

习彦花, 吴健, 孙立博, 等. 铁尾矿砂水体除磷性能筛选及协同生物强化除磷效果[J]. 净水技术, 2025, 44(6): 125-131, 171.

XI Y H, WU J, SUN L B. et al. Screening of water body phosphorus removal performance of iron tailings sand and the synergistic biological enhancement of phosphorus removal effect[J]. Water Purification Technology, 2025, 44(6): 125-131, 171.

铁尾矿砂水体除磷性能筛选及协同生物强化除磷效果

习彦花¹, 吴健¹, 孙立博^{1,2}, 吕亚天^{1,3}, 魏帅强^{1,2}, 程辉彩^{1,*}

(1. 河北省科学院生物研究所, 河北石家庄 050081; 2. 河北工程大学园林与生态工程学院, 河北邯郸 056038; 3. 河北地质大学水资源与环境学院, 河北石家庄 050031)

摘要 【目的】为解决钢铁产业大量固废铁尾矿砂的资源化处理问题, 同时寻找环境友好型脱氮除磷吸附剂材料。【方法】考察了河北省不同类型铁尾矿砂对水体中磷的去除性能及其安全性。为进一步提高除磷效率, 开展聚磷菌 *Glutamicibacter* sp. G2 与铁尾矿砂的协同强化除磷工艺研究。【结果】不同类型铁尾矿砂对水体中磷的去除效果有一定的差异, 综合考虑来源、储量及基本性状, 筛选出一种对水体磷具有较好去除能力的铁尾矿砂 H-HSY-01。动力学研究表明 H-HSY-01 对磷的去除过程属于非均匀表面的多层化学吸附, 在介质表面和吸附质之间存在化学键合。聚磷菌 G2 与 H-HSY-01 联合处理含磷废水具有较好的协同增效作用。【结论】铁尾矿砂可作为安全、有效的吸附材料用于磷污染水体的生态修复, 同时为大宗固体废弃物资源化利用提供新的途径。

关键词 铁尾矿砂 吸附材料 含磷废水 聚磷菌 协同强化

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2025)06-0125-08

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.06.015

Screening of Water Body Phosphorus Removal Performance of Iron Tailings Sand and the Synergistic Biological Enhancement of Phosphorus Removal Effect

XI Yanhua¹, WU Jian¹, SUN Libo^{1,2}, LÜ Yatian^{1,3}, WEI Shuaiqiang^{1,2}, CHENG Huicai^{1,*}

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

2. College of Landscape and Ecology, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China;

3. School of Water Resources and Environment, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, China)

Abstract [Objective] In order to solve the problem of resource utilization of a large amount of solid waste iron tailings sand in the steel industry, and to search for environmentally friendly adsorbent materials for nitrogen and phosphorus removal. [Methods] The removal performance and safety of phosphorus from water by different types of iron tailings sand in Hebei Province were investigated. To further improve the phosphorus removal efficiency, a collaborative phosphorus removal process study was conducted between iron tailings sand and the phosphorus accumulating bacterium *Glutamicibacter* sp. G2. [Results] The result showed that there were certain differences in the removal efficiency of phosphorus in water by different types of iron tailings sand. Taking into account the source, storage, and basic characteristics, a type of iron tailings sand H-HSY-01 with good phosphorus removal ability in water was selected. Dynamics studies had shown that the removal process of phosphorus by H-HSY-01 belongs to multi-layer chemical adsorption on non-uniform surfaces, with chemical bonding between the medium surface and the adsorbate. The combined treatment of phosphorus

[收稿日期] 2024-02-27

[基金项目] 河北省重点研发项目(22373803D); 河北省高层次人才资助项目(C20221007); 河北省科学院高层次人才培养与资助项目(2023G08)

[作者简介] 习彦花(1986—), 女, 硕士研究生, 研究方向为废弃物的资源化利用, E-mail: xiyanhua86@163.com。

[通信作者] 程辉彩, 研究员, E-mail: huicaicheng@163.com。

containing wastewater by phosphorus accumulating bacteria G2 and H-HSY-01 has a good synergistic effect. [**Conclusion**] Iron tailings can be used as a safe and effective adsorbent material for the ecological restoration of phosphorus polluted water bodies, while providing a new way for the resource utilization of bulk solid waste.

Keywords iron tailings sand adsorbing material phosphorus containing wastewater phosphate-accumulating organisms synergistic enhancement

磷是水体富营养化的重要因子,磷污染已成为现阶段水治理环节急需解决的关键问题之一^[1-2]。常用的污水除磷与磷资源回收技术主要有生物法、化学沉淀法、膜分离、吸附法和电渗析等^[3],吸附除磷因兼顾高效与环保双重优势而得到广泛应用。铁尾矿砂是铁矿石经过选矿后产生的粉状或颗粒状固体废弃物,产量巨大但综合利用率却仅为18.9%^[4]。因其具有比表面积大及特殊的多孔结构,同时富含Ca、Fe、Al、Mg和Si等多种金属氧化物,对磷酸盐具有较强的亲和力^[5]。Wang等^[6]、Pan等^[7]的研究证实不同类型尾矿对磷具有不同程度的吸附和化学沉淀能力。天然尾矿虽储量丰富、价格低廉,仍存在吸附速率慢、容量较低的问题,需通过人工改良或复合制备等方法提高其对磷的吸附效果。Jin等^[8]研究了一种用于去除水中磷酸盐的新型铜改性铜尾矿吸附剂,磷最大吸附量可达7.08 mg/g。以上研究均表明,铁尾矿及其改良产物是一种效果良好的磷吸附剂,开发后可作为滤池、人工湿地等新型除磷填料,是矿山废弃物高值化利用的有效途径。

因此,为解决铁尾矿资源化综合利用这一难题,寻找环境友好型高效吸附剂材料,本研究以河北省内大宗固废铁尾矿砂为原料,考察不同类型铁尾矿对水体中磷的去除性能。为进一步提升吸附材料对含磷废水的处理效能,探讨铁尾矿与聚磷菌G2的协同除磷工艺。以期铁尾矿等大宗固体废弃物的资源化利用以及磷污染水体的生态修复提供一种经济、绿色、高效的处理技术。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

尾矿砂样品:从河北省内4大主要矿区收集铁尾矿样品。取回的样品分别过100目网筛去除其中石块及其他杂质,置于阴凉干燥处,并根据采集地点及顺序进行编号。

供试菌株:实验室前期筛选出的高效聚磷菌 *Glutamicibacter* sp. G2。

1.2 试验方法

1.2.1 铁尾矿砂的表征与物化分析

采用X射线衍射仪(XRD)分析铁尾矿砂样品的物相结构;采用熔融-电感耦合等离子体原子发射光谱(FUS-ICP)测定铁尾矿砂样品中的主要化学成分。

1.2.2 安全性能评估

按照《固体废物鉴别标准 通则》(GB 34330—2017)规定^[9],使用《固体废物浸出毒性浸出方法水平振荡法》(HJ 557—2010)^[10]和《固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法》(HJ/T 299—2007)^[11]要求对中性及酸性环境下铁尾矿砂 H-HSY-01 样品中可浸出有毒重金属含量进行测定,具体操作方法参考文献^[10-11]。

1.2.3 铁尾矿砂对水体中磷吸附能力初步筛选

准确称取1 g铁尾矿砂样品放置于100 mL洁净锥形瓶中,加入50 mL初始磷质量浓度为5 mg/L(以磷酸二氢钾计)的模拟废水^[12]。将锥形瓶置于25 °C恒温摇床,180 r/min振荡96 h至吸附平衡。振荡结束后,取上清液经0.22 μm滤膜过滤后参照《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》(GB 11893—1989)操作步骤对溶液进行处理并测定溶液中剩余磷含量 C_t ,以此计算吸附量 Q_t 和磷去除率 R_p ,计算如式(1)~式(2)。

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

$$R_p = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (2)$$

其中: Q_t —— t 时刻单位吸附剂吸附磷含量, mg/g;
 V ——磷酸盐溶液体积, L;
 C_0 ——初始磷质量浓度, mg/L;
 C_t —— t 时刻磷质量浓度, mg/L;
 m ——吸附剂质量, g。

1.2.4 H-HSY-01 对水体中磷的吸附动力学分析

准确称取5 g铁尾矿砂样品放置于500 mL洁净锥形瓶中,加入250 mL磷标准溶液。封口后将锥形瓶置于25 °C、180 r/min恒温摇床进行吸附试验。分别在0.5、1、2、4、8、12、24、36、48、60、72、84、96、

108、120 h 取样测定上清液中剩余磷含量。为进一步表征、量化铁尾矿砂对水体中磷的吸附过程及特征,采用拟一级动力学模型、拟二级动力学模型和 Elovich 动力学模型对吸附数据进行拟合。

1.2.5 聚磷菌 G2 强化 H-HSY-01 吸附除磷性能

为了进一步提高除磷效率,开展铁尾矿砂与聚磷菌 G2 协同强化除磷技术研究。含磷模拟废水由 KH_2PO_4 配制并装入锥形瓶中,分别考察 G2 协同强化、粒径、投加量、溶液 pH、氧环境等因素对除磷效能的影响。

1.3 数据处理与统计分析

试验数据通过 Excel 2017 和 SPSS 22 软件进行统计分析,由 Origin 2018 进行绘图。所有试验均进行 3 次重复。

2 结果与讨论

2.1 铁尾矿砂样品表征及理化分析

从河北省内冀东、张家口宣化、邯郸-邢台、承德 4 大主要铁矿区内收集铁尾矿砂样品共 22 件,具

体编号如表 1 所示。表观上看铁尾矿整体呈颗粒细砂状,质地较为均匀,粒度大部分都在 0.5 mm 以下,其中粒径为 0.250~0.450 mm 尾矿含量最多,占比为 28.88%,粒径 >1.000 mm 的大颗粒尾矿约为 5.96%。河北省铁矿可划分为 5 种成因类型,所采集到的 22 件尾矿样品中包括了 2 件沉积型、8 件岩浆岩型、6 件沉积变质型和 6 件接触交代(矽卡岩)型 4 种主要成因类型,说明具有较好的代表性。经测定铁尾矿主要矿物组成基本相似,以大量的石英、云母、角闪石等硅酸盐矿物以及少量的铁矿物为主;化学成分主要包含 SiO_2 、 MgO 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 MnO 等,具体如表 1 所示。沉积变质型铁矿是河北省乃至全国最主要的铁矿类型,本研究中该类型铁尾矿 SiO_2 质量分数为 60%~80%,TFe 质量分数 >8%;接触交代型尾矿具有低硅、高钙镁等特点,除铁外还伴生一些铜、铅、锌等金属;岩浆型铁尾矿较突出的特点是 SiO_2 质量分数 <50%,矿物成分复杂;沉积型铁尾矿 SiO_2 质量分数在 45%左右,非金属矿物成分简单。

表 1 不同铁尾矿砂主要成分比较

Tab. 1 Comparison of Main Components of Different Types of Iron Tailings Sand

取样编号	成矿类型	各成分质量分数					
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO
H-XSM-H-01	接触交代(矽卡岩)型	32.01%	5.63%	6.45%	0.11%	11.7%	23.45%
H-YS-H-1	接触交代(矽卡岩)型	60.86%	8.87%	20.05%	0.14%	3.54%	3.07%
H-DBG-01	接触交代(矽卡岩)型	64.42%	9.97%	13.86%	0.10%	2.61%	3.72%
H-HSY-01	接触交代(矽卡岩)型	41.92%	2.56%	4.32%	0.42%	36.26%	4.87%
H-JSB-02	接触交代(矽卡岩)型	31.70%	2.69%	10.80%	0.08%	9.87%	26.61%
H-DHZ-01	接触交代(矽卡岩)型	42.62%	3.45%	9.72%	0.15%	11.56%	22.89%
H-SRG-01	沉积变质型	68.00%	7.76%	8.98%	0.08%	3.57%	5.47%
H-MLZ-01	沉积变质型	80.38%	2.01%	8.17%	0.11%	5.02%	2.71%
H-SJY-01	沉积变质型	61.11%	4.75%	20.73%	0.14%	3.86%	3.27%
H-SC-01	沉积变质型	70.29%	3.59%	8.69%	0.13%	5.38%	4.83%
H-TS-1	沉积变质型	73.74%	2.75%	12.39%	0.16%	4.38%	4.04%
H-SYQZG-01	沉积变质型	59.95%	8.59%	13.44%	0.12%	4.04%	5.64%
CD-2	岩浆岩型	49.58%	13.68%	10.81%	0.20%	2.94%	8.10%
H-JL-01	岩浆岩型	43.61%	8.00%	9.63%	0.16%	11.81%	21.15%
H-JYLNG-01	岩浆岩型	45.59%	4.99%	11.41%	0.18%	15.44%	16.97%
H-JYYS-01	岩浆岩型	32.41%	13.76%	22.81%	0.22%	5.55%	7.54%
H-LPWY-01	岩浆岩型	40.19%	11.42%	15.06%	0.18%	11.35%	13.08%
H-HSJYSQG-01	岩浆岩型	16.82%	7.89%	27.21%	0.32%	3.84%	15.43%
H-JTYG-01	岩浆岩型	32.95%	12.95%	21.94%	0.24%	6.06%	8.84%
H-HL-01	岩浆岩型	28.26%	5.22%	7.43%	0.08%	10.7%	26.02%
WJG-H-01	沉积型	45.89%	6.00%	10.83%	0.12%	11.91%	20.77%
HLG-H-01	沉积型	46.24%	8.09%	28.60%	0.31%	5.13%	1.74%

2.2 不同铁尾矿砂样品对水体中磷吸附性能比较

水体中可溶解的磷主要以正磷酸盐的形式存在,因此选用磷酸二氢钾做为磷源模拟水体中的磷对各铁尾矿的磷去除能力进行初步筛选。由表 2 可知,所选 22 件铁尾矿对水体中磷均有一定去除能力,单位磷吸附量>0.10 mg/g 的有 6 种,其中样品 H-SC-01 单位磷吸附量最大为 0.18 mg/g,磷去除率高达 72.19%;其次为样品 H-HSY-01,单位磷吸附量和磷去除率分别为 0.16 mg/g 和 64.07%。此外,经分析发现,不同成矿类型的铁尾矿对磷的去除效果之间存在一定的差异,其中沉积变质型铁尾矿的磷去除率最高达 36.27%,分析是因为其中硅、铁含量高,Fe、Al 和 Si 等元素已被证实对磷酸盐具有较强的亲和力,尤其是 Fe₃O₄ 对磷亲和性最强。其次为接触交代型尾矿对磷的平均去除率为 35.66%,岩浆岩型与沉积型尾矿的磷去除效果无显著差异,平均去除率分别为 32.43% 和 32.32%。综合考虑尾矿来源、储量及基本性状,后续试验均以 H-HSY-01 为供试样品。

2.3 安全性能评估

吸附材料的使用以不产生二次污染为前提,由于尾矿砂材料中含有微量的重金属,用于污水处理时首先要考虑其安全性^[13],铁尾矿 H-HSY-01 有毒重金属浸出试验结果如表 3 所示。采用水平振荡法浸出后的重金属种类均未检出。相较于纯水浸出,使用硝酸硫酸法浸出后 Cr 和 Zn 虽有浸出,浸出量分别为 0.131 μg/mL 和 0.002 μg/mL,其毒性远低于《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)及世界卫生组织中建议的重金属污水排放浓度,说明铁尾矿砂作为吸附材料是相对安

表 2 不同类型铁尾矿对水体磷的吸附性能筛选
Tab. 2 Screening of Phosphorus Adsorption Performance of Different Iron Tailings on Water Bodies

成矿类型	取样编号	除磷效果		
		磷吸附量/ (mg·g ⁻¹)	磷去除率	平均磷去除率
接触交代型	H-XSM-H-01	0.09	32.46%	36.49%
	H-YS-H-1	0.11	38.58%	
	H-DBG-01	0.12	45.72%	
	H-HSY-01	0.16	64.07%	
	H-JSB-02	0.03	12.78%	
	H-DHZ-01	0.07	25.31%	
沉积变质型	H-SRG-01	0.08	32.81%	36.44%
	H-MLZ-01	0.09	36.45%	
	H-SJY-01	0.06	28.57%	
	H-SC-01	0.18	72.19%	
	H-TS-1	0.07	30.38%	
	H-SYQZG-01	0.04	18.24%	
岩浆岩型	CD-2	0.08	33.05%	33.00%
	H-JL-01	0.03	16.87%	
	H-JYLNG-01	0.04	20.93%	
	H-JYYS-01	0.04	21.78%	
	H-LPWY-01	0.15	60.35%	
	H-HSJYSQG-01	0.06	30.74%	
沉积型	H-JTYG-01	0.08	32.08%	32.32%
	H-HL-01	0.10	48.21%	
	WJG-H-01	0.07	28.19%	
	HLG-H-01	0.09	36.45%	

全的。此外检测结果未出现磷,对磷吸附试验无影响。

表 3 铁尾矿砂 H-HSY-01 重金属浸出浓度
Tab. 3 Leaching Content of Iron Tailings H-HSY-01

项目	As/ (μg·mL ⁻¹)	Ag/ (μg·mL ⁻¹)	Cr/ (μg·mL ⁻¹)	Co/ (μg·mL ⁻¹)	Cu/ (μg·mL ⁻¹)	Cd/ (μg·mL ⁻¹)	Pb/ (μg·mL ⁻¹)	Ni/ (μg·mL ⁻¹)	Zn/ (μg·mL ⁻¹)
水平振荡法	n. d								
硝酸硫酸法	n. d	n. d	0.131	n. d	0.002				
方法检出限*	0.000 9	0.007 9	0.098 3	0.022 7	0.008 2	0.005 5	0.067 2	0.001 54	0.001 9
排放标准**	/	/	2	/	1.3	0.01	0.05	0.002	3
GB 5085.3—2007	/	/	<5	/	<100	<1	<5	<5	<100

注:* 为仪器检出限按照国际标准化组织中方法进行测定,** 为世界卫生组织建议污水排放标准,n. d 表示未检出。

2.4 铁尾矿砂 H-HSY-01 对水体中磷的吸附动力学分析

铁尾矿对磷的吸附是一个复杂过程,吸附动力学可揭示其吸附原理及特性。样品 H-HSY-01 对磷具体吸附过程如图 1 所示,呈现前期快速增加,后期趋于平缓的规律。在最初的 24 h 内单位磷吸附量可迅速增加至 0.12 mg/g,96 h 后吸附量为 0.14 mg/g 达到 97.06%后且逐渐接近恒定值,表明吸附达到了平衡,最大吸附量为 0.15 mg/g。

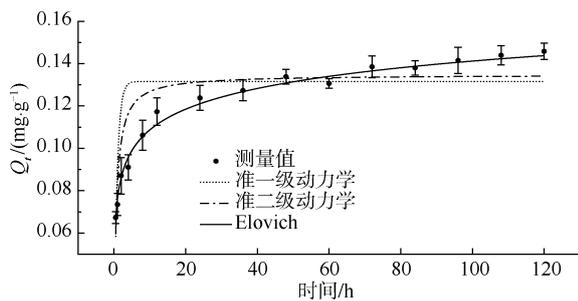


图 1 铁尾矿砂对水体磷的吸附动力学曲线

Fig. 1 Adsorption Kinetic Curve of Iron Tailings Sand on Water Body Phosphorus

准一级、准二级以及 Elovich 动力学模型的拟合参数如表 4 所示。其中准一级动力学方程对吸附过程拟合较差, R^2 仅为 0.8026, 准二级动力学方程及 Elovich 模型对吸附过程拟合较好, R^2 分别为 0.9665 和 0.9914, 说明在铁尾矿砂对磷的吸附过程中准二级动力学在反应中占主导地位, 由该模型计算的吸附容量为 0.13 mg/g, 与试验值 0.15 mg/g 相似。该结果表明铁尾矿砂对磷的去除过程是化学吸附, 在介质表面和吸附质之间存在化学键合^[14]。但 Elovich 模型更适合对该吸附过程的描述, Elovich 方程是基于假定固相表面吸附能的非均质分布, 可反应颗粒表面的不规则性, 说明存在不同活性吸附位点^[8], 因此认为铁尾矿对磷的吸附行为属于一种非均匀表面的多层化学吸附过程。

2.5 聚磷菌 G2 强化铁尾矿砂 H-HSY-01 吸附除磷性能

吸附剂的选择是吸附除磷的关键, 为了进一步提高除磷效率, 开展铁尾矿砂 H-HSY-01 与聚磷菌 G2 的协同除磷试验。结果如图 2 所示, H-HSY-01 和聚磷菌 G2 单独作用时的除磷率分别为 51.59% 和 19.20%。优先投加铁尾矿 48 h 后再接种菌株 G2 的协同试验组最终除磷率为 75.78%, 比二者之

表 4 铁尾矿砂对水体磷的吸附动力学拟合参数
Tab. 4 Adsorption Kinetics Fitting Parameters of Iron Tailings Sand on Water Body Phosphorus

动力学模型	参数	数值
准一级动力学	K_1 / min^{-1}	1.1734
	$Q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0.1316
	R^2	0.8026
准二级动力学	$K_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0.1168
	$Q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	0.1348
	R^2	0.9665
Elovich 动力学	$A_e / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	3.1035
	$B_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	70.7977
	R^2	0.9914
	实际测量值	$Q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$

注: K_1 表示准一级动力学反应常数; Q_e 表示吸附平衡量; K_2 表示准二级动力学反应常数; A_e 表示初始反应/吸附速率常数; B 表示吸附能/反应能常数。

和提高了 7.05%, 说明铁尾矿砂与聚磷菌联合除磷并不是简单的累加效应, 而是协同增效作用。H-HSY-01 表面粗糙、内部孔隙丰富、空隙率高, 是良好的生物载体, 可为菌株的生长、附着提供适宜的环境和营养物质, 更有益于尾矿表面生物膜的形成^[15-16]。另一方面, 菌株 G2 则通过好氧吸磷的方式将尾矿表面吸附的磷酸根离子储存于体内, 通过生物再生的方式恢复吸附剂的吸附能力^[17-18]。铁尾矿的吸附沉淀作用与生物聚磷相辅相成, 达到更高标准的污水处理要求^[19]。

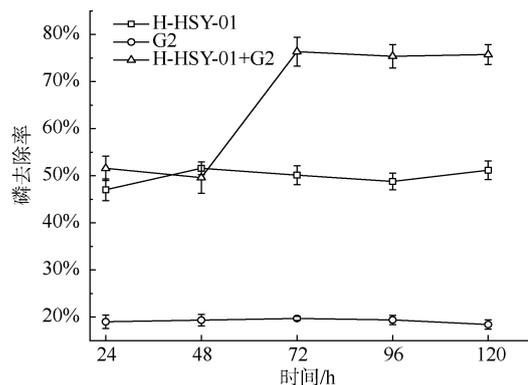


图 2 H-HSY-01 与菌株 G2 协同强化除磷

Fig. 2 Synergistic Enhancement of Phosphorus Removal by H-HSY-01 and Strain G2

2.6 粒径对协同除磷效果的影响

分别取 7 种不同粒径范围的 H-HSY-01 对模拟水样中磷进行吸附试验, 由图 3 可知, 协同除磷

效率随粒径的减小而逐渐增高, 粒径为 0.250~0.450 mm 时吸附效果最佳, 磷去除率达到最大 70.64%, 继续减小粒径整体除磷效率无显著变化。选矿过程中过度研磨导致过小粒径尾矿多孔结构破坏, 进而影响对磷的吸附效能。而 0.250~0.450 mm 粒径的改性铁尾矿砂比表面积以及孔隙结构更大, 对水中 PO_4^{3-} 的亲合力也更强^[20]。此外有研究认为钢渣作为吸附剂与生物除磷相结合协同除磷过程中过小的粒径不利于后期钢渣去除^[21], 综合考虑吸附性能及在原料中占比情况, 在实际应用中可以选择粒径为 0.250~0.450 mm 的铁尾矿砂除磷效果较佳。

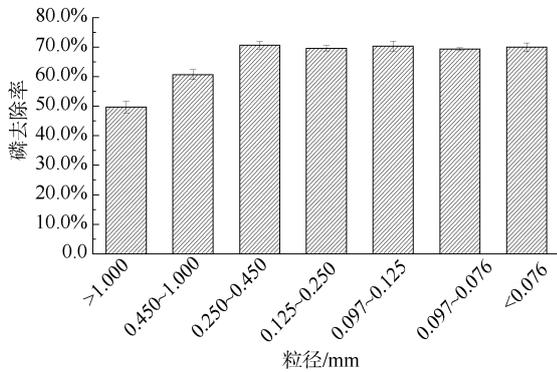


图3 不同粒径对协同除磷效果的影响

Fig. 3 Effects of Different Particle Sizes on Collaborative Phosphorus Removal

2.7 投加量对协同除磷的影响

在一定的初始磷浓度下吸附剂的投加量与吸附位点的多少呈正相关, 本研究中 H-HSY-01 投加量选取 0.5~10.0 g/L。由图 4 可知, 当投加量逐渐增加时, 磷去除率逐渐增加, 在添加量为 7.5 g/L 时可达 84.56%, 与投加 10.0 g/L 时的 85.04% 无显著

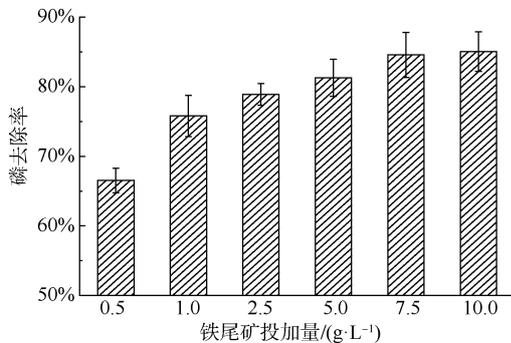


图4 铁尾矿投加量对协同除磷的影响

Fig. 4 Effect of Iron Tailings Dosages on Collaborative Phosphorus Removal

差异。理论上铁尾矿添加量越多活性位点相应越多, 但投加量越多越容易造成铁尾矿结块最终影响实际除磷效率, 同时后续处理也会增加成本, 因此实际应用中可以通过调节铁尾矿的投加量调节出水磷浓度以达到不同排放标准。

2.8 溶液 pH 对协同除磷的影响

pH 对 H-HSY-01 与 G2 协同除磷效果的影响如图 5 所示, 在 pH 值为 3.0~5.0 时除磷效率呈下降趋势。Debicka 等^[22]认为在酸性条件下尾矿对磷的去除机制主要为物理吸附, 金属氧化物表面对磷的吸附随 pH 的增加而逐渐减少, 进而导致除磷率的下降。此后随着 pH 的继续增大除磷率逐步上升, 在 pH 值=7.0 时达到最大值 78.34%。在协同除磷过程中较低 pH 严重抑制了菌株 G2 生长, 当 pH 值继续增加至 6.0 时, 整体环境适宜 G2 生长并发挥聚磷作用, 除磷率开始逐步增加。而当溶液中的 pH 值>8 且继续增加时, 磷的去除率急速下降。其主要原因随着 pH 的增加, 尾矿表面因带负电阻碍了 PO_4^{3-} 的吸附, 且有更多的 OH^- 与 PO_4^{3-} 竞争金属离子, 从而导致磷酸盐去除率的下降。此外, 在初始 pH 值为 8.0~9.0 时, 加入铁尾矿后环境 pH 继续升高, 对聚磷菌的生长与除磷有不利影响, 因此造成除磷率显著下降。

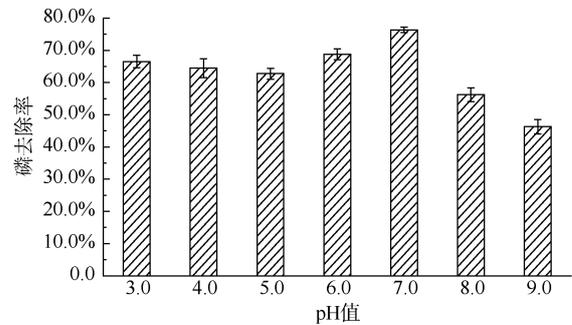


图5 pH 值对协同除磷效果的影响

Fig. 5 Effect of pH Value on Collaborative Phosphorus Removal

2.9 氧环境对协同除磷的影响

曝气是污水处理最耗能的单元, 为探究氧环境对协同除磷的影响, 考察了实验室条件下摇床转速对除磷效果的影响。由图 6 可知, 当转速逐渐增加时, H-HSY-01 协同聚磷菌 G2 的除磷效率先上升后下降。在转速为 240 r/min 时磷去除率最大值为 77.50%。转速直接影响培养过程中培养基的营养物质是否分配均匀, 溶解氧是否充足, 这与微生物的

生长情况及代谢状况息息相关。转速过慢则会导致培养液中溶解氧不足,抑制菌株生长;转速过快则会产生较大的离心力,导致菌株异常生长,还会影响菌株在铁尾矿表面的附着,不利于铁尾矿与聚磷菌耦合体系的建立,并最终影响对磷污染物的处理效能。因此要想获得最佳除磷效益必须选择合适的溶氧环境,在实际运行工程中可在保证除磷效率的前提下选择低曝气条件以降低运行成本。

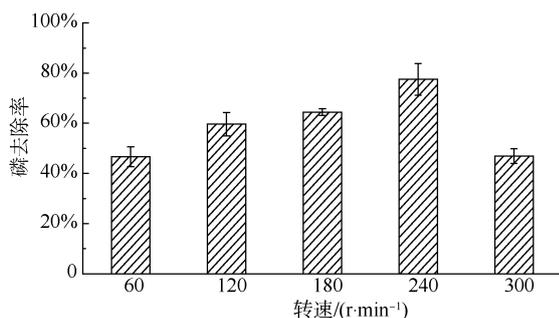


图6 转速对协同除磷的影响

Fig. 6 Effect of Rotating Speed on Collaborative Phosphorus Removal

3 结论

(1)对河北境内不同类型铁尾矿砂样品主要成分进行了分析,筛选出一种对水体磷具有较好去除能力的铁尾矿砂 H-HSY-01,其对磷的去除过程符合准二级动力学模型且更接近 Elovich 模型,在介质表面和吸附质之间存在化学键合,属于非均匀表面的多层化学吸附。

(2)H-HSY-01 有毒重金属浸出浓度远低于《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)要求,表明将其应用于水体除磷是相对安全的。

(3)铁尾矿砂 H-HSY-01 与聚磷菌 G2 联合处理含磷废水,在初始 pH 值为 7.0、优先添加 7.5 g/L 粒径为 0.250~0.450 mm 的铁尾矿砂,48 h 后接入聚磷菌 G2 具有较好的协同增效作用。

利用铁尾矿资源制备高性能高附加值材料是近年来发展趋势之一,铁尾矿砂具有吸附能力强,安全性高和价格低廉的优点,在净化含磷废水方面潜力巨大。可将其作为主要原料,辅于部分粉煤灰,通过高温焙烧制备多孔陶粒,实现百分百固废资源化利用;也可以利用铁尾矿与其他吸附材料混合制备出性能更优的复合改性吸附材料应用于污废水治理。在化工产品方面以铁尾矿替代化学纯原料制备介孔分子筛,开发分子筛绿色合成工艺,降低分子筛合成

成本的同时减少污染物排放,亦是实现铁尾矿高值化利用的新思路新方向。

参考文献

- [1] 崔忠超. 城市水污染的现状与治理措施分析[J]. 资源节约与环保, 2022(11): 74-77.
CUI Z C. Analysis of the current situation and treatment measures of urban water pollution [J]. Resources Economization & Environmental Protection, 2022(11): 74-77.
- [2] ZHU B Y, YUAN, R F, WANG S N, et al. Iron-based materials for nitrogen and phosphorus removal from wastewater: A review [J]. Journal of Water Process Engineering, 2024, 59: 104952-104968. DOI: 10.1016/J. JWPE. 2024. 104952.
- [3] DONG K Y, QIU Y L, WANG X X, et al. Towards low carbon demand and highly efficient nutrient removal: Establishing denitrifying phosphorus removal in a biofilm-based system [J]. Bioresource Technology, 2023, 372: 128658-128658. DOI: 10.1016/J. BIORTECH. 2023. 128658.
- [4] 邓钦, 钟溢健, 李金城, 等. 新型除磷填料的制备及再生能力试验[J]. 工业水处理, 2022, 44(8): 140-146.
DENG Q, ZHONG Y J, LI J C, et al. Preparation and regeneration ability test of a new type of phosphorus removal filler [J]. Industrial Water Treatment, 2022, 44(8): 140-146.
- [5] QIN Y F, CHEN M S, LIU S C, et al. Runoff regulation and nitrogen and phosphorus removal performance of a bioretention substrate with HDTMA-modified zeolite [J]. Frontiers in Environmental Science, 2023, 10(20): 1-15.
- [6] WANG C L, GUI H R, LI C, et al. Effect of magnetic iron-zirconium modified zeolite on the different phosphorus forms in river sediment under aerobic and anoxic conditions [J]. Water Science and Technology, 2021, 84(4): 941-953.
- [7] PAN F, WEI H, HUANG Y L, et al. Phosphorus adsorption by calcium chloride-modified buckwheat hulls biochar and the potential application as a fertilizer [J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 444: 141233-141248. DOI: 10.1016/j.jclepro. 2024. 141233.
- [8] JIN H Y, LI L, MENG X Y, et al. A novel lanthanum-modified copper tailings adsorbent for phosphate removal from water [J]. Chemosphere, 2021, 281: 130779-130779. DOI: 10.1016/j.chemosphere. 2021. 130779.
- [9] 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. 固体废物鉴别标准 通则: GB 34330—2017[S]. 北京: 中国环境科学出版社出版, 2017.
Ministry of Environmental Protection, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine. Identification standards for solid wastes General rules; GB 34330—2017 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2017.

(下转第 171 页)

- Wenzhou[J]. *China Water & Wastewater*, 2023, 39(24): 63–70.
- [3] 郭杨. 江苏省城乡饮用水水质安全保障实践[J]. *中国给水排水*, 2023, 39(4): 36–41.
- GUO Y. Practice of drinking water quality security in urban and rural areas of Jiangsu Province[J]. *China Water & Wastewater*, 2023, 39(4): 36–41.
- [4] 张正德, 张珏靓, 李树平, 等. 城乡一体化供水特点与实践[J]. *给水排水*, 2018, 44(12): 17–20.
- ZHANG Z D, ZHANG J L, LI S P, et al. Characteristics and practices of integrated urban and rural water supply[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2018, 44(12): 17–20.
- [5] 刘宝, 于召强, 孙艺祯, 等. 自来水厂有机物去除规律的研究[J]. *供水技术*, 2019, 13(3): 19–21.
- LIU B, YU Z Q, SUN Y Z, et al. Study on the removal of organic matter in waterworks[J]. *Water Technology*, 2019, 13(3): 19–21.
- [6] 刘羽. 水源型水库分层取水改造工程方案比选研究—以陕西石头河水库为例[D]. 西安: 西安理工大学, 2023.
- LIU Y. Comparison and selection of layered water extraction and renovation engineering schemes for water source type reservoirs—Taking the Shitouhe Reservoir in Shaanxi Province as an example [D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2023.
- (上接第 131 页)
- [10] 环境保护部. 固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法; HJ 557—2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- Ministry of Environmental Protection. Solid waste-Extraction procedure for leaching toxicity-Horizontal vibration method; HJ 557—2010[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2010.
- [11] 国家环境保护总局. 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法; HJ/T 299—2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- State Environmental Protection Administration. Solid waste-Extraction procedure for leaching toxicity-Sulphuric acid & nitric acid method; HJ/T 299—2007 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2007.
- [12] 吴健, 方楠, 盛龙, 等. 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, et al. 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.
- [13] CHENG H, SHI W, LIU S, et al. Adsorption of phosphate by two-step synthesis of ceramsite from electrolytic manganese residue/dredged sludge[J]. *Materials*, 2024, 17(4): 040939.
- [14] SCOTT C P S I, PENN J C. Effects of redox on the phosphorus removal ability of iron-rich phosphorus sorption materials[J]. *Chemosphere*, 2024, 352: 141416. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2024.141416.
- [15] LI W L, CAI G G, LUO K, et al. Synthesis of magnesium-modified ceramsite from iron tailings as efficient adsorbent for phosphorus removal[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 326: 124817. DOI:10.1016/j.seppur.2023.124817.
- [16] CHEN R H, PAN Z L, CHU S Y, et al. Optimize the preparation of novel pyrite tailings based non-sintered ceramsite by plackett-burman design combined with response surface method for phosphorus removal[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2022, 10: 850171. DOI:10.3389/fchem.2022.850171.
- [17] 于生慧, 胡小敏, 何嘉宁, 等. 粉煤灰改性制备多金属复合材料及其对磷的去除研究[J]. *现代化工*, 2023, 43(s2): 141–147, 152.
- YU S H, HU X M, HE J N, et al. Preparation of polymetallic composite materials by modification of fly ash and its removal ability to phosphorus[J]. *Modern Chemical Industry*, 2023, 43(s2): 141–147, 152.
- [18] 陈琲琲, 唐远, 何东升, 等. 镧改性粉煤灰合成沸石的磷吸附特征研究[J]. *矿产保护与利用*, 2023, 43(3): 152–159.
- CHEN B B, TANG Y, HE D S, et al. Phosphorus adsorption properties in waste water of La-modified synthetic zeolite from coal fly ash [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2023, 43(3): 152–159.
- [19] 辛雨瑶, 伍孝平, 刘丹, 等. 镧改性苕麻秆生物炭材料除磷性能的探究[J]. *当代化工*, 2023, 52(5): 1031–1037.
- XIN Y Y, WU X P, LIU D, et al. Study on phosphorus removal performance of lanthanum modified ramie rod biochar material [J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2023, 52(5): 1031–1037.
- [20] 刘艳芳, 高玮, 尹思婕, 等. 铁、锆改性生物炭对水中磷的吸附特性及机理研究[J]. *工业水处理*, 2022, 42(11): 153–161.
- LIU Y F, GAO W, YIN S J, et al. Adsorption characteristics and mechanism of phosphate in wastewater by iron-zirconium modified biochar[J]. *Industrial Water Treatment*, 2022, 42(11): 153–161.
- [21] 王凤君. 改性膨润土对水中磷酸盐吸附作用及对底泥磷释放控制作用[D]. 上海: 上海海洋大学, 2023.
- WANG F J. Adsorption of phosphate in water and control of phosphorus release from sediment by modified bentonite [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2023.
- [22] DEBICKA M, MORSHEZIZAD M, LEINWEBER P. The effects of dissolved organic matter derived from agricultural waste materials on phosphorus sorption in sandy soils[J]. *Agriculture*, 2023, 13(11): 2164.