

高温改性铁尾矿对水体中磷的去除性能

吴健^{1,2}, 方楠¹, 盛龙³, 何强¹, 周晓辉², 程辉彩^{1*}

1. 河北省科学院生物研究所, 河北 石家庄 050081;
2. 河北科技大学 生物科学与工程学院, 河北 石家庄 050018;
3. 承德市地质队, 河北 承德 067000

中图分类号: TD926.4+2 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)04-0124-09
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.04.015

摘要 为探究铁尾矿对水体中磷去除能力与过程,并进一步提高其去除性能,采用高温方法对铁尾矿进行改性。以温度、恒温时间、升温速率为试验因素,以单位去除量为响应值设计响应面试验,并在此基础上依据动力学、等温线、热力学分析铁尾矿改性前后的除磷过程与性能。结果表明,经高温 600 °C 改性的铁尾矿对水体中磷的单位去除量最大为 2.43 mg/g,是未改性前的 2.46 倍。并结合文献和铁尾矿 XRD 矿物成分分析推测 Fe_3O_4 对水体中磷的去除起主要作用。回归模型极显著 ($P < 0.0001$),该模型的决定系数 R^2 大于 0.99,说明建立的回归方程可靠。从响应面试验得到的最优条件为改性温度 627.84 °C,恒温时间得 3.00 h,升温速率为 9.82 °C/min,预测最大单位去除量为 17.43 mg/g。铁尾矿改性前后对磷的去除均属于非均匀表面的化学吸附,水中磷的去除过程更接近 Freundlich 等温模型,根据 Langmuir 等温模型估算改性前后铁尾矿对水体中磷的最大去除量分别为 0.19 mg/g 和 149.97 mg/g,铁尾矿对磷的去除均较易发生。 $\Delta H_0 > 0$ 反应需要吸热,温度升高可提高铁尾矿对水中磷的去除作用。

关键词 铁尾矿;除磷;响应面;动力学;热力学

前言

由氮磷排放引起的水体富营养化问题在我国众多河流、湖泊等水域中普遍存在,富营养化产生最为关键的因素是磷元素^[1]。磷元素是生命活动不可缺少的元素,人口的增加和对粮食需求的逐步增长^[2],导致磷肥的大量使用,同生活污水和工业废水的排放导致了水体中磷的快速增长。2020 年我国富营养化状态湖泊水库占总体的 29.0%^[3],总磷是其中的重要污染指标。

铁尾矿是铁矿石经筛选出精矿后有价元素较低的固体废弃物,主要存放于尾矿库中占用大量土地资源,具有较高势能,遇大雨极易发生垮塌泥石流等危险^[4-6]。我国尾矿存量巨大,2018 年,我国尾矿总产量为 12.11 亿 t,其中铁尾矿产量最大约为 4.76 亿 t,占总尾矿产量的 39.31%^[7]。对水体除磷的方法主要为

吸附法、生物法、化学沉淀法等,而吸附法作为一种常见的除磷方法,因其具有操作简单、成本低、效率高、无二次污染等优势受到广泛关注^[8,9],以铁尾矿作为吸附除磷材料,相关研究未见报道。铁尾矿廉价易得,以其作为吸附材料可以达到已废治废的目的,其主要成分为 SiO_2 、 MgO 、 CaO 、 Fe_xO_y 等,具有除磷的潜力,但金属离子多以矿物形式存在,吸附性能较差,而热处理作为一种常见的吸附剂活化方法,在不引入其他试剂的前提下可以有效地改善吸附剂的吸附性能^[10,11]。本文对铁尾矿进行高温改性,一方面铁尾矿具有一定的除磷潜力,利用其除磷可以达到资源化利用的目的,另一方面降低铁尾矿的储存压力和环境压力,通过响应面法对铁尾矿改性条件进行优化进一步探究其对磷的去除效果,并在响应面试验基础上依据动力学、等温线、热力学分析铁尾矿改性前后的除磷过程与性能,以期对铁尾矿废物利用和水体磷污染治理做出贡献。

收稿日期:2021-05-13

基金项目:河北省重点研发计划项目(18393814D),河北省科学院高层次人才培养与资助项目(2020G01)

作者简介:吴健(1993-),男(汉),河北衡水人,在读研究生,主要从事固废处理与资源化利用,E-mail:1258247510@qq.com。

通信作者:程辉彩(1974-),女(汉),河北栾城人,研究员,博士,硕士生导师,研究方向为固体废弃物资源化利用,E-mail:huicaicheng@163.com。

1 材料与方法

1.1 试验材料

铁尾矿(H-HSY-01)取自来源县冀恒矿业支家庄铁矿三甲村尾矿库,本试验铁尾矿主要成分如表1所示,主要成分为 SiO_2 、 MgO 、 CaO 等,主要矿物为橄榄石、铁橄榄石、富铝铁蛇纹石、硅锰矿石等,矿经烘箱 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干混匀后备用。

磷标准溶液采用磷酸二氢钾配置,用于模拟废水中磷。

表1 铁尾矿主要成分含量

Table 1 Main component content of iron ore tailings

| 组分 | SiO_2 | MgO | Fe_2O_3 | MnO | Al_2O_3 | CaO |
|------|----------------|--------------|-------------------------|--------------|-------------------------|--------------|
| 含量/% | 41.92 | 36.26 | 4.32 | 0.42 | 2.56 | 4.87 |

1.2 试验方案

1.2.1 铁尾矿改性及改性条件的响应面优化

(1)高温改性吸附试验:将5 g铁尾矿分别置于马弗炉中 900 、 750 、 600 、 450 、 300 、 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 高温处理3 h,升温速率为 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。改性铁尾矿1 g投放于100 mL锥形瓶内,锥形瓶中加入50 mL浓度为500 mg/L的磷标准溶液,封口后放置于摇床上震荡96 h,摇床条件为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $180\text{ r}/\text{min}$ 。

(2)单因素试验设计:考察了铁尾矿不同粒径,升温速率,恒温时间等对改性铁尾矿去除水体中磷的效果,吸附条件同上,升温速率为5、10、15、20、25、 $30\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,恒温时间为0.25、0.5、1、2、3、4、5 h。

(3)响应面试验:综合考虑影响铁尾矿高温改性条件的条件,在原有试验的基础上以改性温度,恒温时间,升温速率为试验因素,以单位去除量为响应值设计三因素三水平响应面试验。

表2 响应面设计与因素水平表

Table 2 Response surface design and factor level table

| 因素 | 水平 | 高水平 | 低水平 |
|--|-----|-----|-----|
| A 改性温度/ $^\circ\text{C}$ | 600 | 750 | 450 |
| B 恒温时间/h | 2 | 3 | 1 |
| C 升温速率/ $(^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$ | 10 | 15 | 5 |

1.2.2 铁尾矿对水体中磷的去除过程和性能探究

为定量描述高温改性铁尾矿对水体中磷的去除过

程和性能,通过动力学、等温线、热力学研究和分析。测定溶液中剩余磷含量 C_t ,以此计算吸附量 Q_t ,衡量去除效果。

$$Q_t = V \times (C_0 - C_t) / m \quad (1)$$

式中: Q_t 为 t 时刻单位吸附剂吸附磷含量,mg/g; V 为磷酸盐溶液体积,L; C_0 为初始磷浓度,mg/L; C_t 为 t 时刻磷浓度,mg/L; m 为吸附剂质量,g。

(1)吸附动力学试验:取500 mg/L磷标准溶液250 mL于500 mL玻璃瓶中,加入改性铁尾矿5 g,改性前磷标准溶液浓度为5 mg/L,其余条件相同,封口后放置于摇床上震荡96 h,摇床条件为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $180\text{ r}/\text{min}$,试验设置3个平行试验组。取样时间设置为0.5、1、2、4、8、12、24、36、48、60、72、84、96、108、120 h。对吸附数据进行拟合,常见的吸附动力学方程有准一级动力学模型、准二级动力学模型和Elovich模型。

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-K_1 t}) \quad (2)$$

$$Q_t = \frac{Q_e t}{1 / (Q_e K_2) + t} \quad (3)$$

$$Q_t = \frac{1}{\beta_e} \left(\ln \frac{\alpha_e}{\beta_e} + \ln t \right) \quad (4)$$

式中: Q_t 和 Q_e 分别为 t 时刻和平衡态时单位吸附剂对磷的吸附量,mg/g; K_1 为准一级方程的吸附速率常数, min^{-1} ; K_2 为准二级方程的吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; α_e 为Elovich模型起始吸附速率常数; β_e 为Elovich模型脱附速率常数。

(2)吸附等温试验:改性前等温试验磷标准浓度为2、3、4、5、6、7、8、9 mg/L,改性后磷的初始浓度设定为500、1 000、2 000、3 000、4 000、5 000 mg/L,改性铁尾矿1 g放置于50 mL标准溶液中,其余条件同上。为更好地描述吸附等温线以及获得最大去除量等信息,分别用Langmuir模型、Freundlich模型和Redlich-Peterson模型拟合吸附等温线数据:

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (6)$$

$$Q_e = \frac{AC_e}{1 + BC_e^g} \quad (7)$$

式中: Q_e 为吸附平衡时的吸附量,mg/g; Q_m 为吸附剂饱和时吸附量,mg/g; C_e 为平衡时溶液中剩余吸附质的浓度,mg/L; K_L 为吸附平衡常数,L/mg。 K_f 为Freundlich亲和系数; n 为Freundlich常数。 A 是一个与吸附量有关的常数, B 是一个与吸附能力有关的经验常数,指数 g 为介于0-1之间的常数。

(3)热力学试验:为进一步阐述铁尾矿对磷的吸附机制,在 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 重复了吸附等温线试验,对二者使用模型进行拟合,结合吉布斯自由能,对铁尾矿吸附水中磷的过程中热力学状态变化进行探究:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (8)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^0 \quad (9)$$

$$\ln K^0 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (10)$$

式中 ΔG^0 为吸附自由能, kJ/mol; ΔH^0 为吸附焓变, kJ/mol; ΔS^0 为吸附熵变, J/(mol · K); K^0 为分配系数, 通常使用 Langmuir 模型中值换算, R 为 8.314 J/(mol · K), 摩尔体积常数, T 为热力学温度, K。

1.2.3 测定指标与数据分析

磷含量采用钼酸铵分光光度法测定^[12], 铁尾矿成分采用熔融-电感耦合等离子体原子发射光谱(FUS-ICP)测定, XRD 图谱采用 D8 ADVANCE X 射线衍射仪(铜靶)测定, 采用日立 SU8020 场发射扫描电镜进行微观形貌测定, 数据分析作图采用 Excel 和 Origin 2017, 采用 Design-Expert 软件设计 Box-Behnken 试验, 建立数学模型, 进行方差分析, 显著性水平 0.05。

2 结果分析

2.1 不同改性温度对铁尾矿除磷的影响

筛选试验磷标准溶液浓度为 50 mg/L (以总磷计), 1 g 改性铁尾矿投放于 100 mL 锥形瓶内, 锥形瓶中加入 50 mL 磷标准溶液, 从图 1 可以得出经高温改性的铁尾矿在高温 450 °C ~ 900 °C 时均比未改性铁尾矿对水体中磷的去除能力有明显提升, 其中经高温 600 °C 改性的铁尾矿在本试验条件下对水体中磷的单位去除量最大为 2.43 mg/g, 是未改性前的 2.46 倍, 未改性前去除率仅为 39.6%, 改性后去除率为 97.2%, 出水总磷浓度(0.997 mg/L) 低于城镇污水处理厂污染物排放标准规定的一级 B 标准(1 mg/L), 经进一步优化条件其应用仍有提升潜力。高温改性后铁尾矿总磷去除量提高, 主要归结于铁尾矿中铁橄榄石氧化。

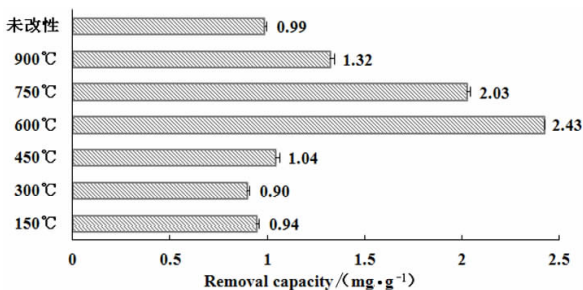


图 1 不同高温改性铁尾矿对磷的去除效果对比
Fig. 1 Comparison of phosphorus removal effects of modified iron ore tailings at different high temperatures

铁、铝氧化物对磷均有去除作用^[13], 利蛇纹石在

高温(587 °C^[14]、610 °C^[15])时会脱羟基产生(Mg, Al)₃[(Si, Fe)₂O₅](OH)₄转变为(Mg, Al, Fe)O和(Mg, Al, Fe)Si₂O₅等相应矿物。铁橄榄石在300 ~ 700 °C时会随温度升高逐步分解形成对磷亲和性极强的Fe₃O₄, 如图2(b)所示, 改性后Fe₃O₄衍射峰强度对比明显增强, 导致该温度范围内铁尾矿对磷的去除量上升, 主要作用为配体交换和静电吸引作用^[16,17]。但伴随温度升高(> 800 °C)Fe₃O₄逐渐氧化为α-Fe₂O₃^[16], α-Fe₂O₃虽对磷也有一定的去除作用, 但显著低于Fe₃O₄^[18]。此外, 当温度高于800 °C时, Fe₂O₃会逐步嵌入到硅酸镁晶型中, 这也削弱了高温改性后铁尾矿对磷的去除能力^[16]。

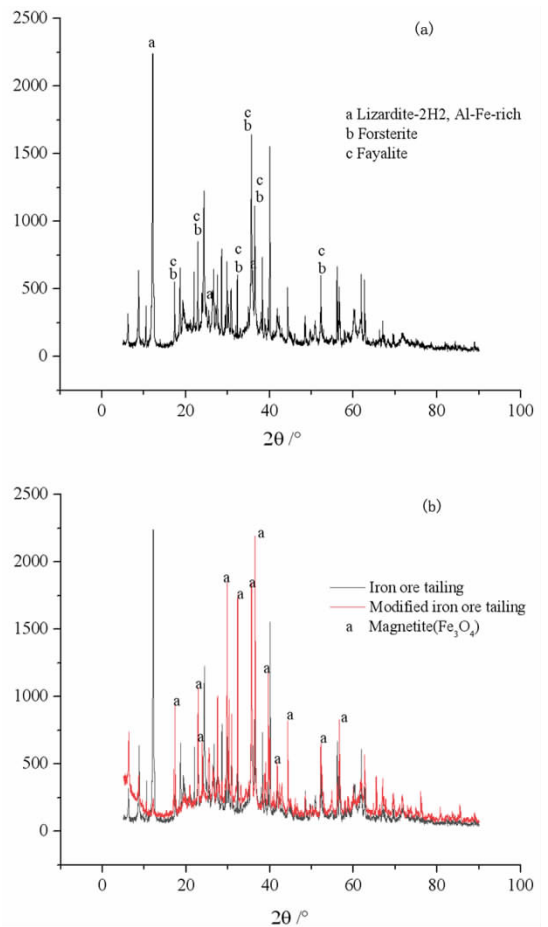


图 2 铁尾矿改性前(a)后(b)XRD 图谱
Fig. 2 XRD pattern of iron ore tailings before(a) and after(b) modification

2.2 不同粒径对改性铁尾矿除磷效果影响

对铁尾矿进行分筛, 分筛结果如图3所示, 铁尾矿整体呈细沙状, 质地较为均匀, 有部分大颗粒矿, 其中粒径为0.25 ~ 0.45 mm 尾矿含量最多。

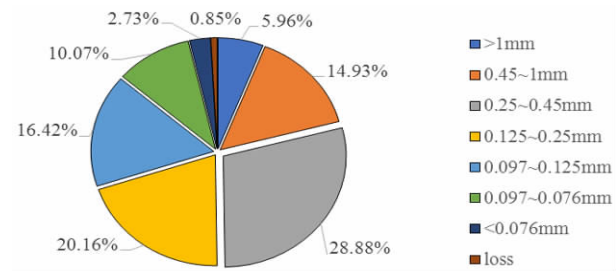


图3 铁尾矿粒径分布
Fig. 3 Grain size distribution of iron ore tailings

为探究不同粒径铁尾矿对水体中磷的去除的影响,分筛后的铁尾矿经 600 °C 高温 3 h 改性后进行除磷试验,由图 4 可以看出经高温改性的铁尾矿对水体中磷的去除效果随粒径的减小而增大,原因可能是随着粒径的减小,等量铁尾矿与溶液的接触面积增大,增加了与水体中磷的接触概率^[19,20]。为减小由粒径的不均造成的试验误差,在实现铁尾矿最大利用的条件下去掉粒径大于 1 mm 的样品进行下一步试验。

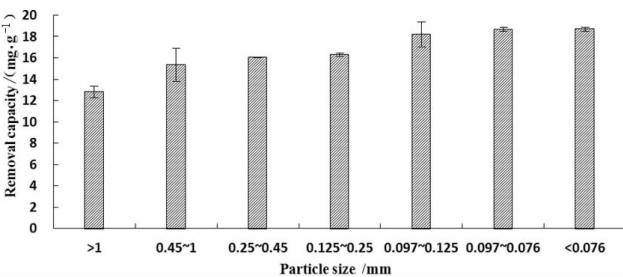


图4 不同粒径高温改性铁尾矿对磷的去除效果对比
Fig. 4 Comparison of phosphorus removal effects of modified iron ore tailings with different particle sizes

2.3 不同恒温时间、升温速率对改性铁尾矿除磷效果的影响

从图 5(a) 所示可以看出在 600 °C (升温速率为 20 °C/min) 条件下恒温时间为 2 h 时的高温改性铁尾矿

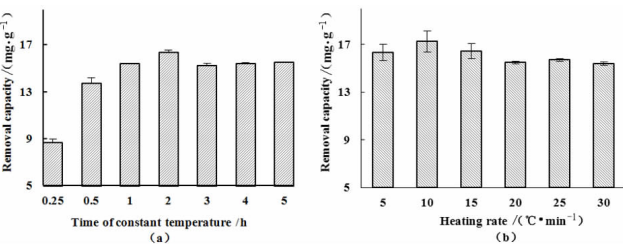


图5 不同恒温时间(a)、升温速率(b)对改性铁尾矿除磷效果的影响
Fig. 5 Influence of different constant temperature time (a) and heating rate (b) on the phosphorus removal effect of iron ore tailings modification

对水体中磷的去除效果最好,单位去除量为 16.37 mg/g。由图 5(b) 在 600 °C 恒温时间为 3 h 条件下,升温速率为 10 °C/min 时的高温改性铁尾矿对水体中磷的去除效果最好,单位去除量为 17.23 mg/g。恒温时间短,升温速率低,除磷有效成分的生成不充分,而恒温时间过长较高的升温速率则可能会造成尾矿结构的坍塌,破坏材料的结构,影响表面性能,降低去除效果^[21]。

2.4 响应面法优化铁尾矿对水体磷去除条件

2.4.1 模型分析

经 Design Expert 进行回归拟合分析得到以下模型:单位去除量 = 16.48 + 4.37 * A + 0.71 * B - 0.052 * C - 0.95 * AB - 0.079 * AC - 0.024 * BC - 9.24 * A² - 0.078 * B² - 1.22 * C²。

回归模型极显著 ($P < 0.0001$), 该模型的决定系数 R^2 大于 0.99, 调整决定系数 $AdjR^2$ 大于 0.98, 变异系数 (variable coefficient, CV) 均小于 5.00%, 说明建立的回归方程比较可靠, 失拟项不显著说明方程拟合较好, 进一步证明响应面模型可信, 可以描述不同改性条件下铁尾矿对水体总磷的吸附结果。其中 A (改性温度) 对改性铁尾矿单位除磷量的影响极显著, B (恒温时间) 对改性铁尾矿单位除磷量的影响显著, C (升温速率) 对改性铁尾矿单位除磷量的影响不显著, 三个因素对改性铁尾矿单位除磷量的影响大小因此为 A (改性温度) > B (恒温时间) > C (升温速率)。

表3 响应面试验方差分析表

Table 3 Analysis of variance of response surface tests

| 因素 | 平方和 | 自由度 | 均方 | F 值 | P 值 | 显著性 |
|----------------|------------|-----|-------------|------------|----------|-----|
| Model | 534.07 | 9 | 59.34 | 113.20 | < 0.0001 | ** |
| A - 改性温度 | 152.94 | 1 | 152.94 | 291.74 | < 0.0001 | ** |
| B - 恒温时间 | 3.99 | 1 | 3.99 | 7.62 | 0.0281 | * |
| C - 升温速率 | 0.021 | 1 | 0.021 | 0.041 | 0.8453 | |
| AB | 3.62 | 1 | 3.62 | 6.90 | 0.0341 | * |
| AC | 0.025 | 1 | 0.025 | 0.047 | 0.8342 | |
| BC | 2.318E-003 | 1 | 2.318E-0034 | 4.422E-003 | 0.9488 | |
| A ² | 359.34 | 1 | 359.34 | 685.45 | < 0.0001 | ** |
| B ² | 0.026 | 1 | 0.026 | 0.049 | 0.8307 | |
| C ² | 6.27 | 1 | 6.27 | 11.96 | 0.0106 | * |
| Residual | 3.67 | 7 | 0.52 | | | |
| Lack of Fit | 2.46 | 3 | 0.82 | 2.71 | 0.1796 | |
| Pure Error | 1.21 | 4 | 0.30 | | | |
| Cor Total | 537.74 | 16 | | | | |

$R^2 = 0.9932$ $AdjR^2 = 0.9844$ $CV\% = 0.9233$

2.4.2 不同因子交互作用分析

利用 Design - Expert 软件对表 3 中的数据进行二次多元回归拟合,改性温度、恒温时间升温速率三因素交互作用对改性铁尾矿单位除磷量的影响如图 6 所示,交互项 AB(图 a)对铁尾矿单位除磷量有显著影响,交互项 AC(图 b)、BC(图 c)对铁尾矿单位除磷量影响不显著。对显著项进行简单效应分析可得:升温速率为 10 °C/min,恒温时间为 1 h 时,温度由 450 °C 升至 750 °C 时,单位去除量由 1.68 mg/g 提高到 12.35 mg/g;当升温速率为 10 °C/min,改性温度为 750 °C,恒温时间由 1 h 增加到 3 h 时,单位去除量由 10.75 mg/g

增加到 12.35 mg/g,差异均显著。响应面试验得到的最优条件为改性温度 627.84 °C,恒温时间得 3.00 h,升温速率为 9.82 °C/min,预测最大单位去除量为 17.43 mg/g。采用该最优条件验证对所获得模型进行验证得到该条件下铁尾矿对磷的最大单位去除量为 17.41 ± 0.083 mg/g,误差较小。升温速率对改性铁尾矿除磷效果影响不显著,且与其他因素交互对除磷量均无显著影响,因此,在操作中可以根据实际情况对升温速率进行调整,降低升温速率则可减小对仪器的压力,同时考虑对能源的节约和除磷量最大化可以适当降低恒温时间,既保证铁尾矿对磷的去除量同时降低能耗。

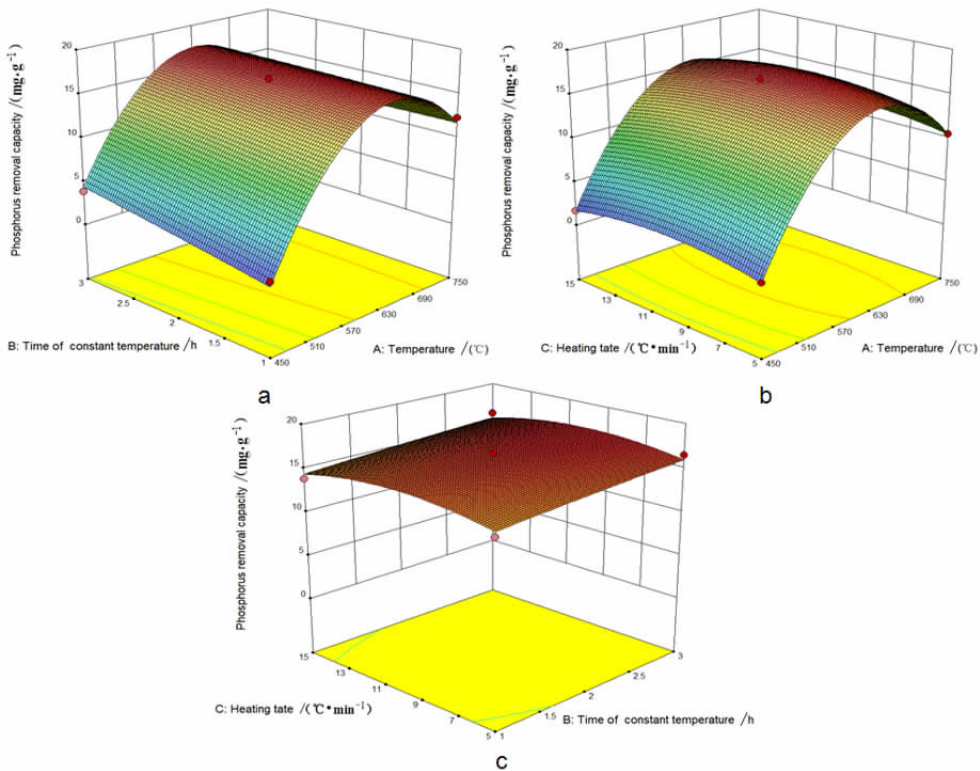


图 6 各因素交互作用(a:AB,b:AC,c:BC)对铁尾矿单位除磷量的影响
Fig. 6 Influence of interaction of various factors on phosphorus removal amount of iron ore tailings (a:AB,b:AC,c:BC)

2.5 铁尾矿对磷吸附动力学分析

铁尾矿对磷的去除过程如图 7 和表 4,其中改性前图 7 (a)准一级动力学方程对除磷过程拟合较差 ($R^2 = 0.8026$),准二级动力学方程及 Elovich 模型拟合较好 ($R^2 > 0.95$),但 Elovich 模型更适合对该吸附过程的描述 ($R^2 = 0.9914$),改性后图 7 (b)准一级动力学、准二级动力学、Elovich 动力学模型均有较好的拟合度,其中准一级与准二级动力学模型拟合度相近 (R^2 分别为

0.9944,0.9960),准二级动力学模型拟合度更高,另根据实际图形与 Reduced Chi - Sqr(残差平方和)值,准二级动力学模型更适于描述该除磷过程。准二级动力学模型主要用于描述化学吸附过程,说明铁尾矿改性前后对磷的去除为化学过程,吸附速率受化学吸附机理的控制,与吸附剂与吸附质之间的电子共用或转移有关^[22];Elovich 模型基于表面吸附位点的非均质分布,反应吸附剂表面的不规则性存在不同活性吸附位点,该方程用来描述固相表面的化学吸附过程。研究

表明^[17,23], Fe_3O_4 对磷的吸附机制是配体交换反应,其表面的活性基团与磷酸根离子络合形成多种表面物质,包括单核单齿、单核双齿和双核双齿配位,另一方

面带电荷的铁氧化物与带负电荷的磷酸根的静电相互作用也是影响两者亲和力的重要因素。综上两者均属非均匀表面的化学吸附。

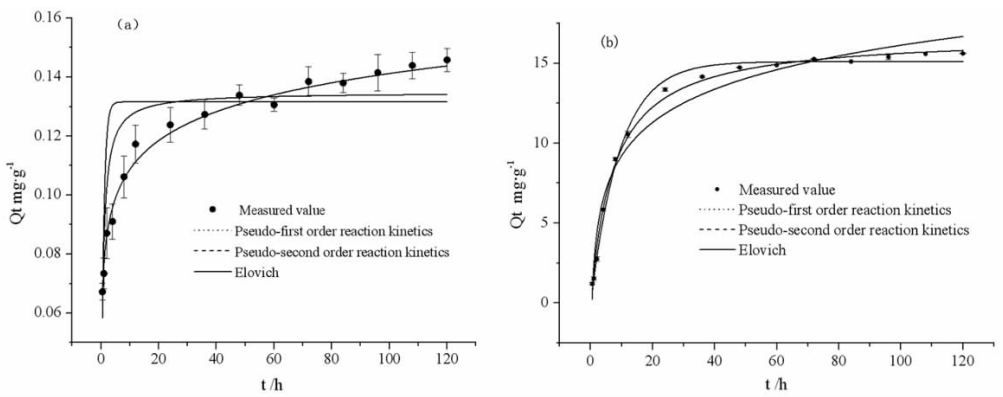


图 7 铁尾矿改性前(a)后(b)对磷去除的动力学曲线

Fig. 7 Kinetic curve of phosphorus removal by iron ore tailings before (a) and after (b) modification

表 4 铁尾矿对磷吸附的动力学模型参数

Table 4 Kinetic model parameters of phosphorus adsorption by iron ore tailings

| 方程 变量 | 准一级动力学方程 | | | 准二级动力学方程 | | | Elovich 方程 | | |
|----------|----------|--------|--------|----------|--------|--------|------------|-----------|--------|
| | Q_e | K_1 | R^2 | Q_e | K_2 | R^2 | α_e | β_e | R^2 |
| 改性前 | 0.1316 | 1.1734 | 0.8026 | 0.1348 | 0.1168 | 0.9665 | 3.1035 | 70.7977 | 0.9914 |
| 改性后 | 15.1050 | 0.1063 | 0.9944 | 16.7667 | 0.0081 | 0.9960 | 0.7233 | 0.3336 | 0.9696 |

2.6 铁尾矿对水体磷吸附等温线

改性前后铁尾矿对磷的去除等温线结果如图 8 和表 5 所示,Langmuir 等温模型和 Freundlich 等温模型拟合系数 R^2 都在 0.9 以上,但两者相比 Freundlich 等温模型具有更好的拟合度(改性前 $R_f^2 = 0.9972 > R_L$, 改性后 $R_f^2 = 0.9990 > R_L$)。根据 Langmuir 等温模型估算改性前后铁尾矿对水体中磷的最大单位去除量 Q_m 分别为 0.1858 mg/g 和 149.97 mg/g, Q_m 有明显的提升,远高于膨润土^[24]、铜尾矿^[25]、褐煤^[26]、低于某赤泥^[27]。Redlich 模型中改性前 $g = 0.6956$, 改性后 $g = 0.4212$, g 越接近 1, 去除过程越接近 Langmuir 等温模型^[28], Redlich 等温模型拟合曲线与 Freundlich 等温模型拟合曲线及重合度很高,进一步说明铁尾矿对水中磷的去除过程更接近 Freundlich 等温模型。Freundlich 常用于描述表面非常不均匀吸附剂对单一吸附质的等温吸附,与动力学结论具有一致性,其中 $1/n$ 在 0.1 ~ 0.5, 则易于吸附, Freundlich 等温模型拟合结果中, 吸附常数改性前 $n = 3.2220$, 改性后 $n = 1.7274$ ($n < 0.5$ 表示难吸附)^[29], 如图 9 所示, 为铁尾矿改性前(a)后(b) SEM 表征的表面结构图, 可以看出改性前后铁尾

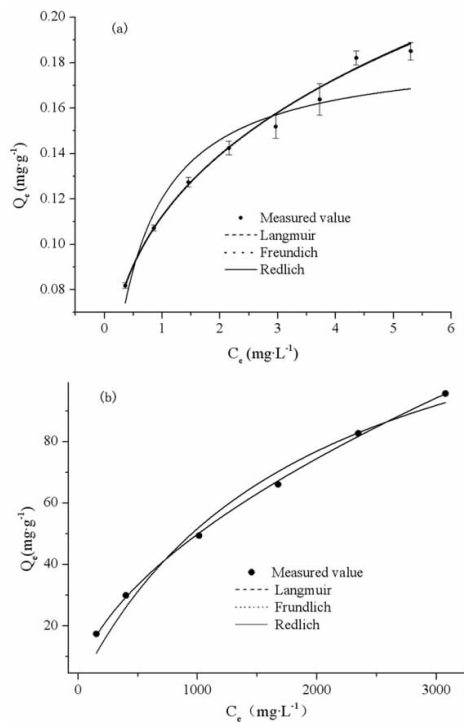


图 8 铁尾矿改性前(a)后(b)对磷去除的等温拟合曲线

Fig. 8 Isothermal fitting curve of phosphorus removal by iron ore tailings before (a) and after (b) modification

表 5 铁尾矿对磷吸附的吸附等温参数

Table 5 Adsorption isothermal parameters of phosphorus adsorption by iron ore tailings

| 方程 变量 | Langmuir 模型 | | | Freundlich 模型 | | | Redlich 模型 | | | |
|----------|-------------|---------|---------|---------------|--------|---------|------------|----------|--------|---------|
| | Q_m | K_L | R_L^2 | K_f | n | R_f^2 | A | B | g | R_s^2 |
| 改性前 | 0.1858 | 1.8380 | 0.9240 | 0.1125 | 3.2220 | 0.9972 | 11.7395 | 103.2240 | 0.6956 | 0.9972 |
| 改性后 | 149.97 | 5.26E-4 | 0.9757 | 0.9145 | 1.7274 | 0.9990 | 364.31 | 398.17 | 0.4212 | 0.9986 |

矿表面均粗糙不均匀,高温 628 °C 造成铁尾矿结构一定程度的改变,孔隙度变小结构更致密,且改性后孔隙数量明显增加,对增强其除磷能力有积极作用。

高铁尾矿对水中磷的去除作用, $\Delta S^0 > 0$, 说明铁尾矿对水中磷的吸附为自发熵增过程^[31]。

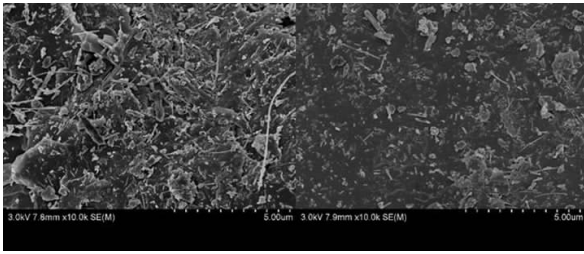


图 9 铁尾矿改性前(a)后(b)SEM 图谱
Fig. 9 SEM spectrum of iron ore tailings before (a) and after (b) modification

2.7 铁尾矿对磷吸附热力学分析

在 35 °C 和 15 °C 重复了改性前后铁尾矿除磷的吸附等温线试验,对二者使用 Langmuir 模型进行了拟合,如表 6 所示均有较高的拟合度。表 6 中列出了各项拟合参数,通过对 K_L 的转换计算得到了改性前后不同温度下的 K_0 值^[30],根据公式⑨得到不同温度下 ΔG^0 ,其中 $\Delta G^0 < 0$,表明铁尾矿对水中磷的吸附可自发进行。根据公式⑩对数据进行拟合得到如图 10 (a) 改性前 ($R^2 = 0.9588$) $\Delta H^0 = 29.63$ (kJ/mol), 和 $\Delta S^0 = 191.26$,改性后如图 10 (b) ($R^2 = 0.9193$) 得到 $\Delta H^0 = 8.85$ (kJ/mol) 和 $\Delta S^0 = 53.12$, $\Delta H^0 > 0$ 表明吸附反应需要吸热,该结果与等温试验结果一致,温度升高可提

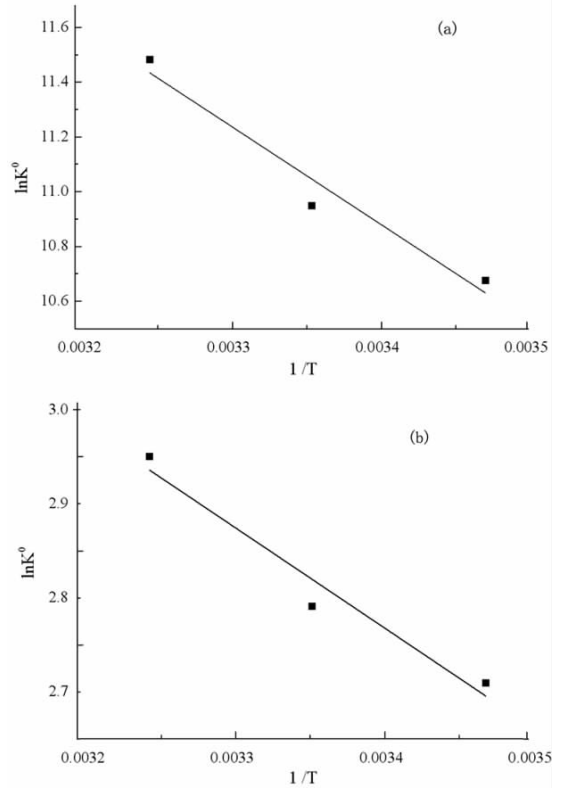


图 10 铁尾矿对磷吸附的热力学曲线
Fig. 10 Thermodynamic curve of phosphorus adsorption by iron ore tailings before (a) and after (b) modification

表 6 铁尾矿对磷吸附热力学参数

Table 6 Thermodynamic parameters of phosphorus adsorption from iron ore tailings

| 变量 | 温度/°C | $\Delta G^0 / (kJ \cdot mol^{-1})$ | $Q_m / (mg \cdot g^{-1})$ | $K_L / (L \cdot mg^{-1})$ | R^2 | $\Delta H^0 / (kJ \cdot mol^{-1})$ | $\Delta S^0 / (J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$ |
|-----|-------|------------------------------------|---------------------------|---------------------------|--------|------------------------------------|--|
| 改性前 | 15 | -0.8052 | 0.1816 | 1.3995 | 0.8928 | 29.63 | 191.26 |
| | 25 | -1.5088 | 0.1858 | 1.8380 | 0.9240 | | |
| | 35 | -2.9277 | 0.2193 | 3.1354 | 0.9443 | | |
| 改性后 | 15 | -6.4889 | 144.7585 | 4.8480×10^{-4} | 0.9716 | 8.85 | 53.12 |
| | 25 | -6.9170 | 149.9769 | 5.2616×10^{-4} | 0.9757 | | |
| | 35 | -7.5563 | 151.8507 | 6.1690×10^{-4} | 0.9735 | | |

3 结论

(1)经高温改性的铁尾矿对水体中磷的去除效果相较未改性之前有明显提升。在600℃时去除效果最好,对水体中磷单位去除量为2.43 mg/g,去除率为97%以上。改性后起去除作用的为铁、铝氧化物,铁橄榄石在高温分解形成 Fe_3O_4 为主要除磷物质。

(2)回归模型极显著($P < 0.0001$),该模型的决定系数 R^2 大于0.99,调整决定系数Adj R^2 大于0.98,变异系数小于5.00%,说明建立的回归方程比较可靠。从响应面试验得到的最优条件为改性温度627.84℃,恒温时间3.00 h,升温速率9.82℃/min,预测单位去除量为17.43 mg/g,实际单位去除量为 17.41 ± 0.083 mg/g,误差较小。

(3)铁尾矿改性前后对磷的去除均属于非均匀表面的化学吸附,水中磷的去除过程更接近Freundlich等温模型,根据Langmuir等温模型估算改性前后铁尾矿对水体中磷的最大单位去除量分别为0.19 mg/g和149.97 mg/g,改性后 Q_m 有明显的提升,改性后孔隙度变小结构更致密,且孔隙数量明显增加,对增强其磷去除能力有积极作用。温度升高可提高铁尾矿对水中磷的去除能力。

参考文献:

[1] 衡忠喧,单超,花铭,等.不同价态无机磷在金属氧化物表面吸附的第一性原理研究[J].中国科学:技术科学,2021,51:591-600.

[2] 何强,何璇,洪毅怡晖,等.铁盐辅助生物除磷工艺研究进展[J/OL].土木与环境工程学报(中英文):1-8[2021-06-15].<http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1218.TU.20210525.1048.004.html>.

[3] 中华人民共和国生态环境部.2020中国生态环境状况公报[EB/OL].[2021-5-24],<http://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/zghjzkgb/202105/P020210526572756184785.pdf>.

[4] 路畅,陈洪运,傅梁杰,等.铁尾矿制备新型建筑材料的国内外进展[J].材料导报,2021(5):5011-5026.

[5] 陈虎,沈卫国,单来,等.国内外铁尾矿排放及综合利用状况探讨[J].混凝土,2012(2):88-92.

[6] 潘德安,逯海洋,刘晓敏,等.铁尾矿建材化利用的研究进展与展望[J].硅酸盐通报,2019(10):3162-3169.

[7] 王海军,王伊杰,李文超,等.全国矿产资源节约与综合利用报告(2019)[M].北京:中国地质出版社,2020.

[8] TIE JX., NIU YF, XIAO H, et al. Performance of phosphorus adsorption by acid-activated iron-based waterworks sludge adsorbent[J]. Nature environment and pollution technology, 2021, 20(2):747-751.

[9] 张小宇,张世熔,王新月,等.镧改性农业废弃秸秆对养殖废水中磷的去除[J].环境化学,2021(4):1274-1284.

[10] 杨天雪.热处理赤泥对水体Cd(II)和Pb(II)的吸附特性及吸附机理研究[D].长春:东北师范大学,2019.

[12] 国家环境保护局,GB 11893-89,水质总磷的测定(钼酸铵分光光度法)[S].北京,国家环境保护局,1990.

[13] 张冰倩,李咏梅.污泥中铁磷化合物分析方法的研究进展[J].四川环境,2019(2):115-118.

[14] 杨颂,上官炬,杜文广,等.印尼某低品位红土镍矿的热解性能[J].金属矿山,2016(8):98-102.

[15] 李博,魏永刚,王华.干燥过程中硅镁镍矿的作用机制及其相变特征[J].中国有色金属学报,2013,2(5):1440-1446.

[16] 王洪阳,包焕均,张文韬,等.铁橄榄石的氧化分解及碱浸溶硅[J].金属矿山,2020(10):167-173.

[17] 胡小莲.磁性纳米四氧化三铁及其复合材料吸附磷性能研究[D].南京:南京理工大学,2018.

[18] 谢晶晶,庆承松,陈天虎,等.几种铁(氢)氧化物对溶液中磷的吸附作用对比研究[J].岩石矿物学杂志,2007(6):535-538.

[19] 高晓雯.铁盐化学强化三种吸附材料的除磷特性研究[D].沈阳:沈阳建筑大学,2019.

[20] 李一兵,呼瑞琪,张彦平,等.给水厂含铝污泥对含磷废水的吸附特性研究[J].工业水处理,2018(5):30-34.

[21] 周宏光.载纳米水合氧化铁复合半焦的研制及其除磷性能研究[D].重庆:西南大学,2014.

[22] 常春,刘天琪,廉菲,等.不同热解条件下制备的秸秆炭对铜离子的吸附动力[J].环境化学,2016(5):1042-1049.

[23] ADVA ZACH-MAOR, RAPHAEL SEMIAT, HILLA SHEMER. Adsorption-desorption mechanism of phosphate by immobilized nano-sized magnetite layer: Interface and bulk interactions[J]. Journal of colloid and interface science, 2011, 363(2):608-614.

[24] CHEN X, WU L, LIU F, et al. Performance and mechanisms of thermally treated bentonite for enhanced phosphate removal from wastewater[J]. Environmental science and pollution research international, 2018, 25(16):15980-15989.

[25] JIN HY, LIN L, MENG XY, et al. A novel lanthanum-modified copper tailings adsorbent for phosphate removal from water[J]. Chemosphere, 2021, 281:1-11.

[26] SAMARAWEEERA HASARA, SHARP ABIGAIL, EDWARDS JOHN, et al. Lignite, thermally-modified and Ca/Mg-modified lignite for phosphate remediation[J]. The Science of the total environment, 2021, 773:1-14.

[27] 张玉洁.改性赤泥吸附除磷性能研究[D].北京:北京建筑大学,2014.

[28] 彭莎.改性沸石吸附水中典型污染物的性能与机理研究[D].武汉:武汉大学,2016.

[29] 王春芳.活性炭理化特性对饮用水中有机物吸附特性的影响研究[D].北京:清华大学,2015.

[30] 那立艳,张丽影,张凤杰,等.固液界面吸附热力学参数的计算[J].材料导报,2020(22):22030-22035.

[31] 熊炜平.基于铁金属有机骨架材料的水中典型抗生素去除行为机理研究[D].长沙:湖南大学,2019.

Removal Performance of Phosphorus from Water by High Temperature Modified Iron Ore Tailing

WU Jian^{1,2}, FANG Nan¹, SHENG Long³, HE Qiang¹, ZHOU Xiaohui², CHENG Huicai^{1*}

1. Institute of Biology, Hebei Academy of Sciences, Shijiazhuang 050081, China;

2. College of Biological Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China;

3. Chengde City Geological Team, Chengde 067000, China

Abstract: In order to improve the phosphorus removal capacity and investigate the process of iron ore tailing in water, the iron ore tailing was modified by heating. With the aim of phosphorus removal capacity, the response surface test was designed by taking temperature, time of constant temperature and heating rate as factors value. Moreover, the phosphorus removal process and performance of iron ore tailing before and after modification were analyzed by kinetics, isotherm and thermodynamics. The results shown that the maximum removal capacity of phosphorus by modified iron ore tailings is 2.43 mg/g at 600 °C, which was 2.46 times that unmodified. Furthermore, It was concluded that Fe_3O_4 played a major role in increasing phosphorus removal capacity combined with literature and tailing sand composition analysis. The response surface regression model was significant ($P < 0.0001$) and the determination coefficient R^2 was greater than 0.99, indicated that the regression model was reliable. The optimal modification conditions obtained from response surface test were as follows temperature 627.84 °C, constant temperature 3.00 h, heating rate 9.82 °C/min, which predicted maximum removal capacity of 17.43 mg/g. The removal of phosphorus by iron ore tailing before and after modification was chemisorbed on non-uniform surface. The removal process of phosphorus from water were closer to Freundlich isothermal model. Moreover, the maximum removal amount of phosphorus in Langmuir isothermal model by iron ore tailing before and after modification were estimated as 0.19 mg/g and 149.97 mg/g, respectively. Meanwhile, the removal of phosphorus by iron ore tailing was easy to occur, $\Delta H^0 > 0$ shown that removal process was endothermic and the removal capacity of phosphorus by iron ore tailing could be improved by increasing the temperature.

Key words: iron ore tailings; phosphorus removal; the response surface; dynamics; thermodynamics

引用格式:吴健,方楠,盛龙,何强,周晓辉,程辉彩.高温改性铁尾矿对水体中磷的去除性能[J].矿产保护与利用,2021,41(4):124-132.

Wu J, Fang N, Sheng L, He Q, Zhou XH and Cheng HC. Removal performance of phosphorus from water by high temperature modified iron ore tailing[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(4): 124-132.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn