

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.08.009

添加高炉矿渣的多孔混凝土去除酸性水中重金属的实验研究

陈伟华¹, 魏 炜¹, 王 琴¹, 陈 娜¹, 卢水平^{2*}

(1. 上饶师范学院 化学与化工学院, 江西 上饶 334000;

2. 上饶师范学院 经济社会发展研究中心, 江西 上饶 334000)

摘要: 在多孔混凝土中添加高炉矿渣制成掺高炉矿渣多孔混凝土(BSPC), 与普通多孔混凝土相比较: BSPC对酸性水中TP、浊度、Mn和Fe的平均去除率随高炉矿渣掺量的增加而提升。其中掺20 g高炉矿渣BSPC的对TP、浊度、Mn和Fe的平均去除率较普通多孔混凝土分别提高了0.77%, 3.48%, 4.73%和8.67%; 掺40 g高炉矿渣BSPC较普通多孔混凝土去除率提升更显著, 分别为4.11%、7.93%、8.18%和12.57%; 三种不同多孔混凝土出水pH都达到GB20426-2006的排放要求。

关键词: 锰; 高炉矿渣; 去除率; 重金属

中图分类号: X53

文献标识码: A

Experimental Study on Removal of Heavy Metals in Acidic Water by Porous Concrete Adding Blast Furnace Slag

CHEN Weihua¹, WEI Wei¹, WANG Qin¹, CHEN Na¹, LU Shuiping^{2*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shangrao Normal University, Shangrao 334000, China;

2. Economic and Social Development Center, Shangrao Normal University, Shangrao 334000, China)

Abstract: We used Alkaline blast-furnace slag as admixture for porous concrete to make blast furnace slag porous concrete (BSPC). Compared with ordinary porous concrete, BSPC increased in the average removal rate of turbidity, total phosphorus, Fe and Mn in acid water with the amount of blast furnace slag increasing. The BSPC with 20 g blast furnace slag increased by 0.77%, 3.48%, 4.73% and 8.67%. The BSPC with 40 g blast furnace slag was more improved than BSPC with 20 g blast furnace slag, which were 7.93%, 4.11%, 12.57% and 8.18% respectively. The effluent of three different porous concrete met the requirements of GB20426-2006 for pH emission.

Keywords: manganese; blast-furnace slag; removal rate; heavy metal

酸性工业废水(AID)主要来自电镀、冶炼、化工等企业,酸性大、重金属和 SO_4^{2-} 浓度高是其主要特征^[1-2]。若将未经处理的酸性水直接排到周边环境,

势必给生态环境带来巨大隐患。酸性水中的有毒有害重金属,通过饮水和食物链会危及人体的健康,铁过多会对人体肝脏造成伤害,肝脏疾病的高

收稿日期: 2019-03-09

修回日期: 2019-04-13

通信作者: 卢水平, email: lsping27@163.com

基金项目: 江西省教育厅科技项目(GJJ161045); 江西省高等学校教学改革研究课题(JXJG-16-16-9); 校级大学生创

发区域一般都是铁污染区域^[3];长时间小剂量的吸入锰则会慢性中毒,并进一步诱发麻痹症,导致精神疾病或帕金森病样锥体外系统症候群^[4]。

高炉矿渣和多孔混凝土用于去除污水中的重金属可见相关研究。如郑礼胜等^[5]采用高炉矿渣去除含 Cr^{3+} 的废水, Cr^{3+} 的去除率随着pH值的增大而增加,在最适宜条件下能达99%以上。Dinesh Mohan等^[6]在处理含As污水时采用改性后高炉矿渣作为吸附剂,结果显示,改性后的高炉矿渣对于污水中的As有着非常好的吸附作用;含锌污水经过直径10 cm、高10 cm的多孔混凝土后,Zn的浓度较之前减少了50-81%,甚至多孔混凝土对Zn的吸附量在一定条件下可达 38.6 mg/cm^3 ^[7]。Koupai等^[8]在处理暴雨径流时采用掺铁渣混凝土,实验结果表明掺铁渣的较不掺的混凝土对Pb的去除率要高,可以达到95%。多孔混凝土具有很多良好的性质,如独特的多孔结构、优良的促渗性^[9]。按一定比例在多孔混凝土中添加高炉矿渣制成掺高炉矿渣多孔混凝土,混凝土的理化特性有望进一步得到改善,从而提升酸性水中重金属的去除效果。

1 实验部分

1.1 实验仪器

上海珊科公司WGZ-100型散射式光电浊度仪、上海雷磁仪器厂pHS-3E系列pH计、上海精密仪器仪表有限公司722s可见分光光度计、兰格恒流泵有限公司BT100-1L和BT100-2J系列蠕动泵、青岛明博环保科技有限公司ES1200型电子天平、上海沪粤明科学仪器有限公司DHG-9076A型电热恒温鼓风干燥箱。

1.2 实验试剂

模拟酸性水使用试剂:氯化锌、可溶性淀粉、无水氯化钙、氯化铵、无水硫酸镁、磷酸二氢钾、二水磷酸二氢钠、六水氯化铁、一水硫酸锰。Fe测定试剂:铁标准溶液、盐酸羟胺水溶液、乙酸钠溶液、氢氧化钠溶液。Mn测定试剂:锰标准溶液、硫酸磷酸混酸、硝酸银溶液、过二硫酸铵溶液。TP(总磷)测定试剂:(1+1)硫酸、10%抗坏血酸、磷酸盐标准溶液、钼酸盐溶液。

1.3 高炉矿渣作掺和料制备多孔混凝土(BSPC)

因低温有利于多孔混凝土成型,本实验BSPC在2月份室温制备。按照表1中配合比,依次加入粒径范围1.0-1.5 cm的碎石、高炉矿渣(取自安徽马鞍山钢铁厂)和普通水泥,并充分搅拌。之后加入

定量的水再次搅拌至均匀,最后转入高10 cm、内径10 cm圆柱形PVC管中,压实后于上表面覆盖一层保鲜膜,25天后取出BSPC备用。

表1 BSPC配比设计

BSPC 编号	水灰比	水泥/g	高炉矿渣/g	碎石/g	水/g
1	0.45	100	0	835	45
2	0.50	100	20	805	50
3	0.55	100	40	785	55

水灰比为用水量和水用量的质量比。

1.4 BSPC净化模拟酸性水实验设计

(1) 实验室配制酸性水

采用 ZnCl_2 0.02 g/L、可溶性淀粉 0.53 g/L、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.24 g/L、 CaCl_2 0.15 g/L、 NH_4Cl 0.32 g/L、 MgSO_4 0.15 g/L、 KH_2PO_4 0.07 g/L、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.15 g/L、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.09 g/L配置酸性水。酸性水未处理前的各项指标测定值如表2所示。

表2 酸性水各项检测指标

pH	浊度/NTU	TP/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Fe/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Mn/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
2.3	13.85	46.40	50.00	30.00

(2) 实验流程

实验流程如下图1所示。

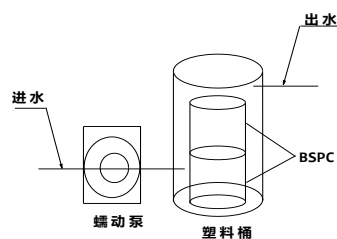


图1 实验流程图

(3) 各指标测试分析

系统开始运行后,每天定时采取水样测定pH值、TP、浊度、Mn和Fe。实验使用雷磁pH计测定pH;浊度用散射式光电浊度仪测定;TP用钼酸铵分光光度法测定;Fe和Mn用分光光度法测定。

2 结果与分析

2.1 BSPC处理酸性水后pH的变化

BSPC系统对酸性水出水pH值的影响见图2。系统进水pH约2.00时,普通多孔混凝土和不同高炉矿渣掺量BSPC对酸性水都起到了中和效果。未

掺高炉矿渣的多孔混凝土出水 pH 为 6.20~8.67; 掺 20 g 和 40 g 高炉矿渣 BSPC 出水 pH 分别为 7.30~8.89 和 7.68~9.08。可见, 掺高炉矿渣 BSPC 较未掺高炉矿渣多孔混凝土溶出物更多, 并且随高炉矿渣掺量的增加, 中和性能越强。实验还发现, 高炉矿渣类型不同, 酸性水出水 pH 不同。实验所用的高炉矿渣来自安徽马鞍山, 其 M_o 值(高炉矿渣中碱性物质和酸性物质的比值)为 1.0, 实验出水 pH 总体均值为 8.34。而高炉矿渣 M_o 值为 1.2 时, 实验出水总体均值为 8.74^[10]。由于 M_o 值越高碱性物质含量也就越高, 本实验出水 pH 总体均值更低。

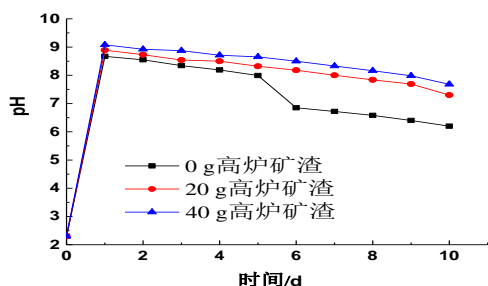


图2 酸性水 pH 的变化

2.2 BSPC 处理酸性水后浊度的变化

BSPC 系统对酸性水出水浊度值的影响见图 3。不掺高炉矿渣混凝土的出水浊度在 1.72~4.63 NTU 之间, 对应的浊度去除率为 66.57~87.58%, 平均去除率为 73.70%; 掺 20 g 和 40 g 高炉矿渣 BSPC 出水浊度分别为 1.70~4.55 和 1.60~4.33 NTU, 对应的浊度去除率为 67.14~87.72% 和 68.73~88.45%, 平均去除率为 74.47% 和 77.81%。三组实验的相似点在于随时间增加, 对浊度的去除效果下降, 这与水中的悬浮物堵塞混凝土孔隙导致孔隙率下降有关。而三组在浊度去除率方面的比较, 掺 40 g 高炉矿渣的 BSPC > 掺 20 g 高炉矿渣的 BSPC > 不掺高炉矿渣的多孔混凝土。高炉矿渣不仅有着松散的多孔结构, 而且含有多种混凝物质^[11], 从而增强了多孔混凝土的吸附性能。

2.3 BSPC 处理酸性水后 TP 的变化

系统对 TP 有较好的去除效果, 其影响见图 4。出水 P 超标会造成水体富营养化, 所以 P 指标的监测也是必须的。从图 4 中可见, 随时间的增加, 三组对于 TP 的去除率会下降, 而三组对于 TP 的去除率, 则是掺 40 g 高炉矿渣的 BSPC > 掺 20 g 高炉矿渣的 BSPC > 不掺高炉矿渣的多孔混凝土。未掺高炉矿渣 BSPC 出水 TP 在 5.3~11.0 mg/L, 去除率在

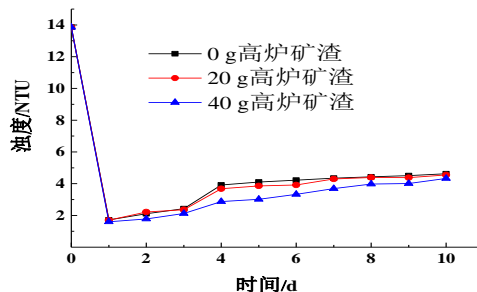


图3 酸性水浊度的变化

76.29~88.58%; 掺 20 g 和 40 g 高炉矿渣 BSPC 出水 TP 分别为 4.2~9.0 和 2.5~6.5 mg/L, 对应的浊度去除率为 80.60~90.94% 和 85.99~94.61%; 三组的平均去除率依次为 82.73%、86.21% 和 90.66%。从实验结果可见 BSPC 对酸性水 TP 的去除率随着高炉矿渣掺量的增加而增加。这与高炉矿渣本身就是很强的吸附絮凝剂有关^[12]。

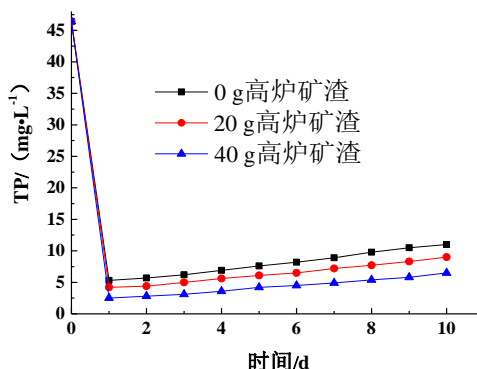


图4 酸性水 TP 的变化

2.4 BSPC 处理酸性水后 Fe 的变化

BSPC 系统对酸性水出水 Fe 的影响见图 5。酸性水中 Fe 的初始浓度为 50 mg/L, 未掺高炉矿渣 BSPC 出水 Fe 在 9.32~11.01 mg/L, 去除率在 77.98~81.36%; 掺 20 g 和 40 g 高炉矿渣 BSPC 出水 Fe 分别为 7.02~8.76 和 5.21~6.89 mg/L, 对应的 Fe 去除率为 82.48~85.96% 和 86.62~89.58%; 三组的平均去除率依次为 79.64%、84.37% 和 87.82%。由此可见, 对于 Fe 的去除率, 掺 40 g 高炉矿渣的 BSPC > 掺 20 g 高炉矿渣的 BSPC > 不掺高炉矿渣的多孔混凝土, 而时间对于 Fe 去除率的影响, 三组对于 TP 的去除率随时间的增加而下降。

2.5 BSPC 处理酸性水后 Mn 的变化

BSPC 系统对酸性水出水 Mn 的影响见图 6。酸

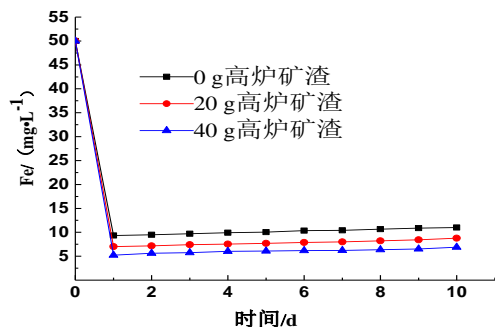


图5 酸性水Fe的变化

性水中Mn初始浓度为30 mg/L,未掺高炉矿渣BSPC出水Mn在6.93~8.68 mg/L,去除率为71.07~76.9%;掺20 g和40 g高炉矿渣BSPC出水Mn分别为4.02~6.18 mg/L和2.88~5.02 mg/L,对应的Mn去除率为79.6~86.6%和83.26~90.4%;三组的平均去除率依次为74.42%、83.09%和86.99%。可见,BSPC对Mn的去除率略低于对Fe的去除率,二者存在竞争吸附。试验结论与文献结果^[13]一致。

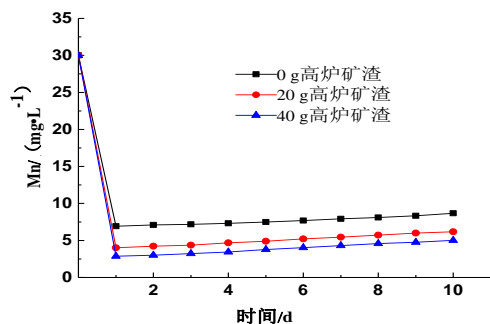


图6 酸性水Mn的变化

3 结论

(1)未掺高炉矿渣的普通多孔混凝土处理含重金属酸性水的出水指标为:pH在6.20~8.67之间,TP、浊度、Mn和Fe的平均去除率分别为82.73%、73.70%、74.42%、79.64%。

(2)掺20 g高炉矿渣的BSPC处理含重金属酸性水的出水指标为:pH在7.30~8.89之间,TP、浊度、Mn和Fe的平均去除率分别为86.21%、74.47%、83.09%、84.37%。

(3)掺40 g高炉矿渣的BSPC处理含重金属酸性水的出水指标为:pH在7.68~9.08之间,TP、浊度、Mn和Fe的平均去除率分别为90.66%、77.81%、87.82%、86.99%。

(4)随时间增加,三组多孔混凝土对pH的中和性以及TP、浊度、Mn和Fe的去除率均下降,这与悬浮物堵塞混凝土孔隙使孔隙率下降有关;随掺量的增加,对pH的中和性以及TP、浊度、Mn和Fe的去除率:掺40 g高炉矿渣的BSPC>掺20 g高炉矿渣的BSPC>不掺高炉矿渣的多孔混凝土。高炉矿渣具备松散的多孔结构,而且含有多种混凝物质^[11],增强了多孔混凝土的吸附性能。BSPC较普通多孔混凝土去除酸性水中重金属效果更好,且去除率随掺量的增加而增加。掺40 g高炉矿渣的BSPC同普通多孔混凝土相比,TP、浊度、Mn和Fe的平均去除率分别提高了7.93%、4.11%、12.57%和8.18%。

参考文献

- [1] 胡文容. 石灰石曝气流化床处理煤矿酸性矿井水的研究[J]. 工业水处理, 1996, 16(6):24-26,35.
- [2] 吴涛,司马超,王济洲. 煤矿酸性矿井水的危害及其主要防治技术[J]. 山东煤炭科技, 2010, 5:179-180.
- [3] 任洁,杨丽琛. 铁可耐受最高摄入量制定的研究进展[J]. 卫生研究, 2013, 42(2):323-326.
- [4] 唐朝春,许荣明. 化学除锰技术研究进展[J]. 卫生研究, 2018, 44(12):14-19.
- [5] 郑礼胜,王士龙,刘晓坤. 用矿渣处理含铬废水[J]. 材料保护, 1999, 30(30):21-23.
- [6] Dinesh Mohana, Charles U. Pittman Jr. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 142:1-53.
- [7] Harada S, Komuro Y. Decrease of non-point zinc runoff using porous concrete [J]. Chemosphere, 2010, 78:488-491.
- [8] Koupai J A, Nejad S S, Mostafazadeh-Fard S, et al. Reduction of urban storm-runoff pollution using porous concrete containing iron slag adsorbent [J]. Journal of Environmental Engineering, 2016, 142(2):1-7.
- [9] 徐大勇,蔡昌凤,廖斌. 掺粉煤灰多孔混凝土处理模拟酸性矿井水的实验研究[J]. 安徽工程大学学报, 2013, 28(2):17-18.
- [10] 陈伟华,齐丹玮,徐大勇. 碱性高炉矿渣制备多孔混凝土掺和料及其净化酸性水的实验研究[J]. 地球与环境, 2017, 45(6):643-648.
- [11] 于衍真,李云兰. 高炉矿渣对工业废水处理的实验研究[J]. 工业水处理, 2009, 19(2):12-13.
- [12] 付忠田,庄晓虹. 高炉矿渣在水处理领域中的应用[J]. 环境保护与循环经济, 2009, 2:23-25.
- [13] 谢苗苗. 改性粉煤灰处理高铁高锰酸性矿井水资源化研究[J]. 科技创新导报, 2013, 1:21-22.