



硅藻土-钨渣基多孔陶粒对离子型 稀土矿区土壤氨氮淋滤液的吸附

靖青秀^{1,2}, 王云燕¹, 柴立元¹, 唐崇俭¹, 黄晓东², 郭欢², 王魏², 游威²

(1. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083;
2. 江西理工大学 冶金与化学工程学院, 赣州 341000)

摘要:为实现工业钨渣资源化利用以及“以废治废”的目标,以硅藻土和工业钨渣为主要原料制备多孔陶粒,研究陶粒对离子型稀土矿区土壤淋滤液中氨氮的吸附去除规律。结果表明:近球状的硅藻土-钨渣基陶粒表面粗糙多孔,内部有大量贯穿孔洞与表面相连通,陶粒的主要物相组成含有 $MnFe_2O_4$; 在试验溶液初始 pH 范围内,当 pH=5.68 左右时,陶粒对溶液中氨氮的吸附量达最大;随着试验温度的升高,陶粒对氨氮的吸附去除量降低;在温度为 303 K、陶粒投加量为 0.5 g 的条件下,陶粒对氨氮的饱和吸附量为 1.60 mg/g;陶粒对氨氮的等温吸附符合 Langmuir 模型和 Freundlich 模型,吸附动力学符合准二级动力学模型;据此可推断,对于实际稀土矿区土壤的氨氮淋滤液,所制备陶粒可有效去除其中氨氮,吸附去除过程易于进行,且随温度的降低,其对氨氮的去除量增大;在实际淋滤液的 pH 值存在范围内,当 pH=5.68 左右时,陶粒对淋滤液中氨氮的吸附去除量将达到最大值。

关键词:离子型稀土矿区;多孔陶粒;钨渣;土壤氨氮淋滤液;吸附

文章编号: 1004-0609(2018)-05-1033-10

中图分类号: X75

文献标志码: A

南方离子型稀土矿是我国特有的极其重要的战略性资源^[1-2]。经原地浸矿后,该矿种矿区土壤中残留大量氨氮,在雨水等的作用下,形成的淋滤液给周边土壤、地下水系等造成严重的氨氮扩散性污染,导致水体富营养化及水质急剧恶化等环境问题发生^[3-6]。因此,亟需对离子型稀土矿区土壤中形成的氨氮淋滤液进行脱氮净化处理。氨氮淋滤液是属于氨氮废水的一种,目前,针对氨氮废水的处理方法主要有生物法、折点氯化法、膜分离法、离子交换法、氧化法、吸附法等^[7-10]。其中,吸附法具有操作简单、节能高效、氨回收利用率高等诸多优势^[8, 11],有着广泛的应用前景,但吸附剂成本过高是该法难以推广应用的主要限制性因素。因此,亟需研发低成本、易制备的氨氮吸附材料,以高效低成本去除废水中氨氮。

陶粒是一种内部呈蜂窝状微孔的陶瓷材料,具有耐高温、耐腐蚀、筒压强度大等特点,可作为优良的吸附或过滤材料^[12]。目前,国内外有关陶粒处理氨氮废水方面已有一些研究报道。BAO 等^[13]以坡缕石黏土为主要原料制备了多孔陶粒,可有效去除废水中氨

氮。ZHAO 等^[14]分别以 Kanuma 黏土和 Akadama 黏土为原料制备了陶粒吸附剂,结果发现在氨氮初始浓度为 10000 mg/L、陶粒投加量 20 g/L、吸附时间 480 min 的条件下,该陶粒对氨氮的最大吸附量可达 75.5 mg/g。王文东等^[15]以污泥为原料制备了多孔陶粒,结果发现该陶粒对氨氮有较好的吸附去除效果,且吸附过程是自吸热的。LIU 等^[16]以铁尾矿为原料制备了多孔陶粒,研究发现该陶粒可有效脱除废水中氨氮。因此,陶粒在氨氮废水吸附处理方面有着良好的应用前景。

且我国钨冶炼过程产生大量废渣,目前,钨渣主要以堆存处理为主,其累积堆存量近年来已达数百万吨^[17],这不仅存在严重的环境安全隐患,还造成资源的极大浪费。若能将钨渣制成陶粒,以吸附去除废水中氨氮,则可望解决上述资源环境问题。但钨渣是一种低硅渣,单独使用无法烧制成型,需添加含高硅的成分,以助于其烧制成型。因此,本文作者以钨渣、价廉含高硅的硅藻土为主要原料,制备多孔陶粒,研究其对废水中氨氮的脱除规律,研究结果以期有助于

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51674305);广东省科技厅资助项目(2016YT03N101, 2017A090905024);江西理工大学资助项目(NSFJ2015-K06)

收稿日期: 2017-05-10; **修订日期:** 2017-07-20

通信作者: 唐崇俭,副教授,博士;电话: 0731-88830411; E-mail: chjtang@csu.edu.cn

实现钨渣资源化利用、“以废治废”并降低成本的多重目标,并为离子型稀土矿区土壤淋滤液中氨氮的脱除实践提供一定的理论依据。

1 实验

1.1 试验材料与试剂

试验所用钨渣取自赣南某钨冶炼厂,其主要元素及含量见表1。钨渣的主要物相为铁锰的氧化物、水合铝硅氧化物、钙氧化物、锡氧化物等,钨渣中未检出放射性元素超标。试验所用硅藻土购自天津市福晨化学试剂有限公司,添加剂高岭土等购于赣州市赣沪试剂店。钨渣经破碎、洗涤后,于110℃下干燥5h,经研磨后过孔径125 μm筛网,备用。试验试剂除特别指明外均为分析纯级。

表1 钨渣所含主要元素及其含量

Table 1 Main elements and contents of tungsten residue (mass fraction, %)

Fe	Si	Ca	Mn	Na	Al	Sn
30.75	5.99	7.94	14.38	3.10	1.21	1.19
Pb	W	Nb	Ti	P	Others	
0.73	0.90	0.453	0.598	0.40	-	

1.2 多孔陶粒的制备

按一定配比称取硅藻土、钨渣、助烧剂和造孔剂后,充分混匀,加入少量去离子水湿混造粒(粒径为2~8 mm),经陈化烘干后,于烧结炉中烧结成型,后随炉冷却,制得陶粒样品备用。

1.3 试验样品表征

采用TM3030型扫描电子显微镜观察陶粒样品的外观形貌与结构。采用Empyrean型X射线粉末衍射仪(Cu靶, K_{α} 射线, λ 为0.1542 nm,角度范围5°~80°)测定样品的物相结构。采用ALPHA型傅里叶变换红外光谱仪分析样品的结构,样品与KBr的质量比为1:100。采用UV-2802型紫外可见分光光度计测定溶液中氨氮的含量。

1.4 吸附试验

1) 用NH₄Cl试剂配制一定量设定初始质量浓度的模拟氨氮淋滤溶液。分别量取50 mL设定初始浓度的氨氮溶液移入各100 mL具盖聚乙烯瓶中,再分别加入设定量的上述所制备陶粒后,调节溶液pH至设

定值,在一定温度下振荡吸附,吸附平衡后取出样品离心过滤,滤液采用纳氏试剂分光光度法测定其中氨氮质量浓度 ρ_e ,并根据式(1)计算氨氮的吸附量 Q_e :

$$Q_e = (\rho_0 - \rho_e)V/m \quad (1)$$

式中: Q_e 为陶粒对氨氮的平衡吸附量,mg/g; ρ_0 为吸附前溶液中氨氮的初始质量浓度,mg/L; ρ_e 为吸附平衡时溶液中氨氮的质量浓度,mg/L; V 为吸附溶液体积,mL; m 为吸附剂质量,g。

2) 准确量取一组设定初始浓度的氨氮待吸附溶液各50 mL,分别置于100 mL聚乙烯瓶中,均投加设定量陶粒摇匀后,置于振荡器中恒温振荡,于不同吸附时间间隔取样分析,测定溶液中氨氮的质量浓度 ρ_t ,并根据式(2)计算 t 时刻的氨氮吸附量 Q_t :

$$Q_t = (\rho_0 - \rho_t)V/m \quad (2)$$

式中: ρ_t 为 t 时刻溶液中氨氮的浓度,mg/L; Q_t 为 t 时刻陶粒对氨氮的吸附量,mg/g。

选用准一级速率方程、准二级速率方程、颗粒内扩散方程3种模型对动力学试验数据进行拟合,研究吸附过程的动力学特点。

3) 等温吸附

分别准确量取初始浓度为10、15、20、25、30、40、50 mg/L的氨氮溶液各50 mL置于100 mL聚乙烯瓶中,均加入0.5 g陶粒并混匀后,分别在288、303、318 K温度下等温振荡吸附,待吸附平衡后取出样品,离心过滤后测定滤液中氨氮浓度 ρ_e ,并根据式(1)计算平衡吸附量 Q_e 。

2 结果与讨论

2.1 陶粒样品的表征结果

试验所制得硅藻土-钨渣基陶粒的SEM像和XRD谱分析结果分别如图1和2所示。由图1可见,陶粒表面粗糙多孔,内部有大量贯穿孔洞与表面相连接,这使得陶粒具有较大比表面积,将有利于对氨氮等污染物的吸附去除。

由图2可知,所制得陶粒的主要物相组成为铁锰尖晶石(MnFe₂O₄)PDF#38—0430、二氧化硅(SiO₂)PDF#82—1564、钙硅石(Ca₂Si)PDF#03—0798、硅酸钙(CaSiO₃)PDF#88—1922等。有研究表明^[18],MnFe₂O₄对氨氮具有良好的吸附能力。对陶粒的红外分析结果中,在1000、790和569 cm⁻¹处分别有Si—O—Si基团的不对称伸缩振动峰、Si—O伸缩振动吸收峰、Fe—O的特征峰^[19-21],1650 cm⁻¹处较弱峰值显

示为陶粒中水分子的振动吸收峰^[22]。由红外光谱检测结果结合 XRD 检测结果可知, 试验所制得陶粒结构中含有大量如 Fe—O 等极性基团的存在, 这有利于对溶液中 NH₄⁺ 等的吸附。

根据 HJ/T299—2007^[23]和 GB 5085.3—2007^[24]对制得的陶粒进行了浸出毒性物质试验与毒性物质浓度检测, 结果如表 2 所示。

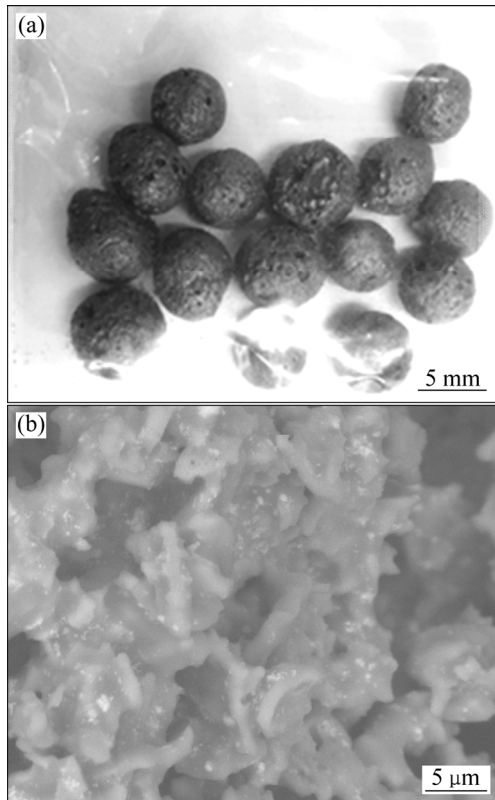


图 1 陶粒样品的照片及颗粒内部孔结构 SEM 像
Fig. 1 Photo (a) and SEM image showing interior pore structures (b) for ceramsite sample

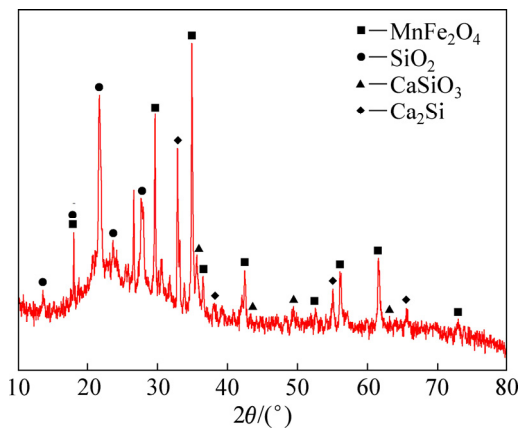


图 2 陶粒样品的 XRD 谱
Fig. 2 XRD pattern of ceramsite sample

表 2 多孔陶粒浸出毒性物质及其含量

Table 2 Toxic elements and their contents leached from porous ceramsite

Toxic element	Concentration/(mg·L ⁻¹)	Standard/(mg·L ⁻¹)
Cu	0.13	100
Pb	<0.1	5
As	1.96	5
Zn	<0.05	100
Cr	<0.05	5
Cd	<0.05	100
Hg	<0.05	0.1

由表 2 可知, 陶粒的浸出毒性物质浓度均符合国家标准要求, 该陶粒可应用于氨氮废水处理。

2.2 陶粒吸附去除溶液中氨氮的影响因素分析

2.2.1 溶液初始 pH 值对 NH₄⁺-N 吸附量的影响

因为离子型稀土矿区土壤淋滤液中的氨氮主要来源于矿土中所吸附氨氮的解吸, 随解吸条件的不同如雨水量大小的不同, 淋滤液中氨氮的浓度会不同, 一般在几十到几百 mg/L 之间。试验选择氨氮初始浓度为 50 mg/L 的模拟淋滤液为研究对象, 另在陶粒投加量 0.5 g、温度 303 K 的条件下, 考察溶液不同初始 pH 值对 NH₄⁺-N 吸附去除量的影响, 结果如图 3 所示。

由图 3 可知, 溶液初始 pH 值的变化对氨氮吸附去除量有较大的影响。当溶液初始 pH < 5.68 时, 随着 pH 值的增大, 陶粒对氨氮的吸附量增大。分析原因是由于 pH 值较低时, 溶液中 H⁺ 离子浓度较高, H⁺ 会和陶粒表面某些极性基团发生离子交换或络合作用, 导致许多吸附位点被 H⁺ 占据, H⁺ 对 NH₄⁺ 产生了竞争吸

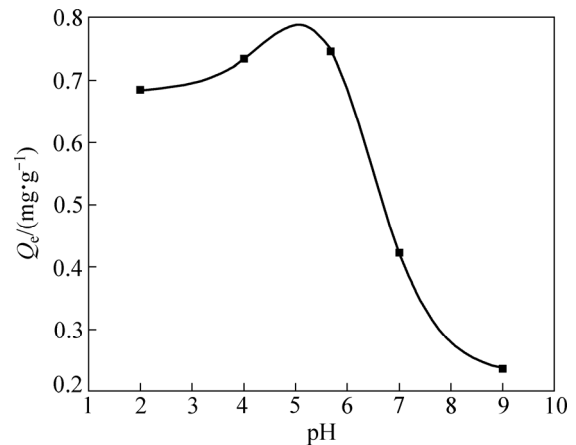


图 3 溶液初始 pH 值对氨氮吸附去除量的影响
Fig. 3 Effect of initial pH value of solution on adsorption of ammonium by ceramsite

附^[25], 阻碍了陶粒对 NH_4^+ 的吸附; 随着 pH 值的升高, 溶液中 H^+ 离子浓度降低, 竞争吸附减弱, 陶粒对氨氮的吸附量就随溶液初始 pH 值的增大而增大。但当 $\text{pH} > 5.68$ 左右后, 溶液中 NH_4^+ 会逐渐发生水解转变为 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 且随着 pH 值的增大, 该水解反应会加剧向右进行, 导致溶液中游离 NH_4^+ 的浓度急剧下降, 即可供陶粒吸附的 NH_4^+ 浓度急剧降低, 最终陶粒对氨氮的平衡吸附量也就快速下降。因此, 当溶液初始 pH 值为 5.68 时, 该陶粒对溶液中氨氮的吸附去除效果最佳。由此, 应用该陶粒处理实际淋滤液时, 可调节淋滤液初始 pH 值为 5.68 左右, 以获得较佳的氨氮去除效果。

2.2.2 温度对陶粒与氨氮吸附过程的影响

试验研究了在不同温度条件下氨氮吸附平衡浓度与陶粒对氨氮的平衡吸附量间的对应关系如图 4 所示。由图 4 可知, 在同一温度下, 陶粒对氨氮的平衡吸附去除量随氨氮初始浓度以及吸附平衡浓度的增大而增大; 而在同一初始浓度下, 随着温度的升高, 陶粒对氨氮的平衡吸附去除量减少。当温度由 288 K 升至 318 K 过程中, 陶粒对氨氮的平衡去除量由 0.87 mg/g 降至 0.82 mg/g 再降至 0.771 mg/g。这说明升温不利于陶粒对氨氮的吸附去除, 由此推断, 陶粒对氨氮的吸附可能是一个放热过程; 应用该陶粒处理实际淋滤液时, 在更低的温度下可获得更好的氨氮去除效果。

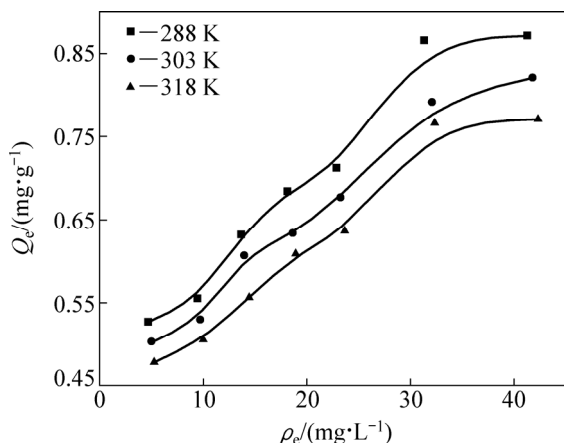


图 4 不同温度对氨氮吸附去除量的影响

Fig. 4 Effect of temperature on adsorption of ammonium by ceramsite

2.2.3 氨氮初始浓度对陶粒对 NH_4^+ -N 吸附量的影响

试验研究了在 $T=303\text{ K}$, 陶粒投加量为 0.5 g 的条件下, 氨氮初始浓度 ρ_0 与陶粒对 NH_4^+ -N 平衡吸附量 Q_e 间的对应关系, 结果如图 5 所示。由图 5 可见, 当氨氮初始浓度低于 500 mg/L 左右时, 陶粒对氨氮的

平衡吸附量 Q_e 随 ρ_0 的增大而增大, 当 $\rho_0=500\text{ mg/L}$ 左右时, Q_e 达最大值为 1.60 mg/g, 后再增大溶液中氨氮初始浓度, 陶粒对 NH_4^+ -N 的平衡吸附量基本保持不变。这说明当溶液中氨氮初始浓度达 500 mg/L 左右时, 陶粒对氨氮的吸附达饱和, 饱和吸附量 $Q_{e(\text{max})}=1.60\text{ mg/g}$ 。因此, 在对实际稀土矿区土壤氨氮淋滤液进行处理的过程中, 可根据淋滤液中的初始氨氮浓度、淋滤液体积结合此饱和吸附量数据, 大致推算出处理过程所需的陶粒投加量, 以实现陶粒的最大利用率。

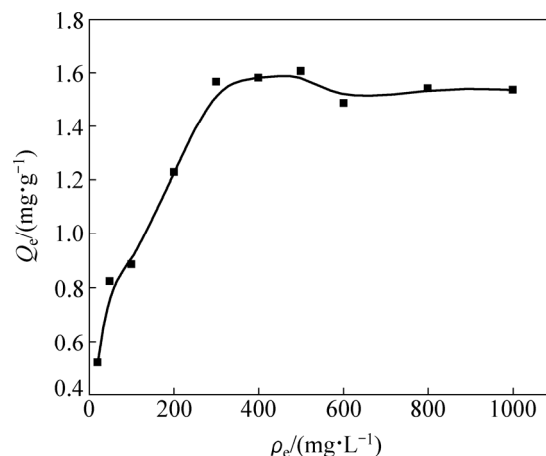


图 5 氨氮初始浓度与陶粒对氨氮平衡吸附量间的关系 ($T=303\text{ K}$, 陶粒投加量 0.5 g)

Fig. 5 Relation between initial ammonium concentration and ammonium adsorption by ceramsite at $T=303\text{ K}$ and dosage of ceramsite 0.5 g

2.3 陶粒与氨氮的等温吸附分析

对等温吸附试验数据分别采用 Langmuir^[26]、Freundlich^[27]、D-R^[28]和 Temkin^[29]等温模型拟合, 这 4 种模型分别如式(3)~(6)所示:

$$\frac{\rho_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{\rho_e}{Q_m} \quad (3)$$

式中: K_L 为 Langmuir 常数, L/mg; Q_m 为单层理论最大吸附量, mg/g; $R_L = \frac{1}{1 + K_L \rho_0}$, R_L 为 Langmuir 方程分离平衡参数。

$$\ln Q_e = \ln K_F + 1/n \ln \rho_e \quad (4)$$

式中: K_F 为 Freundlich 常数; n 为经验常数。

$$\ln Q_e = \ln Q_{m2} - B \varepsilon^2 \quad (5)$$

式中: Q_{m2} 为 D-R 模型最大吸附量, mg/g; B 是与吸附能有关的 D-R 模型常数, mol^2/J^2 ; ε 为 D-R 方程波兰尼吸附能, $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/\rho_e)$ 。

$$Q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln \rho_e \quad (6)$$

式中: K_T 为平衡结合常数, L/mg; B_T 为与吸附热有关的 Temkin 常数。

上述 4 种模型对试验数据的拟合结果如图 6 和表 3 所示。

由图 6 和表 3 的拟合结果可知, 在 3 种温度下, 4 种模型中 Langmuir 和 Freundlich 模型的线性拟合相关系数 R^2 较高, 尤其是前者, 拟合度均达 0.97 以上。因 Langmuir 模型是基于吸附为单层吸附, 所有吸附位点及其吸附能力均相同的假设基础上推导而来^[30], 故可推断, 在试验陶粒吸附氨氮的过程中, 单分子层吸附作用更明显; 对于 Langmuir 模型的分层平衡常数 R_L , 如其值处于 0~1 之间, 可认为吸附过程属于优惠吸附^[31], 通过计算得出 R_L 的值均在 0.1438~0.6022 之间, 说明试验陶粒对氨氮的吸附属于优惠吸附; 又表 3 中 Langmuir 模型单层理论最大吸附量 Q_m 是随着试验温度的升高而降低的, 说明升温会导致氨氮饱和吸

附量降低, 即升温不利于吸附的进行, 这与前述研究结果一致。

Freundlich 模型是基于吸附为非均质表面吸附的假设而建立^[32], 若模型中 $0.1 < 1/n < 1$, 则吸附是易于进行的^[33]。根据表 3 中 n 满足 $0.1 < 1/n < 1$, 说明试验陶粒对氨氮的吸附易于进行。

D-R 模型基于吸附过程是一种孔填充而不是逐渐的表层覆盖系统, 吸附机理是建立在波兰尼吸附势基础上, 吸附剂表面是不均匀的^[28]假设下推导而成。试验数据对 D-R 模型的拟合程度偏低, R^2 均不超过 0.5, 说明波兰尼吸附势不是影响该陶粒吸附氨氮的主要因素, 即吸附过程不仅仅只限于孔填充。

由上述分析可知, 试验陶粒对溶液中氨氮的等温吸附符合 Langmuir 模型和 Freundlich 模型, 且升温不利于该吸附过程的进行。由此可推断, 对于实际稀土矿区土壤淋滤液, 试验陶粒对其中氨氮的吸附属于优惠吸附, 吸附过程易于进行, 而升温不利于该吸附过程的进行。

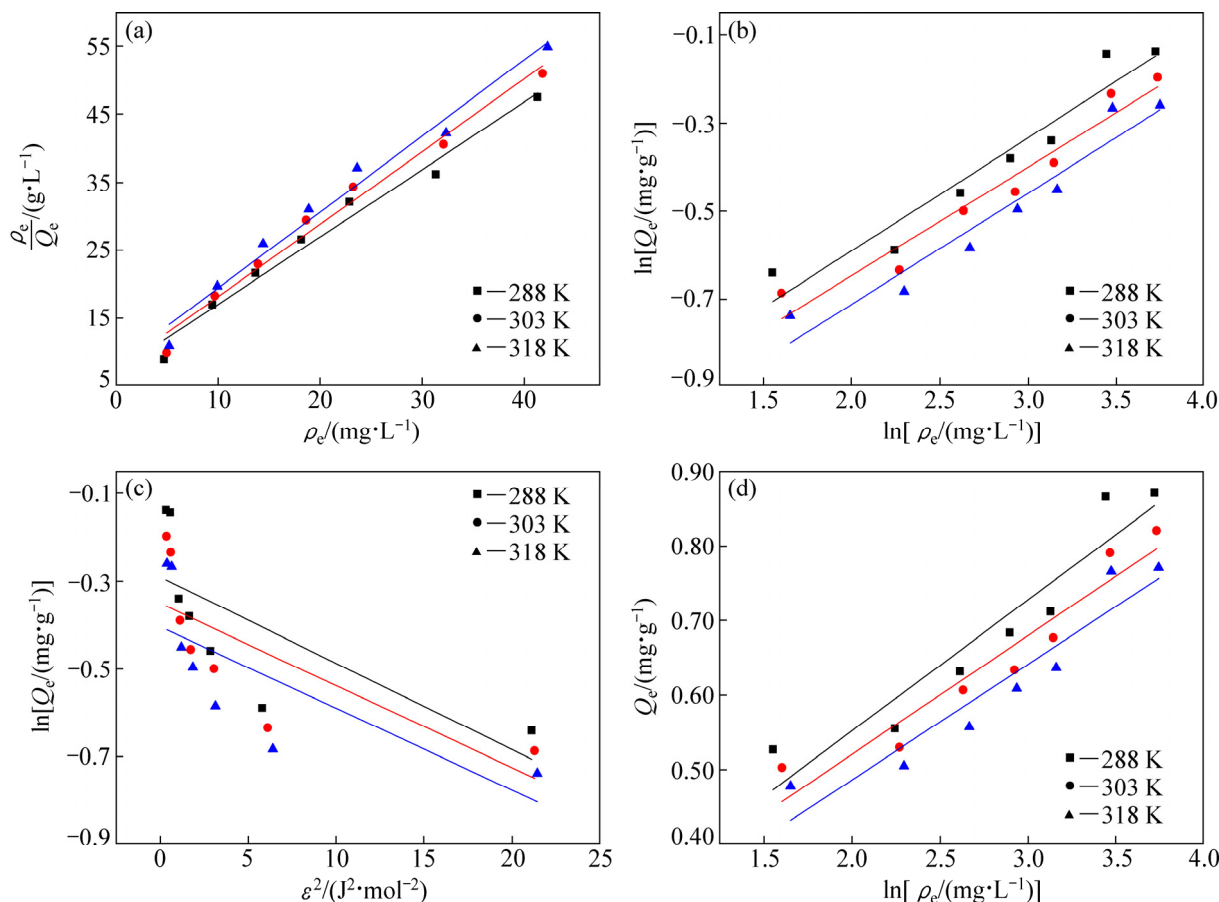


图 6 陶粒与氨氮的等温吸附模型线性拟合图

Fig. 6 Linear fitting plots of ammonium adsorption by porous ceramsite at different temperatures with Langmuir model (a), Freundlich model (b), D-R model (c) and Temkin model (d)

表3 陶粒与氨氮的等温吸附模型线性拟合计算结果

Table 3 Linear fitting results of adsorption of ammonium by ceramsite with different models

Isothermal adsorption model	Temperature/K	Fitting equation	R^2	Fitting parameter
Langmuir model	288	$\frac{\rho_e}{Q_e} = 0.99147\rho_e + 7.08897$	0.97424	$Q_m=1.009$ mg/g $K_L=0.1398$ L/mg
	303	$\frac{\rho_e}{Q_e} = 1.06652\rho_e + 7.48295$	0.97922	$Q_m=0.9376$ mg/g $K_L=0.1425$ L/mg
	318	$\frac{\rho_e}{Q_e} = 1.1179\rho_e + 8.23919$	0.97543	$Q_m=0.8945$ mg/g $K_L=0.1357$ L/mg
Freundlich model	288	$\ln Q_e = 0.25742 \ln \rho_e - 1.10651$	0.91552	$n=3.885, K_F=0.331$
	303	$\ln Q_e = 0.24751 \ln \rho_e - 1.1421$	0.93289	$n=4.04, K_F=0.3192$
	318	$\ln Q_e = 0.25339 \ln \rho_e - 1.21904$	0.91774	$n=3.946, K_F=0.2955$
D-R model	288	$\ln Q_e = -1.96546 \times 10^{-6} \varepsilon^2 - 0.29075$	0.46057	$Q_{m2}=0.7477$ mg/g
	303	$\ln Q_e = -1.87071 \times 10^{-6} \varepsilon^2 - 0.35102$	0.48452	$Q_{m2}=0.704$ mg/g
	318	$\ln Q_e = -1.86091 \times 10^{-6} \varepsilon^2 - 0.40388$	0.46851	$Q_{m2}=0.6677$ mg/g
Temkin model	288	$Q_e = 0.17552 \ln \rho_e - 0.20069$	0.87888	$B_T=0.17552$ J/mol $K_T=3.13743$ L/mg
	303	$Q_e = 0.15921 \ln \rho_e - 0.20189$	0.90181	$B_T=0.15921$ J/mol $K_T=3.5540$ L/mg
	318	$Q_e = 0.15501 \ln \rho_e - 0.17596$	0.88118	$B_T=0.15501$ J/mol $K_T=3.1116$ L/mg

2.4 陶粒对氨氮的吸附动力学分析

采用准一级动力学方程(式(7))^[34], 准二级动力学方程(式(8))^[35], 颗粒内扩散方程(式(9))^[36]对吸附动力学试验数据进行拟合, 结果见图7和表4、5。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (7)$$

式中: t 为吸附时间; K_1 为准一级速率常数, min^{-1} 。

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (8)$$

式中: K_2 为准二级速率常数, $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$ 。

$$Q_t = K_p t^{1/2} + c \quad (9)$$

式中: K_p 为颗粒内扩散速率常数, $(\text{mg}\cdot\text{min}^{-0.5})/\text{g}$; c 为常数, mg/g 。

由图7(a)和(b)及表4可见, 准二级动力学方程对试验数据的线性拟合相关系数 R^2 最高, 为0.99793, 说明该模型可更准确描述试验陶粒对氨氮的吸附动力学特性。

由图7(c)和表5可知, 颗粒内扩散模型拟合直线不经过原点, 说明硅藻土-钨渣基陶粒对氨氮的吸附不是由单一的颗粒内扩散环节所控制。陶粒对氨氮的

吸附可分为3个不同阶段(见图7(c)和表5), 第一阶段为固液界面处的扩散, $t^{0.5}$ 介于0~12.25之间, 即 t 位于0~150 min之间, 在此期间, 氨氮扩散通过固液界面处而到达陶粒外表面, 此阶段主要由液膜扩散环节所控制; 第二阶段为氨氮在陶粒孔隙内的扩散, t 介于150~390 min之间, 氨氮由陶粒外表面扩散进入陶粒微孔内, 进而扩散至陶粒内表面, 此阶段主要由颗粒内扩散环节所控制; 第三阶段即 t 超过390 min后的吸附阶段, 此阶段氨氮在陶粒内表面上发生吸附, 在 $t < 450$ min之前, 陶粒对氨氮的吸附速率快, 吸附快速趋向平衡, 当 $t > 450$ min后, 吸附已基本平衡, 随时间的延长陶粒对氨氮的吸附量无太大变化, 此阶段的内扩散系数 K_p 仅为0.0036(见表5), 线性拟合系数 R^2 也最低。

综上所述, 试验陶粒对溶液中氨氮的吸附去除过程更符合准二级动力学方程, 吸附过程受液膜扩散、颗粒内扩散和表面吸附等多个环节控制。据此可近似认为, 试验陶粒对实际稀土矿区土壤淋滤液中氨氮的去除过程更符合准二级动力学方程, 其吸附去除过程受液膜扩散、颗粒内扩散和表面吸附多个环节控制。

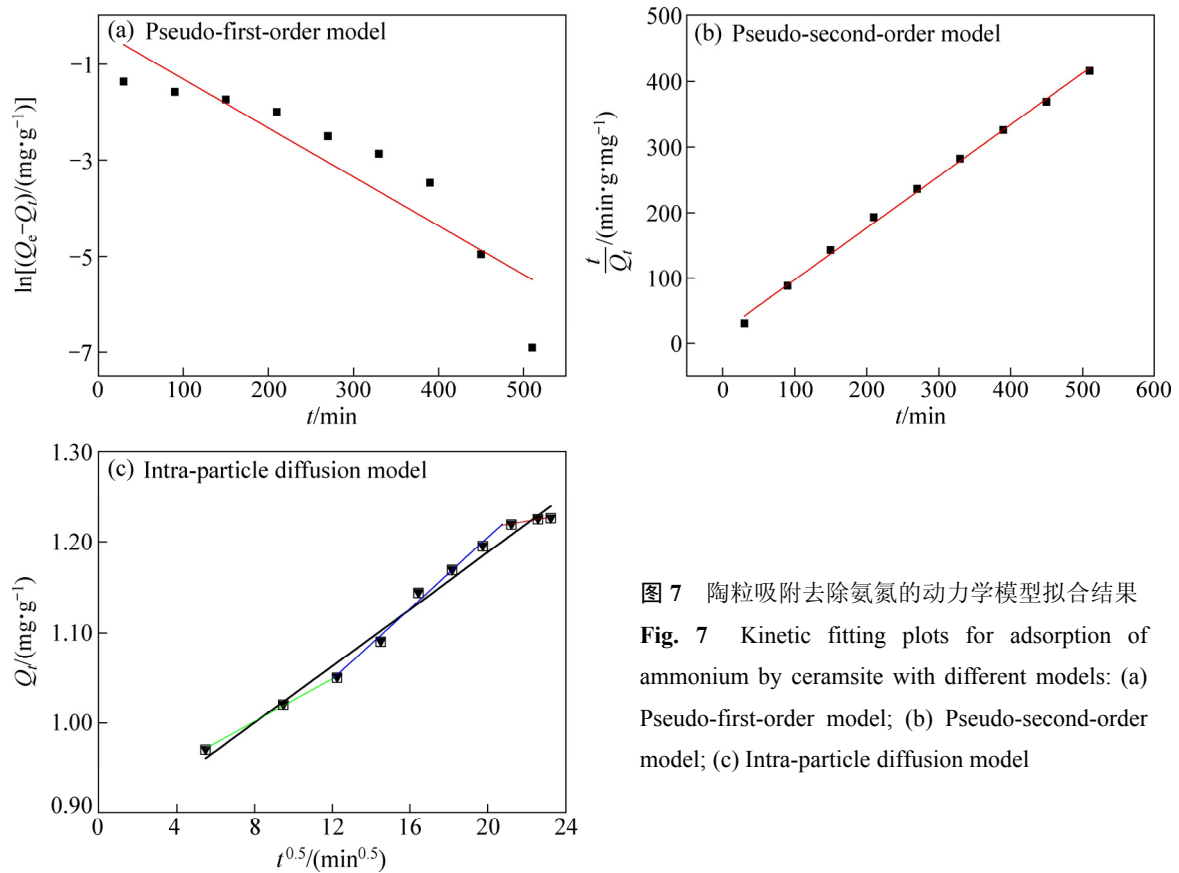


图 7 陶粒吸附去除氨氮的动力学模型拟合结果
 Fig. 7 Kinetic fitting plots for adsorption of ammonium by ceramsite with different models: (a) Pseudo-first-order model; (b) Pseudo-second-order model; (c) Intra-particle diffusion model

表 4 陶粒对氨氮的吸附准一级和准二级动力学方程拟合计算结果(T=303 K)

Table 4 Kinetic fitting results of adsorption of ammonium by ceramsite with pseudo-first-order model and pseudo-second-order model (T=303 K)

Kinetic model	Fitting equation	R_r^2	Fitting parameter
Pseudo-first-order model	$y=-0.29248-0.01019x$	0.80936	$Q_e=0.9899 \text{ mg/g}$ $K_1=0.01019 \text{ min}^{-1}$
Pseudo-second-order model	$y=19.23981+0.78548x$	0.99793	$Q_e=1.2731 \text{ mg/g}$ $K_2=0.0321 \text{ g/(mg·min)}$

表 5 陶粒对氨氮的吸附颗粒内扩散模型拟合计算结果(T=303 K)

Table 5 Kinetic fitting results for adsorption of ammonium by ceramsite with intra-particle diffusion model (T=303 K)

Different stage	Fitting equation	K_p	c	R_r^2
Total stage	$y=0.01571x+0.87458$	0.01571	0.87458	0.98292
First stage	$y=0.01186x+0.90572$	0.01186	0.90572	0.99724
Second Stage	$y=0.01955x+0.81304$	0.01955	0.81304	0.9621
Third Stage	$y=0.0036x+1.14294$	0.0036	1.14294	0.92863

2.5 陶粒对氨氮的吸附热力学分析

利用 Van't-Hoff 方程(10)^[37]对不同温度下陶粒吸附溶液中氨氮的等量吸附焓进行拟合计算, 拟合结果如图 8 所示。

$$\ln \frac{1}{\rho_e} = \ln K_0 - \frac{\Delta H}{RT} \quad (10)$$

式中: ΔH 为等量吸附焓; R 为摩尔气体常数; $\ln K_0$

为常数。

经计算, 拟合结果为 $\ln \frac{1}{\rho_e} = \frac{76.684}{T} - 3.987$, 可

知 $\Delta H < 0$, 表明反应是放热的, 即升温不利于吸附反应的进行, 这与前述试验研究结果一致。

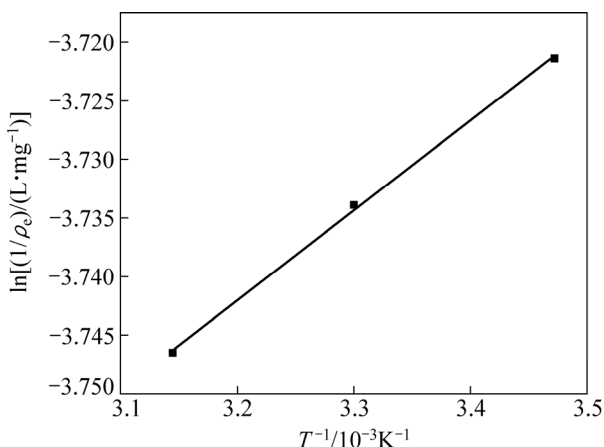


图8 Vant-Hoff公式线性拟合结果

Fig. 8 Linear fitting result with Vant-Hoff equation

3 结论

1) 由硅藻土、钨渣为主要原料制备的陶粒表面粗糙多孔, 内部有大量贯穿孔洞与表面相连通, 陶粒具有较大的比表面积; 其主要物相组成中含有 $MnFe_2O_4$, 这有利于其对溶液中氨氮等污染物的吸附去除。

2) 在试验溶液初始 pH 值范围内, 当 pH=5.68 左右时, 陶粒对溶液中氨氮的吸附量达最大; 随着试验温度的升高, 陶粒对氨氮的吸附去除量降低; 应用所制备陶粒处理实际离子型稀土矿区土壤淋滤液时, 可通过调节淋滤液 pH 值为 5.68 左右, 控制在更低的温度下去除其中的氨氮, 以提高氨氮去除率。

3) 陶粒对溶液中氨氮的等温吸附符合 Langmuir 模型和 Freundlich 模型, 吸附动力学符合准二级动力学模型; 而陶粒对实际淋滤液中氨氮的吸附过程将易于进行, 吸附过程受液膜扩散、颗粒内扩散和表面吸附多个环节控制。

4) 在温度为 303 K、陶粒投加量为 0.5 g 的条件下, 陶粒对氨氮的饱和吸附量为 1.60 mg/g; 所制备的钨渣基陶粒可望实现对南方离子型稀土矿区土壤淋滤液中氨氮的有效去除与钨渣的就近资源化利用, 吸附氨氮后的陶粒经 NaCl 溶液解吸、洗涤、干燥后还可

用作建筑陶粒或园林陶粒再利用。

REFERENCES

- [1] HE Z Y, ZHANG Z Y, YU J X, XU Z G, XU Y L, ZHOU F, CHI R A. Column leaching process of rare earth and aluminum from weathered crust elution-deposited rare earth ore with ammonium salts[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26 (11): 3024-3033.
- [2] 尹升华, 谢芳芳. 基于 Green-Ampt 模型离子型稀土柱浸试验入渗水头的确定[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(12): 2668-2675.
YIN Sheng-hua, XIE Fang-fang. Infiltration head of ion-absorbed rare earth with column leaching experiment determined based on Green-Ampt model [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(12): 2668-2675.
- [3] JING Q X, CHAI L Y, HUANG X D, TANG C J, GUO H, WANG W. Behavior of ammonium adsorption by clay mineral halloysite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(7): 1627-1635.
- [4] ZHOU X, WANG X Z, ZHANG H, WU H M. Enhanced nitrogen removal of low C/N domestic wastewater using a biochar-amended aerated vertical flow constructed wetland[J]. Bioresource Technology, 2017, 241: 269-275.
- [5] TANG C J, ZHENG P, CHAI L Y, MIN X B. Characterization and quantification of anammox start-up in UASB reactors seeded with conventional activated sludge[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2013, 82: 141-148.
- [6] FAN J L, ZHANG J, GUO W S, LIANG S, WU H M. Enhanced long-term organics and nitrogen removal and associated microbial community in intermittently aerated subsurface flow constructed wetlands[J]. Bioresource Technology, 2016, 214: 871-875.
- [7] 陈杰山. 吸附法在氨氮废水处理中的应用[J]. 广州化工, 2017, 45(13): 11-13.
CHEN Jie-shan. Application of adsorption in treatment of ammonia nitrogen wastewater[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2017, 45(13): 11-13.
- [8] CHOI J W, RYU J C, KWON K S, SONG M K, LEE S, KIM S B, LEE S H. Adsorption of ammonium nitrogen and phosphate onto basanite and evaluation of toxicity[J]. Water Air & Soil Pollution, 2014, 225(8): 2059-2069.
- [9] LIU J, SU Y, LI Q, YUE Q Y, GAO B Y. Preparation of wheat straw based superabsorbent resins and their applications as adsorbents for ammonium and phosphate removal[J]. Bioresource Technology, 2013, 143(9): 32-39.
- [10] 曾晓岚, 万鹏, 丁文川, 韩乐, 刘建栋, 王双双, 刘娇. 曝气吹脱预处理渗滤液影响因素的中试研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012, 43(8): 3314-3319.
ZENG Xiao-lan, WAN Peng, DING Wen-chuan, HAN Le, LIU

- Jian-dong, WANG Shuang-shuang, LIU Jiao. Pilot study on influencing factors of pretreating leachate with ammonia stripping process[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2012, 43(8): 3314–3319.
- [11] 申延明, 张 倩, 赵晓蕾, 刘东斌, 樊丽辉, 李士凤. 柠檬酸插层 MgAl 水滑石对水溶液中 Zn^{2+} 的吸附性能[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(8): 2300–2308.
- SHEN Yan-ming, ZHANG Xi, ZHAO Xiao-lei, LIU Dong-bin, FAN Li-hui, LI Shi-feng. Adsorption performance of citrate intercalated MgAl layered double hydroxides on Zn^{2+} in aqueous solution[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(8): 2300–2308.
- [12] 邢 奕, 田星强, 卢少勇, 胡为征, 李济圣, 李 珂, 贾建丽. 处理湖水的垂直流湿地中陶粒的磷吸附特性[J]. *环境工程学报*, 2014, 11(8): 4820–4823.
- XING Yi, TIAN Xing-qiang, LU Shao-yong, HU Wei-zheng, LI Ji-sheng, LI Ke, JIA Jian-li. Characteristics of phosphorus adsorption by ceramsite invertical subsurface flow constructed wetland treating lake water[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 11(8): 4820–4823.
- [13] BAO T, CHEN T H, WILLE M L, ZOU X H, FROST R L, QING C S, CHEN D. Preparation of iron oxide-based porous ceramsite from goethite and application for city wastewater treatment in biological aerated filters[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(41): 19216–19226.
- [14] ZHAO Y X, YANG Y N, YANG S J, WANG Q H, FENG C P, ZHANG Z Y. Adsorption of high ammonium nitrogen from wastewater using a novel ceramic adsorbent and the evaluation of the ammonium-adsorbed-ceramic as fertilizer[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 393(1): 264–270.
- [15] 王文东, 刘 荟, 张银婷, 杨生炯. 新型污泥基吸附材料制备及其氨氮去除性能评价[J]. *环境科学*, 2016, 37(8): 3186–3191.
- WANG Wen-dong, LIU Hui, ZHANG Yin-ting. YANG Sheng-jiong. Preparation and NH_4^+ -N removal performance of a novel filter substrate made from sludges[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(8): 3186–3191.
- [16] LIU Y, DU F, YUAN L, ZENG H, KONG S. Production of lightweight ceramsite from iron ore tailings and its performance investigation in a biological aerated filter (BAF) reactor[J]. *Journal of hazardous materials*, 2010, 178(1): 999–1006.
- [17] 杨金忠, 高何凤, 王 宁, 陈 林, 王健媛, 杨玉飞. 仲钨酸铵(APT)生产中钨渣的污染特性分析[J]. *环境工程技术学报*, 2015, 5(6): 525–530.
- YANG Jin-zhong, GAO He-feng, WANG Ning, CHEN Lin, WANG Jian-yuan, YANG Yu-fei. Research on polluting characteristic of tungsten residue from ammonium paratungstate (APT)[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2015, 5(6): 525–530.
- [18] PODDER M S, MAJUMDER C B. Sequestering of As(III) and As(V) from wastewater using a novel Neem leaves/MnFe₂O₄ composite biosorbent[J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2016, 18(12): 1237–1257.
- [19] 许乃岑, 沈加林, 骆宏玉. X射线衍射和红外光谱法分析高岭石结晶度[J]. *资源调查与环境*, 2014, 35(2): 152–156.
- XU Nai-cen, SHEN Jia-lin, LUO Hong-yu. Analysis for crystallinity of kaolinites by X-ray diffractometer and infrared spectroscopy[J]. *Resources Survey and Environment*, 2014, 35(2): 152–156.
- [20] 郝保红. 超细粉磨时粉石英化学键变化的红外光谱分析[J]. *矿冶工程*, 2001, 21(4): 64–66.
- HAO Bao-hong. IR analysis of the chemical bond changes in quartz powder during superfine milling[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2001, 21(4): 64–66.
- [21] NEMATOLLAHZADEH A, SERAJ S, MIRZAYI B. Catecholamine coated maghemite nanoparticles for the environmental remediation: Hexavalent chromium ions removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 277: 21–29.
- [22] 方 瑾. 新型分子筛制备及其处理高氨氮废水的性能研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2011: 37–38.
- FANG Jin. Synthesis of new kaolin molecular sieves and its adsorption of ammonia[D]. Zhejiang: Zhejiang Gongshang University, 2011: 37–38.
- [23] HJ/T299—2007, 固体废物浸出毒性浸出方法—硫酸硝酸法[S]. HJ/T299—2007, Solid waste—extraction procedure for leaching toxicity—Sulphuric acid & nitric acid method[S].
- [24] GB 5085.3—2007, 危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别[S]. GB 5085.3 — 2007, Identification standards for hazardous wastes—Identification for extraction toxicity[S].
- [25] EL-SHAFFEY O I, FATHY N A, EL-NABARAWY T A. Sorption of ammonium ions onto natural and modified Egyptian kaolinites: Kinetic and equilibrium studies[J]. *Advances in Physical Chemistry*, 2014, 2014(2): 1–12.
- [26] LANGMUIR I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. *Journal of American Chemistry Society*, 1918, 40(9): 1361–1403.
- [27] KHOSRAVI P, SHIRVANI M, BAKHTIARY S, SHARIATMADARI H. Energetic and entropic features of Cu(II) sorption equilibria on fibrous clay minerals[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2016, 227(9): 354–365.
- [28] NICK D H, RALPH T Y. Theoretical basis for the dubinin-radushkevitch (D-R) adsorption isotherm equation[J]. *Adsorption*, 1997, 3(3): 189–195.
- [29] HUANG Z H, LIU S X, ZHANG B, XU L L, HU X F. Equilibrium and kinetics studies on the absorption of Cu(II) from the aqueous phase using a β -cyclodextrin-based adsorbent[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 88: 609–617.
- [30] ADEOGUN A I, BABU R B. One-step synthesized calcium phosphate-based material for the removal of alizarin S dye from aqueous solutions: isothermal, kinetics, and thermodynamics studies[J]. *Applied Nanoscience*, 2015(7): 1–13.

- [31] KUMAR A, JENA H M. Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by prepared high surface area activated carbon from Fox nutshell by chemical activation with H_3PO_4 [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(2): 2032–2041.
- [32] YANG Z H, XIONG S, WANG B, LI Q, YANG W C. Cr(III) adsorption by sugarcane pulp residue and biochar[J]. *Journal of Central South University*, 2013, 20(5): 1319–1325.
- [33] MCKAY G, BLAIR H S, GARDNER J R. Adsorption of dyes on chitin. (I). Equilibrium studies[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1982, 27(8): 3043–3057.
- [34] LAGERGREN S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances[J]. *The Royal Swedish Academy of Sciences Documents*, 1898, 24(4): 1–39.
- [35] JAMNONGKAN T, KANTAROT K, NIEMTANG K, PANSILA P P, WATTANAKORNSIRI A. Kinetics and mechanism of adsorptive removal of copper from aqueous solution with poly(vinyl alcohol) hydrogel[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24: 3386–3393.
- [36] WEBER W J, MORRIS J C. Kinetics of adsorption on carbon from solution[J]. *Journal of the Sanitary Engineering Division, American Society of Civil Engineers*, 1963, 89(17): 31–60.
- [37] AKBARI J, BARZEGAR-JALALI M, LOEBENBERG R, VALIZADEH H. Thermodynamic approaches for the prediction of oral drug absorption[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 130: 1371–1382.

Adsorption behavior of ammonium in leachate from ionic rare earth mining area soil by diatomite and tungsten residue based porous ceramsite

JING Qing-xiu^{1,2}, WANG Yun-yan¹, CHAI Li-yuan¹, TANG Chong-jian¹,
HUANG Xiao-dong², GUO Huan², WANG Wei², YOU Wei²

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Metallurgical and Chemical Engineering,

Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: In order to realize resource utilization of industrial tungsten residue and treatment of ammonium wastewater with the solid waste, a porous ceramsite was prepared with the main raw materials of diatomite and tungsten residue. The adsorption behavior of ammonium in synthetic leachate of ionic rare earth mining area soil by the ceramsite was investigated. The results show that the surface of the newly-developed ceramsite is rough and porous. There are lots of pores across the ceramsite from inner to outside. $MnFe_2O_4$ is one of the main components of the ceramsite. In pH range of the test, when pH is 5.68, the ammonium adsorption capacity by the ceramsite reaches the maximum. With the increase of temperature, the adsorption capacity decreases. The saturated adsorption capacity is 1.60 mg/g at 303 K, 0.5 g dosage of the ceramsite. The isothermal adsorption fits the Langmuir and Freundlich models better; and the adsorption process follows the pseudo-second kinetic equation. Accordingly, it can be deduced that for real leachate from ionic rare earth mining area soil, the ceramsite can be used to remove ammonium from it, the removal process is efficiently; with the decrease of temperature, the adsorption capacity would increase; when pH is about 5.68, the ammonium adsorption capacity by the ceramsite will reach the maximum.

Key words: ionic rare earth mining area; porous ceramsite; tungsten residue; soil ammonium leachate; adsorption

Foundation item: Project (51674305) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2016YT03N101, 2017A090905024) supported by Science and Technology Program of Guangdong Province, China; Project (NSFJ2015-K06) supported by the Jiangxi University of Science and Technology

Received date: 2017-05-18; **Accepted date:** 2017-07-20

Corresponding author: TANG Chong-jian; E-mail: chjtang@csu.edu.cn

(编辑 龙怀中)