Steel slag as Neutralization-Adsorption Material for Treatment of Acidic Cd^{2+}-Containing Wastewater

Huifen YANG, Chunge DANG, Jingjing XIAO

College of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing, China;

Email：yanghf@ustb.edu.cn

Abstract: Treatment effect of acidic Cd^{2+}-containing wastewater was investigated using steel slag as a water treatment material，and then mechanism of removal Cd^{2+} was discussed. The results showed the treatment effect of steel slag on acidic wastewater with different Cd^{2+} content was different, and the steel slag was a more suitable material for the treatment of acidic wastewater with low Cd^{2+} content. Under treatment conditions of the slag size fraction of -0.5+0mm, slag concentration of 10 $g{\cdot}L^{-1}$ and stirring speed of 120rpm, Cd^{2+}content in acidic wastewater was reduced after treatment of steel slag for a period. Acidic wastewater with Cd^{2+} content of 10 mg/L, Cd^{2+}concentration was reduced to 0.02 mg/L after 90 minutes of treatment, with Cd^{2+} content of 50 mg/L, reduced to 0.025 mg/L after 120 minutes and with Cd^{2+} content of 100 mg/L, reduced to 0.07 mg/L after 150 minutes. The Cd^{2+} concentration and pH of filtrate after treatment reached integrated wastewater discharge standard (GB8978-1996). Removal of Cd^{2+} in wastewater included three main processes: hydration reaction of active calcium silicate in steel slag,, production of $Cd(OH)_2$ precipitation in wastewater, deposition of $Cd(OH)_2$ on the surface of steel slag. Steel slag was a low cost material with the function of both neutralization and adsorption indeed.

Key words: steel slag; acidic wastewater; Cd^{2+}; neutralization; adsorption

钢渣对酸性含 Cd^{2+}废水的中和-吸附作用

杨慧芬，党春阁，肖晶晶

北京科技大学土木与环境工程学院，北京，中国，100083

Email：yanghf@ustb.edu.cn

摘要：以钢渣为水处理材料，研究了其对酸性含 Cd^{2+}废水的处理效果及机理。.结果表明，钢渣对含 Cd^{2+}浓度不同的酸性废水处理效果不同，更适合处理含 Cd^{2+}浓度较低的酸性废水的处理。在钢渣粒度-0.5+0mm，用量 10g/L，搅拌速度 120rpm 条件下，含 Cd^{2+} 10 mg/L 的酸性废水经 90min 的搅拌处理，Cd^{2+}降低到 0.02 mg/L，含 Cd^{2+} 50 mg/L 的酸性废水经 120min 的搅拌处理，Cd^{2+}降低到 0.025mg/L，含 Cd^{2+} 100 mg/L 的酸性废水经 150min 的搅拌处理，Cd^{2+}降低到 0.07 mg/L，达到《污水综合排放标准》(GB8978-1996)要求。钢渣对酸性废水中 Cd^{2+}的去除包括钢渣中碱性物质的水解、Cd^{2+}生成 $Cd(OH)_2$ 沉淀、生成的 $Cd(OH)_2$ 沉淀附着于钢渣表面等几个过程。钢渣是一种可以集中和沉淀、吸附过滤等功能于一体的廉价水处理材料。

关键词：钢渣；酸性废水；Cd^{2+}；中和；吸附

1 引言

在有色金属冶炼和电镀过程中，往往产生大量的对环境危害极大的含重金属离子的酸性废水。这类废水的处理方法很多，但常用方法仍为石灰中和法[1]。石灰中和法，虽对重金属离子有很高的去除率（大于99%），很强的适应性、成本低等优点。但石灰中和处理后生成的重金属氢氧化物——矾花，颗粒小，沉降速度慢，过滤脱水性能很差，造成重金属与水分离不彻底。另外，石灰中和法对重金属含量 10mg/L～100mg/L 的废水处理效果不理想[2]，目前吸附处理已成为这类重金属废水污染控制的最重要方法，活性炭无疑成为了一种使用最广的吸附材料，但活性炭因价格高而使用受限[3]。因此，寻找高效廉价的吸附材料已成为研究焦点。钢渣是炼钢过程排出的固体废物，常含有大量硅酸钙和游离氧化钙，又含有一定量金属铁和氧化铁，因而在水溶液中不仅具有较强的碱性，还具有一定的机械强度，同时钢渣表面为多孔结构，使其具有较大的比表面积和良好的吸附性能，因此，钢渣可被认为是一种同时集中和沉淀、吸附过滤等功

978-1-935068-16-7 © 2010 SciRes.

能于一体的廉价水处理材料[4]，在废水处理中具有很好的应用前景。目前钢渣已被用于处理含铬[4]、镍[5]、铜[6]、铅[7]、磷[8、9]、阳离子染料[10]等废水，还被用于中和过滤矿山酸性废水[11]，吸附去除污染土壤中的有机离子和无机离子[12]，固定废水中碳等[13]，但至今未见钢渣处理酸性含 Cd^{2+}废水的报导。因此，本研究拟利用包钢钢渣处理酸性含 Cd^{2+}模拟废水，并对其处理机制进行分析，为包钢钢渣的高值利用提供技术支持。

2 实验

2.1 原料

试验所用钢渣取自包头钢铁公司炼钢厂，取回的钢渣呈块状，外观黑灰色，密实坚硬。试样取回后，先用颚式破碎机将钢渣粉碎到 2 mm 以下，再分成三份，并用球磨机分别细磨至<1.0 mm、<0.5 mm 和 <0.35 mm，以供实验用。

以分析纯 $CdCl_2{\cdot}2.5H_2O$ 配制含 Cd^{2+}浓度为 100 mg/L 的模拟废水，所配废水 pH 值为 2，以使镉主要以 Cd^{2+}形式存在。10 mg/L 和 50 mg/L 的含 Cd^{2+}酸性废水用 pH2 溶液按比例冲淡 100 mg/L 含 Cd^{2+}废水而成。

2.2 方法

钢渣对酸性含 Cd^{2+}废水处理研究采用搅拌吸附法。称取一定量钢渣于 250 mL 锥形瓶中，倒入 100 mL 含 Cd^{2+}浓度不同的模拟废水，在 25℃、搅拌强度 120rpm 条件下吸附反应一定时间，经静置、过滤获得滤液，用双硫腙分光光度法（GB5750-85）测定滤液中剩余 Cd^{2+}浓度，按式(1)计算出钢渣对水中 Cd^{2+}的去除率。

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \qquad (1)$$

式(1)中：η 为吸附平衡时钢渣对废水中 Cd^{2+}的去除率；C_0 为废水中 Cd^{2+}的初始浓度，mg/L；C_t 为吸附时间为 t 时，废水中 Cd^{2+}的浓度，mg/L。

3 钢渣对酸性含 Cd^{2+}废水的处理效果

影响钢渣对酸性含 Cd^{2+}废水处理效果的主要因素应为钢渣的粒度、用量、吸附时间、废水初始 pH 值等。本研究重点考察这些影响因素。

3.1 钢渣粒度对酸性含 Cd^{2+}废水处理效果的影响

图 1 为钢渣粒度对酸性含 Cd^{2+}废水处理效果的影响。可见，随着钢渣粒度的减小，Cd^{2+}的去除率逐渐提高。因钢渣粒度的减小有利于钢渣中碱性成分的溶解，也有利于增大钢渣的比表面积，从而有利于提高体系的碱性，使 Cd^{2+}生成 $Cd(OH)_2$ 沉淀并吸附在钢渣表面而从水中去除。但很显然，钢渣对含 Cd^{2+}浓度不同的酸性废水处理效果不同，对含 Cd^{2+}浓度低的酸性废水处理效果较好，较高浓度的较差，原因可能是含 Cd^{2+}浓度越高，生成 $Cd(OH)_2$ 所需的 OH^-浓度越大，要求提供的 $Cd(OH)_2$ 沉积表面越多。

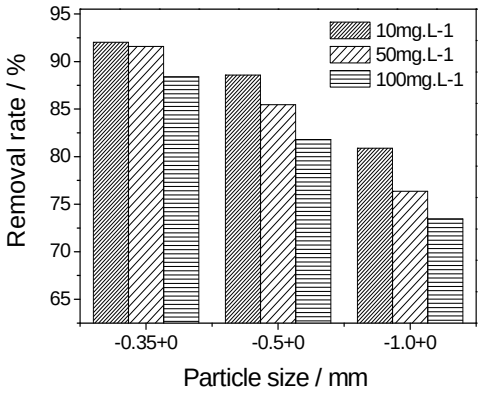

Fig. 1 Effect of particle size of steel slag on treatment of acidic Cd^{2+}-containing wastewater with slag concentration 10g·L^{-1} for 30 min at influent pH2.0

3.2 钢渣用量对酸性含 Cd^{2+}废水处理效果的影响

图 2 为钢渣用量对酸性含 Cd^{2+}废水处理效果的影响。

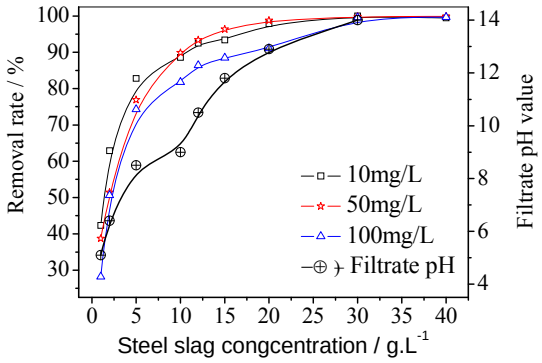

Fig. 2 Effect of steel slag concentration on treatment of acidic Cd^{2+}-containing wastewater with particle size of steel slag -0.5+0mm for 30 min at influent pH2.0

可见，当钢渣用量小于 20 g·L^{-1} 时，钢渣对水中 Cd^{2+}的去除率迅速提高。当钢渣用量大于 20 g·L^{-1} 时，含 Cd^{2+}10mg· L^{-1} 和 50 mg· L^{-1} 的废水去除效果已非常接近。当钢渣用量大于 30 g·L^{-1} 时，钢渣对三种含 Cd^{2+}浓

度废水中 Cd^{2+}的去除效果相当，其去除率均达到 99.5%以上。继续增大钢渣用量，Cd^{2+}浓度可达污水综合排放标准（GB8978-1996）[13]中规定的总镉排放浓度不大于 0.1mg·L^{-1} 的规定。由于滤液的 pH 值随着钢渣用量的增大持续上升，在钢渣用量 30 g·L^{-1} 时，其 pH 已达 14，超出污水综合排放标准对排放水 pH 6～9 的规定。因此，要使 Cd^{2+}浓度符合排放要求，pH 值超标。要使 pH 值符合排放要求，Cd^{2+}浓度又超标。本研究确定钢渣用量 10 g·L^{-1}，以保持滤液的 pH 值在 pH6～9 范围，以期通过后续条件优化提高钢渣对废水中 Cd^{2+}的去除率。

3.3 反应时间对酸性含 Cd^{2+}废水处理效果的影响

反应时间的长短影响钢渣中碱性成分的溶解量，也影响生成的 $Cd(OH)_2$ 在钢渣表面的沉积吸附量。图 3 为反应时间对酸性含 Cd^{2+}废水处理效果的影响。

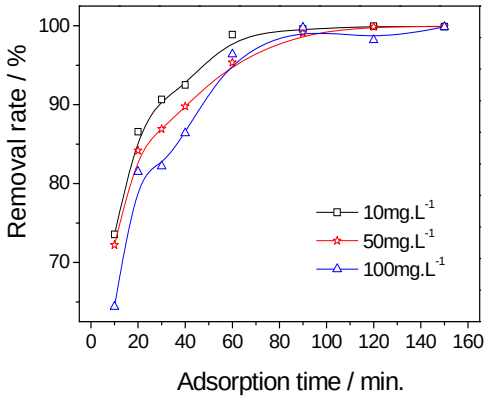

Fig.3 Effect of adsorption time on treatment of acidic Cd^{2+}- containing wastewater with particle size of steel slag -0.5+0mm , slag concentration 10g·L^{-1} at influent pH2.0

可见，随着反应时间的延长，三种 Cd^{2+}浓度的废水，其 Cd^{2+}的去除率均逐渐增大。反应 90min 后，增大幅度减小，三种 Cd^{2+}浓度 Cd^{2+}去除率均达到 99%以上，但由于废水初始 Cd^{2+}浓度不同，导致滤液中剩余的 Cd^{2+}浓度不同。如同样 90min 的反应时间，初始 Cd^{2+}浓度 10mg·L^{-1}、50mg·L^{-1}、100mg·L^{-1} 的含 Cd^{2+}废水，其 Cd^{2+}去除率分别 99.80%、99.58%和 99.09%，滤液中剩余的 Cd^{2+}浓度分别为 0.02mg·L^{-1}、0.21mg·L^{-1} 和 0.91mg·L^{-1}，只有初始 Cd^{2+}浓度 10mg·L^{-1} 的滤液剩余 Cd^{2+}浓度小于 0.1mg·L^{-1} 的排放标准；延长反应时间到 120min，初始 Cd^{2+}浓度 50mg·L^{-1} 和 100mg·L^{-1} 的含 Cd^{2+}废水，其 Cd^{2+}去除率分别提高到 99.95%、99.89%，滤液中剩余 Cd^{2+}分别降低到 0.025mg·L^{-1}、0.11mg·L^{-1}，前者 Cd^{2+}浓度小于 0.1mg·L^{-1} 的排放标准；继续延长反应时间到 150min，初始 Cd^{2+}浓度 100mg·L^{-1} 的含 Cd^{2+}废水，其 Cd^{2+}去除率提高到 99.93%，剩余 Cd^{2+}浓度降低到 0.07mg·L^{-1}，小于 0.1mg·L^{-1} 的排放标准。显然，钢渣对含 Cd^{2+}较低的酸性废水处理效率更高。

3.4 废水初始 pH 对酸性含 Cd^{2+}废水处理效果的影响

不同工业，排出的酸性重金属废水，其初始 pH 值不同，钢渣的处理效果应该有所不同。图 4 为废水初始 pH 值对酸性含 Cd^{2+}废水处理效果的影响。可见，废水初始 pH 值越高，滤液 pH 越大，对水中的 Cd^{2+}去除率越大。含 Cd^{2+}浓度 10mg.L^{-1} 和 50mg.L^{-1} 的两种废水，在初始废水 pH 值大于 5 时，其 Cd^{2+}的去除率就达到 99%以上，此时滤液 pH<9。而含 Cd^{2+}浓度 100mg.L^{-1} 的废水，当废水初始 pH>8 时，其 Cd^{2+}的去除率才达到 99%以上，此时滤液 pH>12。因此，钢渣更适合处理含 Cd^{2+}浓度较低，初始废水 pH 值 pH<6 的酸性废水，否则滤液中剩余 Cd^{2+}浓度和 pH 值无法同时满足排放要求。

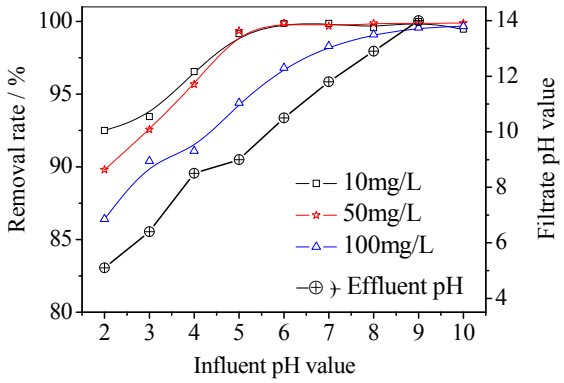

Fig 4. Effect of influent pH on treatment of acidic Cd^{2+}- containing wastewater with particle size of steel slag -0.5+0mm , slag concentration 10g·L^{-1} for 90 min

4 反应机理初探

含 Cd^{2+}酸性废水经过钢渣处理后，滤液中剩余的 Cd^{2+}浓度和 pH 符合污水综合排放标准的要求，其处理过程和作用机制可从钢渣的组成和性能得到解释。图 5 为钢渣的 X-射线衍射分析。

可见，钢渣中存在的主要矿物为：Ca_3SiO_5、Ca_2SiO_4、$Ca_2Fe_2O_5$、$CaFeO_4$、$MgFe_2O_4$ 和 FeO。其中，Ca_3SiO_5、Ca_2SiO_4 两种矿物具有水化反应活性，能发生水化反应而使水溶液呈碱性。碱性溶液不仅可

978-1-935068-16-7 © 2010 SciRes.

中和、提升酸性废水的 pH 值，并可使废水中的重金属离子 Cd^{2+}生成氢氧化物沉淀。

图 6 为粒度 <0.35 mm 钢渣的微观形貌。可见，钢渣有多孔的内部结构。经测试，空隙率达 56.46%，比表面积达 0.2967 m^2/g，有足够的表面可提供给 $Cd(OH)_2$ 沉淀吸附。

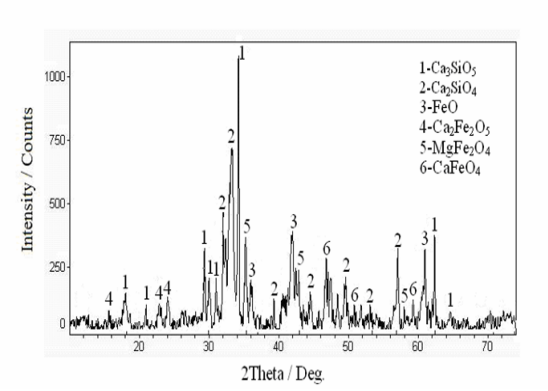

Fig.5 XRD pattern of received steel slag

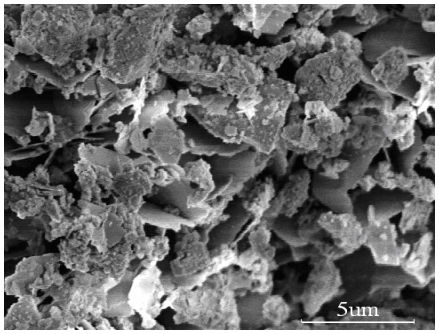

Fig.6 SEM image of received steel slag

因此可以判断，钢渣处理酸性含 Cd^{2+}废水的机制包括三个过程：①钢渣表面 Ca_3SiO_5、Ca_2SiO_4 等活性成分的水解使废水 pH 值上升成碱性，中和废水的酸性；②废水中 Cd^{2+}在钢渣形成的碱性溶液中生成 $Cd(OH)_2$ 沉淀；③生成的 $Cd(OH)_2$ 沉淀附着在钢渣表面而从废水中去除。过程中发生的主要化学反应可用式(1)、(2)和(3)表示：

$$2Ca_3SiO_5 + 6H_2O \rightarrow Ca_3Si_2O_7 \cdot 3H_2O + 3Ca(OH)_2 \quad (1)$$

$$2Ca_2SiO_4 + 4H_2O \rightarrow Ca_3Si_2O_7 \cdot 3H_2O + Ca(OH)_2 \quad (2)$$

$$Cd^{2+} + OH^- \rightarrow Cd(OH)_2 \downarrow \quad (3)$$

反应生成的 $Ca_3Si_2O_7 \cdot 3H_2O$ 具有很高的强度，生成的 $Ca(OH)_2$ 使溶液具有碱性。因此，钢渣对酸性含 Cd^{2+}废水的处理作用应该为中和-吸附作用。

5 结论

（1）钢渣粒径、用量、反应时间和初始废水 pH 值对酸性含 Cd^{2+}废水的处理均有较大的影响。在钢渣粒径-0.5+0mm，沸石用量 10 $g \cdot L^{-1}$，废水初始 pH2 条件下，钢渣与初始 Cd^{2+}浓度 10$mg \cdot L^{-1}$ 的含 Cd^{2+}废水吸附反应 90 min 或钢渣与初始 Cd^{2+}浓度 50$mg \cdot L^{-1}$ 的含 Cd^{2+}废水吸附反应 120min，均可使出水符合污水综合排放标准（GB8978-1996）标准的要求。

（2）钢渣更适合含 Cd^{2+}浓度低、废水初始 pH<6 的酸性含 Cd^{2+}废水的达标处理。

（3）钢渣对含 Cd^{2+}酸性废水的处理作用为中和-吸附作用，包括三个过程：钢渣中水溶性碱性物质的溶解并中和废水的酸性、Cd^{2+}生成 $Cd(OH)_2$ 沉淀、生成的 $Cd(OH)_2$ 沉淀吸附于钢渣表面等。这三个过程的共同作用降低了滤液中剩余 Cd^{2+}的浓度，提升了滤液的 pH 值。

致谢

感谢包头钢铁公司炼钢厂提供钢渣试样，感谢北京科技大学土木与环境工程学院和材料与工程学院为本研究提供测试条件。

References (参考文献)

[1] LIU Zhigang. Lime neutralization processed acid waste water containing heavy metal ions[J]. *Jiangxi Metallurgy*, 2003, 23(6), p109-110（Ch）.
刘志刚. 石灰中和法处理含重金属离子酸性废水[J]. 江西冶金，2003， 23（6），p 109-110.

[2] Yasemin Bulut, Zeki Tez..Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007,19（2）, p160-166.

[3] Yasemin Bulut, Zeki Tez. Adsorption studies on ground shells of hazelnut and almond[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, *149(1), P.* 35-41.

[4] YANG Huifen, FU Pingfeng, ZHOU Feng. Adsorption and reduction of Cr(VI) in aqueous solution using steel slag particles[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2008,8 (3), p499-503（Ch）.
杨慧芬，傅平丰、周枫. 钢渣颗粒对水中 Cr(VI)的吸附与还原作用研究过程工程学报，2008，8（3），p499-503.

[5] ORTIZ N, PIRES M.A.F., BRESSIANI J.C. Use of steel converter slag as nickel absorber to wastewater treatment [J]. *Waste Management*, 2001, 21(7), p631–635.

[6] KIM D.H., SHIN M.C., CHOI H.D, et al. Removal mechanisms of copper using steel-making slag: adsorption and precipitation [J]. *Desalination*, 2008, 223(1-3), p283–289.

[7] LIU Shengyu, GAO Jin, YANG Yijin, et al. Adsorption intrinsic kinetics and isotherms of lead ions on steel slag [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173(1-3), p558–562.

[8] XIONG Jibing, HE Zhenli, MAHMOOD Q., et al. Phosphate removal from solution using steel slag through magnetic separation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(1), p211–215.

[9] JHA V.K., KAMESHIMA.Y., NAKAJIMA A., et al. Utilization of steelmaking slag for the uptake of ammonium and phosphate ions from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*,

2008, 156(5), p156–162.
[10] BHATNAGAR A., JAIN A.K.A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 281(1), p49–55.
[11] GAHAN C.S., CUNBA M.L., SANDSTRŐM Å.Comparative study on different steel slags as neutralising agent in bioleaching [J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 95(3-4), p190–197.
[12] CHA W., KIM J., CHOI H. Evaluation of steel slag for organic and inorganic removals in soil aquifer treatment [J]. *Water Research*, 2006, 40(5), p1034 – 1042.
[13] GB8978-1996, Integrated wastewater discharge standard(Ch) GB8978-1996, 污水综合排放标准.

978-1-935068-16-7 © 2010 SciRes.