

电炉钢渣对水中 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的去除作用

陈晓¹, 侯文华^{1,2*}, 汪群慧¹

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 中国环境科学研究院水污染控制研究技术中心, 北京 100012)

摘要: 以宝钢电炉钢渣为研究对象, 考察了钢渣对溶液中重金属离子 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附动力学、吸附等温线、吸附热力学特征, 借助多种分析手段(XRD、BET 比表面分析、SEM/EDS 等)对钢渣进行了理化性能测试和表征。结果表明, 电炉钢渣对重金属离子的吸附速率较快, 吸附速率顺序为 $\text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$, 吸附过程符合一级动力学模型($R^2 > 0.99$)。吸附等温实验结果表明, Langmuir 模型较为适合重金属离子在钢渣上的吸附, 实验条件下对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 离子的最大吸附容量分别为 0.101、0.058、0.120 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。3 种重金属离子在钢渣上的吸附是一个吸热($\Delta H^0 < 0$)、熵值增大($\Delta S^0 > 0$)的自发反应过程($\Delta G^0 < 0$)。熵效应是吸附反应自发进行的主要驱动力。SEM/EDS 分析结果揭示了吸附前后钢渣表面形貌和化学成分的变化。电炉钢渣以其低价、高效性在重金属废水处理中具有广阔的应用前景。

关键词: 钢渣; 重金属; 吸附动力学; 吸附等温线; 热力学

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)10-2940-06

Removal of Metal Ions Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} from Solutions by Sorption on Slag

CHEN Xiao¹, HOU Wen-hua^{1,2}, WANG Qun-hui¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Research Center of Water Pollution Control Technology, Chinese Research Academy of Environment Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: Batch experiments were carried out to investigate the adsorption kinetics and thermodynamic characteristics of heavy metal ions Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} on the electric arc furnace (EAF) slag from Baoshan Steel Factory. Several kinds of techniques including XRD analysis, BET specific surface analysis and SEM/EDS analysis were employed to determine the physico-chemical and surface characteristics of slag. Results indicated that the adsorption rate of heavy metal ions on the EAF slag was relatively high, and the sorption rate followed the order $\text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. The adsorption kinetics obeyed first-order kinetics model($R^2 > 0.99$). Adsorption isotherm experiment showed that adsorption isotherm of heavy metal ions on slag fitted Langmuir model, and the maximum adsorption capacity of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} was 0.101, 0.058 and 0.120 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The adsorption of heavy metal ions on slag was a spontaneous reaction($\Delta G^0 < 0$) with endotherm($\Delta H^0 < 0$) and the increase of entropy($\Delta S^0 > 0$). The effect of entropy was the main driving force of the spontaneous adsorption reaction. The analysis results of SEM/EDS revealed the changes of surface morphology and chemical proportion before and after adsorption. Due to low-cost and high efficiency, electric arc furnace slag showed great potential for the treatment of heavy metal polluted wastewaters.

Key words: slag; heavy metal; adsorption kinetics; adsorption isotherm; thermodynamic study

城市污水、工业废水是造成环境污染的主要污染源之一, 其中重金属废水污染尤为严重。重金属废水排入天然环境后, 由于不能进行生物降解, 会通过沉淀、吸附及生物链不断富集^[1]。重金属元素大多具有较强的毒性, 当累积到一定浓度水平将对水体、土壤环境和人体健康产生严重的持久性危害^[2]。重金属废水的处理方法主要有化学沉淀法、离子交换法、电解法、反渗透膜技术等, 但均存在各自的缺点。吸附法是重金属废水处理的有效方法, 传统的吸附剂包括活性炭^[3]以及蒙脱石^[2]、沸石^[4]等天然矿物材料, 新型吸附剂主要有飞灰^[5]、钢渣^[6]等工业废物以及生物质类吸附剂^[3, 7], 新型吸附剂由于其成本低、处理效率高等优点受到研究人员的重视^[7]。

钢渣是炼钢过程产生的固体废弃物, 由冶炼反应物、造渣材料以及侵蚀脱落的炉体等杂质组成, 按

照冶炼方法钢渣主要分为电炉钢渣、平炉钢渣、转炉钢渣。我国钢铁工业的迅速发展同时带来了大量堆积的钢渣废弃物, 不仅侵占土地而且污染环境, 因此如何提高钢渣的利用率成为环保人员的棘手问题。钢渣可用于制造水泥、筑路与工程材料及农业肥料, 近年来研究人员发现钢渣对废水中磷酸盐、有机物等污染物有良好的处理效果, 可用作人工湿地和土壤含水层处理填料^[8, 9], 但钢渣对重金属去除作用的研究较少, 且不够系统^[6]。本研究通过吸附实验考察了钢渣对溶液中重金属离子 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的去除作用, 确定了钢渣对重金属离子的吸附动力学、

收稿日期: 2008-11-06; 修订日期: 2008-12-26

基金项目: 科技部国际科技合作项目(2005DFA90960)

作者简介: 陈晓(1982~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水污染控制技术, E-mail: xchen82@hotmail.com

* 通讯联系人, E-mail: houwenhuaht@sina.com

热力学特征, 并通过 SEM/EDS 分析比较了吸附反应前后钢渣颗粒表面的变化。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用电炉钢渣取自宝钢集团, 样品经破碎、水洗、烘干、筛分后得到适合实验粒径范围的样品, 钢渣的物化指标见表 1。宝钢电炉钢渣的主要化学成分为 Ca 和 Fe, 分别占总质量的 30.88% 和 20.80%, 扫描电镜镜检表明钢渣颗粒表面具有一定的孔隙结构, 钢渣较大的密度 ($3.096 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 和较小的比表面积 ($3.418 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 表明钢渣颗粒内部的孔隙结构较小。由 X 射线衍射分析(XRD)可知, 钢渣物相组成主要为钙铁石 (Brownmillerite, $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.4}\text{Mg}_{0.3}\text{Si}_{1.3}\text{O}_5$), 方铁石 (Wuestite, FeO), 斜硅钙石 (Larnite, Ca_2SiO_4) 等(图 1)。

表 1 钢渣的物化指标

Table 1 Chemical and physical characteristics of the slag									
质量分数/%						BET 比表面积	密度	pH	
Ca	Mg	Al	Fe	Mn	Si	$/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$		
30.88	5.80	2.85	20.80	2.62	6.25	3.418	3.096	10.69	

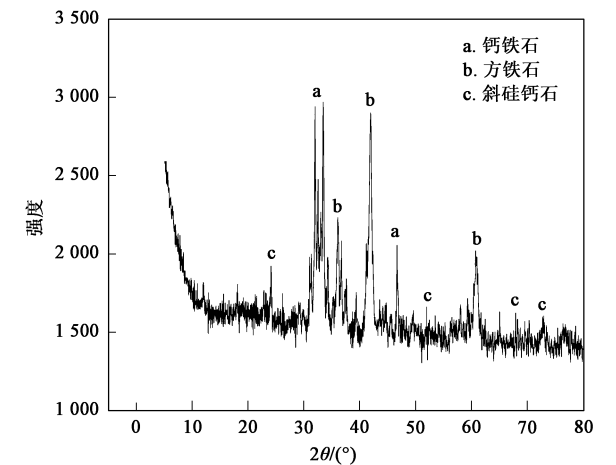


图 1 钢渣 XRD 图
Fig.1 XRD analysis of slag

1.2 实验方法

1.2.1 吸附动力学实验

称取 2 g 粒径在 0.9~ 2.0 mm 的钢渣, 在具塞锥形瓶中加入 200 mL 的单一重金属硝酸盐 (Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+}) 溶液, 初始重金属离子浓度 $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液离子强度为 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$, 溶液初始 pH 为 5, 在摇床上恒温振荡 ($25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, 转速 180 r/min), 按时间间隔 0.5、1、2、3、4、6、8、12、18、24 h 取

样, 每次取 2 mL, 过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜, 稀释后测定溶液中重金属离子浓度, 根据起始浓度和测定浓度差计算金属吸附量。实验在相同条件下作 3 个平行样, 相对误差 $< 5\%$ 。

1.2.2 吸附等温实验

选取粒径在 0.9~ 2.0 mm 的钢渣, 称取 0.5 g 至 100 mL 离心管中, 加入 50 mL 不同浓度的单一重金属硝酸盐 (Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+}) 溶液, 浓度梯度为 0.2、0.4、0.8、1.2、1.6、2.0、2.4、3.2 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液离子强度为 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$, 溶液初始 pH 为 5, 在摇床上恒温振荡 24h ($25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, 转速 180 r/min), 然后在 5000 r/min 的条件下离心 5 min, 分离上清液, 测定滤液中的金属离子浓度, 即平衡浓度, 由初始浓度和平衡浓度之差, 扣除空白, 求得金属离子吸附量。实验在相同条件下作 3 个平行样, 相对误差 $< 5\%$ 。

1.3 样品分析方法

钢渣样品经消解后采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES) 测定其化学成分^[10]; 水样中重金属离子采用火焰原子吸收法测定 (Shimadzu, AA-6300)^[11]; BET 比表面积和密度采用氮吸附比表面分析仪测定 (Quantachrome Nova 3200e); 钢渣 pH 采用电极法测定^[10]; 钢渣物相组成采用 X 射线衍射分析 (Philips X'pert PRO); 采用扫描电子显微镜/能谱分析仪 (SEM/EDS, LEO-1450/KEVEX Sigma) 对反应后钢渣表面形态进行观察分析。

2 结果与讨论

2.1 钢渣对重金属离子的吸附动力学

宝钢电炉钢渣对溶液中不同重金属离子 (Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+}) 的吸附动力学结果见图 2。从中可见, 钢渣对 3 种重金属离子的吸附速率较快, 在 600 min 后对重金属的吸附基本达到平衡状态。比较 3 种离子的吸附动力学曲线及动力学参数 k_1 可知, Cd^{2+} 在钢渣上的吸附最快, 240 min 时在钢渣上的吸附量即达到最大吸附量的 94%, 其次是 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 。吸附达到平衡状态时, 对 3 种离子的最大吸附量分别为: Cu^{2+} $0.097 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 Cd^{2+} $0.060 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 Pb^{2+} $0.107 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 吸附量大小顺序为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ 。水溶液中常用的吸附动力学模型为一级动力学模型和二级动力学模型, 采用非线性回归拟合对数据进行了处理:

一级动力学模型:

$$q = q_e \left(1 - e^{-k_1 t} \right) \tag{1}$$

二级动力学模型:

$$q = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \tag{2}$$

式中, q_e 和 q ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) 分别是平衡吸附量和时间 t 时的吸附量, k_1 (min^{-1}) 和 k_2 [$\text{mmol} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$] 分别是一级和二级吸附速率常数.

一级、二级吸附动力学模型对实验数据拟合结果见图 2, 表 2 所示为拟合求得的动力学模型参数. 一级动力学方程基于假定吸附受扩散步骤控制, 吸

附速率正比于平衡吸附量与时间 t 时刻吸附量的差值, 二级动力学模型是基于假定吸附速率受化学吸附机制的控制, 吸附涉及到吸附剂与吸附质间的电子共用或转移^[4]. 由回归系数 R^2 值可知, 2 种模型对吸附过程均有较好的拟合结果, 但一级动力学模型可以更准确地描述重金属在电炉钢渣上的吸附动力学过程 ($R^2 > 0.99$), 可以推测钢渣对溶液中重金属离子的吸附受扩散步骤控制.

2.2 钢渣对重金属离子的吸附等温线

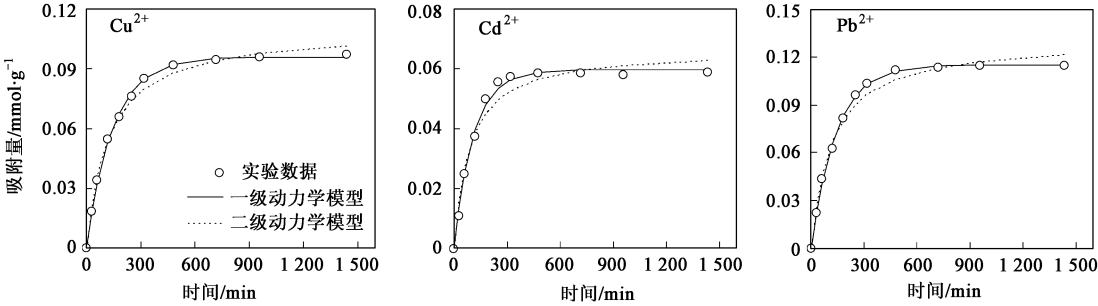


图 2 重金属离子在电炉钢渣上的吸附动力学曲线
Fig. 2 Adsorption kinetics of heavy metal ions on the EAF slag

表 2 重金属离子在电炉钢渣上的吸附动力学模型参数
Table 2 Parameters of kinetics models for metal adsorption on the EAF slag

重金属离子	一级动力学模型				二级动力学模型			
	q_e	k_1	R^2	SE	q_e	k_2	R^2	SE
Cu^{2+}	0.096	0.006 8	0.998	0.009	0.110	0.077	0.992	0.015
Cd^{2+}	0.060	0.009 1	0.994	0.012	0.067	0.177	0.966	0.042
Pb^{2+}	0.115	0.007 1	0.997	0.010	0.131	0.068	0.977	0.025

图 3 所示为 25℃下重金属离子在电炉钢渣上的吸附等温线, 采用 Freundlich 模型和 Langmuir 模型对实验数据进行了非线性回归拟合. Freundlich 模型是指数型经验公式, 其适用于表面不均匀或发生多层吸附的过程; Langmuir 模型基于 3 个假设提出: ① 吸附剂表面吸附作用是均匀的; ②单层吸附; ③吸附分子间没有相互作用.

Freundlich 模型:

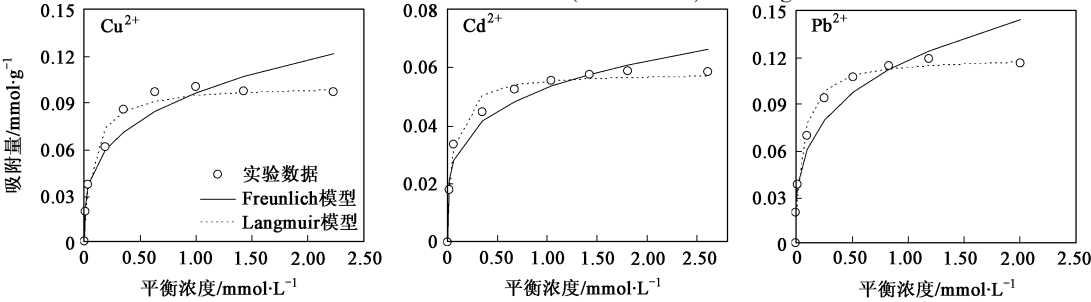


图 3 重金属离子在电炉钢渣上的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherms of heavy metal ions on the EAF slag

$$Q = K_F c_e^{1/n} \tag{3}$$

Langmuir 模型:

$$Q = \frac{Q_{\max} K_L c_e}{1 + K_L c_e} \tag{4}$$

式中, Q ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) 是平衡吸附量, c_e ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) 是吸附质平衡浓度 ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), $Q_{\max}$ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) 是饱和吸附容量, K_F 和 n 为 Freundlich 吸附系数, K_L ($\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$) 是 Langmuir 吸附常数.

表 3 所示为吸附等温线模型拟合参数. 由图 3 和表 3 可知, Langmuir 模型可以较好地表达重金属离子 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 在钢渣上的吸附等温线(R^2 为 0.95~0.97), 实验条件下电炉钢渣对溶液中 Cu^{2+} 、

Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 最大吸附容量分别为 0.101、0.058、0.120 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 钢渣对水中重金属离子去除能力与文献报道的沸石、蒙脱石、飞灰的处理能力相当^[2,4,9].

表 3 重金属离子在电炉钢渣上的吸附等温线模型参数
Table 3 Parameters of isotherm models for metal adsorption on the EAF slag

重金属离子	Freundlich 模型				Langmuir 模型			
	K_F	$1/n$	R^2	SE	$Q_{\max}$	K_L	R^2	SE
Cu^{2+}	0.096	0.292	0.946	0.025	0.101	13.493	0.949	0.028
Cd^{2+}	0.053	0.233	0.921	0.039	0.058	19.024	0.967	0.013
Pb^{2+}	0.118	0.289	0.962	0.018	0.120	17.675	0.963	0.015

2.3 吸附热力学

吸附过程伴随着热力学状态的变化, 对吸附热力学的研究有助于揭示溶质在吸附剂上的吸附机制, 根据吸附自由能的等温状态变化可以建立以下方程:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 = -RT \ln K_0 \tag{5}$$

$$\ln K_0 = \Delta S^0 / R - \Delta H^0 / RT \tag{6}$$

式中, $-\Delta G^0$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 是吸附自由能, ΔH^0 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 是吸附焓变, ΔS^0 [$\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$] 是吸附熵变, K_0 是分配系数, 通常取值为 Langmuir 常数 K_L ^[6,7], R 是摩尔体积常数 8.314 $\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$, T (K) 是热力学温度.

分别在 15℃和 35℃重复 1.2.2 吸附等温线实验, 取不同温度下 $\ln K_0$ 的值, 对 $1/T$ 作图, 即可求得吸附焓变 ΔH^0 及吸附熵变 ΔS^0 . 图 4 所示为不同温度下重金属离子的吸附等温线. 表 4 为吸附热力学参数. 由表 4 可知, 不同温度下电炉钢渣吸附 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的 ΔG^0 均为负值, 表明钢渣对溶液中

Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附是一个自发过程. 钢渣对重金属离子吸附过程中焓变 ΔH^0 为正值, 熵变 ΔS^0 为正值, 说明熵效应是该吸附过程自发进行的主要驱动力^[14], 这可能是水分子脱附自由度的增加而引起体系熵的增大远大于溶质吸附引起的熵减小, 总的效应是吸附过程总熵变为正值. 焓变 ΔH^0 为正值表明吸附过程是一个吸热反应, 因而当温度升高时会促进钢渣对重金属离子的吸附作用^[13]. 由图 4 所示, 不同温度下钢渣对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附等温线随温度增大而升高, 对 3 种重金属离子平衡吸附量的增加也证实钢渣对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附能力随温度升高而增大, 吸附反应是吸热过程. Ramesh 等^[14] 总结了 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 在钢渣上的热力学参数, ΔH^0 分别为 17.99、12.04、24.15 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ΔS^0 分别为 108、40、14.18 $\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$, 本实验结果与文献报道结果较为接近. 钢渣对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附热力学研究有助于揭示吸附机制, 并为实际工程操作提供参考^[13,14].

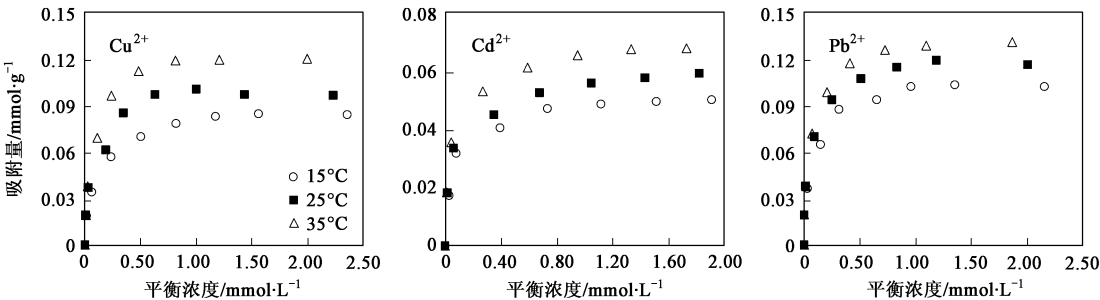


图 4 不同温度下重金属离子在电炉钢渣上的吸附等温线
Fig. 4 Adsorption isotherms of heavy metal ions on the EAF slag under different temperatures

2.4 SEM 及 EDS 分析

图 5(a) 为钢渣原样表面 SEM 图及 EDS 分析图, 图 5(b)~5(d) 为 1.2.1 实验后吸附重金属离子的钢渣经冲洗、冷冻干燥等处理后的 SEM 图及 EDS 分析

图. 由 SEM 图可以看出, 吸附金属离子后的钢渣表面面貌发生较大变化, 吸附后钢渣原样表面的孔隙被沉淀物所占据, 吸附 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的钢渣表面面貌变化较大, 沉淀物分布广, 且形成具有一定形貌特征

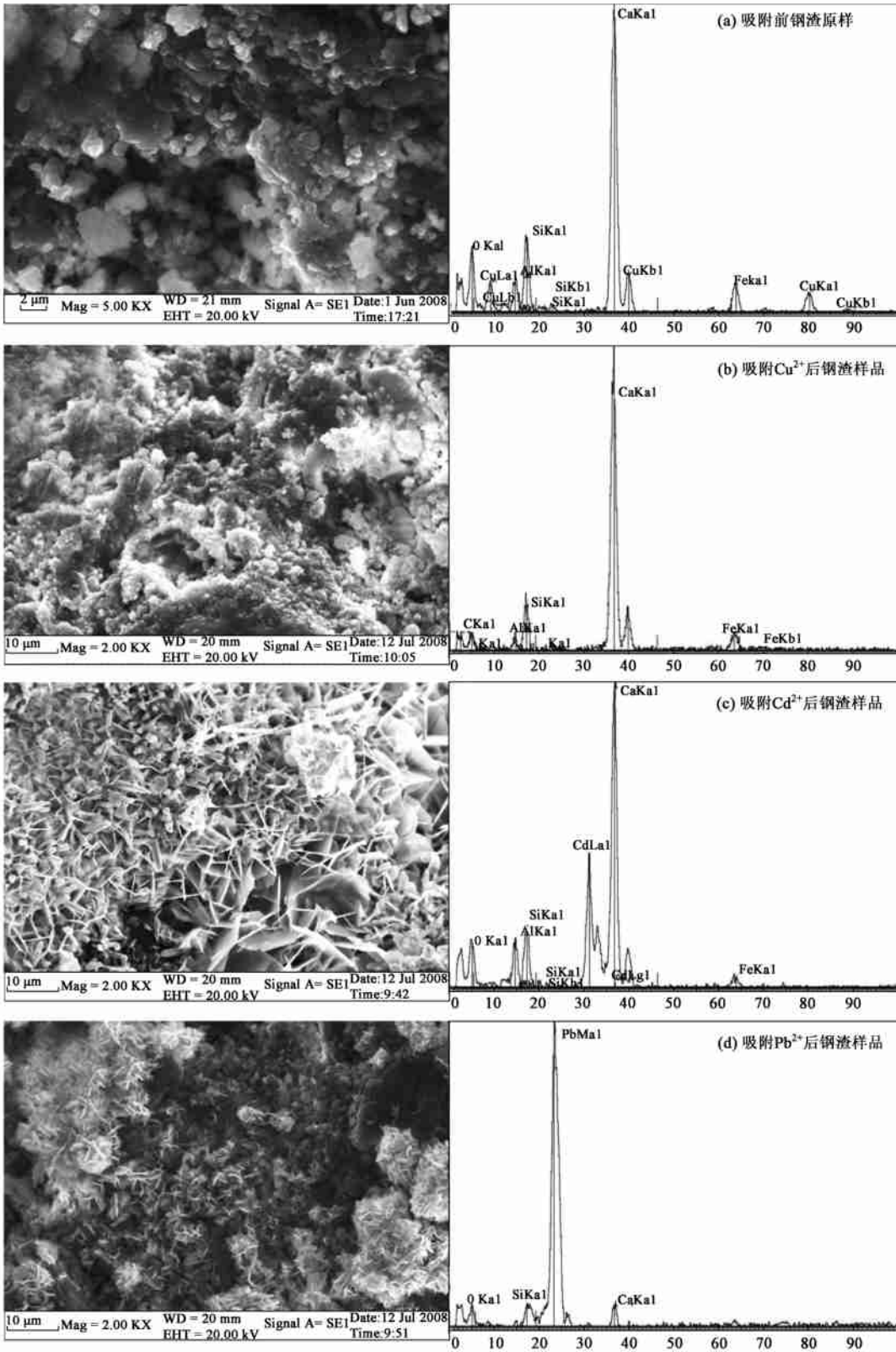


图 5 吸附重金属离子前后钢渣 SEM EDS 分析图

Fig. 5 SEM/EDS analysis of EAF slag before and after heavy metal adsorption

表 4 重金属离子在电炉钢渣上吸附的热力学参数
Table 4 Thermodynamic parameters for adsorption of heavy metal ions on the EAF slag

金属离子	温度/℃	$Q_{\text{max}}/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_{\text{L}}\times 10^{-3}/\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^0/\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$
Cu^{2+}	15	0.085	12.813	-22.65	5.32	97.03
	25	0.101	13.493	-23.56		
	35	0.126	14.808	-24.59		
Cd^{2+}	15	0.051	17.433	-23.38	8.77	111.56
	25	0.058	19.024	-24.41		
	35	0.068	22.133	-25.62		
Pb^{2+}	15	0.106	14.015	-22.86	11.29	118.8
	25	0.120	17.675	-24.23		
	35	0.132	19.006	-25.23		

的团簇. 从 EDS 元素分析图可见 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 在钢渣表面含量高于 Cu^{2+} . 吸附反应后, 在溶液中均可观察到大量沉淀物的形成, 通过离心、去离子水清洗、冷冻干燥后收集到沉淀物, 经 XRD 分析证实吸附溶液中沉淀物主要为重金属氢氧化物沉淀物, 由此可推断钢渣去除重金属离子的机制归因于重金属离子在钢渣表面发生的离子交换过程和沉淀反应.

3 结论

(1) 吸附动力学实验表明宝钢电炉钢渣对溶液中重金属离子的吸附速率较快, 吸附达到平衡的时间较短, Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 达到吸附平衡分别需要 480、240、320 min, 吸附过程符合一级动力学模型. 钢渣对 3 种重金属离子的吸附能力较强, 实验条件下钢渣对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 离子最大吸附容量分别为 0.101、0.058、0.120 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 3 种重金属离子的吸附等温线与 Langmuir 模型较为吻合.

(2) 钢渣对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附能力随温度的升高而增加, 不同温度下 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附自由能 ΔG^0 均为负值, 表明钢渣对溶液中重金属离子的吸附是一个自发过程, 标准自由焓 ΔH^0 为正值, 说明吸附过程是一个吸热反应.

(3) SEM/EDS 分析表明重金属离子在钢渣颗粒表面发生吸附后生成沉淀物, 且沉淀物团簇形貌较为明显. 钢渣对重金属离子的持续性处理效果将在固定床吸附柱实验中验证, 电炉钢渣吸附剂成本低廉、对重金属离子去除效果较好, 如能得到广泛应用将具有良好的经济效益、环境效益.

参考文献:

[1] Xu H, Liu Y. Mechanisms of Cd, Cu and Ni biosorption by aerobic granules [J]. Separation and Purification Technology, 2008, **58**: 409-411.

[2] Bhattacharyya K G, Gupta S S. Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Ni(II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, **310**: 411-424.

[3] Gabaldon C, Marzal P, Ferrer J. Single and competitive adsorption of Cd and Zn onto a granular activated carbon [J]. Water Research, 1996, **30**(12): 3050-3060.

[4] Wang S B, Ariyanto E. Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, **314**: 25-31.

[5] Wang S B, Tertliatburana T, Tade M O. Single and co-adsorption of heavy metals and humic acid on fly ash [J]. Separation and Purification Technology, 2008, **58**: 353-358.

[6] Dimitrova S V. Use of granular slag columns for lead removal [J]. Water Research, 2002, **36**: 4001-4008.

[7] Demirbas A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **157**(2-3): 220-229.

[8] Drizo A, Forget C, Chapuis R P, *et al.* Phosphorus removal by electric arc furnace steel slag and serpentinite [J]. Water Research, 2006, **40**: 1547-1554.

[9] Cha W, Kim J W, Choi H C. Evaluation of steel slag for organic and inorganic removals in soil aquifer treatment [J]. Water Research, 2006, **40**: 1034-1042.

[10] 鲍士旦. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业出版社, 2001.

[11] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

[12] Gu B H, Schmitt J, Chen Z H, *et al.* Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models [J]. Environment Science and Technology, 1994, **28**: 38-48.

[13] 赵振国. 吸附作用应用原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

[14] Ramesh A, Lee D J, Wong J W C. Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, **291**: 588-592.