

# 矿冶废弃物填料对生活污水的吸附性能研究

郑好<sup>1</sup>, 龚香宜<sup>1,2</sup>, 黄自力<sup>1</sup>,

(1. 武汉科技大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430081;

2. 中国地质大学生物地质与环境地质教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074)

**摘要:**填料是人工湿地的主要组成部分,通过实验研究了粉煤灰、钢渣、高铁尾矿、铁尾矿、铁屑五种产量较大的矿冶废弃物作为人工填料对生活污水中 TP、TN 及 COD 的吸附性能。结果显示,24h 内五种填料对污染物的去除随投加量的增加而增大。五种填料对 TP 的吸附比较明显,其中粉煤灰和钢渣去除效率最高,10min 内去除效率可达 90% 以上。同时发现五种填料对 TN、COD 的吸附效果不理想,在 24h 内 TN 和 COD 去除率最高的均为钢渣,分别为 15.73% 和 12.38%。

**关键词:**人工湿地; 矿冶废弃物; 填料; 生活污水

**中图分类号:**TD926.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2012)02-0043-05

人工湿地系统是利用物理、化学和生物的协同作用实现污染物净化的污水处理工艺,具有投资低、能耗低、运行费用低、运行管理及操作简便、出水水质好、处理效果理想等特点<sup>[1-3]</sup>,集环境效益、经济效益和社会效益于一体,是一种适合可持续发展战略的污水处理新兴工艺。填料是人工湿地的重要组成部分,在湿地中发挥着重要作用<sup>[4-5]</sup>。填料在承载植物的同时,本身对污染物也有很好的吸附作用。

粉煤灰是冶炼厂、火力发电厂排放的固体废渣,21 世纪初我国粉煤灰的产生量已超过 1.8 亿 t,综合利用率低于 40%<sup>[6]</sup>;钢渣、尾矿、铁屑等同属于冶金废弃物,产量巨大,我国目前对此类废物的利用率远低于发达国家<sup>[7-10]</sup>。这些矿冶废弃物的堆放不仅占用土地,而且对环境造成二次污染,严重危害生态环境。在我国可持续发展战略目标下,将矿冶废弃物作为新的矿物资源,探索新途径提高其综合

利用率,达到资源再生的目的。本文研究了粉煤灰、铁屑、钢渣、铁尾矿及高铁尾矿五种工业废弃物对 TP、TN、COD 的吸附性能,为人工湿地填料的选择提供依据。

## 1 试验部分

### 1.1 试验填料

粉煤灰取自武钢自备电厂、铁屑和钢渣均取自武汉钢铁集团冶金渣分公司、铁尾矿取自大冶铁矿尾矿、高铁尾矿取自鄂西赤铁矿选矿尾矿。各填料主要成分见表 1,粒径分布及含量见表 2。

### 1.2 试验主要仪器

主要仪器有:电子分析天平 BS2224S、增力电动搅拌器 DJ1C、KDB - III COD 快速消解仪、不锈钢双层立式蒸汽压力消毒器 YX - 400B、紫外可见分光光度计 T6 新世纪、紫外可见分光光度计 UV -

mental result showed that the technology of alkali dissolving is better than that of acid leaching, the leaching rate of acid leaching is 22.1%, alkali 30.6%. Thus, the optimum technological condition by alkali dissolving was determined: the reaction temperature is 100°C, the reaction time is 4h, the ratio of NaOH to SiO<sub>2</sub> is 4. Under this condition, the leaching rate of white carbon black can reach 48.5%. The oil shale residue can be utilized rationally, realizing waste recovery.

**Key words:** Chemical way; Oil shale residue; White carbon black; Alkali dissolving

收稿日期:2011-07-11; 改回日期:2011-09-16

基金项目:生物地质与环境地质教育部电脑实验室开放课题(BGEGF200806);武汉科技大学校基金(2008XY30)。

作者简介:郑好(1986-),女,硕士研究生在读,研究方向水污染控制。

表 1 填料主要成分

Table 1 Main components of substrates

成分	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
粉煤灰/%	3.335	3.24	44.12	26.84	0.691
钢渣/%	36.34	27.90	12.18	2.11	12.23
高铁尾矿/%	7.31	42.81	25.51	8.75	1.28
铁尾矿/%	17.93	15.44	37.16	7.31	5.29
铁屑/%	9.58	78.58	8.31	2.38	1.17

表 2 填料粒径分布及含量

Table 2 Particle size distribution and contents of substrates

粒径/mm	+0.9	-0.9+0.3	-0.3+0.15	-0.15+0.105	-0.105+0.097	-0.097+0.076	-0.076
粉煤灰/%	0.00	0.00	0.00	1.50	1.10	1.40	75.00
钢渣/%	15.00	15.50	19.00	24.00	4.00	3.00	2.00
高铁尾矿/%	0.00	12.50	18.50	26.00	27.00	7.00	6.50
铁尾矿/%	3.50	10.00	26.00	24.00	7.50	5.00	2.40
铁屑/%	6.50	8.50	17.00	40.00	1.50	1.40	1.60

表 3 试验所用原水水质分析结果

Table 3 Analysis results of water quality

指标	COD <sub>Cr</sub>	TP	TN
质量浓度/mg · L <sup>-1</sup>	200	3	20

表 4 水质分析方法

Table 4 Analysis method of water quality

序号	水质指标	检测方法
1	TP	钼酸铵分光光度法
2	TN	碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法
3	COD <sub>Cr</sub>	微波快速消解滴定法

$$\text{去除率} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C<sub>0</sub>—配水的污染物的浓度, mg/L

C—处理后污染物的浓度, mg/L

### 2.1 投加量对填料吸附效果的影响

分别取 5 个不同投加量填料投入 150ml 锥形瓶, 加入一定量模拟废水, 电动搅拌机转速 150r/min 搅拌 24h, 静置一段时间后用 0.45μm 滤纸过滤, 分析滤液中 TP、TN、COD 的含量。

#### 2.1.1 填料投加量对 TP 去除效果的影响

从图 1 可以看出 5 种填料对 TP 的吸附效率随填料投加量的增加逐渐提高, 总体上钢渣和粉煤灰对 TP 的去除效果最好, 在较低投加量时去除效率仍能达到 90%, 随投加量的增加去除效率略有提

2550。

### 1.3 试验水样

试验用水采用人工配置废水, 水样指标见表 3。

### 1.4 分析方法

水样分析方法见表 4。

## 2 结果与讨论

污染物去除率计算方法如下:

高, 而高铁尾矿、铁尾矿和铁屑随投加量的增大去除效率明显增强, 投加量大于 60g/L 时, 去除率的增加逐渐缓慢。这表明在达到相同去除效果的情况下, 钢渣和粉煤灰的用量最少。结合 TP 去除率随填料投加量的变化和经济性可知, 各个填料对 TP 吸附的最佳投加量为: 粉煤灰 40g/L、钢渣 20g/L、高铁尾矿 60g/L、铁尾矿 80g/L、铁屑 80g/L。这表明在达到相同去除效果的情况下, 钢渣用量最少。

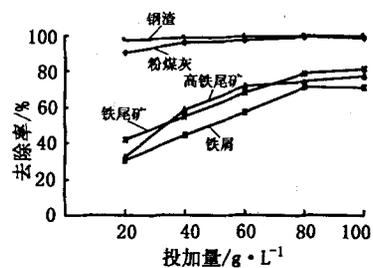


图 1 填料投加量与 TP 去除率的关系

Fig. 1 Correlation between substrate dosage and TP removal rate

#### 2.1.2 填料投加量对 TN 去除效果的影响

从图 2 可以看出 5 种填料对 TN 的吸附随填料投加量的增加去除率有所提高, 但总体上对 TN 的去除效果不及 TP 明显。比较而言, 钢渣和铁尾矿对 TN 的去除效果稍好。各个填料对 TN 吸附的较佳投加量为: 粉煤灰 60g/L、钢渣 80g/L、高铁尾矿

80g/L、铁尾矿 60g/L、铁屑 100g/L。这表明在达到相同去除效果的情况下,粉煤灰和铁尾矿的用量最少。

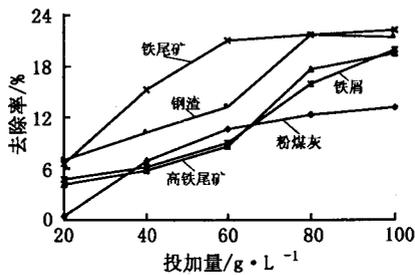


图2 填料投加量对 TN 吸附效果的影响

Fig.2 Effect of substrate dosage on TN adsorption

### 2.1.3 填料投加量对 COD 去除效果的影响

从图3可以看出5种填料对COD的吸附随填料投加量的增加去除率有所提高,其中铁尾矿的吸附效果在投加量为60g/L时达最大,80g/L时又有所下降。总体上COD的去除效果不明显,比较而言,钢渣和铁尾矿对TN的去除效果稍好。结合COD去除率随填料投加量的变化和经济性可知,各个填料对COD吸附的较佳投加量为:粉煤灰100g/L、钢渣80g/L、高铁尾矿80g/L、铁尾矿60g/L、铁屑100g/L。这表明在达到相同去除效果的情况下,铁尾矿的用量最少。

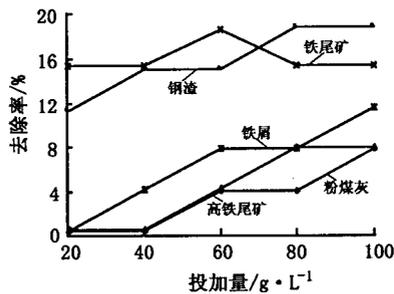


图3 投加量对 COD 吸附效果的影响

Fig.3 Influence of dosage on COD adsorption

## 2.2 吸附时间对吸附效率的影响

取试验填料60g投入1000mL大烧杯,加入1000mL模拟废水,用电动搅拌机在150r/min的转速下充分搅拌,设定取样时间为5min、10min、30min、1h、2h、4h、6h、9h、12h、24h,定时停止搅拌,静置一段时间后用0.45 $\mu$ m滤纸过滤,分析滤液中TP、TN、COD的含量。

### 2.2.1 对P的吸附

各个填料对P的吸附效率见图4。钢渣对P的吸附性能最好,去除率在5min内就能达到90%以上;粉煤灰吸附P的效果次之,5min内粉煤灰就能快速去除污水中的磷,去除率达到80%以上,10min内去除效率达到90%以上;高铁尾矿吸附P的效果良好,4h内可以去除70%以上的P;铁尾矿吸附P的性能劣于高铁尾矿,24h对P的去除率高于70%;铁屑吸附P的能力最差,24h对P的去除不到50%。

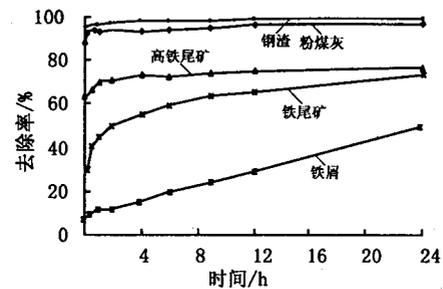


图4 5种填料对TP的去除率

Fig.4 TP removal rate of 5 kinds of substrates

钢渣良好的吸附性能是由于它具有多孔、比表面积大、吸附性能好等特性,且钢渣比重大易沉淀分离,因此吸附性能显著。与其他填料相比,钢渣的氧化钙含量稍高,磷酸根易与钙离子形成磷酸钙沉淀,甚至进一步转化为稳定的羟基磷酸钙。相比较而言,粉煤灰的粒径较小,粒径大多小于0.076 $\mu$ m,因此,粉煤灰具有较大的比表面积,且其具有与钢渣相似的多孔结构,能快速的将污水中的磷吸附。另外,粉煤灰中氧化硅、氧化铝的含量较高,使其存在许多铝、硅活性点,易与水中带负电的磷酸根产生絮凝,从而增强了其吸附能力。高铁尾矿与铁尾矿相比,高铁尾矿的吸附较快,4h内基本达到平衡,去除率达70%以上,可能是由于颗粒细,达到吸附平衡时间较短。但两种尾矿反应24h时两者去除效率相差不大,且24h内铁尾矿的吸附未达到吸附平衡,在更长时间内尾矿的吸附容量可能更大。

### 2.2.2 对N的吸附

各个填料对TN的去除率见图5。从图中可知,各个填料24h内对TN的去除率均不明显,填料的最高N去除率分别为:钢渣15.73%、铁尾矿7.83%、铁屑7.61%、高铁尾矿6.27%、粉煤灰3.66%。由试验结果得知,人工湿地工艺处理生活污水过程中,填料对NO<sub>3</sub><sup>-</sup>吸附作用不明显,人工湿地

脱氮主要通过微生物的硝化和反硝化作用实现。试验反应时间较短,不足以提供厌氧环境使反硝化作用顺利进行。

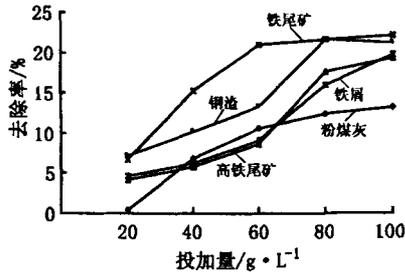


图 5 填料对 TN 的去除率

Fig. 5 TN removal rate of substrates

2.2.3 对 COD 的吸附

各个填料对 COD 的去除率见图 6。从图中可知,各个填料对 COD 的去除率均不理想,各个填料 24h 内对 COD 的去除率均未超过 15%,各个填料最高去除率为粉煤灰 10.54%、钢渣 12.38%、高铁尾矿 5.24%、铁尾矿 9.35%、铁屑 8.26%。人工湿地去除 COD 的机理主要包括基质吸附、微生物生命活动降解和植物的吸收。其中不溶性有机物通过沉淀、过滤可被基质和植物截留,进而被微生物利用;可溶性有机物则通过生物膜的吸附、吸收以及微生物生命活动摄取有机物为营养而被利用分解去除。由于试验反应时间较短,且试验过程搅拌,两者均不利于微生物的附着及生物膜的形成。

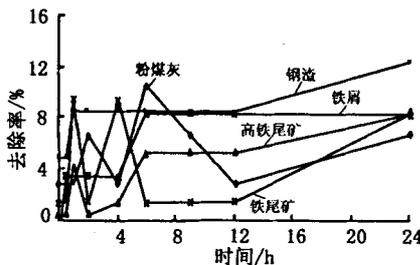


图 6 填料对 COD 的去除率

Fig. 6 COD removal rate of substrates

3 结 论

1. 填料对污染物的去除随填料投加量的增加而增加。

2. 对于生活污水中的总磷,各种填料都有不同程度的吸收。24h 内 5 种填料对磷的吸附效率大小依次为:钢渣 > 粉煤灰 > 高铁尾矿 > 铁尾矿 > 铁屑。

3. 湿地填料对污染物的去除是物理、化学吸附,微生物生命活动等各种机制协同作用的结果。

4. 粉煤灰、钢渣、铁屑及铁尾矿均为产量很大的矿冶废弃物,来源广泛,成本低廉,将它们作为填料用于人工湿地污水处理可以达到以废治废的目的,得到经济效益和环境效益的双赢。

参考文献:

[1] 王晓明,张华,宫宇周. 几种基质对磷的吸附效果对比研究[J]. 环境科学与技术,2010,33(6):530-533.

[2] 赵玉华,邢国印,赵杰. 人工湿地填料对氮磷的静态吸附筛选实验[J]. 辽宁化工,2009,38(11):773-776.

[3] 吴振斌. 复合垂直流人工湿地[M]. 北京:科学出版社,2008.

[4] Saladevan K, Bavor H J. Phosphate adsorption characteristics of soils, slags and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems [J]. Water Research, 1998, 32(2):393-399.

[5] 徐祖信,谢海林,叶建锋. 模拟炉渣垂直潜流人工湿地的除磷性能分析[J]. 环境污染与防治,2007,29(4):241-243.

[6] 林立君,张志辉. 粉煤灰除磷试验研究[J]. 粉煤灰综合利用,2010(2):29-33.

[7] 赵桂瑜,周琪. 钢渣吸附除磷机理研究[J]. 水处理技术,2009,35(11):45-47.

[8] Ortiz, et al. Use of steel conveyer slag as nickel adsorber to wastewater treatment. Waste Management, 2001, 21(7):631-635.

[9] 陈帮,夏晓鸥,罗秀建,等. 钢渣综合利用的高效预处理[J]. 矿产综合利用,2009(5):37-39.

[10] 李灿华,钟风万. 钢渣治理与利用技术的进展[J]. 武汉技术,2006,44(1):50.

Research on Adsorption Capability of Mining and Metallurgical Wastes for Domestic Wastewater

ZHENG Hao<sup>1</sup>, GONG Xiang-yi<sup>1,2</sup>, HUANG Zi-li<sup>1</sup>

(1. College of Resources & Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan, Hubei, China;

# 回水中的微细粒矿物资源化利用

曾理, 姜小明, 杨远敏

(贵州大学化学与化工学院, 贵州 贵阳 550025)

**摘要:**利用酸性工业废水,采用双反浮选方法对贵州某中低品位硅钙质磷矿进行浮选试验。考察磨矿细度、酸性废水用量、捕收剂用量对精矿  $P_2O_5$  品位和回收率的影响。结果表明,当磨矿细度  $-0.074mm76.8\%$ ,利用酸性废水和新型脱硅捕收剂 BY,可使原矿  $P_2O_5$  品位为  $25.75\%$  的硅钙质磷矿获得  $P_2O_5$  品位为  $31.29\%$ ,回收率为  $85.90\%$  的磷精矿。既可降低生产成本,又可获得较好的浮选指标。

**关键词:**胶磷矿; 酸性废水; 浮选; 磷精矿

**中图分类号:**TD923 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2012)02-0047-04

磷矿是制取磷肥及磷酸等磷制品的重要矿物原料,也是精细磷化工的物质基础,在经济和社会发展中具有重要的地位和作用<sup>[1]</sup>。我国现有磷矿石总储量中大多是中低品位磷矿,需要经过选矿富集才能被利用<sup>[2]</sup>。其中,硅钙质磷矿石属于较为难选的磷矿岩,在选矿过程中须同时排除碳酸盐和硅酸盐的杂质,才能满足磷肥加工的要求<sup>[3-5]</sup>。选矿过程中需不断加水以维持一定的矿浆浓度,产生了大量选矿废水却少有利用,造成了水资源的浪费和环境

的污染。本文针对中低品位硅钙质磷矿岩,利用酸性选矿废水和自制捕收剂,研究了双反浮选工艺并考察影响浮选指标的主要因素。

## 1 矿石性质

矿石采自贵州某地,主要矿物为胶磷矿,其次为白云石,伴有石英、长石、高岭石、方解石、水白云母、褐铁矿和黄铁矿等,还有极少量的重晶石、金红石、黑云母及赤铁矿等,矿物组成及含量见表1。

表1 磷矿中矿物组成及含量

Table 1 Mineral composition and contents of phosphate ore

矿物名称	胶磷矿	白云石	石英	水白云母	方解石	黄铁矿	褐铁矿	其他
含量/%	61.85	13.57	9.92	4.50	2.10	1.33	0.68	0.52

2. Key Lab of Biogeology and Environmental Geology of Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei, China)

**Abstract:** Substrate is a major component of constructed wetland. The adsorption capability of five mining and metallurgy wastes (fly ash, steel scoria, two Fe mine tailings, iron shaving) in constructed wetland for TP, TN and COD in domestic wastewater was studied by experiment. The results showed that the removal efficiency of contaminants increase with the dosage of substrates. In addition, the adsorption of these substrates for TP was obvious, and the removal efficiency of fly ash and steel scoria was up to 90% in 10 min. In the meanwhile, it was found that the adsorption of these substrates for TN and COD was not ideal. The steel scoriae had the highest removal efficiency for TN and COD, which was 15.73% and 12.38% in 24 hours respectively.

**Key words:** Constructed wetland; Mining and metallurgical wastes; Substrate; Domestic Wastewater

收稿日期:2011-10-13; 改回日期:2011-11-27

基金项目:贵州省工业攻关项目黔科合GY字([2010]3014),贵州大学研究生创新基金(校研理工2011050)

作者简介:曾理(1985-),女,硕士研究生,研究方向为难选矿石的选矿技术及资源综合利用。