



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202006128

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

程梦奇, 程梦雨, 汪祝方, 等. 高炉碱矿渣负载纳米零价铁对生活污水中氮磷的去除效果[J]. 环境工程学报, 2021, 15(3): 877-885.

CHENG Mengqi, CHENG Mengyu, WANG Zhufang, et al. Removal of nitrogen and phosphorus from wastewater by blast furnace alkali slag loaded with nano-zero-valent iron[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(3): 877-885.

## 高炉碱矿渣负载纳米零价铁对生活污水中氮磷的去除效果

程梦奇<sup>1</sup>, 程梦雨<sup>1</sup>, 汪祝方<sup>1</sup>, 张饮江<sup>1,2,3,\*</sup>, 赵志森<sup>1,2,3</sup>

1. 上海海洋大学海洋生态与环境学院, 上海 201306

2. 河北省湿地生态与保护重点实验室, 衡水 053000

3. 水域环境生态上海高校工程研究中心, 上海 201306

第一作者: 程梦奇 (1995—), 女, 硕士研究生。研究方向: 高炉碱矿渣负载型纳米零价铁材料。E-mail: 838096804@qq.com

\*通信作者: 张饮江 (1961—), 男, 硕士, 教授。研究方向: 水域环境修复等。E-mail: yjzhang@shou.edu.cn

**摘要** 鉴于高炉碱矿渣具有高吸附性能, 而污水处理中应用到的纳米零价铁 (nZVI) 在单独使用时具有局限性, 因此, 利用高炉碱矿渣作为载体, 制备了 6 种不同质量比的高炉碱矿渣负载型纳米零价铁材料 (碱矿渣-nZVI), 探究了 5 种不同用量的材料在不同反应时间和反应温度下对水中氮磷的吸附去除效果。结果表明: 碱矿渣与 nZVI 的最佳反应质量比  $m_{\text{矿渣粉}}:m_{\text{Fe}_0}$  为 4:1, 最优有效用量为 1 g; 总氮和总磷的去除率随温度的升高而增大, 在 25 °C、1.5 h 的反应条件下, 出水的总氮和总磷去除率均达到 65% 以上。对所制备材料的吸附动力学、吸附等温式和吸附热力学进行分析, 结果表明, 负载材料对氮磷的吸附过程属于熵增、吸热的自发过程, 吸附动力学特征符合准一级动力学方程。

**关键词** 碱矿渣-nZVI; 等温吸附; 吸附动力学; 热力学

近年来, 全国 90% 以上的城市水域受污染严重, 多种污染物并存成为水污染的新现状<sup>[1-2]</sup>, 当前氮磷已超过有机污染物成为主要污染物, 控制污水中氮磷浓度成为水污染治理重点。纳米零价铁 (nZVI) 在环境修复中得到了广泛的研究<sup>[3-5]</sup>, 其具有还原性强、比表面积大和高反应活性等特点, 但单独使用易被氧化甚至自燃, 或发生团聚形成链状或更大聚集体<sup>[6-7]</sup>, 从而降低其分散性和稳定性<sup>[8]</sup>, 限制了纳米零价铁的实际应用。为解决上述问题, 在 nZVI 实际应用过程中常利用各类固定化手段, 如负载法<sup>[9-10]</sup>等完成 nZVI 表面改性以克服其易团聚的缺陷性。

目前, 常见的用于固定 nZVI 的材料有多孔材料 (活性炭<sup>[11]</sup>、多孔碳板及浮石<sup>[12]</sup>) 和无机黏土矿物 (蒙脱石<sup>[13]</sup>、膨润土<sup>[14]</sup>) 等, 但利用这类材料进行 nZVI 改性存在成本高、制备工艺复杂的缺点<sup>[15]</sup>, 因此, 在选取时考虑到实际工程应用的需要, 应选择更节省成本且对环境友好的改性材料。高炉碱矿渣是高炉炼铁的副产物, 属于固体废弃物类, 露天堆放会侵占土地, 污染大气和水环境, 亦

收稿日期: 2020-06-21; 录用日期: 2020-12-03

基金项目: 国家自然科学基金青年项目 (51909157); 河北省湿地生态与保护重点实验室 (筹) 开放基金 (hklk201912)

会造成明显或潜在的经济损失及资源浪费<sup>[16]</sup>。而碱矿渣材料具有比表面积大、孔隙率高, 吸附能力强的特点, 故可作为吸附剂、絮凝剂用于水处理<sup>[17]</sup>。鉴于 nZVI 和高炉碱矿渣两者在各自应用上的局限性, 因此, 本研究尝试将 nZVI 负载到高炉碱矿渣上, 以探索解决两者应用缺陷性的有效途径。

实验中将 nZVI 负载高炉碱矿渣上, 在不同质量比和不同投加量条件下, 研究该负载材料对受污染地表水体中氮磷的去除效果, 并通过改变温度条件和反应接触时间, 研究其吸附机理。本研究在有效提高污水中氮磷去除率的同时, 可提供一种价格低廉且安全绿色的新型环保材料。

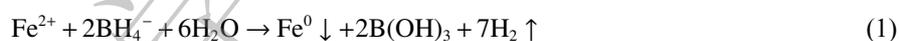
## 1 材料与方 法

### 1.1 试剂与仪器

硫酸亚铁、硼氢化钠、无水乙醇、葡萄糖、硝酸钾、硫酸铵、磷酸氢二钾均为分析纯级别, 购自上海国药。高炉碱矿渣购自河南远恒环保工程有限公司, 组成成分以 CaO、MgO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等为主 (大于 90%), 还有部分 CaS、MnS 等 (小于 10%)。实验仪器有 pH 计 (HACH-HQ40d)、溶氧仪 (HACH-HQ40d)、电子天平 (ME204TE/02)、数显控温加热磁力搅拌器 (MPLK-701)、冷冻干燥机 (FD-1A-50)、1 L 双缸玻璃反应釜、卧式智能精密型摇床 (BSD-WX2200)、紫外分光光度计 (UV-2000)。

### 1.2 材料的制备

1) 高炉碱矿渣负载纳米零价铁颗粒的制备。参考肖燕萍等<sup>[18]</sup>的研究, 采用液相还原法制备碱矿渣-nZVI, 分别取 24.88 g 七水合硫酸亚铁、20 g 碱矿渣粉、50 mL 硼氢化钠溶液于玻璃反应釜内, 为保证新鲜制备的 nZVI 不被氧化, 反应过程中持续通入氮气以保证厌氧环境, 体系中的反应如式 (1) 所示。



2) 实验设计。制备 6 种不同  $m_{\text{碱矿渣粉}}:m_{\text{Fe}^{2+}}$  比例 (10:1、8:1、6:1、4:1、2:1、1:1) 的碱矿渣-nZVI。以葡萄糖、硫酸铵、硝酸钾、磷酸氢二钾配制模拟污水, 设计浓度分别为硝氮 15 mg·L<sup>-1</sup>、氨氮 15 mg·L<sup>-1</sup>、总磷 2 mg·L<sup>-1</sup>。取 100 mL 配制的污水于各 150 mL 锥形瓶中, 再向每个锥形瓶中分别加入 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 g 的碱矿渣和碱矿渣-nZVI 材料做为对照组与实验组。在 165 r·min<sup>-1</sup>、25 °C 的卧式摇床中振荡 24 h, 取样, 用国标法 (GB 3838-2002) 分别测定硝氮、氨氮、亚硝氮、总氮和总磷的出水浓度。

3) 数据分析方法。吸附等温线反应在一定温度条件下, 吸附达到平衡时吸附剂与吸附量的关系。吸附等温线的类型有很多种, 其中 Langmuir 吸附模型是指恒温下均一表面的单层吸附平衡, Freundlich 吸附模型则描述了发生在多分子层的吸附过程, 这 2 种吸附模型 (式 (2) 和式 (3)) 被用来分析此次得出的实验数据<sup>[19]</sup>。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m + K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

式中:  $C_e$  为吸附平衡时的浓度, mg·g<sup>-1</sup>;  $q_e$  为吸附反应平衡时的吸附量, mg·g<sup>-1</sup>;  $q_m$  为最大吸附量, mg·g<sup>-1</sup>;  $K_L$  为 Langmuir 吸附模型的吸附常数;  $K_F$ 、 $1/n$  为 Freundlich 吸附模型的吸附常数。

为了推断高炉碱矿渣的具体吸附过程, 研究其脱氮除磷的吸附速率和机理, 可采用不同动力学模型解释吸附过程中的行为。准一级动力学方程应用广泛, 该方程假定吸附质的吸附去除变化速率与吸附量及平衡吸附量之间的差值呈线性关系; 准二级动力学方程则与化学吸附作用密切相

关,涉及吸附质与吸附剂之间的电子共用或电子转移<sup>[20]</sup>。准一级和准二级动力学方程分别如式(4)和式(5)所示。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{2K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

式中:  $q_e$ 为吸附反应平衡时的吸附量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $q_t$ 为  $t$ 时吸附剂上的吸附量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $K_1$ 、 $K_2$ 分别为准一级、准二级动力学的方程系数。

为了能够进一步评估温度对高炉碱矿渣吸附氮磷元素的影响,可以采用式(6)~式(8)计算出相关的热力学参数<sup>[21]</sup>。

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (6)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (7)$$

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

式中:  $K_d$ 为吸附过程中的分配系数,  $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $R$ 为气体摩尔常数,  $8.314 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ ;  $T$ 为热力学温度,  $\text{K}$ ;  $\Delta S$ 为吸附过程中的熵变,  $\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ ;  $\Delta H$ 为吸附过程中的焓变,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\Delta G$ 为吸附过程中的吉布斯自由能变,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 材料表征

1) 扫描电镜分析 (SEM) 和比表面积 (BET)。为观察负载前后材料的外貌形态,对负载 nZVI 前后的高炉碱矿渣进行扫描电镜分析,结果如图 1 所示。高炉碱矿渣和碱矿渣-nZVI 的比表面积测定结果如表 1 所示。由图 1(a) 和图 1(b) 可见,未负载 nZVI 的高炉碱矿渣呈不规则块粒状分布,表面平整,有空隙存在。图 1(c) 和图 1(d) 是负载 nZVI 后的碱矿渣-nZVI,与碱矿渣的电镜图相比,其表面明显附着大小均匀颗粒,且大部分颗粒能够独立存在,这表明高炉碱矿渣对 nZVI 具有较好的分散效果,可以减弱 nZVI 颗粒之间相互团聚的倾向<sup>[22]</sup>。

如表 1 所示,可见其孔径分别集中在 3.933 nm 和 3.931 nm 左右,差异不显著,这表明 nZVI 负载进了碱矿渣的空隙中;未负载 nZVI 的碱矿渣的比表面积仅为  $2.289 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,负载后其表面积提高至  $9.054 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,小于普通零价铁的比表面积 ( $25\sim 35 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[23]</sup>。

2) X 射线光电子能谱 (XPS) 和 X 射线衍射分析 (XRD)。为了直接得到负载材料内部 nZVI 颗粒存在的信息,本文利用 X 射线光电子能谱

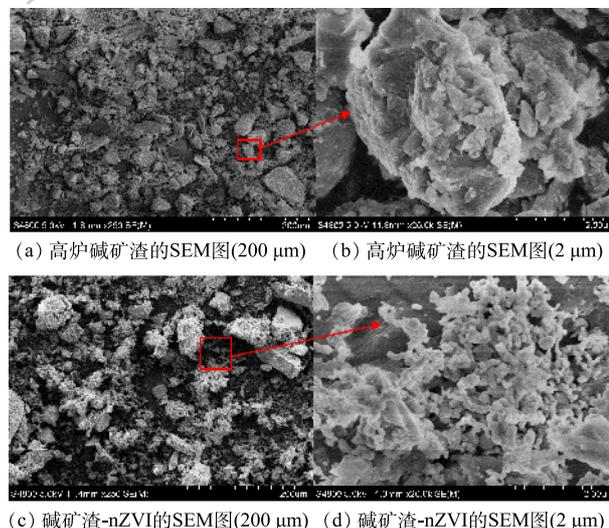


图 1 高炉碱矿渣和碱矿渣-nZVI 的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of blast-furnace alkali slag and alkali slag-nZVI

表 1 碱矿渣和碱矿渣-nZVI 的比表面积

Table 1 Surface area of alkali slag and alkali slag-nZVI

材料	比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	孔容/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	孔径/nm
碱矿渣	2.289	0.011	3.933
碱矿渣-nZVI	9.054	0.035	3.931

对碱矿渣-nZVI内部的 $\text{Fe}^0$ 进行分析,结果如图2和图3所示。由图2(c)可以看出,在706.7、711.8和724.8 eV处出现的特征峰分别对应 $\text{Fe}^0 2p_{3/2}$ 、 $\text{Fe} 2p_{3/2}$ 、 $\text{Fe} 2p_{1/2}$ 的结合能<sup>[24]</sup>。结果表明,在碱矿渣-nZVI内部确实存在 $\text{Fe}^0$ ,二价、三价铁氧化物的存在可能是因为部分 $\text{Fe}^0$ 裸露在碱矿渣表面被氧化形成的。图3为高炉碱矿渣和碱矿渣-nZVI颗粒的XRD图谱。由图3可知,碱矿渣-nZVI颗粒在 $2\theta$ 为 $44.56^\circ$ 处出现的衍射峰与体心立方晶格铁的(110)面的特征峰<sup>[23]</sup>一致。

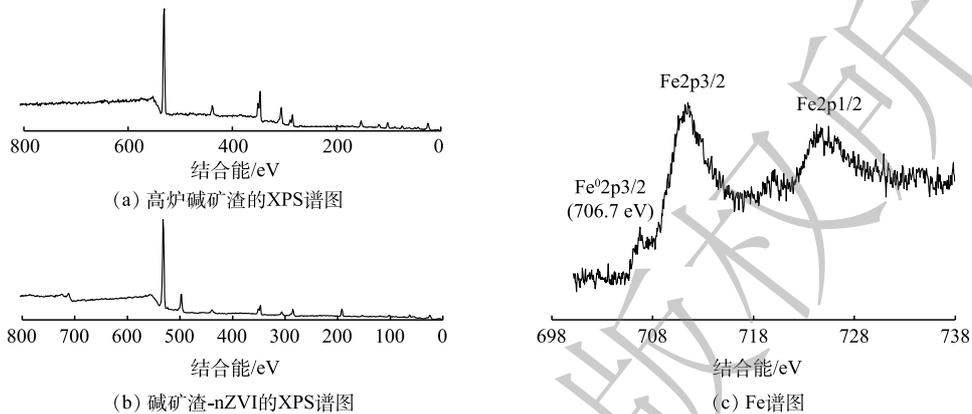


图2 高炉碱矿渣和碱矿渣-nZVI的XPS谱图

Fig. 2 XPS spectra of alkali slag and alkali slag-nZVI

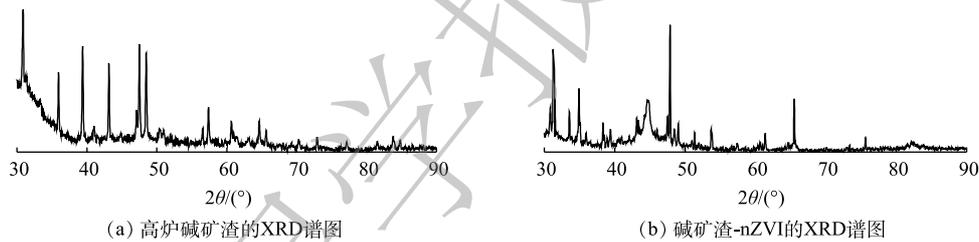


图3 高炉碱矿渣和碱矿渣-nZVI的XRD谱图

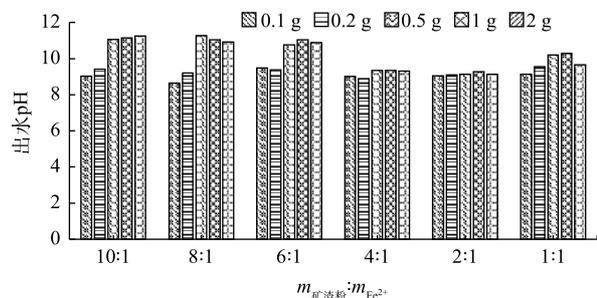
Fig. 3 XRD patterns of alkali slag and alkali slag-nZVI

## 2.2 污染物去除效果

1) 不同碱矿渣与 $\text{Fe}^{2+}$ 质量比对氮磷去除率的影响。为了探究碱矿渣与 $\text{Fe}^{2+}$ 质量比对负载型纳米零价铁处理效果的影响,本实验制备出6种不同质量比例的碱矿渣-nZVI,并分别将其用于去除污水中的氮磷元素。实验结果如图4和图5所示。

图4表示的是在不同质量比例条件下,不同负载材料用量处理污水的出水pH。由图4可知,所有条件下的出水pH均高于8,呈碱性,其主要原因是负载材料中存在有铁元素, $\text{Fe}^0$ 在被氧化过程中会消耗溶液中的 $\text{H}^+$ ,最终造成出水pH升高。

由图5(a)可见,当 $m_{\text{矿渣粉}}:m_{\text{Fe}^{2+}}$ 为1:1时,负载材料用量0.1、0.2、0.5、1、2 g对总氮的去除率分别为14%、22%、36%、46%和48%。当两者比例增加时,负载型纳米零价铁对总氮的去除率显著降低( $P < 0.05$ ),对比同等条件下



注:图中图例项分别代表不同负载材料用量。

图4 不同碱矿渣粉与 $\text{Fe}^{2+}$ 质量比条件下出水pH

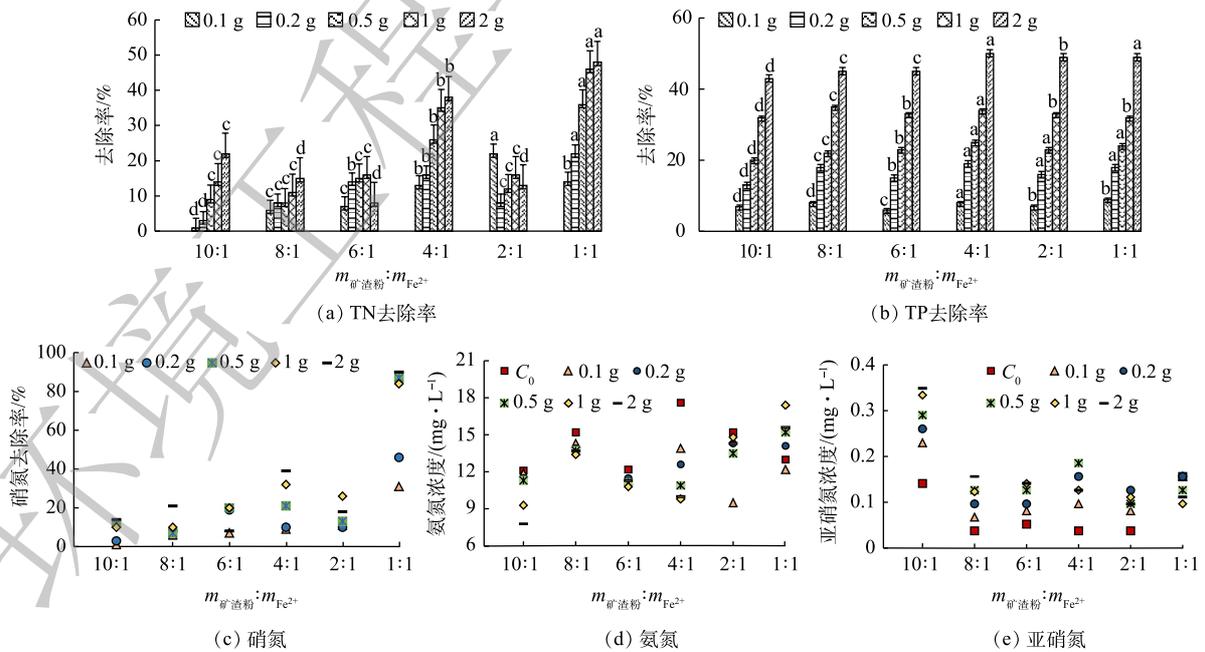
Fig. 4 pH of effluent at different mass ratios of alkali slag and  $\text{Fe}^{2+}$

只添加碱矿渣处理的出水总氮数据来看，负载材料的总氮去除率均高于对照组的总氮去除率 9%、17%、20%、23% 和 26%，其原因是多方面的，具体可通过图 5(c)~图 5(e) 中 3 种形态氮的变化来解释。

由图 5(b) 可见，碱矿渣负载纳米零价铁对总磷的去除效果明显，当  $m_{\text{矿渣粉}}:m_{\text{Fe}^{2+}}$  从 10:1 降至 4:1 时，各不同用量下总磷的去除率显著增大 ( $P<0.05$ )，分别达到 77%、68%、62%、79% 和 68%；当比例再降低时，总磷的去除率不升反降，即使在两者比例为 1:1 时，去除率也只能分别达到 62%、62%、68%、65% 和 65%。但对比同等条件下只添加碱矿渣处理后的出水总磷的去除率 8%、17%、23%、33% 和 47%，所有比例条件下总磷去除率都相对较高，说明负载材料在去除磷酸盐时有沉淀作用发生。

由图 5(c)~图 5(e) 可见， $m_{\text{矿渣粉}}:m_{\text{Fe}^{2+}}$  为 1:1 时，各负载材料用量下的硝氮去除率分别为 31%、46%、87%、84% 和 90%，当两者比例增加时，硝氮去除率显著降低 ( $P<0.05$ )。其可能的原因是，负载材料中的  $\text{Fe}^0$  含量减少，一方面使  $\text{Fe}^0$  与硝酸盐的还原作用受到影响，另一方面  $\text{Fe}^0$  被氧化后生成的  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  也相对减少，从而抑制反硝化过程的进行，最终导致硝氮去除率降低。在  $m_{\text{矿渣粉}}:m_{\text{Fe}^{2+}}$  为 4:1 时氨氮的去除效果好于在其他质量比的负载材料下的效果，而当  $m_{\text{矿渣粉}}:m_{\text{Fe}^{2+}}$  为 1:1 时，出水氨氮浓度高于进水氨氮浓度，且有随负载材料用量增加而升高的趋势。这可能是因为该质量比的负载材料中存在有足量的  $\text{Fe}^0$ ，能够在还原足够多硝氮的同时生成多于硝化过程可以反应掉的氨氮，最终表现为出水的氨氮浓度增加，其他质量比条件下的氨氮呈现被消耗的状态，以  $m_{\text{矿渣粉}}:m_{\text{Fe}^{2+}}$  为 4:1 时去除效果最佳；而亚硝氮存在有相反的变化趋势，当  $m_{\text{矿渣粉}}:m_{\text{Fe}^{2+}}$  为 1:1 时，亚硝氮开始被消耗，其他各质量比条件下出水的亚硝氮浓度均成升高趋势，以  $m_{\text{矿渣粉}}:m_{\text{Fe}^{2+}}$  为 4:1 时浓度增幅最大，这种现象也可以用负载材料中的  $\text{Fe}^0$  含量解释。

以上结果表明，不同质量比例的碱矿渣与  $\text{Fe}^{2+}$  对总氮和总磷的去除率有明显影响 ( $P<0.05$ )，其原因可能是碱矿渣投入量过多时会覆盖纳米零价铁颗粒，抑制硝化与反硝化过程的进行，从而降低去除率；而当碱矿渣投入量过少时，又不利于纳米零价铁的分散，造成其在使用过程中易发生



注：图中图例项分别代表不同负载材料用量； $C_0$ 代表指标的初始浓度，同系列柱形图上具有相同字母的表示差异不显著。

图 5 不同碱矿渣粉与  $\text{Fe}^{2+}$  质量比对 N、P 的去除效果

Fig. 5 Removal efficiency of N and P by alkali slag-nZVI at different mass ratios of alkali slag and  $\text{Fe}^{2+}$

团聚并堵塞矿渣粉表面空隙,导致材料自身吸附性能下降。因此,实际应用时应选取最合适质量比,结合实验数据,本文确定碱矿渣与 $\text{Fe}^{2+}$ 的最佳质量配比为4:1,最有效用量为1 g,以用于后续实验。

2) 不同条件下碱矿渣-nZVI对总氮和总磷的去除效果。由上述实验得到最佳 $m_{\text{矿渣粉}}:m_{\text{Fe}^{2+}}$ 比例为4:1,最佳用量为1 g后,为对比不同温度和间隔时间下负载材料对总氮和总磷的去除率,将1 g负载材料投加到总氮浓度为 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、总磷浓度为 $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水样中,在温度为10、15、20、25、30 °C和间隔时间为10、20、30、45、60、90、120、180 min的条件下分别进行反应。实验结果如图6所示。由图6可知,随着温度的升高,总氮和总磷去除率在25 °C分别达到最大值,为52%和66%,在30 °C时两者去除率反而下降。间隔时间也会对总氮和总磷的去除率造成影响,具体表现为:在90 min前,负载材料对总氮和总磷的去除率呈显著提高趋势( $P<0.05$ );在90 min时达到最大值,分别为78%和67%;在90 min后,总氮和总磷的去除率又有所下降。可见,不同的温度和间隔时间会影响总氮和总磷的去除率。结果表明,在温度为25 °C、间隔时间为90 min的条件下,总氮和总磷的去除效果最佳。

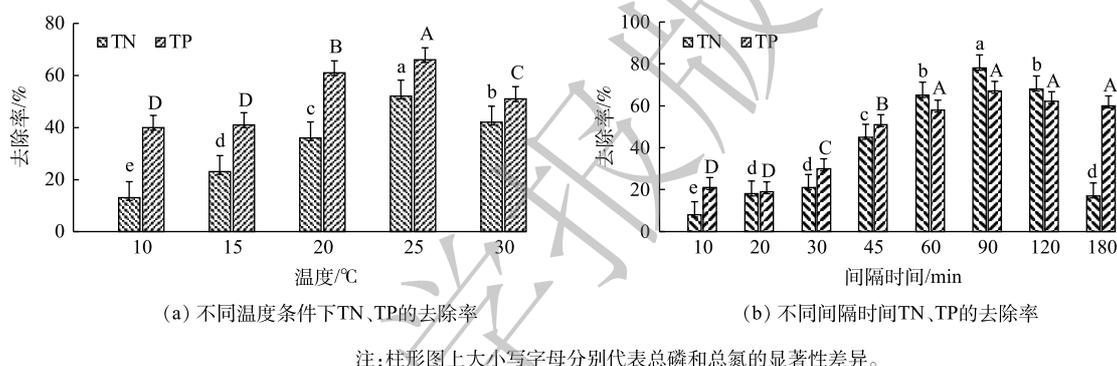


图6 不同温度和不同间隔时间条件下碱矿渣-nZVI对TN、TP的去除效果

Fig. 6 Removal efficiency of TN and TP by alkali slag-nZVI at different temperatures and interval times

### 2.3 吸附机理

1) 等温吸附曲线。液-固界面的等温吸附行为通常采用Langmuir和Freundlich等温吸附模型进行描述<sup>[25]</sup>。将上述实验所得数据用Langmuir和Freundlich 2种等温吸附模型进行拟合分析,具体相关参数见表2。拟合结果表明,总氮和总磷采用Langmuir等温吸附模型得到的相关系数 $R^2$ 均高于Freundlich模型,这表明吸附过程更符合Langmuir模型,说明总氮和总磷的吸附过程主要在单分子层进行,主要原因可能是由于活性吸附位点均匀分布在吸附材料上造成的。同时,拟合得到的 $K_L$ 较小,说明负载材料的吸附亲和力不大。Freundlich模型的拟合结果表明,总氮和总磷的 $1/n$ 分别为0.094和0.108,均小于1。 $n$ 指示的是吸附过程中的支持力, $1/n$ 越小吸附性能越好,一般认为当 $1/n$ 为0.1~0.5时,吸附较易进行;当 $1/n>2$ 时,吸附将难以进行<sup>[26]</sup>。

2) 动力学特征。为获取负载材料在吸附过程中的动力学参数,本研究考察了反应时间对初始

表2 碱矿渣-nZVI去除TN、TP的Langmuir、Freundlich的方程参数及相关系数

Table 2 Parameters of Langmuir and Freundlich equations for TN and TP removal by alkali slag-nZVI

污染物指标	Langmuir模型			Freundlich模型		
	$K_L$	$Q_m$	$R^2$	$K_F$	$1/n$	$R^2$
TN	0.050	12.469	0.902	0.714	0.094	0.853
TP	0.082	4.808	0.850	0.313	0.108	0.795

浓度分别为  $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的总氮和总磷吸附量的影响, 结果如图 6 所示, 总氮和总磷在吸附反应进行 90 min 后吸附量达到最大值, 分别为  $2.034 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $0.131 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在吸附动力学实验中, 碱矿渣-nZVI 对总氮和总磷的吸附在 90 min 后基本达到平衡, 参考姜侠等<sup>[27]</sup>的研究结果, 为保证吸附反应充分进行, 后续的吸附热力学实验中的反应时间确定为 120 min。

根据 2 种不同吸附动力学模型计算并确定去除氮磷元素的斜率、截距、 $R^2$  等动力学参数。如表 3 所示, 可以看出准一级动力学方程能更好地描述  $m_{\text{矿渣粉}}:m_{\text{Fe}^0}$  为 4:1 比例条件下总氮和总磷的吸附动力学过程。由图 7 可见, 在吸附的初始阶段, 总氮和总磷的吸附速率较快, 这可能是因为氮磷元素附着在碱矿渣-nZVI 材料表面和外部; 随着吸附过程的进行, 吸附效率降低, 其可能的原因是氮磷元素沿负载材料的内部通道扩散吸附, 阻力逐渐增大; 到吸附后期, 材料内的表面吸附成为主要吸附过程, 吸附过程趋于平衡<sup>[28]</sup>。

表 3 拟一级和拟二级动力学参数

Table 3 Adsorption kinetic parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order equations

污染物指标	$q_{e,\text{exp}}$	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
		$q_e$	$K_1$	$R^2$	$q_e$	$K_2$	$R^2$
TN	2.034	3.363	0.497	0.811	7.194	0.006	0.763
TP	0.131	0.165	0.271	0.880	0.511	0.261	0.651

3) 热力学特征。温度对负载材料吸附氮磷元素的影响如图 8 所示。在 10、15、20、25、30 °C 的条件下, 总氮的吸附量随温度的升高而增加, 而总磷的吸附量在温度升高时有下降的趋势。为了获得吸附过程中的热力学参数, 本研究对实验数据进行热力学拟合计算, 结果如表 4 所示。当  $\Delta G < 0$  时, 该过程是自发过程, 升高温度将有利于吸附过程的进行; 当时  $\Delta H > 0$  时, 说明反应为吸热反应, 吸附量会随温度的升高而增加; 当  $\Delta S > 0$  时, 说明吸附过程在较强亲和力条件下可自发完成, 也表明吸附质和吸附剂在吸附过程中发生了变化<sup>[29]</sup>。

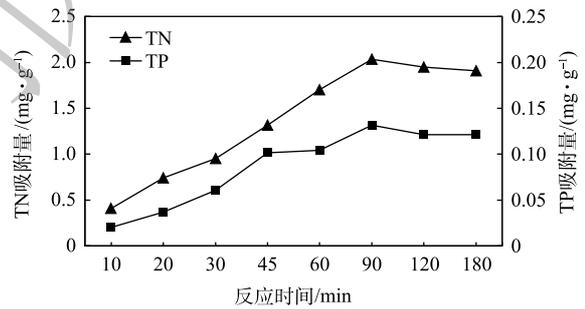


图 7 TN、TP 吸附量的吸附动力学  
Fig. 7 Adsorption kinetics of TN and TP

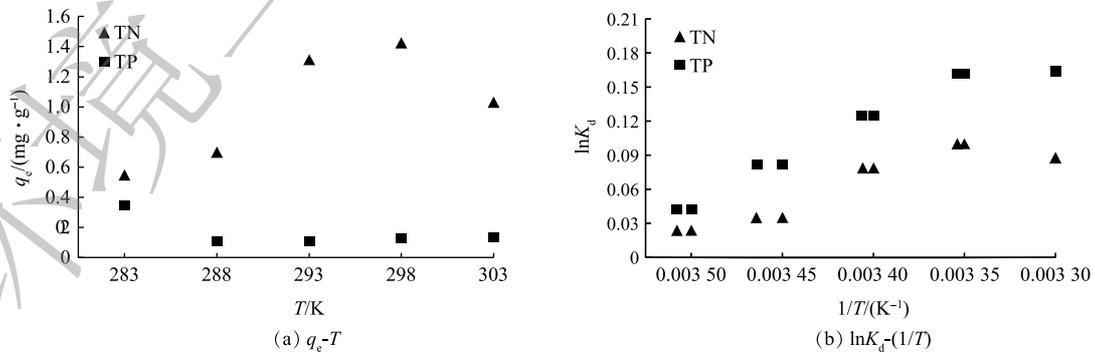


图 8 TN 和 TP 的吸附热力学  
Fig. 8 Thermodynamics of TN and TP

表4 TN和TP热力学参数  
Table 4 Thermodynamics parameters of TN and TP

污染物指标	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol})^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$					$R^2$
			283 K	288 K	293 K	298 K	303 K	
TN	0.019	0.061	-17.158	-17.462	-17.765	-18.069	-18.372	0.821
TP	0.033	0.146	-41.381	-42.113	-42.845	-43.576	-44.308	0.943

### 3 结论

1) 利用高炉碱矿渣的孔隙结构, 采用液相还原法负载纳米零价铁得到碱矿渣-nZVI材料, 这种材料表面附着大小均匀的颗粒, 其具有比表面积大、孔隙率高的特点。

2) 碱矿渣-nZVI材料具有高效吸附氮磷的特性, 在25℃、1.5h的反应条件下, 总氮和总磷的去除率可稳定到65%以上; 氮磷的去除率随着温度和碱矿渣与 $\text{Fe}^{2+}$ 质量比的变化发生显著变化( $P<0.05$ ); 但考虑到工程应用问题, 最终确定碱矿渣与 $\text{Fe}^{2+}$ 最佳质量比为4:1, 有效用量为1g。

3) 碱矿渣-nZVI材料吸附氮磷的过程属于熵增、吸热的自发过程, 吸附平衡数据适合用Langmuir吸附等温线来描述, 吸附动力学遵循准一级动力学模型。

### 参考文献

- [1] 北京市国际生态经济协会. 中国水污染之“痛”, 每年损失2400亿元[EB/OL]. [2020-06-05]. <http://www.iecpa.org/news/html/20151117112117.html>, 2015/11/06.
- [2] 丁怡, 王玮, 宋新山, 等. 人工湿地在水质净化中的应用及研究进展[J]. 工业水处理, 2017, 37(3): 6-10.
- [3] ZHANG W X. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2003, 5(3/4): 323-332.
- [4] LI X Y, AI L H, JIANG J. Nanoscale zerovalent iron decorated on graphene nanosheets for Cr(VI) removal from aqueous solution: Surface corrosion retard induced the enhanced performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 288: 789-797.
- [5] LYU X S, XUE X Q, JIANG G M, et al. Nanoscale Zero-valent iron (nZVI) assembled on magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /graphene for chromium(VI) removal from aqueous solution[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 417: 51-59.
- [6] PHENRAT T, SALEH N, SIRK K, et al. Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(1): 284-290.
- [7] 张小毛, 陈维芳, 晏长成, 等. 液相还原和碳热法制备纳米零价铁/活性炭复合材料的比较研究[J]. 水资源与水工程学报, 2015, 26(3): 129-135.
- [8] LIU T Y, ZHAO L, SUN D S, et al. Entrapment of nanoscale zero-valent iron in chitosan beads for hexavalent chromium removal from wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 184(1/2/3): 724-730.
- [9] 祝敏平, 王向宇, 李芳, 等. 纳米铁的改性及其去除氯代有机物研究进展[J]. 化工进展, 2011, 30(12): 2747-2754.
- [10] 李云琴, 许俊鸽, 周海瑞, 等. 包覆型纳米铁的制备及其降解三氯乙烯的性能研究[J]. 环境科学学报, 2014, 34(12): 2985-2990.
- [11] 曾淦宁, 武晓, 郑林, 等. 负载纳米零价铁铜藻基活性炭的制备及其去除水中Cr(VI)的研究[J]. 环境科学, 2015, 36(2): 530-536.
- [12] 徐海玉, 张明青, 陈翌昱. 有机凹凸棒石负载纳米零价铁去除水中六价铬[J]. 中国环境科学, 2019, 39(12): 5079-5084.
- [13] 徐佳丽. 蒙脱石负载纳米零价铁对水溶液中铀的去除研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2014.
- [14] 晏长成, 陈维芳, 潘玲, 等. 膨润土负载纳米零价铁去除水中铅的研究[J]. 水资源与水工程学报, 2013, 24(6): 20-24.
- [15] 李靖, 范明杰, 刘翔, 等. 双表面活性剂修饰下纳米零价铁对水中Cr(VI)污染去除研究[J]. 环境科学学报, 2019, 39(10): 3402-3409.
- [16] 赵玉潮, 鲍仁冬, 曾香梅. 转炉钢渣在污染物治理和生态修复中的应用[J]. 工业安全与环保, 2018, 44(8): 92-94.

- [17] 范世锁, 汤锋, 喻谨, 等. 钢渣在废水处理方面的应用研究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(32): 18282-18283.
- [18] 肖燕萍, 宋新山, 赵志森, 等. 海藻酸钠/蒙脱石联合负载型纳米Fe<sup>0</sup>对Cu(II)的去除研究[J]. 环境科学学报, 2017, 37(1): 227-233.
- [19] 王敏. 生物质炭复合材料的制备及其去除氨氮的实验研究[D]. 上海: 华东交通大学, 2019.
- [20] 鲁仙. 磁性离子交换树脂去除水源水中腐殖酸的特性与机制研究[D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2014.
- [21] 于源海. 多孔纳米材料制备及其吸附性能研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2019.
- [22] 吕晓书. 稳定化纳米级零价铁的制备及对水中Cr(VI)的去除机制研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- [23] 樊文井, 成岳, 余淑贞, 等. 琼脂包裹纳米零价铁的制备及处理废水中Cu(II)试验研究[J]. 陶瓷学报, 2014, 35(6): 608-612.
- [24] ZHAO Z M, SONG X S, ZHAO Y F, et al. Effects of iron and calcium carbonate on the variation and cycling of carbon source in integrated wastewater treatments[J]. Bioresource Technology, 2016, 225: 262-271.
- [25] 胡红勇, 付江波, 赵文信. 粉煤灰处理Pb<sup>2+</sup>废水的吸附性能研究[J]. 水利科技与经济, 2019, 25(3): 66-71.
- [26] ZUO W Y, TONG H J, SHI B F. Cr(VI) adsorption from aqueous solutions using activated carbon modified with Fe[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(1): 45-50.
- [27] 姜侠, 王冠, 刘振华, 等. 改性活性炭对亚甲基蓝的吸附性能及机理[J]. 水处理技术, 2020, 46(6): 76-82.
- [28] 李琨琪, 晏雅婧, 潘远凤, 等. 用于染料吸附的改性沸石吸附剂: 机理及功能表征[J]. 离子交换与吸附, 2015, 31(5): 417-429.
- [29] XU W H, WANG S F, LIU Y G, et al. Tartaric acid modified Pleurotus ostreatus for enhanced removal of Cr(VI) ions from aqueous solution: Characteristics and mechanisms[J]. RSC Advances, 2015, 5(31): 24009-24015.

(责任编辑: 曲娜)

## Removal of nitrogen and phosphorus from wastewater by blast furnace alkali slag loaded with nano-zero-valent iron

CHENG Mengqi<sup>1</sup>, CHENG Mengyu<sup>1</sup>, WANG Zhufang<sup>1</sup>, ZHANG Yinjiang<sup>1,2,3,\*</sup>, ZHAO Zhimiao<sup>1,2,3</sup>

1. College of Marine Ecology and Environment, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China

2. Hebei Key Laboratory of Wetland Ecology and Conservation, Hengshui 053000, China

3. Water Environment & Ecology Engineering Research Center of Shanghai Institution of Higher Education, Shanghai 201306, China

\*Corresponding author, E-mail: yjzhang@shou.edu.cn

**Abstract** Given that blast-furnace alkali-activated slag is a kind of material with high adsorption performance and nano-zero-valent iron (nZVI) alone has limitations in wastewater treatment, six types of blast furnace alkali slag loaded with nZVI (alkali slag-nZVI) material with different mass ratios were prepared by liquid phase reduction method. And the removal efficiency of nitrogen and phosphorus in wastewater was studied under the conditions of five different dosages, different interval time and reaction temperatures. Results indicated that the best mass ratio of alkali slag -nZVI was 4:1 and the most effective dosage was 1 g. The removal rates of TN and TP increased with the rising of temperature, and both rates could reach over 65% at 25 °C and the reaction time of 1.5 h. Through analyzing the adsorption kinetics, adsorption isotherm and adsorption thermodynamics of alkali slag-nZVI, it proved that the adsorption process of nitrogen and phosphorus by alkali slag-nZVI is a spontaneous process of entropy increase and heat absorption, and its adsorption kinetics fitted the pseudo-first-order equation.

**Keywords** slag-nZVI; adsorption isotherms; adsorption kinetics; thermodynamics