

# 给水处理厂废弃铁铝泥对正磷酸盐的吸附特征

王昌辉, 裴元生\*

(北京师范大学环境学院, 教育部水沙科学重点实验室, 北京 100875)

**摘要:**以给水处理厂废弃铁铝泥(ferric-alum residuals, FARs)为载体, 探究了 FARs 对正磷酸盐的吸附特征. ICP、SEM 和 XRD 测试结果表明, FARs 富含铁铝元素且为无定形结构. 批量平衡实验法证实, FARs 对正磷酸盐的吸附较符合伪二级动力学模型. 在酸性环境条件下, 磷的吸附效果最好, 当 pH 值从 4.6 升至 7.6 时, 磷的吸附量下降了 40.13%, 粒径为 0.6~0.9 mm 的 FARs 对磷的吸附量最大. Freundlich 和 Langmuir 方程均能较好描述 FARs 对磷的等温吸附过程, 相关系数分别为 0.991 6 和 0.973 6, 其磷的饱和吸附量可达 45.45  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 与文献总结的各种天然和工业材料相比, FARs 具有较高的吸附量. 在相同实验条件下, 重复解吸实验得到磷的解吸率仅为 10% 左右. 吸附热力学研究表明, FARs 吸附磷的平衡吸附能为 13.36  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  且  $\Delta H^0 > 0$ 、 $\Delta S^0 > 0$ 、 $\Delta G^0 < 0$ , 吸附过程是一个自发的化学吸热反应过程. 因此, 利用给水处理厂废弃 FARs 可以高效除磷并具有“以废治废”的应用价值.

**关键词:**铁铝泥; 粒径; 动力学; 等温线; 解吸

**中图分类号:**X703.1 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2011)08-2371-07

## Characteristics of Orthophosphate Adsorption on Ferric-alum Residuals (FARs) from Drinking Water Treatment Plant

WANG Chang-hui, PEI Yuan-sheng

(The Key Laboratory of Water and Sediment Sciences, Ministry of Education, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

**Abstract:** Batch tests have been used to investigate the characteristics of orthophosphate adsorption on ferric-alum residuals (FARs) from drinking water treatment plant. ICP, SEM and XRD analyses confirm that the FARs enriched in Fe and Al elements and presented amorphism structure. Orthophosphate sorption by the FARs can be described by the pseudo-second-order kinetics equation. Fine adsorption effects of the FARs were found under lower pH values, particularly a 40.13% drop of the adsorptive capacity from pH 4.6 to pH 7.6. The FARs with grain sizes of 0.6-0.9 mm had the highest adsorption capacity of orthophosphate. Experimental data could be better fitted by the isotherm models of Langmuir ( $R^2 = 0.973\ 6$ ) and Freundlich ( $R^2 = 0.991\ 6$ ). The maximal adsorptive capacity reached 45.45  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  estimated from Langmuir isotherm model. Compared with other natural and industrial materials, FARs has relatively higher adsorption capacity. Under similar testing conditions, it was found that only about 10% orthophosphate could be desorbed from the FARs. Further study demonstrated that the mean energy of orthophosphate sorption on the FARs was 13.36  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  and the  $\Delta H^0 > 0$ ,  $\Delta S^0 > 0$  and  $\Delta G^0 < 0$ , which indicated that orthophosphate sorption on the FARs was a spontaneously endothermic chemical reaction. It can be therefore highly valued that the FARs may be applied to phosphate removal from wastewater and surface water.

**Key words:** ferric-alum residuals (FARs); grain size; kinetics; isotherm models; desorption

由于工业、农业和城市不达标废水的排放, 水体富营养化程度越来越严重, 以至于成为当今世界范围内最严重的水环境问题之一, 而磷是导致富营养化的主要元素, 当水体的总磷含量高于 0.02  $\text{mg/L}$  时, 将会促进水体富营养化<sup>[1]</sup>, 因此磷污染的控制是防治水体富营养化的关键. 磷的去除主要有物理(如吸附、沉淀和过滤)、化学(如沉淀和吸附)和生物(植物吸附和微生物降解)三类方法, 其中化学吸附法被认为是一种高效的处理方法, 目前研究较多的有粉煤灰<sup>[2~4]</sup>、赤泥<sup>[3]</sup>、钢渣<sup>[5]</sup>以及给水处理厂废弃铝泥<sup>[6]</sup>等废物<sup>[4,7,8]</sup>.

在给水处理中加入铁铝絮凝剂产生的废弃污泥

具有强烈的磷吸附特征<sup>[6,9]</sup>, 但是在国内此类研究还很少<sup>[10]</sup>, 而国外研究则集中于单一的富铁或富铝废泥<sup>[11~13]</sup>. 我国许多给水处理厂都采用铁盐和铝盐复合絮凝剂, 产生大量的复合铁铝泥(ferric-alum residuals, FARs), 如果处理不当, 会对环境造成不良影响<sup>[14]</sup>. 本研究分析了 FARs 对正磷酸盐的吸附和解吸特征, 该研究对 FARs 的再利用和“以废治废”具有重要意义.

收稿日期: 2010-10-28; 修订日期: 2011-01-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(50979007)

作者简介: 王昌辉(1987~), 男, 硕士, 主要研究方向为水污染治理及水环境修复, E-mail: anda250@163.com

\* 通讯联系人, E-mail: yspei@bnu.edu.cn

1 材料与方法

1.1 实验材料与预处理

FARs 采自北京市第九水厂(2010 年 4 月),该厂以铁盐和铝盐为絮凝剂,样品取回风干备用,除 FARs 吸附磷的粒度影响研究外,其余研究均研磨过 80 目筛以消除粒径差异的影响. FARs 经酸消解后用 ICP (ICP-AES, ULTIMA, JY, France)测定其铁铝等元素含量(见表 1),由表 1 可见,与其它废弃污泥相比, FARs 具有较高的铁铝含量且组分均衡. 电镜及能谱分析 [S-4800, 日立高新技术株式会社, 图 1(a), 表 2]和

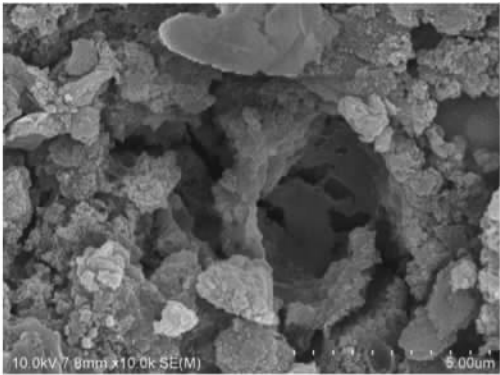
XRD[ X' Pert PRO MPD, 荷兰, 图 1(b)]表明,铁铝是 FARs 表面分布的主要元素,且为无定形结构.

表 1 给水处理厂废弃污泥中 Al、Fe、Ca 和 Mg 含量的比较 /%

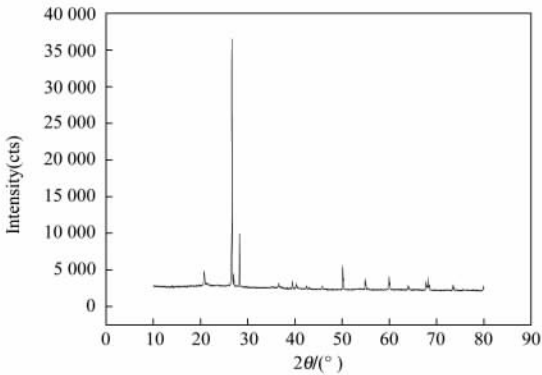
Table 1 Comparison of Al, Fe, Ca and Mg contents in different water treatment residuals/%

| 类型   | Al    | Ca               | Fe     | Mg     | 文献   |
|------|-------|------------------|--------|--------|------|
| FARs | 4. 61 | 0. 71            | 8. 91  | 0. 064 | 本研究  |
| Al-泥 | 3. 97 | nd <sup>1)</sup> | 0. 92  | nd     | [15] |
| Fe-泥 | 0. 91 | nd               | 25. 10 | nd     | [13] |
| Al-泥 | 9. 20 | nd               | 0. 62  | nd     | [13] |

1)nd 表示未检测



(a) FARs 的表面微观结构



(b) XRD 分析结果

XRD 结果表明 FARs 中存在 SiO<sub>2</sub> 晶体

图 1 FARs 的表面微观结构和 XRD 分析结果

Fig. 1 Microstructure of the FARs and its XRD result

表 2 FARs 表面的元素分布 /%

Table 2 Elements distribution on the surface of the FARs/%

| 元素     | C      | O      | Al    | Si    | S     | Ca    | Fe     | 总量  |
|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|-----|
| 所占质量分数 | 15. 27 | 41. 86 | 9. 06 | 4. 76 | 0. 70 | 1. 79 | 26. 56 | 100 |
| 原子百分数  | 25. 76 | 53. 01 | 6. 81 | 3. 44 | 0. 44 | 0. 90 | 9. 64  | 100 |

1.2 磷吸附动力学实验

称取 0. 5 g FARs, 加入 25 mL 含不同磷浓度(100、500 和1 000 mg·L<sup>-1</sup>) 溶液( 离子强度为 0. 01 mol·L<sup>-1</sup>的 KCl) 的一组离心管中,同时滴加 2~3 滴氯仿,摇匀后置于转速为 180 r·min<sup>-1</sup> 的恒温摇床(30℃ ±1℃)中振荡,分别在 2、4、6、8、10、12、24 和 48 h 取出离心管,溶液过 0. 45 μm 的微孔滤膜,采用磷酸钼锑抗法测定磷浓度,实验设平行样和空白对照.

1.3 磷吸附等温实验

将 25 mL 磷浓度为 0. 31、3. 1、15. 5、31、155、755、1 550、2 325和3 100 mg·L<sup>-1</sup> 的溶液( 离子强度为 0. 01 mol·L<sup>-1</sup>的 KCl) 置于 50 mL 离心管中,分别

投加 0. 5 g FARs,滴加 2~3 滴氯仿,摇匀后置于转速为 180 r·min<sup>-1</sup> 的恒温摇床(30℃ ±1℃) 中振荡 36 h,然后测定溶液中的磷浓度,方法同 1. 2 节.

1.4 磷的解吸附实验

将初始磷浓度分别为 310 和 620 mg·L<sup>-1</sup> 的吸附平衡后溶液( 25 mL ) 离心( 10 min, 7 000 r·min<sup>-1</sup> ),测定溶液中的磷浓度后弃去 20 mL 上清液( 即保留 5 mL 溶液 ), 分别在离心管中加入 20 mL 浓度为 0. 01 mol·L<sup>-1</sup> 的 KCl 溶液,滴加 2~3 滴氯仿振荡 24 h,取出离心管进行离心处理,测定上清液中的磷浓度,该过程重复 5 次<sup>[16]</sup>. 磷的测定方法同 1. 2 节,在计算解吸量时,减去上一次离心管中残留在 5 mL 溶液中磷的量.

1.5 磷吸附影响因素研究

称取 0.5 g FARs,采用与 1.3 节相同的实验步骤,分别考察温度、FARs 粒度和 pH 值对磷吸附等

温的影响(初始磷浓度为 500 ml·L<sup>-1</sup>),实验参数见表 3.

1.6 数据分析方法

表 3 磷吸附影响因素实验参数表

Table 3 Control factors tests for orthophosphate adsorption on the FARs

| 实验组 | 变化参数  |                                | 不变参数 |       |      |
|-----|-------|--------------------------------|------|-------|------|
|     | 变量    | 取值                             | 温度/℃ | 粒度/mm | pH 值 |
| A   | 温度/℃  | 10、20、30、40、50、60              | —    | 研磨混匀  | 6.6  |
| B   | 粒度/mm | <0.15、0.15~0.6、0.6~0.9、0.9~2.0 | 30   | —     | 6.6  |
| C   | pH 值  | 3.6、4.6、5.6、6.6、7.6、8.6        | 30   | 研磨混匀  | —    |

1.6.1 单位质量 FARs 的磷吸附量

单位质量 FARs 的磷吸附量采用式(1)计算:

$$X = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \tag{1}$$

式中,X 为单位质量 FARs 的磷吸附量,mg·g<sup>-1</sup>;c<sub>0</sub> 为磷溶液初始浓度,mg·L<sup>-1</sup>;c<sub>e</sub> 为吸附平衡后的浓度,mg·L<sup>-1</sup>;m 为吸附基质质量,g.

1.6.2 动力学拟合方程

分别采用伪一级方程(2)和伪二级方程(3)<sup>[17]</sup>

考察 FARs 吸附磷的动力学过程:

$$\ln(X_e - X_t) = \ln X_e - K_1 t \tag{2}$$

$$\frac{t}{X_t} = \frac{1}{K_2 X_e^2} + \frac{t}{X_e} \tag{3}$$

式中,X<sub>t</sub> 为 t 时间内基质对磷的吸附量,mg·g<sup>-1</sup>;X<sub>e</sub> 为磷平衡吸附量,mg·g<sup>-1</sup>;K<sub>1</sub> 为伪一级动力学速率常数;t 为吸附作用时间,h;K<sub>2</sub> 为伪二级动力学速率常数.

1.6.3 吸附等温线

分别采用 Langmuir 方程(4)和 Freundlich 方程<sup>[18]</sup>(5)考察 FARs 吸附磷的等温过程:

$$X_e = \frac{KX_m c_e}{1 + Kc_e} \tag{4}$$

$$X_e = K_F c_e^n \tag{5}$$

式中,X<sub>e</sub> 为平衡吸附量,mg·g<sup>-1</sup>;X<sub>m</sub> 为 Langmuir 理论饱和吸附量,mg·g<sup>-1</sup>;c<sub>e</sub> 为吸附平衡时溶液磷浓度,mg·L<sup>-1</sup>;K、K<sub>F</sub>、n 均为常数.

1.6.4 吸附热力学分析

FARs 吸附磷的平衡吸附能<sup>[19]</sup>由式(6)计算:

$$E = (-2K)^{-\frac{1}{2}} \tag{6}$$

K 可根据 D-R 模型的线性式(7)计算得到:

$$\ln X_e = \ln X_m - Kf^2 \tag{7}$$

式中:

$$f = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{c_e} \right) \tag{8}$$

式(6)~(8)中,E 为平均吸附能(kJ·mol<sup>-1</sup>);K 为与吸附能有关的常数;f 为 Polanyi 势能,kJ;X<sub>e</sub> 为平衡吸附量,mol·g<sup>-1</sup>;c<sub>e</sub> 为吸附平衡时溶液浓度,mol·L<sup>-1</sup>;R 为理想气体常数[KJ·(mol·K)<sup>-1</sup>];T 为绝对温度(K).

$\Delta G^0$ 、 $\Delta H^0$  和  $\Delta S^0$ <sup>[17]</sup> 及固液分配系数 K<sub>d</sub> 之间的关系如式(9)~(11),根据式(9),利用作图法可求得  $\Delta H^0$  和  $\Delta S^0$ ,再根据式(10)可求得  $\Delta G^0$ ,进而对 FARs 吸附磷进行热力学分析.

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \tag{9}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \tag{10}$$

$$K_d = \frac{(X_0 - X_e)V}{X_e m} \tag{11}$$

式中, $\Delta G^0$  为标准吉布斯自由能变(kJ·mol<sup>-1</sup>); $\Delta H^0$  为标准反应焓变(kJ·mol<sup>-1</sup>); $\Delta S^0$  为标准反应熵变[kJ·(mol·K)<sup>-1</sup>];K<sub>d</sub> 为固液分配系数(mL·g<sup>-1</sup>);m 为吸附剂质量(g);V 为溶液体积(mL);X<sub>0</sub> 为磷的初始浓度,mg·L<sup>-1</sup>;其余符号同上.

2 结果与讨论

2.1 FARs 吸附磷的动力学

不同浓度条件下 FARs 吸附磷的动力学过程见图 2.由图 2 可见,随着吸附浓度的升高,FARs 对磷的吸附量也逐渐增加.当初始磷浓度为 100 和 500 mg·L<sup>-1</sup>时,在吸附初期,吸附速率非常大,但随着时间的延长,其吸附速率逐渐降低,吸附量缓慢增加并趋于平衡,当初始磷浓度为 1 000 mg·L<sup>-1</sup>时,FARs 对磷的吸附作用初期有所波动,造成这一现象的原因可能与实验误差有关,但具体原因有待进一步研究.分别以铝泥和铁泥为载体的研究表明,FARs 对磷的慢吸附作用会持续很长时间<sup>[20]</sup>,因此,FARs 对磷的吸附也是一个“快吸附、慢平衡”的过程.从图 1 可见,在 36~48 h 之间,FARs 对磷的吸附量变化

很小,因此在后续吸附研究中,将 36 h 视为相对平衡时间.

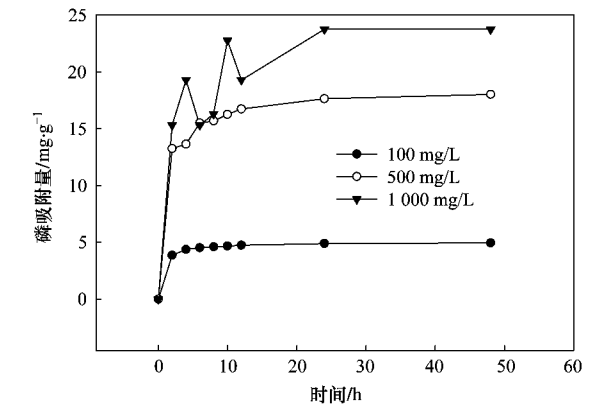
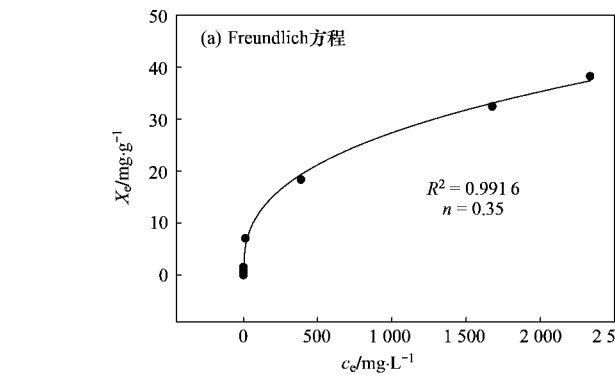


图2 不同浓度条件下 FARs 对正磷酸盐的吸附动力学特征  
Fig. 2 Kinetics of orthophosphate adsorption on the FARs for different initial concentrations

为了进一步理解 FARs 吸附磷的动力学特征,分别用伪一级动力学和伪二级动力学方程对实验数据进行拟合,结果见表 4.

从表 4 可知,2 种动力学方程均可较好地描述初始磷浓度为 100 和 500  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时 FARs 吸附磷的动力学过程,但是,伪二级动力学方程能够给出更好的拟合结果. 无论如何,当初始磷浓度为 1 000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时,两类动力学方程对实验数据的拟合效果



| 表 4 FARs 吸附磷的动力学模型拟合结果                                                   |                                         |       |         |                                                             |          |
|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-------|---------|-------------------------------------------------------------|----------|
| Table 4 Kinetic fitting results of orthophosphate adsorption on the FARs |                                         |       |         |                                                             |          |
| 动力学方程                                                                    | 初始浓度<br>/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | $X_e$ | $R^2$   | $X_{e,\text{exp}}^{(1)}$<br>/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | 误差<br>/% |
| 伪一级                                                                      | 100                                     | 4.73  | 0.990 6 | 4.96                                                        | 4.63     |
|                                                                          | 500                                     | 16.59 | 0.958 5 | 18.01                                                       | 7.89     |
|                                                                          | 1 000                                   | 20.72 | 0.823 3 | 23.74                                                       | 12.7     |
| 伪二级                                                                      | 100                                     | 5.00  | 0.999 6 | 4.96                                                        | 0.81     |
|                                                                          | 500                                     | 17.91 | 0.989 1 | 18.01                                                       | 0.56     |
|                                                                          | 1 000                                   | 23.21 | 0.882 7 | 23.74                                                       | 2.22     |

1)  $X_{e,\text{exp}}^{(1)}$  不同形态磷 48 h 的实际吸附量; 误差计算方法:  
$$\left| \frac{X_e - X_{e,\text{exp}}}{X_e} \times 100\% \right|$$

都不如低浓度时的拟合效果好;相比较而言,由伪二级动力学拟合计算得到的平衡吸附量误差  $< 2.22\%$ . 由此可见,伪二级动力学方程适宜于描述 FARs 对不同浓度磷吸附的平衡吸附量,这可能是因为伪二级动力学模型能够反映吸附作用的各种过程,如外部扩散作用、吸附作用以及内部扩散作用等<sup>[21]</sup>,可以比较真实地反映 FARs 吸附磷的作用机制.

### 2.2 FARs 吸附磷的等温线

分别用 Langmuir 和 Freundlich 方程对 FARs 吸附磷的等温实验数据进行拟合,结果见图 3,可见二者均可描述 FARs 吸附磷的等温过程,但是, Freundlich 方程的拟合效果更好,相关系数达到 0.991 6.

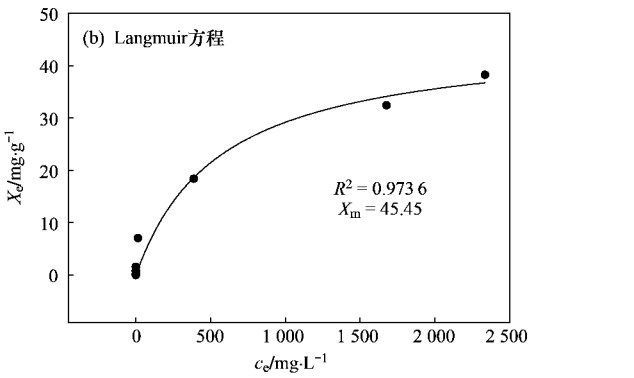


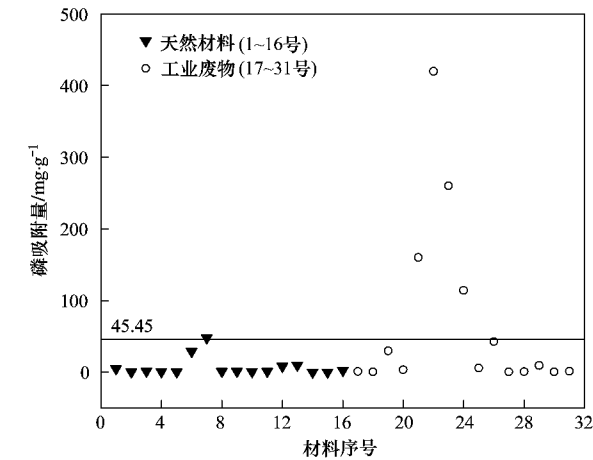
图3 Langmuir 和 Freundlich 方程数据拟合结果  
Fig. 3 Isothermic fitting results by the Langmuir and Freundlich models

Freundlich 方程中的参数  $n$  为吸附指数<sup>[22]</sup>,当  $0.1 < n < 0.5$  时,表明该吸附过程容易发生,本研究  $n$  为 0.35,所以 FARs 吸附磷的作用易于发生. 前人对各种天然和工业吸附剂的磷饱和吸附量进行了总结<sup>[23]</sup>,其中(31 个研究报道)由 Langmuir 方程计算得到的饱和吸附量范围在  $0.001 \sim 420 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  之间,而本研究所采用的 FARs 对正磷酸盐的饱和吸附量

为  $45.45 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,与文献中各种介质(天然材料:沸石、砂子和砾石等;工业废物:钢渣、赤泥和粉煤灰等)对磷的饱和吸附量相比(图 4),FARs 具有相对高的磷吸附量,与其他研究的废弃污泥<sup>[24,26]</sup> 相比较,FARs 同样具有较高的吸附量.

### 2.3 磷的解吸附作用

解吸附实验结果见表 5. 随着解吸次数的增加,



图中直线表示 FARs 对磷的吸附量:45.45 mg·g<sup>-1</sup>

图 4 不同吸附剂磷吸附量的比较

Fig. 4 Comparison of the adsorptive capacities of orthophosphate on different adsorbents

解吸附量逐渐减少;随着初始浓度的增大,解吸量增多,这是由于在解吸起始 FARs 吸附表面的磷饱和度较大,与磷的结合力较弱,解吸作用较强,但是,即使如此,磷的总解吸率也较低,这可能与 FARs 吸附磷后,磷酸根的存在形态有关,关于废弃铁泥或铝泥的研究表明废弃污泥吸附磷的作用机制主要是铁铝元素与磷酸根的配位作用<sup>[25,26]</sup>,因此,综上所述,FARs 具有“高吸附量,低解吸率”的特点,是一种较好的磷吸附剂。

2.4 影响 FARs 吸附磷的因素

2.4.1 温度的影响

不同温度条件下 FARs 对磷的平衡吸附量  $X_e$  见表 6。由表 6 可见,随着温度的升高,磷的吸附量逐渐增加。平均吸附能是判断吸附过程类型的重要指标<sup>[18]</sup>,由式(8)计算得到  $f$  后,根据式(7)分别以  $f^2$  和  $\ln X_e$  为横坐标和纵坐标进行线性拟合,可获得

表 5 不同磷浓度条件下磷从 FARs 的解吸量

| Table 5 Desorptive capacities of orthophosphate from the FARs under different initial concentrations |                             |                        |       |       |       |       |                             |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|------------------------|-------|-------|-------|-------|-----------------------------|-----------|
| 磷初始浓度<br>/mg·g <sup>-1</sup>                                                                         | 磷吸附量<br>/mg·g <sup>-1</sup> | 解吸量/mg·g <sup>-1</sup> |       |       |       |       | 解吸总量<br>/mg·g <sup>-1</sup> | 解吸率<br>/% |
|                                                                                                      |                             | 第 1 次                  | 第 2 次 | 第 3 次 | 第 4 次 | 第 5 次 |                             |           |
| 310                                                                                                  | 11.45                       | 0.44                   | 0.24  | 0.14  | 0.11  | 0.07  | 1                           | 8.7       |
| 620                                                                                                  | 16.76                       | 0.86                   | 0.56  | 0.46  | 0.2   | 0.15  | 2.23                        | 13.43     |

表 6 不同温度下磷的吸附量和  $\Delta G^0$

| Table 6 Adsorptive capacities of the FARs and $\Delta G^0$ under different temperatures |       |        |        |        |        |        |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 项目                                                                                      | 温度/K  |        |        |        |        |        |
|                                                                                         | 283   | 293    | 303    | 313    | 323    | 333    |
| 吸附量/mg·g <sup>-1</sup>                                                                  | 14.69 | 15.19  | 16.62  | 17.92  | 18.2   | 20.15  |
| $\Delta G^0$ /kJ·(mol·K) <sup>-1</sup>                                                  | -9.81 | -10.73 | -11.65 | -12.56 | -13.48 | -14.40 |

$K$  值( $R^2$  为 0.9758),代入式(6),可得  $E$  为 13.36 kJ·mol<sup>-1</sup>,离子交换吸附的能量范围介于 8~16 kJ·mol<sup>-1</sup> 之间<sup>[17]</sup>,因此,FARs 吸附磷的作用是一种化学吸附。

根据式(9),以  $1/T$  和  $\ln K_d$  为横坐标和纵坐标进行曲线拟合( $R^2$  为 0.9410),分别得到  $\Delta H^0$  为 16.14 kJ·mol<sup>-1</sup> 和  $\Delta S^0$  为 91.7 kJ·mol<sup>-1</sup>。 $\Delta H^0 > 0$ ,说明 FARs 吸附磷是一个吸热过程; $\Delta S^0 > 0$  的原因可能是,FARs 吸附磷不仅仅是物理吸附与解吸,而且存在其他过程如离子交换作用,从而导致系统熵值增加( $\Delta S^0 > 0$ )。根据式(10),由  $\Delta H^0$  和  $\Delta S^0$  可计算得到  $\Delta G^0$ ,结果见表 6,可知  $\Delta G^0 < 0$ ,因此,FARs 吸附磷是一个自发的过程,并且  $\Delta G^0$  值随温度升高而减小,说明温度升高有利于磷吸附正向反应的进行。

2.4.2 FARs 粒度的影响

不同粒度 FARs 对磷的吸附量见图 5,粒径为

0.6~0.9 mm 的 FARs 对磷的吸附量最大,粒径为 0.9~2.0 mm 时吸附量最小。当粒径  $< 0.6$  mm 时,

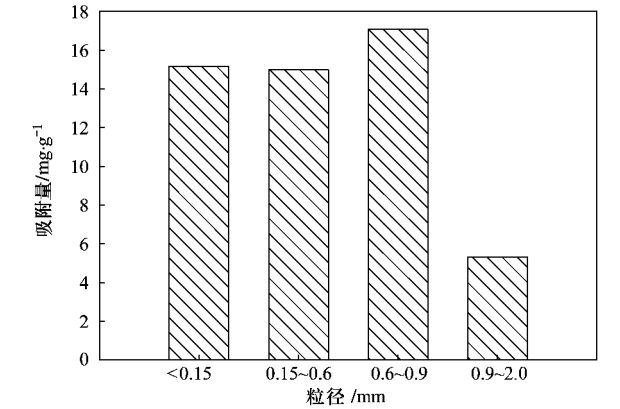


图 5 不同粒径脱水铁铝泥吸附量的比较

Fig. 5 P adsorption capacities at different pH

FARs 对磷的吸附量波动较小,这可能与不同粒径范围内 FARs 中铁铝元素和有机质的含量有关:铁铝元素含量越高,越有利于磷吸附;有机质阻止铁铝元素晶化<sup>[27]</sup>,从而间接有利于磷吸附。

#### 2.4.3 pH 值的影响

不同 pH 值条件下 FARs 吸附磷的结果见图 6,可见,随着 pH 值的升高,磷的吸附量降低,当 pH 值由 4.6 升至 7.6 时,磷的吸附量迅速降低,由  $16.32 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  降至  $9.77 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,减少了 40.13%。由于配位基交换作用被认为是给水处理厂废弃污泥吸附磷的主要作用,而低 pH 值有利于配位反应的发生,因此 pH 越高则吸附量越小。

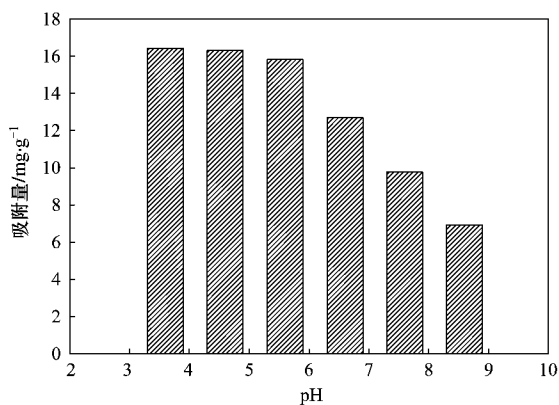


图 6 不同 pH 条件下 FARs 吸附除磷的效果

Fig. 6 P sorption capacities at different particle sizes

### 3 结论

(1) FARs 富含铁铝元素且为无定形结构,尽管伪一级和伪二级动力学方程均能较好地反映 FARs 吸附磷的过程,但是,伪二级动力学方程对实验数据的拟合效果更好,且给出的平衡吸附量误差最低。

(2) Langmuir 和 Freundlich 方程均可描述 FARs 对磷的等温吸附过程,但是, Freundlich 方程拟合效果更好。由 Langmuir 方程计算得到磷的饱和吸附量达  $45.45 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,与其它天然和工业吸附剂相比,具有较高的吸附量。

(3) 在低 pH 值条件下,粒度为  $0.6 \sim 0.9 \text{ mm}$  的 FARs 对磷的吸附效果最好,并且 FARs 吸附磷的解吸率也较低。

(4) FARs 对磷的吸附过程受各种因素的影响,吸附过程是一个自发的化学吸热反应过程,利用 FARs 可以高效除磷,具有“以废治废”和资源化利用的价值。

#### 参考文献:

[1] 赵树瑜. 人工湿地除磷基质筛选及其吸附机理研究[D]. 上

海: 同济大学, 2007.

- [2] Oguz E. Sorption of phosphate from solid/liquid interface by fly ash [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, **262**(1-3):113-117.
- [3] Li Y, Liu C, Luan Z, *et al.* Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash [J]. *Journal of Hazardous Materials B*, 2006, **137**(1):374-383.
- [4] 袁东海, 景丽洁, 高士祥, 等. 几种人工湿地基质净化磷素污染性能的分析[J]. *环境科学*, 2005, **26**(1):51-55.
- [5] Ensar O. Removal of phosphate from aqueous solution with blast furnace slag [J]. *Journal of Hazardous Materials B*, 2004, **114**(1-3):131-137.
- [6] Agyin-Birikorang S, O'Connor G A. Lability of drinking water treatment residuals (WTR) immobilized phosphorus: aging and pH effects [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2007, **36**:1076-1085.
- [7] 李海波, 杨瑞崧, 李晓东, 等. 水淬渣人工湿地强化除磷作用研究[J]. *环境科学*, 2009, **30**(8):2302-2308.
- [8] 翟丽华, 何连生, 席北斗, 等. 湿地介质高炉矿渣磷吸附与再生能力研究[J]. *环境科学*, 2008, **29**(12):3410-3414.
- [9] Dayton E A, Basta N T. Use of drinking water treatment residuals as a potential best management practice to reduce phosphorus risk index scores [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, **34**:2112-2117.
- [10] 帖靖蜜, 赵莉, 张仙娥. 净水厂污泥的磷吸附特性研究[J]. *环境科学与技术*, 2009, **32**(6):149-151, 164.
- [11] Yang Y, Tomlinson D, Kennedy S, *et al.* Dewatered alum sludge: a potential adsorbent for phosphorus removal [J]. *Water Science and Technology*, 2006, **54**:207-213.
- [12] Silveira M L, Miyittah M K, O'Connor G A. Phosphorus release from a manure-impacted spodosol: effects of a water treatment residual [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2006, **35**:529-541.
- [13] Makris K C, Harris W G, O'Connor G A, *et al.* Phosphorus immobilization in micropores of drinking-water treatment residuals: implications for long-term stability [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**:6590-6596.
- [14] 苏宇. 自来水厂污泥减量化及性能改善研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.
- [15] Agyin-Birikorang S, O'Connor G A, Jacobs L W, *et al.* Long-term phosphorus immobilization by a drinking water treatment residual [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2007, **36**:316-323.
- [16] 张鼎华, 叶章发, 罗水发. 福建山地红壤磷酸离子吸附与解吸的初步研究 [J]. *山地学报*, 2001, **19**(1):19-24.
- [17] 舒月红, 贾晓珊. CTMAB-膨润土从水中吸附氯苯类化合物的机理吸附动力学与热力学 [J]. *环境科学学报*, 2005, **25**(11):1530-1536.
- [18] 李雪恒. 土壤环境化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2001. 201.
- [19] Aksoyoglu S. Sorption of U (VI) on granite [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1989, **134**(2):393-

403.

[20] Makris K C, Harris W G, O’connor G A, *et al.* Physicochemical properties related to long-term phosphorus retention by drinking-water treatment residuals [ J ]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**:4280-4289.

[21] Chang M Y, Juang R S. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay[ J ]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, **278**: 18-25.

[22] 刘绮. 环境化学[ M ]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 50.

[23] Vohla C, Koiv M, Bavor H J, *et al.* Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands-A review[ J ]. Ecological Engineering, 2009, doi: 10.1016/j. ecoleng. 2009. 08.003.

[24] Babatunde A O, Zhao Y Q, Burke A M, *et al.* Characterization of aluminium-based water treatment residual for potential phosphorus removal in engineered wetlands [ J ]. Environmental Pollution, 2009, **157**:2830-2836.

[25] Michael A B, Domenico G, Cristian P, *et al.* Surface complexation modeling of phosphate adsorption by water treatment residual[ J ]. Journal of Environmental Quality, 1998, **27**:1055-1063.

[26] Yang Y, Zhao Y Q, Babatunde A O, *et al.* Characteristics and mechanisms of phosphate adsorption on dewatered alum sludge [ J ]. Separation and Purification Technology, 2006, **51**:193-200.

[27] Kwong K F N K, Huang P M. Influence of citric acid on the hydrolytic reactions of aluminum [ J ]. Soil Science Society of America Journal, 1977, **41**:692-697.