

褐铁矿纳米结构化相变零价铁及其除磷性能

刘海波, 张如玉, 陈天虎*, 陈陈, 陈冬

合肥工业大学 资源与环境工程学院, 纳米矿物与环境材料实验, 合肥 230009

摘要:利用 X 射线粉末衍射仪、X 射线荧光光谱仪、热分析仪、场发射扫描电镜表征手段研究了铜陵褐铁矿的矿物组成及其形貌形态特征, 通过热处理方式获得褐铁矿纳米结构化相变零价铁作为动态柱填料并探究其除磷性能。结果表明, 铜陵褐铁矿主要由针铁矿(>90%)和石英组成, 针铁矿晶体呈针状和片状, 具纳米尺寸, 集合体呈笋状和球状; 热处理促使针铁矿进一步纳米结构化相变形成零价铁, 具多孔结构、高比表面积特征; 零价铁作为动态柱填料净化模拟含磷(5 mg/L)废水可运行 1 年以上, 磷去除效率超过 99%, 出水磷浓度达到城镇污水一级 A 排放标准(0.5 mg/L)。研究结果可促进褐铁矿资源在保护环境中的应用, 也为深度处理含磷废水提供一种新材料。

关键词:褐铁矿; 针铁矿; 纳米结构化; 相变; 除磷

中图分类号: P578.1⁺2 文章编号: 1007-2802(2016)01-0064-06 doi: 10.3969/j.issn.1007-2802.2016.01.008

The Phase Change of Limonite into Zero Valent Iron by Nano-Structuring and Its Performance on Removal of Phosphate

LIU Hai-bo, ZHNAG Ru-yu, CHEN Tian-hu*, CHEN Chen, CHEN Dong

Laboratory for Nanomineralogy & Environmental Material, School of Resources & Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China

Abstract: XRD, XRF, TG/DTG and FESEM were utilized to study characteristics of the mineral phase and morphology of limonite from the Tongling area. Zero valent iron (ZVI) was prepared by thermally treating limonite in hydrogen and is then used to study the performance on removal of phosphate from aqueous solution in this paper. The result shows that the Tongling limonite was mainly composed of goethite (over 90%) and quartz. The goethite occurs as nano-sized acicular and flaky crystals in bamboo shoot and ball shaped aggregates. Thermal treatment of goethite resulted in its nano-structuring and the formation of zero valent iron with properties of porous structure and large specific surface area in the goethite. The zero valent iron was utilized as filter to remove phosphate from phosphate-bearing water (5 mg/L) and is able to be run for over one year, with the removal efficiency of over 99%. The P concentration of treated waste water is lower than 0.5 mg/L which can satisfy the national discharge standard of pollutants for municipal waste water treatment plant. This will favor the application of the limonite in field of environment protection, especially as a new material for treating P-containing sewage.

Key words: limonite; goethite; nano-structuring; phase change; removal of phosphate

褐铁矿一般是由铁硫化物、铁碳酸盐、含铁硅酸盐风化氧化沉淀聚集形成, 主要组成矿物有针铁矿、纤铁矿、水铁矿等, 这些矿物晶体多呈纳米粒级, 其中针铁矿最稳定。针铁矿广泛存在于表生氧化环境中, 也是土壤和沉积物中极具表面活性和生物化学活性的重要组成部分之一(周玮等, 2007)。目前

关于针铁矿的研究主要从地球化学、土壤学、矿物学、生物学、环境学等方面着手(Cornell and Schwertmann, 2003; 黄丽等, 2007; 李超和杨守业, 2012; 邹雪华等, 2013), 而利用其纳米矿物学特性作为新型材料则少见报道(Liu *et al.*, 2013b; Chang *et al.*, 2014)。

收稿日期: 2015-04-14 收到, 2015-10-26 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41402030, 41372045); 中国博士后科学基金资助项目(2014M551794)

第一作者简介: 刘海波(1984-), 男, 讲师, 博士, 研究方向: 纳米矿物. E-mail: liuhaibosky116@hfut.edu.cn.

* 通讯作者简介: 陈天虎(1962-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向: 纳米矿物. E-mail: chentianhu@hfut.edu.cn.

另一方面,磷是水体富营养化的主要因子之一,生活污水深度除磷是防止水体富营养化的重要途径(翟由涛,2010)。目前,废水除磷的方法主要有生物法、化学法和吸附法(许虹等,2008;彭喜花和陆勇,2012;王菊等,2012;王荣昌等,2013)。但生活污水深度除磷主要依赖于吸附法,这是国内外研究的热点。吸附法除磷技术的关键在于廉价高效吸附剂的创制和应用。目前除磷吸附剂的研究主要集中在黏土矿物、金属氧化物矿物以及固体废弃物。黏土矿物质主要有蒙脱石、高岭石、沸石、凹凸棒石等(彭喜花和陆勇,2012);金属矿物质主要有氧化铁矿物、氧化铝矿物、氧化锰以及硫化铁矿物(刘瑞等,2003);固体废弃物主要有粉煤灰、钢渣等(邓雁希等,2005)。但少见关于热处理褐铁矿相变产物除磷的报道(Liu *et al.*,2013b)。

因此,本文在研究铜陵褐铁矿矿物组成、化学成分、形貌形态的基础上,通过氢还原热处理方式使褐铁矿进一步纳米结构化相变形成零价铁。并利用褐铁矿纳米结构化相变零价铁作为动态柱填料吸附磷。首先通过对进、出水磷浓度的长期动态监测,考察水力停留时间对该填料除磷性能的影响;然后通过X射线光电子能谱表征,分析除磷前后填料表面变化。其目的在于充分认识铜陵褐铁矿的纳米矿物学特性,增强对纳米褐铁矿材料属性的认识,尝试开发一种新型除磷填料。

1 实验部分

1.1 热处理褐铁矿

实验用褐铁矿取自安徽省铜陵市新桥,矿样经破碎、筛分,得到粒径为0.38~0.83 mm(20~40目)的颗粒样品,储存备用。颗粒使用前在550℃温度下经氢气还原3 h。具体操作是:装填适量颗粒于石英玻璃管(高度不超过3 cm),将矿样所在承托层置于管式电加热炉中间位置,固定后连接氢气发生器,气体流速控制在200 mL/min,检查气密性,吹扫10 min后进行程序升温(10 K/min),550℃保温3 h后冷却至室温,收集用于进一步表征和吸附磷。

1.2 矿物表征

利用X射线荧光光谱仪(XRF-1800,Rh靶)表征褐铁矿的化学组成;通过热重/差热分析仪(TG/DTG Q500,氮气氛围,升温速率10 K/min,室温至900℃)获得褐铁矿热稳定性及烧失量;通过X射线粉末衍射仪(XRD,丹东DX-2700)表征褐铁矿热处理前后及吸附磷前后矿物组成情况;利用表面积和

孔径分析仪(Quantachrome,NOVA3000e,吸脱附分析前进行室温脱气12 h)表征样品的比表面积及平均孔径;利用场发射扫描电镜(FESEM,JEOL JSM-7001F)表征褐铁矿热处理前后形貌变化;通过X射线光电子能谱仪(XPS,ESCALAB250Xi,步进0.1 eV)表征热处理褐铁矿前后矿物表面磷和铁信息以及吸附后动态柱不同位置矿物表面磷的相对含量。FESEM表征在昆士兰科技大学完成,其余表征均在合肥工业大学完成。

1.3 动态柱吸附磷

为了探究热处理褐铁矿相变产物对溶液中磷(磷酸根)的吸附性能,实验设计了动态柱吸附装置(图1)。配制5 mg/L模拟含磷废水,经蠕动泵输送以过滤方式流过吸附床层,吸附床层高300 mm,直径12 mm。动态吸附柱运行420天后,在图1中1、2、3、4位置取10 mm高度样品用于XRD和XPS表征。取样后再混合均匀装填动态柱继续运行。

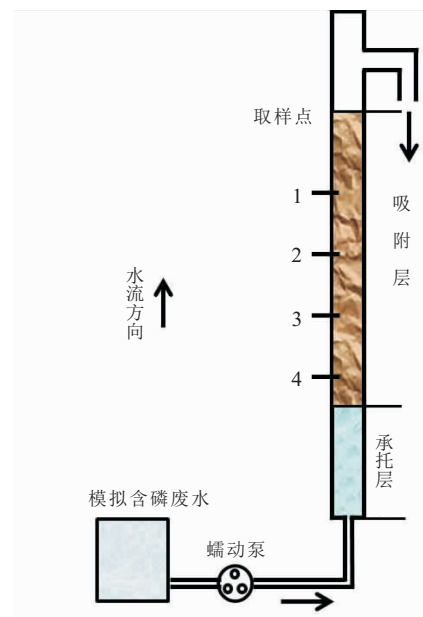


图1 褐铁矿热处理产物除磷动态吸附装置

Fig.1 Schematic system of the adsorption of phosphate by thermally treated limonite

2 结果与讨论

2.1 褐铁矿组成分析

图2是褐铁矿及其热处理相变产物的XRD图谱。从图中可以看出,褐铁矿XRD图谱中位于21.2°、33.3°、34.8°、36.8°处的衍射峰比标准数据库发现,这些衍射峰为针铁矿的特征衍射峰。此外,位于26.4°的衍射峰鉴别为石英的特征衍射峰。也就是说,XRD表征结果显示实验用褐铁矿主要由

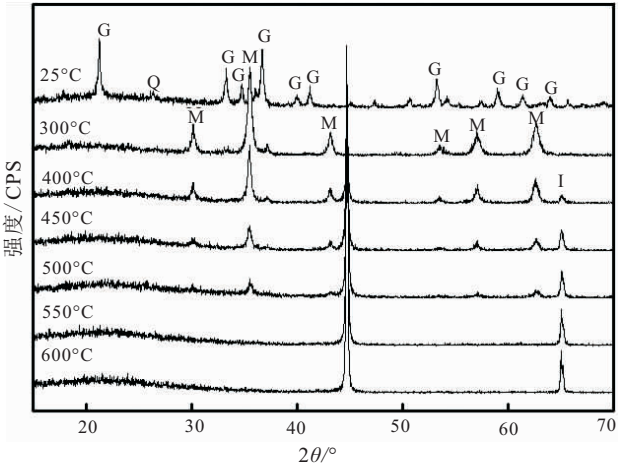


图2 褐铁矿及不同温度热处理褐铁矿相变产物 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of limonite and thermally treated limonites at various temperatures

针铁矿和石英组成。

图3是铜陵褐铁矿的热重/微商热重及X射线荧光光谱分析结果。从图中可见,褐铁矿从室温到178℃失重1.32%,在178~900℃失重10.78%,且在258℃和280℃处可见明显的失重微分峰。前期研究表明针铁矿在低于200℃条件下有3种水脱附阶段:表面范德华力作用水、表面氢键作用力水以及表面结构水(Liu *et al.*, 2013c)。另外,针铁矿结构水的脱除及其相变温度(200~300℃)早有报道(Ruan *et al.*,2001)。由此可推断,178℃前的失重应归咎于针铁矿表面水的脱附。178~900℃之间的失重应归咎于针铁矿结构水脱除。理论上,针铁矿结

构水完全脱除失重为10.11%,此数据略小于实验测试值10.78%,表明该褐铁矿中可能还有少量富水矿物如黏土矿物或水铁矿等。微商热重显示的2个肩峰表明该针铁矿结晶度高(Liu *et al.*, 2012)。XRF结果显示该褐铁矿主要化学组成为Fe₂O₃ 84.8%, SiO₂ 1.9%, Al₂O₃ 0.6%和烧失量12.1%。此结果可佐证XRD和TG对褐铁矿组成的表征分析。

图4是褐铁矿热处理前后扫描电镜图。从图中可明显看出由针状晶体形成的笋状聚合体(图4b)和由片状晶体形成的球状体(图4c),且针状和片状晶体均呈纳米尺寸。结合上述对褐铁矿组成分析,不难判断该笋状聚合体和球状体均为针铁矿集合

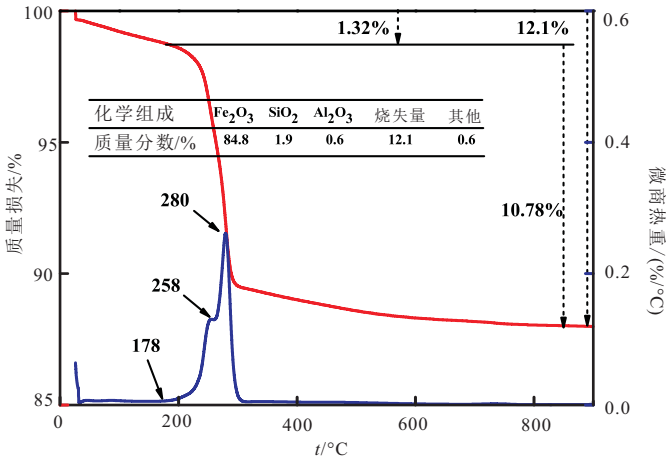


图3 褐铁矿热重及化学组成表征结果
Fig.3 TG and chemical composition of limonite

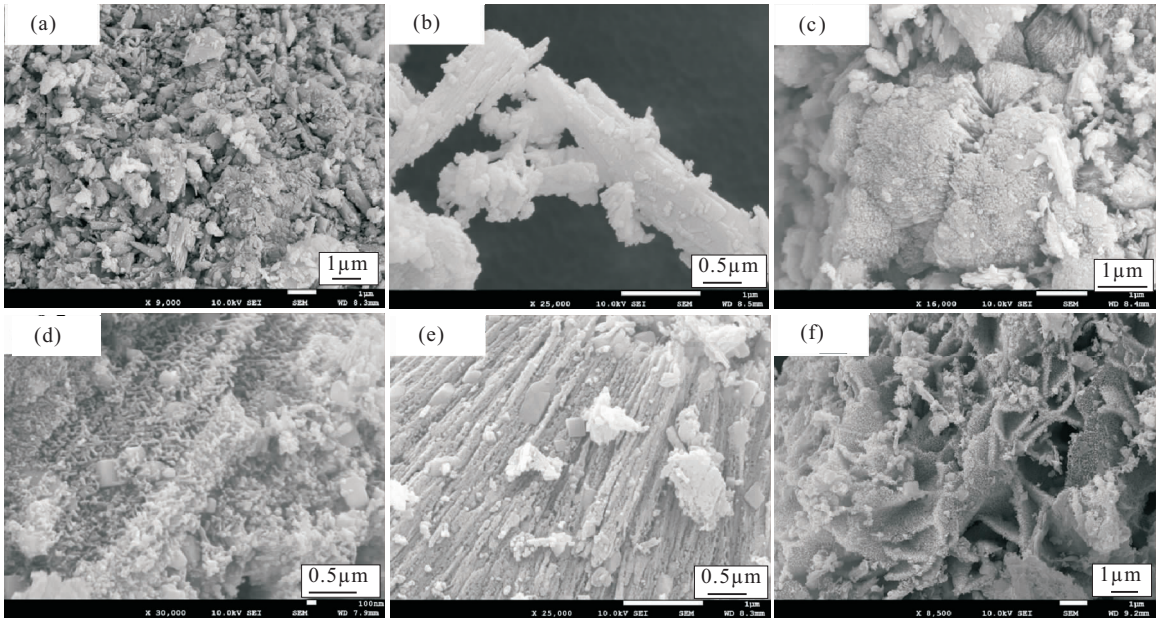


图4 褐铁矿热处理前(a, b, c)后(d, e, f)场发射扫描电镜图
Fig.4 FESEM images of limonite before(a, b, c) and after(d, e, f) the thermal treatment

体。针铁矿形成的自然环境赋予了其晶体和聚集体形貌和形态的多样性,同时也使得少量其他杂质矿物存在,扫描电镜图片中的不规则形状的物质可能是针铁矿之外的杂质矿物(图 4a)。

上述分析表明,实验用褐铁矿主要由针铁矿(> 90%)和石英组成,可能含有少量的黏土矿物和水铁矿等。其中,针铁矿结晶度高,晶体呈针状和片状形态,聚集体呈笋状和球状形貌。

2.2 热处理褐铁矿产物分析

不同温度氢还原褐铁矿的 XRD 结果见图 2。从图中可以看出,氢气气氛中热处理温度达到 300℃后,针铁矿特征衍射峰已完全消失,取而代之的是磁铁矿特征衍射峰,这主要是还原气氛中针铁矿相变形成磁铁矿的缘故。当热处理温度达到 400℃时出现了铁单质的特征衍射峰,同时磁铁矿衍射峰强度有所降低,且随着热处理温度的增加,磁铁矿衍射峰强度逐渐降低,相反地,铁单质衍射峰逐渐增强。这主要是由于磁铁矿在还原气氛中逐渐相变形成单质铁,且温度的升高也加速了单质铁的结晶与生长。图 4d~4f 给出了褐铁矿热处理产物形貌特征。图 4e 呈现了热处理产物短柱状晶体特征以及其交织形成的网状聚集体形貌;图 4d 呈现了针状晶体特征及其聚合形成的扇形形状且针状晶体上可见大小不一的孔洞,表明针铁矿经热处理继承了原有的晶体形貌,结构水的脱除促使其相变并形成具多孔特征的单质铁;图 4f 展现了片状晶体脱水相变形成了纳米级单质铁。扫描电镜结果表明针铁矿在 550℃热处理过程中继承了原有晶体形貌特征,在脱水过程中伴随着纳米结构化相变,并最终形成具多孔结构的零价铁。

比表面积和孔分析仪表征结果也能反应褐铁矿及其热处理产物孔结构演化规律。从表 1 中可以看出,褐铁矿的比表面积为 13.94 m²/g,随热处理温度升高到 600℃,其比表面积有明显的先增大后减小的趋势,即从 13.94 m²/g 增到 37.52 m²/g 继而减小到 17.24 m²/g,并在 300℃时最大。这主要是由于在 300℃条件下,针铁矿已经开始脱水进一步纳米结构化相变形成磁铁矿,继续增加温度促使磁铁矿相变形成单质铁并形成了多孔结构特征。前期研究结果表明针铁矿 300℃度相变形成赤铁矿过程中继承了针铁矿晶体针状形貌特征,同时形成纳米级导致比表面积剧增,继续增加温度促使相变产物晶体的生长,进而降低了比表面积(Liu *et al.*, 2013a)。由表 1 可见褐铁矿相变产物平均孔径的变化情况,其先增加后减小的变化趋势与针铁矿结构水脱除及相变产物晶体生长密切相关。综合 X 射线衍射及比表面积和孔分析,实验选择 550℃条件下热处理 3 h 相变产物作为动态柱吸附磷填料。

表 1 褐铁矿不同温度热处理产物比表面积及孔径
Table 1 Specific surface area and pore size of limonite thermally treated at various temperatures

热处理温度/℃	25	300	400	450	500	550	600
比表面积/(m ² /g)	13.94	37.52	26.24	25.52	21.89	20.3	17.24
平均孔径/nm	9.43	10.6	18.21	18.61	22.99	20.94	20.15

2.3 动态柱吸附磷性能

图 5 展示了 550℃热处理褐铁矿相变零价铁动态吸附磷结果。实验中通过改变蠕动泵转速调控水力停留时间,进而探究水力停留时间对褐铁矿纳米结构化相变产物除磷性能的影响。实验中磷初始浓度维持在 5 +0.2 mg/L。从图 5 可以看出,当

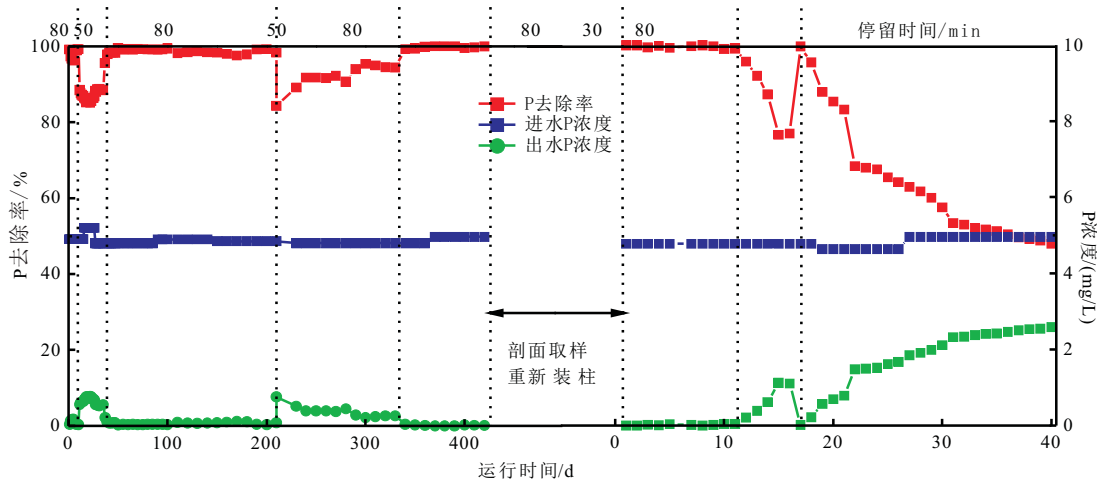


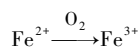
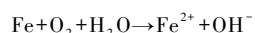
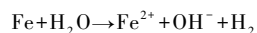
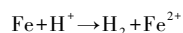
图 5 褐铁矿相变零价铁除磷动态吸附结果

Fig.5 Removal by the ZVI derived from the thermally treated limonite as a function of running time

初始浓度为 4.92 mg/L, 停留时间为 80 min 时(运行的前 10 天)磷去除率始终超过 99%; 当停留时间调整为 50 min 时(运行第 11 天), 磷去除率迅速降为 86%; 停留时间再次调整为 80 min 后, 磷去除率恢复超过 99%; 运行 210 天后, 停留时间又调整为 50 min, 磷去除先是降低至 84%, 之后又逐渐提高到 94%; 调整停留时间为 80 min 后, 磷去除率又恢复到 99% 以上。

运行 420 天后停止运行, 按照图 1 指示位置取样, 取样高度 10 mm, 用于 XRD 及 XPS 分析。分析吸附产物物相组成, 分析吸附产物表面 Fe 及 P 的变化情况。剩余样品混合均匀、重新装填, 继续运行。继续运行 11 天内磷去除率超过 99% (停留时间 80 min); 降低停留时间至 30 min, 磷去除率降至 76%; 增加停留时间至 80 min 后, 磷去除率先是迅速达到 99%, 而后又逐渐降至 48%。

零价铁通过氧化还原作用、表面吸附作用、共沉淀作用等方式吸附或降解卤代有机物、重金属离子以及部分阴离子已有广泛的报道 (Di Palma *et al.*, 2015; Shen *et al.*, 2015), 但作为除磷填料鲜有报道 (Liu *et al.*, 2013b)。零价铁在溶液中的反应如下:



即, Fe^0 在水存在的条件下即可被氧化成 Fe^{2+} , 在溶解氧存在的条件下易被氧化成 Fe^{3+} 。生成的 Fe^{3+} 易与 PO_4^{3-} 结合生成 FePO_4 以沉淀的形式降低了溶液中磷的浓度; 另一方面, Fe^{3+} 在 $\text{pH} > 3$ 的环境中即可形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 对 PO_4^{3-} 也有很强的吸附作用 (彭喜花和陆勇, 2012)。所以, 在一定的停留时间内 (如 80 min), 零价铁构筑的动态柱尤其是具有高比表面积的零价铁对溶液中磷具有很好的去除作用。而降低停留时间 (如 30 min 或 50 min) 减少了铁的氧化率, 降低了材料对 PO_4^{3-} 吸附活性, 从而降低了磷的去除率。长时间的运行 (本实验中为 420 天), 由于 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 FePO_4 的不断生成与生长, 堵塞了颗粒间隙, 大大降低了液体的渗透性能, 导致了动态柱系统无法正常运行。经均匀混合重新装柱, 监测结果表明该材料仍然具有除磷活性。但继续运行 17 天后, 磷的去除率逐渐降低。

2.4 动态柱吸附产物分析

为了解褐铁矿纳米结构化相变产物吸附磷后

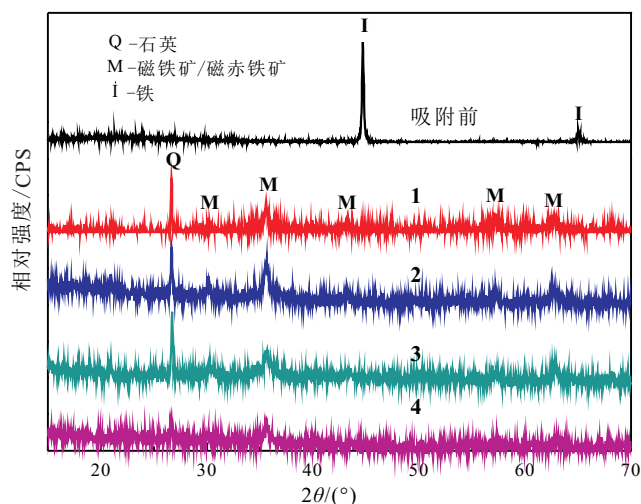


图 6 褐铁矿相变产物吸附磷前后 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of the ZVI before and after (1, 2, 3, 4) adsorption of phosphate

物相及其表面 P 和 Fe 信息的变化情况, 对吸附前后以及吸附后不同位置填料进行了 XRD 和 XPS 表征。从吸附前后 XRD 表征可以看出 (图 6), 经过 420 天的吸附磷作用零价铁的特征衍射峰已完全消失, 取而代之的是磁铁矿的特征衍射峰和石英的特征衍射峰, 从衍射峰强度和宽度推测新生磁铁矿结晶度不高, 这应该与褐铁矿相变形成零价铁的纳米尺寸有关。从吸附前后相变产物的 XPS 可以看出 (图 7), 吸附前颗粒表面可见结合能为 711.2 eV 的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 谱峰以及位于 706.7 eV 的 Fe^0 峰。吸附前 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的出现主要是由于 Fe^0 极易被氧化, 在产物表面形成铁氧化物膜; 另一方面, XPS 表征技术中 X 射线仅能穿透 2 nm 左右的厚度, 所以只能检测出少量 Fe^0 , 这也说明填料表面新生铁氧化物膜厚度只有几纳米。吸附后颗粒表面未表征出 Fe^0 , 这与 XRD 表征结果一致。说明 Fe^0 在除磷过程逐渐被氧化, 并形成相应的铁氧化物, 正是由于铁氧化物的生成与生长降低了吸附磷性能, 使得磷去除率逐渐下降。从吸附前后填料表面磷信息变化情况来看, 吸附后颗粒物表面可表征出磷的信息, 133.5 eV 和 132.6 eV 处出现明显的谱峰, 而在吸附前相应位置未发现谱峰, 说明这是吸附磷的结果且动态柱自下而上磷的相对含量逐渐降低。结合能的差异主要是磷的存在形式不同造成的, 较低结合能可能是磷以吸附态形式存在的。

动态实验结果表明, 氢气气氛热处理褐铁矿制备的纳米结构化零价铁具有很好的磷去除效果, 作为填料可长期有效净化含磷废水。

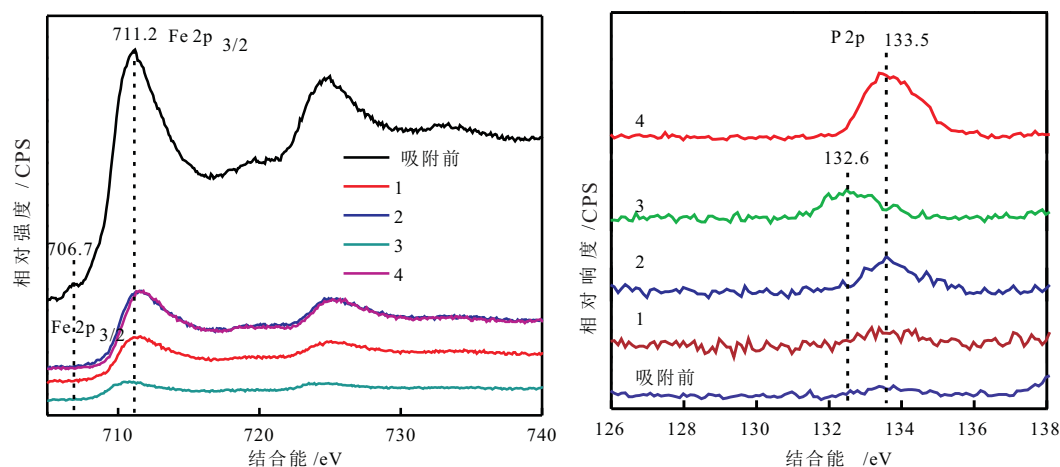


图7 褐铁矿相变产物吸附磷前后 XPS 图

Fig.7 XPS results of the ZVI before and after(1, 2, 3, 4) adsorption of phosphate

3 结论

铜陵褐铁矿主要由纳米针铁矿和石英组成,其中针铁矿超过 90%。纳米针铁矿晶体交织成笋状、扇形、片状、球状集合体,构成了纳米-微米多孔材料,针铁矿在氢气气氛下热处理过程中进一步纳米化,转变为纳米结构化多孔结构、高比面积的零价铁。动态柱吸附磷实验表明,550℃ 氢还原褐铁矿制备的零价铁具有很好的除磷效果,初始磷浓度为 5 mg/L 处理后达到污水排放一级 A 标准。

参考文献 (References):

- Chang D Y, Chen T H, Liu H B, Xi Y F, Qing C S, Xie Q Q, Frost R L. 2014. A new approach to prepare ZVI and its application in removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 244: 264–272
- Cornell R M, Schwertmann U. 2003. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. 2th edition. Weinheim: Wiley—VCH
- Di Palma L, Gueye M T, Petrucci E. 2015. Hexavalent chromium reduction in contaminated soil: A comparison between ferrous sulphate and nanoscale zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials*, 281: 70–76
- Liu H B, Chen T H, Xie Q Q, Zou X H, Qing C S, Frost R L. 2012. Kinetic study of goethite dehydration and the effect of aluminium substitution on the dehydrate. *Thermochimica Acta*, 545: 20–25
- Liu H B, Chen T H, Zou X H, Qing C S, Frost R L. 2013a. Thermal treatment of natural goethite: Thermal transformation and physical properties. *Thermochimica Acta*, 568: 115–121
- Liu H B, Chen T H, Zou X H, Xie Q Q, Qing C S, Chen D, Frost R L. 2013b. Removal of phosphorus using NZVI derived from reducing natural goethite. *Chemical Engineering Journal*, 234: 80–87
- Liu H B, Chen T H, Qing C S, Xie Q Q, Frost R L. 2013c. Confirma-

tion of the assignment of vibrations of goethite: An ATR and IES study of goethite structure. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 116: 154–159

- Ruan H D, Frost R L, Klopogge J T. 2001. The behavior of hydroxyl units of synthetic goethite and its dehydroxylated product hematite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 57(13): 2575–2586
- Shen C Y, Lu W L, Huang Y F, Wu J X, Zhang H Y. 2015. Removal of bismerthiazol from water using zerovalent iron: Batch studies and mechanism interpretation. *Chemical Engineering Journal*, 260: 411–418
- 邓雁希, 许虹, 黄玲, 钟佐荣. 2005. 矿物材料对城市生活污水中磷的去除. *有色金属*, 57(2): 136–138
- 黄丽, 刘畅, 胡红青, 刘凡, 李学垣. 2007. 不同 pH 下有机酸对针铁矿和膨润土吸附 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的影响. *土壤学报*, 44(4): 643–649
- 李超, 杨守业. 2012. 长江沉积物中赤铁矿和针铁矿的漫反射光谱分析. *地球科学-中国地质大学学报*, 37(S1): 11–19
- 刘瑞, 秦善, 鲁安怀, 郑喜坤, 王丽娟, 赵东军. 2003. 锰氧化物和氢氧化物中的孔道结构矿物及其环境属性. *矿物岩石*, 23(4): 28–33
- 彭喜花, 陆勇. 2012. 凹土/聚合氯化铁复合材料处理含磷废水的研究. *硅酸盐通报*, 31(6): 1457–1461
- 王菊, 陈天虎, 李平, 谢晶晶, 马炳德, 曹光跃. 2012. 黄铁矿净化水中低浓度磷. *矿物学报*, 32(2): 238–243
- 王荣昌, 司书鹏, 杨殿海, 励建全, 赵建夫. 2013. 温度对生物强化除磷工艺反硝化除磷效果的影响. *环境科学学报*, 33(6): 1535–1544
- 许虹, 张静, 高一鸣. 2008. 利用矿物方解石进行水体除磷实验研究. *地质前缘*, 15(4): 138–141
- 翟由涛. 2010. 吸附法除磷研究进展. *安徽农业科学*, 38(15): 8154–8158
- 周玮, 季俊峰, William B, 陈骏. 2007. 利用漫反射光谱鉴定红黏土中针铁矿和赤铁矿. *高校地质学报*, 13(4): 730–736
- 邹雪华, 陈天虎, 刘海波, 陈冬, 张萍, 谢巧勤. 2013. 热处理针铁矿的结构与色度演化. *硅酸盐学报*, 41(5): 669–673

(本文责任编辑: 刘莹)