

方知库  
Eco-Environmental  
Knowledge Web

# 环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV  
HUANJING KEXUE

基于高分影像的城市水体遥感综合分级方法

杨子谦, 刘怀庆, 吕恒, 李云梅, 朱利, 周亚明, 李玲玲, 毕顺



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年5月

第42卷 第5期  
Vol.42 No.5

目次

北京冬季 PM<sub>2.5</sub> 中有机气溶胶的化学特征和来源解析 ..... 徐楠, 王甜甜, 李晓, 唐荣志, 郭松, 胡敏 (2101)

北京地区 2019 年 2~3 月供暖结束后两次污染过程特征分析 ..... 尹晓梅, 蒲维维, 王继康, 刘湘雪, 乔林 (2110)

北京 2019 年冬季一次典型霾污染特征与成因分析 ..... 廉涵阳, 杨欣, 张普, 陈义珍, 杨小阳, 赵好希, 何友江, 赵丹婷 (2121)

青岛沿海地区夏季和冬季新粒子生成特征对比 ..... 孙悦, 朱玉姣, 孟赫, 刘兵, 刘玉虹, 董灿, 姚小红, 王文兴, 薛丽坤 (2133)

太原市城乡居民采暖季室内灰尘中重金属的污染特征及其生态风险评价 ..... 黄浩, 徐子琪, 严俊霞, 赵秀阁, 王丹璐 (2143)

西安市新装修公共场所空气污染物浓度分析及健康风险评价 ..... 范洁, 樊灏, 沈振兴, 党文鹏, 郑伟, 王志华, 付毅 (2153)

超低排放典型燃烧源颗粒物及水溶性离子排放水平与特征 ..... 胡月琪, 王铮, 郭建辉, 冯亚君, 丁萌萌, 颜旭 (2159)

合肥市夏季大气颗粒物中微生物群落的高通量测序分析 ..... 姜少毅, 孙博文, 代海涛, 王润芳, 马大卫, 朱仁斌 (2169)

郑州市细颗粒物时空差异及管控措施影响 ..... 董喆, 袁明浩, 苏方成, 张剑飞, 孙佳侯, 张瑞芹 (2179)

2016~2019 年江西省臭氧污染特征与气象因子影响分析 ..... 钱悦, 许彬, 夏玲君, 陈燕玲, 邓力琛, 王欢, 张根 (2190)

天山北坡城市群气溶胶光学特性时空分布特征 ..... 张喆, 丁建丽, 王瑾杰, 陈香月, 刘兴涛, 阿提干·吾斯曼 (2202)

基于高分影像的城市水体遥感综合分级方法 ..... 杨子谦, 刘怀庆, 吕恒, 李云梅, 朱利, 周亚明, 李玲玲, 毕顺 (2213)

太湖水体 Chl-a 预测模型 ARIMA 的构建及应用优化 ..... 李娜, 李勇, 冯家成, 单雅洁, 钱佳宁 (2223)

松花湖水水质空间差异及富营养化空间自相关分析 ..... 丁洋, 赵进勇, 张晶, 付意成, 彭文启, 陈渠昌, 李艳艳 (2232)

会仙岩溶湿地丰平枯水期地表水污染及灌溉适用性评价 ..... 朱丹尼, 邹胜章, 李军, 樊连杰, 赵一, 谢浩, 朱天龙, 潘民强, 徐利 (2240)

京杭大运河中下游段天然水化学变化特征及驱动因素 ..... 程中华, 邓义祥, 卓小可, 代丹, 于涛 (2251)

次降雨过程中不同土地利用配置对径流中氮流失的影响 ..... 罗义峰, 陈方鑫, 周豪, 龙翼, 严冬春, 谭文浩, 李丹丹, 陈晓燕 (2260)

碳氮同位素解析典型岩溶流域地下水中硝酸盐来源与归趋 ..... 任坤, 潘晓东, 梁嘉鹏, 彭聪, 曾洁 (2268)

冰封状态下达里湖冰-水中浮游细菌群落结构差异 ..... 李文宝, 杨旭, 田雅楠, 杜蕾 (2276)

城市再生水河道沉积物细菌群落空间变化分析:以京津冀北运河为例 ..... 邱莹, 靳燕, 苏振华, 邱琰若, 赵栋梁, 郭道宇 (2287)

太湖春夏两季反硝化与厌氧氨氧化速率的空间差异及其影响因素 ..... 赵锋, 许海, 詹旭, 朱广伟, 郭宇龙, 康丽娟, 朱梦圆 (2296)

三峡库区典型支流水库浮游动植物群落结构特征及其与环境因子的关系 ..... 陈莎, 谢青, 付梅, 江韬, 王永敏, 王定勇 (2303)

铁硫改性生物炭去除水中的磷 ..... 桑倩倩, 王芳君, 赵元添, 周强, 蔡雨麒, 邓颖, 田文清, 陈永志, 马娟 (2313)

钢渣对水体中磷的去除性能及机制解析 ..... 罗晓, 张峻搏, 何磊, 杨雪晶, 吕鹏翼 (2324)

BS-18 两性修饰膨润土对四环素和诺氟沙星复合污染的吸附 ..... 王新欣, 孟昭福, 刘欣, 王腾, 胡啸龙, 孙秀贤 (2334)

Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂的制备及其可见光催化性能 ..... 高闯闯, 刘海成, 孟无霜, 郝双玲, 薛婷婷, 陈国栋, Joseph Acquah (2343)

可见光驱动下罗丹明 B 自活化过硫酸盐降解双酚 A ..... 张怡晨, 白雪, 石娟, 金鹏康 (2353)

铁钛共掺杂氧化铝诱发表面双反应中心催化臭氧氧化去除水中污染物 ..... 张帆, 宋阳, 胡春, 吕来 (2360)

硫化铁铜双金属复合材料的制备及除铬机制 ..... 屈敏, 王源, 陈辉霞, 王兴润, 徐红彬 (2370)

电催化-生物电化学耦合系统处理青霉素废水的机制 ..... 曲有鹏, 吕江维, 董跃, 冯玉杰, 张杰 (2378)

缺氧/好氧交替连续流的生活污水好氧颗粒污泥运行及污染物去除机制 ..... 李冬, 杨敬畏, 李悦, 李帅, 张诗睿, 王文强, 张杰 (2385)

反硝化除磷污泥聚集体内原位除磷活性及有机物浓度的影响 ..... 吕永涛, 姜晓童, 徒彦, 王旭东, 潘永宝, 刘爽, 崔双科, 王磊 (2396)

基于臭氧旁路处理的污泥原位减量技术工艺 ..... 薛冰, 刘宾寒, 韦婷婷, 王先恺, 陈思思, 董滨 (2402)

活性炭对城市有机固废厌氧消化过程抗生素抗性基因行为特征的影响 ..... 马佳莹, 王盼亮, 汪冰寒, 苏应龙, 谢冰 (2413)

6 种农业废弃物初期碳源及溶解性有机物释放机制 ..... 凌宇, 闫国凯, 王海燕, 董伟羊, 王欢, 常洋, 李丛宇 (2422)

中国典型农田土壤有机碳密度的空间分异及影响因素 ..... 李成, 王让会, 李兆哲, 徐扬 (2432)

不同水分条件和微生物生物量水平下水稻土有机碳矿化及其影响因子特征 ..... 刘琪, 李宇虹, 李哲, 魏晓梦, 祝贞科, 吴金水, 葛体达 (2440)

青藏高原林地土壤的氮转化特征及其影响因素分析:以祁连山和藏东南地区为例 ..... 何芳, 张丽梅, 申聪聪, 陈金全, 刘四义 (2449)

基于物元可拓模型的兰州市主城区公园表土重金属污染评价 ..... 胡梦瑶, 李春艳, 李娜娜, 吉天琪, 郑登友 (2457)

长期施用化肥和有有机肥对稻田土壤重金属及其有效性的影响 ..... 夏文建, 张丽芳, 刘增兵, 张文学, 蓝贤瑾, 刘秀梅, 刘佳, 刘光荣, 李祖章, 王萍 (2469)

川南山区土壤与农作物重金属特征及成因 ..... 韩伟, 王成文, 彭敏, 王乔林, 杨帆, 徐仁廷 (2480)

宁东能源化工基地核心区表层土壤中多环芳烃的空间分布特征、源解析及风险评价 ..... 杨帆, 罗红雪, 钟艳霞, 王幼奇, 白一茹 (2490)

重金属钝化剂阻控生菜 Cd 吸收的功能稳定性和适用性 ..... 鹿发虎, 吴雪姣, 孔雪菲, 曾亮, 王晓宇, 陈兆进, 姚伦广, 韩辉 (2502)

典型污染稻田水分管理对水稻镉累积的影响 ..... 张雨婷, 田应兵, 黄道友, 张泉, 许超, 朱挥华, 朱奇宏 (2512)

油茶果壳改性生物炭吸附性能及其耦合淹水对土壤 Cd 形态影响 ..... 蔡彤, 杜辉辉, 刘孝利, 铁柏清, 杨宇 (2522)

土地利用变化对松花江下游湿地土壤真菌群落结构及功能的影响 ..... 徐飞, 张拓, 怀宝东, 隋文志, 杨雪 (2531)

渔业复垦塌陷地抗生素抗性基因与微生物群落 ..... 程森, 路平, 冯启言 (2541)

3 种常用除草剂对细菌抗生素耐药性的影响 ..... 李曦, 廖汉鹏, 崔鹏, 白玉丹, 刘晨, 文畅, 周顺桂 (2550)

污水再生利用微生物控制标准及其制定方法探讨 ..... 陈卓, 崔琦, 曹可凡, 陆韻, 巫寅虎, 胡洪营 (2558)

《环境科学》征订启事 (2439) 《环境科学》征稿简则 (2479) 信息 (2152, 2231, 2286)

# 钢渣对水体中磷的去除性能及机制解析

罗晓<sup>1</sup>, 张峻搏<sup>2</sup>, 何磊<sup>3</sup>, 杨雪晶<sup>1</sup>, 吕鹏翼<sup>1\*</sup>

(1. 河北科技大学环境科学与工程学院, 河北省污染防治生物技术实验室, 石家庄 050018; 2. 河北科技大学建筑工程学院, 石家庄 050018; 3. 中国核电工程有限公司河北分公司, 石家庄 050000)

**摘要:** 针对不同类型钢渣在除磷过程中存在的显著差异, 以电炉渣为研究对象, 探讨了环境因素(吸附时间、吸附温度)对钢渣除磷的影响, 验证了其对于磷酸盐、焦磷酸盐及实际水体的除磷效果, 联合采用扫描电镜(SEM)、能量色散X射线能谱(EDS)、X射线荧光光谱(XRF)和X射线衍射光谱(XRD)技术探究其除磷机制, 对比分析了钢渣与陶粒和沸石的除磷效率, 并对钢渣除磷的安全性能进行了评估。结果表明, 吸附时间显著影响钢渣除磷效果, 当吸附时间为30 min时钢渣对质量浓度范围为1~20 mg·L<sup>-1</sup>的磷酸盐溶液的去除率均可达到97%以上。温度对实验所用钢渣的除磷效果影响并不显著。钢渣对焦磷酸盐吸附能力弱于正磷酸盐, 其对初始质量浓度为3 mg·L<sup>-1</sup>的焦磷酸盐的去除率为82.45%。光谱分析结果表明, 钢渣除磷的主要机制为化学吸附并辅以物理吸附, CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O为主要沉淀物质。钢渣对生物池出水和湿地系统中的磷素去除效果显著, 总磷去除率分别为98.36%和93.33%。对比可知, 钢渣对磷酸盐的去除效果优于陶粒和沸石, 其对PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>的去除率分别为96%、40%和10%。钢渣浸出液中各重金属含量均符合地表水Ⅰ类标准要求, 钢渣安全可靠。

**关键词:** 钢渣; 除磷; 吸附特征; 机制; 光谱分析; 固废资源化

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)05-2324-10 DOI: 10.13227/j.hjks.202008031

## Analysis of the Performance and Mechanism of Phosphorus Removal in Water by Steel Slag

LUO Xiao<sup>1</sup>, ZHANG Jun-bo<sup>2</sup>, HE Lei<sup>3</sup>, YANG Xue-jing<sup>1</sup>, LÜ Peng-yi<sup>1\*</sup>

(1. Pollution Prevention Biotechnology Laboratory of Hebei Province, School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 2. School of Civil Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 3. China Nuclear Power Engineering Co., Ltd., Hebei Branch, Shijiazhuang 050000, China)

**Abstract:** In view of the significant differences in phosphorus removal processes by different steel slags, electric furnace slag was taken as the research object to discuss the effects of environmental factors, including the adsorption time and adsorption temperature, on phosphorus removal and to verify the phosphorus removal performances of steel slag for phosphate, pyrophosphate, and actual water bodies. With the help of spectral techniques including scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), and an X-ray diffractometer (XRD), the phosphorus removal mechanisms of steel slag were explored. Moreover, the phosphorus removal abilities of different absorptive media of steel slag, ceramsite, and zeolite were compared, and the safety performances of phosphorus removal by steel slag were evaluated. The results showed that the adsorption time significantly affected the phosphorus removal efficiency of steel slag. The phosphorus removal efficiencies of phosphate solutions with a concentration range of 1-20 mg·L<sup>-1</sup> using steel slag could reach over 97% when the adsorption time was 30 min. The effect of temperature on phosphorus removal by steel slag was not significant. The pyrophosphate adsorption capacity of steel slag was weaker than that of orthophosphate, and the removal rate of pyrophosphate with an initial concentration of 3 mg·L<sup>-1</sup> was 82.45%. Spectral analysis showed that the mechanisms of phosphorus removal by steel slag were chemical adsorption assisted by physical adsorption, and calcium-phosphorus was the main precipitate component. CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O was the main precipitate. Steel slag exhibited excellent phosphorus removal properties for removing phosphorus in the biological pond effluent and wetland system, achieving total phosphorus removal rates of 98.36% and 93.33%, respectively. In comparison, the phosphate removal performance of steel slag was better than that of ceramsite and zeolite, and the removal efficiencies of PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> were 96%, 40%, and 10%, respectively. The contents of heavy metals in the leaching solution of steel slag met the requirements of the Class I standard of surface water; thus, the steel slag was safe and reliable.

**Key words:** steel slag; phosphorus removal; adsorption characteristics; mechanism; spectrum analysis; solid waste recycling

磷是水生物进行生命活动不可或缺的重要元素, 同时磷也是导致水体富营养化最主要的元素<sup>[1]</sup>。尽管近十几年来我国湖泊等水体中磷含量显著下降<sup>[2]</sup>, 但随着城市化进程的加快和农业的飞速发展, 我国地表水体中磷污染形势依然严峻。2018年和2019年公布的全国地表水质量状况中总磷为

主要污染指标之一<sup>[3,4]</sup>。地表水体中磷元素以正磷酸盐、缩合磷酸盐以及有机磷等形态赋存<sup>[5]</sup>, 主要

收稿日期: 2020-08-04; 修订日期: 2020-10-17

基金项目: 河北科技大学引进人才科研启动基金项目(1181374)

作者简介: 罗晓(1973~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为水污染控制及污染资源化, E-mail: luoxiao@hebut.edu.cn

\* 通信作者, E-mail: lvpeng\_yi@163.com

来源于农业面源、城镇生活污水、畜禽养殖废水及工业废水<sup>[6,7]</sup>。当湖泊等水体中磷质量浓度超过  $0.02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时会加速水体的富营养化, 导致水生生态系统遭到破坏和水质恶化, 进而危害人类健康<sup>[8]</sup>。

水体除磷的常见方法主要有絮凝沉淀、生物修复和吸附法等<sup>[9~11]</sup>, 其中吸附法基于其处理效率高、可重复性能好、运行成本低、吸附材料种类多等优势被广泛应用于各类水体除磷<sup>[12]</sup>。当前, 众多学者聚焦于新型除磷基质的制备。如 Joshua 等<sup>[13]</sup>利用废弃生物质生产生物炭以去除和回收磷; 柏晓云等<sup>[14]</sup>利用铁改性方解石作为活性覆盖材料控制了水体中磷源的释放; Cusack 等<sup>[15]</sup>利用海水和石膏强化铝土矿渣提升了对水中磷的吸附性能; Nguyen 等<sup>[16]</sup>通过热改性提高了蛤类硬壳对水煤浆中磷的处理性能。目前各研究表明, 单一的吸附材料对实际水体中以不同形态共存的磷元素的去除具有一定的局限性, 即具有一定的选择性<sup>[17]</sup>。因此, 研究对不同形式磷酸盐均具有较强吸附性和较广使用范围的吸附剂对自然水体中磷酸盐的削减具有重要的现实意义。

钢渣是在钢铁冶炼时产生的一种副产物, 我国作为炼钢大国, 据统计每年炼钢产生的钢渣约 1.15 亿 t, 约占工业固体废物总量的 24%<sup>[18]</sup>, 当前国内对钢渣的利用率较低, 不仅对环境构成了严重威胁, 而且造成了大量潜在资源的浪费。钢渣中所含的钙 (Ca)、铁 (Fe)、铝 (Al)、镁 (Mg) 和硅 (Si) 等元素可以与磷酸根反应生成磷酸盐沉淀 (化学吸附)<sup>[19]</sup>; 此外, 钢渣较高的比表面积和孔隙率使其具有较强的吸附性能 (物理吸附)<sup>[20]</sup>。微观上电炉渣表面多孔

特征显著, 比表面积大<sup>[21]</sup>。同时其主要成分中含有多种金属元素如 Ca、Fe 和 Mg 等<sup>[19]</sup>, 以上成分已被证实与磷酸盐具有较强的亲和力, 电炉渣对磷酸盐表现出了良好的吸附性能<sup>[17]</sup>。将其作为一种磷酸盐吸附材料具有巨大的发展潜力。然而, 不同类型的电炉渣组成元素不同导致其除磷特性差异显著。

本研究以唐山某钢厂电炉渣作为磷吸附基质, 验证环境因子对其除磷效能的影响, 探讨其对正磷酸盐、焦磷酸盐以及实际水样的净化效果, 对比钢渣与其他常用吸附材料的吸附效果, 并评估钢渣除磷的安全性, 以期为固体废弃物资源化与水污染治理相结合提供新的见解, 进一步改善环境质量和推动工业生产过程中的可持续性发展。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

本实验所用钢渣为河北唐山某钢厂的电炉渣, 经筛网选用粒径为  $8 \sim 12 \text{ mm}$  的钢渣为吸附基质, 钢渣主要成分如表 1 所示。实验所用钢渣实验前首先用去离子水浸泡 30 min、漂洗后经  $110^\circ\text{C}$  烘干, 冷却后备用。

含磷废水分别采用人工配水和实际含磷污水。分别选用磷酸二氢钾 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) 和焦磷酸钠 ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) 用蒸馏水配制不同质量浓度的正磷酸盐和焦磷酸盐溶液, 调节其 pH 为  $7.0 \pm 0.2$ , 所用试剂均为分析纯。取石家庄某人工湿地进水和某中水站生物池出水为实际含磷废水, 其水质指标如表 2 所示。

表 1 钢渣的主要成分

Table 1 Main components of steel slag

成分	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$	CaO	MgO	$\text{SiO}_2$	MnO	$\text{SO}_3$
质量分数/%	22.04	2.29	1.12	47.85	7.87	13.16	3.43	0.289

表 2 实际含磷废水水质指标

Table 2 Water quality indexes of actual phosphorus-containing wastewater

水样	pH	$\text{COD}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{BOD}_5/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	水温/ $^\circ\text{C}$	$\text{NH}_4^+-\text{N}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{TP}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
人工湿地进水	7.29	53	45	26~27	2.13	0.15
中水站生物池出水	7.71	30.2	6.8	24~26	7.9	1.2

## 1.2 环境因子对钢渣除磷的影响

### 1.2.1 吸附时间对钢渣除磷的影响

取  $110^\circ\text{C}$  干燥 2 h 后冷却至室温的  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  配置成不同初始质量浓度  $\rho_0$  ( $1$ 、 $5$ 、 $10$  和  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的正磷酸盐溶液, 分别取不同初始质量浓度的正磷酸盐溶液  $200 \text{ mL}$  置于  $300 \text{ mL}$  锥形瓶, 称取  $(10.0 \pm 0.02) \text{ g}$  钢渣置于各锥形瓶中, 橡胶塞封口后将各锥形瓶放置于  $25^\circ\text{C}$ 、 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  恒温振荡培养箱中振

荡, 设置吸附时间分别为  $15$ 、 $30$ 、 $45$  和  $60 \text{ min}$ , 吸附结束后静置  $15 \text{ min}$ , 用  $0.45 \mu\text{m}$  微孔滤膜过滤磷酸盐溶液, 测定其总磷 (TP) 质量浓度。不同实验组均设置 3 个平行样品, 以  $\rho_t$  表征 TP 终质量浓度。

### 1.2.2 吸附温度对钢渣除磷的影响

依据吸附时间实验结果, 量取  $200 \text{ mL}$  不同初始质量浓度  $\rho_0$  ( $1$ 、 $5$ 、 $10$  和  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的正磷酸盐溶液置于  $300 \text{ mL}$  锥形瓶, 称取  $(10.0 \pm 0.02) \text{ g}$  钢渣

于各锥形瓶中,橡胶塞封口后分别于 4℃ 和 25℃、150 r·min<sup>-1</sup> 温控振荡培养箱中振荡,依据 1.2.1 节中确定的最佳吸附时间设置反应时间.不同实验组均设置 3 个平行样品,以  $\rho_t$  表征 TP 终质量浓度.吸附结束后静置、过滤和测定过程同 1.2.1 节.

### 1.3 钢渣对焦磷酸盐的吸附实验

以 Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O 作为磷源配置初始质量浓度  $\rho_0$  为 2.0 mg·L<sup>-1</sup> 和 3.0 mg·L<sup>-1</sup> 的焦磷酸盐溶液,量取 200 mL 不同质量浓度的焦磷酸盐溶液置于 300 mL 锥形瓶,称取 (10.0 ± 0.02) g 钢渣于各锥形瓶中,橡胶塞封口后将各锥形瓶放置于 25℃、150 r·min<sup>-1</sup> 恒温振荡培养箱中振荡,设置吸附时间分别为 30 min 和 60 min.不同实验组均设置 3 个平行样品,以  $\rho_t$  表征 TP 终质量浓度.吸附结束后静置、过滤和测定过程同 1.2.1 节.

### 1.4 钢渣对磷的吸附特性

#### 1.4.1 钢渣对磷的吸附量及脱附量实验

为确定钢渣对磷的吸附量,依据上述实验结果,称取 (10.0 ± 0.02) g 钢渣于 300 mL 锥形瓶,同时量取 200 mL 质量浓度为 20 mg·L<sup>-1</sup> 的正磷酸盐溶液于锥形瓶中,橡胶塞封口后将锥形瓶放置于 25℃、150 r·min<sup>-1</sup> 恒温振荡培养箱中振荡吸附 60 min 后测定溶液的含磷量,同时取出钢渣置于相同质量浓度的磷酸盐溶液并于相同运行条件下振荡进行吸附反应,重复以上步骤直至磷酸盐溶液 TP 质量浓度高于《城镇污水处理厂污染物排放标准 (GB 18918-2002)》的一级 B 排放标准 (1 mg·L<sup>-1</sup>). 吸附实验结束后取出钢渣用定量滤纸将其表面水分吸干,置于 200 mL 超纯水中,于 25℃、150 r·min<sup>-1</sup> 恒温振荡培养箱中振荡 24 h,测定其含磷量.

#### 1.4.2 钢渣形态分析

为解析实验所用电炉钢渣的除磷机制,联合采用多种光谱技术对钢渣吸附磷前后的形态变化、含磷沉淀物进行定性、定量分析.将 1.4.1 节实验中的钢渣在 50℃ 下烘干,之后利用 SEM (Hitachi su-8020, 日本日立公司) 检测钢渣吸附磷前后的微观变化并进行对比分析;使用 EDS (EDAX Genesis 2000, 美国伊达克斯公司) 对钢渣吸附磷前后元素变化进行解析;利用 XRF (ZSX Primus II, 日本理学公司) 对钢渣表面吸附的灰白色沉淀进行定性半定量分析;利用 XRD (Ultima IV, 日本理学公司) 测试钢渣表面吸附的灰白色沉淀的组成.

### 1.5 钢渣对实际水体中磷的吸附性能

不同类型实际水体中磷的存在形式、质量浓度各不相同.本实验取人工湿地进水和某中水处理站

生物池出水为实际水样,探究钢渣对实际水体中磷的吸附性能.称取 (10.0 ± 0.02) g 钢渣分别置于含 200 mL 不同类型实际水样的 300 mL 锥形瓶中,橡胶塞封口后将各锥形瓶放置于 25℃、150 r·min<sup>-1</sup> 恒温振荡培养箱中振荡,设置吸附时间 30 min.不同实验组均设置 3 个平行样品,吸附结束后静置、过滤和测定其含磷量.

### 1.6 钢渣与其他材料的吸附效果对比

当前用于吸附除磷的材料类型众多,且不同材料对磷的吸附特性存在较大差异.本研究选用最常见的陶粒 (16 ~ 18 mm) 和沸石 (8 ~ 16 mm) 作为对照,与钢渣 (8 ~ 12 mm) 对水体中磷的吸附效果进行对比.量取 200 mL 质量浓度  $\rho_0$  为 0.5 mg·L<sup>-1</sup> 的正磷酸盐溶液于 300 mL 锥形瓶中,同时称取 (10.0 ± 0.02) g 的 3 种吸附材料分别加入各锥形瓶.橡胶塞封口后将各锥形瓶放置于 25℃、150 r·min<sup>-1</sup> 恒温振荡培养箱中振荡,吸附 15 min.不同实验组均设置 3 个平行,以  $\rho_t$  表征 TP 终质量浓度.吸附结束后静置、过滤和测定过程同 1.2.1 节.

### 1.7 钢渣除磷安全性能评估

吸附材料的使用以不产生二次污染为前提,由于钢渣材料中含有微量的重金属,其被应用于废水处理中时应考虑其安全性.本实验按照《固体废物浸出毒性浸出方法 水平振荡法 (HJ 557-2010)》要求对钢渣中可浸出的有毒重金属含量进行确定.称取烘干后的钢渣 100 g 置于容积为 2 L 的提取瓶中,按液固比 10:1 (L: kg) 加入浸提剂 (去离子水) 1 L,盖紧瓶盖后垂直固定在水平振荡装置上,设置振荡频率 (110 ± 10) 次·min<sup>-1</sup>、振幅 40 mm,在室温下振荡 8 h 后取下提取瓶.溶液静置 16 h 后用 0.45 μm 微孔滤膜过滤并收集浸出液.检测浸出液中 Fe、铜 (Cu)、锌 (Zn)、硒 (Se)、砷 (As)、汞 (Hg)、铅 (Pb) 和镉 (Cd) 的含量.

### 1.8 分析方法

TP 质量浓度采用国标法《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法 (GB 11893-89)》进行测定;浸出液中各重金属质量浓度测定参照《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法 (HJ 700-2014)》.

水中的 TP 的吸附量  $q_t$ 、去除率  $\alpha$  和吸附速率  $v$  分别按下列公式进行计算:

$$q_t = (\rho_0 - \rho_t) \times V/m \quad (1)$$

$$\alpha = (\rho_0 - \rho_t)/c_0 \times 100\% \quad (2)$$

$$v = (\rho_0 - \rho_t) \times V/t \quad (3)$$

式中,  $\rho_0$  为吸附前磷的初始质量浓度 (mg·L<sup>-1</sup>);  $\rho_t$  为吸附后磷的最终质量浓度 (mg·L<sup>-1</sup>);  $q_t$  为钢渣对 TP 的吸附量 (mg·g<sup>-1</sup>);  $V$  为水样体积 (L);  $m$  为

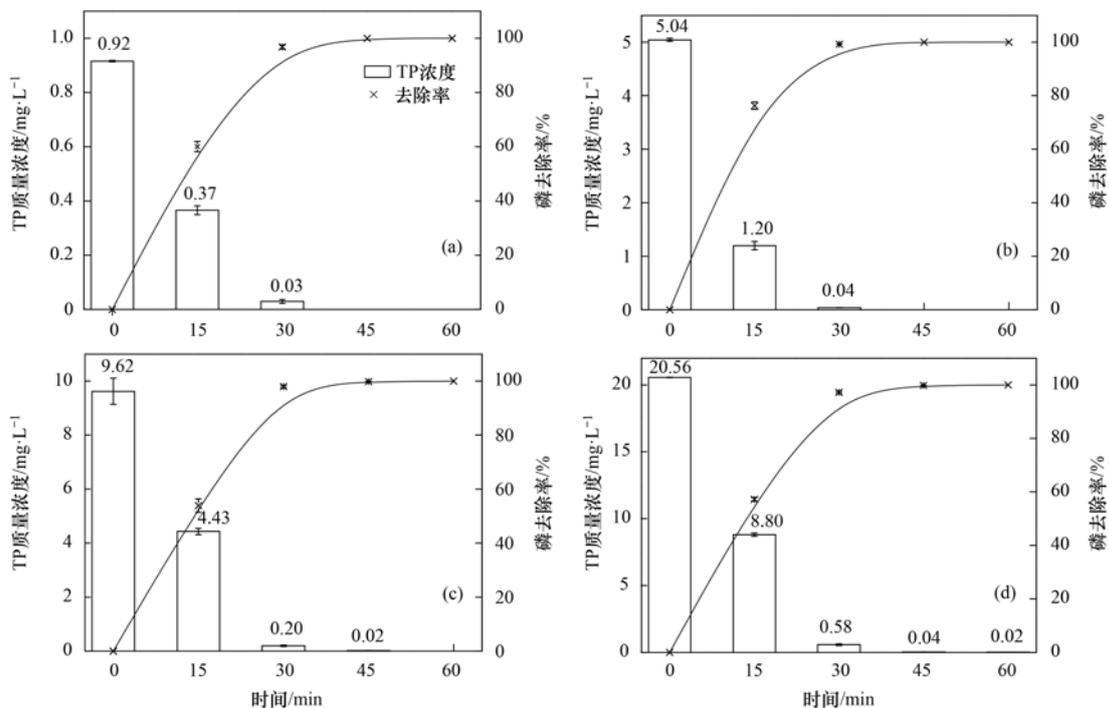
吸附剂用量( $g$ );  $\alpha$  为 TP 的去除率(%);  $v$  为 TP 的吸附速率( $mg \cdot min^{-1}$ );  $t$  为吸附时间( $min$ ).

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附时间对钢渣除磷的影响

吸附时间决定着吸附剂与吸附质的接触时间和反应时间,进而决定着吸附剂对吸附质的吸附效果<sup>[22]</sup>. 本实验中等量的钢渣在不同吸附时间下对不同质量浓度梯度磷酸盐的去除情况如图 1 所示: 相同质量的钢渣对初始质量浓度为  $1 \sim 20 mg \cdot L^{-1}$  正磷酸盐的去除均呈前期快速增加,后趋于平缓的变

化趋势,表明吸附时间决定着钢渣对磷的去除率; 在吸附时间  $t = 30 min$  时,钢渣对初始质量浓度  $1$ 、 $5$ 、 $10$  和  $20 mg \cdot L^{-1}$  的正磷酸盐的去除率均可达到  $97\%$  以上,  $\rho_i$  分别为  $0.03$ 、 $0.04$ 、 $0.2$  及  $0.58 mg \cdot L^{-1}$ ; 随着吸附时间的延长,在  $t$  为  $45 min$  和  $60 min$  时,钢渣对不同质量浓度含磷水体中磷的去除率均可达到  $100\%$ . 前期钢渣除磷的研究中发现<sup>[23]</sup>,在吸附初期钢渣对磷的去除率随时间延长而升高,但随着时间继续延长,钢渣已充分吸附水中的磷酸根离子而趋于平衡,因此溶液中 TP 质量浓度趋于稳定.



(a) ~ (d):  $PO_4^{3-}$  初始质量浓度分别为  $1$ 、 $5$ 、 $10$  和  $20 mg \cdot L^{-1}$

图 1 钢渣对不同质量浓度梯度  $PO_4^{3-}$  的去除情况

Fig. 1 Removal efficiencies of  $PO_4^{3-}$  at different concentration gradients

不同吸附时间下 ( $10.0 \pm 0.02$ )  $g$  钢渣对不同质量浓度磷溶液的吸附速率如表 3 所示,可知随着吸附时间的延长,钢渣对不同质量浓度磷溶液的吸附速率有所降低,原因为随着吸附反应的进行,磷酸盐溶液中的磷酸根离子质量浓度降低,吸附动力减小. 吸附速率变化规律符合韩芸等<sup>[11]</sup> 提出的除磷吸附过程的 3 个阶段理论: 第一阶段为快速吸附阶段,第二阶段为缓慢吸附阶段,第三阶段为最终吸附平衡阶段. 此外,横向对比发现,等量的钢渣对初始质量浓度较高的磷溶液吸附速率较高,该结论与 Yu 等<sup>[24]</sup> 的实验结果相一致. 综上可知,吸附时间显著影响着钢渣对溶液中磷的去除率,对于质量浓度为  $1 \sim 20 mg \cdot L^{-1}$  的正磷酸盐溶液,最优吸附时间为  $30 min$ .

表 3 不同吸附时间下钢渣对不同质量浓度磷溶液的吸附速率/ $mg \cdot min^{-1}$

Table 3 Adsorption rates of steel slag for phosphorus solutions with different concentrations under different adsorption times/ $mg \cdot min^{-1}$

吸附时间 / $min$	初始质量浓度/ $mg \cdot L^{-1}$			
	1	5	10	20
0 ~ 15	0.007 3	0.051 2	0.069 2	0.156 8
15 ~ 30	0.004 5	0.015 5	0.056 4	0.109 6
30 ~ 45	0.000 4	0.000 5	0.002 4	0.007 2
45 ~ 60	0	0	0.000 3	0.000 3

### 2.2 吸附温度对钢渣除磷的影响

温度是影响吸附过程的重要因素,而不同类型吸附剂对温度波动表现出的性能有所不同<sup>[25]</sup>. 北方不同季节实际水体温差较大,因此,探究温度

对钢渣吸附磷酸盐的影响程度对其实际应用具有现实意义. 在相同的吸附时间和钢渣添加量条件下, 温度对钢渣除磷的效果如图 2 所示, 25℃ 时钢渣对不同初始质量浓度的磷酸盐的吸附效果整体略优于 4℃, 各组的  $\text{PO}_4^{3-}$  去除率均可达到 96%. 一般而言, 提高温度有利于减少平衡所需时间, 提高吸附速率. 化全县等<sup>[26]</sup>的研究结果也表明升高温度有利于吸附进行. 本实验中, 吸附温度由 25℃ 下降至 4℃ 时吸附效率虽有所下降, 但温度对钢渣除磷效率影响较小.

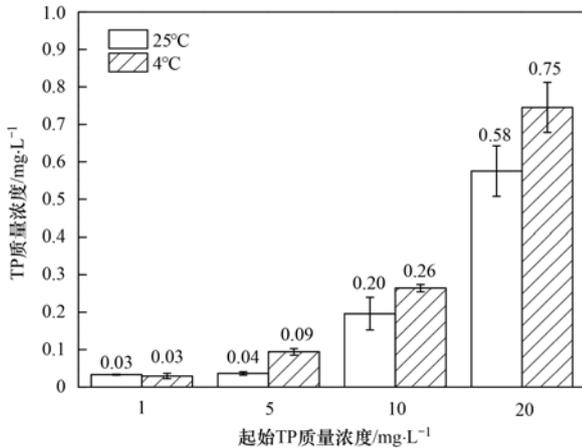


图2 温度对钢渣除磷的影响

Fig. 2 Effect of temperature on the phosphorus removal efficiency of steel slag

### 2.3 钢渣对焦磷酸钠的吸附效果分析

污水中磷的主要存在形态包括磷酸盐 ( $\text{PO}_4^{3-}$ -P)、聚磷酸盐 (Poly-P) 和有机磷 (OP) 等, 其中焦磷酸盐为 Poly-P 的主要成分之一<sup>[27]</sup>. 焦磷酸盐多用于工业生产中而存在于工业废水中, 如在电镀和造纸等行业<sup>[28]</sup>, 当前, 关于钢渣吸附废水中的焦磷酸盐的研究较少. 本研究中钢渣对不同质量浓度焦磷酸钠的吸附效果如图 3 所示. 当吸附时间为 30 min 时, 等量的钢渣对初始质量浓度为  $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的焦磷酸盐的吸附率分别为 69.27% 和 75.17%, 溶液中 TP 质量浓度分别下降至  $0.67 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $0.75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 60 min 时, 吸附效率分别为 78.44% 和 82.45%, 对应的 TP 质量浓度分别为  $0.47 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $0.53 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 综上可知, 虽然钢渣对焦磷酸盐同样具有吸附能力, 但要弱于其对正磷酸盐的吸附能力, 表明钢渣对不同赋存状态的磷的吸附性能具有差异性, 推测原因为焦磷酸盐和磷酸盐的结构差异导致.

### 2.4 吸附性能分析

#### 2.4.1 吸附量与脱附量分析

钢渣对磷酸盐的吸附量测定结果如图 4 所示. 在连续吸附实验中, 0~1、1~2 和 2~3 h 这 3 个吸

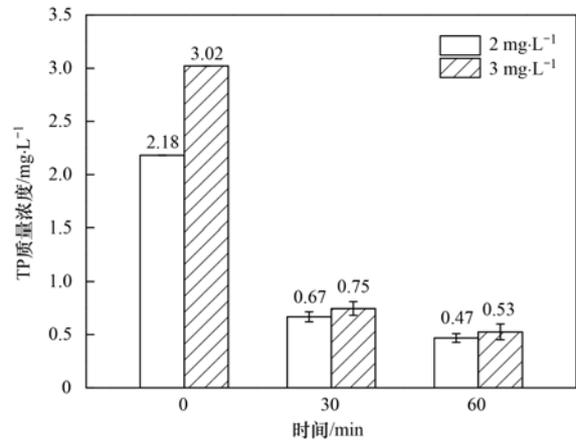
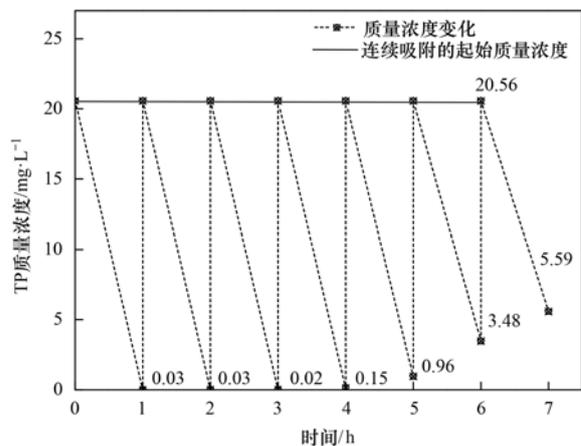


图3 钢渣对焦磷酸钠吸附效果

Fig. 3 Sodium pyrophosphate adsorption performance of steel slag



实线表示连续吸附的起始质量浓度; 虚线表示质量浓度变化

图4 钢渣在 0~7 h 内对正磷酸盐的吸附量

Fig. 4 Phosphate adsorption capacity of steel slag within 0-7 h

附时段内钢渣对磷酸盐的吸附效率为 99.85%~99.90%, 依照公式(1), 0~4 h 内钢渣对磷的连续累积吸附量为  $1.64 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 3~4 h 吸附时段内钢渣对磷酸盐的吸附效率略有下降为 99.27%,  $\rho_t$  仍小于  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 4~5 h 吸附时段内钢渣对磷酸盐的吸附效率进一步下降为 95.33%,  $\rho_t$  小于  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 0~5 h 内的连续累积吸附量为  $2.03 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 5~6 h 和 6~7 h 吸附时段内吸附效果持续下降, 溶液中 TP 质量浓度去除率分别下降至 83.07% 和 72.81%,  $\rho_t$  大于  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 由此可知, 随着反应的进行, 钢渣对  $\text{PO}_4^{3-}$  的吸附效能性能逐渐减小, 吸附量逐渐达到饱和状态. 已知当前不同来源的钢渣(含改性钢渣)对磷的吸附能力为  $0.0764 \sim 8.39 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[29]</sup>, 经计算本实验所用钢渣在 0~7 h 内钢渣对磷的吸附量可达到  $2.67 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ .

脱附实验表明, 经 24 h 振荡后, 溶液中未检测到磷酸根, 该钢渣吸附  $\text{PO}_4^{3-}$  后形成的磷沉淀稳定性较强, 其具体成分需进一步分析.

在实际运行中, 通过计算污水中磷质量浓度和

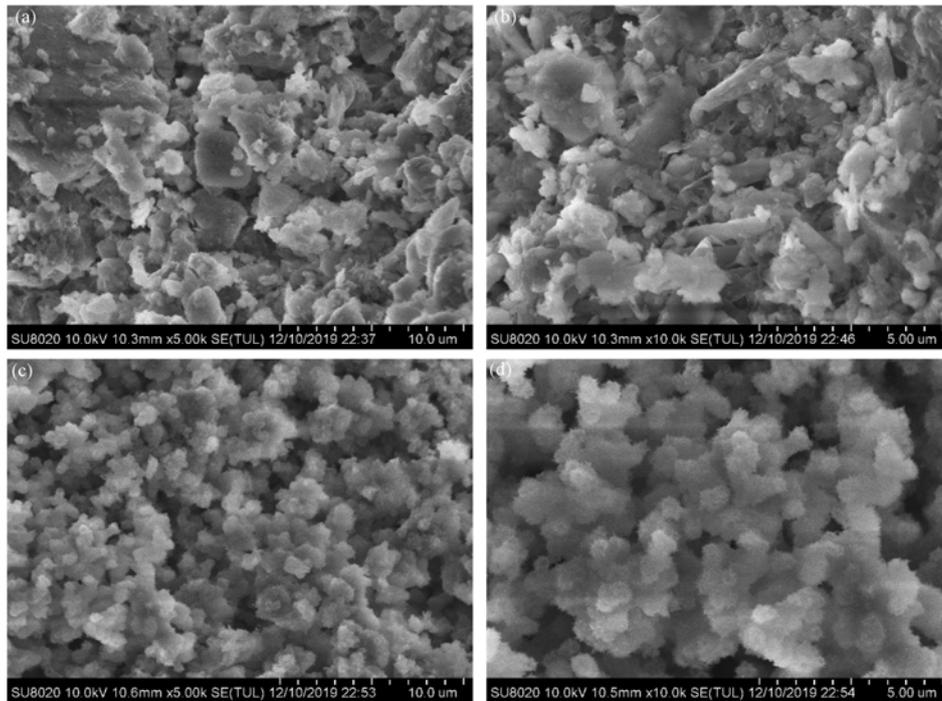
处理后所要求的达标质量浓度可得到磷去除量, 针对不同类型含磷污水去除要求, 本实验结果可用于准确控制钢渣投加量、调控吸附时间, 科学合理地指导实际运行。

### 2.4.2 钢渣形态分析

采用 SEM 观测钢渣吸附磷前后的微观结构形貌变化如图 5 所示。对比可知, 吸附前的钢渣颗粒在微观下呈疏松、无序状态, 以不规则块状或锥状重叠分布 [图 5(a)], 且颗粒表面呈现出轻微凹凸的褶皱 [图 5(b)]; 吸附后钢渣结构显著异于吸附前, 钢渣表面附着大量颗粒状沉淀物质, 颗粒排列紧密、凝结体边界清晰 [图 5(c)],

磷刺状的片层吸附在原来块状或锥状的颗粒表面 [图 5(d)]。

采用 EDS 对钢渣吸附磷前后的物质元素变化进行表征, 得到的能谱点扫谱图如图 6 所示。在磷吸附后 [图 6(b)] 出现了吸附前 [图 6(a)] 未出现的 P 峰, 而且通过峰高和峰面积确定 P 所占的百分比由 0 变为 8.5%。表明钢渣吸附了大量的磷, 溶液中的磷因被钢渣吸附而得到去除。钢渣吸附磷后的 SEM 图像中磷刺状的片层吸附在钢渣表面, EDS 谱图中出现 P 峰, 综合以上结果可知, 在钢渣表面和溶液底部形成的灰白色沉淀物质含有磷元素, 溶液中的磷被钢渣吸附。



(a)和(b)为吸附前; (c)和(d)为吸附后

图 5 钢渣吸附  $PO_4^{3-}$  前后的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of steel slag before and after  $PO_4^{3-}$  adsorption

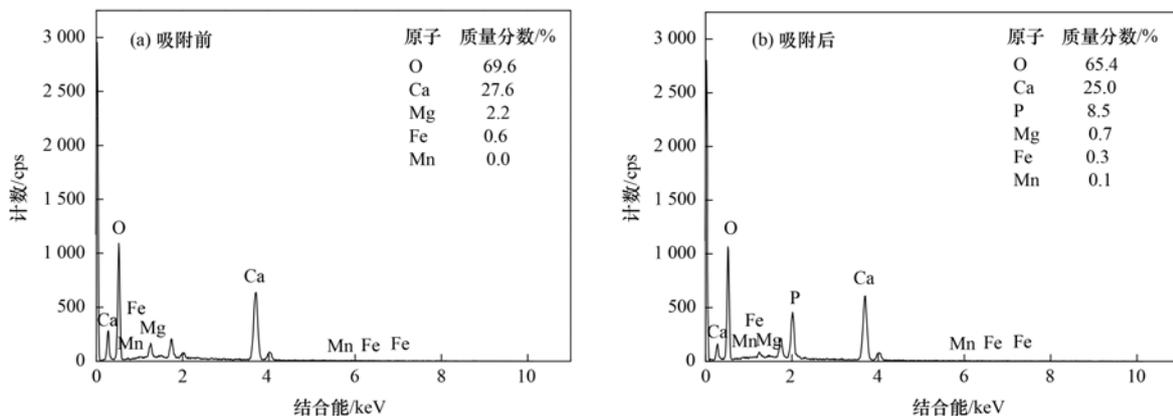


图 6 钢渣吸附  $PO_4^{3-}$  前后的 EDS 图

Fig. 6 EDS spectra of steel slag before and after  $PO_4^{3-}$  adsorption

为确定钢渣吸附磷后形成的沉淀物类型,采用 XRF 对钢渣吸附磷后产生的灰白色沉淀进行定性定量分析,得到的元素组成成分如图 7 所示. 其中 O 含量最高占比 57.02%, 其次为 Ca 和 P 占比分别为 23.19% 和 11.61%, 其余易与磷形成沉淀的 Mg、Fe 等元素含量均较低. 表明本实验中所形成的灰白色沉淀物质以 Ca-P 沉淀为主.

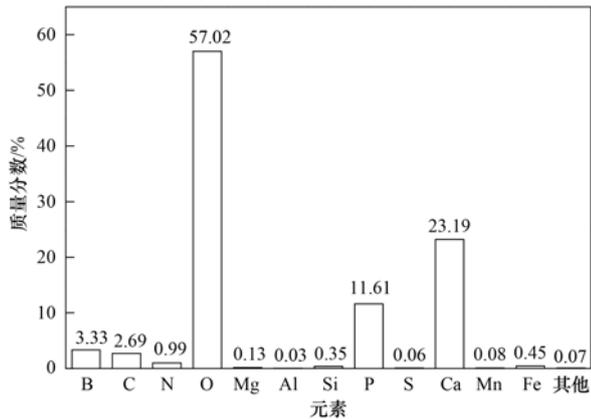


图 7 沉淀物质元素组成

Fig. 7 Elemental composition of precipitates

为进一步确定 Ca-P 沉淀的类型,利用 XRD 对钢渣表面吸附的灰白色沉淀进行解析,所得 XRD 图谱如图 8 所示. 在  $11.68^\circ$ 、 $20.94^\circ$ 、 $29.30^\circ$ 、 $30.50^\circ$  和  $34.16^\circ$  处出现了 5 个明显的尖锐的衍射峰,经比对与  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  对应的图谱衍射峰吻合 (PDF# 01-074-6549),表明灰白色沉淀为二水磷酸氢钙. 同时在  $25^\circ\text{C}$  和  $4^\circ\text{C}$  条件下灰白色沉淀物质相同.

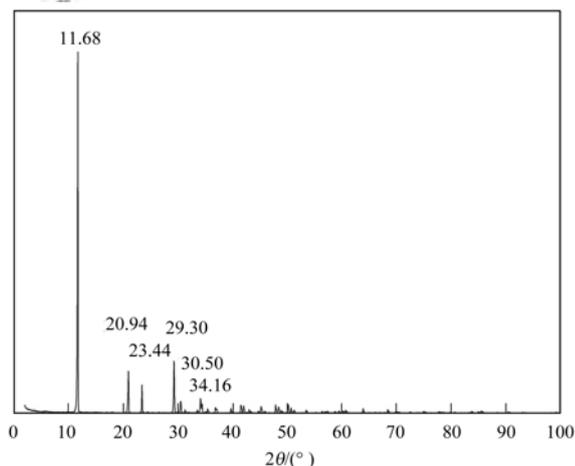
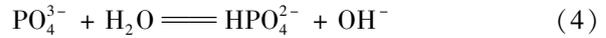


图 8 沉淀物质的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD spectra of the precipitates

钢渣除磷机制主要包括化学吸附、物理吸附及静电作用等,其中化学吸附被认为是普通钢渣除磷的主要途径<sup>[30,31]</sup>,钢渣中所含的各类金属氧化物与磷酸根通过一系列化学反应生成沉淀物质以达到除磷的目的. 钢渣对磷的吸附能力与 Ca、Mg、Al 和 Fe 等金属元素的氧化物含量有关<sup>[32]</sup>. Yan 等<sup>[33]</sup> 总结

了钢渣除磷可能的化学吸附过程. 一般来说,磷酸盐在水中存在方程(4)的化学过程,且 pH 值在 6.7 ~ 11.6 时,溶解的钙离子与磷酸盐发生如方程(5)所示的化学反应.



基于实验结果并结合前人结论得出的钢渣除磷中可能的吸附过程可知,本实验中电炉钢渣除磷的主要机制为:含磷物质通过物理吸附或化学吸附作用附着于钢渣表面 (SEM 和 EDS 结果); 由钢渣中溶出的 Ca、Fe、Si 和 Mg 等氧化物或氢氧化物与磷酸根发生化学反应,进而形成磷酸类化合物沉淀,所形成的灰白色沉淀以 Ca-P 沉淀物质为主 (XRF 结果),主要组成成分为  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (XRD 结果).

## 2.5 钢渣对实际水体中磷的去除性能

实际水体成分复杂且环境因子多变,对钢渣除磷的影响较大. 本实验中钢渣对生物池出水和人工湿地进水的除磷效果如图 9 所示. 经 30 min 吸附后生物池出水中 TP 质量浓度由初始的  $1.22 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  下降至  $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 钢渣对磷的去除率为 98.36%. 人工湿地进水中实测 TP 质量浓度分别为  $0.15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $0.12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 即人工湿地系统对磷的去除率为 20%, 经 30 min 钢渣吸附后湿地进水中 TP 质量浓度由  $0.15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  下降至  $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 钢渣对磷的去除效率可达到 93.33%, 表明添加钢渣基质后的除磷效果显著优于原始的湿地系统.

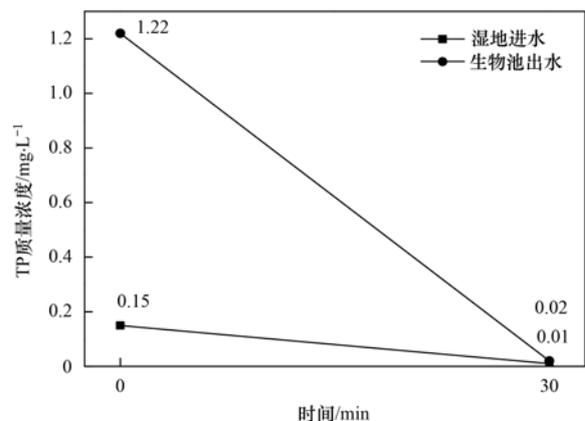


图 9 钢渣对实际水体中磷的吸附效果

Fig. 9 Phosphorus adsorption performance of steel slag in real water samples

## 2.6 钢渣与其他材料除磷效果对比

不同填料对磷的吸附效能存在较大差异. 钢渣与陶粒、沸石对水体中磷的吸附效果对比如图 10 所示. 吸附 15 min 后钢渣、陶粒与沸石对  $\text{PO}_4^{3-}$  的吸附效率分别为 96%、40% 和 10%. 相同条件下, 钢渣吸

附效率最高; 钢渣、陶粒和沸石吸附量分别为 0.010、0.004 和 0.001  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . 相同条件下, 钢渣吸附量最高; 吸附速率分别为 0.006 4、0.002 6 和 0.000 7  $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ . 相同条件下, 钢渣吸附速率最快.

柯德峰<sup>[34]</sup>的研究表明, 单种基质对磷素的理论饱和吸附量大小和吸附能力大小依次为: 石灰石 > 页岩陶粒 > 砾石 > 沸石, 其中, 沸石、砾石和页岩陶粒对磷的吸附主要为物理吸附. 由万正芬等<sup>[29]</sup>的 Langmuir 模型拟合参数得出不同填料的理论饱和吸附量为: 钢渣 (2~4 mm, 1.052  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) > 黏土陶粒 (3~5 mm, 0.491 6  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) > 沸石 (1~2 mm, 0.351 1  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) > 页岩陶粒 (3~5 mm, 0.118 9  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ). 对比可知, 钢渣吸附效果最好, 其吸附磷能力主要与钢渣中的 Ca、Mg、Al 和 Fe 等元素的含量以及钢渣本身物理性质有关. 本实验选用的电炉钢渣与陶粒、沸石的粒径相近, 对比可知等质量的钢渣对水体中磷的吸附能力显著优于陶粒和沸石. 这是由于钢渣中富含的 Ca、Al 和 Fe 等金属氧化物能与磷酸根进行化学反应所致<sup>[35]</sup>. 相比于常见的陶粒与沸石材料, 钢渣在除磷性能方面更有优势, 很好地实现了固体废物资源化与含磷废水治理相结合的目标.

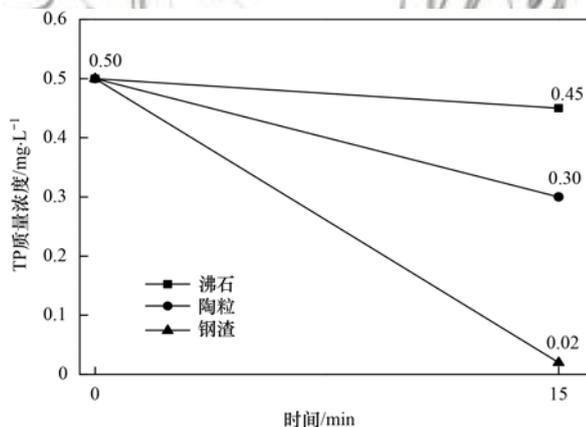


图 10 不同吸附材料对  $\text{PO}_4^{3-}$  的去除

Fig. 10  $\text{PO}_4^{3-}$  removal characteristics of different absorbent materials

## 2.7 钢渣除磷安全性能评估

吸附材料的使用以不产生二次污染为前提, 因为二次污染物的引入势必会加重后续水处理成本. 由于钢渣材料成分复杂且含有多种重金属元素, 因此需要考虑钢渣应用于水处理的安全性. 钢渣浸出液中 Cu、Zn、Se、As、Hg、Pb 和 Cd 的含量如表 4 所示.

浸出液测试结果表明, 浸出液 pH 由初始的 7.1 升高至 (12.1 ± 0.1), 属碱性, 浸出液 pH 值符合《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别 GB-5085.3-2007》

中的安全标准 ( $\text{pH} \geq 12.5$ , 或者  $\leq 2.0$ ). pH 升高是由于钢渣中的活性成分 ( $\text{CaO}$ 、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  和  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) 水化作用导致钢渣在纯水介质的浸出液呈碱性<sup>[36]</sup>. 在钢渣浸出液中未检测到 Fe 的存在, 这由于浸出的 Fe 在碱性条件下水化作用形成了氢氧化物沉淀, 因此在浸出液中未检测出. Zn、As 和 Cd 均未检出, 其余各值均低于地表水 I 类标准要求的质量浓度值, 表明将本实验所用钢渣应用于污水处理安全可靠.

表 4 钢渣浸出液中有毒重金属含量  
Table 4 Toxic heavy metal concentrations  
in the steel slag leaching solution

项目	质量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	地表水 I 类标准/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Cu	0.000 14	0.01
Zn	ND <sup>1)</sup>	0.05
Se	0.000 52	0.01
As	ND	0.05
Hg	0.000 03	0.000 05
Pb	0.000 16	0.01
Cd	ND	0.001

1) ND 表示未检出

## 3 结论

(1) 吸附时间、废水含磷初始质量浓度显著影响钢渣除磷效率, 钢渣对初始质量浓度为 1、5、10 和 20  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的磷酸盐溶液的去除均呈前期快速增加, 后期趋于平缓的规律. 钢渣对质量浓度为 1~20  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的磷酸盐溶液的最优吸附时间以 30 min 为宜, 对应的除磷率均可达到 97% 以上.

(2) 吸附温度对钢渣除磷效果影响较小, 当温度由 25℃ 降低至 4℃ 时, 钢渣对初始质量浓度为 1、5、10 和 20  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的磷酸盐溶液的去除率整体呈降低趋势, 但各组的  $\text{PO}_4^{3-}$  去除率均可到达 96%.

(3) 基于物质结构的差异性, 钢渣对正磷酸盐的吸附能力优于焦磷酸盐. 当吸附时间为 60 min 时, 钢渣对  $\rho_0$  为 2  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和 3  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的焦磷酸盐的去除率分别为 78.44% 和 82.45%.

(4) 脱附实验中钢渣吸附磷酸根的浸出液中未检测到  $\text{PO}_4^{3-}$ , 表明所形成的沉淀物质具有较强的稳定性. 基于 SEM、EDS、XRF 和 XRD 光谱分析结果可知, 本实验中钢渣除磷的主要机制为化学吸附并辅以物理吸附, 形成的磷酸类化合物沉淀以 Ca-P 为主, 主要成分为  $\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

(5) 钢渣对实际水体中磷的去除效果显著. 钢渣处理前后生物池出水质量浓度分别为 1.22  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和 0.02  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 钢渣对 TP 的去除率为 98.36%; 经钢渣处理后湿地系统中 TP 质量浓度由 0.15  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  下降至 0.01  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 磷去除率为

93.33%,显著优于原始的湿地系统除磷效率(磷去除率20%)。

(6)相同运行条件下,不同吸附材料对 $\text{PO}_4^{3-}$ 的去除率为:钢渣>陶粒>沸石, $\text{PO}_4^{3-}$ 去除率分别为96%、40%和10%。

(7)实验所用钢渣浸出液中重金属Fe、Zn、As和Cd均未检出,Cu、Se、Hg和Pb等含量均符合地表水I类标准要求,表明将钢渣应用于污废水除磷安全、可靠。

#### 参考文献:

- [1] Schindler D W, Carpenter S R, Chapra S C, *et al.* Reducing phosphorus to curb lake eutrophication is a success [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50** (17): 8923-8929.
- [2] Tong Y D, Zhang W, Wang X J, *et al.* Decline in Chinese lake phosphorus concentration accompanied by shift in sources since 2006[J]. *Nature Geoscience*, 2017, **10** (7): 507-511.
- [3] 生态环境部. 2018年《中国生态环境状况公报》(摘录二)[J]. *环境保护*, 2019, **47** (12): 50-55.
- [4] 中国环境监测总站. 2019年10月全国地表水水质月报[R]. 北京:中国环境监测总站, 2019. 10.
- [5] 林舒. 水中总磷测定各影响因素的探讨及方法优化[J]. *中国无机分析化学*, 2019, **9** (6): 1-5.  
Lin S. The discussion about the interfering factors of total phosphorus determination in water and method optimization[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2019, **9** (6): 1-5.
- [6] Zhang W S, Pueppke S G, Li H P, *et al.* Modeling phosphorus sources and transport in a headwater catchment with rapid agricultural expansion[J]. *Environmental Pollution*, 2019, **255**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113273.
- [7] Macintosh K A, Mayer B K, McDowell R W, *et al.* Managing diffuse phosphorus at the source versus at the sink [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52** (21): 11995-12009.
- [8] Drenkova-Tuhtan A, Schneider M, Franzreb M, *et al.* Pilot-scale removal and recovery of dissolved phosphate from secondary wastewater effluents with reusable ZnFeZr adsorbent @  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  particles with magnetic harvesting [J]. *Water Research*, 2017, **109**: 77-87.
- [9] Zou H M, Wang Y. Phosphorus removal and recovery from domestic wastewater in a novel process of enhanced biological phosphorus removal coupled with crystallization [J]. *Bioresour Technol*, 2016, **211**: 87-92.
- [10] Wu D, Ekama G A, Wang H G, *et al.* Simultaneous nitrogen and phosphorus removal in the sulfur cycle-associated enhanced biological phosphorus removal (EBPR) process [J]. *Water Research*, 2014, **49**: 251-264.
- [11] 韩芸, 胡玉洁, 连洁, 等. 铝污泥酸化提取液改性沸石的除磷特性及机制[J]. *环境科学*, 2019, **40** (8): 3660-3667.  
Han Y, Hu Y J, Lian J, *et al.* Phosphorus removal performance and mechanism of modified zeolite using alum sludge acidified extraction liquid [J]. *Environmental Science*, 2019, **40** (8): 3660-3667.
- [12] Jafari A J, Moslemzadeh M. Investigation of phosphorus removal using steel slag from aqueous solutions: a systematic review study [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2020, **7**, doi: 10.1080/03067319.2020.1726900.
- [13] Joshua J, Huggins T M, Huang Y P, *et al.* Production of magnetic biochar from waste-derived fungal biomass for phosphorus removal and recovery [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, **224**: 100-106.
- [14] 柏晓云, 林建伟, 詹艳慧, 等. 利用铁改性方解石作为活性覆盖材料控制水体内源磷的释放[J]. *环境科学*, 2020, **41** (3): 1296-1307.  
Bai X Y, Lin J W, Zhan Y H, *et al.* Use of iron-modified calcite as an active capping material to control phosphorus release from sediments in surface water bodies [J]. *Environmental Science*, 2020, **41** (3): 1296-1307.
- [15] Cusack P B, Callery O, Courtney R, *et al.* The use of rapid, small-scale column tests to determine the efficiency of bauxite residue as a low-cost adsorbent in the removal of dissolved reactive phosphorus from agricultural waters [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, **241**: 273-283.
- [16] Nguyen T A H, Ngo H H, Guo W S, *et al.* White hard clam (*Meretrix lyrata*) shells as novel filter media to augment the phosphorus removal from wastewater [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **741**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.140483.
- [17] 刘小宁, 贾博宇, 申锋, 等. 金属元素改性生物质炭应用于磷酸盐吸附的研究进展[J]. *农业环境科学学报*, 2018, **37** (11): 2375-2386.  
Liu X N, Jia B Y, Shen F, *et al.* Research progress of metal-modified biochar for phosphate adsorption [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, **37** (11): 2375-2386.
- [18] 高本恒, 郝以党, 张淑琴, 等. 转炉钢渣资源化处理及热网生产工艺应用实例研究[J]. *环境工程*, 2016, **34** (11): 99-101, 79.  
Gao B H, Hao Y D, Zhang S L, *et al.* The application of converted steel slag resource utilization and the hot stuffy process [J]. *Environmental Engineering*, 2016, **34** (11): 99-101, 79.
- [19] Li J G, Wu B R, Zhou T, *et al.* Preferential removal of phosphorus using modified steel slag and cement combination for its implications in engineering applications [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2018, **10**: 264-274.
- [20] Fisher L V, Barron A R. The recycling and reuse of steelmaking slags—A review [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2019, **146**: 244-255.
- [21] 杨丽韞, 陈军, 袁鹏, 等. 钢渣去除废水中重金属离子的研究综述[J]. *钢铁*, 2017, **52** (8): 1-9.  
Yang L Y, Chen J, Yuan P, *et al.* Research review of heavy metal ions removal from waste water by steelmaking slag [J]. *Iron & Steel*, 2017, **52** (8): 1-9.
- [22] 马会强, 吴束, 李爽. 凹凸棒石-钢渣复合滤料用于农村分散式生活污水脱氮除磷[J]. *环境工程学报*, 2017, **11** (1): 98-104.  
Ma H Q, Wu S, Li S. Attapulgite-steel slag composite filter media for ammonium-nitrogen and phosphorus removal in decentralized rural decentralized domestic wastewater treatment [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, **11** (1): 98-104.
- [23] 侯广宁. 钢渣吸附磷的影响因素研究[J]. *节能*, 2019, **38** (12): 129-131.
- [24] Yu J, Liang W Y, Wang L, *et al.* Phosphate removal from domestic wastewater using thermally modified steel slag [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, **31**: 81-88.
- [25] Liu R T, Chi L N, Wang X Z, *et al.* Review of metal (Hydr) oxide and other adsorptive materials for phosphate removal from water [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, **6** (4): 5269-5286.

- [26] 化全县, 汤建伟, 刘咏, 等. 钢渣对废水中磷的吸附性能[J]. 过程工程学报, 2010, **10**(1): 75-79.  
Hua Q X, Tang J W, Liu Y, *et al.* Adsorption of phosphate in waste water with steel slag[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2010, **10**(1): 75-79.
- [27] 王小东, 王子文, 陈明飞, 等. 污水处理厂出水有机磷污染特征及强化去除[J]. 环境科学, 2019, **40**(6): 2800-2806.  
Wang X D, Wang Z W, Chen M F, *et al.* Pollution characteristics and enhanced removal of organic phosphorus in effluent from a wastewater treatment plant [J]. Environmental Science, 2019, **40**(6): 2800-2806.
- [28] 熊家林, 贡长生, 张克立. 无机精细化学品的制备和应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [29] 万正芬, 张学庆, 卢少勇. 19 种人工湿地填料对磷吸附解吸效果研究[J]. 水处理技术, 2015, **41**(4): 35-39, 44.  
Wan Z F, Zhang X Q, Lu S Y. The adsorption and desorption of phosphorus by nineteen constructed wetland substrates [J]. Technology of Water Treatment, 2015, **41**(4): 35-39, 44.
- [30] 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.  
Zhao G Y, Zhou Q. Mechanism of phosphorus adsorption from aqueous solution on steel converter slags [J]. Technology of Water Treatment, 2009, **35**(11): 45-47.
- [31] 李延波, 邱立平, 王广伟, 等. 水热改性颗粒钢渣的除磷效能[J]. 中国给水排水, 2011, **27**(9): 74-77.  
Li Y B, Qiu L P, Wang G W, *et al.* Phosphorus removal efficiency of hydrothermally modified granular steel slag [J]. China Water & Wastewater, 2011, **27**(9): 74-77.
- [32] Lan Y Z, Zhang S, Wang J K, *et al.* Phosphorus removal using steel slag [J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2006, **19**(6): 449-454.
- [33] Yan Y B, Sun X Y, Ma F B, *et al.* Removal of phosphate from wastewater using alkaline residue [J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, **26**(5): 970-980.
- [34] 柯德峰. 人工湿地基质的筛选及其除磷机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2016.  
Ke D F. The screening and phosphorus adsorption mechanism of substrates in constructed wetland [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2016.
- [35] Li J, Wu B, Zhou T, *et al.* Preferential removal of phosphorus using modified steel slag and cement combination for its implications in engineering applications [J]. Environmental Technology & Innovation, 2018, **10**: 264-274.
- [36] 王彤. 攀枝花钒钛磁铁矿冶金废渣浸出行为及机理研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2017.  
Wang T. Leaching behavior and mechanism of metallurgical waste slags in Panzhihua-Titanium magnetite [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2017.



## CONTENTS

Chemical Characteristics and Source Apportionment of Organic Aerosols in Atmospheric PM <sub>2.5</sub> in Winter in Beijing .....	XU Nan, WANG Tian-tian, LI Xiao, <i>et al.</i> (2101)
Characteristics of Two Pollution Episodes Before and After City Heating in Beijing from February to March of 2019 .....	YIN Xiao-mei, PU Wei-wei, WANG Ji-kang, <i>et al.</i> (2110)
Analysis of Characteristics and Causes of a Typical Haze Pollution in Beijing in the Winter of 2019 .....	LIAN Han-yang, YANG Xin, ZHANG Pu, <i>et al.</i> (2121)
New Particle Formation Events in Summer and Winter in the Coastal Atmosphere in Qingdao, China .....	SUN Yue, ZHU Yu-jiao, MENG He, <i>et al.</i> (2133)
Characteristics of Heavy Metal Pollution and Ecological Risk Evaluation of Indoor Dust from Urban and Rural Areas in Taiyuan City During the Heating Season .....	HUANG Hao, XU Zi-qi, YAN Jun-xia, <i>et al.</i> (2143)
Concentration Analysis and Health Risk Assessment of Air Pollutants in Newly Decorated Public Places in Xi'an .....	FAN Jie, FAN Hao, SHEN Zhen-xing, <i>et al.</i> (2153)
Emission Concentration and Characteristics of Particulate Matter and Water-Soluble Ions in Exhaust Gas of Typical Combustion Sources with Ultra-Low Emission .....	HU Yue-qi, WANG Zheng, GUO Jian-hui, <i>et al.</i> (2159)
High-Throughput Sequencing Analysis of Microbial Communities in Summertime Atmospheric Particulate Matter in Hefei City .....	JIANG Shao-yi, SUN Bo-wen, DAI Hai-tao, <i>et al.</i> (2169)
Spatiotemporal Variations in Fine Particulate Matter and the Impact of Air Quality Control in Zhengzhou .....	DONG Zhe, YUAN Ming-hao, SU Fang-cheng, <i>et al.</i> (2179)
Characteristics of Ozone Pollution and Relationships with Meteorological Factors in Jiangxi Province .....	QIAN Yue, XU Bin, XIA Ling-jun, <i>et al.</i> (2190)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of Aerosol Optical Properties in Urban Agglomerations on the North Slope of the Tianshan Mountains .....	ZHANG Zhe, DING Jian-li, WANG Jin-jie, <i>et al.</i> (2202)
Comprehensive Classification Method of Urban Water by Remote Sensing Based on High-Resolution Images .....	YANG Zi-qian, LIU Huai-qing, LÜ Heng, <i>et al.</i> (2213)
Construction and Application Optimization of the Chl-a Forecast Model ARIMA for Lake Taihu .....	LI Na, LI Yong, FENG Jia-cheng, <i>et al.</i> (2223)
Spatial Differences in Water Quality and Spatial Autocorrelation Analysis of Eutrophication in Songhua Lake .....	DING Yang, ZHAO Jin-yong, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2232)
Pollution and Irrigation Applicability of Surface Water from Wet, Normal, and Dry Periods in the Huixian Karst Wetland, China .....	ZHU Dan-ni, ZOU Sheng-zhang, LI Jun, <i>et al.</i> (2240)
Changes in Water Chemistry and Driving Factors in the Middle and Lower Reaches of the Beijing-Hangzhou Grand Canal .....	CHENG Zhong-hua, DENG Yi-xiang, ZHUO Xiao-ke, <i>et al.</i> (2251)
Effects of Different Land Use Practices on Nitrogen Loss from Runoff During Rainfall Events .....	LUO Yi-feng, CHEN Fang-xin, ZHOU Hao, <i>et al.</i> (2260)
Sources and Fate of Nitrate in Groundwater in a Typical Karst Basin: Insights from Carbon, Nitrogen, and Oxygen Isotopes .....	REN Kun, PAN Xiao-dong, LIANG Jia-peng, <i>et al.</i> (2268)
Changes in the Bacterioplankton Community Between "Ice" and "Water" in the Frozen Dali Lake .....	LI Wen-bao, YANG Xu, TIAN Ya-nan, <i>et al.</i> (2276)
Analysis of the Spatial Changes in Bacterial Communities in Urban Reclaimed Water Channel Sediments; A Case Study of the North Canal River .....	QIU Ying, JIN Yan, SU Zhen-hua, <i>et al.</i> (2287)
Spatial Differences and Influencing Factors of Denitrification and ANAMMOX Rates in Spring and Summer in Lake Taihu .....	ZHAO Feng, XU Hai, ZHAN Xu, <i>et al.</i> (2296)
Structural Characteristics of Zooplankton and Phytoplankton Communities and Its Relationship with Environmental Factors in a Typical Tributary Reservoir in the Three Gorges Reservoir Region .....	CHEN Sha, XIE Qing, FU Mei, <i>et al.</i> (2303)
Application of Iron and Sulfate-Modified Biochar in Phosphorus Removal from Water .....	SANG Qian-qian, WANG Fang-jun, ZHAO Yuan-tian, <i>et al.</i> (2313)
Analysis of the Performance and Mechanism of Phosphorus Removal in Water by Steel Slag .....	LUO Xiao, ZHANG Jun-bo, HE Lei, <i>et al.</i> (2324)
Adsorption of BS-18 Amphoterically Modified Bentonite to Tetracycline and Norfloxacin Combined Pollutants .....	WANG Xin-xin, MENG Zhao-fu, LIU Xin, <i>et al.</i> (2334)
Preparation of Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Composite Photocatalysts and Their Visible Light Photocatalytic Performance .....	GAO Chuang-chuang, LIU Hai-cheng, MENG Wu-shuang, <i>et al.</i> (2343)
Activation of Permonosulfate by Rhodamine B for BPA Degradation Under Visible Light Irradiation .....	ZHANG Yi-chen, BAI Xue, SHI Juan, <i>et al.</i> (2353)
Fe-Ti Co-Doped Alumina-Induced Surface Dual Reaction Center for Catalytic Ozonation to Remove Pollutants from Water .....	ZHANG Fan, SONG Yang, HU Chun, <i>et al.</i> (2360)
Preparation of Sulfidated Copper-Iron Bimetallic Compositing Material and Its Mechanism for Chromium Removal .....	QU Min, WANG Yuan, CHEN Hui-xia, <i>et al.</i> (2370)
Mechanisms of Penicillin Wastewater Treatment by Coupled Electrocatalytic and Bioelectrochemical Systems .....	QU You-peng, LÜ Jiang-wei, DONG Yue, <i>et al.</i> (2378)
Aerobic Granular Sludge Operation and Nutrient Removal Mechanism from Domestic Sewage in an Anaerobic/Aerobic Alternating Continuous Flow System .....	LI Dong, YANG Jing-wei, LI Yue, <i>et al.</i> (2385)
In-situ Phosphorus Removal Activity and Impact of the Organic Matter Concentration on Denitrifying Phosphorus Removal in Sludge Aggregates .....	LÜ Yong-tao, JIANG Xiao-tong, TU Yan, <i>et al.</i> (2396)
In-situ Sludge Reduction Technology Based on Ozonation .....	XUE Bing, LIU Bin-han, WEI Ting-ting, <i>et al.</i> (2402)
Effects of Activated Carbon on the Fate of Antibiotic Resistance Genes During Anaerobic Digestion of the Organic Fraction of Municipal Solid Waste .....	MA Jia-ying, WANG Pan-liang, WANG Bing-han, <i>et al.</i> (2413)
Release Mechanisms of Carbon Source and Dissolved Organic Matter of Six Agricultural Wastes in the Initial Stage .....	LING Yu, YAN Guo-kai, WANG Hai-yan, <i>et al.</i> (2422)
Spatial Differentiation of Soil Organic Carbon Density and Influencing Factors in Typical Croplands of China .....	LI Cheng, WANG Rang-hui, LI Zhao-zhe, <i>et al.</i> (2432)
Characteristics of Paddy Soil Organic Carbon Mineralization and Influencing Factors Under Different Water Conditions and Microbial Biomass Levels .....	LIU Qi, LI Yu-hong, LI Zhe, <i>et al.</i> (2440)
Analysis of Nitrogen Transformation Characteristics and Influencing Factors of Forestland Soil in the Qinghai-Tibet Plateau; A Case Study of the Qilian Mountains and Southeast Tibet .....	HE Fang, ZHANG Li-mei, SHEN Cong-cong, <i>et al.</i> (2449)
Using the Matter-Element Extension Model to Assess Heavy Metal Pollution in Topsoil in Parks in the Main District Park of Lanzhou City .....	HU Meng-jun, LI Chun-yan, LI Na-na, <i>et al.</i> (2457)
Effects of Long-Term Application of Chemical Fertilizers and Organic Fertilizers on Heavy Metals and Their Availability in Reddish Paddy Soil .....	XIA Wen-jian, ZHANG Li-fang, LIU Zeng-bing, <i>et al.</i> (2469)
Characteristics and Origins of Heavy Metals in Soil and Crops in Mountain Area of Southern Sichuan .....	HAN Wei, WANG Cheng-wen, PNEG Min, <i>et al.</i> (2480)
Spatial Distribution Characteristics, Source Apportionment, and Risk Assessment of Topsoil PAHs in the Core Area of the Ningdong Energy and Chemical Industry Base .....	YANG Fan, LUO Hong-xue, ZHONG Yan-xia, <i>et al.</i> (2490)
Functional Stability and Applicability of Heavy Metal Passivators in Reducing Cd Uptake by Lettuce .....	PANG Fa-hu, WU Xue-jiao, KONG Xue-fei, <i>et al.</i> (2502)
Effects of Water Management on Cadmium Accumulation by Rice ( <i>Oryza sativa</i> L.) Growing in Typical Paddy Soil .....	ZHANG Yu-ting, TIAN Ying-bing, HUANG Dao-you, <i>et al.</i> (2512)
Adsorption Properties of Oiltea Camellia Shell-Modified Biochar and Effects of Coupled Waterlogging on Soil Cd Morphology .....	CAI Tong, DU Hui-hui, LIU Xiao-li, <i>et al.</i> (2522)
Effects of Land Use Changes on Soil Fungal Community Structure and Function in the Riparian Wetland Along the Downstream of the Songhua River .....	XU Fei, ZHANG Tuo, HUAI Bao-dong, <i>et al.</i> (2531)
Distribution of Antibiotic Resistance Genes and Microbial Communities in a Fishery Reclamation Mining Subsidence Area .....	CHENG Sen, LU Ping, FENG Qi-yan (2541)
Effects of Three Commonly Used Herbicides on Bacterial Antibiotic Resistance .....	LI Xi, LIAO Han-peng, CUI Peng, <i>et al.</i> (2550)
Discussion of Microbial Control Standards of Water Reclamation and Formulation Methods .....	CHEN Zhuo, CUI Qi, CAO Ke-fan, <i>et al.</i> (2558)