态平衡理论.....	13
1.5 动态吸附基本理论	14
1.5.1 动态吸附基本参数.....	15
1.5.2 动态吸附方程	17
1.6 课题研究的目的、意义和内容	19
1.6.1 研究目的和意义.....	19
1.6.2 研究内容	19
第 2 章 材料和实验方法	21
2.1 实验材料	21
2.2 实验方法	21
2.2.1 等温吸附实验	21
2.2.2 影响因素分析实验.....	22
2.2.3 吸附动力学实验.....	22
2.2.4 腐殖酸吸附实验.....	23
2.2.5 动态吸附实验	24
2.2.6 钢渣对磷的吸附实验.....	24
2.2.7 磷酸化改性后钢渣对重金属的吸附对比实验.....	25
2.3 分析方法	26
2.3.1 基质化学组成分析.....	26

2.3.2 基质表面形态与成分分析	26
2.3.3 基质矿物相组成分析	27
2.3.4 吸附剂pH值测定	27
2.3.5 BET比表面积的测定	27
2.3.6 腐殖酸部分功能团测定	27
2.3.7 腐植酸E4/E6 测定	27
第 3 章 钢渣与常用吸附剂对重金属的吸附性能对比	28
3.1 吸附等温实验	28
3.2 吸附时间对吸附的影响	32
3.3 投加量对吸附的影响	35
3.4 本章小结	38
第 4 章 钢渣对重金属离子静态吸附的影响因素研究	40
4.1 溶液pH值对吸附的影响	40
4.2 环境温度对吸附的影响	41
4.3 溶液中金属阳离子对吸附的影响	43
4.4 溶液中无机阴离子对吸附的影响	45
4.5 溶液中腐植酸对吸附的影响	47
4.6 钢渣颗粒粒径对吸附的影响	54
4.7 本章小结	58
第 5 章 钢渣对重金属离子的吸附机理初探	59
5.1 钢渣对重金属离子的吸附动力学研究	59
5.2 钢渣对重金属离子的吸附热力学研究	63
5.3 钢渣对重金属离子吸附现象解释	66
5.4 本章小结	71
第 6 章 钢渣对重金属离子动态吸附研究	73
6.1 流速对三种重金属离子动态吸附的影响	73
6.2 进水浓度对三种重金属离子动态吸附的影响	75
6.3 钢渣粒径对三种重金属离子动态吸附的影响	76
6.4 三种重金属离子的动态吸附模型分析	78
6.5 三种重金属离子在钢渣上的动态竞争吸附	80
6.6 本章小结	82
第 7 章 磷酸化改性对钢渣吸附重金属性能的影响	84
7.1 钢渣对磷的吸附研究	84

7.1.1 吸附动力学	84
7.1.2 吸附等温线	85
7.2 操作影响因素研究	86
7.2.1 pH值对除磷效果的影响	86
7.2.2 温度对除磷效果的影响	88
7.2.3 钢渣粒径对除磷效果的影响	91
7.3 磷酸化钢渣的制备及表征	92
7.3.1 磷酸化钢渣的制备过程	92
7.3.2 磷酸化钢渣的表面特征分析	93
7.4 钢渣磷酸化改性前后对重金属离子静态吸附性能比较	95
7.4.1 改性前后对重金属离子的静态吸附动力学曲线比较	95
7.4.2 改性前后对重金属离子的静态吸附等温线比较	97
7.5 改性前后对重金属离子的动态吸附性能比较	99
7.6 本章小结	102
结 论	104
参考文献	106
攻读博士学位期间发表的论文及其它成果	120
哈尔滨工业大学博士学位论文原创性声明	121
哈尔滨工业大学博士学位论文使用授权书	错误！未定义书签。
致 谢	123
个人简历	124

Contents

Abstract (in Chinese)	I
Abstract (in English)	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 The urgency of treatment of heavy metal polluted wastewater.....	1
1.2 Comparison of existing treatment methods of heavy metal wastewater	3
1.3 Research prospects of adsorption treatment of heavy metal wastewater	6
1.3.1 The limitations of the existing absorbent	6
1.3.2 Feasibility analysis of treatment of heavy metal wastewater by slag	7
1.4 Summary of adsorption theory.....	8
1.4.1 Isotherm equilibrium theory.....	8
1.4.2 Adsorption kinetics theory	12
1.4.3 Metastable equilibrium theory	13
1.5 The basic theory of dynamic adsorption	14
1.5.1 Basic parameters of dynamic adsorption.....	15
1.5.2 Equations of dynamic adsorption.....	17
1.6 Purpose, significance and contents of the study.....	19
1.6.1 Purpose and significance of the study	19
1.6.2 Contents of the study	19
Chapter 2 Materials and methods	21
2.1 Experiment materials	21
2.2 Experiment methods	21
2.2.1 Adsorption isotherm experiment	21
2.2.2 Influencing factor experiment.....	22
2.2.3 Adsorption kinetics experiment.....	22
2.2.4 Humic acid adsorption experiment	23
2.2.5 Dynamic adsorption experiment	24
2.2.6 Experiment of phosphate adsorption on slag	24
2.2.7 Comparison experiment of metal adsorption on phosphate modified slag	25
2.3 Analysis methods.....	26
2.3.1 Chemical composition analysis of substrate	26

2.3.2 Surface morphology and composition analysis of substrate.....	26
2.3.3 Phase composition analysis of substrate	27
2.3.4 Determination of pH value of absorbent.....	27
2.3.5 Determination of BET surface area.....	27
2.3.6 Determination of functional groups of humic acid.....	27
2.3.7 Determination of humic acid E4/E6.....	27
Chapter 3 Comparison of adsorption performance of heavy metal ions between slag and common adsorbents	28
3.1 Adsorption isotherm experiment.....	28
3.2 Effects of time on adsorption.....	32
3.3 Effects of dosage on adsorption.....	35
3.4 Conclusions	38
Chapter 4 Influencing factor study of heavy metal ions on slag	40
4.1 Effects of solution pH on adsorption	40
4.2 Effects of environmental temperature on adsorption	41
4.3 Effects of metal cations in solution on adsorption	43
4.4 Effects of inorganic anions in solution on adsorption.....	45
4.5 Effects of humic acid in solution on adsorption.....	47
4.6 Effects of particle size of slag on adsorption	54
4.7 Conclusions	58
Chapter 5 Initial study of adsorption mechanisms of heavy metal ions on slag .	59
5.1 Adsorption kinetics study of heavy metal ions on salg	59
5.2 Adsorption thermodynamics study of heavy metal ions on salg	63
5.3 Explanation of adsorption phenomena of heavy metal ions on salg	66
5.4 Conclusions	71
Chapter 6 Dynamic adsorption study of heavy metal ions on slag.....	73
6.1 Effects of velocity on dynamic adsorption of three heavy metals.....	73
6.2 Effects of inlet concentration on dynamic adsorption of three heavy metals...75	75
6.3 Effects of slag particle size on dynamic adsorption of three heavy metals	76
6.4 Model study of dynamic adsorption of three heavy metals.....	78
6.5 Significance of PAHs accumulation and distribution in contaminated site.....	80
6.6 Conclusions	82
第 7 章 Effects of phosphate modification on the adsorption performance of	

heavy metal ions on slag	84
7.1 Adsorption study of phosphate on slag	84
7.1.1 Adsorption kinetics study	84
7.1.2 Adsorption isotherm study	85
7.2 Study of operation influencing factor	86
7.2.1 Effects of pH on the phosphorus removal	86
7.2.2 Effects of temperature on the phosphorus removal	88
7.2.3 Effects of particle size on the phosphorus removal	91
7.3 Preparation and characterization of phosphate slag	92
7.3.1 The preparation of phosphate slag	92
7.3.2 Analysis of surface characteristics of phosphate slag	93
7.4 Comparison of adsorption performance between phosphate slag and original slag	95
7.4.1 Comparison of adsorption kinetics between phosphate slag and original slag	95
7.4.2 <i>Comparison of adsorption isotherm between phosphate slag and original slag</i>	97
7.5 Comparison of dynamic adsorption performance between phosphate slag and original slag	99
7.6 Conclusions	102
Conclusions	104
References	106
Papers published in the period of Ph.D. education	120
Statement of copyright	121
Letter of authorization	错误！未定义书签。
Acknowledgement	123
Resume	124

第 1 章 绪 论

1.1 重金属污染废水治理的紧迫性

重金属指比重在 4.0 或 5.0 以上的金属元素，以铜、镉、铅、铬、汞、镍、锌等元素为代表^[1]，常见重金属的基本性质如表 1-1 所示。重金属类化合物在生产生活中有广泛应用。铜广泛应用于制造电线、通讯电缆、电动机、发电机转子及电子仪器仪表；镉主要用于制造开关、弹簧、连接器、外壳、PCB、保险丝、颜料和涂料、半导体光电感应器等；铅可用于制造铅焊料、CRT玻璃、灯泡、颜料、固体润滑剂、橡胶、铅酸电池、PVC热稳定剂等；铬主要应用于电镀、金属加工、制革、油漆、颜料、印染等行业；汞主要存在于温控器、传感器、继电器、金属蚀刻剂、电池、防腐剂、消毒剂、粘结剂之中；镍大量用来制造各种类型的不锈钢、软磁合金和合金结构钢；锌最主要应用于镀锌行业，也可与其他金属元素形成合金用于制造干电池、印花锌板、有粉腐蚀照相制板和胶印印刷板等。重金属进入环境系统最主要的途径是各种含重金属污染物的废水（包括渗滤液在内）的排放^[2]。作为制造行业广泛应用的生产原料，重金属可通过相关行业生产废水的直接排放污染地表水体；使用后的重金属产品作为固体废弃物被填埋后的渗滤液中也含有高浓度的重金属，渗滤液渗出或者未经有效处理后排放可污染土壤和地下水；重金属没有得到有效去除的污水处理厂二级出水或者受重金属污染的地表水体用于农田灌溉，更可引发大面积的土壤污染^[3]。

随着经济的不断发展，重金属污染物的产生和排放量巨大，据统计，全球每年经由污水排放释放到环境中的重金属污染物含量高达数百万吨^[4]，其中以铅和铜的排放量最大，年排放量分别为 340 万吨和 500 万吨^[5]。以中国为例，2010 年中国重金属污染举报案例有半数以上为铅污染^[6, 7]。尽管重金属废水排放量巨大，但现阶段针对重金属废水尚无兼顾高效率与低成本、适宜大范围推广应用的处理技术。去除率高的重金属废水处理技术如离子交换法和反渗透法等成本高昂，限制了其作为常规处理技术广泛应用的可能性；成本低廉的处理技术如中和沉淀法等操作条件复杂、影响因素多且处理效率有限，同样难以推广。由于重金属污染物无法得到有效去除，经由污水排放给地表水环境带来了严重的重金属污染，表现为地表水体中的重金属浓度严重超出标准规定值（表 1-2 所示）。

表 1-1 常见重金属元素的基本性质

Table1-1 Basic properties of the metal elements

元素	元素周期表	核电荷数	原子量	密度(g/cm ³)
铜 (Cu)	I B 族	29	63.55	8.90
镉 (Cd)	IV A 族	48	112.41	8.65
铅 (Pb)	II B 族	82	207.20	11.34
铬 (Cr)	VIB 族	24	52.00	7.14
汞 (Hg)	IIB 族	80	200.59	13.59
镍 (Ni)	VIII 族	28	58.69	8.90
锌 (Zn)	IIB 族	30	65.38	7.13

2003 年我国黄河、淮河、松花江、辽河等十大流域的重金属超标断面的水体污染程度均为超 V 类。2004 年全部城市河流的水体中，有 35% 的河段总汞含量超过地表水 III 类水体标准，18% 的河段面总镉含量超过地表水 III 类水体标准，25% 的河段总铅含量超过地表水 III 类水体标准^[8]。水库中同样检测到严重的重金属污染，例如葫芦岛市乌金塘水库钼的污染浓度超地表水 III 类水体标准 13.7 倍^[9]。排入水体的重金属类污染物易于在沉积物表面吸附蓄积，通常沉积物中重金属浓度是水体中浓度的数十至数百倍，因此沉积物是重金属在天然水体中的长期次生污染源^[3]。我国江河湖库沉积物的重金属污染率高达 80%^[10]。例如，深圳湾表层沉积物中铜和铅的含量分别为 50.4 和 40.6mg/kg；珠江口表层底泥中的铜和铅的含量分别为 30 和 25 mg/kg；沉积物中浓度均为水体中相应浓度的数百倍以上^[10]。重金属还可经由河流携带污染近海海域，长江、珠江、黄河等河流每年携带入海的重金属污染物总量约为 3.4 万吨^[11]。全国近海海域海水样品中铅浓度超出 III 类标准的超标率达 63%，铜的超标率为 26%，汞和镉的含量也大幅度超过地表水 III 类水体标准^[6]。污水处理厂出水和地表水体直接用于农田灌溉可以进一步引起重金属的土壤污染。据农业部调查，我国污水灌溉区面积约 140 万公顷，其中遭受重金属污染的土地面积占污灌总面积的 64.8%^[12]，而污水灌溉区生长的粮食、水果、蔬菜等食物中重金属含量超标数十至数百倍^[13]。经摄食作用进入体内后可以引发多种毒性效应。

重金属元素进入环境后不能被生物降解，因此在天然环境中长期存在并可在生物体内蓄积；其在生物体内的蓄积浓度可通过食物链逐级放大并最终通过摄食作用进入人体^[4]。重金属污染物具有导致蛋白质变性凝固的特性，因此进入人和野生动物体内以后可以干扰多种功能蛋白的生理功能正常执行，从而产

生严重的生物毒性。

表 1-2 地表水环境质量标准（GB3838-88）重金属部分（单位 mg/L）

Talbe 1-2 Environmental quality standard for surface water (heavy metal) (mg/L)

种类	I 类	II 类	III 类	IV 类	V 类
总锰	0.1	0.1	0.1	0.5	1.0
总汞	0.00005	0.00005	0.05	0.1	0.1
总砷	0.05	0.05	0.05	0.1	0.1
总铜	0.01	1.0 (渔 0.01)	1.0 (渔 0.01)	1.0	1.0
总锌	0.05	1.0 (渔 0.01)	1.0 (渔 0.01)	2.0	2.0
总镉	0.001	0.005	0.005	0.005	0.01
六价铬	0.01	0.05	0.05	0.05	0.1
总铅	0.01	0.05	0.05	0.05	0.1

已有研究证实，人体的免疫功能低下、肿瘤的产生和多种慢性疾病均与重金属摄入有关^[14]。例如，铜的过量摄入可引发贫血、骨质疏松、冠心病、白癜风和女性不孕^[15]。镉可以通过食物链进入人体，人体内镉的生物学半衰期为 20~40 年，因此可以长期蓄积。蓄积在人体内的镉会取代骨中的钙元素，使骨骼严重软化^[16]。铅可以对人体的绝大多数器官造成损害，毒性作用包括影响智力和骨骼发育、造成消化不良和内分泌失调、破坏肾功能和免疫功能、导致贫血、高血压和心律失常等疾，0.01 μg 铅的即可对人类健康造成损害^[17]。汞可危害中枢神经系统、肝脏及肾脏等器官；铬可导致过敏及癌症。上述重金属中以铅的危害阈值最低、镉在人体内的生物半衰期和蓄积时间，因此是现有报道中毒性最强的两种重金属^[18]。

由于污染范围广和对人类健康危害大，对重金属污染的治理迫在眉睫。而含重金属废水作为重金属进入环境的污染源头，是重金属污染治理的重中之重。结合我国作为发展中国家的实际国情，开发兼具高去除效率和低廉成本的重金属废水处理技术是现阶段亟待解决的关键问题。

1.2 现有重金属废水处理方法的对比

重金属废水处理按处理过程中金属化学形态的变化可分为两大类：一类是使溶解性重金属离子转变为不溶或者难溶金属化合物将其从水中去除，包括化学沉淀法、电解法等；另一类是在不改变重金属化学形态的情况下进行浓

缩分离，如离子交换法、萃取法、反渗透法和吸附法等。现将上述处理方法的优缺点分别介绍如下。

(1) 化学沉淀法

化学沉淀法是处理重金属废水的常用方法，根据沉淀剂的特征分为中和沉淀法、硫化物沉淀法和铁氧体共沉淀法。

中和沉淀法是在含重金属离子的废水中，投加碱性中和剂（石灰、消石灰等）使之生成难溶金属氢氧化物沉淀而去除的方法。中和法处理过程简单，中和剂价格低廉、来源广。但实际工程应用中需要考虑pH值、共沉现象、络合现象对重金属离子沉淀的影响。中和法产生的渣量大、含水高，不易回收金属，容易返溶造成二次污染^[19]。

硫化物沉淀法是在废水中加入硫化钠或硫化氢等硫化物，使金属离子生成硫化物沉淀。由于重金属离子与 S^{2-} 有较强的亲和力，能生成溶度积很小的硫化物沉淀，沉淀物不易返溶造成二次污染，这种方法可以避免中和沉淀法的缺陷。但硫化剂本身有毒，价格较贵。硫化剂过量，在酸性废水中易产生 H_2S ，排水须再处理^[20]。

铁氧体沉淀法是向废水中加入铁氧体使废水中产生氢氧化铁或其他重金属氢氧化物沉淀，从而将废水中各种重金属离子充填到铁氧体尖晶石的晶格中，达到去除重金属离子的目的。此方法具有净化效果好、投资省、设备简单、沉淀颗粒大、容易分离且可综合利用等优点。但需投加较多的硫酸亚铁和氢氧化钠，处理出水含硫酸钠量较高，沉渣需加热、曝气，运行费用较高，不适用于大水量废水的处理^[21]。

(2) 电解法

电解法是利用直流电进行氧化还原反应从而去除工业废水中重金属离子的方法。常使用铁板作阳极，处于活化态的阳极发生铁溶解反应，然后 Fe^{2+} 将重金属离子还原成低价态；阴极主要是将 H^+ 还原为 H_2 。随着反应的进行，废水的pH值上升，被还原的重金属离子和 Fe^{3+} 形成稳定的氢氧化物沉淀。

电解法具有处理效果稳定、操作管理简单、设备占地面积小等优点，可以把同一溶液中的多种重金属离子逐一分开，分别回收提纯，在处理含铬、镉、铜等电镀废水中获得了应用^[22, 23]。但在处理含铬废水时会产生大量污泥；在处理含氰废水时会产生氯化氰有毒气体，且对低浓度溶液电解效率低。另外，该方法能耗较大、电极材料消耗过多且对废水浓度要求高^[24, 25]。

(3) 离子交换法

离子交换法是利用离子交换树脂的交换基团，与废水中的金属离子进行交

换反应，将金属离子置换到树脂上，再将其洗脱下来的方法。离子交换法的优点是可以去除其它方法难以分离的重金属离子，使废水达到较高的去除率，然而离子交换树脂价格较高，树脂再生时需用酸、碱或食盐，运行费用较高，再生液需要进一步处理^[26]。

(4) 萃取法

萃取法是利用互不相溶的二液相之间的物质分配作用来达到分离处理效果。它是利用重金属离子在废水和溶剂中不同的溶解度，将重金属离子从水中转移到溶剂中的方法。常见的萃取剂有磷酸三丁脂、二辛基氧化磷、油酸、亚油酸等。萃取法处理电镀废水设备简单，操作方便，萃取剂中的重金属含量高，有利于进一步回收利用，但是溶剂在萃取过程中的流失和再生过程中能源消耗大，导致溶剂回收成本较高^[27]。

(5) 反渗透法

反渗透法是渗透作用的逆过程，通过借助外界压力作用使溶液中的溶剂透过半透膜而阻留某些溶质的过程。实现反渗透有两个条件：一、操作压力必须大于溶液的渗透压；二、必须有一种高透水性、高选择性的半透膜^[28]。反渗透技术处理重金属废水不需投加药剂，能耗低，设备紧凑，易实现自动化、操作控制方便，占地面积不大，能够回收清水和贵金属。反渗透法缺点在于其装置费用和预处理费用高，一次性投资大^[29, 30]。

(6) 吸附法

吸附作用是一个自发的热力学过程，它利用物质的表面能使相界面的浓度发生变化，是一种传质现象。吸附法处理水主要依靠一些具有较大比表面积和表面能的吸附剂材料将重金属离子从水中去除，从而达到净化水质的目的。吸附法一直是最重要的水处理方法之一，被人们广泛应用于各种废水处理中。吸附法的优点是吸附反应一般都很迅速，不需要添加其它药剂，目前所用吸附剂往往具有较大的比表面积和较高的吸附容量，因此利用吸附法去除水中重金属污染物具有效率高、速度快、适应性强和易操作等优点^[31]。

废水处理技术开发的核心问题是兼顾处理效率与处理成本。由于上述各种重金属处理方法各有优点，因此处理成本就成为衡量处理方法应用前景的重要标准。吸附法的处理成本和操作复杂程度远低于离子交换法、萃取法、电解法和反渗透法；与沉淀法相比，由于吸附剂均不溶于水，因而吸附只发生在固体表面，没有进一步发生化学反应，因此一般不会引入新的化学物质到所处理的水中。上述优点决定了吸附法处理重金属废水具有更加广阔的应用前景。

1.3 吸附法处理重金属废水的研究前景分析

1.3.1 现有吸附剂的局限性

吸附法的处理效率取决于吸附剂这一核心元素。优良的吸附剂应具有吸附能力强、吸附速度快、化学性质稳定、成本低廉、易回收、易再生、可重复使用性能等特点。一般工业吸附剂很难同时满足这几个方面的要求，因此寻找高效能低成本吸附剂，就成为吸附法处理重金属污染废水研究中的关键问题。

目前尚未发现专属吸附重金属污染物的选择性吸附剂。现阶段废水处理中应用的吸附剂可分为炭类吸附剂、人造材料吸附剂、生物类吸附剂和天然矿物吸附剂等四大类，上述吸附剂对废水中重金属也有一定的吸附去除效果，现将四大类吸附剂的优缺点和应用前景分别介绍如下。

现有吸附剂中炭类吸附剂和人造材料吸附剂对污染物的吸附能力最强^[32]。炭质类吸附剂以活性炭为代表，活性炭对多数有机物具有很好吸附作用，对部分重金属离子也有较强吸附能力，主要应用于化工生产废水处理和污水厂二级出水深度处理^[33]。人造材料吸附剂以陶粒为代表，内部多孔，比表面积较大，化学和热稳定性好，具有较好的吸附性能，作为有毒有害物质的吸附剂在水污染治理方面已有应用^[34]。然而活性炭价格昂贵，再生工艺复杂；陶粒由于需要人工合过程增加了吸附剂的制造成本；处理成本高是限制上述两种高效吸附剂广泛应用的最主要限制因素。

生物吸附剂包括许多天然存在的廉价生物体，如藻类^[35~38]、真菌^[39~41]或细菌^[42~46]等微生物、谷皮、玉米轴等木质纤维素^[47~51]，甲壳类物质^[52~54]等，对包括重金属在内的多种水体污染物具有较好的吸附去除效果。然而生物吸附剂存在机械强度不够、生物固定化技术不成熟、尚无明确的工艺设计参数、对废水水质适应能力差、重复使用困难的缺点，因此目前仍处局限于实验室研究，离工业化仍有较大差距。

矿物类吸附剂中的粘土矿物具有较高的化学稳定性和机械强度^[55]，较发达的孔隙结构和较大的比表面积^[56]，且在水中分散性高，因此用粘土矿物及改性粘土矿物吸附去除水中污染物近来已成了研究热点之一^[57~59]。沸石作为含水架状构造铝硅酸盐矿物，是处理工业废水的常用吸附剂。其内部有许多开放的孔隙和通道，具有高比表面积，对污染物^[67]具有较好的吸附和筛分能力^[60, 61]。另一种废水处理中常用的矿物吸附剂蛭石，是由黑云母、金云母、绿泥石等矿物风化或热液蚀变而来，具有良好的吸附性能和离子交换性能的吸附基质^[62, 63]。矿物类吸附剂原料成本低廉，然而对重金属类污染物的吸附能力远低于炭

类吸附剂和人造材料吸附剂^[64~66]。

综上所述，吸附法处理废水无法得到广泛应用的最重要原因，是无法解决吸附效率和吸附剂成本之间的平衡。因此，寻找成本低廉、吸附效果好的吸附剂是吸附法废水处理技术的研究关键。近年来研究人员发现许多工业废料如飞灰^[67, 68]、赤泥^[69, 70]、钢渣^[71, 72]等工业废物及其改性后材料，对废水中包括磷酸根和腐植酸在内的多种污染物具有较好的吸附去除作用。如果可以利用上述工业废料的吸附能力，将其作为净化填料应用于废水处理中，不仅可以极大地降低水处理成本，而且可以变废为宝、实现工业废弃物的可持续利用^[73~76]。

我国是产钢大国，因此钢渣在上述工业废料中年产量最大。我国钢渣的年产量在 2000 万吨以上，由于回用率低，2005 年我国堆存待处置的钢渣已达 2 亿多吨。如果将钢渣做为吸附剂用于处理重金属废水，上述堆存钢渣就提供了巨大的吸附原料储备，极大地降低了水处理成本。然而目前针对钢渣对重金属的吸附能力研究报道十分有限，因此值得深入研究^[77~79]。

1.3.2 钢渣用于重金属废水处理的可行性分析

钢渣是炼钢过程产生的固体废物，由造渣材料、冶炼反应物、侵蚀脱落的炉体和补炉材料、金属炉料带入的杂质和为调整钢渣性质而特意加入的造渣材料所组成，产量约占钢产量的 15~20%。钢渣的主要化学成分为钙、铁、铝、镁等金属氧化物和二氧化硅，经过高温处理，具有很高的吸附活性。在我国，钢渣的利用途径主要包括：作为的冶炼熔剂提高炼钢过程中的烧结速度；生产钢渣水泥用于民和工业用建筑；经过一定脱毒处理后作为农业肥料使用。在我国，钢渣经上述途径的回用率仅为 50%~60%^[80]，仍然有大量钢渣堆存于环境中。在土地资源日趋紧张、环境保护日趋重视，尤其循环经济可持续发展的今天，钢渣的大量堆存已成为迫在眉睫的环境问题，开展钢渣可持续综合利用，强化废弃资源再利用，实现产业化并用于环境保护领域，将具有及其重要的社会、环境、经济意义。

近年来国内外研究者发现钢渣对水中磷酸根有很好的吸附效果，吸磷能力可达 2.2~5.3 mgP/g。研究者将钢渣用在人工湿地、原位土地处理系统、土壤含水层处理工艺中广泛用作做除磷填料，在实验室和实地研究中做了大量研究工作^[71, 72, 81, 82]。美国环保局、农业部均认可将电弧钢渣用于农业及市政废水的处理以及河流、湖泊和河口海岸的生态修复中。W. Cha等人^[83]研究发现钢渣在除磷的同时还对水中的溶解性有机碳（DOC）有一定的去除能力，可以将其作为添加剂应用于土壤含水层处理工艺。针对钢渣去除水中重金属元素的研究较

少, Dimitrova^[84]和Cukovic^[85]等人考察电弧钢渣对Pb, Cu, Zn, Ni的去除作用, 但缺乏对重金属间的竞争吸附作用、吸附机制以及吸附热力学、动力学模型的具体研究, 无法对工程实例提供有力的理论基础。Nehrenheim^[86]和Kim^[87]等人利用吸附实验考察了钢渣对Cu, Ni, Zn, Pb, Cr的去除效果, 进行了简单的讨论, 缺乏连续性反应柱实验等深入研究。Jang^[88, 89]、Elouear^[90]、Mavropoulos^[91]等人证实金属氧化物进行磷酸化反应后生成的羟磷灰石 $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}, \text{HA}]$ 对溶液中重金属离子的吸附去除作用更强。钢渣的主要成分即为金属氧化物, 在吸附磷酸根的过程中, 钢渣与溶液中的磷酸盐也可生成羟磷灰石沉淀物, 在磷酸根吸附饱和的情况下可进一步应用于重金属离子的去除, 甚至有可能大对重金属离子的去除效率。因此, 钢渣不仅在重金属废水处理领域有应用前景, 还可以实现同时吸附去除废水中磷酸根和重金属离子, 前者的吸附甚至可以增强后者的吸附能力而非竞争。

综上所述, 钢渣具有应用于重金属废水处理的广阔前景, 然而现阶段针对钢渣对重金属的吸附作用报道较少, 有限的报道也仅局限于简单的去除效率研究, 对于吸附作用受水质的影响情况、吸附机理、吸附能力的提高方法、以及动态吸附过程均未有涉及, 因此无法为工艺设计提供参考, 本文就拟通过实验研究填补相关领域的空白。

1.4 吸附理论综述

对重金属废水的吸附去除技术展开深入研究, 必须对其去除机理及相关吸附理论进行分析, 从而选取合适的吸附模型理论对吸附机理进行描述。通常对吸附机制的研究是在研究吸附容量与吸附质浓度、吸附时间和吸附热力学状态的关系的基础上进行的, 上述关系均可以用相关吸附理论和模型加以描述, 现将吸附机制研究中常用理论及模型综述如下。

1.4.1 等温吸附平衡理论

吸附质在吸附剂上的吸附过程可分为如下三步: (1) 外部扩散, 吸附剂周围液相中的溶质扩散穿过液相膜到达固体吸附剂表面; (2) 内部扩散, 溶质从固体表面进入其微孔道, 并到达微孔表面; (3) 到达微孔道表面的溶质, 被固体吸附剂吸附从而完成吸附。吸附过程是发生在吸附剂表面的一种界面反应。吸附反应的影响因素较多, 包括溶液浓度、温度、吸附剂表面积、微孔尺寸等。吸附理论采用等温吸附平衡方程来描述在一定温度下溶质的吸附量与溶液中该溶质浓度关系的经验方程。

常见的吸附等温线表现为如图 1-1 所示的 6 种形式^[92]。其中图 1-1 (a) 所示为线性等温线，其在观测浓度范围内吸附质与吸附剂间的吸引力不变。它适用于在均匀有机相中的分配(partition)占主导地位或当强吸附点位处于低浓度，远未达到饱和时的情形。第二种类型(图 1-1 (b) 和图 1-1 (c))显示当吸附物浓度越来越高，开始变得难以吸附附加分子时的情形。这各情形主要发生在当结合位点开始饱和及其它位点对吸附物分子吸引力变小时。图 1-1 (c) 中的极端情况只有在溶质的吸附量达到最大，所有位点均饱和且不再发生其它的吸附过程才会出现。图 1-1 (b) 和图 1-1 (c) 的吸附等温线是在研究有机(如活性碳)或无机(如黏土材料)表面上的吸附过程时得到的。在土壤或深层沉积物等复合吸附基质中，也许不止一种吸附质存在，此时获得的总吸附等温线可能是不同吸附质吸附等温线的叠加。如果一种吸附剂的吸附位点较少，这种吸附位点对吸附质产生很强的吸引力，在低浓度情况下这一吸引力在吸附过程中占主导地位，高浓度时分配过程占主导地位，即可看到复合等温线如图 1-1 (d)。同样的，多种吸附等温线叠加组成一个复合等温线的结果与图 1-1 (e) 类型的等温线类似^[93]。另一种遇到的情况是已经吸附的分子会改变吸附的性质，导致产生强吸附的现象如图 1-1 (f)，这种现象主要出现在阴阳离子表面活性剂作为吸附质的吸附过程中，其等温线表现出 S 形，表明只有在加入某种吸附质后才会对吸附起到促进作用。

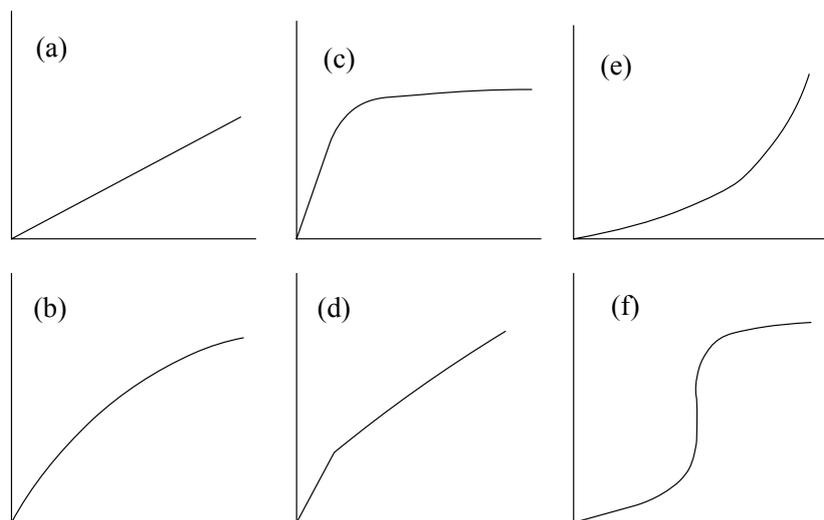


图 1-1 吸附等温线类型

Fig. 1-1 Patterns of isotherms

总之，根据吸附剂的本体组成和吸附质的化学性质，多种吸附机制可同时发生，并产生多种不同形状的等温线。等温线类型及其非线性程度肯定是与一

定情况下的主要吸附机制一致的。

从吸附等温线的复杂形状和多种形式可知，不可能用一个简单的理论、根据吸附剂和吸附质的已知参数预测一个具有细节的等温线。但是已有一些理论，可以应用于特定的等温线的限定部分。

第一类理论采用动力学路线，主要考虑吸附分子与被吸附层之间的交换过程。并且假定，分子是被吸附在特定的吸附位上，平行于吸附剂表面的引力和斥力可以忽略不计。

第二类理论从热力学角度出发，主要考虑由于吸附引起吸附剂表面吉布斯能的降低，并且认为被吸附分子间的侧面吸引力具有决定性的作用。

第三类理论是势能理论，立足于固体表面的势能场。

液固系统中常用的等温吸附平衡方程是基于第一种理论的方程，主要有 Langmuir 方程、Fruendlich 方程、Redlich-Pererson 方程、Temkin 方程、Langmuir-Freundlich 方程和多分子层吸附的 BET 方程，以及应用于多组元共存吸附过程的修正及扩展的 Langmuir 方程。

1、Langmuir 方程

Langmuir在推导其经典方程时作了如下的假设：吸附剂表面所有吸附位的能量都是相等的，吸附为单分子层且每个吸附位只能吸附一个分子，被吸附的分子间不存在径向相互作用，吸附为定位吸附，被吸附的分子无法在吸附剂表面进行二维流动^[94]。吸附达到动态平衡时吸附速率与解吸速率相等，从而推导出形式简单的Langmuir方程：

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (1-1)$$

式中， q_{\max} 为单分子吸附过程中单位吸附剂上所能达到的最大吸附量， b 是Langmuir常数， q_e 是平衡吸附量， C_e 为吸附质的平衡浓度。Langmuir方程所描述的吸附体系是一个理想化的体系，没有任何一个现实的体系能够满足其所有要求，但是Langmuir方程有坚实的理论基础，为其它更加精确、更切合实际的等温线方程（如Freundlich方程、Temkin方程）的建立提供了一个理论起点。

当溶液中存在多个组分时，吸附过程中各个组分之间会产生相互作用，抑制或促进吸附过程的进行，从而导致等温吸附平衡方程变得更加复杂。因此，可以采用竞争吸附的思想来解释多组分吸附作用的互相影响。针对这种类型的溶液体系，许多文献报道采用竞争等温吸附模型^[95]来表达吸附质之间的抑制或促进作用，通过增加参数的方法Langmuir方程可以用来描述竞争吸附作用，但也只是针对特定的体系，体系一旦发生变换，模型可能会出现偏差。由非竞争

的Langmuir方程可以得到应用于竞争吸附体系的扩展的Langmuir方程 (E-L), 如下所示:

$$q_e = \frac{q_{\max,i} b_i C_{e,i}}{1 + \sum_{i=1}^N b_i C_{e,i}} \quad (1-2)$$

式中的 $q_{\max,i}$ 为单一组分 i 的最大吸附量, b_i 为 i 组分的Langmuir常数。式(2-2)表明多组分Langmuir等温方程由单一非竞争方程而来。但应用单一吸附常数不可能完全准确定义多组分的吸附行为。基于此分析, 增加了修正参数的Langmuir等温方程已经得到了更多的认可。

修正的 Langmuir 方程表述如下:

$$q_e = \frac{q_{\max,i} b_i C_{e,i} / \eta_i}{1 + \sum_{i=1}^N b_i C_{e,i} / \eta_i} \quad (1-3)$$

式中, η_i 为 i 组分的由竞争吸附数据得到的Langmuir相互作用参数。如果 $\eta_i \approx 1$, 则式(1-3)变成(1-2)式, 表明各组分在溶液中的互相吸附间不存在竞争。如果 $\eta_i < 1$ 表明各种吸附质之间存在着相互竞争作用。

2、Freundlich 方程论

Freundlich方程是一种经验、非线性方程式, 由Freundlich于1907年依据恒温吸附实验结果所推导的, 其形式简单, 计算方便, 因而应用范围相当广泛^[96]。但经验式中的常数没有明确的物理意义, 在此式适用的范围内, 只能概括的表达一部分事实, 而不能说明吸附作用的机理。Freundlich方程表述如下:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1-4)$$

式中, K_F 和 n 为Freundlich常数。一般认为 $1/n$ 介于 $0.1 \sim 0.5$ 之间时易于吸附, 而大于 2 时则难以发生吸附过程。该模型未限制是单程吸附, 可用于不均匀表面条件下, 方程适用于高浓度吸附质吸附现象的描述, 方程不适用于描述低浓度溶液中的吸附作用^[97], 有文献报道由于Freundlich方程对于理想的稀溶液不能趋近于Henry定律, 所以不适于描述浓度较低的溶液中发生的吸附作用^[97]。

3、其它吸附等温方程

Redilch-Peterson 吸附模型:

$$q_e = \frac{a C_e}{1 + b C_e^n} \quad (1-5)$$

Temkin 吸附模型:

$$q_e = A + B \ln C_e \quad (1-6)$$

Langmuir-Freundlich 吸附模型:

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e^{1/n}}{1 + b C_e^{1/n}} \quad (1-7)$$

1.4.2 吸附动力学理论

吸附动力学模型能够预测反应接近平衡或准平衡状态的快慢程度, 得到实验的速率常数和反应级数, 并揭示吸附反应发生机制。动力学模型的研究可使人们深刻的理解反应历程和机理。但由于吸附剂对重金属离子的吸附机理较为复杂, 除了和温度、浓度等外界条件有关外, 还受吸附材料的孔结构、颗粒形状和大小等内在因素所决定。

许多研究者在需要考虑动力学过程时, 直接假设吸附过程已经达到平衡状态, 用等温吸附平衡方程来代替动力学方程。许多情况下这种假设所导致的误差不会对结果产生太大的影响, 但是在有些时候吸附时间是整个过程的决定因素时, 这种假设所带来的误差就会使预测远远偏离实际结果。比较经典的动力学模型有一级动力学模型、二级动力学模型、Elovich模型、双常数方程、粒子内扩散模型等方程^[97]。

1、一级动力学模型

一级动力学模型由 Lagergren 于 1898 年提出, 适用于固液体系中的吸附过程。

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (1-8)$$

式中 q_e 和 q_t 为吸附质在平衡以及 t 时在吸附剂上的吸附量, k_1 为一级动力学模型常数 (1/min)。

由边界条件 $t=0$ 时 $q_t=0$, 上式积分得:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1-9)$$

2、二级动力学模型

Ho 和 McKay 利用二级动力学模型来分析溶液中的吸附动力学过程。

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (1-10)$$

当 $t=0 \rightarrow t=t$ 且 $q_t=0 \rightarrow q_t=q_t$, 上式积分得,

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (1-11)$$

3、Elovich 模型

Elovich 提出的吸附动力学模型最初用来描述固体表面吸附气体的动力学过程，后来运用于液相吸附过程也得到大多数研究者的认可，其微分方程为：

$$\frac{dq_t}{dt} = a \exp(-bq_t) \quad (1-12)$$

式中 a 为吸附初始速率， b 为吸附速率。假设 $abt \gg 1$ ，且 $t=0$ 时 $q_t=0$ ； $t=t$ 时 $q_t=t$ ，Elovich模型可以简化为：

$$q_t = a + b \ln t \quad (1-13)$$

4、双常数方程

双常数方程的表达方程为：

$$q_t = ab^{K_s} \quad (1-14)$$

其线性方程为：

$$\ln q_t = \ln a + K_s \ln t \quad (1-15)$$

式中， t 为反应时间， a 为常数， K_s 为吸附速率常数， q_t (mmol/g) 是 t 时刻离子在吸附剂表面的吸附量。

4、粒子内扩散模型

粒子扩散方程可以表示为：

$$q_t = K_t t^{1/2} + C \quad (1-16)$$

式中， K_t (mmol/g·min^{1/2}) 为颗粒内扩散速率常数， q_t (mmol/g) 为 t 时刻离子在吸附剂表面吸附的数量。以 q_t 对 $t^{1/2}$ 作图，可以得到分为三段的曲线，曲线的两头弯曲，中间为直线，分别代表了吸附过程的三个步骤，直线部分由于颗粒内扩散的影响而形成，直线不通过原点，说明颗粒内扩散不是控制吸附过程的唯一步骤。直线部分的斜率即为颗粒内扩散速率常数 K_t 。

虽然几种动力学模型已经在溶液体系中重金属离子吸附方面有广泛的应用，但由于几种方程中均未考虑溶液浓度和干扰离子的影响，始终存在一定的局限性。由动力学理论可知，吸附速率除了与吸附活性位有关外，与溶液中重金属离子的浓度也密切相关的。共存干扰离子的存在对吸附活性位能否吸附目标离子也起着不可忽略的影响，所以研究吸附动力学模型，除了要考虑溶液浓度的影响，也要考虑干扰离子的影响。

1.4.3 亚稳态平衡理论

亚稳态平衡理论 (MEA) 是近年来提出的吸附理论，其认为：传统吸附热力学是建立在吸附密度 (吸附量，mol/m²) 为热力学状态函数的基础之上的，

实际反应的吸附密度具有非状态函数的本质^[98]。在这个新的基础之上推导所得的MEA方程指出：传统定义的吸附反应平衡常数具有热力学非常数性，它在根本上受反应过程（如可逆性、动力学）的影响，因此无法用来准确描述实际反应的平衡特征。只有建立可以描述亚稳平衡态吸附的理论体系，才有可能准确表征实际吸附反应的平衡限度。它的基本假设是^[99~101]：

(1) 吸附密度 G (mol/m^2) 不是热力学状态函数，给定 G 的Gibbs自由能是吸附态分子构型以及它与固体表面结合强弱的函数。

(2) 只有当吸附过程为理想的热力学可逆过程时，吸附态分子才能达到理想的平衡态，此时给定吸附密度的Gibbs自由能与过程无关。对任何实际的吸附反应，过程的热力学不可逆程度越高，给定吸附密度的Gibbs自由能偏离理想平衡态值就越大。

对于任一固-液界面吸附反应，从上述基本假设出发推导MEA热力学基本方程式：

$$K_{real} = K_{me} \cdot K_{eq} \quad (1-17)$$

其中 K_{eq} 是理想的可逆吸附反应的平衡常数。 K_{real} 是实际吸附反应的平衡常数。 K_{me} 是亚稳平衡态系数，取值 $0 < K_{me} \leq 1$ （“<”为不可逆反应；“=”为可逆反应），它衡量实际MEA吸附态偏离理想平衡吸附态的程度。上式指出对于可逆的吸附反应 $K_{me} = 1$ ， K_{eq} 具有热力学常数性，与反应过程无关。对于实际的不可逆吸附反应 $0 < K_{me} < 1$ ， K_{real} 不具备热力学常数性， K_{real} 随实际吸附状态偏离理想平衡态的程度增加或过程不可逆性的增加而降低。因此，当 K_{real} 用吸附密度表达时，它从根本上受过程动力学的影响。公式揭示了传统平衡热力学与MEA吸附之间的本质联系，它为改进传统平衡吸附理论奠定了物理化学概念上的基础。

1.5 动态吸附基本理论

动态吸附过程的研究可以反映液和固相之间的吸附平衡关系、吸附动力学和传质机理，从而为吸附工艺的设计、操作和控制提供重要参数。通常采用升流式进水固定床吸附柱实验获取穿透点、穿透时间、耗竭点、耗竭时间、穿透吸附带上移速度、吸附柱总传质系数、单位吸附容量和吸附柱效率等基本参数，并绘制穿透曲线来描述动态吸附过程。穿透曲线可以进一步通过托马斯(Thomas)方程或BDST(Bed Depth Service Time)方程进行拟合从而对吸附过程进行定量分析，现将动态吸附的基本理论详述如下^[102~105]。

1.5.1 动态吸附基本参数

重金属废水升流通过固定床吸附柱时，其中的重金属离子与吸附柱柱发生吸附作用。在吸附初期，吸附柱能够有效去除废水中的重金属离子，出水浓度几乎为零。但随着吸附的进行，底部吸附柱逐渐达到饱和状态，吸附带逐渐上移，出水浓度逐渐增加。经过一段时间，出水浓度会急剧上升，直到基本与进水浓度相等，此时吸附带已经上移到顶部。出水浓度与时间 t 或者流出体积组成S型曲线，可用穿透曲线表示^[105~110]。

固定床吸附柱的动态吸附过程可以用一些基本参数进行描述，用以进行吸附柱设计或性能测试及比较，主要参数为：

(1) 穿透点，指流出水污染浓度达到最大容许流出浓度的一点，对应的吸附时间成为穿透时间 t_B 。对于动态吸附实验，一般取 $C_t/C_0=0.1$ 做为穿透点，对应时间为穿透时间，对应出水浓度为 C_B 。

(2) 耗竭点，指流出水污染物浓度达到进水浓度的 95%以上时的一点，对应的时间成为耗竭时间 t_E ，对应出水浓度为 C_E 。

(3) 吸附带上移速度 U_Z ，主要指单位质量或体积吸附带从穿透点开始上移到顶面（吸附柱失效）时，吸附带的长度与所需时间的比值。对应吸附带的长度成为吸附带厚度 Z 。 U_Z 及 Z 求解公式的推导具有非常典型意义，对于理解吸附柱的吸附行为过程非常重要，其推导过程如下^[111]。

忽略沿轴方向的扩散，在吸附层中任取单位截面厚度为 dZ 的微元层作物料衡算，来研究非稳态的物质进出平衡关系。设水流的空塔流动速度为 u ，流经柱断面的溶质浓度为 C ，吸附填料层装填密度为 ρ ，孔隙率为 ε ，流体通过柱体 t 时间后，对距离柱体入口 z 位置的微小层高 dZ ，在 $t \sim t+dt$ 时间内，流入流出微元的吸附质变化量应等于填料的吸附量与孔隙中溶质的量之和，即：

$$-u \frac{\partial c}{\partial z} dz = \rho \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} \quad (1-18)$$

q 是浓度 C 的函数，流动相浓度 C 是时间 t 与吸附层位置 Z 的函数，因此：

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial q}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial t} \quad (1-19)$$

代入式中可得：

$$u \frac{\partial c}{\partial z} + (\varepsilon + \rho \frac{dq}{dc}) \frac{\partial c}{\partial t} = 0 \quad (1-20)$$

设在 dt 时间内，吸附区从柱面 Z 上移至 $Z+dZ$ 断面，流动相中溶质的浓度为

常数 c ，则 $(\frac{\partial c}{\partial t})_c$ 表示吸附区的推移速度 U_z ，由偏微分性质：

$$U_z = (\frac{\partial c}{\partial t})_c = -(\frac{\partial c}{\partial t})_z / (\frac{\partial c}{\partial t})_t \quad (1-21)$$

将式 1-20 与 1-21 联立，经整理得：

$$U_z = \frac{u}{\varepsilon + \rho \frac{dq}{dc}} \quad (1-22)$$

由上式可见，（1）对不同的浓度 c ，吸附区有不同的推移速度；（2）对 u 和 ε 为定值的床层来说吸附区推移速度取决于 dq/dc ，即取决于吸附等温线的变化率。对上凸型吸附等温线， dq/dc 随 c 增大而减小，吸附区高浓度一端推移速度比低浓度一端快，从而使吸附区在推移过程中逐渐变短，即发生吸附区缩短现象。相反，对下凸型吸附等温线，则发生吸附区的延长现象。为了提高床层利用率，吸附区缩短是有利的。但从传质速度分析，在吸附区上端吸附量高，浓度梯度小，传质速度也小；吸附区下端吸附量低，浓度梯度大，传质速度亦大，导致吸附区在推移过程中逐渐变宽。上述两个倾向的作用结果使吸附区厚度和穿透曲线形状在推移过程中基本保持不变^[112]。

在实际操作中， $\frac{dq}{dc}$ 为定值，可由操作方程求得：

$$\frac{dq}{dc} = \frac{q_0}{c_0} \quad (1-23)$$

代入式 1-22，且考虑到 $\varepsilon \ll \rho$ ，可得：

$$U_z = \frac{u}{\varepsilon + \rho \frac{dq}{dc}} = \frac{uc_0}{\rho q_0} \quad (1-24)$$

则吸附带厚度 Z 计算公式为：

$$Z = U_z(t_E - t_B) \quad (1-25)$$

（4）吸附柱总传质系数 K_f ，量纲为时间⁻¹；传质单元数 N_{of} ，量纲为块。在求得吸附带上移速度 U_z 的基础上，对上述两参数做公式推导。

引入传质总系数 K_f ，则填充层内的吸附速度可表示为：

$$\rho \frac{dq}{dt} = K_f(C - C^*) \quad (1-26)$$

将 1-25 式代入 1-26 式并积分，则出水浓度 C_B 增至 C_E 所需的时间为：

$$t_E - t_B = \frac{\rho q_0}{K_f C_0} \int_{C_B}^{C_E} \frac{dC}{C - C^*} \quad (1-27)$$

$t_E - t_B$ 相当于推移一个吸附区所需要的时间，而吸附区的厚度 Z 可表示为：

$$Z = U_Z (t_E - t_B) \approx \frac{u}{K_f} \int_{C_B}^{C_E} \frac{dC}{C - C^*} \quad (1-28)$$

式中 u/K_f 称为传质单元高度，积分项成为传质单元数 N_{of} ，其值由吸附等温线与操作曲线图解积分得出。

当吸附等温线可用 Langmuir 式表示时，传质单元数可用下式表示：

$$N_{of} = \frac{2 + bC_0}{bC_0} \ln \frac{C_E}{C_B} \quad (1-29)$$

在以上各式基础上，得到：

$$K_f = N_{of} \times \frac{\rho q_0}{(t_E - t_B) C_0} \quad (1-30)$$

(5) 单位吸附剂吸附容量 q_{ac} ，指单位质量吸附剂吸附重金属离子的质量数 (t 时刻)。

$$q_{ac} = \frac{C_0 Q}{1000 m_s} \int_0^t \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \quad (1-31)$$

(6) 吸附柱效率 E_R ，指固定床吸附剂所吸附的金属离子质量与流入液金属离子总质量的比值。

$$E_R = (q_{ac \max} \cdot m_s) / (C_0 \cdot Q \cdot t) \quad (1-32)$$

1.5.2 动态吸附方程

以吸附柱进水时间为横纵坐标，出水浓度与进水浓度比值 C_t/C_0 为纵坐标得到吸附柱对重金属离子吸附去除作用的穿透曲线，根据实际动态吸附实验数据绘制的穿透曲线可以用托马斯方程或BDST方程进行拟合和进一步定量分析。现分别将托马斯方程和BDST方程介绍如下^[113~115]。

(1) 托马斯方程

托马斯方程的指数及线性方程如下所示：

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{TH}}{Q} (q_{ac \max} m_s - C_0 V_{eff})\right)} \quad (1-33)$$

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0} - 1\right) = -k_{TH} C_0 t + k_{TH} \frac{q_{ac \max} m_s}{Q} \quad (1-34)$$

可简化为：

$$t = \frac{q_{ac\max} m_s}{QC_0} - \frac{1}{k_{TH} C_0} \ln \left(\frac{C_0}{C_t} - 1 \right) \quad (1-35)$$

式中， k_{TH} ：托马斯速率常数 (mL/min mg)， $q_{ac\max}$ ：单位质量吸附剂最大吸附量 (固定床) (mg/g)， V_{eff} ：总处理体积 (mL)， m_s ：填充吸附剂质量 (g)， Q ：流量 (mL/min)。

(2) BDST 方程

BDST 方程又称 Bohart-Adams 方程，其指数及线性方程如下所示：

$$\ln \left(\frac{C_0}{C_t} - 1 \right) = \ln \left(\text{EXP} \left(m_s \frac{k_{BD} q_{ac\max}}{Q} \right) - 1 \right) - k_{BD} C_0 t \quad (1-36)$$

$$t = \frac{q_{ac\max}}{C_0 Q} m_s - \frac{1}{k_{BD} C_0} \ln \left(\frac{C_0}{C_t} - 1 \right) = a m_s + b \quad (1-37)$$

考虑到单位质量吸附剂与单位体积吸附剂之间的比例关系，式 7-20 可化为常见的固定床工作时间 t 与床层厚度 Z 之间的关系，见式：

$$t = \frac{N_{ac\max}}{C_0 Q} Z - \frac{1}{k_{BD} C_0} \ln \left(\frac{C_0}{C_t} - 1 \right) = aZ + b \quad (1-38)$$

如定义 $\tau = \frac{N_{ac\max}}{C_0 Q} Z$ ，则式化为，

$$t = \tau - \frac{1}{k_{BD} C_0} \ln \left(\frac{C_0}{C_t} - 1 \right) = \tau + \frac{1}{k_{BD} C_0} \ln \left(\frac{C_t/C_0}{1 - C_t/C_0} \right) \quad (1-39)$$

式 1-39 在实际工程应用中具有十分重要的意义。当 $C_t = 0.5 C_0$ 时， $t = \tau$ ；而

$\ln \left(\frac{C_t/C_0}{1 - C_t/C_0} \right)$ 被称为 C_t/C_0 的逻辑特 (Logit) 表达式，是数学上常见的一种表达式。

式。

式中： k_{BD} ：BDST 速率常数 (mL/min mg)， $q_{ac\max}$ ：单位质量吸附剂最大吸附量 (固定床) (mg/g)， $N_{ac\max}$ ：理论单位体积吸附剂最大吸附量 (固定床) (mg/g)， m_s ：填充吸附剂质量 (g)， Q ：流量 (mL/min)。

通过式 1-35 和式 1-37 的比较可知，虽然方程表达形式不同，但托马斯方程和 BDST 方程形式上都是描述固定床吸附行为的逻辑斯特曲线型函数，实际

上为同一方程。不同点在于，托马斯方程主要用来研究流量和处理液浓度对固定床动态吸附的影响，而BDST方程用以研究不同吸附剂质量或床层高度对于固定床动态吸附的影响^[116~118]。

1.6 课题研究的目的是、意义和内容

1.6.1 研究目的和意义

为了解决重金属污染这一严峻问题，同时充分利用钢渣对污染物的吸附去除能力，变废为宝，本研究选取钢铁工业产生的废弃钢渣作为处理废水中重金属离子的手段，将钢渣引入到处理、控制含重金属废水的技术中，从吸附能力、外在影响因素、微观结构、机理模型、应用条件控制和吸附性能提高等方面进行系统化研究。综合排放量和毒性大小（铜和铅排放量最大、镉和铅毒性最强），本研究选定产量大、毒性高的3种典型重金属离子铜（ Cu^{2+} ）、镉（ Cd^{2+} ）、铅（ Pb^{2+} ）作为目标离子，旨在研究钢渣对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附特性以及溶液性质与环境条件对吸附能力的影响；应用模型考察钢渣的等温吸附过程和吸附动力学过程；借助扫描电镜-能谱（SEM-EDS）、X射线衍射能谱（XRD）等技术手段深入分析钢渣对重金属离子的吸附作用机制；借助柱实验确定原钢渣和改性钢渣对重金属离子去除的穿透曲线；通过对钢渣进行磷酸化改性考察磷酸化过程对钢渣吸附重金属离子能力的促进作用和钢渣同时去除含磷和含重金属废水的可行性。上述研究结果均可为钢渣吸附处理重金属废水的工艺设计提供依据，为该项技术的进一步工程化应用提供支持。通过本论文的研究，力求达到“以废治污”，为提高工业钢渣利用率、解决重金属水污染问题开辟新的途径，提供基本的理论和技术，取得对工业废物资源再利用与污水治理的双赢效果。

1.6.2 研究内容

课题以钢渣为主要研究对象，重点考察其对水中重金属离子的去除特征和影响因素，探讨吸附去除机制和动态吸附性能，研究主要内容包括：

（1）选取两种钢渣（宝钢钢渣、首钢钢渣）作为主要研究对象，并与目前常用的高效能吸附剂沸石、陶粒和蛭石作对比。通过比较钢渣与其他高效能吸附剂对典型重金属离子（ Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} ）的吸附去除能力，确定进一步研究钢渣对重金属吸附工艺的必要性。

（2）通过吸附实验，研究溶液 pH、环境温度、溶液中干扰阴、阳离子、天然有机物、颗粒粒径等因素对钢渣吸附重金属离子能力的影响规律。通过实

验确定钢渣对重金属离子吸附去除的最佳溶液性质和环境条件。

(3) 在单一金属离子溶液中, 考察钢渣对重金属离子 (Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+}) 的热力学、动力学吸附特征, 确定钢渣对几种金属离子的吸附能力。通过所得实验结果确定钢渣对几种重金属的吸附热力学和吸附动力学模型, 采用合适的数学模型进行拟合。借助X射线衍射光谱(XRD)、和扫描电子显微镜 (SEM-EDS)、BET分析仪等分析检测手段, 并综合吸附热力学、动力学实验结果, 分析研究钢渣对重金属的去除机制。

(4) 在静态吸附的基础上, 开展钢渣对重金属离子的动态吸附行为研究, 考察不同流速、不同浓度条件和不同钢渣粒径下重金属离子在钢渣吸附柱中的动态吸附行为, 并通过Thomas (BDST) 方程对重金属离子 (Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+}) 的穿透曲线进行分析拟合, 确定各控制参数对反应器运行效率的影响, 优化参数、力图为钢渣在工程实例中的应用提供理论数据。同时在动态实验中考察了不同重金属离子在钢渣吸附柱中的竞争吸附行为。

(5) 研究钢渣对溶液中磷的吸附去除行为, 考察磷在钢渣上吸附的热力学和动力学特征, 研究考察操作影响因素对磷吸附去除率的影响。在此基础上对钢渣进行了磷酸化改性, 研究改性后的钢渣对重金属离子的吸附去除特征, 并分别在静态和在动态吸附实验中比较改性前后钢渣对重金属离子的吸附能力。

第2章 材料和实验方法

2.1 实验材料

本文选取宝钢钢渣、首钢钢渣作为研究对象，选取的钢渣均为电炉钢渣。同时选取常用的矿物吸附剂沸石、蛭石，以及人造材料吸附剂陶粒作为对照。其中宝钢钢渣取自上海宝钢综合开发公司，首钢钢渣取自首钢资源综合利用科技开发公司，沸石、陶粒、蛭石购自河北灵寿县。材料的理化性质见下表。

表 2-1 实验材料的物化指标

Table2- 1 Chemical and physical characteristics of filter media

基质 (0.9~2.0 mm)	化学成分/(%w/w)						BET 比表面积 /(m ² /g)	密度 /(g/cm ³)	pH
	Ca	Mg	Al	Fe	Mn	Si			
宝钢钢渣	30.88	5.80	2.85	20.80	2.62	6.25	3.418	3.10	10.7
首钢钢渣	36.63	9.04	0.67	15.05	1.02	7.08	0.445	3.97	11.6
蛭石	2.10	4.71	6.48	6.72	0.16	13.58	9.565	1.19	7.8
陶粒	7.24	3.69	8.51	8.93	0.17	17.20	1.552	2.46	9.0
沸石	2.00	0.62	7.20	0.87	0.45	40.64	42.885	1.93	8.0

选用两种不同钢渣主要是对其进行吸附效果进行分析，以便选择更高效的材料作为吸附基质。本文中所使用的沸石和蛭石分别为斜发沸石和膨胀蛭石，为了叙述方便，以下分别简称为沸石和蛭石。

2.2 实验方法

2.2.1 等温吸附实验

选取粒径在 0.9~2mm 的吸附剂，称取 0.5 g 吸附剂（宝钢钢渣、首钢钢渣、沸石、陶粒和蛭石）至 100 mL 离心管中，加入 50 mL 不同浓度的单一重金属硝酸盐（Cu²⁺，Cd²⁺，Pb²⁺）溶液，浓度梯度为 0.2、0.4、0.8、1.2、1.6、2.0、2.4、3.2 mmol/L，控制溶液离子强度为 5 mmol/L NaNO₃，溶液初始 pH 值为 5，在摇床上恒温振荡 24 h（25±1℃，转速 180 rpm），然后在转速 5000 rpm 的条件下离心 5 min，分离上清液，测定滤液中的金属离子浓度，即平衡浓度，由初始浓度和平衡浓度之差，扣除空白，求得金属离子吸附量。每种填料对每种金

属在每个浓度梯度下的吸附实验均设置 3 个平行样，每个实验组的 3 个平行样测定值的相对误差控制在 5%以内。

2.2.2 影响因素分析实验

溶液pH影响：选取 0.5 g粒径在 0.9~2mm之间的钢渣至 100 mL离心管中，加入 50mL浓度为 2.0 mmol/L的重金属硝酸盐（ Cu^{2+} ， Cd^{2+} ， Pb^{2+} ）溶液，控制溶液离子强度为 5 mmol/L NaNO_3 溶液，溶液初始pH值分别设为 2、3、4、5、6、7 和 8，在摇床上恒温振荡 24 h（ $25\pm 1^\circ\text{C}$ ，转速 180 rpm），离心分离上清液，测定不同初始pH条件下滤液中的重金属离子浓度，据此计算目标离子吸附量。

环境温度影响：选取 0.5 g粒径在 0.9~2mm的钢渣至 100 mL离心管中，加入 50mL浓度梯度为 0.2、0.4、0.8、1.2、1.6、2.0、2.4、3.2 mmol/L的单一重金属硝酸盐（ Cu^{2+} ， Cd^{2+} ， Pb^{2+} ）溶液，离子强度为 5 mmol/L NaNO_3 溶液，溶液初始pH值为 5，环境温度分别设为 15°C 、 25°C 、 35°C ，在摇床上恒温振荡 24 h后测定滤液中的重金属离子浓度，据此计算目标离子吸附量。

金属阳离子影响：选取粒径在 0.9~2mm的钢渣，称取 0.5g钢渣至 100mL离心管中，加入 50mL的重金属硝酸盐（ Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} ）溶液，在 2mmol/L的重金属溶液中分别预设不同浓度的 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 阳离子，初始pH为 5，在摇床上恒温振荡（ $25\pm 1^\circ\text{C}$ ），离心分离后测定滤液中的目标离子浓度，据此计算目标离子吸附量。

无机阴离子影响：取 0.5g粒径 0.9~2mm的钢渣至 100mL离心管中，在 2mmol/L的重金属溶液中分别预设不同浓度的 Cl^- 、 HCO_3^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 离子，加入 50mL的含重金属溶液（ Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} ），溶液初始pH为 5，在摇床上恒温振荡（ $25\pm 1^\circ\text{C}$ ），离心分离后测定滤液中的重金属离子浓度，据此计算目标离子吸附量。

颗粒粒径影响：选取粒径为 0.45~0.90mm, 0.90~2.00mm 以及 2.00~4.00mm 的首钢钢渣分别进行 2.2.1 中描述的等温吸附实验和 2.2.3 中描述的吸附动力学实验。上述实验中的每个影响因素的每个取值均设置 3 个平行样，每个实验组的 3 个平行样测定值的相对误差控制在 5%以内。

2.2.3 吸附动力学实验

选取粒径在 0.9~2mm的钢渣，称取 2g，具塞锥形瓶中加入 200mL的单一重金属硝酸盐（ Cu^{2+} ， Cd^{2+} ， Pb^{2+} ）溶液，初始重金属离子浓度 2 mmol/L，控制溶液离子强度为 5 mmol/L NaNO_3 ，溶液初始pH为 5，在摇床上恒温振荡（ $25\pm 1^\circ\text{C}$ ，转速 180 rpm），分别在吸附时间 0.5、1、2、3、4、6、8、12、18

和 24 h 取样，每次取 2 mL，过 0.45 μ m 滤膜，稀释后测定溶液中重金属离子浓度，根据起始浓度和测定浓度差计算金属吸附量。每种钢渣对每种金属的吸附实验均设置 3 个平行样，每个实验组的 3 个平行样测定值的相对误差控制在 5% 以内。

2.2.4 腐殖酸吸附实验

腐殖酸吸附实验中的腐殖酸为从土壤中自主提取制备的。腐殖酸与土壤中 Ca、Fe、Al 等多价阳离子紧密结合是导致其难以提取的主要原因。氢氧化钠的稀溶液是最基本和最常用的试剂，能有效地提取腐殖质。但过量氢氧化钠溶液的使用会引起部分有机质的水解和氧化，因此通过给氢氧化钠溶液通入 N₂ 的方法可有效地抑制上述反应，这已成为提取胡敏素的标准方法。提取后的土壤腐殖质杂质含量较高，会影响分析结果，因此有必要对其进行进一步纯化。如纯化方法不当，往往会改变腐殖质的组成，影响实验结果。国际腐殖质学会 (IHSS) 为此提出了分离和纯化胡敏素和富里酸的标准方法。该方法使用稀 HF-HCl 溶液去除腐植酸中的矿物成分，最后得到纯度很高的腐植酸。

利用土壤腐殖物质的性质，在提取时首先用盐酸打开土壤腐殖物质与土壤矿物质阳离子键桥，然后，将其溶入碱溶液之中，使腐植酸和富里酸能溶入碱溶液。为防止碱溶液对腐植酸分子的破坏作用，通常均采用碱溶液浓度很低。利用富里酸能溶于酸而腐植酸不溶的性质，将碱提的腐植酸、富里酸混合溶液加盐酸酸化，使腐植酸沉淀分离。分离后的腐植酸加 HF，使其与硅酸盐等无机矿物作用而提纯腐植酸，最后经离子交换树脂去除其中的离子而等到纯净的腐植酸凝胶。为防止腐植酸在高温下分解，其干燥过程应在低温下进行，具体提取过程如下^[119]：

土壤经室温风干后，剔去碎石、植物根、叶等杂物，磨碎过 1 mm 筛。称取该土壤 100 g 放入一能通氮气的细口瓶中，加入 0.05 M 盐酸（土和的盐酸体积比为 1:10），充分搅拌后，浸提 16 h，吸取上层清液，然后水洗 2 次，加入 0.1M NaOH（土和的提取溶液的体积比为 1:10）充入氮气置换出空气，间歇搅拌浸提 16 小时，而后加入结晶硫酸钠，搅拌至硫酸钠完全溶解，静置过夜，吸取上层清液。重新加入 0.1M NaOH 溶液处理土壤至碱提出液颜色很淡为止。

将碱提取液离心分离（3000 rpm，20 min），上清液加盐酸调至 pH=1.0~1.5，使其产生褐色絮状沉淀。静置 24 h，经离心分离（转速 3000 rpm，15 min）得凝胶状粗腐植酸。将离心所得粗腐植酸凝胶加入 HCl-HF 溶液（0.5 mL HCl + 0.5 mL HF + 99 mL 水）振荡 24 小时，换液 3 次，用强酸型阳离子交换树脂进行离

子交换，冷冻干燥后得纯化腐植酸，配制 500 mg/L 的储备液以备使用。

选取粒径 0.20~0.45mm 的钢渣，称取 0.1g 钢渣至 100mL 离心管中，加入 50mL 不同浓度的腐植酸溶液，浓度梯度为 10~100 mg/L，采用 0.1 M 的 HNO₃ 或 NaOH 将溶液初始 pH 调为 5，将离心管放置摇床上恒温振荡 24 h (25±1°C，转速 180 rpm)，然后在 5000 rpm 的转速下离心 5 min，分离上清液，稀释适当倍数，采用紫外-可见分光光度计测定滤液中的腐植酸浓度，即平衡浓度，由初始浓度和平衡浓度之差，扣除空白，求得吸附量。每个浓度梯度的吸附实验设置 3 个平行样，每个实验组的 3 个平行样测定值的相对误差控制在 5% 以内。

2.2.5 动态吸附实验

选取内径 10mm，固定床填充高度为 60mm 的有机玻璃柱进行动态吸附实验，实验装置如下图所示。

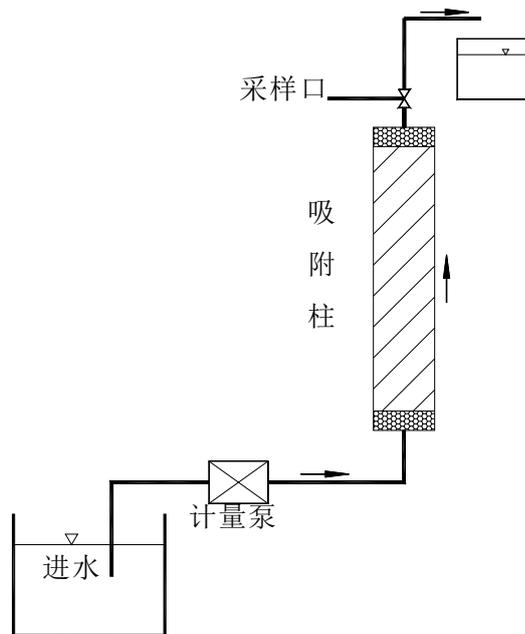


图 2-1 动态吸附实验装置示意图

Fig.2-1 Equipment diagram of dynamic adsorption experiment

吸附柱中填充规定颗粒粒径的钢渣（具体钢渣种类在第 6、7 章中详述）。采用升流法用蠕动泵将含重金属离子的原水泵入吸附柱中，根据实验要求调节进水浓度、流量等操作条件，考察不同实验条件下钢渣对重金属离子的吸附去除能力。

2.2.6 钢渣对磷的吸附实验

动力学吸附实验：取 100mL 的具塞离心管，加入 50mL 浓度为 40mgP/L 的

KH₂PO₄溶液, NaNO₃的浓度 0.01mol/L, 调节pH为 6.8~7.0, 管中加入 0.5g粒径 0.45~0.90mm钢渣, 恒温 (25±1°C) 下振荡。按一定时间间隔取样, 分离上清液, 测溶液中可溶性正磷酸盐浓度, 即平衡质量浓度, 用初始质量浓度和平衡质量浓度之差, 扣除空白, 求得磷吸附量, 绘制吸附动力学曲线。

等温吸附实验: 在 100ml离心管中, 加入 50mL不同浓度的KH₂PO₄溶液 (5, 10, 20, 40, 60, 80, 100mgP/L), NaNO₃溶液的浓度为 0.01mol/L, 调节pH为 6.8~7.0, 加入 0.5g粒径 0.45~0.90mm钢渣, 在 25°C条件下在恒温摇床上振荡 24h, 然后下离心分离上清液, 过膜后用钼蓝比色法测定其中的可溶性正磷酸盐含量, 即平衡质量浓度, 用初始质量浓度和平衡质量浓度之差, 扣除空白, 求得磷吸附量, 绘制吸附等温线。

影响因素分析实验: 在 100ml离心管中, 加入 50mL的KH₂PO₄溶液, 其他实验条件与等温吸附实验相同, 分别改变吸附温度和钢渣颗粒粒径等条件研究各因素对磷吸附量的影响。

在 100ml离心管中, 加入 50ml浓度 60mgP/L的KH₂PO₄溶液, 溶液pH分别调为 2、4、6、8、10、12, 加入 0.5g粒径 0.45~0.90mm钢渣, 25°C下恒温震荡 24h, 然后离心分离上清液, 测定可溶性正磷酸盐含量和平衡溶液pH值。

2.2.7 磷酸化改性后钢渣对重金属的吸附对比实验

动力学吸附实验: 分别称取 2g粒径在 0.15~0.45mm的未改性首钢钢渣和改性钢渣, 在具塞锥形瓶中加入 200mL的重金属硝酸盐 (Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺) 溶液, 初始重金属离子浓度 2 mmol/L, 控制溶液离子强度为 5 mmol/L NaNO₃, 溶液初始pH为 5, 在摇床上恒温振荡 (25±1°C, 转速 180 rpm), 分别在吸附时间 0.5、1、2、3、4、6、8、12、18 和 24 h取样, 每次取 2 mL, 过 0.45μm滤膜, 稀释后测定溶液中重金属离子浓度, 根据起始浓度和测定浓度差计算金属吸附量。

等温吸附实验: 分别称取 0.5 g粒径在 0.15~0.45mm的未改性首钢钢渣和改性钢渣至 100 mL离心管中, 加入 50mL不同浓度的重金属硝酸盐 (Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺) 溶液, 浓度梯度为 0.2、0.4、0.8、1.2、1.6、2.0、2.4、3.2 mmol/L, 控制溶液离子强度为 5 mmol/L NaNO₃, 初始pH值为 5, 在摇床上恒温振荡 24 h (25±1°C, 转速 180 rpm), 然后离心分离上清液, 测定滤液中的金属离子浓度, 即平衡浓度, 由初始浓度和平衡浓度之差, 扣除空白, 求得金属离子吸附量。

2.3 分析方法

2.3.1 基质化学组成分析

采用等离子发射光谱仪 (ICP) 对基质元素组成进行分析。样品处理方法: 准确称取样品 0.1 g, 置于聚四氟乙烯罐中, 加入 3 mL 硝酸、1mL 高氯酸、1mL 氢氟酸, 放于不锈钢外套中于烘箱中 160 °C 加热 4~5 h, 冷却后取出罐, 在电热板上敞口加热去硅及残留的氢氟酸, 待大量白烟冒尽, 样品呈可流动球珠状时取下, 加入 1 mL 硝酸, 微热, 冷却至常温, 用高纯水定容至 25 mL, 用法国 JY-ULTIMA 型 ICP-AES 光谱仪测定无机元素含量。测试工作由北京师范大学分析测试中心完成。

表 2-2 JY-ULTIMA 型 ICP-AES 光谱仪工作参数

Table 2-2 Operation parameters of ICP-AES

仪器型号	法国 JY 公司 ULTIMA 型电感耦合等离子光谱仪	
主要工作参数	发生器功率: 1 kw	反射功率: <5 w
	冷却气流量: 12 L/min	护套气流量: 0.2 L/min
	样品提升量: 1 mL/min	观测高度: 12 mm
	载气流量: 0.92 L/min	雾室压力: 298 kPa

2.3.2 基质表面形态与成分分析

采用扫描电镜 (SEM) 和能谱分析仪 (EDS) 对吸附材料的平均化学组成和形态结构进行研究。由于所选用的实验基质都不导电, 所以要先将样品粘贴在导电金属片上, 并进行喷炭处理, 再粘上导电胶之后进行分析测试。测试工作由北京科技大学材料分析与测试中心完成。

表 2-3 LEO-1450 扫描电子显微镜工作参数

Table 2-3 Operation parameters of LEO-1450 SEM-EDS

仪器型号	LEO-1450 扫描电子显微镜		
主要工作参数	空间分辨率: 3.5nm	加速电压: 200V~30.0kV	放大倍数: 15×~300k×
	样品台: 5 轴马达	样品室尺寸: 300×265×216(mm)	
	移动范围(mm): X: 100, Y: 100, Z: 60(35), T: 0~90°, R: 360°		
	图像分辨率(pixels): 1024×768(显示)		3072×2304(最高图像存储)

2.3.3 基质矿物相组成分析

用 Philips X'pert PRO X 射线衍射仪测定基质矿物相组成。

2.3.4 吸附剂 pH 值测定

选用无CO₂的蒸馏水作浸提剂，为减少盐类差异带来的误差，对中性的碱性吸附剂选用氯化钙溶液为浸提剂，浸提剂与吸附剂的体积比为 1:1。浸提达平衡后，用pH计测量其中的pH值。

2.3.5 BET 比面积的测定

样品于 45°C 下烘箱干燥 3h 后，直接用 NOVA3200 表面与孔隙度分析仪（Quantachrome Instruments 美国）进行测定。基质的比面积的测定采用 BET 氮气吸附方法测定。

2.3.6 腐殖酸部分功能团测定

总酸性基测定采用氢氧化钡法，羧基测定采用醋酸钙法，酚羟基测定采用差减法，即酚羟基含量=总酸性基含量—羧基含量。

2.3.7 腐植酸 E4/E6 测定

将腐植酸含碳量调节到 0.136mg(C)/mL，用 721 分光光度计分别测定；pH 值测定采用 pH 计直接测定。含碳量测定采用日本岛津 TOC-V CPN 仪测定。

第 3 章 钢渣与常用吸附剂对重金属的吸附性能对比

本章根据三种重金属离子 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 在五种吸附材料（宝钢钢渣、首钢钢渣、沸石、陶粒和蛭石）上的吸附实验结果，绘制吸附等温线，分别采用Freundlich和Langmuir两种模型对实验数据进行非线性数值拟合。根据吸附等温线计算了 5 种不同吸附材料的理论吸附容量，并进行比较。之后分别考察了吸附时间、投加量对 5 种吸附材料去除溶液中重金属离子的影响。通过比较钢渣与其他废水处理中常用吸附剂（沸石、陶粒和蛭石）对目标离子的吸附容量，选择对重金属离子具有良好吸附效果的材料。

3.1 吸附等温实验

吸附等温方程是吸附剂与吸附质相互关系的一种数学描述，是水处理吸附工艺操作中最基本的依据，通过方程可以提供吸附剂重要的吸附参数。根据文献综述中的吸附理论可知，Freundlich模型和Langmuir模型是常用来描述溶液中重金属离子吸附过程的两种模型。本文考察了 5 种吸附材料宝钢钢渣、首钢钢渣、沸石、陶粒和蛭石对 3 种重金属离子 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附特征（实验步骤见 2.2.1），根据基质对溶液中重金属离子的等温吸附实验结果，采用两种模型对实验数据进行非线性数值拟合，分别绘制Freundlich和Langmuir吸附等温线，结果分别如图 3-1~3-5 所示。

填料基质对重金属离子的等温吸附过程大致可以分为两个阶段。初始阶段，随着溶液平衡浓度的增大，基质对重金属离子的吸附量迅速增大，吸附等温线比较陡直，此时为填料对重金属离子的快速吸附阶段，其原因可归因于填料表面的活性基团与溶液中重金属离子之间的化学吸附；当溶液平衡浓度增大到一定程度以后，吸附作用逐渐减弱，进一步增加平衡溶液浓度，重金属离子吸附量增长缓慢，吸附作用趋于平衡，吸附等温线比较平缓，这一阶段为填料的慢速吸附，主要是由于重金属离子与填料之间的物理化学作用和物理反应引起的。相应的吸附等温拟合参数见表 3-1。

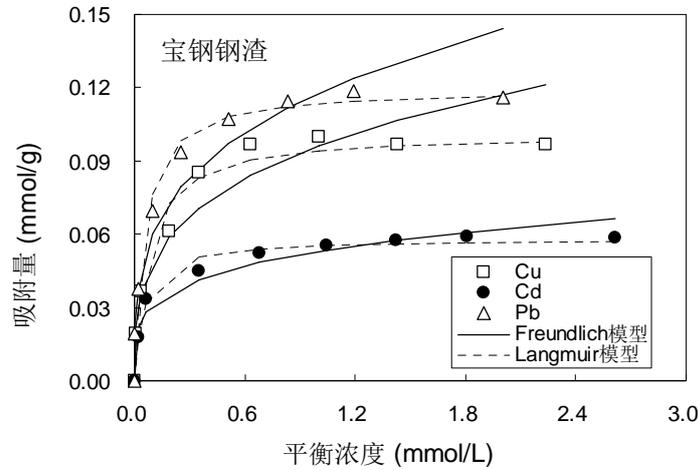


图 3-1 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 在宝钢钢渣上的吸附等温线（25℃）

Fig. 3-1 Adsorption isotherms of Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} on Baogang slag

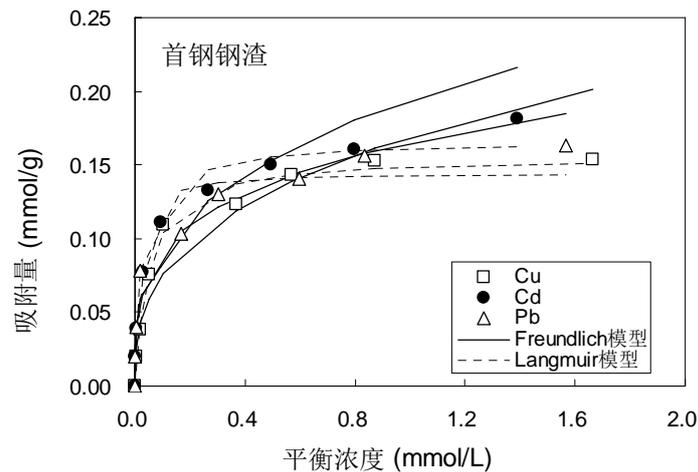


图 3-2 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 在首钢钢渣上的吸附等温线（25℃）

Fig. 3-2 Adsorption isotherms of Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} on Shougang slag

从相关系数 R^2 值来看，对于宝钢钢渣、首钢钢渣、陶粒 3 种基质，Langmuir 模型和Freunlich模型都可以较好的描述它们对重金属离子的吸附等温特征，相关系数 R^2 基本均大于 0.95。表明在一定浓度范围内，基质对溶液中重金属离子的吸附等温特征符合两个或多个吸附等温模型是可能的^[1]。对沸石和蛭石而言，Langmuir模型能够比Freundlich模型更好的描述其对重金属离子的吸附等温特征，这与Zorpos等人^[82]的研究结果一致，两种基质对重金属离子的吸附等温特征符合Langmuir吸附模型，相关系数 R^2 达到 0.98，但不符合Freundlich模型（ $R^2 < 0.9$ ），因而不同基质对溶液中重金属离子的等温吸附特征与基质的本身性质有关。

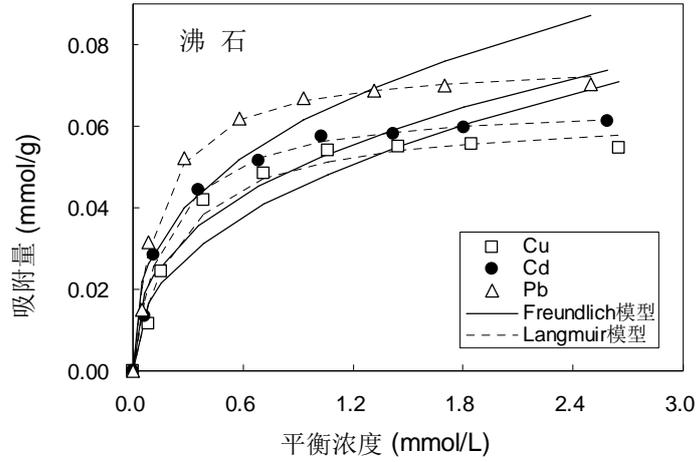


图 3-3 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 在沸石上的吸附等温线（25℃）

Fig. 3-3 Adsorption isotherms of Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} on zeolite

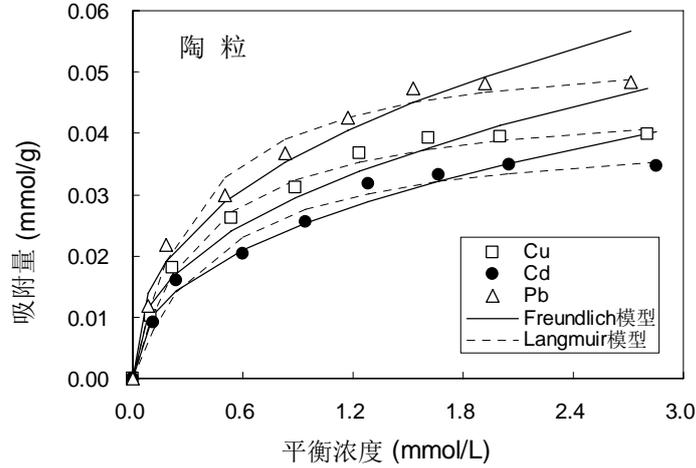


图 3-4 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 在陶粒上的吸附等温线（25℃）

Fig. 3-4 Adsorption isotherms of Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} on ceramisite

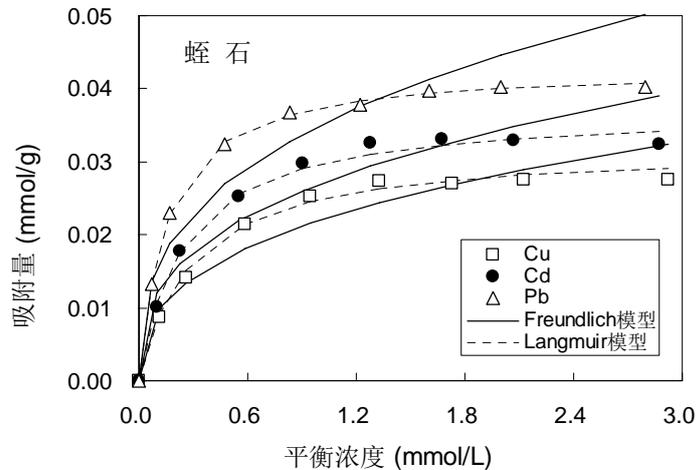


图 3-5 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 在蛭石上的吸附等温线（25℃）

Fig. 3-5 Adsorption isotherms of Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} on vermiculite

根据Langmuir吸附模型，可以计算出5种填料基质对3种重金属离子的理论饱和吸附量 Q_{max} ，按大小依次为：首钢钢渣>宝钢钢渣>沸石>陶粒>蛭石。表明首钢钢渣对重金属离子的吸附能力最强，其次为宝钢钢渣、沸石和陶粒，蛭石则对重金属离子的吸附能力最差。

表 3-1 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 在填料基质上的吸附等温线拟合参数（25℃）

Table 3-1 Parameters of isotherm models for Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} adsorption on filter media

金属种类	Freundlich 模型			Langmuir 模型		
	K_F	$1/n$	R^2	Q_{max}	K_L	R^2
宝钢钢渣						
Cu^{2+}	0.096	0.292	0.946	0.101	13.493	0.949
Cd^{2+}	0.053	0.233	0.921	0.058	19.024	0.967
Pb^{2+}	0.118	0.289	0.962	0.120	17.675	0.963
首钢钢渣						
Cu^{2+}	0.169	0.348	0.917	0.156	19.305	0.982
Cd^{2+}	0.190	0.312	0.962	0.166	28.444	0.957
Pb^{2+}	0.165	0.255	0.968	0.145	66.539	0.905
沸石						
Cu^{2+}	0.047	0.421	0.846	0.063	4.130	0.974
Cd^{2+}	0.052	0.368	0.866	0.066	5.551	0.988
Pb^{2+}	0.063	0.353	0.845	0.076	7.325	0.987
陶粒						
Cu^{2+}	0.031	0.410	0.952	0.046	2.702	0.988
Cd^{2+}	0.026	0.415	0.962	0.041	2.168	0.965
Pb^{2+}	0.038	0.400	0.955	0.055	2.943	0.977
蛭石						
Cu^{2+}	0.022	0.363	0.909	0.032	3.464	0.986
Cd^{2+}	0.027	0.349	0.898	0.037	4.086	0.987
Pb^{2+}	0.035	0.350	0.904	0.043	6.687	0.990

从相关系数 R^2 值来看，对于宝钢钢渣、首钢钢渣、陶粒3种基质，Langmuir模型和Freunlich模型都可以较好的描述它们对重金属离子的吸附等温特征，相

关系数 R^2 基本均大于 0.95。表明在一定浓度范围内，基质对溶液中重金属离子的吸附等温特征符合两个或多个吸附等温模型是可能的^[120]。对沸石和蛭石而言，Langmuir模型能够比Freundlich模型更好的描述其对重金属离子的吸附等温特征，这与Zorpos等人^[121]的研究结果一致，两种基质对重金属离子的吸附等温特征符合Langmuir吸附模型，相关系数 R^2 达到 0.98，但不符合Freundlich模型（ $R^2 < 0.9$ ），因而不同基质对溶液中重金属离子的等温吸附特征与基质的本身性质有关。

Langmuir模型中， K_L 值在一定程度上可以反映基质对重金属离子的吸附能级，代表基质与重金属离子之间的结合能，值越大，基质与重金属离子之间的结合就越稳定。可以看出首钢钢渣与重金属离子间的结合力最强，其次为宝钢钢渣，沸石、陶粒和蛭石与重金属离子之间的结合力则比较相近。

Freundlich模型中， $1/n$ 可以粗略的表示基质对重金属离子的吸附强度，可以看出，不同基质之间， $1/n$ 值变化较小，基本在 0.25~0.45 之间，与Langmuir模型中的 K_L 值相比，其指示效果较差。 K_F 值可以反映基质对重金属离子吸附能力的大小， K_F 值越大，表明基质对重金属离子的吸附能力越强，5 种基质的 K_F 值大小依次为：首钢钢渣>宝钢钢渣>沸石>陶粒>蛭石，表明首钢钢渣对重金属离子的吸附能力最强，蛭石的吸附能力最弱，这与Langmuir吸附模型的结论是一致的。

$Q_{max} \cdot K_L$ 为缓冲容量，反应了固液体系吸附溶质时的缓冲能力。综合 5 种基质比较，首钢钢渣的缓冲容量最大为 5.794，是沸石的 15 倍，陶粒的 46 倍，蛭石的 32 倍，其次为宝钢钢渣为 1.529，陶粒最小。可见两种钢渣固液体系的缓冲能力最强，即使在重金属溶液溶液变化较大的情况下，其体系对重金属离子仍能维持较好的去除效果，从这一点来看，钢渣是较好的重金属离子吸附剂；而陶粒固液体系的缓冲能力最弱，其吸附去除重金属的效率受溶液浓度的影响较大。

3.2 吸附时间对吸附的影响

选取粒径在 0.9~2mm的吸附剂，称取 2g，在具塞锥形瓶中加入 200mL的单一重金属硝酸盐溶液，初始离子浓度 1.2 mmol/L，离子强度为 5mmol/L NaNO_3 ，初始pH为 5，在摇床上恒温振荡（ $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ），按一定的时间间隔取样，样品稀释后测定重金属离子浓度，分别考察吸附时间对 3 种重金属离子溶液的吸附去除性能的影响。吸附反应时间与重金属吸附去除率的相互关系如图 3-6~3-10 所示。

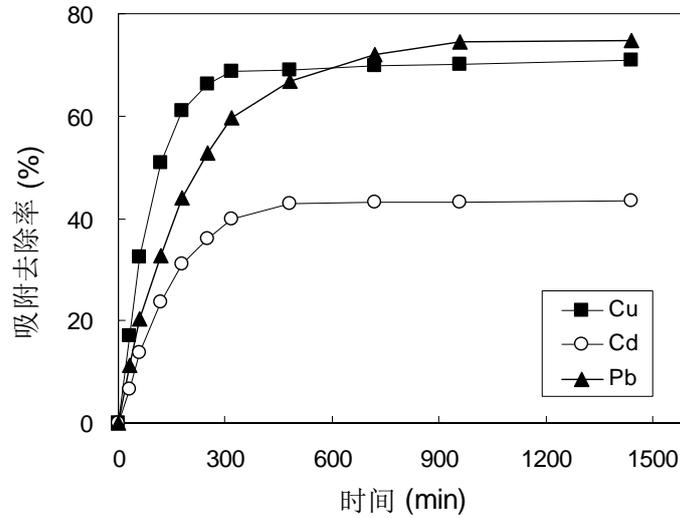


图 3-6 吸附时间对宝钢钢渣吸附Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺的影响

Fig. 3-6 Effect of time on the adsorption of Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺ by Baogang slag

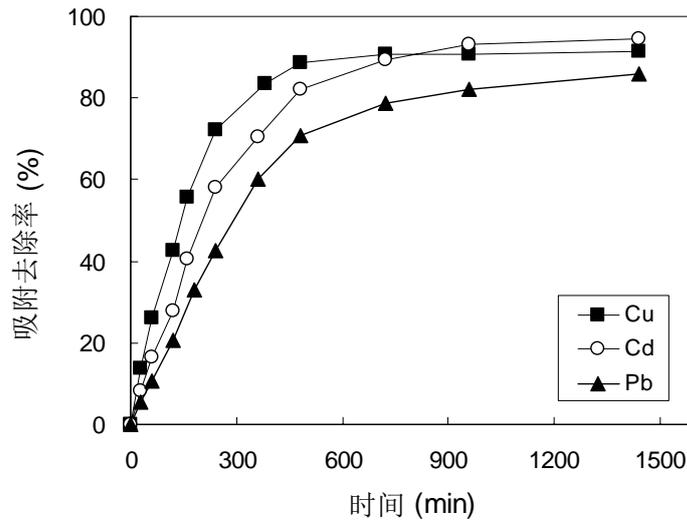


图 3-7 吸附时间对首钢钢渣吸附Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺的影响

Fig. 3-7 Effect of time on the adsorption of Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺ by Shougang slag

由图可见，3种金属离子在5种基质上的吸附去除率表现出相似趋势，吸附反应初期，重金属离子吸附去除率随时间显著上升，吸附曲线较为陡直，吸附作用后期，重金属离子吸附去除率随时间延长缓慢增加，吸附曲线较为平缓，最终达到吸附平衡状态，显示出“快速吸附，缓慢平衡”的特点。

3种金属离子Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺在宝钢钢渣上的吸附平衡时间分别约为300min、480min和960min，大小顺序为Pb²⁺>Cd²⁺>Cu²⁺，吸附去除率大小顺序

为 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$ 。对于首钢钢渣，其对3种重金属离子的吸附较为缓慢，吸附平衡时间顺序为 $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+}$ ，3种重金属离子的吸附去除率大小较为接近。重金属离子在沸石和蛭石上的吸附去除率随时间的变化表现出相似的趋势，两种基质对重金属离子的吸附去除速率较快， Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附平衡时间分别约为180min、360min和960min，大小顺序为 $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+}$ ，吸附去除率大小顺序仍为 $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+}$ 。

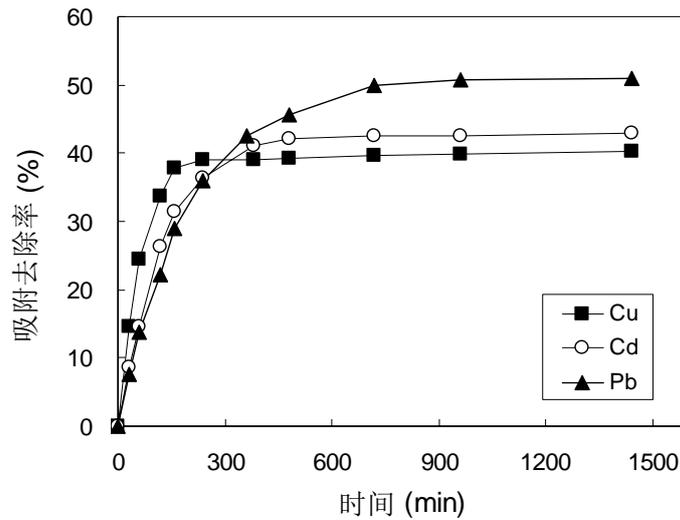


图 3-8 吸附时间对沸石吸附 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的影响

Fig. 3-8 Effect of time on the adsorption of Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} by zeolite

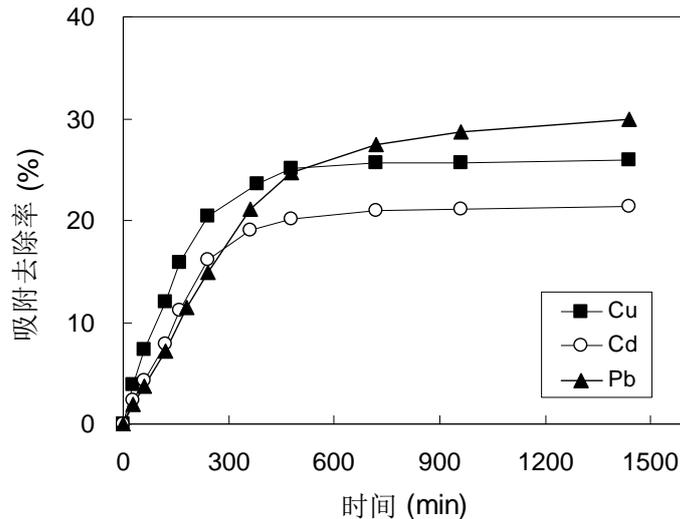


图 3-9 吸附时间对陶粒吸附 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的影响

Fig. 3-9 Effect of time on the adsorption of Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} by ceramisite

对于陶粒而言，3种重金属离子的吸附平衡时间顺序为 $Pb^{2+} > Cd^{2+} \approx Cu^{2+}$ ，吸附去除率大小顺序为 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$ 。比较5种基质吸附量随时间变化曲线可以发现沸石和蛭石的吸附速率较快，在较短的时间内可以达到吸附平衡，宝钢钢渣和陶粒的吸附速率相近，首钢钢渣达到吸附平衡所需的时间最长。

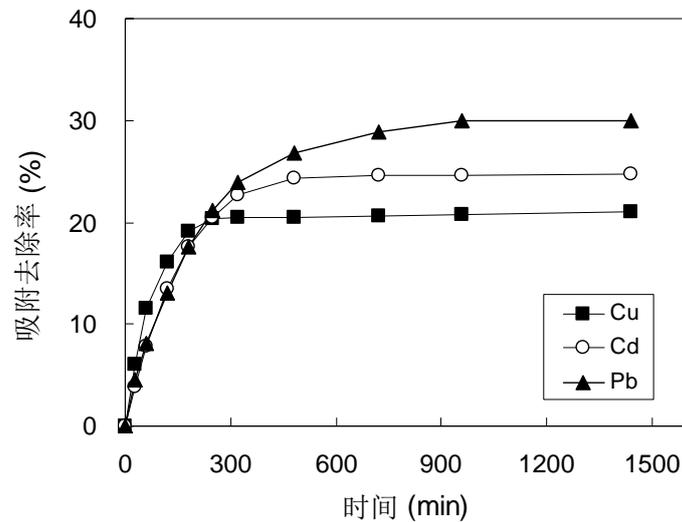


图 3-10 吸附时间对蛭石吸附 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的影响

Fig. 3-10 Effect of time on the adsorption of Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} by vermiculite

3.3 投加量对吸附的影响

在 100mL 具塞离心管加入 50mL 的重金属硝酸盐溶液，初始离子浓度分别为 1.6 mmol/L（宝钢钢渣和首钢钢渣）和 1.2 mmol/L（沸石、陶粒和蛭石），溶液离子强度为 5mmol/L，初始 pH 为 5，选取 0.9~2mm 的填料，称取不同质量的填料投加至中，在摇床上恒温振荡 24h ($25 \pm 1^\circ C$)，测定滤液中重金属离子的浓度，考察基质投加量对重金属离子吸附的影响。

如图 3-11~3-15 所示为吸附剂投加量与重金属离子吸附去除率的相互关系，由图可见，随着吸附基质投加量的增大，重金属离子去除率逐渐增大，对于宝钢钢渣和首钢钢渣，当投加量达到一定量时，溶液中的重金属离子可以几乎完全被吸附剂去除。完全吸附去除 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 时，对应的宝钢钢渣投加量分别为 20 g/L、22 g/L和 16 g/L；首钢钢渣的相应投加量则均为 16g/L。对于沸石、陶粒和蛭石，重金属离子的去除率同样随投加量的增大而上升，但上述 3 种材料对对每种金属完全吸附去除时对应的的投加量均显著高于宝钢钢渣和首钢钢渣的相应值。

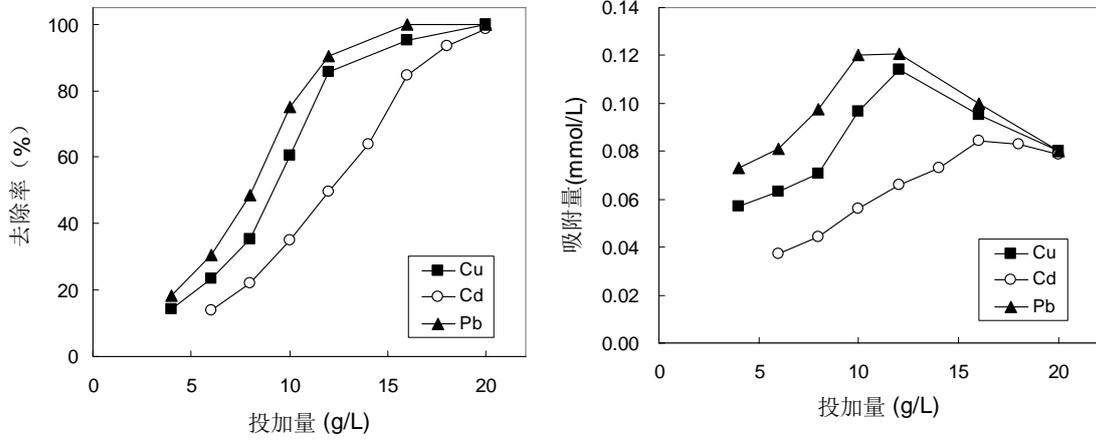


图 3-11 投加量对宝钢钢渣吸附重金属的影响

Fig. 3-11 Effects of dosage on the adsorption of Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} by Baogang slag

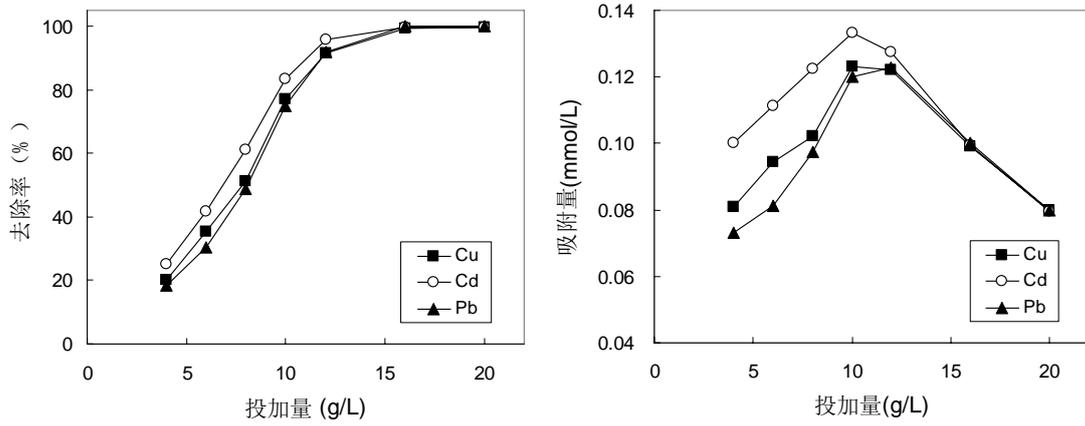


图 3-12 投加量对首钢钢渣吸附重金属的影响

Fig. 3-12 Effect of dosage on the adsorption of Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} by Shougang slag

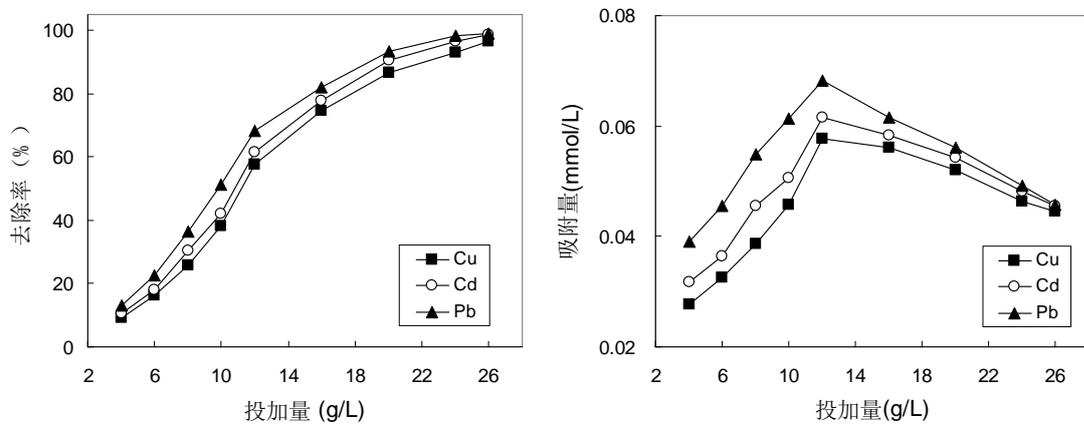


图 3-13 投加量对沸石吸附重金属的影响

Fig. 3-13 Effect of dosage on the adsorption of Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} by zeolite

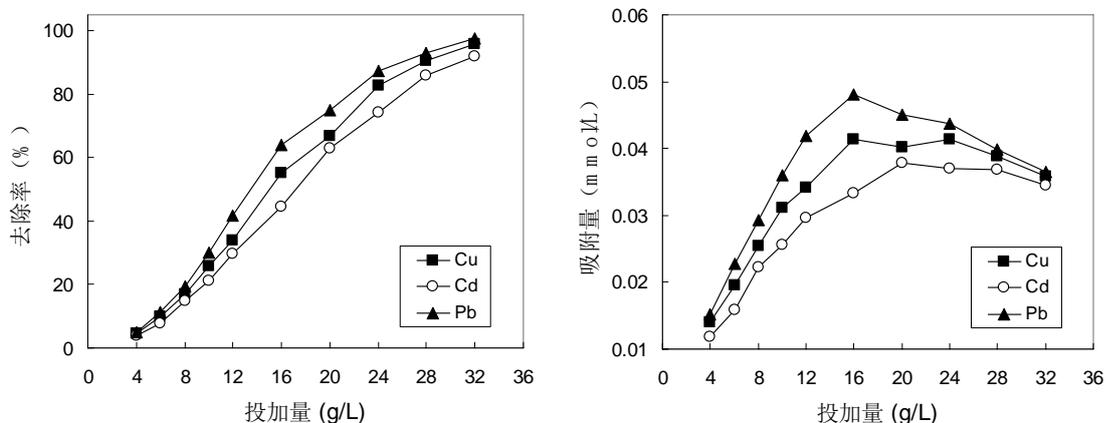


图 3-14 投加量对陶粒吸附重金属的影响

Fig. 3-14 Effect of dosage on the adsorption of Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} by ceramisite

基质对重金属离子的吸附量则表现出不同的趋势，随着吸附剂投加量的增大，单位质量吸附剂所吸附的重金属离子量呈现出先增大后逐步下降的趋势。对于宝钢钢渣、首钢钢渣和沸石，基质吸附量达到最大值的投加量为 10~12 g/L（宝钢钢渣对 Cd^{2+} 的吸附除外），而陶粒和蛭石吸附量达到峰值的基质投加量为 16~20 g/L。

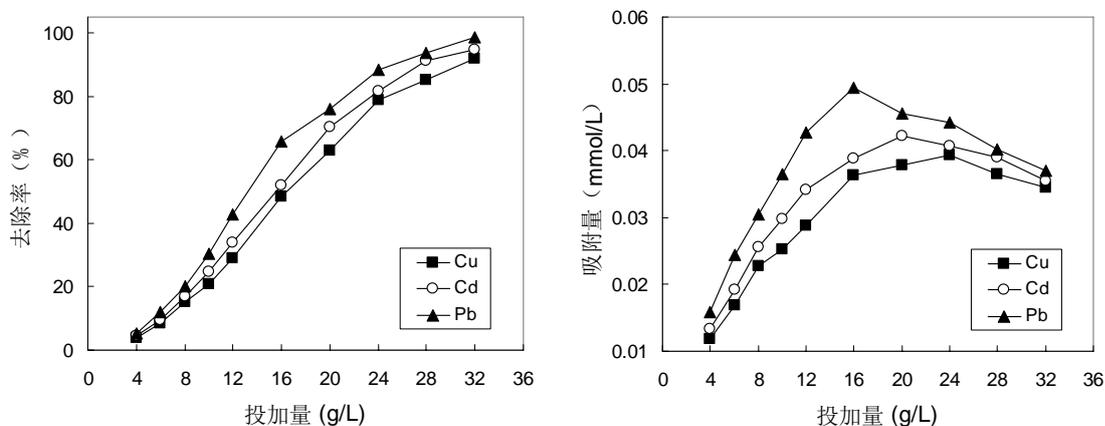


图 3-15 投加量对蛭石吸附重金属的影响

Fig. 3-15 Effect of dosage on the adsorption of Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} by vermiculite

分析原因可能是溶液中重金属离子浓度一定，吸附剂量小时，吸附点位对重金属离子浓度氛围所造成的扩散、吸附反应的驱动力不明显；随着吸附剂量的增加，提供给溶液中金属离子总吸附点位增多，单位质量吸附剂的吸附量也逐渐增加；当投加量增加到一定值后，单位质量吸附剂的吸附驱动力下降，并随吸附反应点位逐渐接近饱和，驱动力进一步下降，导致重金属离子表观吸附

量也逐步下降。这种现象被称为颗粒物浓度效应 (C_p)^[122], 是固液界面吸附过程中的一种异常现象, 吸附实验固液分离时胶体颗粒的影响、固体颗粒物的絮凝、竞争吸附、以及颗粒物-颗粒物相互作用等都可造成表观的颗粒物浓度效应, 在重金属^[123]、有机物^[124]、磷^[101]在土壤、天然沉积物、金属氧化物上的吸附研究中可以发现这种现象, 也成为近年来研究的热点。

3.4 本章小结

通过重金属离子 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 在钢渣、沸石、陶粒和蛭石上的吸附实验, 研究了 5 种基质的吸附等温线特征, 考察了吸附时间、投加量对基质吸附去除溶液中重金属离子的影响。结果表明:

(1) 吸附材料对溶液中重金属离子的吸附等温特征与其自身性质有关。对于宝钢钢渣粒、首钢钢渣和陶粒, Langmuir 模型和 Freundlich 模型均能较好的描述其对重金属离子的吸附等温特征, 而陶粒的吸附等温特征用 Langmuir 模型比 Freundlich 模型描述更适宜; 沸石和蛭石的吸附等温特征符合 Langmuir 模型, 不符合 Freundlich 模型。

(2) 基于Langmuir模型比较 5 种吸附剂对 3 种重金属离子的吸附能力。结果表明, 除对沸石对 Cd^{2+} 离子的理论饱和吸附量略高于宝钢钢渣外, 首钢钢渣和宝钢钢渣对重金属离子的理论饱和吸附量均显著高于其他 3 种吸附剂。总体吸附能力顺序为首钢钢渣>宝钢钢渣>沸石>陶粒>蛭石。实验条件下宝钢钢渣对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附容量分别为 0.101、0.058 和 0.120 mmol/L; 首钢钢渣对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附容量分别为 0.156、0.166 和 0.145 mmol/L,

(3) 根据吸附量随时间变化曲线判断, 5 种吸附剂对重金属离子的吸附速率均较快, 其中以沸石和蛭石的吸附速率最快, 宝钢钢渣和陶粒的吸附速率相近, 首钢钢渣达到吸附平衡所需的时间在 5 种吸附剂中最长。3 种重金属离子中 Cu^{2+} 的吸附速率在 5 种吸附剂上均为最快, 其次为 Cd^{2+} , Pb^{2+} 的吸附速率最慢。

(4) 5 种吸附剂对重金属离子的吸附去除率均随投加量的增加而上升, 去除相同量的 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 时, 对应的首钢钢渣投加量最小, 其次是宝钢钢渣投加量, 沸石、陶粒和蛭石对应的投加量明显高于前两者。随着吸附剂投加量的增大, 单位质量吸附剂所吸附的重金属离子量均呈现出先增大后逐步下降的趋势, 这可以由颗粒物浓度效应理论解释。

(5) 虽然首钢钢渣和宝钢钢渣对重金属离子的吸附速率略低于沸石、陶粒和蛭石的相应值, 但 2 种钢渣对重金属离子的吸附容量明显高于这 3 种常用吸

附剂，且在对重金属离子吸附去除率相同的条件下，首钢钢渣和宝钢钢渣的投加量远低于其他3种吸附剂。综合上述比较结果，首钢钢渣和宝钢钢渣对选定的典型重金属的吸附性能显著高于沸石、陶粒和蛭石，且5种吸附剂中以首钢钢渣吸附性能最佳，具有深入研究的价值。因此，下述章节选择宝钢和首钢钢渣作为主要研究对象。

第 4 章 钢渣对重金属离子静态吸附的影响因素研究

吸附剂对溶液中重金属离子的吸附作用受诸多因素影响，例如溶液条件（pH、竞争阳离子、干扰阴离子和有机物等）以及环境因素（环境温度、吸附材料粒径等）。本章以第三章选取的宝钢和首钢钢渣作为吸附剂，考察溶液 pH、竞争阳离子、干扰阴离子、天然有机物以及环境温度和吸附材料粒径对两种钢渣吸附重金属离子的影响，通过实验得到钢渣吸附重金属离子的最优化环境条件。

4.1 溶液 pH 值对吸附的影响

pH 值是影响溶液中重金属离子吸附过程的主要参数之一，pH 不仅影响吸附剂表面物理化学性质，而且还影响溶质的存在状态，是支配吸附程度的基本变量^[125, 126]。

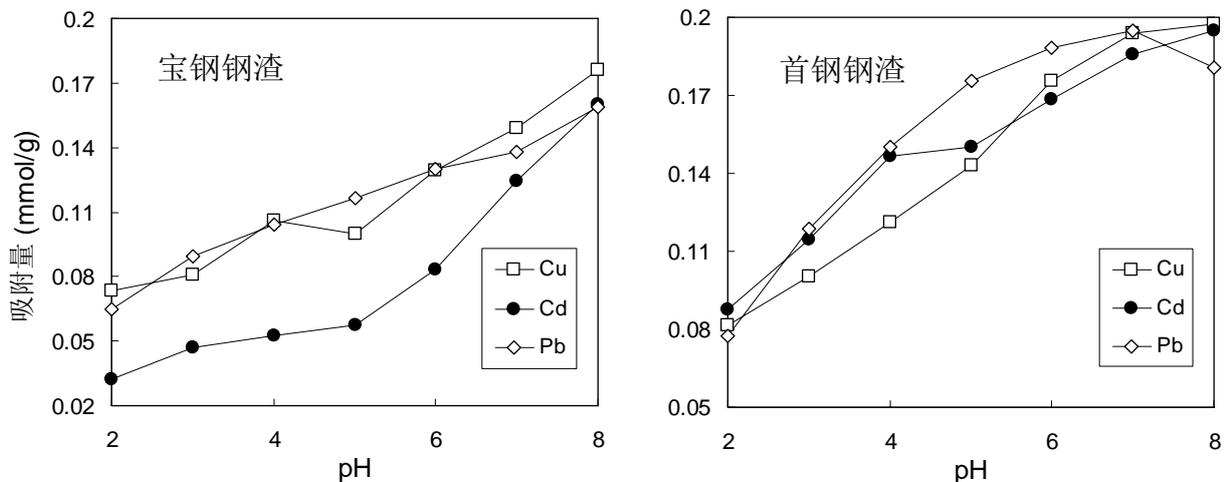


图 4-1 溶液 pH 对两种钢渣吸附重金属的影响

Fig. 4-1 Effect of solution pH on the adsorption of heavy metal on slag

如图 4-1 所示为溶液初始 pH 值对钢渣吸附重金属离子的影响。结果表明 3 种金属离子受 pH 影响较大：在低 pH 酸性区，重金属离子的吸附量较小，随着溶液 pH 值增大，吸附量逐渐增大。当溶液初始 pH 由 2 增大到 8 时，宝钢钢渣对重金属离子的吸附量由 0.03~0.07 mmol/L 增大到 0.16~0.18 mmol/L，首钢钢渣对重金属离子的吸附量由 0.07~0.09 mmol/L 增大到 0.18~0.20 mmol/L。Srivastava 等人研究表明^[127]，在相同重金属初始浓度下，重金属的吸附去除率随 pH 值的升高而增加。汤鸿霄等^[128]将 pH 值—重金属去除量曲线划分为 3 个区域，即低

pH负吸附至零吸附区（或微吸附区）、中pH稳定区、高pH强吸附区和沉淀区。对应不同的吸附剂和重金属初始浓度，不同吸附区对应的pH值范围也不尽相同。

pH值可以通过多条途径影响钢渣对重金属离子的吸附量。首先pH的变化可以改变金属离子的存在状态。重金属离子极化能力强，在水溶液中多以 $M(H_2O)_x^{2+}$ 存在，易水解为 MOH^+ 。当pH值升高时，水解产物 MOH^+ 增多，其比 M^{2+} 更易接近钢渣表面而被吸附，导致吸附能障降低^[122]。其次，溶液中 H^+ 与重金属离子对钢渣表面吸附点位有着相互竞争关系，pH的增大可降低 H^+ 与金属离子的竞争作用，有利于重金属吸附^[90]。此外，溶液pH值的增大，部分重金属离子与溶液中 OH^- 形成羟基配合物，有利于其在钢渣表面的沉淀作用，导致吸附量增大^[120, 127]。pH的变化还可以改变水-钢渣界面性质。钢渣主要成分为 CaO 、 Fe_xO_y 以及 SiO_2 等组成的复杂氧化物，宝钢钢渣和首钢钢渣的等电点为2.0和1.5，pH值的增大，会降低氧化物表面正电位与能障，有利 M^{2+} 或 MOH^+ 接近表面，同时较高的pH值会增大 M^{2+} 在氧化物表面吸附形成吸附产物的稳定性。

4.2 环境温度对吸附的影响

温度对吸附反应有着重要的影响，如图4-2所示分别为15、25、35°C下重金属离子 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 在两种钢渣上的吸附等温线，表4-1所示为相应温度下金属离子吸附等温线的Freunlich模型和Langmuir模型非线性拟合参数。

由图可知随着温度的升高，两种钢渣对重金属的吸附量增大，当环境温度由15°C上升到35°C时， Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 在宝钢钢渣上的最大理论吸附量分别由0.085、0.051、0.106 mmol/g增大到0.126、0.068、0.132 mmol/g，在首钢钢渣上的最大理论吸附量分别由0.126、0.135、0.118增大到0.204、0.216、0.180 mmol/g，且重金属离子在首钢钢渣上的吸附受温度影响较大，吸附量有较大的增长。由此可见，钢渣对重金属离子的吸附作用是一个吸热过程，温度的升高，有利于吸附作用的进行。

温度对重金属离子在钢渣上吸附产生综合效应^[129,130]，主要有以下几方面机制影响吸附反应。首先，在吸附作用过程中，溶液中的重金属离子首先需要克服吸附剂颗粒周围液膜的阻力，扩散到吸附剂的外表面，然后才能向吸附剂的细孔深处扩散。升高温度，不仅使溶液中重金属离子克服钢渣表面液膜阻力的能力增强，而且有利于钢渣表面吸附的金属离子向其内部迁移，使可供吸附的表面点位增多，重金属吸附量增大。

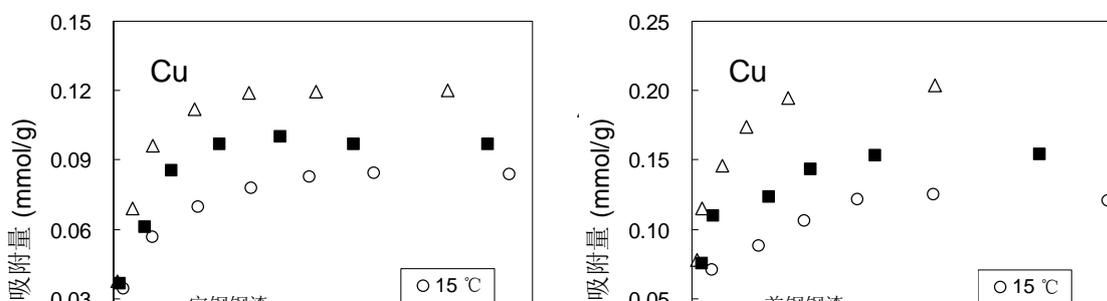


图 4-2 不同温度下重金属离子在两种钢渣上的吸附等温线

Fig.4-2 Adsorption isotherms of heavy metal ions on the EAF slag under different temperatures

其次，物理吸附总是伴随有能量的释放，因此温度升高物理吸附量减少，实验结果证明钢渣对重金属离子吸附过程中的化学吸附是一个吸热过程，且其所需能量要大于物理吸附过程中释放的能量，温度升高使得化学吸附量增大。此外，离子交换吸附是吸热反应，非离子交换吸附是放热反应，温度的升高有利于离子交换吸附，由实验结果可知离子交换吸附在钢渣吸附重金属离子的过

程中起到重要作用。

表 4-1 不同温度下重金属离子在两种钢渣上的吸附等温线拟合参数表

Table 4-1 Parameters of isotherm models for adsorption of heavy metal ions on the EAF slag under different temperatures

钢渣	金属	温度 (°C)	Freundlich 模型			Langmuir 模型		
			K_F	$1/n$	R^2	Q_{max}	K_L	R^2
宝钢	Cu^{2+}	15	0.078	0.282	0.965	0.085	12.813	0.966
		25	0.096	0.292	0.946	0.101	13.493	0.949
		35	0.124	0.335	0.909	0.126	14.808	0.982
	Cd^{2+}	15	0.046	0.222	0.887	0.051	17.433	0.979
		25	0.053	0.233	0.921	0.058	19.024	0.967
		35	0.063	0.242	0.909	0.068	22.133	0.981
	Pb^{2+}	15	0.097	0.277	0.965	0.106	14.015	0.962
		25	0.118	0.289	0.962	0.120	17.675	0.963
		35	0.135	0.298	0.961	0.132	19.006	0.972
首钢	Cu^{2+}	15	0.112	0.198	0.949	0.126	12.344	0.945
		25	0.169	0.348	0.917	0.156	19.305	0.982
		35	0.263	0.360	0.946	0.204	25.981	0.979
	Cd^{2+}	15	0.136	0.290	0.912	0.135	18.436	0.967
		25	0.190	0.312	0.962	0.166	28.444	0.957
		35	0.264	0.321	0.952	0.216	39.008	0.962
	Pb^{2+}	15	0.119	0.257	0.980	0.118	59.436	0.929
		25	0.165	0.255	0.968	0.145	66.539	0.905
		35	0.262	0.311	0.975	0.180	72.134	0.935

4.3 溶液中金属阳离子对吸附的影响

选取粒径在 0.9~2mm 的钢渣,称取 0.5g 钢渣至 100mL 离心管中,加入 50mL 的重金属硝酸盐 (Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+}) 溶液,在 2mmol/L 的重金属溶液中预设不同浓度的 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 常见金属阳离子,溶液初始 pH 为 5,在摇床上恒温振荡 ($25\pm 1^\circ C$),离心分离后测定滤液中的金属离子浓度,分别考察金属阳离子浓度变化对 3 种重金属离子 (Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+}) 吸附去除率的影响,如图 4-3、4-4 和 4-5 所示为金属阳离子浓度与钢渣吸附去除溶液中重

金属离子效果的关系。

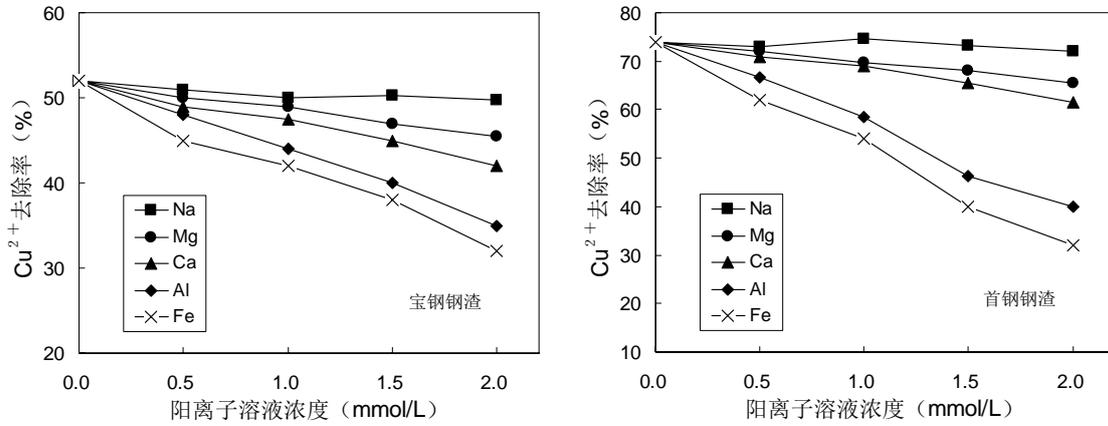


图 4-3 金属阳离子对 Cu^{2+} 吸附去除率的影响

Fig. 4-3 Effect of metal cations on the removal of Cu^{2+} by the EAF slag

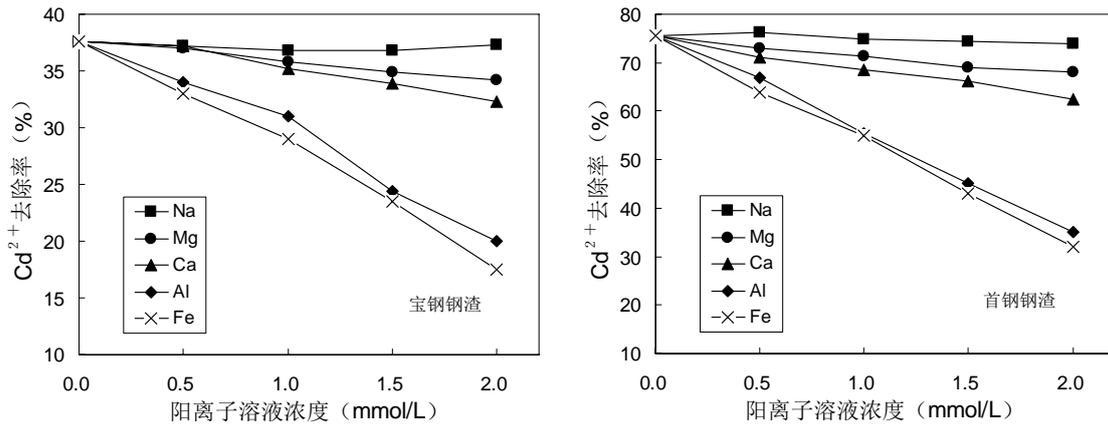


图 4-4 金属阳离子对 Cd^{2+} 吸附去除率的影响

Fig. 4-4 Effect of metal cations on the removal of Cd^{2+} by the EAF slag

实验结果表明 Na^+ 对重金属离子 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 在 2 种钢渣上的吸附能力影响微弱， Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附去除率有较小的影响，而 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 吸附去除率的影响极为明显，能够显著降低钢渣对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附去除效果。与宝钢铁渣相比，首钢钢渣对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的去除率受溶液金属阳离子浓度影响更大，在 Fe^{3+} 离子的影响下，对 Cd^{2+} 的吸附去除率可由 75%左右降低至 30%。3 种重金属离子中， Pb^{2+} 在钢渣上的吸附去除率受 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 溶液浓度影响最大， Cu^{2+} 的吸附去除率受影响最小。

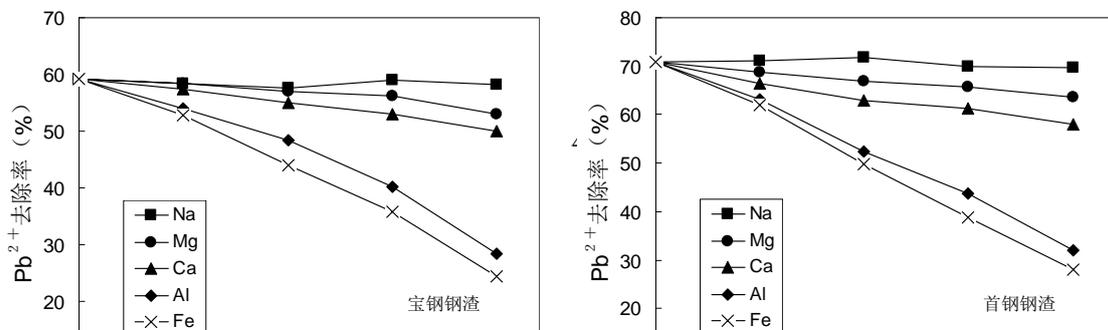


图 4-5 金属阳离子对Pb²⁺吸附去除率的影响Fig. 4-5 Effect of metal cations on the removal of Pb²⁺ by the EAF slag

实验结果表明，共存阳离子对重金属吸附的影响与其化合价有关，影响大小的顺序为3价>2价>1价；在同价离子中，Ca²⁺大于Mg²⁺的影响，这与离子的水化半径等性质有关^[131]。Al³⁺和Fe³⁺溶液浓度对Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺的吸附量影响较大，其原因可归结为：首先溶液中Al³⁺和Fe³⁺的会与重金属离子产生竞争作用，抢夺钢渣吸附表面的吸附点位，抑制重金属离子在吸附剂上的吸附作用；由于钢渣的强碱性，Al³⁺和Fe³⁺容易在钢渣表面生成氢氧化物沉淀，从而改变吸附剂表面与溶液的界面电势，提高Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺对应的金属氢氧化物在界面的溶度积，从而降低重金属离子的吸附去除率^[131]；此外共存离子的存在会改变溶液中重金属离子的活度系数和吸附剂表面活性点位的活度系数发生变化，影响吸附去除效果^[132]。

4.4 溶液中无机阴离子对吸附的影响

取0.5g、0.9~2mm的钢渣至100mL离心管中，在2mmol/L的重金属溶液中预设不同浓度的Cl⁻、HCO₃⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、PO₄³⁻常见无机阴离子，加入50mL的含重金属溶液（Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺），溶液初始pH为5，在摇床上恒温振荡（25±1℃），离心分离后测定滤液中的金属离子浓度，考察常见金属阴离子浓度变化对3种重金属离子（Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺）吸附去除率的影响，如图4-6、4-7和4-8所示为无机阴离子浓度与钢渣吸附去除溶液中重金属离子效果的关系。

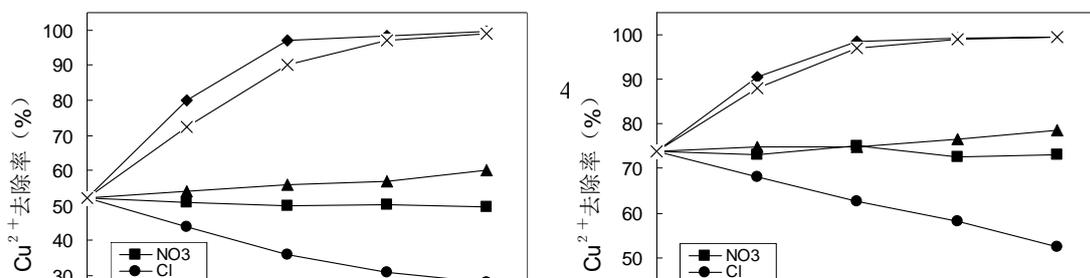


图 4-6 无机阴离子对Cu²⁺吸附去除率的影响

Fig.4-6 Effect of inorganic anions on the removal of Cu²⁺ by the EAF slag

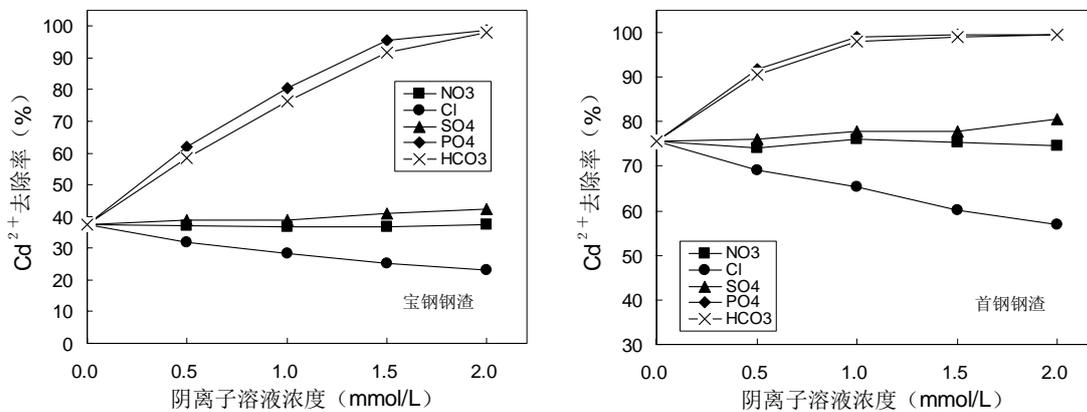
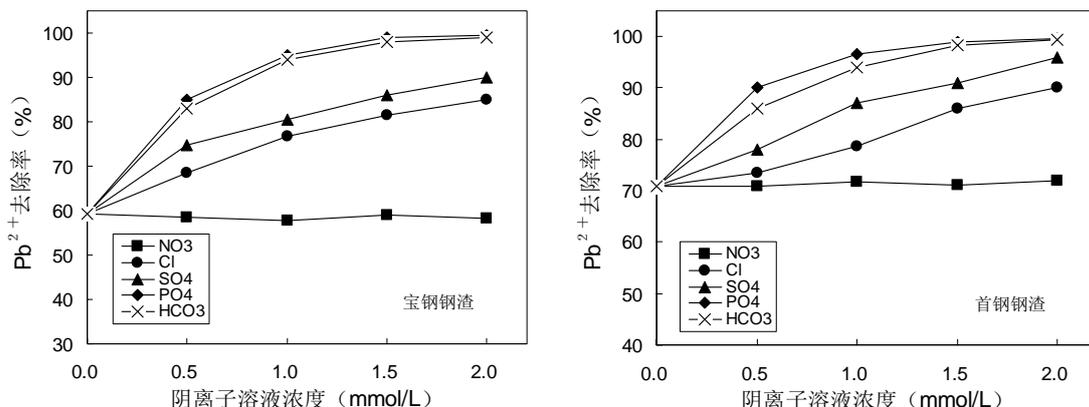


图 4-7 无机阴离子对Cd²⁺吸附去除率的影响

Fig.4-7 Effect of inorganic anions on the removal of Cd²⁺ by the EAF slag

实验结果表明对NO₃⁻对Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺在钢渣表面上的吸附无明显影响，而Cl⁻、SO₄²⁻、PO₄³⁻和HCO₃⁻对Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺的吸附去除效果有明显影响。随着溶液中Cl⁻浓度的增大，钢渣对溶液中Pb²⁺的去除率明显增大，而对Cu²⁺、Cd²⁺的吸附去除率明显下降。Cl⁻是重金属离子较稳定的配合剂，在水中可以和重金属离子形成不同的配合物，氯与重金属配合作用程度决定于Cl⁻的浓度及重金属离子对Cl⁻的亲合力。在较高浓度的Cl⁻离子溶液中，Cu²⁺主要形成CuCl₄²⁻配位体，Cd²⁺主要形成CdCl₄²⁻和CuCl₃⁻，而Pb²⁺主要形成PbCl⁺^[133, 134]，钢渣的等电点≤2.0，因而溶液pH为 5.0 时钢渣颗粒表面为负电性，配位体CuCl₄²⁻、CdCl₄²⁻和CuCl₃⁻不易与电负性的钢渣吸附剂表面结合，而PbCl⁺容易与钢渣吸附剂结合形成稳定的配合物^[97]，因而Cl⁻浓度增加有利于钢渣对Pb²⁺的吸附，而不利于对Cu²⁺、Cd²⁺的吸附。

图 4-8 无机阴离子对 Pb^{2+} 吸附去除率的影响Fig.4-8 Effect of inorganic anions on the removal of Pb^{2+} by the EAF slag

溶液中 SO_4^{2-} 浓度的增大对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 在钢渣上的吸附有微弱的促进作用，但对 Pb^{2+} 的吸附去除率有明显的提高，原因是溶液中的 SO_4^{2-} 可以与 Pb^{2+} 发生配合化学反应，生成稳定的络合物（25℃下 $PbSO_4$ 的溶度积为 2.53×10^{-8} ）；此外 SO_4^{2-} 可在一定条件下与钢渣吸附剂表面发生离子交换作用，形成新的负电点并释放 OH^- 到溶液中，有利于重金属离子发生吸附或形成表面沉淀，增大吸附去除率^[31]。溶液中 PO_4^{3-} 和 HCO_3^- 的存在则对3种重金属离子在钢渣上的吸附有明显的促进作用，这主要是由于溶液中的 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 容易与 PO_4^{3-} 和 HCO_3^- 或其水解产物形成稳定的络合物（ $Me_3(PO_4)_2$ 、 $Me(OH)_2 \cdot MeCO_3$ ），形成表面沉淀物，从而明显提高钢渣对重金属离子的吸附去除率。利用无机阴离子对重金属离子在填料基质上吸附的不同作用效果，可以在溶液中施用不同的阴离子来达到提高重金属离子的吸附效果或达到对重金属离子的选择性吸附作用，力求达到水质处理要求。

4.5 溶液中腐植酸对吸附的影响

水中天然有机物大多是动植物经过长期的物理化学及其生物作用而形成的复杂有机物，是大分子聚合物，化学结构复杂，都带有羧基、酚基、酮基等活性基团。主要包括腐殖质、亲水酸类、蛋白质、类脂、碳水化合物、羧酸、氨基酸等物质^[135]，其分子量一般为 $2 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ ，分子直径在0.5~400 nm之间。腐殖质分为腐植酸（HA）和富里酸（FA）等，其中腐植酸是天然水体中溶液性有机物的主要成分，约占总量的40~90%。其浓度范围从地下水的20 $\mu\text{g/L}$ 到地表水的30 mg/L。

水体中的腐殖酸类物质对水体水质产生负面作用，它不但会产生色度和臭味，而且会和水体中的重金属元素、杀虫剂、除草剂形成螯合物，改变其在水体中的浓度^[136]。水体中的腐殖酸类物质是卤化副产品的重要前驱物。腐殖质极易在水厂加氯过程中形成消毒副产品DBPs和三卤甲烷类致癌物质THMs。几乎所有水生天然有机物都可能在消毒过程中被氯化，其中占溶解态水生有机物一半左右的腐殖酸是产生THMs最重要的先驱物质。水处理过程中常采用吸附^[137,138]、超滤^[139]以及高级氧化技术^[140,141]来达到对水体中腐殖酸的去除目的。

腐殖酸中能起配合作用的基团主要是分子侧链上的多种含氧官能团，如羧基、羟基、羰基和氨基等。当羧基的邻位有酚羟基，或两个羧基相邻时，对螯合作用特别有利。腐殖酸与过渡金属及某些重金属的之间作用，通常趋向和腐殖酸中的羧基、酚基等形成配位化合物。腐殖酸与二价金属离子的螯合反应示意如下：

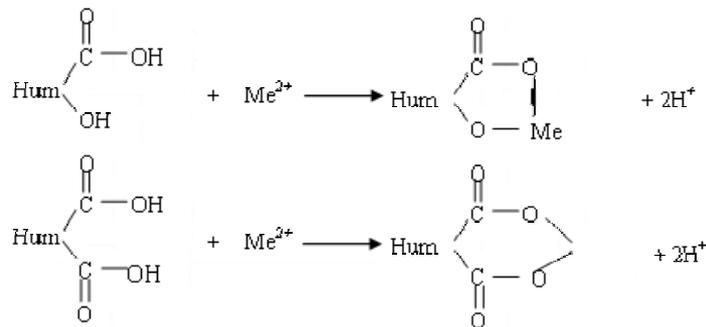


图 4-9 腐殖酸与金属离子反应示意图

Fig. 4-9 Reaction between humic acid and metal ions

水体中几乎所有的金属离子都能与腐殖酸形成螯合物，腐殖酸的螯合（配合）作用，对重金属的迁移转化有着重要的影响，会影响重金属离子在溶液中存在形态。近年来很多研究考察关于腐殖酸与重金属离子的交互作用以及腐殖酸对重金属离子在溶液-矿物（沉积物）表面之间的迁移转化作用^[142~146]。本文通过实验考察了钢渣对腐殖酸的吸附去除效果、腐殖酸对溶液中重金属离子 Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺在钢渣表面吸附作用的影响以及重金属离子对腐殖酸在钢渣表面吸附作用的影响。

元素及官能团的组成是判别腐殖质结构和性质最简单、最重要的方法之一。土壤腐殖质主要含有5种元素，不同地区腐殖质的元素组成有明显的差异。表4-2所示为实验用腐殖酸的基本性质，由表可知实验所用腐殖酸总酸度为5.52

mmol/g, 羟基和酚羟基含量分别为3.204和2.027mmol/L, 可以推测此腐殖酸腐殖化程度较高, 含较少芳香结构。E4/E6比值是腐殖质分子量的特征函数, 与分子量对数成负相关, 与溶液浓度无关, 其中E4, E6分别为腐殖酸、富里酸溶液在465nm, 665nm处的UV-Vis吸收值, 可作为腐殖质分类和确定分子量范围的指标。腐殖酸类腐殖质的E4/E6在3~5之间, 实验用腐殖酸E4/E6的为3.568, 比较小, 表明此腐殖酸属大分子范畴, 表面其分子的复杂程度愈高, 芳香核原子团愈多, 缩合度愈高。

表4-2 实验用腐殖酸的基本性质

Table 4-2 The basic properties of humic acid in the experiment

总酸度 (mmol/L)	羟基 (mmol/L)	酚羟基 (mmol/L)	pH	E4/E6
5.52	3.204	2.027	3.17	3.568

如图4-10所示为两种钢渣对土壤中提取的腐殖酸的吸附等温线, 从图中可以看出, 钢渣吸附腐殖酸的吸附等温线符合典型的Langmuir吸附模型, 吸附等温线拟合参数如表4-3所示。

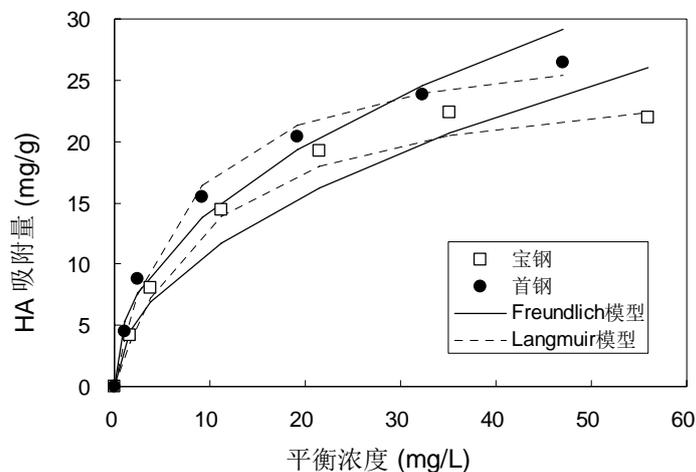


图 4-10 腐植酸在两种钢渣上的吸附等温线

Fig. 4-10 Adsorption isotherms of humic acid on the EAF slag

由表可知, 在实验浓度范围内, Freundlich模型和Langmuir模型均可较好的描述腐殖酸在钢渣的吸附。但相比而言, Langmuir模型对实验数据的拟合程度更好 ($R^2=0.988\sim 0.992$)。首钢钢渣对腐殖酸的吸附量比宝钢钢渣要大, 最大理论吸附量 Q_{max} 分别为29.178和26.493mg/g, 分析原因可归结于首钢钢渣可在

水溶液中释放大量的 Ca^{2+} 离子，与腐殖酸发生螯合反应形成难溶于水的螯合污沉淀，进而降低腐殖酸在溶液中的浓度。S. B. Wang等人^[138]的研究表明飞灰对腐殖酸的最大理论吸附量为36 mg/g，M. Salman等人^[146]在膨润土吸附腐殖酸的研究中得到的最大理论吸附量为 53 mg/g，与钢渣对腐植酸的吸附容量相近。

表 4-3 腐殖酸在钢渣上的吸附等温线拟合参数

Table 4-3 Parameters of isotherm models for humic acid adsorption on the EAF slag

钢渣	Freundlich 模型			Langmuir 模型		
	K_F	$1/n$	R^2	Q_{max}	K_L	R^2
宝钢钢渣	3.571	0.493	0.961	26.493	0.098	0.992
首钢钢渣	5.056	0.455	0.967	29.178	0.141	0.988

如图4-11、4-12、4-13所示分别为腐殖酸浓度对钢渣吸附重金属离子 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的影响。从图中可以看出溶液中腐殖酸浓度的增大可以促进钢渣对重金属离子 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附。对图4-11~4-13中数据采用Langmuir模型进行非线性拟合，可以求得不同腐殖酸浓度下两种钢渣对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的最大理论吸附量，如图4-14所示。

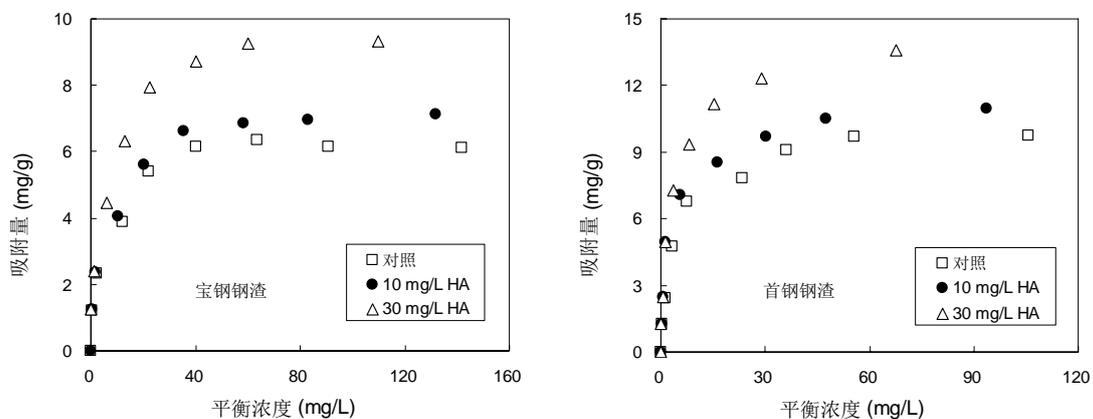


图 4-11 腐植酸对两种钢渣吸附 Cu^{2+} 的影响

Fig 4-11 Effect of humic acid on the adsorption Cu^{2+} of by the EAF slag

由图可见，随着腐殖酸浓度的增大，钢渣对重金属离子的理论吸附量增大。比较3种金属离子的吸附量可以发现，腐殖酸对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 在钢渣上的吸附影响较大。当腐殖酸浓度增大到30 mg/L时，宝钢钢渣对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的理论吸附量从6.49和24.68 mg/g增大到10.50和39.10 mg/g，吸附量分别增大了61%和58%；首

钢渣对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的理论吸附量则从 9.92 和 32.05 mg/g 增大到 13.51 和 47.50 mg/g，分别是对照的 1.4 和 1.48 倍。腐殖酸增大对 Cd^{2+} 的理论吸附量产生的增量相对较小。

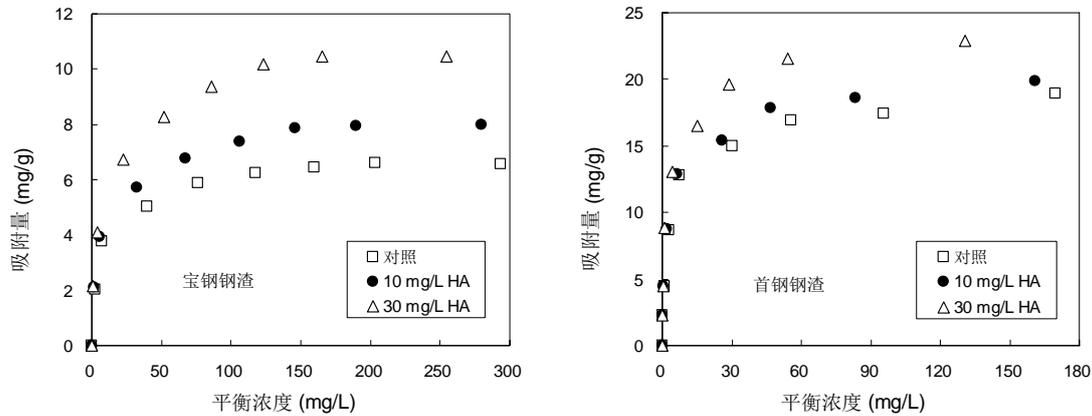


图 4-12 腐植酸对两种钢渣吸附 Cd^{2+} 的影响

Fig 4-12 Effect of humic acid on the adsorption Cd^{2+} of by the EAF slag

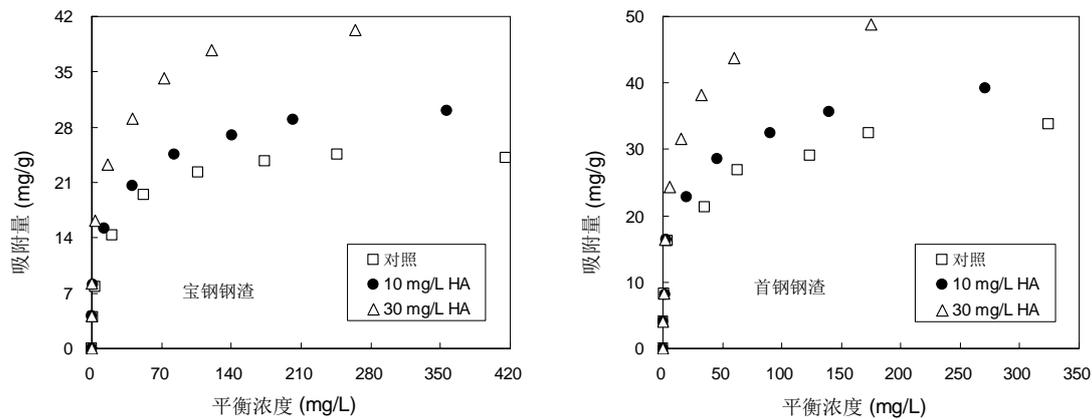


图 4-13 腐植酸对两种钢渣吸附 Pb^{2+} 的影响

Fig 4-13 Effect of humic acid on the adsorption Pb^{2+} of by the EAF slag

分析原因可归因于腐殖酸对金属离子螯合作用的选择性，重金属离子在天然水体中主要以腐殖质的螯合物形式存在，几乎没有游离的 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 离子，由此可见腐殖质的螯合作用对重金属的迁移转化有重要作用，可以在一定程度上影响重金属离子在水中的溶解度。腐殖酸与重金属离子螯合能力顺序如下： $\text{Hg} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Mn} = \text{Cd} > \text{Ca} > \text{Mg}$ ，因而溶液中腐殖酸的存在对溶液中溶解性 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的浓度影响较大，腐殖酸易与其结合形成难溶的沉淀物，从而降低溶液中重金属离子浓度，进而提高钢渣对重金属离子的表观吸附去除率。

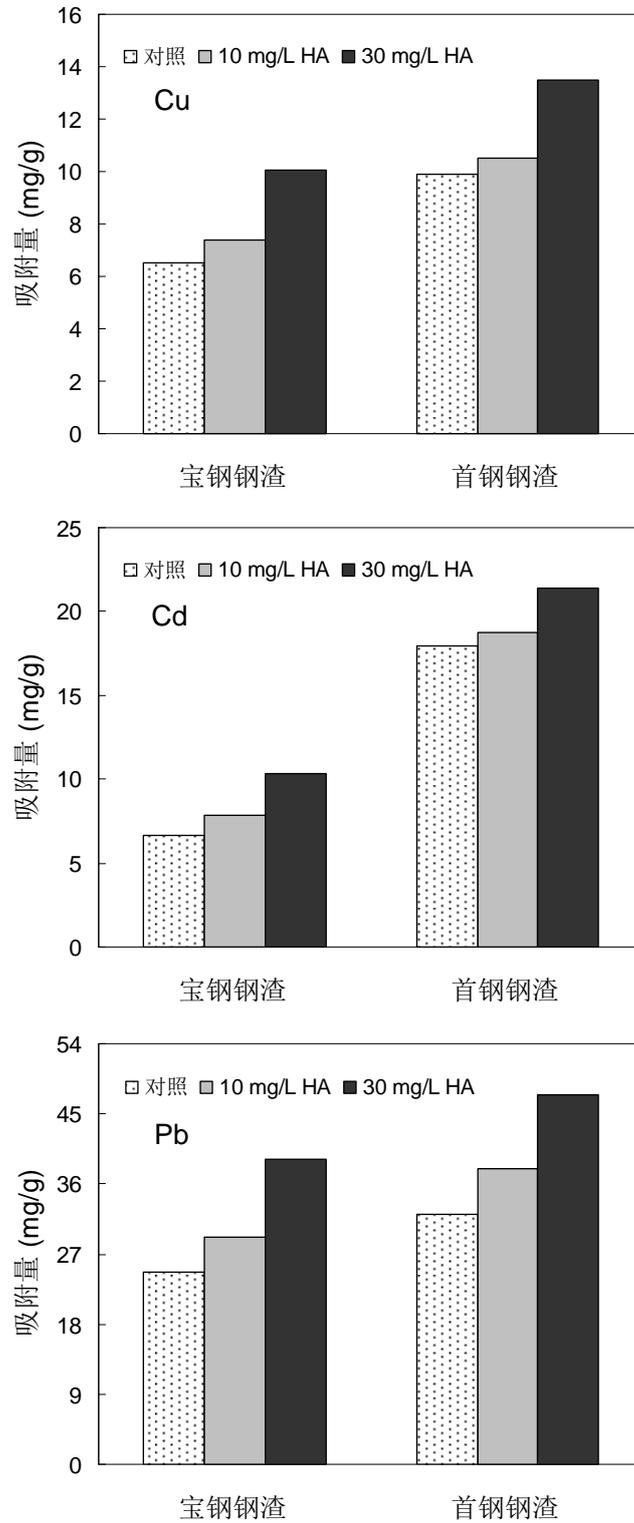


图 4-14 不同HA浓度下两种钢渣对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的最大吸附量

Fig 4-14 Maximum adsorption capacity of Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} on the EAF slag under different HA concentrations

在共吸附液相体系中存在3种物质—钢渣、重金属离子以及腐殖酸，物质间会发生复杂的相互作用，腐殖酸对重金属吸附系统会有3种可能的作用结果：1) 当腐殖酸与重金属离子形成不可吸附的螯合物时会抑制钢渣对重金属离子的吸附作用；2) 腐殖酸与重金属离子发生竞争吸附作用；3) 腐殖酸与重金属离子形成能够在吸附剂表面发生吸附作用的螯合物，从而促进重金属的吸附。这3种情况在腐殖酸-重金属-吸附剂体系中均可能发生，但取决于不同的条件。

腐殖酸是一种良好的重金属离子螯合剂，其与重金属离子的螯合作用会促进金属离子的吸附。很多研究人员在考察了重金属离子与腐殖酸在某些吸附剂上的共吸附和螯合作用。Chen和Wu^[147]考察了活性炭对Cu²⁺和腐殖酸的吸附作用，发现腐殖酸的存在对铜离子的吸附量提高了15%。Wu等人^[148]研究了富里酸对Cu²⁺和Pb²⁺在 γ -Al₂O₃上吸附的影响，证实螯合作用和离子交换作用提高了的Cu²⁺和Pb²⁺吸附作用。Lai和Chen^[149]也报道了腐殖酸会促进负载铁的砂粒对Cu²⁺和Pb²⁺的吸附。上述研究结果均与本节的结论一致。然而Yan和Bai^[150]在研究Pb²⁺和腐殖酸在壳聚糖上的共吸附时发现铅和腐殖酸的吸附量均明显下降。

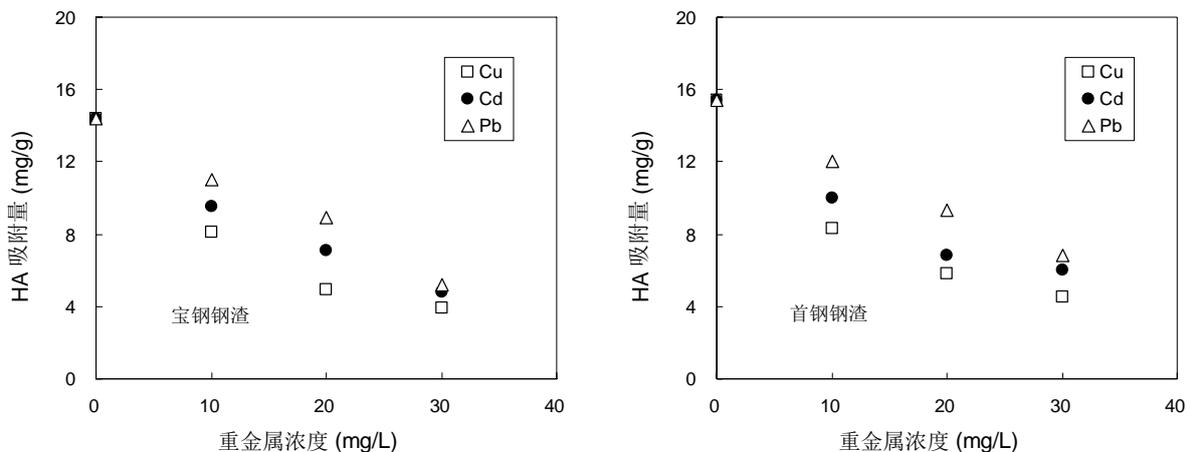


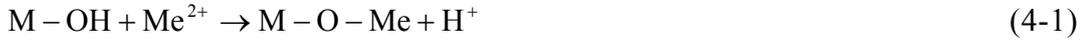
图 4-15 重金属离子浓度对钢渣吸附腐植酸的影响

图4-15 Effect of heavy metal concentration on the adsorption of humic acid on slag

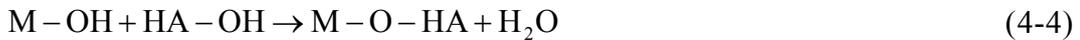
如图4-15所示为溶液中重金属离子浓度对腐殖酸在钢渣吸附的影响，由图可见，随着初始金属离子浓度的增大，钢渣对腐殖酸的吸附量减小，且在Cu²⁺存在的情况下，腐殖酸在钢渣上的吸附作用受抑制程度较大。Katsumata^[151]等人考察了铜离子和铝离子存在条件下硬硅钙石对腐殖酸和富里酸的去除情况，结果表明金属离子的存在没有影响腐殖酸在矿石上的吸附作用。但在Katsumata^[152]等人的另一项研究中发现Cu-腐殖酸-木屑体系中，铜离子的存在抑制了腐殖酸的吸附量。Wang等人^[137]的研究证实溶液中Cu²⁺和Pb²⁺的存在

会降低腐殖酸在飞灰上的吸附量。

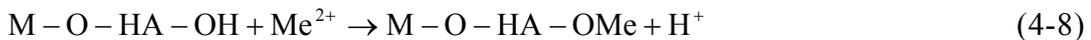
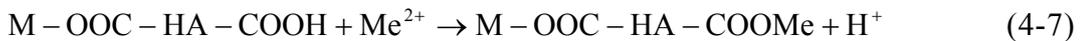
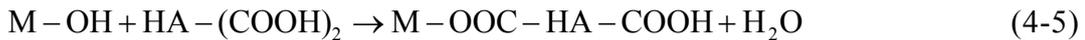
重金属离子和复杂有机物质在矿物表面吸附会产生两种可能的结构：S-ME-HA和S-HA-ME，其中S代表吸附剂表面吸附点位，Me代表重金属离子。实验结果可以看出溶液中重金属离子的存在会抑制腐殖酸在钢渣上的吸附，但腐殖酸的存在可以明显的促进钢渣对重金属离子的吸附，表明腐殖酸和重金属离子在钢渣表面发生了竞争性吸附作用，由此推断三者发生吸附作用的结构为S-HA-ME。Liu和Gonzalez^[153]对重金属/腐殖酸/蒙脱石的研究证实吸附结构为S-ME-HA，而Wang等人^[137]的研究结论则与之相反。金属硅酸盐（Ca、Fe）是钢渣的主要成分，在溶液钢渣表面会有负载氢氧基的位点，也会有发生离子交换作用的位点，溶液中重金属离子在钢渣表面的吸附可能遵循如下机制：



腐殖酸的基本结构为芳环和脂环，环上连有羧基、羟基、羰基、醌基、甲氧基等官能团，其中能起配合作用的基团主要是分子侧链上的多种含氧官能团，如羧基、羟基、羰基和氨基等，腐殖酸在钢渣表面发生吸附作用的机制如下：



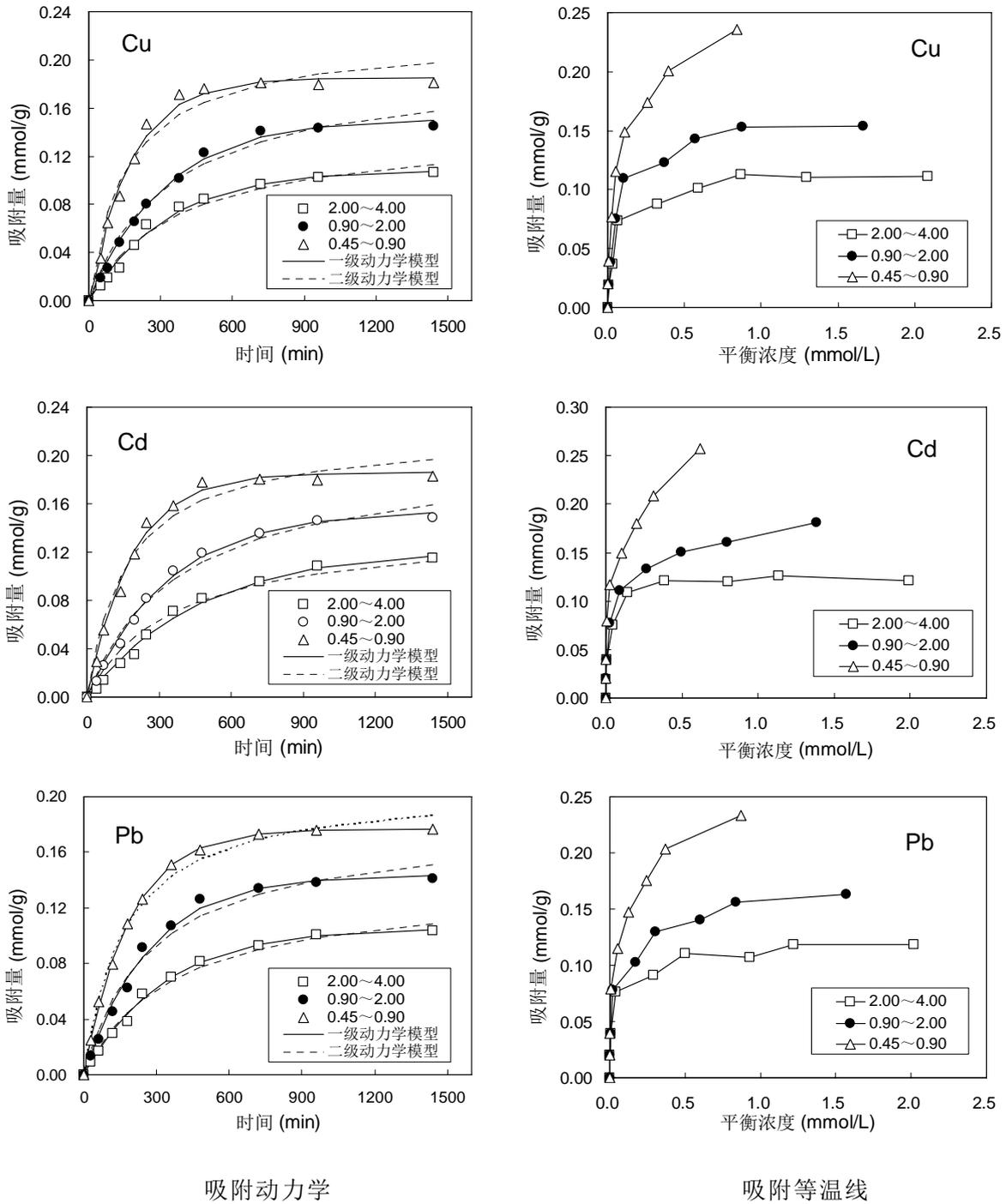
在共吸附过程中，重金属离子和腐殖酸对钢渣表面氢氧基位点产生竞争吸附，同时重金属离子与腐殖酸也会发生螯合作用和离子交换作用，在钢渣表面会发生以下反应过程：



因而溶液中同时存在腐植酸分子和重金属离子时，钢渣对腐植酸和重金属的共吸附行为结合方式为：钢渣-腐殖酸-重金属离子。

4.6 钢渣颗粒粒径对吸附的影响

固体颗粒物对重金属的吸附与其粒度大小有关，如图 4-16 所示为粒径为 0.45~0.90mm，0.90~2.00mm 以及 2.00~4.00mm 的首钢钢渣对 3 种重金属离子的吸附动力学曲线和吸附等温线，表 4-4 和 4-5 为吸附动力学曲线和吸附等温线拟合参数。



吸附动力学

吸附等温线

图 4-16 首钢钢渣粒径对重金属离子吸附的影响

Fig.4-16 Effect of grain size on the adsorption of heavy metal ions on Shougang slag

由图可知，随着钢渣颗粒粒径的减小，钢渣对Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺的吸附量明显增大，由表 4-4 中可知当钢渣粒径由 2.00~4.00mm减小到 0.45~0.90mm时重金属最大理论吸附量 Q_{\max} 增大了 1 倍多。同时随着钢渣粒径的减小，一级、二级动力学模型速率常数 k_1 和 k_2 均有一定程度的增大，重金属离子吸附反应速率随之增大，达到吸附平衡所需的时间减小。

任何颗粒物的分子间都有相互作用。在颗粒物内部，任何分子都受四周分子的同等吸引，这些力相互抵消，对分子的能量没有影响。但对于颗粒物表面的分子则不同，其周围没有相同数量的分子，它受到的力是不均衡的。这种不均衡的力使表面的分子具有多余的引力。由于这些能量是因表面存在而产生的，故称为表面能。表面能愈大，吸附作用就越强。表面能的大小决定于颗粒物的表面积，每单位重量颗粒物的表面积称为比表面积^[154]。颗粒物比表面积的大小与颗粒的粒径、形状、表面缺陷及孔隙结构密切相关，对于钢渣，其比表面积较小且不具备孔隙结构，其比表面积可简单用下式表达：

$$\text{比表面积} = \frac{\text{面积}}{\text{质量}} = \frac{4\pi^2}{\frac{4}{3}\pi^3\rho} = \frac{3}{r\rho} \quad (4-9)$$

表 4-4 重金属离子在不同粒径首钢钢渣上的吸附动力学拟合参数
Table 4-4 Parameters of kinetic models for metal adsorption
on Shougang slag of different grain size

种类	颗粒粒径	一级动力学模型			二级动力学模型		
		q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2
Cu	2.00~4.00	0.109	0.0030	0.989	0.142	0.019	0.979
	0.90~2.00	0.152	0.0031	0.995	0.195	0.015	0.983
	0.45~0.90	0.185	0.0056	0.990	0.219	0.029	0.965
Cd	2.00~4.00	0.123	0.0021	0.992	0.171	0.010	0.986
	0.90~2.00	0.155	0.0029	0.995	0.201	0.013	0.986
	0.45~0.90	0.186	0.0053	0.991	0.220	0.027	0.969
Pb	2.00~4.00	0.106	0.0030	0.996	0.136	0.020	0.990
	0.90~2.00	0.145	0.0036	0.993	0.181	0.020	0.979
	0.45~0.90	0.177	0.0053	0.999	0.209	0.029	0.991

表 4-5 重金属离子在不同粒径钢渣上的吸附等温线拟合参数

Table 4-5 Parameters of isotherm models for metal adsorption on Shougang slag of different grain size

种类	颗粒粒径	Freundlich 模型			Langmuir 模型		
		K_F	$1/n$	R^2	Q_{max}	K_L	R^2
Cu	2.00~4.00	0.111	0.291	0.914	0.113	20.999	0.961
	0.90~2.00	0.169	0.348	0.917	0.156	19.305	0.982
	0.45~0.90	0.303	0.393	0.974	0.232	18.416	0.971
Cd	2.00~4.00	0.134	0.258	0.890	0.125	46.805	0.979
	0.90~2.00	0.190	0.312	0.962	0.166	28.444	0.957
	0.45~0.90	0.331	0.346	0.962	0.224	42.134	0.901
Pb	2.00~4.00	0.118	0.230	0.934	0.111	68.268	0.946
	0.90~2.00	0.165	0.255	0.968	0.145	66.539	0.905
	0.45~0.90	0.278	0.313	0.977	0.215	31.164	0.903

假设钢渣为标准球体，颗粒半径为 r ，密度为 ρ ，由上式可知，颗粒半径越小，比表面积就越大，那么相应的表面能也越大，因而对重金属离子的吸附量也越多^[104]。另一方面颗粒粒径的降低有利于提高离子交换反应速率，从而促进重金属离子在颗粒物表面的吸附^[155]。Sprynskyy等人^[156]在研究重金属离子 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 在斜发沸石上的吸附过程中，以及Köhler等人^[157]在研究 Cd^{2+} 在贝壳霰石上的吸附的过程中，均发现了较小的颗粒粒径对吸附的促进作用。但也有研究认为颗粒粒径对吸附反应的影响较小，Ouki^[158]和Wingenfelder^[159]等人的研究发现沸石的颗粒粒径对重金属离子的吸附效率没有影响，他们认为重金属离子与沸石的吸附反应主要发生在颗粒内部孔隙中而不是颗粒表面，因而对吸附的影响有限。另外Zorpas等人^[121]的研究发现斜发沸石颗粒粒径的减小会降低填料基质对重金属离子的吸附效果，其认为在采用机械粉碎、研磨等方法降低沸石颗粒粒径的同时会破坏颗粒内部的孔隙结构，研磨过程中产生的细小微粒可能会阻塞孔隙，从而减小沸石颗粒的吸附点位，使得沸石对重金属离子的吸附能力降低。

宝钢钢渣对重金属离子的吸附能力受粒径的影响趋势与首钢钢渣完全一致，因此不再赘述。本研究的实验结果证实较小的颗粒粒径会增大钢渣对重金属离子的吸附去除效果，但在实际应用中的效果还需进一步考察。钢渣等填料在实际水处理应用多采用固定床反应器，较小的颗粒粒径易使床体产生沟流、

堵塞等问题，从而破坏流体在床体中的均匀分布、增大水头损失、床体堵塞严重时需更填料，从而导致运行成本升高、处理效果稳定性差、管理难度增大。

4.7 本章小结

通过吸附平衡实验，本章研究了溶液pH、环境温度、溶液中阴阳离子、腐殖酸以及颗粒粒径对钢渣吸附重金属离子（ Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} ）性能的影响，得到以下主要结论：

（1）溶液 pH 范围为 2~8 时，随着溶液 pH 值的增大，由于形成了相应的金属氢氧化物沉淀，而在钢渣表面发生共沉淀现象，使得两种钢渣对溶液中重金属离子的吸附量增大，去除效率增大。

（2）环境温度的升高有利于两种钢渣对重金属离子的吸附作用，当环境温度由 15°C 上升到 35°C 时，实验条件下 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 在宝钢钢渣上的理论吸附量分别由 0.085、0.051、0.106 mmol/g 增大到 0.126、0.068、0.132 mmol/g，在首钢钢渣上的理论吸附量分别由 0.126、0.135、0.118 增大到 0.204、0.216、0.180 mmol/g，温度对首钢钢渣吸附重金属离子的促进作用较大。

（3）溶液中 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 的存在会明显抑制钢渣对重金属离子的吸附；而 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对重金属离子的吸附量抑制能力较弱， Na^{+} 则对吸附量几乎没有影响。 NO_3^- 对重金属离子的吸附几乎没有影响， PO_4^{3-} 和 HCO_3^- 可以明显提高钢渣对重金属离子吸附量， Cl^- 抑制钢渣对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附但可以 Pb^{2+} 增大在钢渣上的吸附量， SO_4^{2-} 浓度的增大对 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 在钢渣上的吸附有较小的促进作用，但对 Pb^{2+} 的吸附去除率有明显的提高。

（4）钢渣对腐殖酸有较高的吸附去除量，实验条件下首钢钢渣和宝钢钢渣对腐殖酸的最大理论吸附量分别为 29.178 mg/g 以及 26.49 3mg/g。溶液中腐殖酸的存在会明显增加钢渣对重金属离子的吸附量，其中对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的影响较大。而重金属离子的存在会抑制钢渣对腐殖酸的吸附，三者溶液中的共吸附行为结构为：钢渣-腐殖酸-重金属离子。

（5）吸附实验结果表明，较小的钢渣粒径有利于钢渣对重金属离子的吸附作用。

第5章 钢渣对重金属离子的吸附机理初探

在前两章的研究过程中，通过对比证实钢渣对重金属吸附性能显著优于现阶段常用吸附剂，确认了深入研究其吸附性能的必要性；并从表观去除率角度分析多种环境条件对钢渣吸附重金属性能的影响。本章以宝钢钢渣和首钢钢渣吸附剂为研究对象，考察其对溶液中重金属离子（ Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} ）的吸附作用特征，探讨钢渣吸附重金属离子的动力学和热力学特征，借助X射线衍射光谱（XRD）、扫描电镜+能谱分析（SEM-EDS）等现代分析测试手段对钢渣吸附重金属离子前后的表面特征进行测定和分析，初步分析了钢渣对重金属离子的吸附反应机制，力求从机理角度进一步深入探讨和解释钢渣对重金属离子的吸附性能。

5.1 钢渣对重金属离子的吸附动力学研究

在重金属离子浓度 2 mmol/L 的溶液中加入 2g 粒径 0.9~2mm 的钢渣，初始 pH 为 5，在摇床上恒温振荡（ $25\pm 1^\circ\text{C}$ ），按时间间隔取样，测定溶液中重金属离子浓度，根据起始浓度和测定浓度差计算金属吸附量，通过确定吸附剂对 3 种重金属离子的吸附量随时间的动态变化研究吸附剂对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附动力学曲线。

分别采用一级动力学模型和二级动力学模型对重金属离子吸附实验数据进行非线性拟合，拟合曲线见图 5-1，3 种重金属离子在钢渣上的吸附动力学模型拟合参数见表 5-1。由图可知，在吸附实验初期阶段，钢渣对重金属离子的吸附量随反应时间增加而迅速提高，随后趋于稳定，吸附达到平衡状态。可以认为钢渣对重金属离子吸附初始阶段处于快速吸附，此时重金属离子与钢渣的吸附反应主要发生在固-液界面上；随着时间的推移，重金属离子从钢渣表面向钢渣内部孔隙、晶格扩散而逐渐达到稳定，吸附速率逐渐降低。

由图可见，首钢钢渣对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附量较大，但吸附速率与宝钢钢渣相比较慢，宝钢钢渣对 3 种金属离子的吸附过程在 300 min 时可基本达到平衡状态，首钢钢渣则需要较长吸附时间达到平衡状态，这与第一章中研究结果一致。比较表 5-1 中两种钢渣的动力学速率常数 K_1 和 k_2 可以发现宝钢钢渣的吸附速率常数较高，较好的反映了两种钢渣的吸附动力学状况。

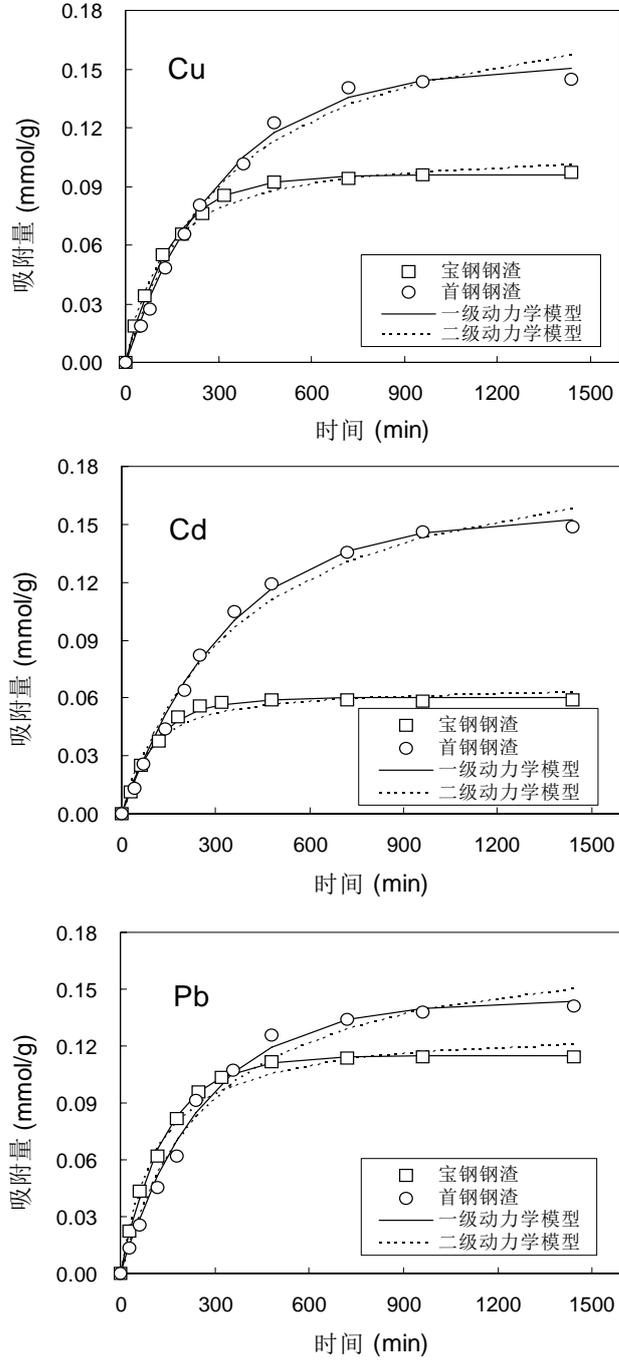


图 5-1 钢渣对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附动力学曲线

Fig. 5-1 Adsorption kinetics of Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} on slag

吸附反应过程一般可用一级动力学模型和二级动力学模型描述。一级动力学模型基于假定吸附受扩散步骤控制，吸附速率正比于吸附平衡量与t时刻吸附

量的差值。二级动力学模型是基于假定吸附速率受化学吸附机制的控制，这种化学吸附涉及到吸附剂与吸附质之间的电子共用或电子转移。由表 5-1 可知，两种动力学模型均可以较好的描述钢渣对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附过程，但相比而言一级动力学模型对数据拟合的相关系数 R^2 较高，表明一级动力学模型更为适合钢渣对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附过程。可以推断重金属离子 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 在钢渣上的吸附过程主要受扩散步骤控制。

表 5-1 重金属离子在钢渣上的吸附动力学模型参数

Table 5-1 Parameters of kinetics models for metal adsorption on slag

种类	钢渣	一级动力学模型			二级动力学模型		
		q_e	K_1	R^2	q_e	k_2	R^2
Cu	宝钢钢渣	0.096	0.0068	0.998	0.110	0.077	0.992
	首钢钢渣	0.152	0.0031	0.995	0.195	0.015	0.983
Cd	宝钢钢渣	0.060	0.0091	0.994	0.067	0.177	0.966
	首钢钢渣	0.155	0.0029	0.995	0.201	0.013	0.986
Pb	宝钢钢渣	0.115	0.0071	0.997	0.131	0.068	0.977
	首钢钢渣	0.145	0.0036	0.993	0.181	0.020	0.979

金属离子在钢渣吸附剂—溶液体系中的吸附过程一般认为由“串联的”四个连续步骤完成：1) 在搅拌或振荡条件下，吸附质经过扩散到达固体表面“液膜”部位；2) 吸附质通过固体表面“液膜”向固体吸附剂外表面的扩散，称为膜扩散。“液膜”是固体表面的滞留边界层，其厚度与搅拌强度或流速有关，可以把它理解为分子向表面扩散的一种阻力；3) 吸附质在吸附剂内部的扩散，由孔隙中的溶液扩散（孔隙扩散）和孔隙内表面的二维扩散（内表面扩散）并联的两部分构成；4) 吸附质在吸附剂微孔表面上的吸附反应。吸附过程的总速率按照上述顺序取决于最慢的一步（速率控制步骤），通常吸附过程由膜扩散或颗粒内扩散控制，因此总的吸附速率由膜扩散或颗粒内扩散控制，可以分为以下 3 种情况：1) 膜扩散 > 颗粒内扩散；2) 膜扩散 < 颗粒内扩散；3) 膜扩散 \approx 颗粒内扩散。

如图 5-2 所示为根据粒子扩散模型所作的钢渣对重金属离子 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量 q_e 与 $t^{1/2}$ 的关系曲线，表 5-2 所示为根据粒子扩散模型求得的速率常数。

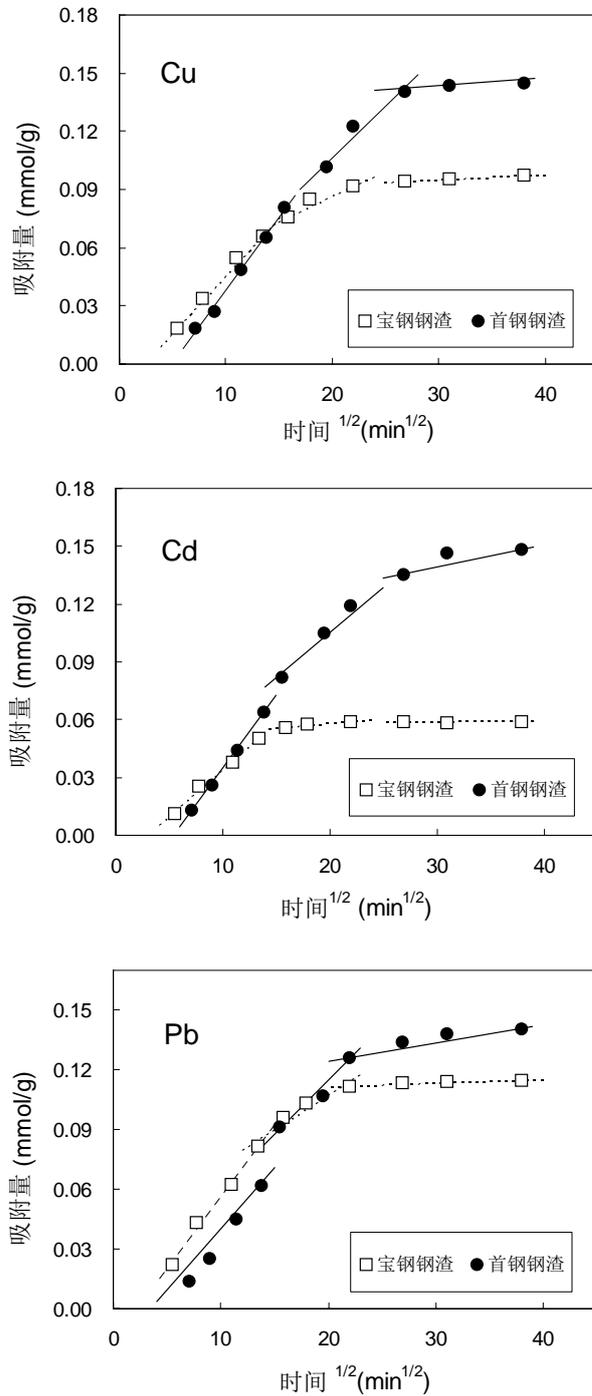


图 5-2 钢渣对重金属离子的吸附动力学曲线 (吸附量~时间^{1/2})

Fig. 5-2 Adsorption kinetics of Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺ on slag ($q_e \sim t^{1/2}$)

由图 5-2 可知, 吸附量 q_e 与 $t^{1/2}$ 不是直线关系, 而是可以分为三条直线, 表明吸附过程的三个步骤, 表观现象来看金属离子在钢渣表面的吸附过程可归结

为快速吸附—慢速吸附—吸附平衡三个阶段，微观来看可分为膜扩散和吸附质在吸附剂的内扩散过程即颗粒内扩散过程（其中包括孔隙扩散和内表面扩散）。若 q_e 与 $t^{1/2}$ 图形为直线且通过原点表明颗粒内扩散是控制吸附过程的唯一步骤，直线斜率为颗粒内扩散速率常数，直线斜率越大表明吸附速率越大。由图可知钢渣对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的 q_e 与 $t^{1/2}$ 关系曲线为不通过原点的直线，表明颗粒内扩散步骤不是钢渣吸附重金属离子的唯一控速步骤，而是由膜扩散和颗粒内扩散联合控制。比较表 5-2 中速率常数的大小，在吸附过程的三个步骤中，第一阶段直线的斜率最大表明外扩散吸附速率最快，当外扩散吸附过程达到平衡状态时，重金属离子进入吸附剂颗粒内部微孔，被颗粒内表面吸附。随着 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 在吸附剂颗粒孔隙内表面的二维扩散过程中阻力逐渐增大，导致扩散速率降低，最终达到吸附平衡状态，因而钢渣对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 吸附过程的第三阶段吸附速率最小，重金属离子在钢渣表面的吸附作用受颗粒内扩散步骤控制。

表 5-2 重金属离子在钢渣上的吸附粒子扩散模型参数

Table 5-2 Parameters of diffusion models for metal adsorption on slag

种类	钢渣	速率常数 ($\times 10^{-3}$)		
		K_1	K_2	K_3
Cu^{2+}	宝钢钢渣	6.0	2.6	0.36
	首钢钢渣	7.5	5.4	0.41
Cd^{2+}	宝钢钢渣	4.8	0.46	0.03
	首钢钢渣	7.6	4.7	1.2
Pb^{2+}	宝钢钢渣	7.2	3.4	0.21
	首钢钢渣	6.1	5.4	0.92

5.2 钢渣对重金属离子的吸附热力学研究

吸附过程伴随着热力学状态的变化，通过吸附热力学的研究，可以了解吸附过程进行的趋势、程度和驱动力，有助于揭示溶质在吸附剂上的吸附机制^[160~165]。因此，根据吸附试验数据计算标准热力学函数的变化，是吸附热力学研究的重要内容，具有重要的理论和实际意义，根据吸附自由能的等温状态变化可以建立以下方程：

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K_0 \quad (5-1)$$

$$\ln K_0 = \Delta S^0 / R - \Delta H^0 / RT \quad (5-2)$$

式中， $-\Delta G^0$ (kJ/mol) 是吸附自由能， ΔH^0 (kJ/mol) 是吸附焓变， ΔS^0 [J/(mol·K)]是吸附熵变， K_0 是吸附分配系数，通常取值为Langmuir常数 K_L ^[160, 161]， R 是摩尔体积常数 8.314 J/(mol·K)， T (K) 是绝对温度。

根据不同温度下钢渣对重金属离子的吸附等温实验结果，求得吸附平衡系数 K_0 ，以 $\lg K_0$ 对 $1/T$ 作图，可得到一条直线，由直线的斜率和截距分别计算出吸附焓变 ΔH^0 和吸附熵变 ΔS^0 ，同时可以得到不同温度下吸附自由能 ΔG^0 。求得热力学参数见表 5-3 和 5-4。

表 5-3 重金属离子在宝钢钢渣上吸附的热力学参数

Table 5-3 Thermodynamic parameters for adsorption of heavy metal ions on Baogang slag

金属离子	温度 (°C)	Q_{\max} (mmol/g)	$K_L \times 10^{-3}$ (L/mol)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol·K)
Cu ²⁺	15	0.085	12.813	-22.65		
	25	0.101	13.493	-23.56	5.32	97.03
	35	0.126	14.808	-24.59		
Cd ²⁺	15	0.051	17.433	-23.38		
	25	0.058	19.024	-24.41	8.77	111.56
	35	0.068	22.133	-25.62		
Pb ²⁺	15	0.106	14.015	-22.86		
	25	0.120	17.675	-24.23	11.29	118.8
	35	0.132	19.006	-25.23		

热力学参数表表明：不同温度下 2 种钢渣吸附Cu²⁺，Cd²⁺，Pb²⁺的 ΔG^0 均为负值，表明钢渣对溶液中Cu²⁺，Cd²⁺，Pb²⁺的吸附是一个自发过程。钢渣对重金属离子吸附过程中焓变 ΔH^0 为正值，表明吸附过程是一个吸热反应，因而当温度升高时会促进钢渣对重金属离子的吸附作用^[162]。

由图 4-2 所示，不同温度下钢渣对Cu²⁺，Cd²⁺，Pb²⁺的吸附等温线随温度增大而升高，对 3 种重金属离子平衡吸附量的增加也证实钢渣对Cu²⁺，Cd²⁺，Pb²⁺的吸附能力随温度升高而增大，吸附反应是吸热过程。熵变 ΔS^0 为正值，表明溶液中重金属离子倾向于优先在钢渣表面上吸附。一般来说，气体分子在固体表面的吸附往往伴随熵值的减小，这是由于气体分子从杂乱无章的气态变成在固体吸附剂表面上的整齐排列，自由度降低。但是复杂溶液体系中的离子

在表面不均匀的固体吸附剂上的吸附则有所不同。

固液吸附体系中，同时存在着溶质的吸附和溶剂的解吸两个过程，溶质吸附在吸附剂上，自由度降低，是一个熵变小的过程，而溶剂分子的解吸则是一个熵增大的过程。另外钢渣对重金属离子的吸附作用是一个复杂的过程，伴随着离子交换作用的发生，从钢渣表面交换下的离子重新回到溶液当中，这一过程会增大系统的熵值，当后两者作用导致系统的熵增大大于溶液中重金属离子被吸附所引起的熵减少时，整个系统的熵值增加^[125]，说明熵效应是该吸附过程自发进行的主要驱动力。

表 5-4 重金属离子在首钢钢渣上吸附的热力学参数

Table 5-4 Thermodynamic parameters for adsorption of heavy metal ions on Shougang slag

金属离子	温度 (°C)	Q_{\max} (mmol/g)	$K_L \times 10^{-3}$ (L/mol)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol·K)
Cu ²⁺	15	0.126	12.344	-22.56		
	25	0.156	19.305	-24.45	27.49	173.95
	35	0.204	25.981	-26.03		
Cd ²⁺	15	0.135	18.436	-23.52		
	25	0.166	28.444	-25.41	27.67	177.88
	35	0.216	39.008	-27.07		
Pb ²⁺	15	0.118	59.436	-26.321		
	25	0.145	66.539	-27.514	17.15	116.25
	35	0.180	72.134	-28.644		

表 5-5 列出文献中报道的几种重金属离子在吸附过程中的热力学参数，Curkovic 等人^[163]研究了 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 在电炉钢渣上的热力学参数， ΔH^0 分别为 13.67、24.15 kJ/mol；Gupta^[164]研究了 Cu²⁺ 和 Ni²⁺ 在高炉钢渣上的热力学参数， ΔH^0 分别为 17.99、9.28 kJ/mol， ΔS^0 分别为 108、91 J/(mol·K)；Lopez-Delgado 等人^[165]研究了 Cu²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺ 在高炉钢渣热力学参数， ΔH^0 分别为 16.4、12.04、30.87 kJ/mol， ΔS^0 分别为 60、40、100 J/(mol·K)。Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺ 在宝钢钢渣上吸附的 ΔH^0 分别为 5.32、8.77、11.29 kJ/mol；在首钢钢渣上吸附的 ΔH^0 分别为 27.49、27.67、17.15 kJ/mol，实验结果与文献中报道的重金属离子在钢渣上吸附的热力学参数相近。

在吸附过程中通常有两种类型的力在起作用：一种作用力与焓变有关，它影响着吸附剂对吸附质的作用力和吸附质与溶剂之间作用力的大小；另一种作用力与熵变有关，它主要影响吸附体系中自由度或混乱度的变化。与焓变相关的吸附作用力有范德华力、氢键、配位基交换、偶极间力和化学吸附（共价键的形成）等。在水溶液中，与熵变有关的作用力是指围绕在吸附质（溶质）周围的高度规整的水化膜的消失而引起的混乱度增加。与宝钢钢渣相比，重金属离子在首钢钢渣上吸附过程中的焓变 ΔH^0 较大，由此可认为首钢钢渣对重金属离子的吸附作用除了普遍存在的范德华力外，还可能存在配位基交换和化学吸附。

表 5-5 重金属离子吸附热力学参数对比表

Table 5-5 Comparison of thermodynamic parameters for adsorption of heavy metal ions

吸附剂	重金属种类	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol·K)	参考文献
高岭石	Cu ²⁺	50.7	180.7	[96]
	Cd ²⁺	40.2	147.5	
	Pb ²⁺	-75.5	-235.9	
磷酸化砾石	Cu ²⁺	10.45	100	[95]
	Cd ²⁺	16.81	120	
	Pb ²⁺	17.6	140	
电炉钢渣	Cu ²⁺	13.67	-1.61	[99]
	Pb ²⁺	24.15	14.18	
高炉钢渣	Cu ²⁺	17.99	108	[100]
	Ni ²⁺	9.28	91	
高炉钢渣	Cu ²⁺	16.4	60	[101]
	Cd ²⁺	12.04	40	
	Zn ²⁺	30.87	100	

5.3 钢渣对重金属离子吸附现象解释

钢渣在水溶液中可以进行水化反应，为了考察钢渣水化反应同时对钢渣浸出液的安全性进行评估，进行以下实验：将 5g 钢渣分别加入 30 mL 的去离子水中（pH=5）和含 Cu²⁺ 离子的去离子水溶液中（pH=5, C_{Cu}=100 mg/L），以 100 rpm 转速振荡 48 h 后，采用 ICP-AES 对滤液进行检测，结果见表 5-6 所示。

由表 5-6 可见, 两种钢渣的滤液中 Ca^{2+} 浓度很高, 表明钢渣表面的钙氧化物和硅酸钙中的 Ca^{2+} 具有较好的交换性, 易在溶液中发生水化反应, 因而钢渣在溶液中表现出较强的碱性。

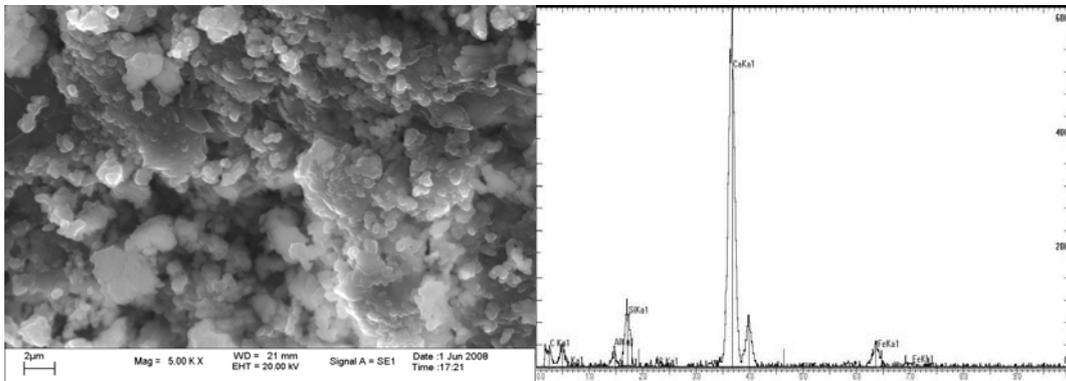
表 5-6 钢渣浸出液成分

Table 5-6 Components of leachate from the EAF slag

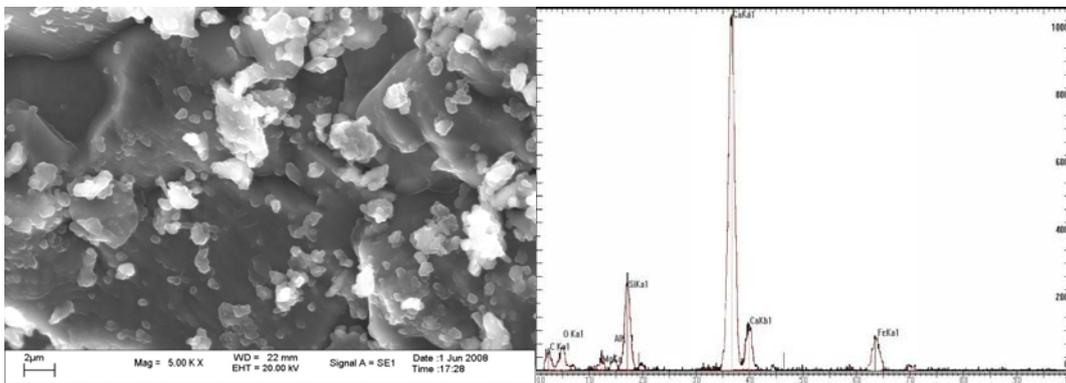
浓度 (mg/L)	宝钢钢渣		首钢钢渣	
	浸出液	吸附后浸出液	浸出液	浸出液吸附后
Ag	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Al	2.06	2.56	2.18	2.28
Ba	0.32	0.52	0.42	0.38
Ca	119.8	132.5	336.3	374.4
Cd	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cr	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cu	0.01	1.28	0.03	0.53
K	100.5	95.4	150.5	145.6
Mg	1.26	2.14	2.45	2.56
Mn	0.050	0.05	0.030	0.04
Ni	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pb	0.01	n.d.	0.02	0.025
Zn	0.03	0.15	0.04	0.062

良好的 Ca^{2+} 交换性和强碱性是钢渣对重金属离子吸附去除的重要因素, Ca^{2+} 从钢渣表面解离出后, 一方面空出了吸附点位, 另一方面使钢渣表面呈电负性, 有利于重金属离子在钢渣表面的吸附作用; 同时钢渣的强碱性也容易使溶液中钢渣表面附近的重金属离子迅速发生沉淀作用, 从而达到去除的目的。吸附实验中, 在钢渣表面及溶液中可以明显的看到大量沉淀物的形成, 相同条件下首钢钢渣吸附试验中形成的沉淀物要比宝钢钢渣的量, 这也是首钢钢渣比表面积比宝钢钢渣小但吸附量明显较高的主要原因。

由表 5-6 所示, 正常情况下首钢钢渣浸出液中 Ca^{2+} 离子的含量可以达到 336.3 mg/L, 远高于宝钢钢渣浸出液中 Ca^{2+} 的浓度。以 Cu^{2+} 为例研究重金属离子与钢渣浸出液中 Ca^{2+} 浓度的关系, 可以发现溶液中重金属离子的存在促进了钢渣表面可交换性Ca的含量, 其中首钢钢渣浸出液中 Ca^{2+} 离子浓度增大了 38.1 mg/L, 而宝钢钢渣浸出液中 Ca^{2+} 离子浓度的增量为 12.7 mg/L。



(a) 吸附前宝钢钢渣原样
(a) BS slag sample before adsorption



(b) 吸附前首钢钢渣原样
(b) SG slag sample before adsorption

图 5-3 吸附前宝钢钢渣和首钢钢渣 SEM/EDS 分析图

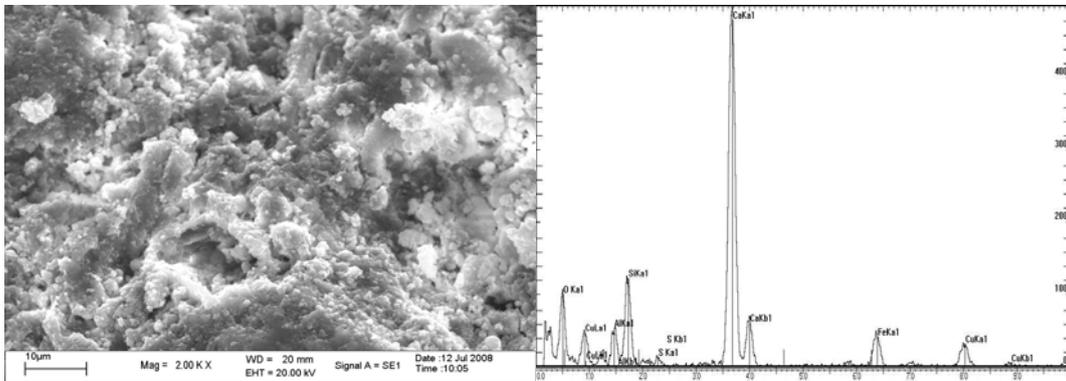
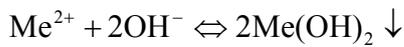
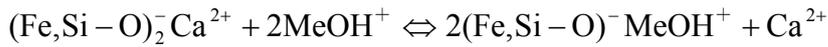
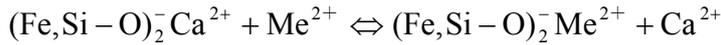
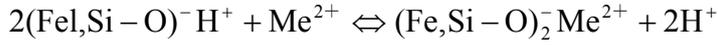
Fig. 5-3 SEM/EDS analysis of original Baogang slag and Shougang slag before adsorption

图 5-3(a), 5-4(a)为钢渣原样表面SEM/EDS分析图, 图 (b)~(d)为实验后吸附重金属离子 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的钢渣经冲洗、冷冻干燥等处理后的SEM/EDS分析图。

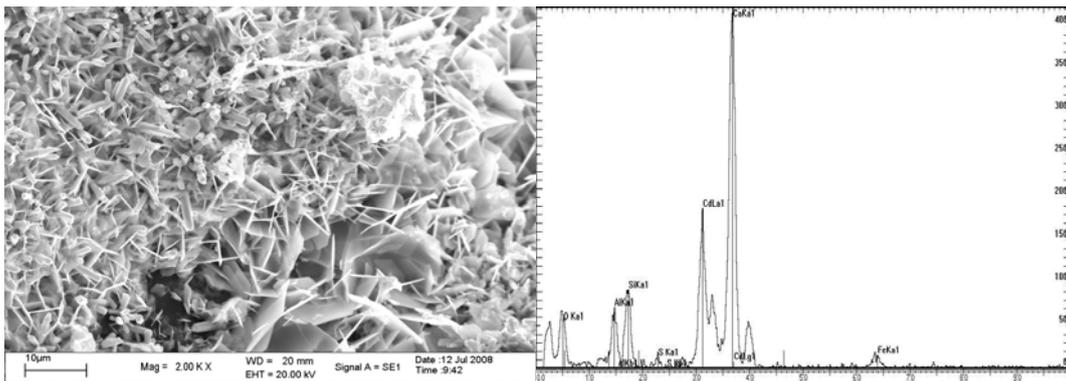
由SEM图可以看出吸附金属离子后的钢渣表面形貌发生较大变化, 吸附后钢渣原样表面的孔隙被沉淀物所占据, 吸附 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的钢渣表面形貌变化较大, 沉淀物分布广, 且形成具有一定形貌特征的团簇。从EDS元素分析图可见 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 在钢渣表面含量高于 Cu^{2+} 。

吸附反应后, 在溶液中均可观察到大量沉淀物的形成, 通过离心、去离子水清洗、冷冻干燥后收集到沉淀物, 经 XRD 分析证实吸附中溶液中沉淀物主要为重金属氢氧化物沉淀物, 由此可推断钢渣去除重金属离子的机制归因于重

金属离子在钢渣表面发生的离子交换过程和络合沉淀反应，根据分析提出重金属离子在钢渣表面的吸附去除机制，如下所示：

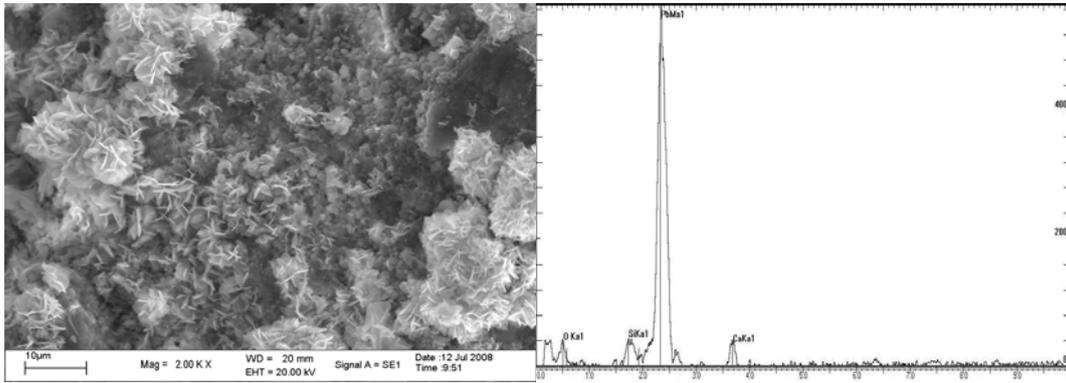


(a) 吸附 Cu^{2+} 后钢渣样品
(a) Slag sample after Cu^{2+} adsorption



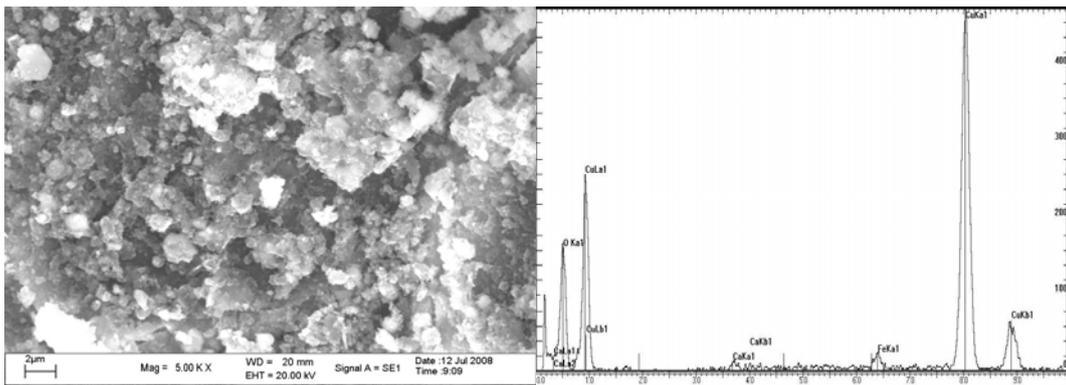
(b) 吸附 Cd^{2+} 后钢渣样品
(b) Slag sample after Cd^{2+} adsorption

图 5-3 吸附重金属离子后宝钢钢渣 SEM/EDS 分析图
Fig. 5-3 SEM/EDS analysis of Baogang slag after heavy metal adsorption

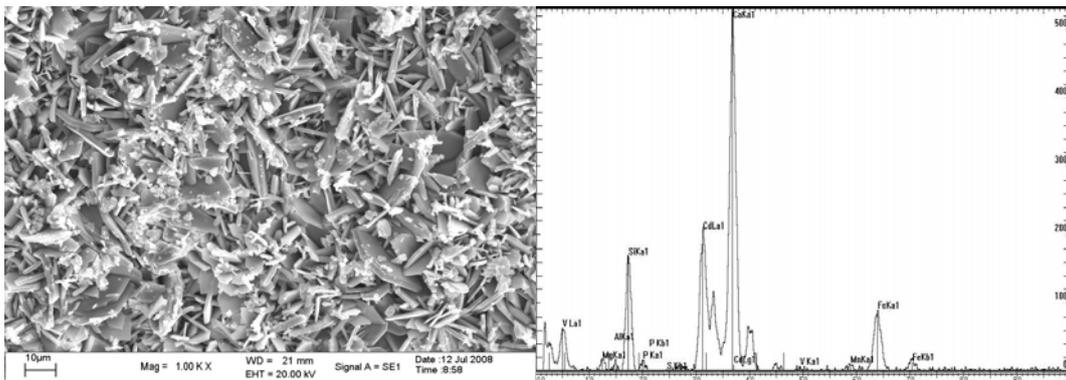


(c) 吸附 Pb^{2+} 后钢渣样品
(c) Slag sample after Pb^{2+} adsorption

图 5-3 吸附重金属离子后宝钢钢渣 SEM/EDS 分析图
Fig. 5-3 SEM/EDS analysis of Baogang slag after heavy metal adsorption

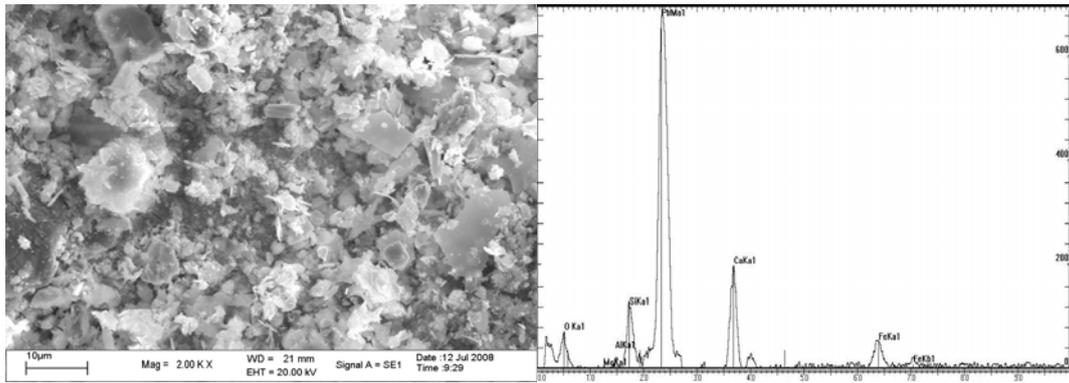


(a) 吸附 Cu^{2+} 后钢渣样品
(a) Slag sample after Cu^{2+} adsorption



(b) 吸附 Cd^{2+} 后钢渣样品
(b) Slag sample after Cd^{2+} adsorption

图 5-4 吸附重金属离子后首钢钢渣 SEM/EDS 分析图
Fig. 5-4 SEM/EDS analysis of Shougang slag after heavy metal adsorption



(c) 吸附 Pb^{2+} 后钢渣样品

(c) Slag sample after Pb^{2+} adsorption

图 5-4 吸附重金属离子后首钢钢渣 SEM/EDS 分析图

Fig. 5-4 SEM/EDS analysis of Shougang slag after heavy metal adsorption

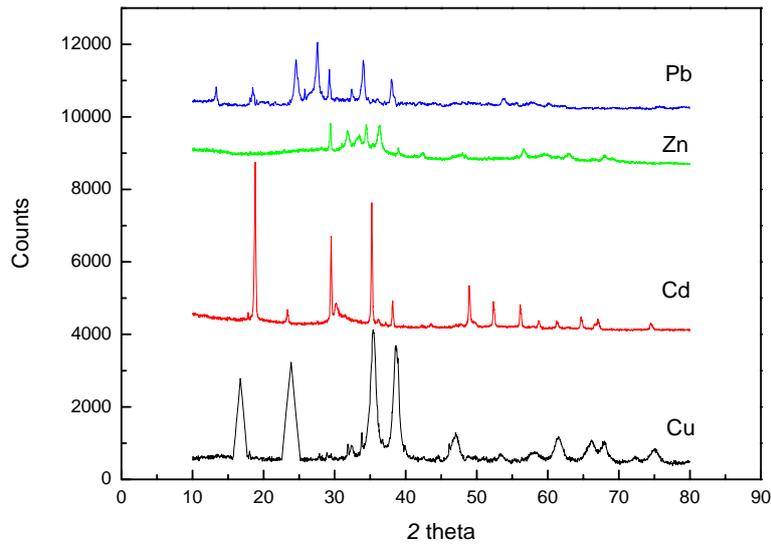


图 5-5 沉淀物 XRD 图谱

Fig. 5-5 XRD patterns of deposits

5.4 本章小结

(1) 钢渣对重金属离子 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附可以在较短时间内达到吸附饱和状态，吸附过程可分为慢速吸附、快速吸附和吸附平衡三个阶段，一级动力学模型能够较好的描述钢渣对 3 种重金属离子的吸附动力学过程。重金属离子在钢渣上的吸附受颗粒内扩散步骤控制。

(2) 吸附热力学研究表明，重金属离子在钢渣上的吸附过程中， $\Delta G^0 < 0$,

$\Delta H^0 > 0$, $\Delta S^0 > 0$, 表明钢渣对重金属离子的吸附作用是一个自发、吸热、熵值变大的过程, 温度升高的有利于吸附反应的进行。

(3) 借助TEM/EDS、XRD等分析测试手段对钢渣吸附 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 前后的样品进行了表征, 分析结果表明重金属离子与钢渣表面的钙氧化物和硅氧化物间的离子交换作用和表面络合沉淀作用是钢渣对重金属离子吸附去除的主要机制。

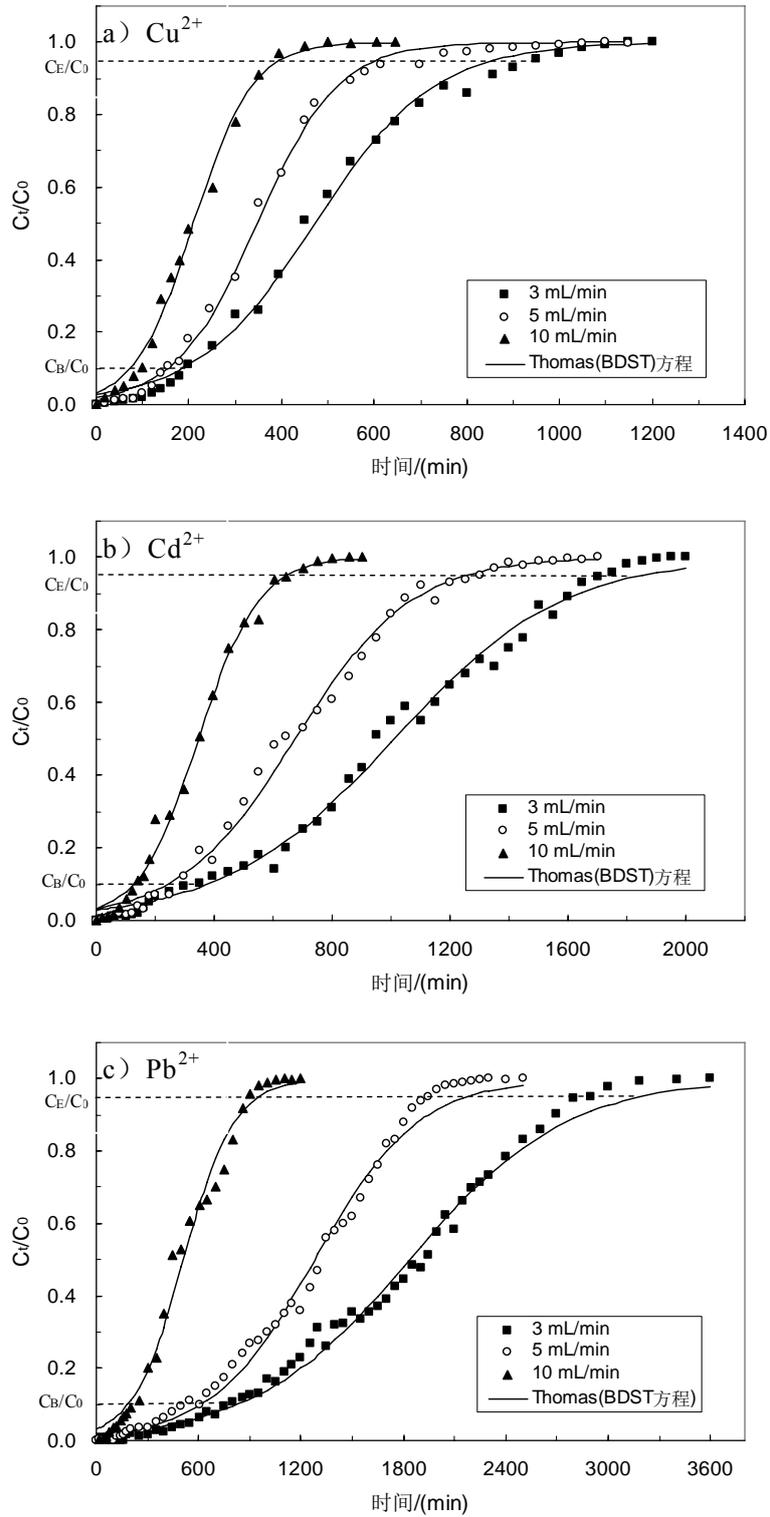
第6章 钢渣对重金属离子动态吸附研究

第四、五章主要针对钢渣对重金属离子静态吸附的影响因素及吸附机理进行了探讨。但工程应用中均是连续动态过程，需考虑动态吸附的工艺参数。通过动态吸附过程的实验研究，可以获取吸附动态的重要特征曲线—穿透曲线^[102~105]，穿透曲线是固定床吸附器操作过程动态的重要特性曲线，它反映了流动相和固定相之间的吸附平衡关系、吸附动力学和传质机理，是吸附工艺设计、操作和控制的主要依据^[105~109]。在流动状态下，柱内任一给定点的吸附质浓度是时间的函数，它是由床内浓度峰面的移动造成的。除了吸附剂本性以外，主体相的流动参数，如流速的改变会影响吸附，从而使穿透曲线的形状与宽度有所变化，这种影响的规律和程度通过动态实验可以获取^[110,114]。本章以吸附效果最好的首钢钢渣为研究对象，通过升流式进水动态吸附柱实验，分别考察不同流速、吸附质浓度和吸附剂粒径条件下，吸附柱对单一重金属的动态吸附穿透曲线形状及变化情况；并通过研究 Cu^{2+} - Pb^{2+} 双组分溶液和 Cu^{2+} - Cd^{2+} - Pb^{2+} 多组分溶液中吸附柱对重金属离子的动态吸附情况，考察混合体系中重金属离子间的竞争吸附作用；在此基础上，选用Thomas (BDST) 动态模型对重金属离子在钢渣固定床中的动态吸附行为进行拟合，为钢渣去除废水中重金属离子的工业应用提供基础数据和设计依据。

6.1 流速对三种重金属离子动态吸附的影响

以吸附效果最好的首钢钢渣作为研究对象，进行动态吸附柱实验。固定床填充高度为 60 mm，分别配制浓度为 20 mg/L 的 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 水溶液作为进水。

实验通过蠕动泵将进水以升流形式穿过填充钢渣的滤柱进行动态吸附实验，进水流速分别设定为 3、5 和 10 mL/min，测定不同进水流速对应的出水重金属离子浓度，根据实验数据绘制不同流速下的穿透曲线，并采用 Tomas (BDST) 模型对穿透曲线进行数据拟合，如图 6-1 所示。



a) Cu^{2+} , b) Cd^{2+} , c) Pb^{2+}

图 6-1 不同流速下重金属离子的数据拟合穿透曲线

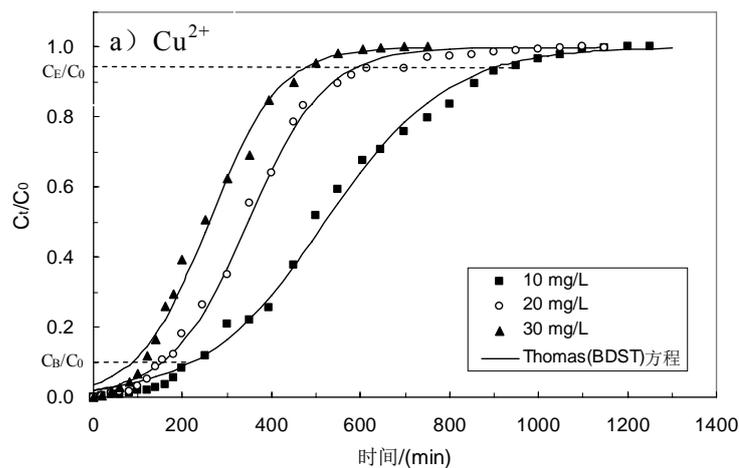
Fig. 6-1 Fitted heavy metal breakthrough curves under different velocity

从图 6-1 可以看出, 随着进水流速的增大, 穿透曲线的斜率越大, 吸附剂对重金属离子的穿透时间 t_B 和耗尽时间 t_E 变小, 吸附柱对重金属离子的吸附量减小。这是因为随着流速增大, 原水在吸附柱中停留时间变小, 不利于重金属离子在吸附剂上进行膜扩散及分子内扩散过程。降低流速可以增大重金属吸附量, 但会造成吸附周期延长, 同时过低的流体流速容易造成吸附柱内液相的纵向返混, 且吸附柱容易堵塞, 不利于填料对重金属离子的吸附, 因而工程应用中应结合实际情况选定适当的流速作为工作流速。

6.2 进水浓度对三种重金属离子动态吸附的影响

保持固定床高度为 60mm, 流速为 5mL/min, 改变进水中目标离子浓度, 分别将进水中重金属离子浓度设为 10mg/L、20mg/L 和 30mg/L, 将进水升流穿过填充首钢钢渣的吸附柱, 进行动态吸附实验, 测定出水中目标重金属离子的浓度, 根据实验结果绘制穿透曲线如图 6-2 所示。

由图 6-2 可知, 随原水中重金属离子 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 浓度的增大, 钢渣对重金属离子的穿透曲线呈变窄趋势, 吸附剂对重金属离子的穿透时间和耗尽时间逐渐减小。在相同流速下, 原水中重金属离子浓度的增大, 吸附剂对重金属离子的吸附速率增大, 使吸附剂在相同时间内吸附越多的金属离子, 使穿透时间随原水浓度增大而减小, 且会在较短的时间内达到吸附饱和状态。



a) Cu^{2+}

图 6-2 不同浓度条件下重金属离子的数据拟合穿透曲线

Fig. 6-2 Fitted heavy metal breakthrough curves with different concentration

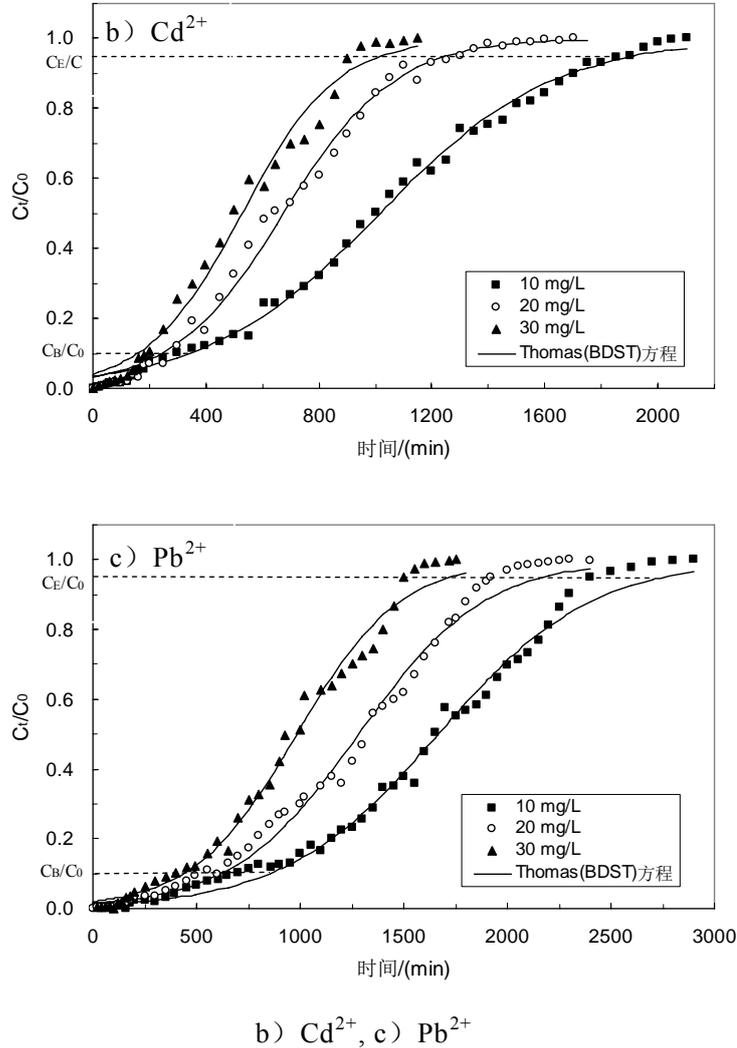


图 6-2 不同浓度条件下重金属离子的数据拟合穿透曲线

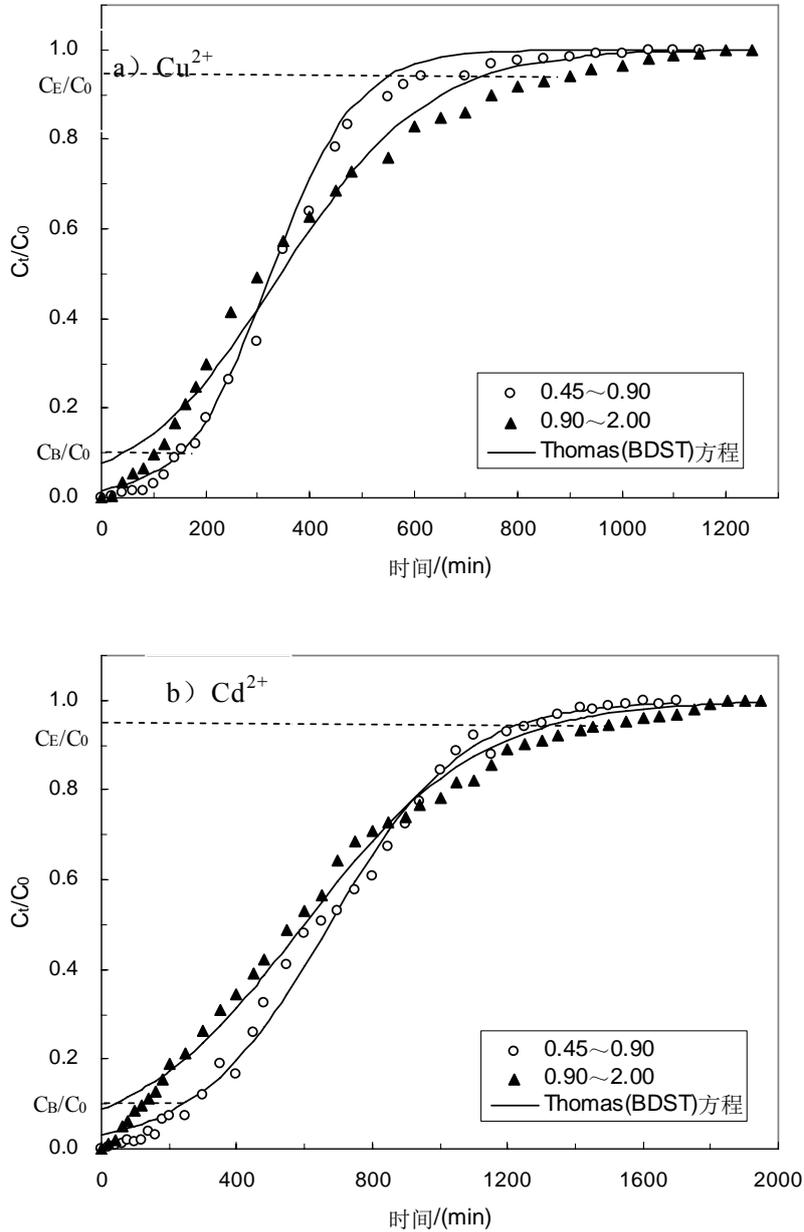
Fig. 6-2 Fitted heavy metal breakthrough curves with different concentration

6.3 钢渣粒径对三种重金属离子动态吸附的影响

保持固定床高度为 60mm，流速为 5mL/min，进水原水重金属离子浓度为 20mg/L，分别在吸附柱中填充 0.45~0.90mm 和 0.90~2.00mm 的首钢钢渣进行动态吸附实验，测定出水中重金属离子浓度，根据实验结果绘制穿透曲线如图 6-3 所示。

由图可见，与小粒径钢渣（0.45~0.90mm）相比，填充大粒径钢渣吸附柱的穿透时间较短、但达到吸附饱和则需要较长时间。重金属离子在钢渣表面的吸附速率受粒子内扩散影响，内扩散系数与颗粒粒径平方成反比，因而较大粒径的钢渣对重金属离子的吸附速率较慢，导致其耗竭时间 t_E 比小粒径钢渣的耗

竭时间要长。另外，在相同容积的吸附柱中，填充较大粒径钢渣的吸附柱孔隙率较大，因而其实际填充量要小于填充小粒径钢渣的吸附柱，上述因素造成了填充较大粒径钢渣吸附柱的穿透时间较短而需要较长时间达到吸附饱和状态。



a) Cu^{2+} , b) Cd^{2+}

图 6-3 重金属离子在不同粒径钢渣中的数据拟合穿透曲线

Fig. 6-3 Fitted heavy metal breakthrough curves of the slag of different grain size

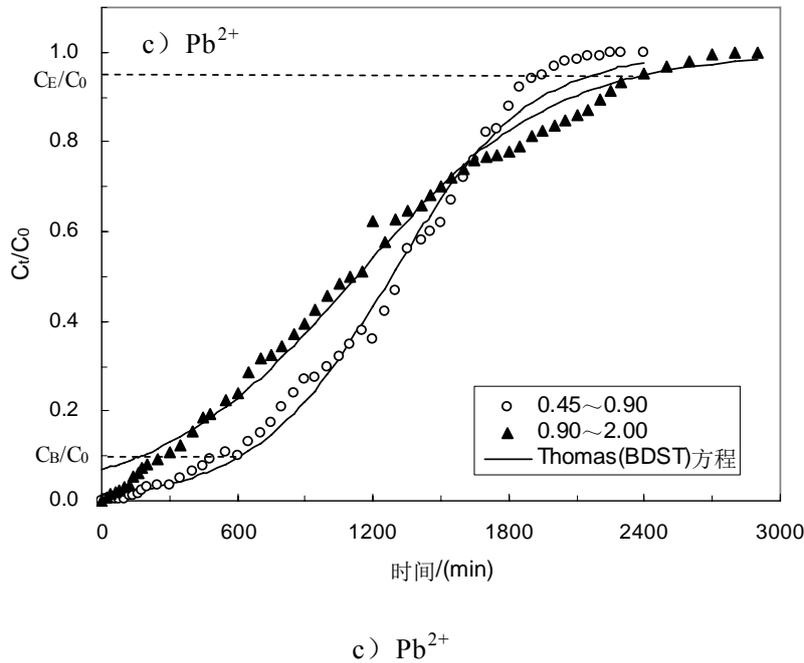


图 6-3 重金属离子在不同粒径钢渣中的数据拟合穿透曲线

Fig. 6-3 Fitted heavy metal breakthrough curves of the slag of different grain size

6.4 三种重金属离子的动态吸附模型分析

在动态吸附实验设计中，由于实验条件有限，所以希望尽量从较少的实验数据中得到固定床特征技术参数，常应用固定床吸附数学模型来辅助进行数据分析及吸附柱基础设计，为中试或现场提供可靠的科学依据。使用 Thomas (BDST) 方程对三种重金属离子在不同流速、不同浓度、不同钢渣粒径条件下的穿透曲线进行数学模拟，分别见图 6-1~6-3。根据上述模型拟合结果进行动态柱模型参数分析，分别见表 6-1~6-3。

由表 6-1~6-3 的数据可见，实验数据与模型的相关系数介于 0.984~0.996 之间，表明用 Thomas 模型可以较好的拟合 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 在钢渣上的动态吸附穿透曲线。由 Thomas 模型可以计算动态吸附中钢渣在不同条件下的吸附特征时间 $t_{0.5C_0}$ 、耗竭时间 $t_{0.95C_0}$ 、单位质量吸附剂最大吸附量 $Q_{ac\ max}$ 、托马斯速率常数 K_{TH} 等技术参数。由表可知， $t_{0.5C_0}$ 、 $t_{0.95C_0}$ 、 $Q_{ac\ max}$ 和 K_{TH} 等参数随原水流速、浓度、钢渣粒径等参数的改变而变化。

表 6-1 Cu^{2+} 在首钢钢渣填充柱动态吸附数学模型参数Table 6-1 Parameters of dynamic adsorption models for Cu^{2+} adsorption in slag packed column

流速 (mL/min)	浓度 (mg/L)	粒径	$t_{0.5C_0}$ (min)	$t_{0.95C_0}$ (min)	$Q_{ac\ max}$ (mg/g)	k_{TH} (k_{BD}) mL/min mg	柱效率 %	R^2
3	20	0.45~0.90	472	857	1.16	0.384	55.08	0.994
5	20	0.45~0.90	347	606	0.95	0.570	57.26	0.994
10	20	0.45~0.90	211	394	0.78	0.805	53.55	0.995
5	10	0.45~0.90	521	924	0.72	0.732	56.39	0.995
5	30	0.45~0.90	259	490	1.07	0.427	52.86	0.991
5	20	0.90~2.00	306	919	0.70	0.455	52.49	0.984

表 6-2 Cd^{2+} 在首钢钢渣填充柱动态吸附数学模型参数Table 6-2 Parameters of dynamic adsorption models for Cd^{2+} adsorption in slag packed column

流速 (mL/min)	浓度 (mg/L)	粒径	$t_{0.5C_0}$ (min)	$t_{0.95C_0}$ (min)	$Q_{ac\ max}$ (mg/g)	k_{TH} (k_{BD}) mL/min mg	柱效率 %	R^2
3	20	0.45~0.90	1009	1852	1.91	0.175	53.83	0.993
5	20	0.45~0.90	674	1252	1.85	0.255	54.48	0.995
10	20	0.45~0.90	348	645.6	1.66	0.495	53.90	0.995
5	10	0.45~0.90	1016	1917	1.40	0.327	53.00	0.996
5	30	0.45~0.90	527	1021	2.17	0.199	51.62	0.987
5	20	0.90~2.00	572	1525	1.34	0.225	50.02	0.990

表 6-3 Pb²⁺在首钢钢渣填充柱动态吸附数学模型参数

Table 6-3 Parameters of dynamic adsorption models for Pb²⁺ adsorption in slag packed column

流速 (mL/min)	浓度 (mg/L)	粒径	t _{0.5C0} (min)	t _{0.95C0} (min)	Q _{ac max} (mg/g)	k _{TH} (k _{BD}) mL/min mg	柱效率 %	R ²
3	20	0.45~0.90	1837	3188	3.63	0.109	57.62	0.993
5	20	0.45~0.90	1281	1965	3.52	0.165	58.90	0.993
10	20	0.45~0.90	511	949	2.81	0.337	53.85	0.987
5	10	0.45~0.90	1665	2758	2.29	0.270	60.37	0.993
5	30	0.45~0.90	983	1718	3.27	0.134	57.22	0.990
5	20	0.90~2.00	819	2382	2.25	0.136	52.76	0.990

对于首钢钢渣，其它操作条件相同，进水流速越大，吸附耗竭时间越短，k_{TH} (k_{BD}) 值越大，最大吸附量Q_{ac max}越小，但当进水流速为 5mL/min时吸附柱对重金属离子的吸附柱效率值最高；随进水中金属离子浓度的增大，吸附速率k_{TH} (k_{BD}) 值逐渐变小，最大吸附量Q_{ac max}逐渐增大，吸附柱效率降低。比较粒径为 0.45~0.90 和 0.90~2.00 首钢钢渣的动态吸附行为，可以看出粒径为 0.45~0.90 的钢渣最大吸附量Q_{ac max}较大，柱效率较高。但实际应用中并不代表吸附剂粒径越小，吸附柱对重金属离子去除的运行效果就越好。如果工程应用中选取的吸附剂粒径过小，一方面可能会破坏吸附剂的表面结构，另外过小的粒径容易导致吸附柱堵塞、增大流体水头损失，导致管理难度增大，增加运行维护费用，还会影响处理效果，因而实际应用中需要综合考虑多方面因素。

6.5 三种重金属离子在钢渣上的动态竞争吸附

保持固定床高度为 60mm，流速为 5mL/min，将混合重金属溶液泵入填充首钢钢渣的吸附柱中进行动态吸附实验，进水重金属总浓度为 20mg/L，其中 Cu²⁺-Pb²⁺体系进水浓度设为 (Cu²⁺: 10mg/L, Pb²⁺: 10mg/L)，Cu²⁺-Cd²⁺-Pb²⁺体系进水浓度设为 (Cu²⁺: 6.67mg/L, Cd²⁺: 6.67mg/L, Pb²⁺: 6.67mg/L)，测定出水重金属离子浓度，根据实验结果绘制穿透曲线如图 6-4 和 6-5 所示。

由图 6-4 可以看出，在Cu²⁺-Pb²⁺混合溶液体系中吸附柱对Cu²⁺的穿透时间比的Pb²⁺短，其穿透曲线斜率大于Pb²⁺且吸附柱对Cu²⁺离子较早达到吸附饱和状态，当t>935min时出现出水中Cu²⁺浓度大于进水浓度的现象。这是由于吸附

初期阶段, 钢渣表面的活性吸附点位很多, Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 同时吸附于钢渣表面, 但随着进水总量的增大, 钢渣表面的吸附点位逐渐减少, 两种金属离子在钢渣表面的竞争吸附作用加剧。由于金属离子性质 Pb^{2+} 比 Cu^{2+} 的吸附能力强^[166], 通过离子交换作用 Pb^{2+} 将已吸附于钢渣表面的 Cu^{2+} 置换回溶液中, 从而造成了出水 Cu^{2+} 浓度大于进水浓度的实验结果。动态竞争实验结果证实了 Cu^{2+} 相对于 Pb^{2+} 在吸附剂表面的吸附能力较弱。

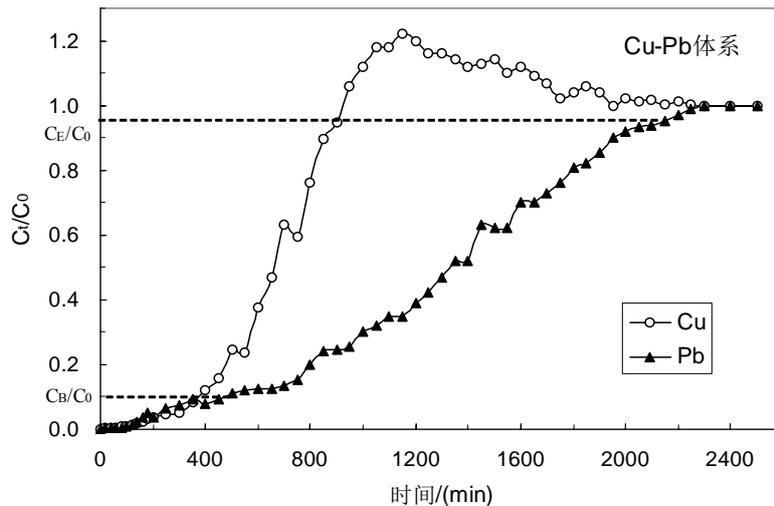


图 6-4 Cu^{2+} - Pb^{2+} 进水时重金属离子的动态吸附曲线

Fig. 6-4 Dynamic adsorption curves of heavy metals in Cu^{2+} - Pb^{2+} mixed system

由图 6-5 可见, 在 Cu^{2+} - Cd^{2+} - Pb^{2+} 混合体系中, 钢渣对三种金属离子动态吸附的穿透时间大小顺序为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$, 在 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的穿透曲线中均出现出水中金属离子浓度大于进水浓度的现象, 这是由金属离子与吸附剂之间不同的吸附特征决定的。

表 6-4 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 性质汇总表

Table 6-4 The characteristics of Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+}

性质	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}
离子半径 (Å)	0.72	0.97	1.2
有效离子半径 (Å)	0.2065	0.2305	0.2655
元素电负性	1.8	1.9	2.33
水化能 (KJ/mol)	160.38	106.74	102.10
电子组态	$4s^1 3d^{10}$	$6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$	$5s^2 4d^2$

重金属离子与吸附剂之间的吸附特性与金属元素的化学性质和结构有密切

联系, 如表 6-4 所示为三种金属离子 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的性质汇总表。根据文献报道^[167], 金属离子的吸附随离子半径的增加而增大, 三种金属离子有效半径大小为: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$, 与实验结果相符。另外金属离子水化能大小能够反映表面配位反应的难易程度, 即水化能越大, 水合离子越难脱水, 则离子不易与吸附剂表面发生吸附反应。由表 6-4 可知, 三种重金属离子中, Pb^{2+} 离子的有效离子半径最大, 水化能最小, 因而钢渣对 Pb^{2+} 的吸附能力最强。

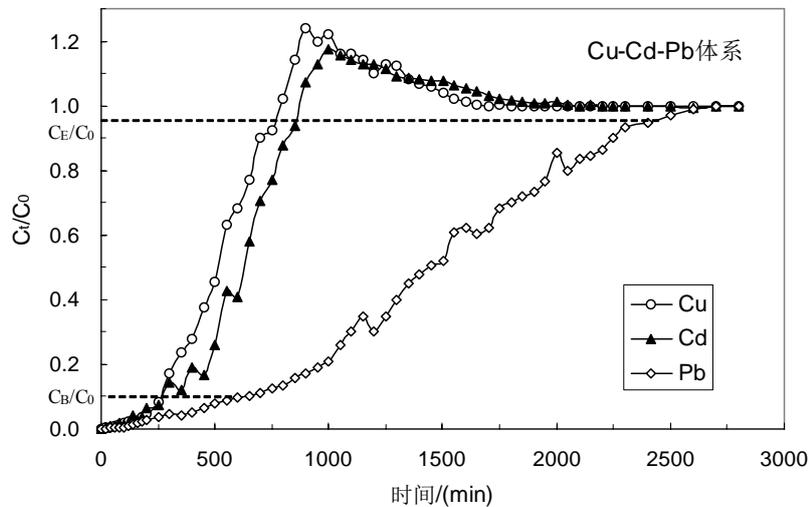


图 6-5 Cu^{2+} - Cd^{2+} - Pb^{2+} 进水时重金属离子的动态吸附曲线

Fig. 6-5 Dynamic adsorption curves of heavy metals in Cu^{2+} - Cd^{2+} - Pb^{2+} mixed system

6.6 本章小结

本章通过升流式进水固定床动态吸附柱实验, 分别绘制了 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 在首钢钢渣填充柱中的穿透曲线, 并对穿透曲线采用数学模型进行模拟, 分析重金属离子在吸附柱中的动态吸附特征及影响因素, 根据实验数据可得到如下结论:

(1) 在温度为常温, 吸附柱内径为 10mm, 固定床填充高度为 60mm 的条件下, 减小进水流速和进水重金属离子浓度可以延长钢渣重金属离子的吸附穿透时间和耗竭时间, 而填充较小粒径钢渣吸附柱的穿透时间较长但耗竭时间较短。

(2) Thomas (BDST) 方程可以很好的描述三种重金属离子在钢渣填充柱中的动态吸附实验过程, 相关系数 R^2 都在 0.985 以上, 模型计算最大吸附量与静态吸附实验结果相符。

(3) 根据Thomas (BDST) 方程的计算结果, 在温度为常温, 吸附柱内径

为 10mm，固定床高度 60mm的条件下，进水流速为 5 mL/min，重金属离子的初始浓度为 20 mg/L，填充粒径为 0.45~0.90mm时为本章实验的最佳操作条件。最佳操作条件下三种重金属离子对应的的穿透时间分别为： Cu^{2+} 155min、 Cd^{2+} 244min、 Pb^{2+} 616min，耗竭时间分别为： Cu^{2+} 606min、 Cd^{2+} 1252min、 Pb^{2+} 1965min。

(4)比较钢渣填充柱对三种重金属离子吸附柱效率可以发现填充柱对三种重金属吸附效率的顺序为， $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ ，三种重金属离子的柱效率最高分别为 60.37%、54.48%和 57.26%。

(5)竞争吸附实验的结果表明混合吸附体系中 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 之间具有竞争吸附现象，钢渣对三种重金属离子的吸附先后顺序为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ ，这与第4章静态吸附时同价离子中，离子半径越大，吸附性能越好的的结果相一致。

第 7 章 磷酸化改性对钢渣吸附重金属性能的影响

现阶段钢渣在废水处理中最主要的用途是在人工湿地处理系统中作为强化除磷的填料。钢渣的除磷作用主要通过其表面水解态的钙离子与废水中的磷酸盐形成羟磷灰石沉淀物 $[\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3, \text{hydroxyapatite}]$ 而实现。许多研究证实天然以及人工合成羟磷灰石均对溶液中二价重金属离子具有良好的吸附去除性能，因此吸磷后的钢渣由于羟磷灰石沉淀物的存在，对溶液中重金属离子的去除能力可能得到进一步提高。如果将钢渣对重金属离子的去除工艺与除磷工艺相耦合，就有可能达到同时去除两类污染物、节约废水处理成本、并进一步增强钢渣对重金属离子的去除能力。因此本章就针对钢渣同时除磷和除重金属的可行性、吸附磷酸盐后的改性钢渣的重金属吸附性能展开研究，考察磷酸化改性对钢渣吸附重金属离子性能的影响，并在第 5 章研究基础上进一步研究改性后钢渣对重金属的吸附机理，在第 6 章的研究基础上对比改性前后钢渣对重金属离子的动态吸附性能。

7.1 钢渣对磷的吸附研究

7.1.1 吸附动力学

如图 7-1 所示为钢渣对磷酸盐的吸附动力学曲线。图中吸附作用初期，磷吸附量随时间显著上升，吸附曲线较为陡直，吸附作用后期，磷吸附量随吸附时间延长缓慢增加，吸附曲线较为平坦，最终达到吸附平衡。如图所示，钢渣对磷酸盐均在 24 小时内基本达到吸附平衡，所以在吸附等温实验中，将吸附时间定为 24 小时。

许多研究证明，一级动力学、二级动力学模型均能较好的描述不同条件下基质对溶液中磷的吸附动力学过程。在图 7-1 中分别采用两种动力学模型对实验数据进行拟合，模型拟合参数见表 7-2。由表可知，二级动力学方程对两种钢渣的吸附动力学过程描述较为准确，其 R^2 均大于 0.99，表明二级动力学模型可以准确描述两种钢渣吸附除磷的动力学过程。由二级动力学模型估算出的平衡吸附量 Q_e ，与试验误差基本小于 10%，表明，应用二级动力学模型来估算钢渣对水溶液中磷的平衡吸附量是可行的。其中，首钢钢渣的平衡吸附量高于宝钢钢渣的吸附量，综合第 3 章研究结果表明首钢钢渣的吸附除磷和吸附除重金属性能均优于宝钢钢渣。

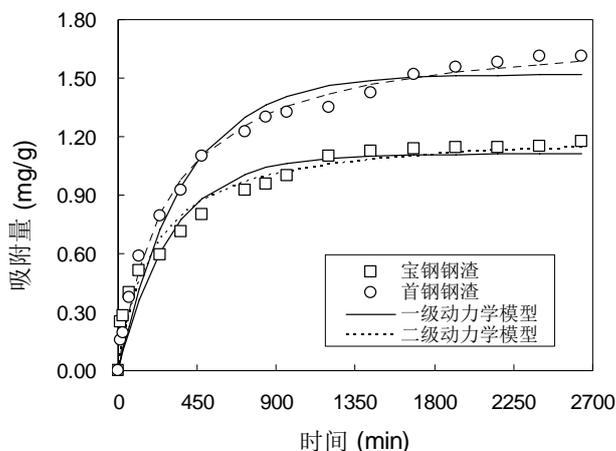


图 7-1 钢渣对磷的吸附动力学曲线

Fig. 7-1 Adsorption kinetics of phosphorus on the EAF slag

表 7-1 重金属离子在两种钢渣上的吸附动力学模型参数

Table 7-1 Parameters of kinetics models for metal adsorption on the EAF slag

种类	一级动力学模型			二级动力学模型		
	q_e	K_1	R^2	q_e	k_2	R^2
宝钢钢渣	1.111	0.0033	0.899	1.232	0.0041	0.999
首钢钢渣	1.520	0.0027	0.968	1.756	0.0020	0.992

7.1.2 吸附等温线

研究在 5~100mg/L 的磷浓度范围内进行的模拟实验，测定了钢渣在 25°C 下对磷的吸附等温曲线，并对结果进行了拟合分析，结果见表 7-2。

表 7-2 磷在两种钢渣上的吸附等温线模型参数

Table 7-2 Parameters of isotherm models for phosphorus adsorption on the EAF slag

种类	Freundlich 模型			Langmuir 模型		
	K_F	$1/n$	R^2	Q_{max}	K_L	R^2
宝钢钢渣	1.111	0.0033	0.899	1.232	0.0041	0.949
首钢钢渣	1.520	0.0027	0.968	1.756	0.0020	0.992

如图 7-2 所示为磷酸盐在两种钢渣上的吸附等温线，由图可知与Freunlich模型相比，Langmuir模型能更好的描述钢渣对溶液中磷酸盐的吸附等温线。从相关系数看，对于两种钢渣Langmuir模型和Freundlich模型都能较好的描述它

们对磷的吸附等温特征，但Langmuir模型的相关系数 R^2 更接近 1。这与袁东海等人的研究结果相一致^[168]，表明在一定浓度范围内，基质对磷的吸附等温特征符合两个或多个吸附等温模型是可能的^[169]。

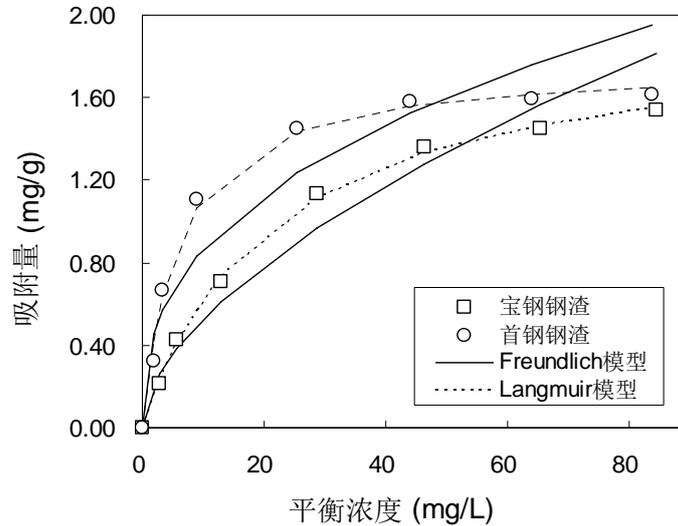


图 7-2 磷在钢渣上的吸附等温线

Fig. 7-2 Adsorption isotherms of phosphorus on the EAF slag

根据Langmuir吸附等温模型，可以得到宝钢钢渣、首钢钢渣对磷的理论饱和吸附量，可以看出首钢钢渣对磷的吸附能力强于宝钢钢渣。Langmuir模型中， K_L 值在一定程度上可以反映钢渣吸附磷的能级，代表钢渣与磷之间的结合能， K_L 值越大，钢渣与磷之间的结合就越稳定，因而首钢钢渣与磷之间的结合力更强。 $Q_{max} \cdot K_L$ 为缓冲容量，反映固液体系吸附溶质时的缓冲能力。通过比较可知，首钢钢渣固液体系的缓冲能力较强，即使在磷溶液浓度变化较大的情况下，其体系仍能维持较好的除磷效果。

在Freundlich方程中， n 可以粗略地表示基质对磷的吸附强度，可以看出，钢渣 n 值变化不大，基本在 0.3~1.0 之间。 K_F 值反映了钢渣吸附磷能力的大小， K_F 值越大，表明钢渣对磷的吸附能力越强，Freundlich模型的计算结果与Langmuir模型计算结果一致。

7.2 操作影响因素研究

7.2.1 pH 值对除磷效果的影响

如图 7-3 所示，pH 对宝钢钢渣和首钢钢渣影响的规律性较明显，即其随 pH 的增高其吸附量时呈降低趋势，但在 pH 为 8~10 之间时，吸附量又有所增加。当然，由于所选用钢渣颗粒较大且不均匀，不排除实验误差的可能。反应

前后溶液 pH 变化如表 7-3 所示,可以看出宝钢钢渣和首钢钢渣在反应过程中释放了大量的碱性离子使 pH 显著提高。

pH 值对钢渣吸磷作用的影响主要体现在以下方面: (1) pH 值对钢渣的表面结构和化学特性有影响,能够引起钢渣表面活性吸附位数和形态的变化; (2) pH 值的改变能够引起溶液中溶质的离解度和带电情况发生变化,从而影响溶质在溶液中的存在形态; (3) 当 pH 值的改变可以影响溶液中的 OH^- 与磷酸根离子之间的竞争吸附作用。

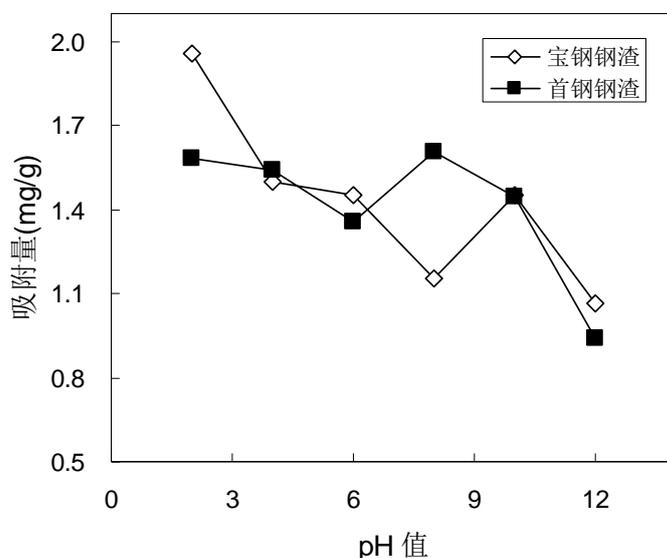


图 7-3 基质磷吸附量随 pH 变化曲线

Fig. 7-3 Effect of pH on the adsorption of phosphorus on the EAF slag

表 7-3 吸附反应前后溶液 pH 值

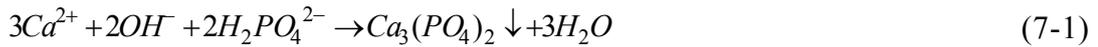
Table 7-3 Comparison of pH values before and after adsorption

反应前 pH 值	2	4	6	8	10	12	
应后 pH 值	宝钢钢渣	3.57	7.34	7.43	9.46	9.87	11.55
	首钢钢渣	5.36	7.41	7.36	10.24	10.43	11.67

在酸性条件下,一方面,溶液中 H^+ 浓度较高,钢渣表面所带的正电荷较多,对溶液中磷酸根离子的吸引作用较强,另一方面,溶液中的磷酸根离子(主要是 H_2PO_4^-)还能够通过配位体交换作用与钢渣中的铁、钙离子发生反应^[70],因此,在低 pH 值条件下,钢渣对磷的吸附作用较强。随着 pH 值的升高,溶液中 OH^- 的浓度逐渐增大,固液吸附体系中随之发生相应的变化: (1) 钢渣表面所带负电荷增多,对磷酸根离子的静电排斥作用增强; (2) OH^- 与磷酸根离子之

间形成竞争吸附，使可供磷酸根离子使用的吸附位点减少；（3）随着pH值的增加，铁、钙离子与磷酸根离子之间的结合力减弱，铁、钙磷酸盐的溶解度逐渐增大。在这3种因素的综合作用下，当钢渣对磷的吸附作用逐渐减弱，磷吸附量随之降低。

当pH值>9时，溶液中磷酸根离子几乎全部离解为 HPO_4^{2-} ，由于钢渣中钙含量很高， Ca^{2+} 容易与溶液中的 HPO_4^{2-} 反应形成非晶体的磷酸钙沉淀：



生成的磷酸钙可以进一步转变生成稳定的羟基磷酸石沉淀物 $[\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3]$ ：



7.2.2 温度对除磷效果的影响

许多研究表明，在钢渣对磷的吸附过程中温度是重要影响因子。实验分别在15°C、25°C、35°C三个温度条件下考察了两种钢渣对磷酸盐吸附作用的影响，并绘制磷在钢渣上的吸附等温线如图7-4所示。由图可知随着温度的升高，宝钢钢渣和首钢钢渣的除磷能力逐渐增大。在初始浓度为60mgP/L时，在15°C、25°C、35°C温度条件下达到吸附平衡时，宝钢钢渣的磷吸附量依次为0.89mg/g、1.36mg/g和1.58mg/g；首钢钢渣的磷吸附量依次为1.42mg/g、1.58mg/g和1.86mg/g。可见这两种钢渣对磷的吸附作用是一个吸热过程，升高温度，有利于吸附作用的进行。

为了更详细地了解温度对基质吸附磷的影响，需要对钢渣吸磷的热力学特征进行分析，由下式：

$$\ln K_0 = \Delta S^0 / R - \Delta H^0 / RT \quad (7-3)$$

式中， $-\Delta G^0$ (kJ/mol) 是吸附自由能， ΔH^0 (kJ/mol) 是吸附焓变， ΔS^0 [J/(mol·K)] 是吸附熵变， K_0 是吸附分配系数，通常取值为Langmuir常数 K_L ， R 是摩尔体积常数 8.314 J/(mol·K)， T (K) 是绝对温度。

根据不同温度下钢渣对磷的吸附等温实验结果，求得吸附平衡系数 K_0 ，以 K_0 对 $1/T$ 作图，可得到一条直线，由直线的斜率和截距分别计算出吸附焓变 ΔH^0 和吸附熵变 ΔS^0 ，同时可以得到不同温度下吸附自由能 ΔG^0 。求得热力学参数见表7-4和7-5。

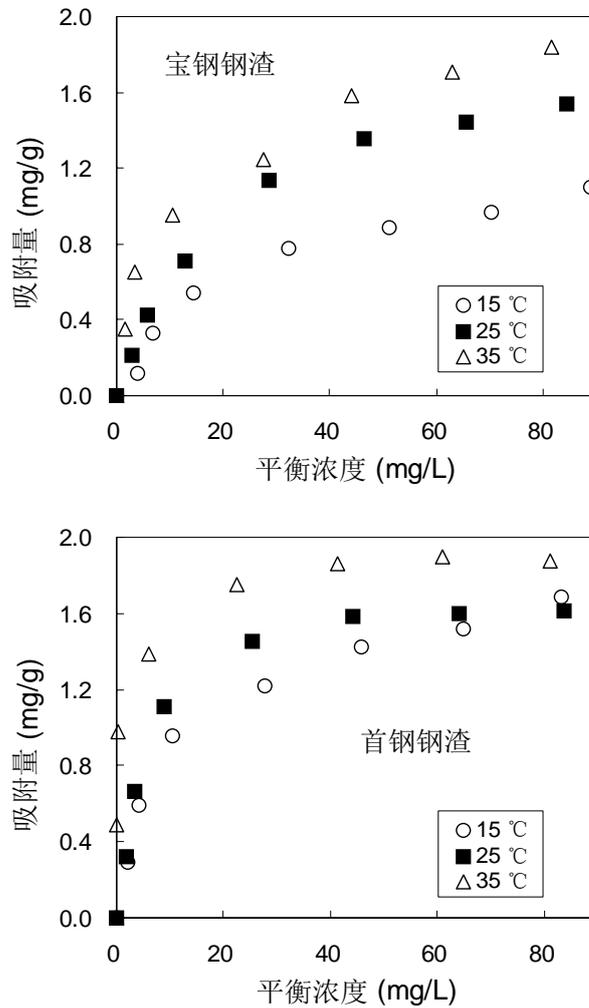


图 7-4 不同温度下磷在两种钢渣上的吸附等温线

Fig.7-4 Adsorption isotherms of phosphorus on the EAF slag under different temperatures

以 $\ln K$ 对 $1/T$ 作图，宝钢钢渣和首钢钢渣对应的的相关系数分别为 0.974 和 0.960，可见 $\ln K$ 与 $1/T$ 显著线性相关。吸附体系的 $\Delta G^0 < 0$ ，表明钢渣对磷的吸附作用是一个自发过程。随着温度的升高，体系的 ΔG^0 逐渐减小，表明升高温度，有利于钢渣吸附除磷作用的进行。体系的 $\Delta H^0 > 0$ ，进一步说明钢渣对磷的吸附过程是一个吸热过程。系统熵值增加的原因是，在钢渣吸附磷的过程中，先前束缚在钢渣表面的水分子会被脱附而重新进入到溶液中，导致系统熵增加 [125]。

表 7-4 磷在宝钢钢渣上吸的热力学参数

Table 7-4 Thermodynamic parameters of phosphorus adsorption on Baogang slag

温度 (°C)	Q_{\max} (mg/g)	K_L	R^2	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol·K)
15	1.46	0.0319	0.989	-24.829		
25	1.95	0.0454	0.999	-26.568	41.294	229
35	1.99	0.0981	0.977	-29.431		

表 7-5 磷在首钢钢渣上吸的热力学参数

Table 7-5 Thermodynamic parameters of phosphorus adsorption on Shougang slag

温度 (°C)	Q_{\max} (mg/g)	K_L	R^2	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol·K)
15	1.74	0.0920	0.990	-27.368		
25	1.85	0.1720	0.995	-29.868	86.782	935
35	2.05	0.9791	0.977	-35.324		

Hulscher和Comelissen指出, 温度对吸附平衡的影响程度是吸附作用强弱的直接证据, 吸附作用力越弱, 平衡吸附的焓变越小, 温度对吸附作用的影响就越小^[170]。首钢钢渣在磷吸附过程中的焓变约为宝钢钢渣的 2 倍, 表明首钢钢渣对磷的吸附作用力比宝钢钢渣强。

吸附过程中通常有两种类型的力起作用: 一种作用力与焓变有关, 它影响着吸附剂对吸附质的作用力和吸附质与溶剂之间作用力的大小; 另一种作用力与熵变有关, 它主要影响吸附体系中自由度或混乱度的变化。与焓变相关的吸附作用力有范德华力、氢键、配位基交换、偶极间力和化学吸附(共价键的形成)等。在水溶液中, 与熵变有关的作用力是指围绕在吸附质(溶质)周围的高度规整的水化膜的消失而引起的混乱度增加。

钢渣对磷酸盐的吸附过程中焓变较大, 由此可以认为, 钢渣对磷的吸附作用力除了普遍存在的范德华力外, 还可能存在配位基交换和化学吸附。这与钢渣的化学组成有关: 钢渣中除含有丰富的氧化钙外, 氧化铁的含量也比较高, 在水溶液中, 氧化铁能够与水分子结合形成水合氧化物和氢氧化物, 使钢渣界面上有大量的OH⁻基团, 溶液中的磷酸根离子可以与铁离子的配位基进行交换而被吸附。钢渣中溶出的Ca²⁺则可以直接与溶液中的磷酸根离子发生化学反应,

生成磷酸钙沉淀、进而生成羟磷灰石^[71~75]。在两种钢渣对磷酸盐的吸附过程中，伴随有白色沉淀的生成，可见存在化学反应过程。

7.2.3 钢渣粒径对除磷效果的影响

粒径分别为 0.45~0.90mm、0.90~2mm 和 2~4mm 的首钢钢渣对磷酸盐的吸附等温线如图 7-5 所示，相同磷溶液浓度条件下，首钢钢渣粒径越小，对磷的吸附量越大，溶液浓度为 40mg/L 时，粒径从大到小的钢渣对磷的吸附量相应地从 1.097mg/g、1.452mg/g 增加到 2.387mg/g，表明粒度对基质磷吸附量的影响较大，这是因为基质粒度越小，钢渣的比表面积越大，与溶液的接触就越充分，对磷的吸附能力就越大；同时从钢渣中溶出的游离钙、铁离子也越多，越容易与水中的磷酸根离子结合生成沉淀而进一步除磷。

磷在不同钢渣上的吸附等温线模型参数如表 7-6 所示。根据 Langmuir 模型，得到 3 种粒径的首钢钢渣对磷的理论饱和吸附量，细粒径为 2.705mg/g，中粒径为 1.744mg/g，粗粒径为 1.638mg/g，其中细粒径的钢渣缓冲容量 $Q_{max} \cdot K_L$ 以及 K_L 值均为最大。细粒径钢渣的缓冲容量分别是中粒径和粗粒径钢渣的 8 倍和 15 倍，可见钢渣粒度越细，其固液体系的缓冲能力越强，钢渣与磷之间的结合就越稳定、结合力越强。宝钢钢渣的对磷的吸附能力受粒径的影响趋势与首钢钢渣完全一致，此处不再赘述。

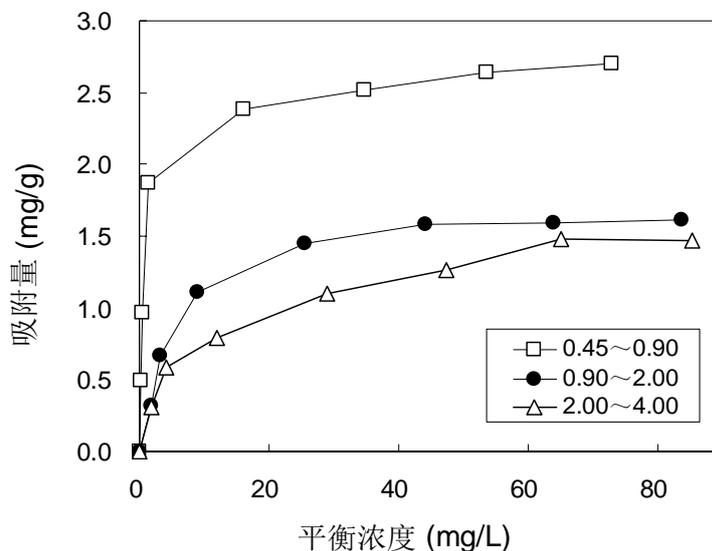


图 7-5 不同粒径首钢钢渣吸附等温线

Fig. 7-5 Effect of grain size on the phosphorus adsorption on the EAF slag

表 7-6 磷在不同钢渣上的吸附等温线模型参数

Table 7-6 Parameters of isotherm models for phosphorus adsorption on the EAF slag of different grain sizes

颗粒粒径	Freundlich 模型			Langmuir 模型		
	K_F	$1/n$	R^2	Q_{max}	K_L	R^2
0.45~0.90	1.129	0.235	0.867	2.615	1.674	0.990
0.90~2.00	0.361	0.381	0.868	1.762	0.172	0.991
2.00~4.00	0.285	0.390	0.967	1.600	0.100	0.963

7.3 磷酸化钢渣的制备及表征

7.3.1 磷酸化钢渣的制备过程

由于首钢钢渣对重金属离子吸附去除效果较好，因而选取首钢钢渣作为磷酸化改性的实验对象，对钢渣进行磷酸化改性的步骤为：（1）称取 30g 粒径 0.15~0.45 mm(40 目~100 目)的首钢钢渣加入 1000mL 浓度为 1 mol/L 的 KH_2PO_4 溶液中，溶液初始 pH 为 2，在磁力搅拌器上恒温振荡 6h；（2）溶液 pH 调为 10 后，陈化 24h；（4）将样品 300°C 焙烧 2h；（5）将样品用去离子水冲洗，烘干备用。

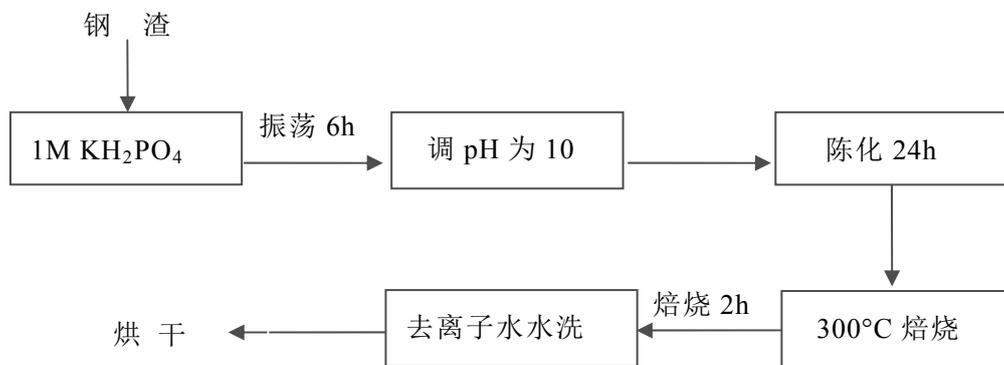


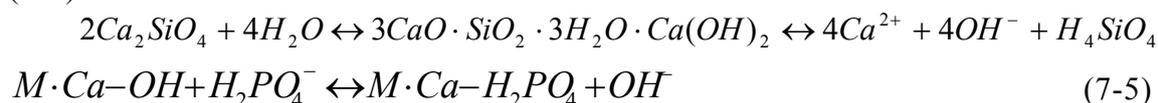
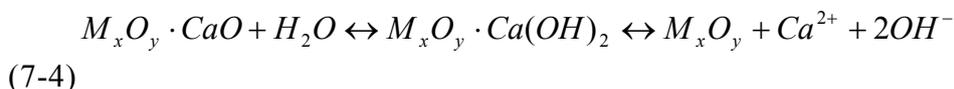
图 7-6 磷酸化钢渣的制备过程

Fig. 7-6 Preparation process of phosphate slag

钢渣含有较多的钙氧化物和硅酸钙盐，将钢渣置于酸性磷酸盐溶液 (pH=2) 中时，根据 7.2.1 的结果选取实验 pH 值，一方面有利于钙氧化物及硅酸钙盐的水解，产生大量的游离钙离子，同时不同形态的磷酸根容易与钢渣表面的金属氧化物水合物发生离子交换作用或与钢渣表面游离的钙离子形成不同形态磷酸钙化合物。当溶液 pH 调为 10 时，磷酸钙化合物与溶液中氢氧根离子发生反应

进而生成羟磷灰石沉淀物 $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ 。陈化 24h后过滤得到白色沉淀物，将沉淀物在 300°C 下焙烧 24h后经去离子水水洗烘干后制得磷酸化改性钢渣。

其化学反应式为：



7.3.2 磷酸化钢渣的表面特征分析

磷酸化钢渣的扫描电镜如图 7-7 所示。由图可见，钢渣表面包覆了一层沉淀物，从电镜照片可以看出磷酸化钢渣表面的粗糙度较高，存在较多颗粒以及孔隙，使得比表面积大幅增大，其BET比表面积由之前的 $2.985 \text{ m}^2/\text{g}$ 增大为 $7.322 \text{ m}^2/\text{g}$ ，是未处理钢渣的 2 倍多，可见磷酸化改性后钢渣比表面积大大增加，增加了钢渣的吸附点位，有利于表面吸附反应的发生。表 7-7 所示为EDS能谱分析结果，从表可以看出磷酸化处理前钢渣表面元素主要是Ca、Si、Fe等，没有检测到P元素；处理后钢渣表面P元素含量明显增大，质量分数为 8.36%，Ca、Si、Fe等元素含量下降。由图 7-8、7-9 首钢钢渣和磷酸化改性钢渣XRD分析可知，钢渣物相组成主要为钙铁石（Brownmillerite, $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.4}\text{Mg}_{0.3}\text{Si}_{0.3}\text{O}_5$ ），方铁矿（Wuestite, FeO ），斜硅钙石（Larnite, Ca_2SiO_4 ）等，而改性后的钢渣主要为羟磷灰石 $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ 和硅酸钙（ CaSiO_3 ）等组成。

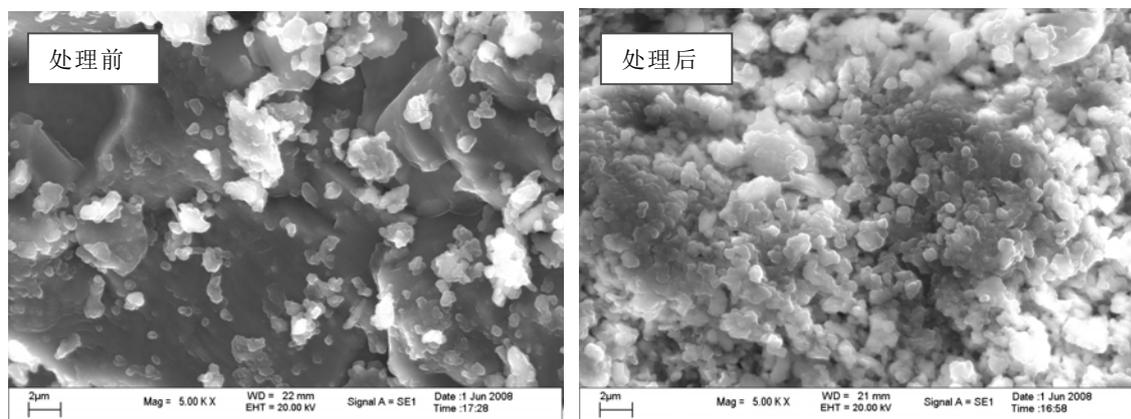


图 7-7 磷酸化改性前后首钢钢渣扫描电镜图

Fig. 7-7 SEM micrograph of slag

表 7-7 磷酸化改性前后首钢钢渣的 EDS 分析结果

Table 7-7 EDS report of slag and phosphate slag

元素	质量分数 (%)	
	处理前	处理后
Ca	28.21	26.03
Si	8.42	2.94
Fe	4.75	2.55
Mg	1.74	1.03
Al	1.22	0.5
P	/	9.36

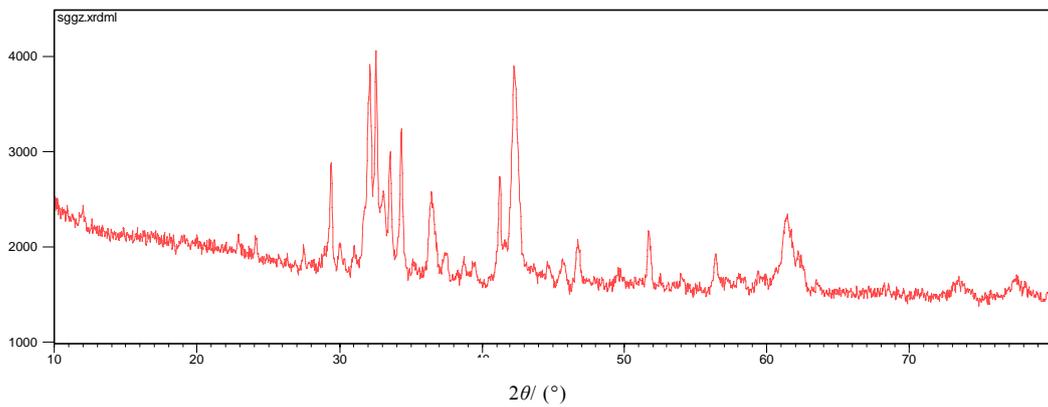


图 7-8 磷酸化改性前首钢钢渣的 XRD 图谱

Fig. 7-8 XRD patterns of Shougang slag

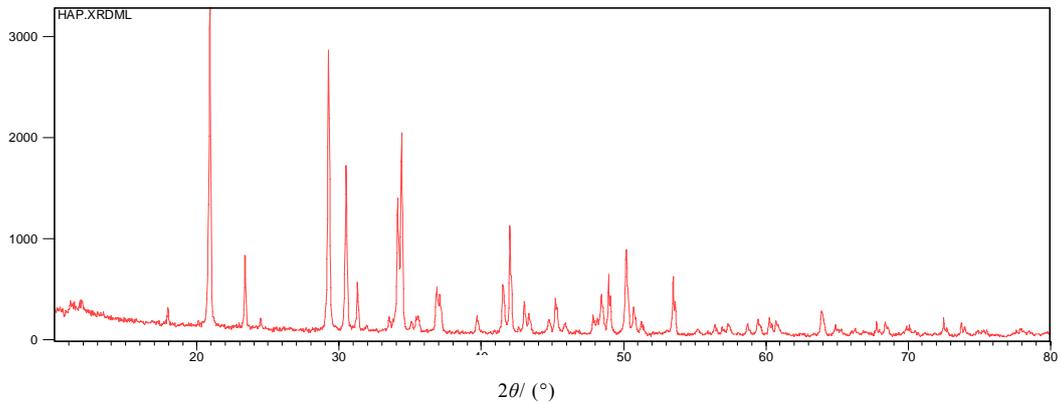


图 7-9 磷酸化改性后钢渣的 XRD 图谱

Fig. 7-9 XRD patterns of phosphate slag

7.4 钢渣磷酸化改性前后对重金属离子静态吸附性能比较

7.4.1 钢渣改性前后对重金属离子的静态吸附动力学曲线比较

选用表征后的钢渣进行吸附动力学研究。分别采用一级动力学模型和二级动力学模型对重金属离子吸附实验数据进行非线性拟合，拟合曲线见图 7-10，动力学模型拟合参数见表 7-8。

表 7-8 重金属离子在磷酸化改性钢渣上的吸附动力学模型参数

Table 7-8 Parameters of kinetics models for metal adsorption on slag

种类	对比	一级动力学模型			二级动力学模型		
		q_e	K_1	R^2	q_e	K_2	R^2
Cu	改性前	0.230	0.0032	0.997	0.292	0.011	0.985
	改性后	0.366	0.0058	0.997	0.427	0.017	0.971
Cd	改性前	0.236	0.0031	0.995	0.302	0.010	0.983
	改性后	0.329	0.0039	0.997	0.404	0.010	0.984
Pb	改性前	0.200	0.0027	0.995	0.262	0.0093	0.983
	改性后	0.338	0.0036	0.991	0.422	0.0085	0.974

由图可知，在吸附实验初期阶段，钢渣对重金属离子的吸附量随反应时间增加而迅速提高，随后趋于稳定，吸附达到平衡状态。可以认为钢渣对重金属离子吸附初始阶段处于快速吸附，此时重金属离子与钢渣的吸附反应主要发生在固-液界面上；随着时间的推移，重金属离子从钢渣表面向钢渣内部孔隙、晶格扩散而逐渐达到稳定，吸附速率逐渐降低。对比可知，钢渣经磷酸化改性后对 3 种重金属离子吸附能力增大，由表 7-8 可见，磷酸化后钢渣对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量分别由磷酸化前对应的 0.23、0.236、0.200 mmol/g 增大到 0.366、0.329 和 0.338 mmol/g。比较两种吸附动力学模型，一级动力学模型更为适合描述磷酸化改性钢渣对重金属离子的吸附动力学过程，可以推断重金属离子 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 在改性钢渣上的吸附过程主要受扩散步骤控制。

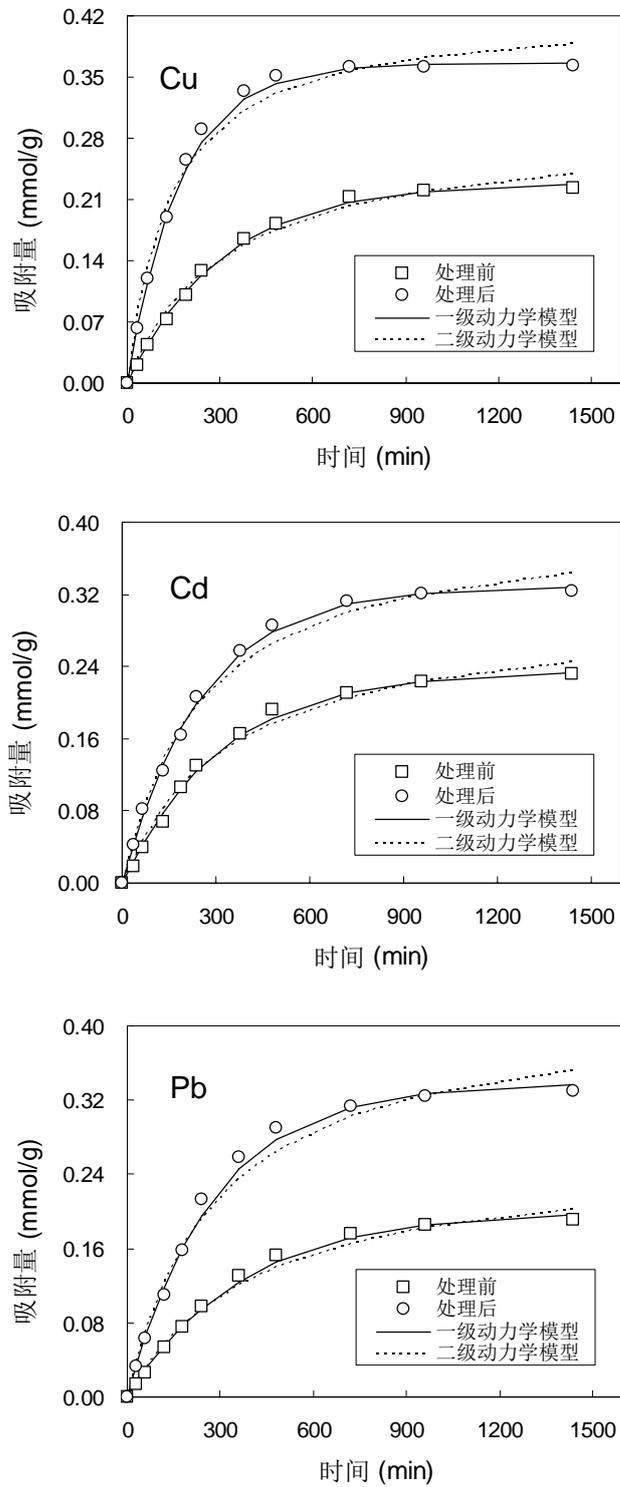


图 7-10 磷酸化改性钢渣对重金属离子的吸附动力学曲线

Fig. 7-10 Adsorption kinetics of heavy metal on phosphate slag

7.4.2 改性前后对重金属离子的静态吸附等温线比较

选用表征后的钢渣进行吸附动力学研究。如图 7-11 所示为钢渣磷酸化改性前后对重金属离子 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附等温线，表 7-9 所示为吸附等温线的Freunlich模型和Langmuir模型非线性拟合参数。

表 7-9 重金属离子在磷酸化改性钢渣上的吸附等温线模型参数

Table 7-9 Parameters of isotherm models for metal adsorption on phosphate slag

种类	对比	Freundlich 模型			Langmuir 模型		
		K_F	$1/n$	R^2	Q_{max}	K_L	R^2
Cu	改性前	0.221	0.549	0.948	0.301	2.771	0.986
	改性后	0.475	0.305	0.880	0.479	15.054	0.989
Cd	改性前	0.236	0.557	0.925	0.308	3.275	0.984
	改性后	0.392	0.397	0.846	0.463	5.837	0.985
Pb	改性前	0.184	0.468	0.929	0.234	4.147	0.990
	改性后	0.394	0.346	0.861	0.442	8.360	0.993

由图 7-11 所示，经过磷酸化改性后，钢渣对重金属离子 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附量显著增大，最大理论吸附量 Q_{max} 由改性前对应的 0.301mmol/g、0.308mmol/g、0.234 mmol/g分别增大到 0.479 mmol/g、0.463 mmol/g、0.442 mmol/g，分别增大了 1.59、1.50 和 1.88 倍。比较Langmuir模型和Freunlich模型，Langmuir模型可以较好的描述改性钢渣对重金属离子的吸附 ($R^2 > 0.98$)，而Freunlich模型的预测值与实验数据相差较大且相关系数较低 ($R^2 < 0.88$)，较为不适合改性钢渣对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附。Jang等人^[171]考察了聚丙烯酰胺改性羟磷灰石对的 Pb^{2+} 吸附研究，发现羟磷灰石对 Pb^{2+} 的吸附符合Langmuir模型且理论吸附量可达 178mg/g。Hashimoto和Sato^[172]采用晶体羟磷灰石、由石膏废物合成的羟磷灰石以及由飞灰合成的羟磷灰石为研究对象，实验结果证实 3 种羟磷灰石对 Pb^{2+} 的最大吸附量分别为 500 mg/g、277 mg/g、145 mg/g，非晶态羟磷灰石的吸附能力较强。Corami等人^[173]采用羟磷灰石对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附研究证实吸附满足Langmuir模型，对单一重金属离子的最大吸附量为 2.58 mmol/g。Sugiyama等人^[174]将硼硅玻璃作为载体将羟磷灰石负载于玻璃体上，结果表明负载过程有利于载体对重金属离子的吸附。

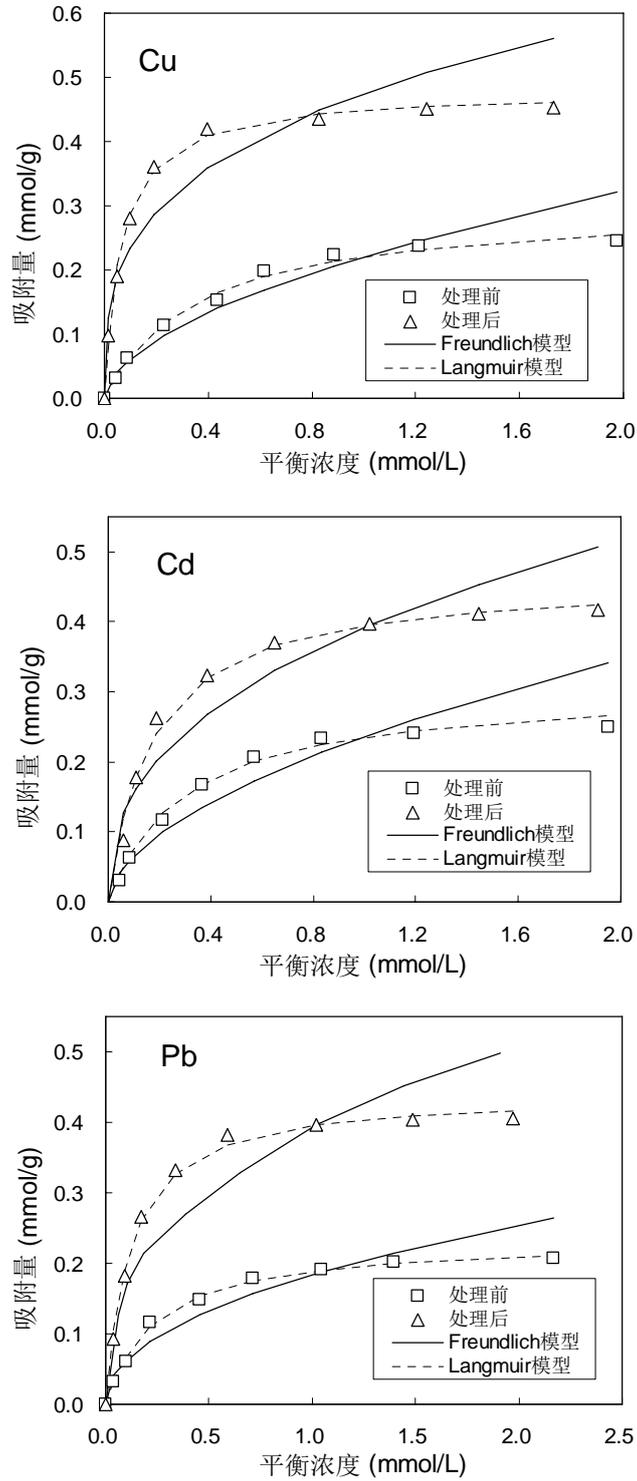
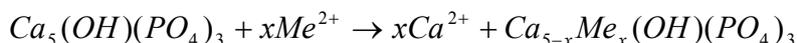


图 7-11 重金属离子在磷酸化钢渣上的吸附等温线

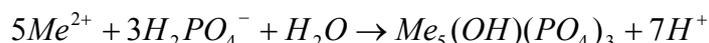
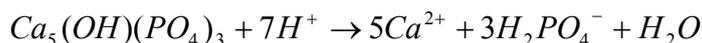
Fig.7-11 Adsorption isotherms of heavy metal ions on the phosphate slag

磷酸化改性处理可以显著的提高钢渣对重金属离子的吸附能力主要归因于两个因素：其一经磷酸化作用可在钢渣表面生成大量羟磷灰石 $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ ，羟磷灰石对二价重金属离子具有很强的吸附处理能力^[171]；第二，钢渣表面生成的羟磷灰石能够明显增大钢渣的比表面积，从而增加钢渣表面的活性吸附点位，进而提高钢渣对重金属离子的吸附去除能力^[172]。

重金属离子在磷酸化钢渣上的吸附过程涉及两种主要的反应机制^[175~180]，机制一可由如下反应方程式表示，重金属离子可以与磷酸化钢渣表面的羟磷灰石 $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ 发生离子交换作用，由重金属离子 Me^{2+} 取代羟磷灰石中的 Ca^{2+} 。



机制二可由如下两个反应方程式表示。羟磷灰石首先在溶液中发生解离反应，随后重金属离子 Me^{2+} 容易在钢渣表面发生络合沉淀反应，生成 $\text{Me}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ 沉淀物。



7.5 改性前后对重金属离子的动态吸附性能比较

采用升流式进水吸附柱实验对比改性前后钢渣对重金属离子的动态吸附性能。固定床填充高度为 60 mm，分别填充粒径为 0.45~0.90mm 的首钢钢渣、宝钢钢渣和磷酸化改性钢渣。分别配制浓度为 20 mg/L 的三种目标离子溶液作为进水，进水流速为 5 mL/min。用蠕动泵将原水升流穿过填充钢渣的滤柱进行动态吸附实验，测定出水中重金属离子的浓度，根据实验数据绘制穿透曲线，并采用Tomas (BDST) 模型进行拟合，如图 7-12 所示。根据模型计算出的动态吸附柱吸附参数结果如表 7-10 至表 7-12 所示。从图 7-12 可见，含重金属离子的原水连续通过吸附柱时，运行初期出水中 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 或 Pb^{2+} 浓度几乎为零。随着时间的推移，下层吸附剂达到饱和，床层中发挥作用的吸附层向上移动。吸附区上部床层尚未饱和，出水中重金属离子浓度仍然较低。当吸附区前沿上移至吸附剂层较高位置时，出水浓度开始超过规定值，达到穿透点。随后出水中重金属离子浓度随时间迅速增大，当出水浓度接近进水浓度时，整个固定床层接近吸附饱和。根据三种钢渣对重金属离子 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的穿透曲线和模型拟合结果分析，吸附剂对三种重金属离子的穿透时间 t_B 和耗竭时间 t_E 大小

顺序均为：改性钢渣 > 首钢钢渣 > 宝钢钢渣，改性钢渣对重金属离子的吸附去除性能最好，吸附剂的动态吸附实验结果与静态吸附实验结果一致。三种重金属离子比较，不同钢渣对重金属离子的穿透时间 t_B 和耗竭时间 t_E 长度均为 $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+}$ ，不同钢渣对重金属离子的吸附量顺序均为 $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+}$ 。表 7-10 至 7-12 中的模型参数同样显示了改性钢渣对三种金属离子的动态吸附性能最好。改性钢渣单位质量吸附剂最大吸附量 $Q_{ac\ max}$ 最大，分别为 2.07、3.28 和 6.40 mg/g，分别为改性前的 2.18、1.77 和 1.81 倍；吸附柱穿透时间分别为改性前的 2.19、1.78 和 1.83 倍；耗竭时间分别为改性前的 2.34、1.65 和 2.03 倍；柱效率分别提高了 5.0%、8.4%和 6.9%；改性钢渣更适合实际工程应用。

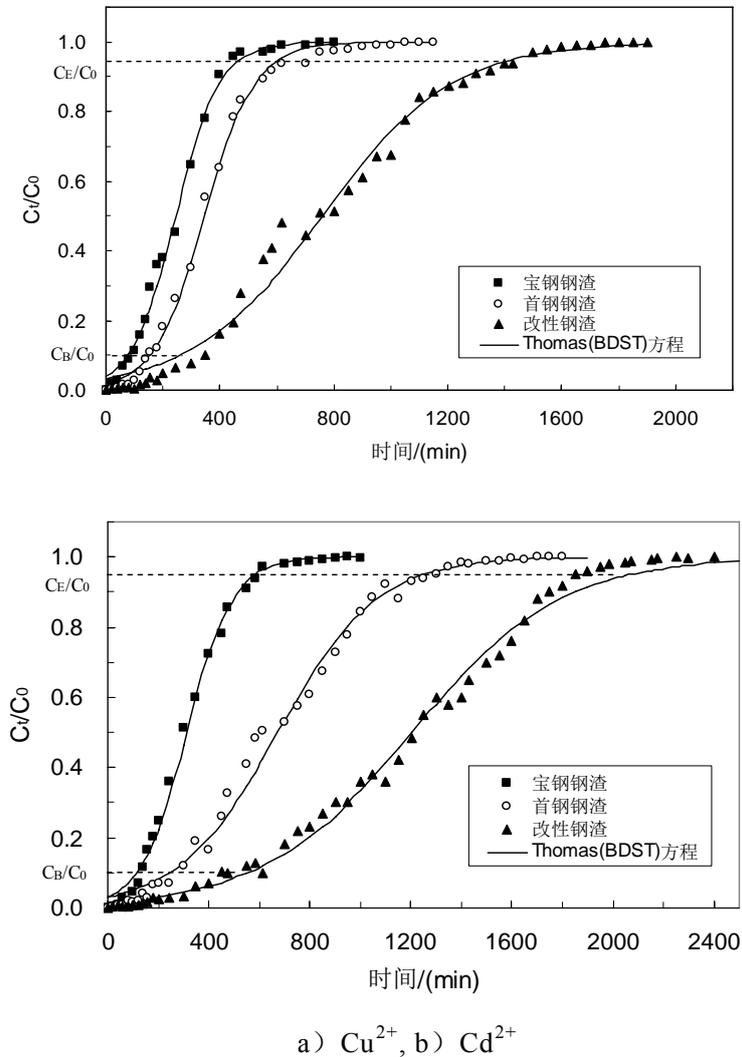
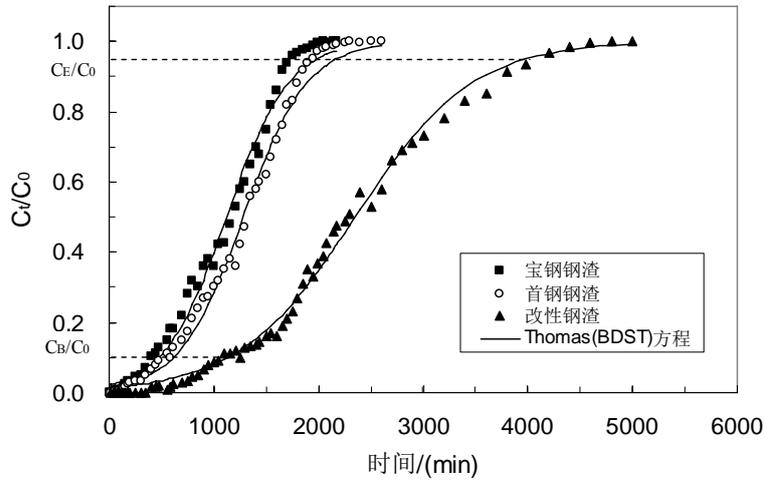


图 7-12 重金属离子在不同钢渣中的数据拟合穿透曲线

Fig. 7-12 Fitted heavy metal breakthrough curves of columns packed with different slag



c) Pb^{2+}

图 7-12 重金属离子在不同钢渣中的数据拟合穿透曲线

Fig. 7-12 Fitted heavy metal breakthrough curves of columns packed with different slag

表 7-10 Cu^{2+} 在不同钢渣填充柱中的动态吸附数学模型参数

Table 7-10 Parameters of dynamic adsorption models for Cu^{2+} adsorption in different slag packed columns

钢渣	$t_{0.5C_0}$ (min)	$t_{0.95C_0}$ (min)	$Q_{ac\ max}$ (mg/g)	$k_{TH} (k_{BD})$ mL/min mg	柱效率 %	R^2
首钢	347	606	0.95	0.570	57.26	0.994
宝钢	246	472	0.76	0.650	52.12	0.995
改性首钢	759	1429	2.07	0.220	60.11	0.992

表 7-11 Cd^{2+} 在不同钢渣填充柱动态吸附数学模型参数

Table 7-11 Parameters of dynamic adsorption models for Cd^{2+} adsorption in different slag packed columns

钢渣	$t_{0.5C_0}$ (min)	$t_{0.95C_0}$ (min)	$Q_{ac\ max}$ (mg/g)	$k_{TH} (k_{BD})$ mL/min mg	柱效率 %	R^2
首钢	674	1252	1.85	0.255	54.48	0.995
宝钢	313	582	0.97	0.550	53.78	0.996
改性首钢	1202	2070	3.28	0.170	59.07	0.994

表 7-12 Pb²⁺在不同钢渣填充柱动态吸附数学模型参数
Table 7-12 Parameters of dynamic adsorption models for Pb²⁺ adsorption
in different slag packed columns

钢渣	t _{0.5C0} (min)	t _{0.95C0} (min)	Q _{ac max} (mg/g)	k _{TH} (k _{BD}) mL/min mg	柱效率 %	R ²
首钢	1281	1965	3.52	0.165	58.90	0.993
宝钢	1122	1986	3.47	0.171	56.50	0.990
改性首钢	2350	3986	6.40	0.090	62.96	0.995

7.6 本章小结

本章开展了钢渣对磷酸根的吸附去除性能研究，在此基础上对钢渣进行磷酸化改性，考察了磷酸化改性对钢渣吸附重金属离子性能的影响，在第 5 章研究基础上探讨了磷酸化钢渣对重金属离子的吸附去除机制，得到以下结论：

(1) 两种钢渣对磷酸根均有良好的吸附去除能力。根据 Langmuir 吸附等温模型计算得，温度 25°C、溶液 pH=5、钢渣粒径同为 0.45~0.90mm 条件下，宝钢钢渣和首钢钢渣对磷酸根的最大吸附量分别为 1.232mg/L 和 1.756mg/L。

(2) 钢渣对磷酸根吸附的影响因素研究表明：溶液初始pH由 2 增大到 12 时，钢渣对磷酸根的吸附量呈现先减小后增大再减小的趋势。环境温度的升高有利于提高钢渣对磷酸根的吸附能力，环境温度由 15°C增大到 35°C时，宝钢钢渣和首钢钢渣对磷酸根的吸附容量分别由 1.46、1.74 mg/g增大到 1.99、2.05 mg/g。吸附热力学分析表明不同温度下钢渣吸附磷酸根的自由能 ΔG^0 值均为负值、标准自由焓 ΔH^0 为正值、熵值 ΔS^0 为正值，这表明吸附过程是一个自然发生、吸热、熵增大的反应过程。较小的粒径有利于钢渣对磷酸根的吸附去除效果。

(3) 采用磷酸化处理对粒径为 0.15~0.45mm 首钢钢渣进行了改性，通过对改性钢渣吸附剂进行了 BET 比表面积测定及 XRD、SEM/EDS 表征，结果表明磷酸化改性能明显提高钢渣的比表面积，由 2.985 m²/g 增大到 7.322m²/g，且在钢渣表面生成大量羟磷灰石 Ca₅(OH)(PO₄)₃，这些表面特征有利于吸附剂对重金属阳离子的吸附。

(4) 吸附动力学研究表明，改性钢渣对重金属离子 Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺ 的静态吸附符合一级动力学模型，与原状钢渣相比改性钢渣对重金属离子的吸附速率更快，可以较短时间内达到平衡状态，适合工业实际应用。

(5) 吸附等温模型拟合结果表明Langmuir模型能够较好的描述改性钢渣对重金属离子的吸附等温线 ($R^2 > 0.98$)。温度 25°C 、溶液 $\text{pH}=5$ 、钢渣粒径同为 $0.15\sim 0.45\text{mm}$ 条件下, 首钢钢渣经改性后其对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的理论吸附量分别由改性前对应的 0.301mmol/g 、 0.308mmol/g 、 0.234 mmol/g 增大到 0.479 mmol/g 、 0.463 mmol/g 、 0.442 mmol/g 。改性后钢渣对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的理论吸附量分别增大为改性前的 1.59、1.50 和 1.89 倍。改性钢渣对重金属离子的吸附机制主要涉及到改性钢渣表面生成的羟磷灰石与重金属离子间的离子交换作用和络合沉淀作用。

(6) 在第六章的最佳动态吸附实验条件下, 对比改性前后钢渣对重金属离子的动态吸附性能, 结果表明, 磷酸化改性后钢渣对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的单位质量吸附量 $Q_{\text{ac max}}$ 分别增大为改性前的 2.18、1.77 和 1.81 倍; 吸附柱穿透时间分别延长为改性前的 2.19、1.78 和 1.83 倍; 耗竭时间分别延长为改性前的 2.34、1.65 和 2.03 倍; 柱效率分别提高了 5.0%、8.4%和 6.9%; 改性钢渣更适合实际应用。

结 论

本文以钢渣为研究对象, 选定产量大、毒性高的 3 种典型重金属离子 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 作为目标离子, 通过静态吸附等温实验研究钢渣对水中重金属离子的去除特征、影响因素和去除机制, 并通过动态吸附实验为吸附工艺的设计提供基础数据, 最后探讨钢渣同时除磷和除重金属的可行性、以及磷酸化改性对钢渣吸附重金属性能的提高, 得到如下结论:

(1) 基于 Langmuir 模型比较首钢钢渣、宝钢钢渣与三种常用的高效能吸附剂沸石、陶粒和蛭石对重金属离子的吸附能力, 结果表明虽然两种钢渣对重金属离子的吸附速率略低于沸石、陶粒和蛭石的相应值, 5 种吸附剂的总吸附容量顺序为首钢钢渣>首钢钢渣>沸石>陶粒>蛭石, 且两种钢渣对重金属离子的总吸附容量显著高于其他三种常用吸附剂。在对重金属离子吸附去除率相同的条件下, 宝钢钢渣和首钢钢渣的投加量远低于其他三种吸附剂。

(2) 两种钢渣中以首钢钢渣吸附性能更佳。在环境温度 25°C 、溶液 $\text{pH}=5$ 、钢渣粒径 $0.45\sim 0.90\text{mm}$ 条件下, 宝钢钢渣对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的理论吸附容量分别为 0.101 、 0.058 和 0.120 mmol/L ; 首钢钢渣对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的理论吸附容量分别为 0.156 、 0.166 和 0.145 mmol/L , 即两种钢渣中以首钢钢渣吸附性能最佳。

(3) 溶液中 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 的存在会明显抑制钢渣对重金属离子的吸附; 而 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对重金属离子的吸附量抑制能力较弱, Na^{+} 则对吸附量几乎没有影响。 NO_3^- 对重金属离子的吸附几乎没有影响, PO_4^{3-} 和 HCO_3^- 可以明显提高钢渣对重金属离子吸附量, Cl^- 抑制钢渣对 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附但可以 Pb^{2+} 增大在钢渣上的吸附量, SO_4^{2-} 浓度的增大对 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 在钢渣上的吸附有较小的促进作用, 但对 Pb^{2+} 的吸附去除率有明显的提高。

(4) 一级动力学模型能够较好的描述 2 种钢渣对重金属离子的吸附动力学过程, 重金属离子在钢渣上的吸附受颗粒内扩散步骤控制。吸附热力学研究表明, 重金属离子在钢渣上的吸附过程中, $\Delta G^0 < 0$, $\Delta H^0 > 0$, $\Delta S^0 > 0$, 表明钢渣对重金属离子的吸附作用是一个自发、吸热、熵值变大的过程。

(5) 通过 TEM/EDS、XRD 等分析测试手段对钢渣吸附 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 前后的样品进行了表征, 分析结果表明重金属离子与钢渣表面的钙氧化物和硅氧化物间的离子交换作用和表面络合沉淀作用是钢渣对重金属离子 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 吸附去除的主要机制。

(6) 采用首钢钢渣进行升流式进水固定床动态吸附柱实验, 结果表明实验条件下减小进水流速和重金属离子浓度可以延长在吸附柱中的穿透时间和耗竭时间, 而填充较小粒径钢渣吸附柱的穿透时间较长但耗竭时间较短。根据 Thomas (BDST) 方程计算得: 进水流速为 5 mL/min, 重金属离子的初始浓度为 20 mg/L, 填充粒径为 0.45~0.90mm 时为本章实验的最佳操作条件。在此条件下, Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 对应的单位质量吸附量 $Q_{ac \max}$ 分别为 0.95、1.85 和 3.52 mg/g, 最高柱效率分别为 57.26%、54.48% 和 60.37%。而多离子动态竞争吸附实验中所获得的钢渣对三种重金属离子的吸附优先顺序则变为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$; 单一离子和多离子的动态吸附实验结果均表明钢渣对 Pb^{2+} 离子的优先吸附性。

(7) 采用磷酸化处理对首钢钢渣进行了改性, 通过对改性钢渣吸附剂进行了 BET 比表面积测定及 XRD、SEM/EDS 表征, 结果表明磷酸化改性能够将钢渣的比表面积由 $2.985 \text{ m}^2/\text{g}$ 增大到 $7.322 \text{ m}^2/\text{g}$, 且在钢渣表面生成大量羟磷灰石 $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$, 从而促进钢渣对重金属阳离子的吸附。改性后钢渣对重金属离子的吸附速率快于改性前钢渣; 其对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的理论吸附量分别增大为改性前的 1.59、1.50 和 1.89 倍。改性钢渣对重金属离子的吸附机制与改性前钢渣相似, 主要涉及到改性钢渣表面生成的羟磷灰石与重金属离子间的离子交换作用和络合沉淀作用。磷酸化改性钢渣动态吸附实验的结果表明, 相同条件下改性后钢渣对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的单位质量吸附量 $Q_{ac \max}$ 分别增大为改性前的 2.18、1.77 和 1.81 倍; 吸附柱穿透时间分别延长为改性前的 2.19、1.78 和 1.83 倍; 耗竭时间分别延长为改性前的 2.34、1.65 和 2.03 倍; 柱效率分别提高了 5.0%、8.4% 和 6.9%; 改性钢渣更适合实际工程应用。

建议与展望:

本文以钢铁工业产生的废弃钢渣作为重金属吸附剂, 考察其对三种重金属离子的吸附性能, 取得了一定成果, 但仍不够完善, 在今后工作中还需要对以下内容进行进一步研究:

- (1) 钢渣吸附重金属离子的深入机理;
- (2) 钢渣吸附与现行重金属废水处理技术的结合与优化;

(3) 钢渣可作为水泥生产的重要原料, 根据国标 GB/T 203—2008 对钢渣原料的要求, 吸附工艺后的钢渣中重金属含量很低, 不会对水泥生产产生影响, 因而仍可作为水泥生产的原料, 但经过吸附过程后的钢渣对水泥产量及质量的影响需进一步研究深化。

参考文献

- 1 何振立, 周启星, 谢正苗. 污染及有益元素的土壤化学平衡. 中国环境科学出版社. 1998: 8~12.
- 2 李然, 李嘉, 赵文谦. 水环境中重金属污染研究概述. 四川环境. 1997, 16(1): 18~22.
- 3 朱永官. 土壤-植物系统中的微界面过程及其生态环境效应. 环境科学学报. 2003, 23(2): 205~210.
- 4 王向健, 郑玉峰. 重金属污染土壤修复技术现状与展望. 环境保护科学. 2004, 30(4): 48~49.
- 5 陈志良, 仇荣亮. 重金属污染土壤的修复技术. 环境保护. 2002, 29(6): 21~23.
- 6 王学锋, 朱桂芬. 重金属污染研究新进展. 环境科学与技术. 2003, 6(1): 63~66.
- 7 林强. 我国的土壤污染现状及其防治对策. 福建水土保持. 2004, 16(1): 25-28.
- 8 许秀琴, 朱勇, 杨挺等. 水体重金属的污染危害及其修复技术. 污染防治技术. 2007, 20(4): 67~69.
- 9 郭志军, 王艳秋. 乌金塘水库水体中钼污染现状及其防治对策. 环境科学导报. 2007, 26(4): 59~60.
- 10 何光俊, 李俊飞, 谷丽萍. 河流底泥的重金属污染现状及治理进展. 水利渔业. 2007, 27(5): 60~62.
- 11 王新伟, 钟宁宁, 李朝生等. 黄河包头段河流沉积物重金属污染的多样性与均匀性分析. 中国石油大学学报(自然科学版). 2007, 4: 14~17.
- 12 刘润堂, 许建中. 我国污水灌溉现状、问题及其对策. 中国水利. 2002, 10: 123~125.
- 13 王贵玲, 蔺文静. 污水灌溉对土壤的污染及其整治. 农业环境科学学报. 2003, 22(2): 163~166.
- 14 刘国光, 王莉霞, 徐海娟等. 水生生物毒性试验研究进展. 环境与健康杂志. 2004, 21(6): 1-3.
- 15 卢志坚, 余新华, 黄权. 矿山废水对饮用水水质及人群肿瘤死亡的影响. 环境与健康杂志. 2004, 21(5): 303-304.

- 16 路青艳, 李朝林, 李涛. 我国地下水污染概况. 中华劳动卫生职业病杂志. 2006, 24(5): 317-320.
- 17 林爱薇, 管文帅, 方展强. 汞、铬和镍对唐鱼的急性毒性及安全浓度评价. 安徽农业科学. 2009, 37(2): 627-629.
- 18 冯福建, 王兰, 虞江萍等. 我国铅中毒群体特征. 四川环境. 2002, 21(1): 7~11.
- 19 C. Lertchai. Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation. Water Science and Technology. 1999, 39 (10~11):135~138.
- 20 李东伟, 袁雪, 王克浩等. 化学沉淀—铁氧体法处理重金属废水试验研究. 重庆建筑大学学报. 2007, 29(2): 90~92.
- 21 G. H. Chen. Electrochemical technologies in wastewater treatment. Separation and Purification Technology, 2004, 1(38):11~41.
- 22 吴秀英, 孙林志. 硫化钠处理金属废水. 中国环境科学. 1995, 15(2): 128~130.
- 23 T. C. Li, B. Jiang, X.Feng, et al. Purification of organic wastewater containing Cu^{2+} and Cr^{3+} by a combined process of micro electrolysis. Chinese Journal Chemical Engineering. 2003, 11(2): 146~150.
- 24 王庆生, 黄秉和. 用电解法从富集氰化物废液回收铜的研究. 环境科学研究. 1998, 11(6):30~33.
- 25 L. Marder, A. M. Bernardes, J. Z. Ferreira. Cadmium electroplating wastewater treatment using a laboratory-scale electro dialysis system. Separ. Purif. Technol. 2004, 37(3): 247~255.
- 26 T. J. Kanzelmeyer, C. D. Adama. Removal of copper from a metal-complex dye by oxidative pretreatment and ion exchange. Water Environment Research. 1996, 68(2):222~228.
- 27 祝万鹏, 杨锡华. 溶剂萃取法回收电镀污泥中的有价金属. 给水排水. 1995, 21(12):16~18.
- 28 M. Mohsen-Nia, P. Montazeri, H. Modarress. Removal of Cu^{2+} and Ni^{2+} from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes. Desalination. 2007, 217: 276~281.
- 29 Y. Yoon, R.M. Lueptow. Removal of organic contaminants by RO and NF membranes. Journal of Membrane Science. 2005, 261 (1-2): 76~86.

- 30 张显球, 张林生, 杜明霞. 纳滤去除水中的有害离子. 水处理技术, 2006, 32(1): 6-9.
- 31 孟祥和, 胡国飞. 重金属废水处理. 化学工业出版社, 2000.
- 32 B. Zhu, T. X. Fan, D. Zhang. Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, 153: 300~308.
- 33 V. G. Serrano. Adsorption of mercury, cadmium and lead from aqueous solution on heat-treated and sulphurized activated carbon. *Water Research*. 1998, 32(2): 430~440.
- 34 S. B. Wang, E. Ariyanto. Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007, 314: 25~31.
- 35 V. K. Gupta, A. Rastogi. Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species: Kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, 152(1): 407~414.
- 36 X. S. Ping, P. T. Yen, J. P. Chen, et al. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004, 275(1): 131~141.
- 37 A. Stoll, J. R. Duncan. Comparison of the heavy metal sorptive properties of three types of immobilized, non-viable *Saccharomyces cerevisiae* biomass. *Process Biochemistry*. 1997, 32(6): 467~472.
- 38 T. A. Davis, B. Volesky, A. Muccil. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*, 2003, 37(11): 4311~4330.
- 39 G. Bayramoglu, S. Bektas, M. Y. Arica. Biosorption of heavy metal ions on immobilized white-rot fungus *Trametes versicolor*. *Journal of Hazardous Materials*. 2003, B101: 285~300.
- 40 R. Say, A. Denizli, M. Y. Arica. Biosorption of cadmium (II), lead (II) and copper (II) with the filamentous fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Bioresource Technology*. 2001, 76: 67~70.
- 41 J. L. Wang, X. M. Zhan, D. C. Ding, et al. Bioadsorption of lead (II) from aqueous solution by fungal biomass of *Aspergillus niger*. *Journal of Biotechnology*. 2001, 3(87): 273~277.

- 42 M. N. Nourbakhsh, S. Kilicarslan, S. Ilhan, et al. Biosorption of Cr^{6+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} ions in industrial waste water on *Bacillus* sp. *Chemical Engineering Journal*. 2002, 85:351~355.
- 43 J. T. Matheickal, Q. Yu. Biosorption of lead (II) from aqueous solutions by *Phellinus badius*. *Minerals Engineering*. 1997, 10(9):947~957.
- 44 A. Ozer, D. Ozer, H. Ibrahim Ekiz. Application of Freundlich and Langmuir models to multistage purification process to remove heavy metal ions by using *Schizomeris leibleinii*. *Process Biochemistry*. 1999,34:919~927.
- 45 Y. Sag, A. Yalcuk, T. Kutsal. Mono and multi-component biosorption of heavy metal ions on *Rhizopus arrhizus* in a CFST. *Process Biochemistry*. 2000, 35:787~799.
- 46 D. A. Fowle, J. B. Fein. Competitive adsorption of metal cations onto two gram positive bacteria: Testing the chemical equilibrium model. *Geochimica Cosmochimica Acta*. 1999, 63:3059~3067.
- 47 Y. Orhan, H. Buyukgungor. The removal of heavy metals by using agricultural wastes. *Water Sci. Technol*. 1993, 28: 2472~2551.
- 48 S. K.Srivastava, A. K.Singh, A.Sharma. Studies on the uptake of lead and zinc by lignin obtained from black liquor-a paper industry waste material. *Environ. Technol*. 1994, 15: 3532~3611.
- 49 Zümriye Aksu, Hanife Gülen. Binary biosorption of iron (III) and iron (III)-cyanide complex ions on *Rhizopus arrhizus*: modelling of synergistic interaction. *Process Biochemistry*. 2002, 38:161~173.
- 50 A. Ozer, D. Ozer. Comparative study of the biosorption of Pb(II), Ni(II) and Cr(VI) ions onto *S.determination* of biosorption heats. *Journal of Hazardous Materials*. 2003, B100:219~229.
- 51 N. Goyal, S. C. Jain, U. C. Banerjee. Comparative studies on the microbial adsorption of heavy metals. *Advances in Environmental Research*. 2003, 2(7): 311~319.
- 52 J. K. Stephan, C. Pablo, D. R. B. Juan, et al. Removal of cadmium from wastewaters by aragonite shells and the influence of other divalent cations. *Environ. Sci. Technol*. 2007, 41: 112~118.
- 53 F. P. M. Trifoni, F. Beolchini, A. Esposito, et al, Equilibrium biosorption studies in single and multi-metal systems. *Process Biochemistry*. 2001, 2(37):115~124.

- 54 B. Dahiya, R. M. Tripathi, A.G. Heged, Biosorption of heavy metals and radionuclide from aqueous solutions by pre-treated acra shell biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150: 376~386.
- 55 柳萍, 王建龙. 天然沸石在水污染控制中的应用. *离子交换与吸附*, 1996, 12(4):378~382
- 56 彭昌盛, 孟洪, 宋存义. 活化沸石在微污染水深度处理中的性能研究. *非金属矿*, 2001, 24(3): 48~49
- 57 G. M. Haggerly, R. S. Bowman. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. *Environ. Sci. Tech.* 1994, 28(3): 452~458.
- 58 胡艳海, 王继库, 邵淑华. 活性沸石对重金属离子的吸附及再生研究. *无机盐工业*. 1997, 4(2): 5-6
- 59 王万军, 邵聚红, 赵彦巧. 天然沸石在环境污染治理中的研究现状和发展趋势. *资源环境与工程*. 2007, 21(2):187~192.
- 60 F. C. Wu, R. L. Tseng, R. S. Juang. Kinetics of color removal by adsorption from water using activated clay. *Environmental Technology*. 2001, 22(6): 721~729.
- 61 A. Kaya, A. H. Oren. Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite. *Journal of Hazardous Materials*. 2005, 1-3(125): 183~189.
- 62 刘福生, 彭同江, 张宝述. 膨胀蛭石的利用及其新进展. 2001, 24(4):5~7.
- 63 胡光锁, 李政一. 废水处理中蛭石的应用研究进展. *北京工商大学学报(自然科学版)*. 2006, 24(3):13~16.
- 64 J. Hanzlik, J. Jehlieka, O. Sebek, et al. Multi-component adsorption of Ag(I), Cd(II) and Cu(II) by natural carbonaceous materials. *Water research*. 2004, 38: 2178~2184.
- 65 O. Abollino, M. Aceto, M. Malandrino, et al. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite: Effect of pH and organic substances. *Water Research*. 2003, 7(37): 1619~1627.
- 66 N. Chilton, N. L. Jack, W. E. Marshall, et al. Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdered activated carbons in a geosmin-water system. *Bioresource Technology*. 2002, 85:131~135.
- 67 Wang S.B., T. Terdkiatburana, M. O.Tade. Single and co-adsorption of heavy metals and humic acid on fly ash. *Separation and Purification Technology*. 2008, 58: 353~358.

-
- 68 S. B. Wang, Y. Boyjoo, A. Choueib, Z.H. Zhu. Removal of dyes from aqueous solutions using fly ash and red mud. *Water Research*. 2005, 39(1):129~138.
 - 69 E. Lopez, B. Soto, M. Arias, et al. Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. *Water Research*. 1998, 32(4): 1314~1322.
 - 70 H. Genc-Fuhrman, J. C. Tjell, D. McConchie. Adsorption of arsenic from water using activated neutralized red mud. *Environmental Science and Technology*. 2004(38):2428~2434.
 - 71 J. B. Michael, W. B. David, J. P. Carol. Laboratory development of permeable reactive mixtures for the removal of phosphorus from onsite wastewater disposal systems. *Environment Science Technology*. 1998, 32: 2308~2316.
 - 72 L. Johansson, J. P. Gustafsson. Phosphate removal using blast furnace slags and opoka-mechanisms. *Water Research*. 34(1): 259~265.
 - 73 Qiao L., Ho Goen. The effect of clay amendment on speciation of heavy metals in sewage sludge. *Water Science and Technology*. 1996, 7-8(34): 413~420.
 - 74 Lee J. J., Choi J.Y., Park J.W. Simultaneous sorption of lead and chlorobenzene by organobentonite. *Chemosphere*. 2002, 10(49): 1309~1315.
 - 75 V.B. Fainerman, S.A. Zholob, M. Leser, et al. Competitive adsorption from mixed nonionic surfactant/protein solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 274:496~501.
 - 76 赵桂瑜, 周琪. 页岩陶粒对水体中磷的吸附作用及动力学环境污染与防治. 2007, 29(3):182~185.
 - 77 潘放, 赵平. 钢渣在沥青路面基层中的应用. *合肥工业大学学报 (自然科学版)*. 2002, 25(6): 1218~1221.
 - 78 施惠生, 郭蕾. 钢渣对硅酸盐水泥水化硬化的影响研究. *水泥技术*. 2004, 2: 21~24.
 - 79 L. Wang, J. X. Yang. Study of graft copolymerization onto chitosan. *Acta Polymerica Science*. 1994, (2):188~191.
 - 80 S. Santos, R. Machado, N. C. M. Joana, et al. Treatment of acid mining waters. *Minerals Engineering*. 2004, 2(17): 225~232.
 - 81 J. B. Xiong, Z. L. He, Q. Mahmood, et al. Phosphate removal from solution using steel slag through magnetic separation. *Journal of Hazardous Materials* 152:211~215

- 82 A. Drizo, C. Forget, R.P. Chapuis, et al. Phosphorus removal by electric arc furnace steel slag and serpentinite. *Water Research*, 2006, 40: 1547~1554.
- 83 W. Cha, J. W. Kim, H. C. Choi. Evaluation of steel slag for organic and inorganic removals in soil aquifer treatment. *Water Research*. 2006, 40: 1034~1042.
- 84 S. V. Dimitrova, D. R. Mehanjiev. Interaction of blast-furnace slag with heavy metal ions in water solutions. *Water Research*. 2000, 34 (6):1957~1961.
- 85 L. Curkovic, S. C. Stefanovic, A. R. Mioe. Batch Pb and Cu removal by electric furnace slag. *Water Research*. 2001, 35 (14):3436~3440.
- 86 E. Nehrenheim, J.P. Gustafsson, Kinetic sorption modelling of Cu, Ni, Zn, Pb and Cr ions to pine bark and blast furnace slag by using batch experiments. *Bioresource Technology*, 2008, 99(6):1571~1577.
- 87 D. H. Kim, M. C. Shin, H. D. Choi, et al. Removal mechanisms of copper using steel-making slag: adsorption and precipitation. *Desalination*. 2008, 223: 283~289.
- 88 S. H. Jang, Y. G. Jeong, B. G. Min, et al. Preparation and lead ion removal property of hydroxyapatite/polyacrylamide composite hydrogels. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, 159: 294~299.
- 89 S. H. Jang, B. G. Min, Y. G. Jeong, et al., Removal of lead ions in aqueous solution by hydroxyapatite/polyurethane composite foams, *Journal of Hazardous Materials*. 2007, 152:1285~1292.
- 90 Z. Elouear, J. Bouzid, N. Boujelben, et al. Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, 156: 412~420.
- 91 E. Mavropoulos, A. M. Rossi, A. M. Costa, et al., Studies on the mechanisms of lead immobilization by hydroxyapatite, *Environ. Sci. Technol*. 2002, 36: 1625~1629.
- 92 瑞恩 P.施瓦茨巴赫, 菲利普 M.施格文, 迪特尔 M.英博登著. 王连生等译. 环境有机化学.北京:化学工业出版社.2004: 181.
- 93 J. J. W. Watter, M. M. Plau, E. K. Lynn. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. *Environ Sci Technol*. 1992, 26(10): 1995~1962.

-
- 94 A. Dabrowski. Adsorption from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2001, 93(1):135~224.
 - 95 S. H. Wu, P. Pendleton. Adsorption of anionic surfactant by activated carbon: effect of surface chemistry, ionic strength, and hydrophobicity. *J Colloid Interface Sci*. 2001, 243 (2):306~315.
 - 96 Z. Aksu, U. Acikel. Modelling of a single-staged bioseparation process for simultaneous removal of iron(III) and chromium(VI) by using *Chlorella vulgaris*. *Biochemical Engineering Journal*. 2000, 4:229~238
 - 97 朱步瑶, 赵振国. 界面化学基础. 北京: 化学工业出版社, 2003.
 - 98 潘纲. 亚稳平衡态吸附(MEA) 理论—传统吸附热力学理论面临的挑战与发展. *环境科学学报*. 2003, 23(2): 156~173.
 - 99 J. P. McKinley, E. A. Jenne. Experimental investigation and review of the “solids concentration” effect in adsorption studies. *Environ. Sci. Technol*. 1991, 25(12): 2082~2087.
 - 100 李薇, 潘纲, 陈灏等. 用延展X射线精细结构吸收光谱研究Zn(II)-TiO₂体系的颗粒物浓度效应和吸附可逆性. *核技术*. 2007, 30(3): 165~170.
 - 101 C. P. Slomp, J. F. P. Malschaert, V. W. Raaphorst. The role of adsorption in sediment-water exchange of phosphate in northsea continental margin sediments. *Limnol Oceanogr*. 1998, 43(5): 832~846.
 - 102 L. Lv, K. Wang, X. S. Zhao. Effect of operating conditions on the removal of Pb²⁺ by microporous titanosilicate ETS-10 in a fixed-bed column. *J Colloid Interface Sci*. 2007, 305: 218~225.
 - 103 L. Lv, Y. Zhang, K. Wang, et al. Modeling of the adsorption breakthrough behaviors of Pb²⁺ in a fixed bed of ETS-10 adsorbent. *J Colloid Interface Sci*. 2008, 325(1): 57~63.
 - 104 M. A. Stylianou, V. J. Inglezakis, K. G. Moustakas, et al. Removal of Cu(II) in fixed bed and batch reactors using natural zeolite and exfoliated vermiculite as adsorbents. *Desalination*. 2007, 215: 133~142.
 - 105 H. G. Fuhrman, P. Wu, Y. S. Zhou, et al. Removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from polluted water using an iron based sorbent. *Desalination*. 2008, 226: 357~370.

- 106 D. Tiwari, H. U. Kim, S. M. Lee. Removal behavior of sericite for Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions: Batch and column studies. *Sep. Sci. Technol.* 2007, 57: 11~16.
- 107 S. Mohan, G. Sreelakshmi. Fixed bed column study for heavy metal removal using phosphate treated rice husk. *J. Hazard. Mater.* 2008, 153: 75~82.
- 108 S. V. Dimitrova. Use of granular slag columns for lead removal. *Water Res.* 2002, 36: 4001~4008.
- 109 U. Kumar, M. Bandyopadhyay. Fixed bed column study for Cd(II) removal from wastewater using treated rice husk. *J. Hazard. Mater.* 2006, 129(1-3): 253~259.
- 110 R. P. Han, J. H. Zhang, W. H. Zou, et al. Biosorption of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by chaff in a fixed-bed column. *J. Hazard. Mater.* 2006, 133(1-3): 262~268.
- 111 V. J. P. Vilar, S. C. R. Santos, R. J. E. Martins, et al. Cadmium uptake by algal biomass in batch and continuous (CSTR and packed bed column) adsorbers. *Biochemical Engineering Journal.* 2008, 42(3): 276~289.
- 112 O. Ozdemir, M. Turan, A. Z. Turan, et al. Feasibility analysis of color removal from textile dyeing wastewater in a fixed-bed column system by surfactant-modified zeolite (SMZ). *J. Hazard. Mater.* 2009, 166(2-3): 647~654.
- 113 R. P. Han, W. H. Zou, H. K. Li, et al. Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite. *J. Hazard. Mater.* 2006, 137(2): 934~942.
- 114 N. Fiol, C. Escudero, J. Poch, et al. Preliminary studies on Cr(VI) removal from aqueous solution using grape stalk wastes encapsulated in calcium alginate beads in a packed bed up-flow column. *Reactive and Functional Polymers.* 2006, 66(8): 795~807.
- 115 S. Kundu, A. K. Gupta. Analysis and modeling of fixed bed column operations on As(V) removal by adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC). *J. Colloid Interface Sci.* 2005, 290(1): 52~60.
- 116 S. S. Baral, N. Das, T. S. Ramulu. Removal of Cr(VI) by thermally activated weed *Salvinia cucullata* in a fixed-bed column. *J. Hazard. Mater.* 2009, 161(2-3): 1427~1435.

- 117 P. Lodeiro, R. Herrero, M. E. S. de Vicente. Batch desorption studies and multiple sorption–regeneration cycles in a fixed-bed column for Cd(II) elimination by protonated *Sargassum muticum* J. Hazard. Mater. 2006, 137(3): 1649~1655.
- 118 P. Lodeiro, R. Herrero, M. E. S. de Vicente. The use of protonated *Sargassum muticum* as biosorbent for cadmium removal in a fixed-bed column. J. Hazard. Mater. 2006, 137(1): 244~253.
- 119 文启孝. 土壤有机质研究方法. 农业出版社, 2000: 467
- 120 赵振国. 吸附作用应用原理. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- 121 A. A. Zorpas, I. Vassilis, M. Loizidou, et al. Particle Size effects on uptake of heavy metals from sewage sludge compost using natural zeolite clinoptilolite. J Colloid Interface Sci. 2002, 250: 1~4.
- 122 张恩仁, 张经. 长江河口悬浮物对几种金属吸附的 pH 效应. 海洋与湖沼. 2003, 34(3): 267~273.
- 123 郭建青, 钱碧华, 党爱翠等. 厦门九龙江河口区海水中溶解和颗粒态 Cu、Pb、Cd 的地球化学行为. 厦门大学学报(自然科学版). 2007, 46(1): 54~61.
- 124 戚艳平, 吴莹, 张经等. 夏季长江口中颗粒态及溶解态正构烷烃组成和迁移. 环境科学学报. 2006, 26(8): 1354~1361.
- 125 舒月红, 贾晓珊. CTMAB-膨润土从水中吸附氯苯类化合物的机理—吸附动力学与热力学. 环境科学学报. 2005, 25(11): 1530-1536.
- 126 M. H. Kurbatov, G. B. Wood, J. D. Kurbator. Isothermal adsorption of cobalt from dilute solutions. J. Phys Colloid Chem., 1951, 55 (7): 1170~1182.
- 127 A. Srivastava, P. C. Srivastava. Adsorption-desorption behaviour of zinc(II) at iron(III) hydroxide-aqueous solution interface as influenced by pH and temperature. Environ Pollut. 1990, 68(1-2): 171~180.
- 128 汤鸿霄, 薛汉斌. 粘土矿物吸附福污染物的基本特征. 环境科学学报. 1981, 1(2): 140~148.
- 129 G. Fu, H. E. Allen. Cadmium adsorption by oxic sediment. Water Res. 1992, 26(1), 225~233.
- 130 L. A. Warren, A. P. Zimmerman. The influence of temperature and NaCl on cadmium, copper and zinc partitioning among suspended particulate and dissolved phases in an urban river. Water Res. 1994, 28(9), 1921~1931.

- 131 K. M. Spark, B. B. Johnson, J. D. Wells. Characterizing heavy metal adsorption on oxides and oxyhydroxides. *Eur. J. Soil Sci.* 1995, 46(4): 621~631.
- 132 K. F. Hayes, J. O. Leckie. Modeling ionic-strength effects on cation adsorption at hydrous oxide-solution interfaces. *J Colloid Interface Sci.* 1987, 115(2): 564~572.
- 133 吴大清, 彭金莲, 刁桂仪等. 淡-咸水界面切换中矿物表面吸附性变化研究. *地球化学*. 1999, 28(2): 155~162.
- 134 吴宏海, 吴大清, 彭金莲. 溶液介质条件对重金属离子与石英表面反应的影响. *地球化学*. 2000(1): 523~531.
- 135 郝红英, 何孟常, 林春野. 腐殖酸对蒙脱石吸附镉离子的影响机理研究. *水土保持学报*. 2007, 21(4): 177~180.
- 136 王琳, 王宝贞. 饮用水深度处理技术. 北京:化学工业出版社, 2002 .
- 137 徐玉芬, 吴平霄, 党志. 蒙脱石/胡敏酸复合体对重金属离子吸附实验研究. *岩石矿物学杂志*. 2008, 27(3): 221~226.
- 138 S. B. Wang, T. Terdkiatburana, M. O. Tade. Single and co-adsorption of heavy metals and humic acid on fly ash. *Sep. Sci. Technol.* 2008, 58: 353~358.
- 139 S. Mozia, M. Tomaszewska, A. W. Morawski. Studies on the effect of humic acids and phenol on adsorption-ultrafiltration process performance. *Wat. Res.* 2005, 39: 501-509.
- 140 D. Irnai, A. H. A. Dabwan, S. Kaneco. Degradation of marine humic acids by ozone-initiated radical reactions. *Chem. Eng. J.* 2009, 148(2): 336~341.
- 141 H. F. Miao, W. Y. Tao. Ozonation of humic acid in water. *J. Chem. Technol. Biotech.* 2008, 83(3): 336~344.
- 142 岳钦艳, 李仁波, 高宝玉等. 腐殖酸以及共存阳离子对膨润土吸附废水中铅离子的影响. *环境科学*. 2008, 29(7): 1897~1902.
- 143 M. Arias, M. T. Barral, J. C. Mejuto. Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids. *Chemosphere.* 2002, 48: 1081~1088.
- 144 T. Saito, L. K. Koopal, S. Nagasaki, et al. Analysis of Copper Binding in the Ternary System Cu^{2+} /Humic Acid/Goethite at Neutral to Acidic pH. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39(13): 4886~4893.
- 145 W. L. Yan, R. B. Bai. Adsorption of lead and humic acid on chitosan hydrogel beads. *Wat. Res.* 2005, 39(4): 688~698.

-
- 146 M. Salman, B. E. Eswed, F. Khalili. Adsorption of humic acid on bentonite. *Applied Clay Sci.* 2007, 38(1-2): 51~56.
- 147 J. P. Chen, S. Wu, J. Simultaneous adsorption of copper ions and humic acid onto an activated carbon. *Colloid Interf. Sci.* 2004, 280(2): 334~342.
- 148 C. H. Wu, C. F. Lin, H. W. Ma, et al. Effect of fulvic acid on the sorption of Cu and Pb onto γ -Al₂O₃. *Water Res.* 2003, 37: 743~752.
- 149 C. H. Lai, C. Y. Chen. Removal of metal ions and humic acid from water by iron-coated filter media. *Chemosphere* 44 (2001) 1177~1184.
- 150 W. L. Yan, R. Bai, Adsorption of lead and humic acid on chitosan hydrogel beads. *Water Res.* 2005, 39 :688~698.
- 151 H. Katsumata, S. Kaneco, R. Matsuno, et al. Removal of organic polyelectrolytes and their metal complexes by adsorption onto xonotlite. *Chemosphere*, 2003, 52(5): 909~915.
- 152 H. Katsumata, S. Kaneco, H. Kasai, et al. Removal of humic substances and their metal complexes by adsorption. *Environ. Eng. Sci.* 2004, 21(3): 341~348.
- 153 A. G. Liu, R. D. Gonzalez. Adsorption/Desorption in a System Consisting of Humic Acid, Heavy Metals, and Clay Minerals. *J. Colloid Interf. Sci.* 1999, 218 (1): 225~232.
- 154 K. S. Murray, M. Lybeer, D. Cauvet, et al. Particle size and chemical control of heavy metals in bed sediment from the Rouge river Southeastern Michigan. *Environ Sci. Technol.* 1999, 33(7): 987~992.
- 155 A. A. Zorpas, I. Vassilis, M. Loizidou, et al. Particle size effects on uptake of heavy metals from sewage sludge compost using natural zeolite clinoptilolite. *J. Colloid Interface Sci.* 2002.250: 1~4.
- 156 M. Sprynskyy, B. Buszewski, A.P. Terzyk, et al. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, and Cd²⁺) adsorption on clinoptilolite. *J. Colloid Interface Sci.* 2006, 304: 21~28.
- 157 S. J. Köhler, P. Cubillas, J. D. R. Blanco et al. Removal of cadmium from wastewaters by aragonite shells and the influences of other divalent cations. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41: 112~118.
- 158 S. K. Ouki, M. Kavannagh. Treatment of metals-contaminated wastewaters by use of natural zeolites. *Wat. Sci. Technol.* 1999, 39: 115~122.

- 159 U. Wingenfelder, C. Hansen, C. Furrer, et al. Removal of heavy metals from mine waters by natural zeolites. *Environ.Sci. Technol.* 2005, 39: 4606~4613.
- 160 K. G. Bhattacharyya, S. S. Gupta. Adsorptive accumulation of Cd, Co, Cu, Pb, and Ni from water on montmorillonite: Influence of acid activation. *J Colloid Interface Sci.* 2007, 310: 411-424.
- 161 A. Ramesh, D. J. Lee, J. W. C. Wong. Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents. *J Colloid Interface Sci.* 2005, 291: 588-592.
- 162 B. H. Gu, J. Schmitt, Z. H. Chen, et al. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: Mechanisms and models. *Environ.Sci. Technol.* 1994, 28: 38-48.
- 163 L. Curkovic, S. C. Stefanovic, A. R. Mioe. Batch Pb^{2+} and Cu^{2+} removal by electric furnace slag. *Water Res.* 2001, 35: 3436~3440.
- 164 V. K. Gupta. Equilibrium uptake, sorption dynamics, process development, and column operations for the removal of copper and nickel from aqueous solution and wastewater using activated slag, a low-cost adsorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37: 192~202.
- 165 A. Lopez-Delgado, C. Perez, F.A. Lopez. Sorption of heavy metals on blast furnace sludge. *Water Res.* 1998, 32(4): 989-996
- 166 熊毅. 《土壤胶体》(第二册), 科学出版社, 1985.
- 167 武玫玲. 土壤矿质胶体的可变电荷表面对重金属离子的专性吸附. *土壤通报.* 1985, 16(2): 138~143.
- 168 袁东海, 张孟群, 高士祥等. 几种粘土矿物和粘粒土壤吸附净化磷素的性能和机理. *环境化学*, 2005, 24(1):7~11.
- 169 董晓丹, 周琪, 周晓东. 我国河流湖泊污染的防治技术及发展趋势. *地质与资源*, 2004, 13(1): 26~29.
- 170 T. E. M. Hulscher, G. Comelissen. Effect of temperature on sorption equilibrium and sorption kinetics of organic micropollutants-a review. *Chemosphere.* 1996, 32(4):609~626.
- 171 S. H. Jang, Y.G. Jeong, Min B.G., et al. Preparation and lead ion removal property of hydroxyapatite/polyacrylamide composite hydrogels. *J. of Hazardous Materials.* 2008, 159: 294~299.

- 172 Y. Hashimoto, T. Sato. Removal of aqueous lead by poorly-crystalline hydroxyapatites. *Chemosphere*. 2007, 69:1775~1782.
- 173 A. Corami, S. Mignardi, V. Ferrini. Cadmium removal from single- and multi-metal (Cd+Pb+Zn+Cu) solutions by sorption on hydroxyapatite. *J. of Colloid and Interface Science*. 2008, 317: 402~408.
- 174 S. Sugiyama, K. Fukuta, K. I. Sotowa. Formation of hydroxyapatite-layer on glass plate and its removal-renewal properties for aqueous cadmium. *J. of Colloid and Interface Science*. 2006, 299: 270~273.
- 175 E. Mavropoulos, A. M. Rossi, A. M. Costa, et al. Studies on the mechanisms of lead immobilization by hydroxyapatite. *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36: 1625~1629.
- 176 Q.Y. Ma, S.J. Traina, T.J. Logan, J.A. Ryan. In-situ lead immobilization by apatite. *Environ. Sci. Technol.* 1993,27:1803~1810.
- 177 Y.P. Xu, F.W. Schwartz. Lead immobilization by hydroxyapatite in aqueous solutions, *J. Contam. Hydrol.* 1994, 15:187~206.
- 178 X. Chen, J.V. Wright, J.L. Conca, L.M. Peurrung, Effects of pH on heavy metal sorption on mineral apatite, *Environ. Sci. Technol.* 1997, 31: 624~631.
- 179 S.K. Lower, P.A. Maurice, S.J. Traina, Simultaneous dissolution of hydroxyapatite and precipitation of hydroxypyromorphite: direct evidence of homogeneous nucleation, *Geochim. Cosmochim. Ac.* 1998, 62:1773~1780.
- 180 E. Mavropoulos, A.M. Rossi, A.M. Costa, C.A.C. Perez, J.C. Moreira, M. Saldanha, Studies on the mechanisms of lead immobilization by hydroxyapatite, *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36:1625~1629.

攻读博士学位期间发表的论文及其它成果

发表的学术论文

- 1 Wenhua Hou, Xiao Chen, Guanling Song, Qunhui Wang, Jianqi Zhang. Effects of copper and cadmium on heavy metal polluted waterbody restoration by duckweed (*Lemna minor*). *Plant Physiol Biochem.* 2007, 45(1): 62~69. **(SCI)**
- 2 Wenhua Hou, Xiao Chen, Guanling Song, Qunhui Wang, Wei Meng. Effects of water conditions on the P distribution in the constructed duckweed (*Lemna minor*) microcosm, *Int. J. Environ. Pollut.* 2009, 37(2/3): 150~165. **(SCI)**
- 3 Xiao Chen, Wenhua Hou, Qunhui Wang. Adsorption of Cu, Cd, Zn and Pb ions from aqueous solutions by electric arc furnace slag and the effects of pH and grain size. *Chemical and Biochemical Engineering Q. Journal.* (待刊) **(SCI)**
- 4 陈晓, 贾晓梅, 侯文华, 汪群慧. 人工湿地系统中填充基质对磷的吸附能力. *环境科学研究.* 2009, 22(9): 1068~1073.
- 5 陈晓, 侯文华, 汪群慧. 电炉钢渣对水中 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} 的去除作用. *环境科学.* 2009, 30(10): 134~139.

哈尔滨工业大学博士学位论文原创性声明

本人郑重声明：此处所提交的博士学位论文《钢渣对水中重金属离子的吸附去除研究》，是本人在导师指导下，在哈尔滨工业大学攻读博士学位期间独立进行研究工作所取得的成果。据本人所知，论文中除已注明部分外不包含他人已发表或撰写过的研究成果。对本文的研究工作做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式注明。本声明的法律结果将完全由本人承担。

作者签名： 

日期： 2011 年 1 月 16 日

哈尔滨工业大学博士学位论文使用授权书

《钢渣对水中重金属离子的吸附去除研究》系本人在哈尔滨工业大学攻读博士学位期间在导师指导下完成的博士学位论文。本论文的研究成果归哈尔滨工业大学所有，本论文的研究内容不得以其它单位的名义发表。本人完全了解哈尔滨工业大学关于保存、使用学位论文的规定，同意学校保留并向有关部门送交论文的复印件和电子版本，允许论文被查阅和借阅，同意学校将论文加入《中国优秀博硕士学位论文全文数据库》和编入《中国知识资源总库》。本人授权哈尔滨工业大学，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文，可以公布论文的全部或部分内容。

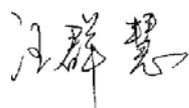
本学位论文属于（请在以下相应方框内打“√”）：

保密 ，在 _____ 年解密后适用本授权书

不保密

作者签名： 

日期： 2011 年 1 月 16 日

导师签名： 

日期： 2011 年 1 月 16 日

致 谢

本文是在汪群慧教授和侯文华研究员的精心指导和悉心关怀下完成的。两位导师对科研工作的严谨、务实、创新的精神，孜孜不倦、严于律己的事业心和责任心，使我受益匪浅、终生难忘。论文工作期间师从导师学到的一切将激励我在今后的工作和学习中，时刻保持勤奋刻苦的工作态度和求实创新的敬业精神。值此论文结束之际，谨向我的恩师汪群慧教授和侯文华研究员表示崇高的敬意和衷心的感谢！

感谢李发生研究员、姜霞博士为实验顺利进行提供的有力条件，在论文完成过程中得到闻凤尾、贾晓梅、李磊、侯一鸣、旁香蕊等同门及朋友们的帮助，他们在实验和生活中给予了诸多照顾和帮助，使得实验得以顺利进行，对此表示衷心感谢。

最后还要深深地感谢我的父母和女友给予我的支持、鼓励和关爱，使我能够安心于学习和科研，谨祝他们身体健康。

个人简历

陈晓（1982~）男，汉族，山东省淄博市人，环境工程专业，主要研究方向为水环境化学及污染控制。

2000年9月~2004年7月：哈尔滨工业大学（威海）环境工程系（学士）

2004年9月~2006年7月：哈尔滨工业大学市政环境工程学院（硕士）

2006年9月~2010年10月：哈尔滨工业大学市政环境工程学院（博士）