

## 原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名：许鹏举      日期：5.30

## 关于学位论文使用授权的声明

本人完全了解山东大学有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留或向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅；本人授权山东大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文和汇编本学位论文。

(保密论文在解密后应遵守此规定)

论文作者签名：许鹏举      导师签名：岳钦艳      日期：5.30

## 摘要

本论文以钢铁工业中主要固体废弃物——水淬高炉渣和一种工业生产中常用的絮凝剂——聚二甲基二烯丙基氯化铵 (PDMDAAC) 为原料, 采用水溶液吸附的方法合成了 PDMDAAC 改性高炉渣。考虑改性时改性剂 PDMDAAC 的浓度、吸附时间、温度等的影响, 对水淬高炉渣进行了改性。用多种分析方法和现代测试技术, 对改性高炉渣的性能进行了研究。采用水溶液吸附的方法制备出一系列的改性高炉渣, 用激光粒度散射仪测定了不同条件下改性高炉渣的粒度分布情况, 用电泳技术研究了原高炉渣和改性后高炉渣在水溶液中颗粒表面的电化学特性以及影响因素, 探讨了改性高炉渣的电性和应用效果之间的关系, 并用扫描电镜技术观察和研究了改性高炉渣的结构和形貌特征, 并与原高炉渣作了比较。最后, 通过对模拟印染废水、实际印染废水、含酚废水、苯胺废水等废水的处理, 研究了改性高炉渣对各种废水的处理效果, 以及在废水处理中的最优条件和影响因素。根据废水处理效果, 结合对 PDMDAAC 吸附量的研究, 确定出改性高炉渣的最佳改性工艺和生产配方, 以生产出处理效果好、成本低的改性高炉渣。

通过重点对分散蓝 S-BL、活性翠蓝 K-GL 和活性艳红 K-2BP 三种有代表性染料模拟废水的脱色研究, 结合 PDMDAAC 在高炉渣颗粒表面的吸附量的研究, 重点考察了改性工艺中最有可能影响改性高炉渣产品效果的 PDMDAAC 溶液浓度、改性时间和水浴温度三个因素, 从而确定了最佳改性工艺条件。最佳改性工艺条件为: PDMDAAC 水溶液的浓度为 3%, 搅拌时间 120min, 水浴温度 60℃。考察了处理模拟染料废水时投加量、pH、温度和反应时间等因素对处理效果的影响。结果表明, 与原渣相比, 高炉渣的 PDMDAAC 表面改性大大提高了其处理分散染料和活性染料的能力。其中, 对于分散染料的处理效果优于对活性颜料的处理效果。对于粒度的分析表明, 经过改性, 高炉渣粒度没有发生明显变化。为电泳技术测定, 高炉渣原渣颗粒表面带负电荷, 吸附一定量的 PDMDAAC 后带正电荷, 并探讨了 PDMDAAC 吸附量与 Zeta 电位的关系。扫描电镜的研究表明, 高炉渣颗粒改性前后形状没有发生变化, 但是, 吸附 PDMDAAC 后的表面

形貌发生了变化, 表面吸附了一层网状的 PDMDAAC 膜, 变得更为粗糙。对于含酚废水和苯胺废水的处理表明, PDMDAAC 并不适合于处理这两种废水。对实际印染废水的处理表明, 改性高炉渣具有较好的脱色效果。改性高炉渣处理印染废水, 一方面是通过其表面的吸附和溶解入水中的金属离子, 另一方面是由于吸附了 PDMDAAC, 改变了表面的电性和亲水性, 增强了电中和作用, 从而使废水中的污染物得以去除。处理完废水后的改性高炉渣还可以作为混凝土的掺合料, 不会造成二次污染。综合以上研究结果表明, 高炉渣改性后用于废水处理, 为高炉渣的资源化开辟了新的途径。

**关键词:** 高炉渣, PDMDAAC, 改性, 活性染料, 分散染料, 吸附, 印染废水,  
固体废弃物

## Abstract

PDMDAAC modified blast furnace slag(BF slag) was prepared by a method of solution adsorption. The PDMDAAC (poly dimethyldiallylammonium chloride) was a kind of common flocculation, and the quenching blast furnace slag is the main solid waste of steel industry. The quenching BF slag was modified under different concentration of PDMDAAC, adsorption time and temperature. The performance of the modified BF slag was characterized by some modern testing technologies and analysis methods. The diameter distribution of modified BF slag was measured by laser particle analysis system.

According to the study of PDMDAAC adsorption on the surface of BF slag particles and the decoloring study of simulation wastewater with dispersed blue S-BL, reactive blue K-GL and reactive red K-2BP, concentration, modified time, and temperature of water bath of PDMDAAC which are more likely to influence the effect of modified slag in the modified technics are mainly reviewed, and then the optimal condition of modified technics was decided. The optimal condition of modified technics is that the concentration of PDMDAAC is 3%, the time of milling is 120min and the temperature of water bath is 60°C. The quantity of BF slag in the simulation of coloring waste water, pH, temperature, and reaction time were also reviewed to the influence of disposal. The results shown that, PDMDAAC of slag enhances more disposal capacity of decentralization dye and active dye than original dregs and the disposal effect of decentralization dye is better than that of active dye. The analysis of granularity shows that granularity of BF slag did not change much after modified. The surface of the BF slag adsorbed some minus charge but adsorbed some positive charge after adsorbed PDMDAAC according to the electrophoresis. The relation of the adsorption of PDMDAAC and Zeta potential was studied. The morphology of modified BF slag did not change compared with BF slag, but the surface morphology changed after adsorb PDMDAAC, which became more coarse. There is a PDMDAAC

membrane on the surface of BF slag. The modified BF slag is not suitable to treat phenol wastewater and aniline wastewater. The modified BF slag is good at color removal. First, the modified BF slag treated the dye wastewater by the surface adsorption and metal ions dissolved in the water. Second, the modified BF slag removed the pollutants of wastewater because BF slag adsorbed PDMDAAC and changed the surface charge. The used modified BF slag is one of the components of build material and did not pollute the environment. The modified BF slag used to treat wastewater is a good way for the reuse of solid waste.

**Keywords:** blast furnace slag, PDMDAAC, modified, dispersed dye, reactive dye, adsorption, dying wastewater, solid waste

# 第1章 引言

## 1.1 本研究的目的和意义

水资源是人类赖以生存的基础，据统计，淡水只占全球水总储量的 2.53%，其中可利用的淡水又仅占淡水总量的 0.34%。社会发展和实践证明水资源是有限的和无法替代的环境资源，它的合理利用是保证人类生存和社会经济可持续发展的重要条件之一<sup>[1-2]</sup>。2002 年在南非约翰内斯堡举行的可持续发展世界首脑会议将水危机列为未来 10 年人类面临的最严重的挑战之一，并且水被列为水、能源、健康、农业和生物多样化五大可持续发展的世界性课题之首。大会发表的材料表明，全世界目前有 11 亿人未能喝上安全的饮用水，24 亿人缺乏充足的用水卫生设施。联合国警告，到 2025 年，全世界将有近一半人口生活在缺水地区，水危机已经严重制约了人类的可持续发展<sup>[3]</sup>。

目前，全国已有一半的水体不符合渔业水质，四分之一的水体不能作农业灌溉，在人们普遍比较关注的饮用水方面，水资源的质量面临着严重不足，我国因污染不能作为饮用水源的地表水占监测水体的 40%，并且 50% 的地下水受到污染，64% 的人正在使用不合格的水源<sup>[4]</sup>。水环境的污染不仅影响了农业和渔业生产，而且严重威胁着人体健康，并成为制约 21 世纪中国社会经济、工农业发展的主要因素<sup>[5]</sup>。可见，城市污水处理问题已经刻不容缓。

当前，常用的废水处理方法有生化法、离子交换法、吸附法、化学氧化法、电渗析法和絮凝沉降法等多种方法，其中，应用比较广泛、普遍、并且成本较低的处理方法仍然是絮凝沉降法<sup>[6]</sup>。由于有机絮凝剂与无机絮凝剂相比，有用量少，絮凝速度快，受共存盐类、介质及环境温度影响小，处理过程短，生成的污泥量少等特点，所以，在国内广泛用于石油、印染、食品、化工、造纸等废水的处理。但是，其缺点是价格昂贵，且大多絮凝剂本身或其水解、降解产物有毒，使其应用受到一定的限制<sup>[7]</sup>，而且，对一些特殊的污水和废水是无效的，例如高浓度难生物降解的有机废水和难絮凝的重金属废水、染料废水等。

高炉渣是高炉炼铁过程中由矿石中的脉石、燃料中的灰分和助熔剂（石灰石）

等炉料中的非挥发组分形成的废物。我国目前每生产 1 吨生铁，约产生高炉渣 0.6-0.7 吨<sup>[8]</sup>。高炉渣是冶金固废乃至整个工业废渣的重要组成部分，它的综合处理与利用对于环境保护具有重要的意义。

现在绝大多数高炉渣都属于水淬高炉渣，它是指高炉渣从炉中高温熔融状态流出后经水淬急冷而成的一种形式，形态为灰白色或乳黄色的细小颗粒，具有一定的比表面积和潜在活性<sup>[9]</sup>。国外研究表明，经进一步粉碎的水淬高炉渣微粒对含染料废水具有一定的处理效果，但由于水淬高炉渣的比表面积不是很大，故需要很大的投加量<sup>[10-11]</sup>。

聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMAAC)是二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)的均聚物，为阳离子型有机高分子絮凝剂。由于具有正电荷密度高，水溶性好，相对分子质量易于控制、造价低廉等优点，而且在水处理中可同时发挥电中和及吸附架桥的功能，具有用量少，高效无毒的特点，因而在水处理领域得到越来越广泛的重视和应用<sup>[12-13]</sup>。此外，这两种聚合物还被广泛应用到石油开采、造纸、采矿、纺织印染及日用化工等领域<sup>[14]</sup>。

本论文的目的是以钢铁厂水淬高炉渣为研究对象，从多个方面探讨其在水处理领域应用的可能性，主要用阳离子絮凝剂 PDMAAC 对高炉渣进行改性，制备出 PDMAAC 改性高炉渣，并将改性后的高炉渣用于模拟废水和实际废水的处理，然后，将处理完废水后的高炉渣用作混凝土掺和料，以避免二次污染的产生，最终实现以废治废，为我国的环境保护事业做出新的贡献。同时，利用先进的物理化学检测手段，结合其它一些常规的实验方法，对改性高炉渣的形态特征和比表面积、电动特性和粒度分布等加以测定，并与未改性高炉渣对比，对 PDMAAC 改性高炉渣的机理和改性高炉渣处理废水的机理进行研究，为高炉渣的再利用提供一定的理论基础。

## 1.2 文献综述

钢铁炉渣是在利用铁矿石高炉炼钢的过程中产生的。以铁矿石为原料用高炉制造高温熔融状态的生铁时产生的是高炉炉渣，以铁水、废铁为原料生产钢水过程中产生的是炼钢炉渣。本论文主要讨论的是高炉炉渣，简称高炉渣。我国目前冶炼 1 吨生铁，约产生高炉渣 0.6-0.7 吨，而工业先进国家的渣铁比比较低，一

般为 0.23-0.27<sup>[9]</sup>。

### 1.2.1 水淬高炉渣的产生

高炉是将铁矿石中的氧化铁在炉内还原熔融制造铁水的设备。它是外侧以厚钢板构筑、内镶耐火砖和炉体冷却装置的立式炉。由高炉上部装入原料铁矿石、燃料焦炭和辅助材料石灰石等。从高炉下部封口鼓入加热空气，使炉内的焦炭燃烧，利用产生的高温 CO 气加热、还原、熔融铁矿石。生成的铁水滴入炉底的炉缸。高炉渣是铁水生成过程中产生的，主要成分  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  来源于铁矿石的脉石成分和焦炭的灰分， $\text{CaO}$  来源于石灰石。这些炉渣成分和铁水同样在炉内熔融产生，聚集在炉底。

在炉内生成的铁水和熔融高炉渣都是流动性良好的液体，同时从炉底的出铁口放出。此时的温度为 1500℃，铁水比重为 6.5，炉渣的比重为 2，利用比重差分离为铁水和熔融炉渣。铁水以熔融状态输送到精炼工序，而熔融的高炉渣则被冷却处理。通过控制其冷却速度，可制成非晶质急冷炉渣（水淬高炉渣或叫做高炉粒状炉渣）和结晶质的高炉缓冷炉渣。

尽管水淬高炉渣和高炉缓冷炉渣化学成分相同，但因冷却速度的不同而具有不同性质。

对熔融高炉炉渣喷以高压水进行急冷，因其内部急剧的粘性上升，变成原子排列无序的玻璃结构。这样，高温状态的结构保留到常温状态下，结构上和化学性质上很不稳定，一接触水自身就溶出  $\text{CaO}$  等碱性成分，由此刺激生成水合物而硬化，这种性质称作潜在水硬性。水淬高炉渣具有较强的潜在水硬性，细微粉碎后这种特性会更趋加强。

熔融高炉炉渣在大气中徐徐冷却，就会生成具有以  $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  和  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot2\text{SiO}_2$  为主体的结晶结构的岩石状高炉缓冷炉渣<sup>[15]</sup>。所以，水淬高炉渣和高炉缓冷炉渣的区别在于其组成部分的晶相不同，水淬高炉渣以玻璃态结构（非晶结构）为主，而高炉缓冷炉渣以结晶结构为主。由于目前我国钢铁工业产生的高炉渣中 90%以上为水淬高炉渣<sup>[16]</sup>，所以本课题使用的材料为水淬高炉渣，下面主要介绍水淬高炉渣的性质。

### 1.2.2. 水淬高炉渣的物理性质和化学性质<sup>[8][15-16]</sup>

水淬高炉渣（水渣），是熔融的高炉渣在大量高压冷却水的作用下形成的海绵状浮石类物质，常表现为固化成灰白色或乳黄色的细小颗粒，颗粒呈多孔状，具有一定的比表面积和潜在活性，如果将其粉碎为更小的颗粒，将进一步增大其比表面积和吸附性能<sup>[17]</sup>。

高炉渣含有 15 种以上化学成分，但主要是四种，即  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，他们约占高炉渣总重的 95%。 $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  来自于矿石中的脉石和焦炭中的灰分， $\text{CaO}$  和  $\text{MgO}$  主要来自于炼铁时的溶剂，高炉渣主要就是由这四种氧化物组成的硅酸盐和铝酸盐。由于矿石品位和冶炼生铁的品种不同，高炉渣的化学成分波动范围较大，生产过程中的控制分析，一般包括 7 项： $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{S}$ ，对一些特殊的高炉渣还须分析  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ni}_2\text{O}_3$  等。在冶炼炉料固定和冶炼正常时，高炉渣的化学成分变化不大，对综合利用有利。表 1-1 是我国一部分钢铁厂的高炉渣化学组成：

表 1-1 国内部分钢铁厂高炉渣化学组成

厂代号	炉号	化学组成							冶炼铁种
		$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{FeO}$	$\text{MgO}$	$\text{S}$	
A <sub>3</sub>	9	41.51	6.84	44.68	4.34	0.30	0.40	0.81	铸造生铁
	平均	40.30	6.09	45.41	5.99	0.42	0.27	0.67	制钢生铁
B <sub>1</sub>	1	41.70	8.58	43.70	3.03	0.41	1.05	0.99	制钢生铁
W <sub>1</sub>	2	36.84	11.52	42.39	4.98	0.89	0.18	0.93	
B <sub>2</sub>	1	22.51	4.96	45.04	6.12	0.25	0.56	1.96	
S <sub>1</sub>	2	32.10	10.15	35.60	11.48	0.40	—	0.98	铸造生铁
M <sub>2</sub>	1	34.20	17.22	38.24	8.83	0.22	—	0.65	
A <sub>2</sub>	4	31.95	14.35	39.40	9.82	1.06	0.04	1.42	
L <sub>2</sub>	3	33.16	15.35	42.71	4.25	0.46	—	1.25	铸造生铁

由表 1-1 可以看出，不同厂家由于冶炼钢铁的原料、工艺、产品的不同，高炉渣主要成分的差异还是很大的，所以，不同厂家的水淬高炉渣产品的物理化学

性能也不尽相同。

从矿物组成角度来分析高炉渣的化学组成，在高炉渣中，单是  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$  三种成分含量就大约占 90% 左右，故可将其视为  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  的三元体系。根据岩相分析，高炉渣的矿物组分包括：甲型硅灰石 ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ )、硅钙石 ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ )、加硅灰石 ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ )、钙镁橄榄石 ( $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ )、尖晶石 ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ )、镁蔷薇辉石 ( $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ )、斜顶灰石 ( $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ )、透辉石 ( $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ) 等。

高炉渣的碱度是指高炉渣主要成分中的碱性氧化物和酸性氧化物的含量比，即

$$\alpha = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$$

$\alpha$  即碱度，当  $\alpha > 1$  为碱性渣， $\alpha = 1$  为中性渣， $\alpha < 1$  为酸性渣。

在高炉渣的遇水急冷过程中，其中的绝大部分化合物来不及形成稳定化合物，结果以玻璃态被保留下，只有少数化合物，形成了稳定的晶体。在碱性高炉渣中主要矿物相为硅酸二钙，在不同温度下，有四种变体，即  $\alpha$ 、 $\alpha'$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  型，前三种都有活性， $\gamma$  型无活性，且只有在慢冷条件下才能形成。所以，碱性水淬高炉渣具有良好的活性。酸性水渣中除了硅酸二钙外， $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量高于其在碱性水渣中的含量，而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  有利于矿渣在急冷过程中形成玻璃态矿物。所以，酸性水渣也具有良好的活性。

水淬高炉渣中的  $\text{MgO}$  能降低高炉渣的黏度，在急冷过程中  $\text{MgO}$  易进入玻璃体，对水渣活性有利。而  $\text{MnO}$  对玻璃体形成不利，所以对水渣活性有不良影响。

水淬高炉渣的玻璃体由网架形成体和网架改性体组成。网架形成体主要由  $\text{SiO}_4^{2-}$  组成；网架改性体主要由  $\text{Ca}^{2+}$  组成，它存在于网架形成体的空隙中，以平衡电荷；矿渣中的  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  不仅是网架的形成体，而且又是网架的改性体。钙离子 ( $\text{Ca}^{2+}$ ) 以离子键形式存在于六元配位键内，钙或其它类似离子含量的增加伴随着硅氧四面体网络结构的解聚而增加。而这层较为稳定的“保护膜”——硅氧四面体网络，是矿渣具有潜在活性的原因<sup>[17]</sup>。

综上分析，水淬高炉渣的主要化学成分和矿物结构特性，决定了其必具有良

好的活性。水淬高炉渣活性高低，可以用水淬高炉渣活性率（Mc）或质量系数（K）来表示：

$$Mc = \frac{Al_2O_3}{SiO_2}$$

$Mc > 0.25$  为活性高炉渣， $Mc < 0.25$  为低活性高炉渣。

$$K = \frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2 + MnO}$$

$K > 1.9$  为高活性高炉渣， $K = 1.6—1.9$  为中活性， $K < 1.6$  为低活性。

### 1.2.3 当前高炉渣利用现状

依据入炉矿石中铁主品位的不同，高炉渣的产生量也有所不同，如入炉为贫矿生产 1 吨生铁时渣的产生量为 1~1.2 吨，而使用富矿时仅产生 0.25 吨，我国一般每炼 1 吨生铁产生 0.3~0.9 吨，与发达国家相比水平较差。当然，其中原因既有原料的不同，也有工艺上的差异。

目前，高炉渣的处理和综合利用，国内外科研工作者都作了大量的研究和实践工作。2002 年，我国共产生高炉渣 5909 万吨，利用率约为 75%，主要集中在建筑建材领域<sup>[18]</sup>。尽管如此，仍有大批高炉渣得不到处置，只是简单堆放，污染环境，占用土地。所以，拓宽高炉渣利用途径，提高利用率，仍然是一个紧迫的任务。

下面简要介绍一下水淬高炉渣的应用领域：

#### （1）做水泥的掺合料

高炉渣作水泥掺合料是普遍采用的高炉渣利用技术，前苏联以及日本等国有约 50% 的高炉渣用于生产水泥，而我国有 3/4 的水泥中掺有水淬高炉渣。高炉渣的添加有利于改进水泥的性能，扩大品种，调节标号，增加产量，是保证水泥安全性的重要原材料，也是大量接受高炉渣的最重要途径。与普通硅酸盐水泥相比，掺加了一定量高炉渣的水泥具有以下特点：a、水合热低，适于水库工程；b、耐药性、耐海水性优良，适于下水道设施、港湾工程、海洋结构件；c、初期强度较差，但长期强度优于硅酸盐水泥；d、抑制碱性骨料反应的效果优良；e、硬化后的混凝土更加致密，防水性能优良。可以说，因为矿渣水泥的需求，大大推动

了高炉渣水淬急冷处理的推广。水淬高炉渣主要可用于如下水泥品种：

#### ①矿渣硅酸盐水泥

矿渣硅酸盐水泥是我国水泥产量最大的产品。是由硅酸盐水泥熟料，掺以比例为 20%~70%的水淬高炉渣，加适量石膏磨细而成的水硬性凝胶材料。

#### ②石膏矿渣水泥

其组分中含有 80%的高炉渣，另含约 15%石膏和少量硅酸盐水泥熟料或石灰，经过混合并加磨细而成的一种水硬凝胶材料。有较好的抗硫酸盐侵蚀性质和渗透性，但早期强度低，适用于混凝土的水工建筑物和各种砌块。

#### ③石灰矿渣水泥

是将干燥的高炉渣、10%~30%的生石灰以及 5%的石膏按适当比例配合磨细而成的一种水硬凝胶材料。石灰矿渣水泥可用于蒸养，也可用于制备各种混凝土预制品。

#### ④钢渣矿渣水泥

由 45%的转炉渣或平炉渣与 40%左右的水淬高炉渣及适量的石膏磨细而成的一种水硬凝胶材料。为改善性能可加入少量硅酸盐水泥熟料。钢渣矿渣水泥大量利用钢铁生产所产生的废物，其投资少、成本低，有较好的环境和经济效益，但早期强度低。

#### ⑤普通硅酸盐水泥

是由硅酸盐水泥熟料、少量水泥混合材料和适量石膏按一定比例配合磨细而成的一种水硬性凝胶材料，这一水泥品种质量好，用途广泛。

### (2) 矿渣砖

用水淬高炉渣生产矿渣砖，原材料为水渣 85%~90%、磨细生石灰 10%~15%，经搅拌、碾压、成型、蒸养等工序而制成。矿渣砖主要抗压强度为 9.8~19.8MPa，抗折强度为 24~30MPa，密度为 2000~2100Kg/m<sup>3</sup>，吸水率为 7%~10%，导热系数为 0.5~0.6，抗冻性合格。产品砖可用于地下或水中建筑，但不适用于 250℃以上使用。总体上看，矿渣砖是一种新型的水工建筑材料，它具有强度大、抗冻性强、成本低、利于环保等特点。目前，已被广泛运用于渠道防渗、工业及民用建筑等领域。

### (3) 混凝土骨料

磨细的水淬高炉渣还可以直接作为混凝土的骨料,其主要生产工艺流程是将水淬高炉渣和激发剂(水泥石膏石灰等)加水磨制成砂浆后再与粗骨料拌合而成。这样不仅可以得到与使用高炉水泥相同的效果,并且在制造混凝土时还可以单独调整高炉渣细微粉末的配合比例。其不同标号混凝土所使用材料之配合比因不同要求而有所差异。此种矿渣混凝土广泛用于现场浇注大体积钢筋混凝土工程、预制混凝土构件和预制混凝土其它制品。

#### (4) 土方工程材料

水淬高炉渣与天然砂石相比具有以下特征: a. 物理性质: 力度、比重等物理性质稳定; 粒子内有气泡, 比重轻; 呈玻璃质, 具有潜在水硬性。b. 力学性能: 粒子不光滑, 内部摩擦角大; 透水性好; 压实时含水量的影响小; 单位容积质量小。正是因为这些特性, 合理使用高炉渣作土方工程材料时可以使工程更加经济合理。

(5) 矿渣棉: 是以高炉渣为主要原料(高炉渣 80%~90%与白云石、萤石等 10%~20%)在熔化炉中熔化后流出, 立刻用蒸汽或压缩空气喷吹而成的白色矿物纤维。产品具有质轻、保温、隔热、绝冷、防震、隔音等性能, 可加工成各种保温板、桶、带、毡、吸音板等制品, 还可以加工成耐火板及耐火纤维等。现已广泛用于冶金、机械、建筑、化工、环保等用作保温材料、吸声材料、耐火板、耐热纤维等。

(6) 微晶玻璃: 是一种新型无机材料, 用高炉渣生产微晶玻璃的主要工序是将高炉渣 30%~70%与硅石 30%~70%及洁净催化剂, 在炉中熔化, 然后用吹压等成型方法使之玻璃成型。在 730~830℃保温至 1000~1100℃约 3 个小时, 使其结晶、冷却成为产品。矿渣微晶玻璃产品, 比高碳钢硬, 比铝轻, 其机械性能比普通玻璃好, 耐磨性不亚于铸石, 热稳定性好, 电绝缘性能与高频瓷接近。已广泛用于冶金、化工、煤炭、机械等工业部门的容器设备、防腐层以及制造溜槽、管材等, 并且使用效果良好。

(7) 生产硅钙渣肥及农田利用: 利用高炉渣开发新型硅钙渣肥是近年对农业生产的又一贡献。此种硅钙肥是一种矿物质肥料, 以  $\text{SiO}_2$  和  $\text{CaO}$  为主, 能够提供水稻等农作物生长中的重要营养元素, 并富含微量元素, 同时具有改良土壤的作用。

(8) 生产无机涂料：利用水淬矿渣粉与碱、水玻璃、外添加剂、颜料制备无机环保涂料。在碱性条件下，矿渣水化为硅酸钙凝胶和沸石类的水化产物，形成固体的结构十分致密，用它制备的无机涂料具有高强、硬、耐洗刷、耐水、耐碱、耐冻等优良性能，产品质量指标优于国家标准，尤其突出的是天然、无毒、无污染的环保安全性能，且制作简单、原料来源广、价格便宜，有较强的市场竞争优势，是国内外涂料研究和发展的方向。

### (9) 在环保领域的应用

水淬高炉渣是一种多孔质硅酸盐材料，具有一定的比表面积和活性，对水中杂质有较好的吸附性能，并且由于富含 Al、Fe 等元素，在水中会发生水解、交换、氧化还原等作用，具有应用在水处理领域的潜质。目前国内外已经做过一些探索，主要包括：

#### ①处理重金属废水<sup>[19-26]</sup>：

利用水淬高炉渣处理重金属废水是其在环保应用中受关注较多的领域之一，众多科研工作者探讨了水淬高炉渣对水中常见重金属如 Cd、Pb、Ni、Cr 等的处理，并从作用机理等角度进行了分析，研究表明，水淬高炉渣对于以上重金属均有较好的处理效果，同时也存在投加量偏大、污泥产生量较大等缺点。

#### ②处理印染废水<sup>[27-28]</sup>：

Kondru R. Ramakrishna 和 T. Viraraghavan 对水淬高炉渣处理染料废水进行了初步研究，并与粒状活性炭进行比较，最后得出结论：高炉渣对分散染料具有较好的处理效果，但对酸性染料和碱性染料的处理效果不佳，并且普遍存在投加量大的问题。

#### ③除磷方面的应用<sup>[29-33]</sup>：

高炉渣中存在各种价态的铁、钙、镁以及铝等金属离子，这就使溶解性磷酸根与铁等金属离子生成沉淀成为可能；另外，高炉渣的细小多孔性构造又为吸附此类沉淀物创造了条件。据此可判断，高炉渣经过一定的技术处理，在某些条件下可成为良好的除磷吸附剂。国内外的研究者也对高炉渣的除磷性能进行了初步研究，并得出了比较理想的结果。

#### ④利用高炉渣制备凝聚剂<sup>[34-35]</sup>：

高炉渣含有丰富的 Al、Fe 等，经过硫酸、盐酸溶液等的浸泡，这些元素可

以以离子形态进入溶液，从而形成诸如  $Al_2(SO_4)_3$ 、 $Fe_2(SO_4)_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $FeCl_3$  等，所以可以与工业废酸等进行反应生成混合凝聚剂，并且试验表明，凝聚效果要好过单一品种的工业凝聚剂。

### ⑤人工湿地中的应用<sup>[36-37]</sup>：

人工湿地作为一种低投资、低能耗、低处理成本和具有氮磷去除功能的废水生态处理技术已逐渐被世界各国所接受。现在已有将高炉渣用作人工湿地基质的研究，试验表明，同其它类型的基质相比，高炉渣基质对水中总氮和总磷的去除效果比较好，是去除总氮和总磷的理想基质。

## 1.3 本论文所要解决的主要问题及主要研究内容

水淬高炉渣本身比表面积不大，吸附能力有限，所以处理废水效果不佳。本文选用阳离子絮凝剂 PDMAAc 作为高炉渣的表面改性剂，目的是为了改变高炉渣的表面电性，提高其处理废水的能力，从而达到高效、经济的统一，为水淬高炉渣的综合利用开拓一条新的途径。所以，本论文的研究内容如下：

- 【1】未改性高炉渣处理废水的机理研究
- 【2】PDMAAc 在高炉渣上的吸附研究
- 【3】改性高炉渣的电动特性的研究
- 【4】改性高炉渣的表面特性和粒度分布的研究
- 【5】改性高炉渣处理废水的研究
- 【6】高炉渣的改性机理以及改性后处理废水的机理研究
- 【7】改性高炉渣处理完废水后的处置，避免产生二次污染

## 1.4 本研究的技术关键

改性高炉渣对废水的处理是高炉渣颗粒表面物质与其吸附的改性剂对污染物综合作用的结果，但是，由于反应体系比较复杂，改性的机理和处理废水的机理究竟较难考察。在此情况下，该研究需要解决的关键问题是：

- 【1】利用应用效果对比和改性剂吸附量，确定最佳的改性条件
- 【2】将改性高炉渣用于各种模拟废水和实际废水的处理，考察改性后，高炉渣的适用范围和适宜工艺

【3】探索高炉渣的改性机理以及处理废水的机理

【4】探索处理完废水后的改性高炉渣的再利用途径，真正实现工业固体废物的资源化

## 1.5 本课题的创新之处

对一种重要固体废弃物——水淬高炉渣进行在水处理方面应用的探索，重点是使用 PDMDAAC 对其进行表面改性，能够极大的提高其对水中有机污染物的处理能力，不仅能够使水处理技术多一种经济有效的选择，更达到了以废治废的目的，有利于水淬高炉渣的处理和处置。

## 第 2 章 实验材料和方法

### 2.1 药剂和材料

#### 2.1.1 实验药剂

水淬高炉渣：取自莱芜钢铁总厂，生产制钢生铁时产生，主要成分见表 2-1。

表 2-1 高炉渣主要化学成分<sup>[38]</sup>

化学成分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	烧失量
含量/%	32.50	15.21	2.57	39.70	4.20	3.05	1.70

$$\text{碱度 } \alpha = \frac{CaO}{SiO_2} = \frac{39.70}{32.50} \approx 1.22 > 1$$

$$\text{水淬高炉渣活性率 } Mc = \frac{Al_2O_3}{SiO_2} = \frac{15.21}{32.50} = 0.468 > 0.25$$

$$\text{质量系数 } K = \frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2 + MnO} \approx \frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2} = \frac{39.70 + 4.20 + 15.21}{32.50} \approx 1.76 > 1.6$$

所以，所用水淬高炉渣样品为碱性渣，活性率 > 0.25，为活性渣，从质量系数来看为中等活性。

均聚二甲基二烯丙基氯化铵 (PDMDAAC)，固含量 40%，滨化集团嘉源环保公司工业产品；

染料：分散黄 SE-6GFL，分散蓝 S-BL，活性翠蓝 K-GL，活性艳红 K-2BP，活性紫 K-3R，见表 2-2；

其它药剂：专用催化剂，专用氧化剂，邻苯二甲酸氢钾，高锰酸钾，草酸，重铬酸钾，硫酸亚铁胺，硫酸汞，硫酸锌等，盐酸，NaOH，四苯硼钠 (TBN)，十六烷基三甲基溴化铵 (CTMAB)，苯酚，苯胺，硫酸，以上药品均为 AR 级。

#### 2.1.2 仪器和设备

pHS-2 型酸度计、78-1A 型磁力加热搅拌器、MP200B 电子天平、THZ-92A 型台式恒温振荡器，800 型电动离心机，78-1A 型磁力加热搅拌器，800 型电动离心机，pHS-2 型酸度计，DZKW-C 型电子恒温水浴锅，JS94H 型微电泳仪，

COD 恒温速测仪, UV-754 分光光度计 (上海第三仪器厂), KQ-250B 型超声波清洗器, ZETASIZER3000HS<sub>A</sub>, MSTERISIZER2000, JEM-100CX II 型透射电镜仪 (日本电子公司产), ST-08A 型比表面积测定仪, 电磁制样粉碎机等。

表 2-2 染料结构及其最大吸收波长

染料名称	结构式	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	分子量
分散黄 SE-6GFL		445	374
分散蓝 S-BL		330	378
活性艳红 K-2BP		550	808
活性翠兰 K-GL		604	—
活性紫 K-3R		355	953.6

## 2.2 实验方法

### 2.2.1 高炉渣的预处理

水淬高炉渣原渣使用电磁制样粉碎机粉碎 90s, 过 120 目筛, 取筛下物备用, 后面所用高炉渣原渣均经以上处理。

### 2.2.2 高炉渣的改性方法

取一定浓度的 PDMDAAC 水溶液于圆底烧瓶中, 按 10.0g/100ml PDMDAAC 溶液的比例加入粉碎过的水淬高炉渣原渣, 在一定温度的水浴中恒温搅拌一定时间, 产物经真空抽滤, 滤干后, 在 80~90℃下烘 2h, 烘干后研磨, 过 120 目标准筛, 制成 PDMDAAC 改性高炉渣。

### 2.2.3 染料废水的配制

称取一定量染料于 10L 去离子水中, 搅拌均匀, 配成一定浓度的模拟印染废水, pH 在 5.5~6.7 之间。

### 2.2.4 利用烧失量计算改性高炉渣对 PDMDAAC 的吸附量

烧失量的测定: 将改性高炉渣在 800℃下于马弗炉中灼烧 3h, 得出单位质量 PDMDAAC 改性高炉渣的质量损失, 再减去同样条件下单位质量原渣的质量损失, 所得即为烧失量。利用烧失量计算改性时单位质量高炉渣吸附的 PDMDAAC 质量, 单位为 mg/g.

$$\text{即: 烧失量} = \frac{m_1 - m_0}{m_0}$$

$m_0$ : 改性高炉渣样品质量, g;

$m_1$ : 灼烧后质量, g.

### 2.2.5 染料废水的脱色实验

取 100ml 染料废水于 250ml 锥形瓶中, 加入一定量的改性高炉渣, 振荡 2h,

离心，取上层清液，以蒸馏水为参比，在染料对应最大吸收波长处测定吸光度，计算其脱色率。

脱色率计算公式：

$$\eta = (1 - \frac{A}{A_0}) \times 100\%$$

$A_0$ —处理前溶液的吸光度

$A$ —处理后溶液的吸光度

### 2.2.6 Zeta 电位的测定方法<sup>[39]</sup>

应用 JS94H 型微电泳仪进行测定，采用 0.5cm 厚的玻璃样品池，电极内置在池内。样品用量，每次 0.5ml，正负转向时间为 0.30 s 至 1.20 s 连续可调，采样时间 3~10 s。电极间电压可根据需要调节（一般采用 10mv），采样温度探头可自动连续对环境温度进行采样，返回计算机，自动调整参数，用于计算 Zeta 电位。采用计算机多媒体技术，在给定环境下，超细颗粒自动经放大 1200 倍，连续“拍照”，提供双向共两幅灰度图象进行分析计算。

### 2.2.7 粒度分布的测定

称取高炉渣 0.30g，置于 100ml 的盛水小烧杯中，在超声清洗器中超声震荡 10min，然后，倒入激光粒度散射仪的大烧杯中，加入事先排除空气的自来水，稀释至约 800ml，使其浊度保持在 10~20NTU 之间，在搅拌和超声的作用下，利用激光被颗粒散射的原理，测定高炉渣在水中的粒度分布，仪器自动绘制粒度的正态分布图，同时给出粒度分布的数据。

### 2.2.8 COD 的测定

(1) 测定步骤：取 3.0ml 摆匀的待测水样于反应管中，按顺序依次加入一滴氯掩蔽剂，1ml 专用氧化剂，然后垂直快速加入 5.0ml 催化剂使用液。然后将反应管放入 TL-1A 型 COD 速测仪中，于 165℃下反应 10 分钟，然后进行空气冷却，向各反应管中加入蒸馏水 3.00ml，盖塞摇匀，然后于波长 610nm 处，以

水为参比, 测定各溶液的吸光度, 由吸光度与相应的 COD 标准曲线上查出相应的 COD 值。

### (2) COD 标准曲线的制作:

称取 0.8502g 邻苯二甲酸氢钾, 用蒸馏水配制浓度相当于 COD1000mg/L 的标准液, 然后配制已知浓度的一系列试样(6 个), 分别测其吸光度(A), 标绘吸光度与相应的 COD 标准曲线, 见图 2-6。

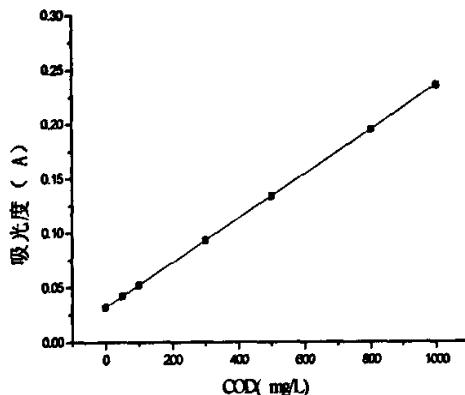


图 2-6 吸光度与 COD 的关系曲线

图中曲线关系式为:  $Y=0.003945+0.0002139X$ ;  $R=0.9999$

式中: X 为 COD(mg/L); Y 为吸光度; R 为相关系数。

## 2.2.9 混凝土强度实验

按照《预拌混凝土国家标准》(GB / T14902—2003), 将水、标准砂、水泥熟料和处理完废水后的改性高炉渣按一定比例混合, 在搅拌机里搅拌均匀后, 控制实验室的温度为  $20\pm2^{\circ}\text{C}$ , 相对湿度不低于 50% 的条件下, 将混合物在标准的振动成型台上成型, 然后将试体置于温度为  $20\pm1^{\circ}\text{C}$  的养护箱内养护, 每隔一定时间 (3d, 28d) 取出, 在加荷速度为 2.4kN/s 下, 测定其抗压强度, 每次实验用 6 块试体, 取其平均值。

## 2.2.10 模拟染料的标准曲线

精确配置 5、10、20、40、60、80、100mg/L 的模拟染料废水, 以蒸馏水为参比, 在其最大吸收波长处测定其吸光度, 以浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标,

绘制标准曲线，各种模拟染料废水的标准曲线见图 2-1~图 2-5。

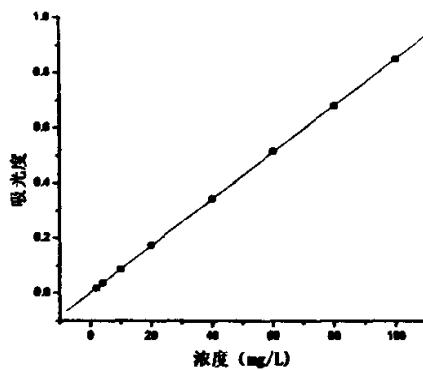


图 2-2 活性蓝 K-3R 的标准曲线

图中曲线的关系为： $Y=0.0017+0.0085X$      $R=0.99998$

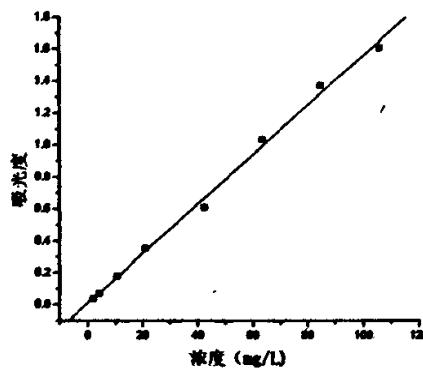


图 2-3 分散黄 SE-6GFL 的标准曲线

图中曲线的关系为： $Y=0.00841+0.01551X$      $R=0.99819$

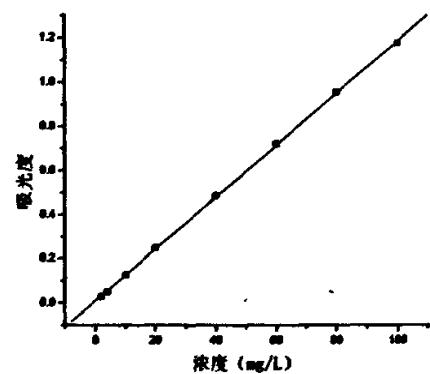


图 2-4 分散蓝 S-BL 的标准曲线

图中曲线的关系为:  $Y=0.00885+0.01175X$   $R=0.99987$

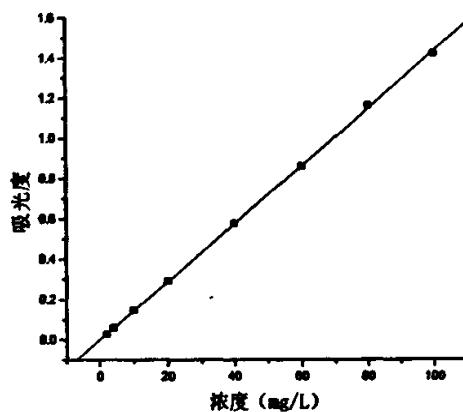


图 2-5 活性翠蓝 K-GL 的标准曲线

图中曲线的关系为:  $Y=0.0046+0.01429X$   $R=0.99988$

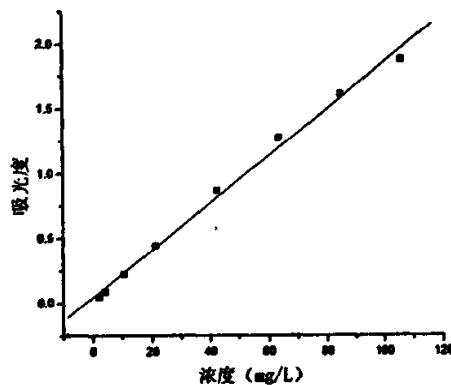


图 2-6 活性艳红 K-2BP 的标准曲线

图中曲线的关系为:  $Y=0.04288+0.01814X$   $R=0.99718$

上述各式中: X 为染料的浓度 (mg/L), Y 为吸光度, R 为相关系数

### 2.2.11 苯酚的测试方法<sup>[40]</sup>

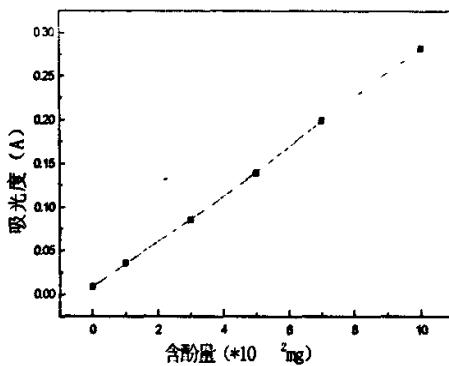


图 2-7 酚标准曲线

酚的标准曲线的制作和酚的测定方法：

于一组 50ml 的比色管中，分别加入 0、1.0、3.0、5.0、7.0、10.0ml 的酚标准溶液，加 0.5ml 缓冲溶液，混匀，加 4-氨基安替比林溶液 1.0ml，混匀，再加 1.0ml 铁氰化钾溶液，充分混匀后，加水到刻度，放置 10min，立即于 510nm 波长，以水为参比测量吸光度。经空白校正后，绘制吸光度对苯酚含量 (mg) 的标准曲线。如图 2，图中曲线关系式为：

$$Y=0.00698+0.02735X; \quad r=0.99967$$

式中：X 为含酚量 (mg)；Y 为吸光度；r 为相关系数。

### 2.2.12 苯胺的测试方法<sup>[41]</sup>

萘乙二胺偶氮光度法测定，步骤如下：

#### (1) 标准曲线的绘制

于 7 个 25ml 具塞比色管中，分别加入 0、0.25、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00ml 苯胺标准使用溶液，各加水至 10ml，摇匀。加 0.6ml 10% 硫酸氢钾溶液调节 pH 至 1.5—2.0(可用精密 pH 试纸测试)，加 1 滴 5% 亚硝酸钠溶液，摇匀，放置 3min。加入 2.5% 氨基磺酸铵溶液 0.5ml，充分振荡后，放置 3min。待气泡除尽，加入 2% NEDA 溶液 1.0ml，用水稀释至刻度，摇匀，放置 30min。于 545nm 波长处，用 10mm 比色皿，以水为参比测定吸光度。以苯酚含量(μg)对应空白校正吸光度

绘制标准曲线。

### (2) 样品的测定

水样用中速滤纸过滤后，吸取滤液适量(含苯胺 0.5—30 $\mu$ g)于 25ml 具塞比色管中，加水稀释至 10ml，按步骤(1)进行空白试验。由水样吸光度减去空白试样吸光度的差值，从校准曲线上查出相应的苯胺含量。

## 第3章 高炉渣原渣及对印染废水处理

印染废水是指印染厂、毛纺厂、针织厂等对纤维材料进行加工而产生的各种废水的总和，即各种天然纤维及化学纤维在染色过程中及染色前、后各工序产生的废水混合物<sup>[42]</sup>。印染废水的主要特点如下：(1)颜色深、污浊，除含有染料和助剂等污染物外，还含有大量的浆料，成为有粘性的废水；(2)退浆、精炼、丝光处理及印花等废水污染物浓度高，BOD 及 COD 均高达数千 mg/L；(3)染色废水的碱性一般较强，硫化染料和还原染料废水 pH 可达 10 以上<sup>[43]</sup>。

印染工业废水种类多、组成复杂，不同的水质需用不同的方法处理。印染废水处理的方法很多，物理方法包括吸附法、膜分离技术、超声波气振法、高能物理法等；化学方法包括化学混凝法、臭氧氧化法，芬顿试剂氧化法、湿式空气氧化法、超临界水氧化法、焚烧法等；电化学法包括电絮凝法、电气浮法、电氧化法、微电解法等；光化学氧化法包括光分解、光敏化氧化、光激发氧化、光催化氧化等<sup>[44]</sup>。

吸附法是目前应用较多的印染废水脱色方法，该方法是采用活性炭、黏土等多孔状物质的粉末或颗粒与废水混合，或使废水通过由其颗粒状物组成的滤床，使废水中的染料等污染物质吸附于多孔物质表面而除去。吸附法主要用于预处理（减少水处理主体装置负荷，回收有用物质）和深度处理（提高出水质量，满足会用水水质要求），常用吸附剂有白土、硅藻土、炉渣、碘化煤、粉煤灰、焦炭、木炭、活性碳、珍珠岩、甲壳、纤维素、树脂等<sup>[45]</sup>。活性炭是应用最早也是迄今为止较优良的脱色吸附剂，其吸附性能良好，但由于再生困难，成本高。因此，开发廉价高效的吸附材料成为当前研究的需要。

本章将莱芜钢铁总厂的高炉渣用于模拟染料废水的处理，了解高炉渣原渣直接用于废水处理的不足，并探讨高炉渣处理废水的机理，为高炉渣的改性方法和改性剂的选择奠定基础。

### 3.1 水淬高炉渣对印染废水的处理

用高炉渣分别处理分散黄 SE-6GFL、分散蓝 S-BL、活性翠蓝 K-GL、活性艳红 K-2BP 和活性紫 K-3R 模拟染料废水, 考察处理效果和投加量对处理效果的影响, 处理效果如图 3-1~3-5 所示。由以下各图可以看出, 高炉渣对几种染料都有一定的处理效果, 总体趋势均是处理效果随着投加量的增加而得以改善。但高炉渣对不同染料的处理效果不尽相同, 其中, 对分散黄 SE-6GFL、分散蓝 S-BL 和活性翠蓝 K-GL 的处理效果比较好, 在投加量为 10.0g 时, 脱色率分别达到 91.5%、82.8% 和 88.5%; 而对活性艳红 K-2BP 和活性紫 K-3R 两种活性染料的处理效果较差, 虽然也是随着投加量增加而改善, 但当投加量达到 10.0g 时, 脱色率仅仅分别达到 17.0% 和 52.0%。

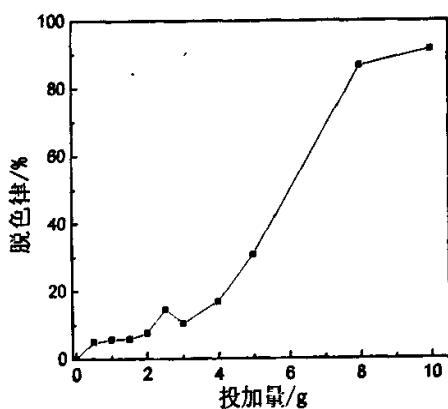


图 3-1 原渣对分散黄 SE-6GFL 的处理效果

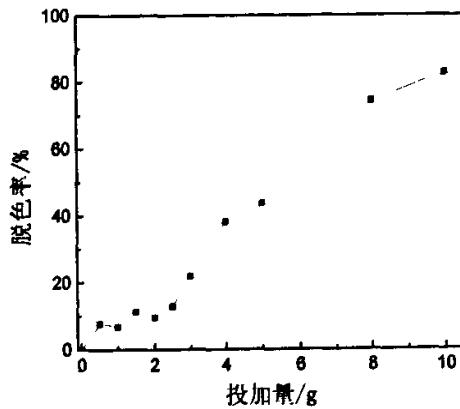


图 3-2 原渣对分散蓝 S-BL 的处理效果

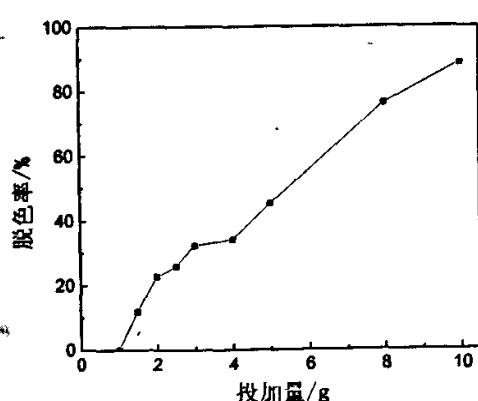


图 3-3 原渣对活性翠蓝 K-GL 的处理效果

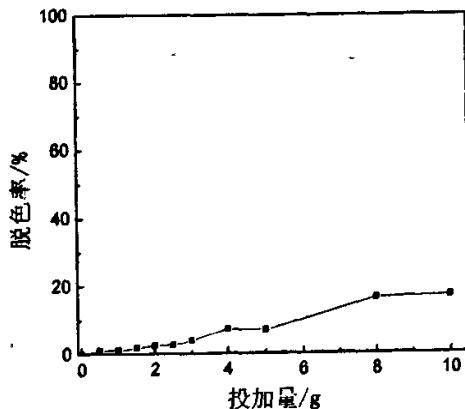


图 3-4 原渣对活性艳红 K-2BP 的处理效果

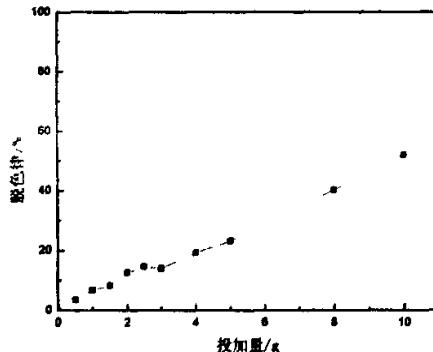


图 3-5 原渣对活性紫 K-3R 的处理效果

### 3.2 水淬高炉渣脱色机理的探讨

高炉渣表面粗糙不平,具有一定的比表面积,对水中颗粒具有表面吸附作用。由于分散染料是一种疏水性较强的非离子型染料,在水中一般以分散的很细的悬浊液的形式存在<sup>[46]</sup>,所以可以从物理吸附角度来解释高炉渣对分散染料的吸附。在表面吸附作用和分散染料疏水性的作用下,分散在水中的分散染料颗粒倾向于被高炉渣颗粒吸附,从而比较容易被除去。虽然分散黄和分散蓝结构不尽相同,但由于在水中处于非离子状态,表现出相似的胶体性质,所以在高炉渣吸附过程中差别不大。

此外,由脱色效果可知,高炉渣对活性染料的脱色效果低于对分散染料的脱色效果。这是由于高炉渣颗粒在水中硅氧、钙氧结构本身带有负电荷(包括恒定负电荷和 pH 控制负电荷),而且颗粒表面  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  等阳离子的水解,也增加了高炉渣颗粒表面的负电荷。而由于活性染料靠磺酸基 ( $-\text{SO}_3^-$ ) 的水解而溶解于水中,呈现负电性,所以与高炉渣颗粒表面存在一定的斥力,能够大大削弱因比表面积而带来的吸引力;而且,由于活性分子较小,所受范德华力和吸附力不及静电斥力,所以,高炉渣对活性染料的脱色效果较差。

总之,水淬高炉渣对分散染料以及部分水溶性较差的活性染料具有比较好的处理效果,而对水溶性比较强的活性染料处理效果不佳。在处理分散染料模拟废水时,为了达到较好的处理效果,投加量需要多达 10.0g,造成了固液分离的困难,增加了污泥的产量,又增加了高炉渣的使用量,加大了成本,并且出水受高炉渣性质的影响, pH 偏高。所以,水淬高炉渣不适合直接应用于实际的废水处理中。

## 第4章 PDMDAAC 改性高炉渣制备条件的研究

对水淬高炉渣处理印染废水性能的研究表明,未改性的水淬高炉渣不适合于处理印染废水,因此,本文尝试使用聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMDAAC)对高炉渣颗粒进行改性,以提高其对印染废水的处理效果。

在 PDMDAAC 溶液中加入粉碎过的水淬高炉渣原渣,在一定温度的水浴中恒温搅拌一定时间,产物经真空抽滤,滤干后,在 80~90℃下烘 2h,烘干后研磨,过 120 目标准筛,即可制成 PDMDAAC 改性高炉渣。

改性过程中最有可能影响改性效果的因素是:改性温度、改性时间、改性剂浓度和改性剂的 pH 值。由于高炉渣本身对 pH 值具有一定的缓冲作用,本实验没有考察 pH 值对改性的影响,在实验中一直使用 pH 为 5.5~6.7 的去离子水配制 PDMDAAC 溶液。改性温度、改性时间、改性剂浓度对改性效果的影响实质上是对 PDMDAAC 在高炉渣颗粒表面吸附量的影响。所以本章分别制备不同改性温度、改性时间、改性剂浓度下的 PDMDAAC 改性高炉渣样品,测定其 PDMDAAC 吸附量,并结合样品对模拟染料废水的脱色效果,确定最适宜的改性温度、改性时间、改性剂浓度。

### 4.1 PDMDAAC 浓度的选择

#### 4.1.1 PDMDAAC 浓度对吸附量的影响

固定改性温度为 60℃,改性时间为 120min,分别在 1%、2%、3%、4%、5% 的 PDMDAAC 改性剂浓度下,制备不同的改性高炉渣样品。测定各个改性高炉渣样品的 PDMDAAC 吸附量,得到 PDMDAAC 溶液浓度 (C) 与改性高炉渣 PDMDAAC 吸附量(Q) 的关系,见表 4-1。

表 4-1 PDMDAAC 浓度对其吸附量的影响

C/%	1	2	3	4	5
Q (mg/g)	14.5	17.1	22	22.5	23.4

如图 4-1, 当 PDMaac 浓度没有达到 3% 时, PDMaac 吸附量随着 PDMaac 溶液浓度的增大而增大, 当浓度超过 3% 后, 再增加 PDMaac 浓度对吸附量的影响不大, 吸附量增长缓慢。这是因为当改性剂溶液中 PDMaac 浓度较低时, 吸附达到平衡时, 高炉渣颗粒表面仍未吸附满 PDMaac 分子; 随着 PDMaac 溶液浓度的增加, 吸附平衡后的改性高炉渣表面吸附的 PDMaac 也在增加, 当 PDMaac 浓度增加到一定程度后, 高炉渣颗粒表面逐渐趋向于吸附饱和, 以致当 PDMaac 浓度增加时 PDMaac 吸附量的趋势变缓。所以, 从 PDMaac 吸附量角度来分析, 并考虑到浓度超过 4% 后制备改性高炉渣时抽滤困难, 将最佳改性剂浓度定为 3%。

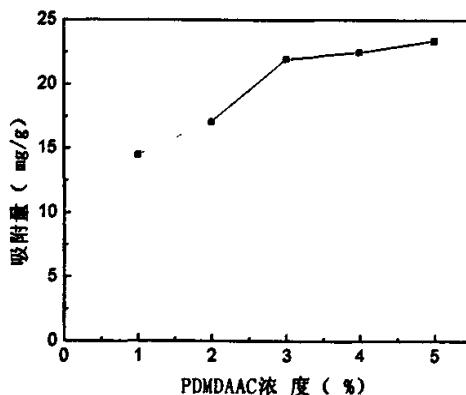


图 4-1 吸附量与改性剂浓度的关系

#### 4.1.2 PDMaac 浓度对分散蓝 S-BL 脱色的影响

取浓度为 100mg/L 的分散蓝 S-BL 模拟印染废水 100mL 与锥形瓶中, 加入不同 PDMaac 浓度下制备的改性高炉渣, 震荡 120min 后, 测其吸光度, 计算其脱色率。对分散蓝 S-BL 的脱色效果见图 4-2。

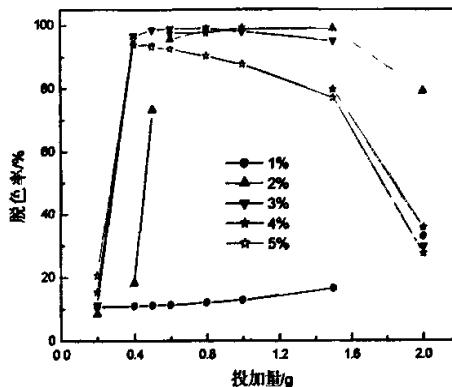


图 4-2 PDMDAAC 浓度对分散蓝 S-BL 处理效果的影响

如图 4-2 所示, 1%PDMDAAC 浓度下改性的高炉渣堆分散蓝 S-BL 的处理效果最差外, 其它四个浓度下制备的改性高炉渣对分散蓝 S-BL 的处理效果都很好。其中, 处理效果更好一些的是 PDMDAAC 浓度为 3%、4% 和 5% 时制得的改性高炉渣。考虑到 PDMDAAC 溶液浓度为 4% 和 5% 的改性高炉渣制备过程中抽滤比较困难, 所以选择 3% 为改性高炉渣处理分散蓝 S-BL 时的最佳改性剂浓度。

表 4-2 给出了不同 PDMDAAC 浓度 (C) 下制得的改性高炉渣样品处理分散蓝 S-BL 染料时, 不同投加量 (M) 所对应的脱色率。

表 4-2 改性高炉渣不同投加量所对应的脱色率

C / % \ M/g	0.2	0.4	0.5	0.6	0.8	1.0	1.5	2.0
1	10.85	11.02	11.20	11.31	12.05	12.91	16.56	33.07
2	8.56	18.19	73.09	95.58	98.41	98.87	99.04	79.04
3	11.37	96.76	98.52	99.01	99.07	98.02	95.10	29.82
4	15.46	93.75	93.75	97.63	97.52	99.15	79.72	35.79
5	20.60	95.69	93.10	92.50	90.30	87.60	77.00	27.60

可见, 在 3% 的 PDMDAAC 溶液浓度下制得的改性高炉渣具有较好的脱色效果, 最高脱色率可以达到 99.07%。

#### 4.1.3 PDMDAAC 浓度对活性翠蓝 K-GL 脱色的影响

取浓度为 100mg/L 的活性翠蓝 K-GL 模拟印染废水 100mL 与锥形瓶中, 加入不同 PDMDAAC 浓度下制备的改性高炉渣, 震荡 120min 后, 测其吸光度, 计

算其脱色率。不同 PDMAAc 浓度下制得的改性高炉渣对活性翠蓝 K-GL 的脱色效果见图 4-3。

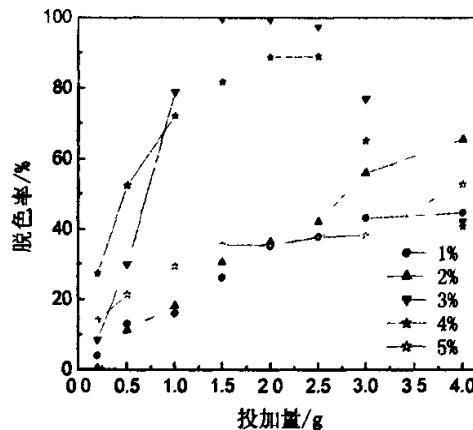


图 4-3 PDMAAc 浓度对活性翠蓝 K-GL 处理效果的影响

由图 4-3 可以看出, 3%PDMAAc 浓度下制备的改性高炉渣脱色效果明显好于其它 PDMAAc 浓度下制备产品的效果, 所以选择 3% 作为处理活性翠蓝 K-GL 的最佳制备温度。

表 4-3 给出了不同 PDMAAc 浓度 (C) 下制得的改性高炉渣样品处理活性翠蓝 K-GL 时, 不同投加量 (M) 所对应的脱色率。

表 4-3 改性高炉渣不同投加量所对应的脱色率

C / % \ M/g	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0
1	13.05	16.00	26.03	35.14	37.77	43.19	44.75
2	11.25	18.21	30.53	36.51	42.15	56.03	65.65
3	29.98	79.04	99.66	99.40	97.50	77.07	42.20
4	52.51	72.16	81.77	88.81	89.06	65.15	40.80
5	21.35	29.39	35.52	35.52	37.87	38.29	52.85

由表 4-3 可知, 3%PDMAAc 浓度的改性渣对活性翠蓝 K-GL 的脱色效果最好, 最高脱色率高达 99.7%。

#### 4.1.4 PDMAAc 浓度对活性艳红 K-2BP 脱色的影响

取浓度为 100mg/L 的活性艳红 K-2BP 模拟印染废水 100mL 与锥形瓶中, 加入不同 PDMAAc 浓度下制备的改性高炉渣, 震荡 120min 后, 测其吸光度, 计

算其脱色率。不同 PDMDAAC 浓度下制得的改性高炉渣对活性翠蓝 K-GL 的脱色效果见图 4-4。

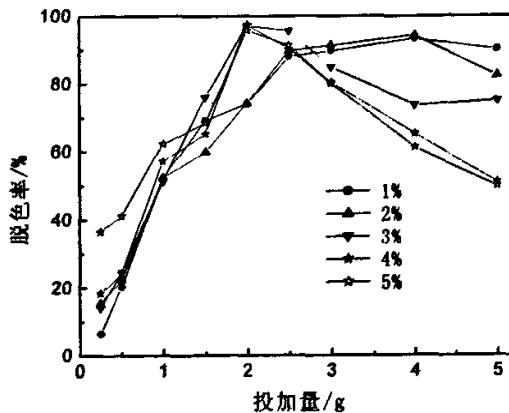


图 4-4 PDMDAAC 浓度对活性艳红 K-2BP 处理效果的影响

如图 4-4 所示，各个 PDMDAAC 浓度下对制备的改性高炉渣对活性艳红 K-2BP 的脱色效果相差不大，脱色效果比较好、所需投加量也比较小的是 3%、4% 和 5% PDMDAAC 浓度下制备的改性高炉渣。表 4-4 给出了不同 PDMDAAC 浓度 (C) 下制得的改性高炉渣样品对活性艳红 K-2BP 处理时不同投加量 (M) 所对应的脱色率。

表 4-4 改性高炉渣不同投加量所对应的脱色率

C / % \ M/g	0.25	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00	4.00	5.00
1	6.51	20.31	52.15	69.25	74.00	88.03	89.66	93.27	90.24
2	15.47	22.37	52.37	59.87	74.21	89.65	91.35	94.36	82.44
3	14.14	24.76	51.33	76.10	97.13	95.62	84.90	73.68	75.14
4	18.35	24.54	57.24	65.23	97.51	90.24	80.40	65.26	51.00
5	36.56	41.25	62.36	68.45	95.71	91.38	79.99	61.25	49.85

从表 4-4 也可以看出，3%、4% 和 5% PDMDAAC 浓度下制备的改性高炉渣具有较好的脱色效果。同时考虑制备方便和经济因素，选择处理活性艳红 K-2BP 的最佳改性剂浓度为 3%。

#### 4.1.5 总结

通过对不同 PDMDAAC 浓度下改性高炉渣样品的 PDMDAAC 吸附量和脱色

效果的考察,结合制备工艺和经济因素,确定 PDMDAAC 改性高炉渣的最佳改性剂浓度为 3%。

## 4.2 改性温度的选择

### 4.2.1 改性温度对吸附量的影响

固定改性剂浓度为 3%,改性时间为 120min,分别在 20℃、30℃、40℃、50℃、60℃、70℃、80℃的改性温度下,制备不同的改性高炉渣样品。测定各个改性高炉渣样品的 PDMDAAC 吸附量,得到改性温度(T)与改性高炉渣 PDMDAAC 吸附量(Q)的关系,见表 4-5。

表 4-5 改性温度对 PDMDAAC 吸附量的影响

T/℃	20	30	40	50	60	70	80
Q (mg/g)	6.2	8.8	10.2	17.6	22.0	16.2	16.9

改性温度对 PDMDAAC 吸附量的影响也可以见图 4-5,当改性温度没有达到 60℃时, PDMDAAC 吸附量随温度升高而增大,在 60℃时达到最大值 22.0mg/g,当改性温度超过 60℃后,吸附量随温度升高而降低。

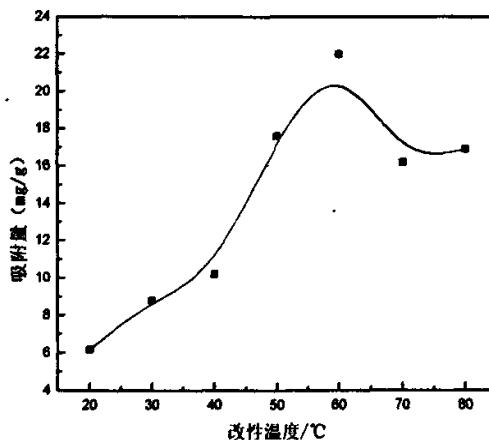


图 4-5 吸附量与改性温度的关系

出现图 4-5 所示结果是因为, PDMDAAC 在高炉渣颗粒表面可能存在两种吸附:物理吸附和化学吸附。其中因为高炉渣颗粒粒度较细,具有一定的比表面积,所以必然存在一定的物理吸附<sup>[47][48]</sup>。由于高炉渣颗粒在水中存在部分水解,即部分 Ca、Mg、Fe、Al 等元素以阳离子形式溶解入水中<sup>[49]</sup>,而 PDMDAAC 在水中以阳离子形式存在,可以置换高炉渣表面的其它可溶性阳离子,所以也存在一

定的化学吸附，在图 2A 中也证明了化学吸附的存在，因为在吸附等温线上，出现了吸附量随温度增加而增加的现象<sup>[50]</sup>。在温度较低的范围内，PDMDAAC 分子能量较低，不够活跃，与高炉渣表面碰撞机会比较少，所以平衡吸附量较小。温度升高后，PDMDAAC 分子能量增加，与高炉渣表面接触机会增多，PDMDAAC 分子有利于克服空间位阻而进入高炉渣表面，所以吸附量增大。但是，虽然温度升高吸附速率增大，但脱附速率也在增大，当温度超过 60℃后，脱附速率超过吸附速率，所以吸附平衡向脱附方向移动，平衡吸附量减小。

由表 4-5 和图 4-5 可知，改性温度为 60℃时 PDMDAAC 吸附量最大，所以，选择 60℃为制备改性高炉渣时的最佳温度。

#### 4.2.2 改性温度对分散蓝 S-BL 脱色的影响

取浓度为 100mg/L 的分散蓝 S-BL 模拟印染废水 100mL 与锥形瓶中，加入改性温度分别为 30℃、40℃、50℃、60℃、70℃下制备的改性高炉渣，震荡 120min 后，测其吸光度，计算其脱色率，脱色效果见图 4-6。

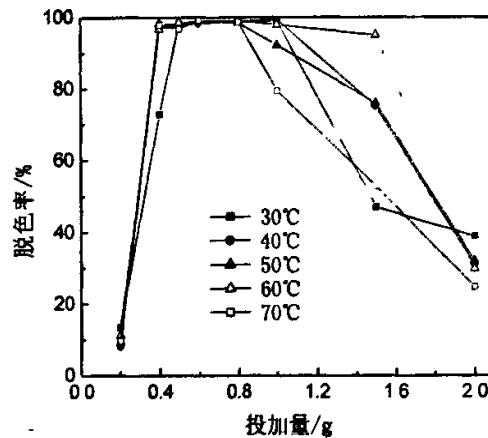


图 4-6 改性温度对分散蓝 S-BL 处理效果的影响

由图 4-6 可以看出，五个温度下制备的改性渣对于分散蓝 S-BL 都有较好的脱色效果，60℃下制备的样品因为不仅达到较高脱色率所需投加量较小，而且其在 0.4~1.5g 的投加量范围内都有较高的脱色率，优于其它样品，所以对于分散蓝 S-BL 的处理，改性温度 60℃下的产品最合适。不同制备温度 (T) 的改性渣对分散蓝 S-BL 脱色时各投加量 (M) 下对应的脱色率见表 4-6。

表 4-6 改性高炉渣不同投加量所对应的脱色率

C / % \ M/g	0.2	0.4	0.5	0.6	0.8	1.0	1.5	2.0
30	13.66	72.96	98.34	98.80	98.8	99.20	47.04	38.89
40	8.23	96.96	97.86	98.37	99.04	99.44	75.15	30.81
50	9.42	98.26	98.04	99.10	98.6	92.37	75.99	31.98
60	11.37	96.76	98.52	99.01	99.07	98.02	95.11	29.82
70	9.78	97.98	96.91	99.10	98.71	79.49	52.89	24.81

### 4.2.3 改性温度对活性翠蓝 K-GL 脱色的影响

取浓度为 100mg/L 的活性翠蓝 K-GL 模拟印染废水 100mL 与锥形瓶中, 加入改性温度分别为 30℃、40℃、50℃、60℃、70℃下制备的改性高炉渣, 震荡 120min 后, 测其吸光度, 计算其脱色率, 脱色效果见图 4-7。

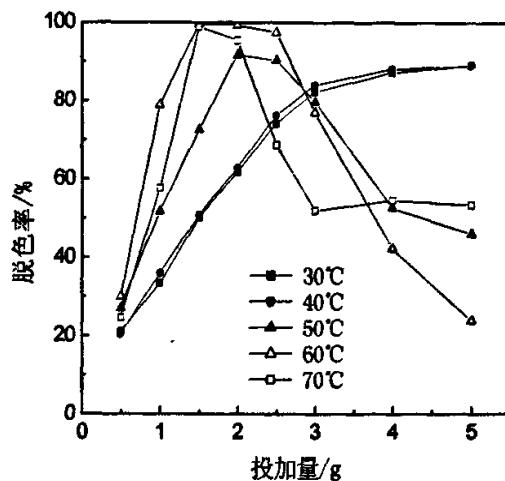


图 4-7 水浴温度对活性翠蓝 K-GL 处理效果的影响

由图 4-7 可以看出, 60℃下制备的改性渣产品对活性翠蓝 K-GL 的脱色效果最佳。并且由表 4-7 也可以看出不同改性温度 (T) 下的改性渣不同投加量 (M) 时的脱色率, 60℃的改性渣的脱色率可以达到 99.7%。

表 4-7 改性高炉渣不同投加量所对应的脱色率

C / % \ M/g	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0	5.0
30	21.00	33.50	50.20	61.80	74.30	82.40	87.30	89.20
40	20.50	36.03	50.91	62.98	76.36	84.12	88.23	89.03
50	27.11	51.75	72.67	91.83	90.45	79.82	52.60	45.98
60	29.98	79.04	99.66	99.40	97.50	77.07	42.20	23.92
70	24.70	57.73	98.98	95.52	68.79	51.98	54.57	53.41

#### 4.2.4 改性温度对活性艳红 K-2BP 脱色的影响

取浓度为 100mg/L 的活性艳红 K-2BP 模拟印染废水 100mL 与锥形瓶中, 加入改性温度分别为 30℃、40℃、50℃、60℃、70℃下制备的改性高炉渣, 震荡 120min 后, 测其吸光度, 计算其脱色率, 脱色效果见图 4-8。

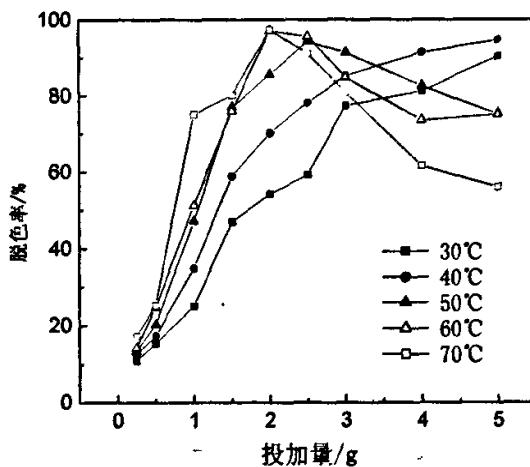


图 4-8 水浴温度对活性艳红 K-2BP 处理效果的影响

如图 4-8 所示, 各温度下制备的改性渣对活性艳红 K-2BP 都有一定的脱色效果, 效果最好的是 50℃、60℃、70℃下的产品。各改性温度 (T) 下产品的投加量 (M) 与脱色率可见表 4-8, 可见, 50℃、60℃、70℃下产品脱色效果较好。

表 4-8 改性高炉渣不同投加量所对应的脱色率

C / % \ M/g	0.25	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0	5.0
30	10.95	15.46	25.15	47.02	54.35	59.43	77.48	81.33	90.45
40	12.55	17.40	35.02	58.98	70.30	78.34	85.37	91.55	94.80
50	13.26	20.36	47.27	77.13	85.65	94.35	91.49	82.69	75.30
60	14.14	24.76	51.33	76.10	97.13	95.62	84.90	73.68	75.14
70	17.25	25.35	75.25	80.35	97.34	91.25	80.98	61.72	56.15

#### 4.2.5 结论

由上面试验和数据可知, 改性温度为 60℃时制得的改性渣 PDMDAAC 吸附量最高, 并且对三种染料的脱色效果也是最好, 所以, 可以确定最佳改性温度为 60℃。

### 4.3 改性时间的选择

#### 4.3.1 改性时间对吸附量的影响

固定改性温度为 60℃, 改性剂浓度为 3%, 改性时间分别为 20min、40 min、60 min、80 min、100 min、120 min、150 min、180min, 制备不同改性时间的改性高炉渣样品。测定各个改性高炉渣样品的 PDMDAAC 吸附量, 得到改性时间 (t) 与改性高炉渣 PDMDAAC 吸附量(Q) 的关系, 见表 4-1。

表 4-9 改性温度对吸附量的影响

t/min	20	40	60	80	100	120	150	180
Q (mg/g)	11.1	15.6	17.7	20.3	21.8	22.0	22.5	22.4

图 4-9 能够更直观的表现改性时间对吸附量的影响, 如图所示, 在改性时间 20~100min 范围内, 吸附量随改性时间的延长而增大, 并且在初期更明显。当改性时间超过 100min 后, 吸附量不在随着改性时间的延长而变大, 而是比较问题。这是因为时间较短时改性高炉渣表面很难达到吸附平衡, 当改性时间达到 100min 时逐渐接近吸附平衡, 而后再延长改性时间对吸附量的提高帮助不大。为了尽量增大 PDMDAAC 吸附量, 同时又不使改性时间过长, 选择 120min 为改

性高炉渣的最佳改性时间。

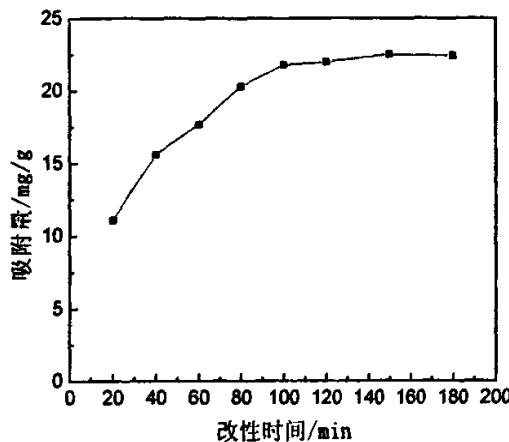


图 4-9 改性时间对吸附量的影响

#### 4.3.2 改性时间对分散蓝 S-BL 脱色的影响

取浓度为 100mg/L 的分散蓝 S-BL 模拟印染废水 100mL 与锥形瓶中, 加入不同改性时间下制备的改性高炉渣, 震荡 120min 后, 测其吸光度, 计算其脱色率。对分散蓝 S-BL 的脱色效果见图 4-10。

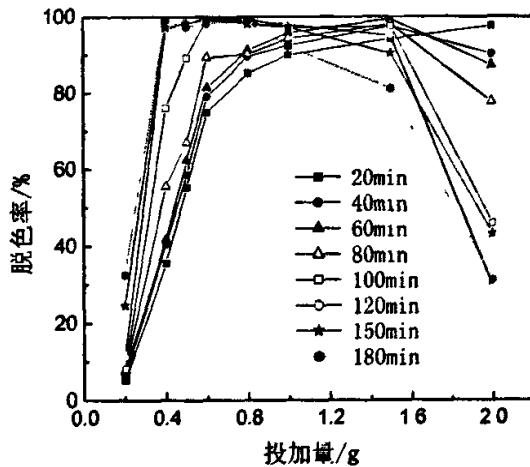


图 4-10 改性时间对分散蓝 S-BL 脱色效果的影响

由图 4-10 可以看出, 各个改性时间下对分散蓝 S-BL 的脱色效果都是很好的, 其中最好的是 120min 和 150min, 各改性时间下制得的改性渣投加量与具体脱色率可以见表 4-10。

表 4-10 不同改性时间改性渣投加量与脱色率的关系

$t / \text{min}$	M/g	0.2	0.4	0.5	0.6	0.8	1.0	1.5	2.0
20	5.21	35.65	55.34	74.98	85.25	90.00	94.24	97.63	
40	6.28	40.57	58.69	79.01	89.64	92.56	97.64	90.20	
60	7.54	41.92	62.36	81.46	91.33	95.87	99.49	87.30	
80	7.91	55.63	67.04	89.41	90.27	94.36	98.15	77.64	
100	8.23	76.14	89.32	99.20	99.54	97.31	97.58	45.91	
120	11.37	96.76	98.52	99.01	99.07	98.02	95.10	29.82	
150	24.67	97.34	98.24	99.61	98.27	97.33	90.42	43.20	
180	32.67	99.04	97.45	98.35	98.77	92.30	81.24	31.23	

### 4.3.3 改性时间对活性翠蓝 K-GL 脱色的影响

取浓度为 100mg/L 的活性翠蓝 K-GL 模拟印染废水 100mL 与锥形瓶中, 加入不同改性时间下制备的改性高炉渣, 震荡 120min 后, 测其吸光度, 计算其脱色率。对活性翠蓝 K-GL 的脱色效果见图 4-11。

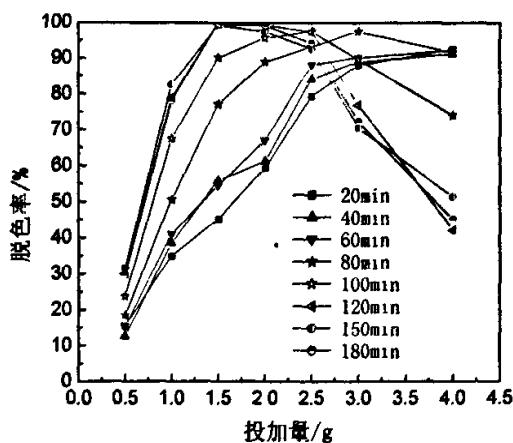


图 4-11 改性时间对活性翠蓝 K-GL 脱色效果的影响

表 4-11 不同改性时间改性渣投加量与脱色率的关系

M/g t / min \	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0
20	34.89	45.31	59.57	79.57	88.17	92.57
40	38.43	55.96	61.50	84.33	89.08	91.25
60	41.03	54.67	67.25	88.31	90.26	92.34
80	50.64	77.30	89.11	93.27	97.58	91.64
100	67.54	90.23	95.78	97.62	89.75	74.09
120	79.04	99.66	99.40	97.50	77.07	42.20
150	82.67	99.21	97.58	92.72	70.73	51.37
180	78.15	99.71	99.28	94.30	72.44	45.13

由图 4-11 和表 4-11 可以看出, 对活性翠蓝 K-GL 进行脱色处理时, 反应时间超过 100min 的改性渣脱色效果都比较好, 所以, 最佳改性时间应为 100min。

#### 4.3.4 改性时间对活性艳红 K-2BP 脱色的影响

取浓度为 100mg/L 的活性艳红 K-2BP 模拟印染废水 100mL 与锥形瓶中, 加入不同改性时间下制备的改性高炉渣, 震荡 120min 后, 测其吸光度, 计算其脱色率。对活性艳红 K-2BP 的脱色效果见图 4-12 和表 4-12。

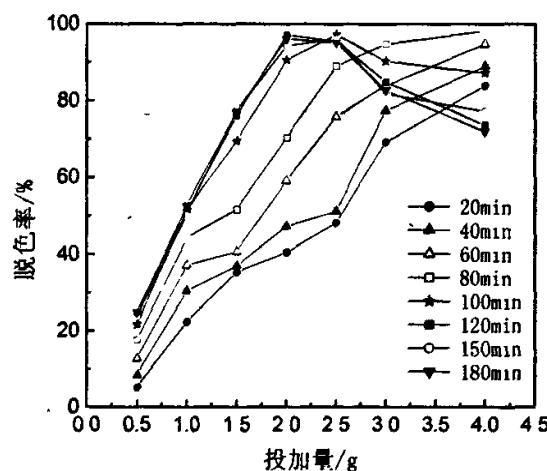


图 4-12 改性时间对活性艳红 K-2BP 脱色效果的影响

如图所示, 改性时间超过 100min 的改性渣处理活性艳红 K-2BP 的效果都比较好, 但由表 4-12 知, 在未达到最佳效果之前, 改性渣投加量相同时, 反应时间为 100min 的改性渣脱色效果低于 120min 及更长反应时间的改性渣, 所以, 改性时间为 120min 的改性渣最适合对活性艳红 K-2BP 的脱色处理。

表 4-12 不同改性时间改性渣投加量与脱色率的关系

$t / \text{min}$	M/g	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0
20	5.23	22.46	35.41	40.58	48.24	69.33	83.87	
40	8.45	30.48	37.02	47.29	51.30	77.47	89.02	
60	12.74	37.19	40.72	59.17	75.81	84.04	94.76	
80	17.69	44.28	51.74	70.42	88.96	94.81	98.27	
100	21.73	51.40	69.57	90.53	97.28	90.26	87.25	
120	24.76	51.33	76.10	97.13	95.62	84.90	73.68	
150	23.71	50.48	77.34	94.28	96.21	81.89	77.21	
180	24.84	52.71	77.14	96.17	95.16	82.76	71.98	

### 4.3.5 总结

通过对不同改性时间制得的改性高炉渣样品的 PDMDAAC 吸附量和脱色效果的考察, 结合制备工艺和经济因素, 确定 PDMDAAC 改性高炉渣的最佳改性时间为 120min。

## 4.4 PDMDAAC 改性高炉渣工艺条件总结

- (1) 最佳改性 PDMDAAC 溶液浓度为 3%;
- (2) 最佳改性温度为 60°C;
- (3) 最佳改性时间为 120min;
- (4) 在最佳工艺条件下制备的 PDMDAAC 改性高炉渣的 PDMDAAC 吸附量为 22.0mg/g。
- (5) 改性剂浓度、改性温度和改性时间都对 PDMDAAC 在高炉渣颗粒表面的吸附有较大影响。

# 第 5 章 PDMaac 改性高炉渣处理废水的研究

本章将利用最佳工艺条件下制备的高炉渣 (PDMaac 的吸附量为 22.0mg/g) 对印染废水和其它废水进行处理, 与水淬高炉渣原渣进行效果对比, 并探讨 PDMaac 改性高炉渣处理废水的最佳工艺条件以及存在的问题等。

## 5.1 对模拟染料废水的处理

本文选用分散染料 (分散蓝 S-BL) 和活性染料 (活性翠蓝 K-GL、活性艳红 K-2BP) 分别配制成浓度为 100mg/L 的模拟染料废水 (各废水的 pH 值均在 8.0 左右), 以排除实际废水中其它组分对脱色效果的干扰, 来研究改性高炉渣对不同类型的染料废水的脱色条件和脱色效果。

### 5.1.1 投加量对处理效果的影响

固定反应时间为 120min, 固定 pH 为染料废水原 pH, 在室温下, 考察 PDMaac 改性高炉渣投加量对三种染料脱色处理效果的影响。

#### 5.1.1.1 投加量对散蓝 S-BL 处理效果的影响

图 5-1 为分散蓝 S-BL 模拟染料废水的脱色率与改性高炉渣投加量的关系曲线。如图 5-1 所示, 和改性前的高炉渣相比, PDMaac 改性高炉渣对分散蓝 S-BL 的处理能力大大提高。当原渣投加量达到 2.0g 时, 脱色率仍然不足 12%, 而改性高炉渣在投加量为 0.4g 时, 脱色率就可达到 96.8%, 在投加量为 0.8g 时, 达到最佳脱色率 99.1%。并且在 0.4~1.5g 的投加量范围内, 脱色率都可以稳定的维持在 99% 以上。但当投加量达到 2.0g 时, 效果突然又变差。

所以, 处理分散蓝 S-BL 废水时, 要充分考虑适宜的投加量范围, 以免超过

适宜投加量而适得其反。

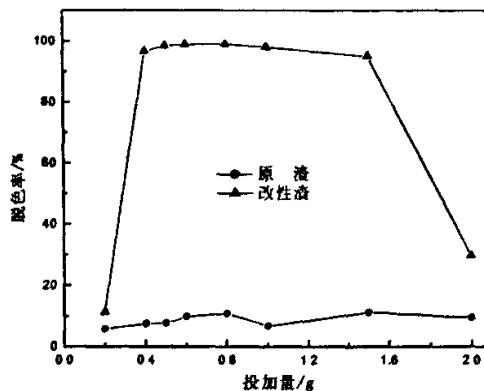


图 5-1 投加量对分散蓝 S-BL 处理效果的影响

### 5.1.1.2 投加量对活性翠蓝 K-GL 处理效果的影响

图 5-2 为活性翠蓝 K-GL 模拟染料废水的脱色率与改性高炉渣投加量的关系曲线。由图可知, 与原渣相比, 改性渣的脱色效果有了很大的提高。由于活性染料较难处理, 所以相比改性渣对分散蓝 S-BL 的处理, 达到较好脱色率所需的投加量有所增加。当投加量为 1.5g 时, 最佳去除率可达 99.7%。在投加量没有达到最佳之前, 即 0.5~1.5g 范围内, 脱色效果随着投加量的增加而改善; 而后, 在 1.5~2.5g 范围内脱色率比较稳定, 都在 97%以上; 而再增加投加量, 即超过 2.5g 以后, 脱色率急转直下, 反而变差。改性高炉渣对活性翠蓝 K-GL 脱色效果的总体趋势与分散蓝 S-BL 相似, 这说明利用 PDMDAAC 改性可以大大提高高炉渣的脱色能力。

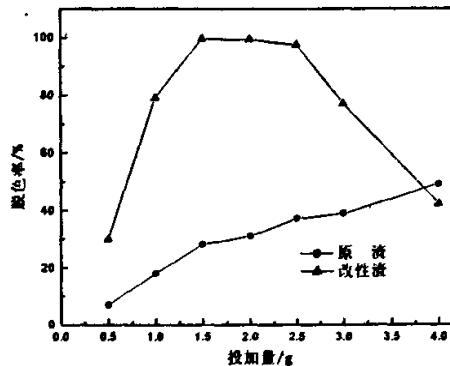


图 5-2 投加量对活性翠蓝 K-GL 处理效果的影响

### 5.1.1.3 投加量对活性艳红 K-2BP 处理效果的影响

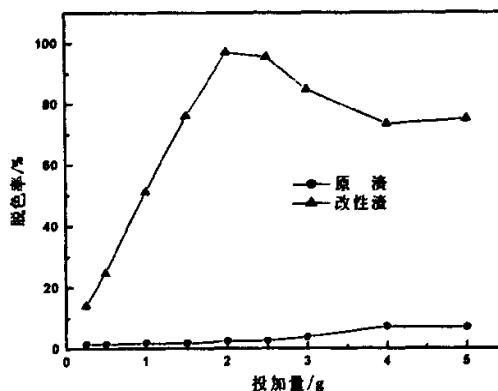


图 5-3 投加量对活性艳红 K-2BP 处理效果的影响

活性艳红 K-2BP 是较难处理的一种染料, PDMDAAC 改性高炉渣对其进行处理时也能达到较高的脱色效果, 图 5-3 为活性艳红 K-2BP 模拟染料废水的脱色率与改性高炉渣投加量的关系曲线。如图所示, 在投加量为 2.0g 时其最佳脱色率可以达到 97.1%, 而未改性渣即使投加量达到 5.0g 效果仍很差。与改性渣对活性翠蓝 K-GL 的处理效果类似, 曲线也可以分为三段, 在达到最佳效果之后, 再增加投加量脱色率反而会降低。与对活性翠蓝 K-GL 的处理效果相比, 改性高炉渣对活性艳红 K-2BP 处理达到最佳效果所需投加量略有增加, 但差别不大。

PDMDAAC 改性高炉渣和原渣的最佳投加量 ( $M_0$ )、处理三种染料的最佳色效果 ( $\eta$ ) 和当脱色率超过 90% 时, 改性高炉渣的投加量范围 ( $M_{90}$ ) 如表 5-1 所示。

表 5-1 投加量及脱色效果数据统计表

	项目	改性渣	原渣
分散蓝 S-BL	$M_0 / g$	0.8	1.5
	$\eta / \%$	99.1	11.3
	$M_{90} / g$	0.4~1.5	—
活性翠蓝 K-GL	$M_0 / g$	1.5	4.0
	$\eta / \%$	99.7	49.1
	$M_{90} / g$	1.5~2.5	—
活性艳红 K-2BP	$M_0 / g$	2.0	4.0
	$\eta / \%$	97.1	7.2
	$M_{90} / g$	2.0~2.5	—

实验结果表明, 改性高炉渣对各种模拟染料废水的脱色效果随投加量的变化呈现相同的变化趋势。其中, 对活性翠蓝 K-GL 的脱色效果最好, 达到 99.7%, 脱色率超过 90% 时, 投加量范围为 1.5~2.5g; 对分散蓝 S-BL 的最佳脱色率为 99.1%, 投加量范围为 0.4~1.5g; 与前两种染料相比, 改性高炉渣对活性艳红 K-2BP 的脱色效果较差, 但脱色效果仍能达到为 97.1%, 投加量范围为 2.0~2.5g。

### 5.1.2 脱色时间对处理效果的影响

固定投加量为 1.0g, 不改变 pH, 在室温下, 考察脱色时间对 PDMDAAC 改性高炉渣对三种染料处理效果的影响。

#### 5.1.2.1 脱色时间对分散蓝 S-BL 脱色效果的影响

由图 5-4 可以看出, 使用 PDMDAAC 改性高炉渣处理分散蓝 S-BL 模拟废水时, 可以很快地达到吸附平衡, 并且在 60min 时就能达到较高的脱色率, 高达 98%。当脱色时间再超过 60min 之后, 脱色率基本维持在 96% 以上, 很难再随脱色时间的延长而继续升高。所以对于分散蓝 S-BL 模拟废水, 60min 就可以达到较满意的效果, 没有必要再延长时间。

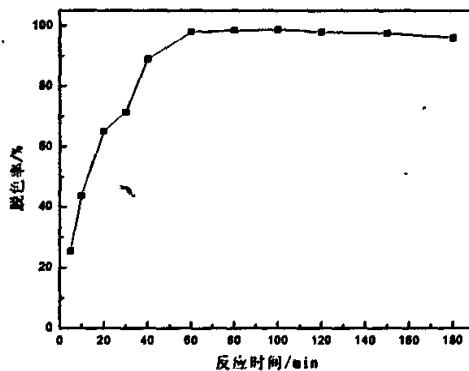


图 5-4 脱色时间对分散蓝 S-BL 脱色效果的影响

#### 5.1.2.2 脱色时间对活性翠蓝 K-GL 脱色效果的影响

如图 5-5 所示, 与 PDMDAAC 改性高炉渣对分散蓝 S-BL 的处理效果相似,

一开始脱色效果随着脱色时间的延长而改善，当脱色时间达到 60min 时，脱色效果基本稳定。所以，对于活性翠蓝 K-GL 模拟废水，60min 就能达到较好的脱色效果。

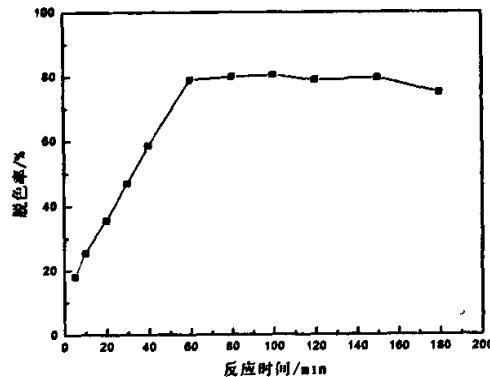


图 5-5 脱色时间对活性翠蓝 K-GL 脱色效果的影响

### 5.1.2.3 脱色时间对活性艳红 K-2BP 脱色效果的影响

由图 5-6 可以看出，活性艳红 K-2BP 比其它两种染料更难处理，所以不仅在相同投加量下处理效果较低，并且达到反应平衡所需的反应时间更长。如图所示，当脱色时间达到 120min 时，才接近反应平衡，再增加脱色时间影响不大。所以，处理活性艳红 K-2BP 较适宜的脱色时间为 120min。

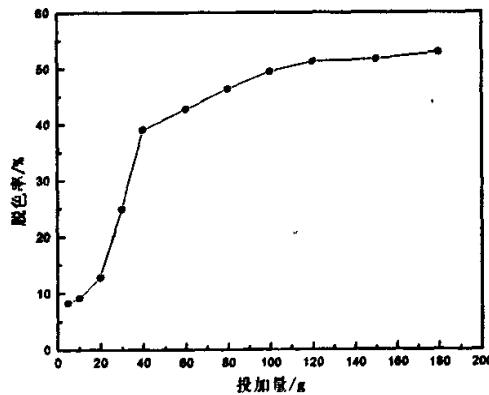


图 5-6 脱色时间对活性艳红 K-2BP 脱色效果的影响

### 5.1.3 pH 对脱色效果的影响

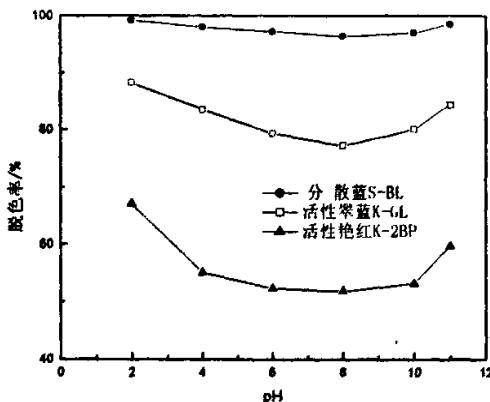


图 5-7 pH 对脱色效果的影响

在室温下, 改变模拟废水的 pH 后投加 PDMDAAC 改性高炉渣 1.0g, 脱色时间 120min, pH 与脱色效果的关系如图 5-7 所示。

由图 5-7 可以看到, 对分散蓝 S-BL 模拟废水, 在所试验 pH 范围内, 处理效果都很好, 脱色都在 96.5% 以上。看似 pH 对其影响不大, 这是因为其脱色率本身已经很高, 随意再稍有改变则区分度不大, 不是很明显。其基本趋势与另外两种活性染料相似, 都是 pH 为中性时, 脱色效果稍差, 而酸性或碱性时, 特别是酸性时, 脱色效果更好一些。

由于高炉渣化学成分中还有大量的 CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO、MnO 等成分, 在水中显碱性, 可以改变水溶液的 pH。为了测定高炉渣对溶液 pH 的影响, 在 100ml 去离子水中, 用 HCl 或者 NaOH 溶液调节 pH 至指定值, 然后加入 1.0g 改性高炉渣, 震荡 120min 后再测其 pH, 如图 5-8 所示:

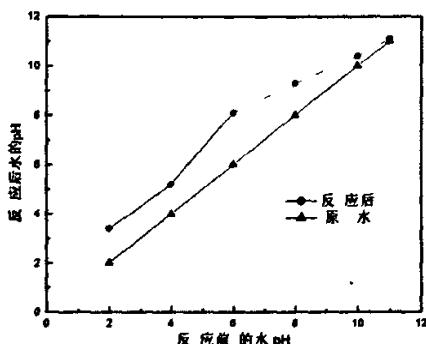


图 5-8 改性高炉渣对去离子水 pH 的影响

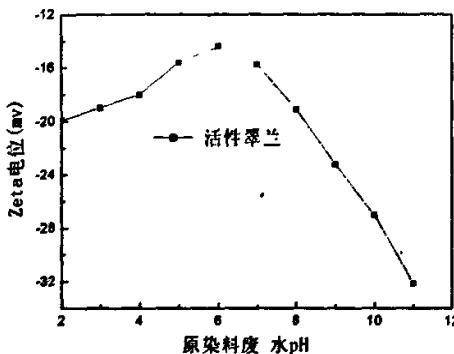


图 5-9 脱色后高炉渣的 Zeta 电位与 pH 值的关系

所以, 改性高炉渣能够对酸性溶液中和作用, 并能增加中性溶液的 pH 值。高炉渣颗粒在水中含有较高浓度  $H^+$  时, 会有大量的  $Ca^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Al^{3+}$  等离子进入水中, 相当于一种复配的混凝剂, 这些离子通过水解、氧化还原、吸附、中和沉淀以及共沉淀等作用, 对各种染料的去除都有很大的作用。同时, 在强酸性条件下, 染料分子本身中含有亲质子基团, 极性较大, 容易被吸附到改性高炉渣的颗粒上。而在强碱性条件下, 虽然高炉渣表面水解情况较轻, 但染料溶液的 Zeta 电位降低, 如图 5-9 所示, 易发生聚沉<sup>[51]</sup>, 这种聚沉作用使得改性高炉渣对染料的吸附作用增强, 脱色率升高。

实际印染废水多呈碱性, 部分废水 pH 甚至能够达到 14<sup>[52]</sup>, 由上面实验可知, PDMDAAC 改性高炉渣能够在碱性条件下取得较好的脱色效果, 所以, PDMDAAC 改性高炉渣的对 pH 的适应能力符合实际应用。

#### 5.1.4 废水温度对脱色效果的影响

温度是影响水处理药剂性能的一个重要因素, 所以, 是否具有较强的适应温度的能力, 可以成为一种水处理剂是否实用的重要参考。控制模拟废水稳定在所需温度, 为了有明显的区分度, 处理分散蓝 S-BL 时加入 0.4g 改性高炉渣, 处理两种活性染料时加入 1.0g, 震荡 120min, 考察废水温度对处理效果的影响。选取的温度为 20°C、30°C、40°C、50°C、60°C。

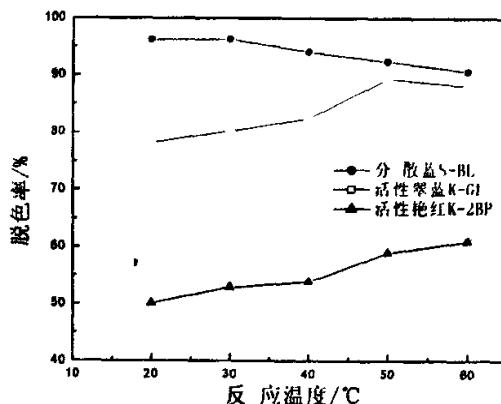


图 5-10 废水温度对脱色效果的影响

如图 5-10 所示, 温度对改性渣的脱色效果具有一定的影响。对于分散蓝 S-BL 模拟废水, 当温度为 20~30℃ 时效果相当, 变化不大。而当温度超过 30℃ 再升高时, 脱色效果反而会下降。这是因为改性渣对分散染料的吸附以物理吸附为主, 在相同的投加量下, 低温下的处理效果要好于高温, 亦即温度低, 有利于吸附作用的进行。所以, PDMAC 改性高炉渣对分散染料的脱色处理, 低温更有利一些。

改性渣对活性翠蓝 K-GL 和活性艳红 K-2BP 两种活性染料废水的处理如图 5-10 所示, 与分散颜料不同, 改性高炉渣对活性染料的处理效果随废水温度升高而升高。这是因为, 改性高炉渣对活性染料的处理, 更多的是依靠化学吸附和其所离解的各种阳离子, 温度较低时, 反应活性较低, 温度升高, 反应活性也升高, 所以脱色效果更好了。

总之, 废水温度对改性渣处理染料废水具有一定的影响。低温有利于对分散染料的处理, 而高温更有利于对活性染料的处理。由于印染厂印染工艺的需要, 印染废水的温度一般都比较高, 所以有利于 PDMAC 改性高炉渣对实际废水中活性染料的处理。

## 5.2 对实际印染废水的处理

实际印染废水取自山东滨州新华印染厂, 取样时间为 2005 年 3 月 25 日, 取样点选在车间排放口。废水指标:  $\text{pH}=10.62$ ,  $\text{COD}=4680\text{mg/L}$ , 经扫描可知其最大吸收波长为 620nm, 吸光度为 0.620, 该印染废水呈靛青色, 略有异味。由于

未改性高炉渣处理实际废水效果较差, 所以没有测其 COD。

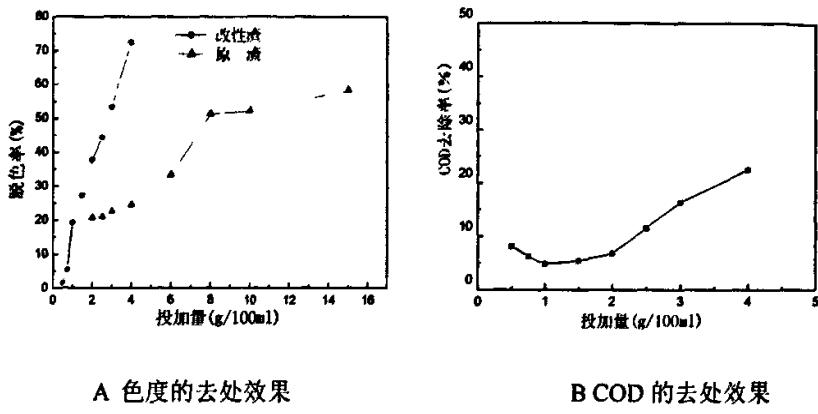


图 5-11 高炉渣对实际印染废水的处理

由图 5-11A 可以看出, 高炉渣原渣对实际水样色度有一定的处理效果, 但投加量明显偏大, 当脱色率为 51.3% 时, 投加量达到 8.0g/100mL。而经过 PDMDAAC 改性的高炉渣对实际废水的处理能力大大提高, 当投加量为 4.0g/ml 时, 脱色率达到 72.4%。由于改性高炉渣本身比表面积比较小, 而实际印染废水的成分也比较复杂, 含有除染料之外的诸如浆料、油剂、助剂等多种物质, 影响了对染料的吸附, 所以实际处理效果低于处理模拟废水时的效果。

结合图 5-11B 对 COD 的处理效果, 可以看出, 改性渣对色度具有较好的去除效果, 而对 COD 的去除效果较差, 这是因为水样 COD 太高。由于废水中的杂质会影响改性高炉渣对染料的吸收, 所以可以在使用改性高炉渣吸附废水中的染料之前采用预处理工艺将易处理的其它污染物去除, 以提高改性高炉渣的利用效率, 降低投加量。

### 5.3 改性高炉渣处理含酚废水

酚是一种芳香族碳氢化合物的含氧衍生物。酚类化合物种类繁多, 有苯酚、甲酚、氨基酚、硝基酚萘酚、氯酚等, 而以苯酚、甲酚污染最突出。酚类化合物是水环境中主要的有机污染物, 属极性、可离子化、弱酸性有机化合物, 具有毒性大、难降解性等特点<sup>[53]</sup>。

在此用苯酚配制成 100mg/L 模拟含酚废水, 考察 PDMDAAC 改性高炉渣对

废水中分的处理能力, 室温, 震荡时间 120min。效果如图 5-12 所示:

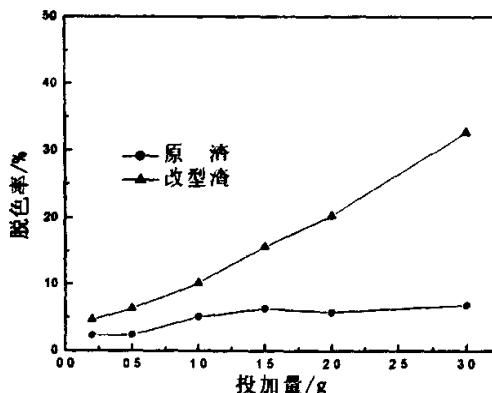


图 5-12 对含酚废水的处理

高炉渣原渣对含酚废水的处理效果很差, 虽然随着投加量的增加而略有上升, 但是去除率仍然非常低。经过 PDMDAAC 表面改性的高炉渣对含酚废水的处理能力有所提高, 因为表面吸附 PDMDAAC 之后, 高炉渣表面更多的表现出疏水性, 对于水中有机物的吸附能力得以提高。虽然吸附能力有所提高, 但改性高炉渣对苯酚的处理效果仍然较差, 在投加量达到 3.0g 时, 去除率仅仅达到 32.7%。所以, PDMDAAC 改性高炉渣不适合于对含酚废水的处理。

## 5.4 改性高炉渣处理苯胺废水

苯胺是一种重要的化工原料, 广泛应用于印染、塑料、油漆、农药和医药工业等, 同时也是严重污染环境和危害人体健康的有害物质, 是一种“三致”物质。由于苯胺对生态生物的毒性, 已经被列入“中国环境优先污染物黑名单”中, 在工业排水中要求严格控制。如何减少苯胺对环境的污染, 已经逐渐引起了人们的关注。目前国内外对苯胺废水的处理主要有物理、化学、生物等方法, 但基本处于研究的起步阶段, 有的甚至鲜有报道<sup>[54]</sup>。

使用高炉渣原渣和改性渣处理 50mg/L 的苯胺溶液, 室温, 震荡时间 120min, 效果见图 5-13。

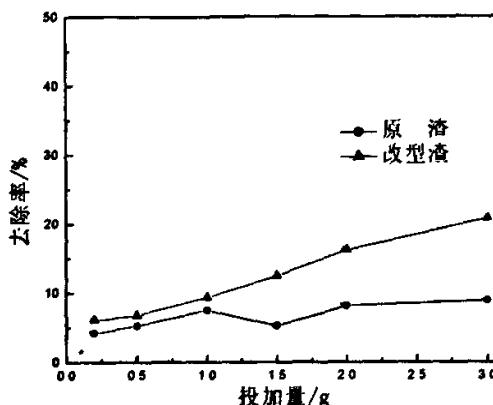


图 5-13 对苯胺废水的处理

如图所示, 原渣对苯胺的处理效果不好, 而 PDMDAAC 对高炉渣的改性也没有大幅度的提高其对苯胺的吸附能力。在最大投加量 3.0g 处, 去除率仅仅为 20.8%。所以, PDMDAAC 改性高炉渣较难应用于苯胺废水的处理。

## 5.5 总结

- (1) PDMDAAC 改性高炉渣对印染废水的处理效果大大强于改性前;
- (2) 处理印染废水时并不是改性渣投加量越大效果越好, 同时分散染料比活性染料更易处理;
- (3) 反应时间对改性渣处理印染废水具有较大影响, 为了使脱色效果更好, 可以采用 120min;
- (4) pH 对改性高炉渣的脱色效果有所影响, 在较高或较低 pH 下脱色效果更好一些;
- (5) 温度对分散染料和活性染料具有不同的影响, 低温有利于分散染料的处理, 而高温有利于活性染料的处理;
- (6) 改性高炉渣对实际印染废水具有一定脱色效果和去除 COD 效果;
- (7) 对高炉渣进行 PDMDAAC 改性能够提高其对苯酚和苯胺废水的处理能力, 但去除效果仍然很差。

# 第6章 高炉渣 PDMDAAC 改性机理及脱色机理的研究

天然水淬高炉渣虽然对水中杂质具有一定的吸附能力,但其吸附处理有机污染物的性能极差,而且硅氧、钙氧结构本身带有负电荷(包括恒定负电荷和pH值控制负电荷),这些电荷只对阳离子型染料分子有静电吸附作用,而对水中阴离子型污染物的去除能力较低;另外,由于天然高炉渣表面结构极强的亲水性和大量可交换性阳离子的水解,使其表面通常存在一层薄的水化膜,从而不能有效地吸附疏水性有机污染物。为了提高高炉渣去除水中污染物的能力,可以在使用前对其进行表面改性。

聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMDAAC)属强阳离子型线性季铵盐聚合物,能完全溶于水呈真溶液。它含有强阳离子基团和活性吸附基团,可以通过电中和及吸附架桥作用使水中的悬浮颗粒和带负电荷的水溶液物质脱稳、絮凝。

## 6.1 PDMDAAC 在高炉渣表面吸附的理论解释

在一定的温度和PDMDAAC水溶液浓度情况下,通过离子交换作用,PDMDAAC分子可以把高炉渣表面原先存在的无机离子置换出来,增加了高炉渣中有机物的含量,使其疏水性增强,因此,阳离子改性后的高炉渣去除废水中疏水性有机污染物的能力大大增强;又因为PDMDAAC是有机阳离子,所以其进入高炉渣表面和间隙后,高炉渣的正电性大大增加,电中和能力大大增强,从而提高了高炉渣去除阴离子型有机污染物的能力;另外,由于改性高炉渣表面吸附的PDMDAAC为大分子有机物,其分子链有一部分伸展在水溶液中,在水溶液中具有一定的吸附架桥能力,进一步增强了改性高炉渣去除水中有机污染物的能力。并且,高炉渣颗粒表面吸附一层PDMDAAC分子后,在水中其表面会呈现因PDMDAAC分子水解而带来的正电荷,对水中以负电性为主的有机物污染物的吸附能力大大加强。

一般而言,表面活性剂从水溶液中吸附到固体表面上主要包括以下两种物理化学作用:

(1) 表面活性剂分子或离子与固体表面之间的吸引作用。只有在表面活性剂分子或离子与固体表面之间存在吸引作用, 才能使表面活性剂分子或离子从溶液内部迁移到固体表面上形成吸附, 由于固体和表面活性剂类型的不同, 这种吸引作用的机制也有所不同, 可以分为离子交换吸附、电性吸附、分子间 Van Der Waals 引力吸附以及氢键形成的吸附等。

(2) 表面胶团化作用。表面活性剂的基本物理化学性质之一是在一定浓度以上的水溶液中生成胶团。这是两亲分子疏水效应的结果。被吸附于固体表面的表面活性剂分子或离子并未改变其两亲性, 它的碳氢尾巴仍然显示疏水性。于是, 在一定浓度以上, 这些固定在固体表面的两亲分子或离子也会参与疏水缔合物的形成, 并使更多的表面活性剂固定于界面上, 导致吸附量上升。

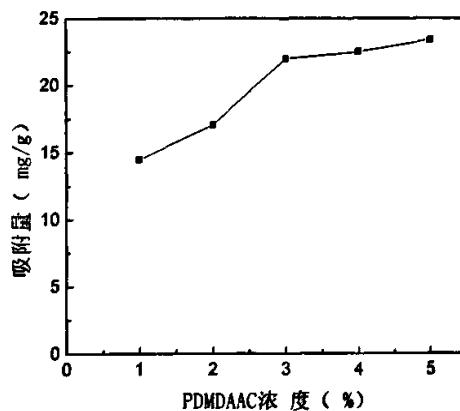


图 6-1 吸附量与改性剂浓度的关系

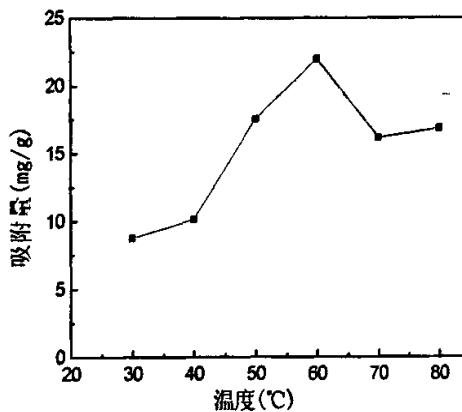


图 6-2 吸附量水浴温度的关系

由图 6-1 和图 6-2 可知, PDMDAAC 在高炉渣固液界面上的吸附机理可以用两阶段吸附模型来概括<sup>[55]</sup>。第一阶段, 个别的 PDMDAAC 离子通过静电引力和 Van der Waals 引力与固体表面直接作用而被吸附。到一定浓度以上, 吸附进入第二阶段, 这时溶液中的 PDMDAAC 离子与已吸附的 PDMDAAC 离子通过碳氢链间的疏水作用形成表面胶团使吸附继续, 直至饱和。此时, 第一阶段中吸附的 PDMDAAC 是形成表面胶团的活性中心。

## 6.2 PDMDAAC 吸附量与 Zeta 电位的关系

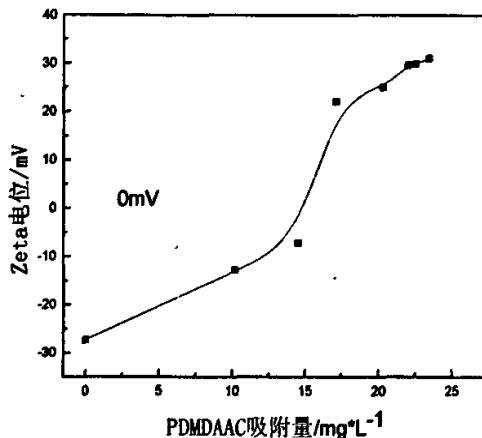


图 6-3 PDMDAAC 吸附量对高炉渣颗粒表面电性的影响

由图 6-3 可见, 高炉渣颗粒改性前 (PDMDAAC 吸附量为零时) 所带电荷为负电荷, 随着表面吸附 PDMDAAC 量的增加, Zeta 电位逐渐增大, 并逐渐由表面带负电荷变为带正电荷。因为 PDMDAAC 是一种阳离子高分子聚合物, 在水溶液中以阳离子形式存在, 吸附在高炉渣颗粒表面后能中和负电荷, 所以 Zeta 电位随着 PDMDAAC 吸附量的增加而增大, 并能使高炉渣表面电性由负变正。当吸附量为最大时, 高炉渣表面正电荷也达到了最大值。当 PDMDAAC 吸附量超过 20mg/L 时, 因为部分吸附的 PDMDAAC 分子会覆盖在另一部分分子上, 所以表面电荷并不随吸附量的增加而同比例增加。

### 6.3 PDMDAAC 改性高炉渣形貌观察

图 6-4 的两幅照片分别是水淬高炉渣原渣和 PDMDAAC 改性高炉渣的 300 倍扫描电镜 (SEM) 照片。可以看出, 原渣和改性渣, 都由粒径不一、形状各异的众多颗粒组成。图中有部分粒径较大的颗粒, 其表面由平滑表面和数量不一的残缺口组成。颗粒的残缺口比较粗糙, 能够提供较大的比表面积, 而平滑表面在这方面不及残缺部分。可以认为, 正是由于平滑表面所占比例较大, 才导致了高炉渣原渣的比表面积很小, 部分影响了其吸附性能。

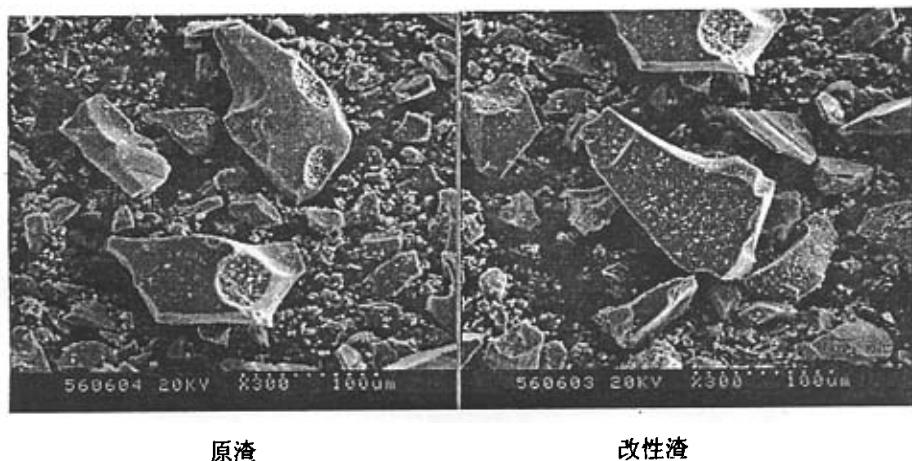


图 6-4 300 倍扫描电镜 (SEM) 照片

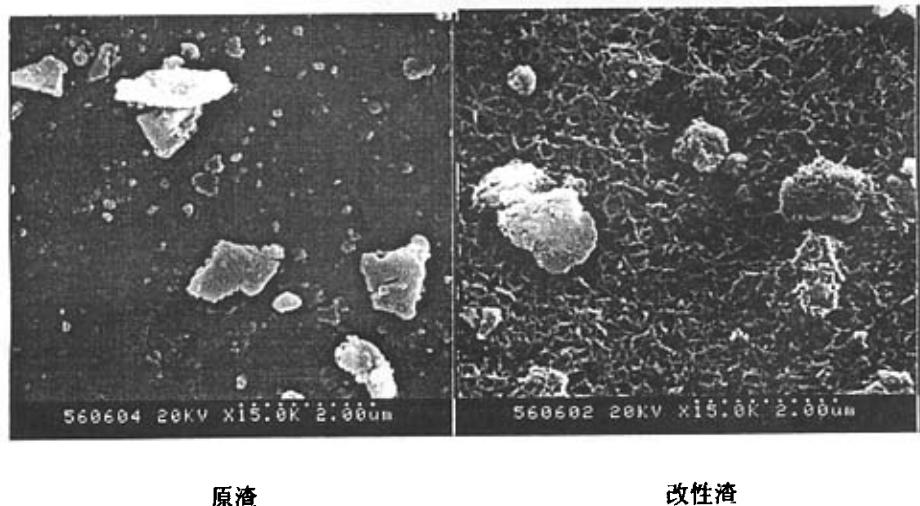


图 6-5 15000 倍扫描电镜 (SEM) 照片

经过 PDMDAAC 改性的高炉渣与原渣相比, 粒径和形态没有太大的差别,

但表面形貌有所区别：平滑表面吸附了一些细小的物质。为了能够详细考察光滑表面的变化，再看下面更高倍数 15000 倍的 SEM 照片。

如图 6-5 所示，PDMaac 改性高炉渣和原渣表面有明显的差别。原渣表面虽然也吸附了部分的细小高炉渣颗粒，但在 15000 倍的高倍镜头下，仍然显示比较光滑，所以比表面积难以提高。而改性渣表面吸附了一层网状多孔 PDMaac 高分子聚合物，即提高了其吸附细小高炉渣颗粒的能力，又将高炉渣颗粒由亲水性改变成疏水性，所以 PDMaac 改性高炉渣对有机物的处理能力大大提高。

## 6.4 高炉渣粒度分布的研究

PDMaac 改性高炉渣作为水处理药剂，其粒度大小直接影响着其水处理效能。在研究 PDMaac 浓度对高炉渣改性的影响时，本实验用 MASTERSIZER2000 激光散射粒度仪测定了不同 PDMaac 吸附量 (Q) 的改性高炉渣和原渣的粒度分布，以探讨 PDMaac 改性对高炉渣粒度的影响。

由图 6-6 可以看出，水淬高炉渣颗粒经过不同浓度的 PDMaac 改性后，虽然其表面吸附了不同量的 PDMaac，但改性高炉渣的粒度相差不大。这是因为高炉渣本身粒度较大，而所吸附的 PDMaac 量相对较小，不足以使其粒度发生大的变化。

表 6-1 PDMaac 浓度对改性渣粒度的影响

粒度 (μm) PD 浓度 (%)	Q (mg/g)	D <sub>0.1</sub>	D <sub>0.5</sub>	D <sub>0.9</sub>
0	0	2.954	41.221	140.32
1	14.5	4.365	39.811	138.038
2	17.1	3.802	40.211	140.278
3	22.0	4.122	42.354	141.207
4	22.5	3.802	43.517	140.253
5	23.4	3.211	39.994	139.402

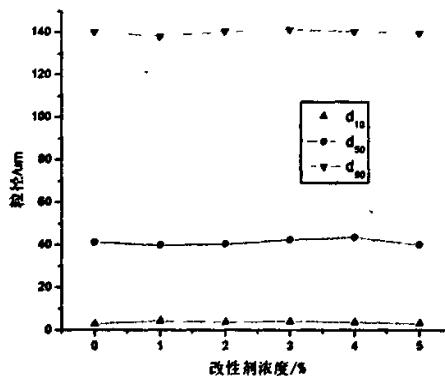


图 6-6 不同 PDMaac 吸附量的改性高炉渣及原渣的粒度分布

## 6.5 PDMaac 改性高炉渣处理染料的机理

水淬高炉渣颗粒的 PDMaac 表面改性大大改善了其对各种染料的处理能力。其对染料的作用方式包括：

- a、颗粒表面所吸附的 PDMaac 分子所带化学集团能与染料分子的化学集团发生反应，从而通过化学吸附将染料去除；
- b、带正电荷的改性高炉渣颗粒能够中和染料分子的电性（以阴离子为主），从而使其脱稳去除，这也解释了为什么处理染料废水时有时会出现随投加量增加脱色效果反而降低的现象；
- c、改型高炉渣本身的比表面积能够通过物理吸附去除一部分染料；改型高炉渣表面会水解出  $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Ca^{2+}$  等阳离子，同时会有部分吸附的 PDMaac 分子脱附进入水溶液中，这些离子本身具有混凝剂和絮凝剂的特性；
- d、改型高炉渣表面还会释放出  $Fe^{3+}$ 、 $Fe^{2+}$  等离子，从而通过氧化还原作用去除染料分子；
- e、颗粒表面会吸附业已形成但难沉降的微小絮体，从而提高脱色效果。

## 第 7 章 处理完废水后的高炉渣的再利用

磨细的水淬高炉渣可以直接作为混凝土的骨料，其主要生产工艺流程是将水淬高炉渣和激发剂（水泥、石膏、石灰等）加水磨制成砂浆后再与粗骨料拌合而成。这样不仅可以得到与使用高炉水泥相同的效果，并且在制造混凝土时还可以单独调整高炉渣细微粉末的配合比例。不同标号混凝土所使用材料之配合比因不同要求而有所差异，此种矿渣混凝土被广泛用于现场浇注大体积钢筋混凝土工程、预制混凝土构件和预制混凝土等其它制品。

本论文将处理过废水后的 PDMDAAC 改性高炉渣和高炉渣原渣分别作为预拌混凝土的掺合料，按照《预拌混凝土国家标准》（GB / T14902---2003），将水、标准砂、水泥熟料和处理完废水后的改性高炉渣按一定比例混合（高炉渣的质量百分比为 20%<sup>[56]</sup>），在搅拌机里搅拌均匀后，控制实验室的温度为 20±2℃，相对湿度不低于 50% 的条件下，将混合物在标准的振动成型台上成型，然后将试体置于温度为 20±1℃ 的养护箱内养护，每隔一定时间（3d、28d、60d）取出，在加荷速度为 2.4kN/s 下，测定其抗压强度，每次实验用 6 块试体，取其平均值，并与使用高炉渣原渣和不掺加高炉渣的样品进行对比。实验结果（见表 7-1）表明，掺加 20% 的处理完废水后的改性高炉渣后，改型高炉渣的 7 天、28 天和 60 天抗压强度分别为 31.0MPa、41.7MPa 和 56.1MPa，均超过了 P.032.5 普通硅酸盐水泥的国家标准。特别是 60 天抗压强度，要高于不掺加高炉渣的样品。但与原高炉渣作为掺和料的水泥相比，3d 和 28d 抗压强度稍微降低，主要是因为高炉渣在改性和处理废水的过程中，失去了部分活性，使其水硬性稍微降低。

表 7-1 混凝土抗压强度对比

名称	7d 强度 (MPa)	28d 强度 (MPa)	60d 强度 (MPa)
纯水泥	37.2	48.3	54.0
高炉渣原渣	36.0	41.7	55.8
改性高炉渣	31.0	52.0	56.4

改性高炉渣作为混凝土掺合料虽然会使混凝土的抗压强度有所降低，但从表

7-1 可知, 其下降幅度不是很大, 均符合国家标准, 并且 60d 抗压强度甚至高于纯水泥和原渣。将处理过废水的改性高炉渣作为混凝土掺合料, 既解决了应用改性高炉渣所带来的污泥量偏大的二次污染问题, 又可以使建筑行业节约成本, 并且能够充分的挖掘水淬高炉渣的二次利用价值, 解决其最终处置问题。所以, 在水处理中应用改性高炉渣具有一定的经济、环保和社会效益, 值得推广。

## 第8章 结 论

本文在概述了水淬高炉渣的理化性质及其在废水处理中的应用的基础上,研究了pH值、反应时间、水浴温度、PDMDAAC的浓度等对高炉渣表面改性的影响,并通过多种化学分析方法和现代分析仪器,测定了改性高炉渣的表面所带的电荷、PDMDAAC吸附量、粒度分布和表面形态等,并探讨了PDMDAAC改性高炉渣和原渣处理废水的机理,为高炉渣的改性以及PDMDAAC改性高炉渣在废水处理中的应用提供了理论基础,现将研究结论归纳如下:

- 【1】水淬高炉渣在PDMDAAC改性处理之前由于其比表面积太小和表面电性也不利于吸附水中污染物,很难在水处理方面进行应用。
- 【2】改性温度、时间和PDMDAAC浓度都会影响PDMDAAC在高炉渣颗粒表面的吸附,所以改性过程中应该重点控制这三个因素。
- 【3】PDMDAAC改性高炉渣的最佳工艺条件是:在恒温下(60℃),PDMDAAC浓度为3%,改性时间为120min。
- 【4】最佳工艺条件下的PDMDAAC改性高炉渣的PDMDAAC吸附量为22.0mg/L,在水中Zeta电位为+29.6mV。
- 【5】对模拟印染废水和实际印染废水的脱色试验表明,PDMDAAC改性高炉渣对于分散染料和活性染料均具有比较好的处理效果,具有一定应用前景。
- 【6】PDMDAAC改性高炉渣处理废水时的缺点是投加量偏大,从而易造成污泥的二次污染问题。
- 【7】处理完废水后的高炉渣可以继续用作混凝土掺合料,其7天、28天和60天抗压强度均优于国家标准,能够有效的解决因投加量偏大而带来的二次污染问题。
- 【8】PDMDAAC改性高炉渣处理废水的机理是:高炉渣表面吸附了一层PDMDAAC,改变了高炉渣表面所带的电荷,使其具有吸附电中和及架桥作用;
- 【9】PDMDAAC改性高炉渣在水处理中的应用符合固体废弃物处理的“资源化”原则,具有经济和环保双重效应。

## 参考文献

- [1] 张寿金, 黄巍. 中国水资源的可持续利用研究[J]. 中国人口资源与环境, 1999, 9(2): 21-25.
- [2] 王先甲, 胡振鹏. 水资源持续利用的支持条件与法则[J]. 自然资源学报, 2001, 16(1): 1.
- [3] 郭培章, 宋群. 中外节水技术与政策案例研究[M]. 北京: 中国计划出版社, 2003: 3-4.
- [4] 刘兆荣, 陈忠明, 赵广英. 环境化学教程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 163-164.
- [5] 沈旭顺. 二十一世纪中国面临的挑战——论水资源与环境[J]. 黑龙江科技信息, 2003(4): 22-23.
- [6] 崔蕴霞, 肖锦. 铝盐絮凝剂及其环境效应[J]. 环境污染与防治, 1998 (03): 39-41.
- [7] 舒型武, 郑怀礼. 阳离子型有机絮凝剂的研究进展[J]. 现代化工, 21 (10): 13-16.
- [8] 华振明, 高忠爱, 郭梦兰, 等. 固体废物的处理与处置[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993: 306-308.
- [9] 吴达华, 吴永革. 高炉水淬矿渣结构特性及水化机理[J]. 石油钻探技术, 1997, 25(1): 31.
- [10] Konduru R. Ramakrishna, T. Viraraghavan. Dye removal using low cost adsorbents[J]. Wat. Sci. Tech, 1997, 36(2-3): 189-196.
- [11] Konduru R. Ramakrishna, T. Viraraghavan. Use of slag for dye removal[J]. Waste Management, 1997, 17(8): 483-488.
- [12] 杜灿敏, 冯萍, 周海刚. 钻井液用大阳离子中阳离子度的测定方法初探[J]. 石油工业技术监督, 2000 (4) :27-31.
- [13] 高宝玉, 宋永会, 岳钦艳. 聚硅酸硫酸铁混凝剂的性能研究[J]. 环境科学, 1997 (2): 46-49.
- [14] 赵华章, 岳钦艳, 高宝玉. 阳离子型高分子絮凝剂 P(DMDAAC-AM)的合成及分析[J]. 2001, 18(11): 645-649.
- [15] 郭殿福. 废弃物通用手册[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 441-442.
- [16] 李国鼎. 环境工程手册·固体废物污染防治卷[M]. 北京: 高等教育出版社, 2003: 774-775.
- [17] 吴达华, 吴永革. 高炉水淬矿渣结构特性及水化机理[J]. 石油钻探技术, 1997, 25(1): 31.
- [18] 朱桂林, 孙树杉. 钢铁渣综合利用现状及问题[N]. 《中国冶金报》, 2003-07-08.
- [19] 徐根良, 陈雪明, 陈海辉. 废渣法处理酸性重金属废水技术研究[J]. 水处理技术, 1994, 20(2): 116-120.
- [20] L. Cerkovic, S. Cerjan-Stefanovic, A. Rastovean-Mioe. Batch  $Pb^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  removal by electric furnace slag[J]. Wat. Res. 2001, 35(14): 3436-3440.

- [21] S. V. Dimitrova, D. R. Mehanjiev. Interaction of blast-furnace slag with heavy metal ions in water solutions[J]. *Wat. Res.* 2000, 34(6): 1957-1961.
- [22] S. V. Dimitrova, D. R. Mehanjiev. Lead removal from aqueous solutions by granulated blast-furnace slag[J]. *Wat. Res.* 1998, 32(11): 3289-3292.
- [23] S. V. Dimitrova. Metal sorption on blast-furnace slag[J]. *Wat. Res.* 1996, 30(1): 228-232.
- [24] S. V. Dimitrova. Use of granular slag columns for lead removal[J]. *Wat. Res.* 2002, 36: 4001-4008.
- [25] N. Ortiz, M. A. F.Pires, J.C.Bressiani. Use of steel converter slag as nickel adsorber to wastewater treatment[J]. *Waste Management*, 2001, 21: 631-635.
- [26] Lopez F, Perez C, Sainz E, et. Adsorption of Pb<sup>2+</sup> on blast furnace sludge[J]. *J Chem Technol Biotechnol*. 1995, 62: 200-206.
- [27] Konduru R. Ramakrishna, T. Viraraghavan. Use of slag for dye removal[J]. *Waste Management*, 1997, 17(8): 483-488.
- [28] Konduru R. Ramakrishna, T. Viraraghavan. Dye removal using low cost adsorbents[J]. *Wat. Sci. Tech.*. 1997, 36(2-3): 189-196.
- [29] 黄理辉, 张波, 毕学军, 等. 高炉渣吸附除磷研究[J]. 化工环保, 2004, 24: 296-298.
- [30] 郑轶荣, 李文兴, 胡长胜. 用高炉渣处理含磷废水的试验研究[J]. 河北冶金, 2004, 3: 13-15.
- [31] Seung Hwan Lee, S.vigneswaran, Hee Moon. Adsorption of phosphorus in saturated slag media columns[J]. *Separation and Purification Technology*, 1997, 12: 109-118.
- [32] Lena Johansson. Blast furnace slag as phosphorus sorbents — column studies[J]. *The Science of the Total Environment*, 1999, 229: 89-97.
- [33] Lena Johansson, Jon Petter Gustafsson. Phosphate removal using blast furnace slags and opoka-mechanisms[J]. *Wat.Res.* 2000, 34(1): 259-265.
- [34] 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, 1999, 19(2): 12-13.
- [35] 董超, 谢葆青, 林红. 高炉矿渣混凝剂处理有机废水的研究[J]. 山东环境, 2001, 8: 32.
- [36] 罗团忠. 人工湿地的除污机理及进一步提高氮磷去除率的方法[J]. 广东水利电力职业技术学院学报, 2003, 1(2): 25-28.
- [37] 朱夕珍, 崔理华, 温晓露. 不同基质垂直流人工湿地对城市污水的净化效果[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(4): 454-457.
- [38] 卞振明, 高忠爱, 祁梦蓝, 等. 固体废物的处理与处置[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993: 306-316.
- [39] 高宝玉. 聚硅氯化铝混凝剂的应用基础研究, [博士学位论文]. 清华大学环境科学与工程系, 1999.
- [40] 吴旦立, 孙裕生, 刘秀英. 环境监测[M]. 高等教育出版社, 1995: 49-62.
- [41] 国家环保局和废水检测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 第4版. 北京: 中国

- 环境科学出版社,2002.
- [42] 雍永智, 张崇华. 我国几种工业废水治理技术研究(第二分册纺织印染废水). 北京, 化学工业出版社, 1988: 55-62.
- [43] 轻工业部国外轻工业污染资料编译组. 轻工业污染及其防治[M]. 北京: 石油化学出版社, 197, 128-177.
- [44] 陈银生, 张新胜, 袁渭康. 印染废水处理技术[M]. 化工进展, 2001, 5: 39—42.
- [45][46] 李树珍. 染料、染色工业废水处理[M]. 北京, 化学工业出版社, 1997; 148.
- [47] 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, 1999-03, 19(2): 12-13.
- [48] 宋世谟, 王正烈, 李文斌. 物理化学(下)(M). 高等教育出版社, 1993: 182-184.
- [49] 徐根良, 陈雪明, 陈海辉. 废渣法处理酸性重金属废技术水研究[J]. 水处理技术, 1994, 20(2): 116-120.
- [50] 印永嘉, 翁正楷, 李大珍. 物理化学简明教程[M]. 高等教育出版社, 1999: 383-384.
- [51] 赵华章, 高宝玉, 岳钦艳. 二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)聚合物的研究进展[J]. 工业水处理, 1999, 19(6): 1~4.
- [52] 李家珍. 染料、染色工业废水处理[M]. 北京, 化学工业出版社, 1997.6: 74-75.
- [53] 李玉标. 含酚废水的处理方法[J]. 净水技术, 2005, 24(2): 51-54.
- [54] 聂永平, 邓正栋, 袁进苯. 苯胺废水处理技术研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(3): 77-81.
- [55] 朱王步瑶, 赵振国. 界面化学基础[M]. 化学工业出版社, 1999, 271-272.
- [56] 高柱波. 粉煤灰与粒化高炉矿渣微粉在混凝土中的综合利用, [硕士学位论文]. 山东大学环境科学与工程学院, 2004.

## 致谢

本文从开题到实验及最后成文，得到了许多老师和同学的指导和帮助。

指导老师岳钦艳教授、高宝玉教授自始至终对论文工作给予了无微不至的关怀和帮助，并提供了各种便利条件和良好的工作环境。两位老师严谨求实的科学作风，勤恳的工作态度，以及对事业的执着追求，给作者留下了深刻的影响。

山东大学环境科学与工程学院的于慧、赵海霞、尚淑霞等老师给予了大力支持和热情帮助，刘玉真师姐、王燕师姐、周维芝师姐、康祺师姐、曹先艳师姐、高桂波师兄、刘莉莉同学、李倩同学、张栋华同学、邵文生同学、卢磊同学、张艳娜师妹、徐秀明师妹等为本研究工作给予了热情的帮助。

在此，谨向所有关心和帮助过我的老师和同学表示衷心的感谢。在今后的学习工作中，并将牢记各位老师的教诲。

作者：许鹏举

2006年4月18日

## 攻读硕士期间发表的论文目录

- (1) PDMDAAC 改性高炉渣处理印染废水的研究, 工业水处理, 2006. 5, 第一作者
- (2) PDMDAAC 改性高炉渣的制备及应用研究, 环境化学, 修改中, 第二作者
- (3) BT-02 有机絮凝剂与 PAC 复配用于印染废水的脱色研究, 工业水处理, 2004. 12, 第三作者
- (4) 高浓度 PASC 复合混凝剂的混凝动力学研究, 环境化学, 2006. 3, 第四作者
- (5) NaCl 对混凝剂混凝动力学的影响研究, 环境科学学报, 修改中, 第四作者
- (6) 超声波技术制备阳离子聚合物膨润土的结构与表征, 在投, 第四作者