

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018051502

陈翀宇, 付广义, 赵媛媛, 等. 给水厂残泥-海藻酸钠胶珠对磷的吸附特性[J]. 环境化学, 2019, 38(3): 599-606.

CHEN Chongyu, FU Guangyi, ZHAO Yuanyuan, et al. Adsorption characteristics of phosphorus on drinking water treatment residuals-sodium alginate beads[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(3): 599-606.

给水厂残泥-海藻酸钠胶珠对磷的吸附特性*

陈翀宇^{1,2} 付广义^{2**} 赵媛媛² 钟宇² 许友泽² 李小明¹

(1. 湖南大学环境科学与工程学院, 长沙, 410082;

2. 湖南省环境保护科学研究院, 水污染控制技术湖南省重点实验室, 长沙, 410004)

摘要 为解决给水厂残泥(WTR)作为磷吸附材料用于水处理工艺时存在的沉降性能差和易堵塞等问题, 本研究利用海藻酸钠包埋法制备了给水厂残泥-海藻酸钠(WTR-SA)胶珠, 考察了WTR-SA胶珠对磷的吸附与解吸附特征. 研究表明WTR-SA胶珠对磷的动力学吸附过程符合准二级动力学方程($R^2 = 0.9957$), Freundlich方程能较好描述其对磷的等温吸附过程($R^2 = 0.9907$), Langmuir方程模拟得到的磷饱和吸附量为 $1.878 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 随着溶液pH的升高, WTR-SA胶珠对磷的吸附量呈现先上升后下降的趋势, 在pH5时吸附量最高; WTR-SA胶珠对磷的吸附稳定, 在接近饱和吸附量条件下, 磷的解吸率仅为0.72%; 磷分级提取结果表明磷主要以稳定的铝结合态、铁结合态和钙结合态存在于WTR-SA胶珠中, 3种赋存形态含量占比分别为43.2%、22.7%和21.3%.

关键词 给水厂残泥, 海藻酸钠, 磷吸附特性, 磷赋存形态.

Adsorption characteristics of phosphorus on drinking water treatment residuals-sodium alginate beads

CHEN Chongyu^{1,2} FU Guangyi^{2**} ZHAO Yuanyuan² ZHONG Yu²
XU Youze² LI Xiaoming¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha, 410082, China;

2. Key Laboratory of Water Pollution Control Technology, Hunan Research Academy of Environmental Sciences, Changsha, 410004, China)

Abstract: In order to solve the problems of granular drinking water treatment residuals (WTR) in wastewater treatment application, globular WTR-sodium alginate (WTR-SA) beads were prepared using the sodium alginate embedding method, and the adsorption characteristics of phosphorus on WTR-SA beads was examined in this study. Results showed that the kinetics of phosphorus adsorption on WTR-SA beads followed pseudo-second-order kinetic model. ($R^2 = 0.9957$), and its adsorption isotherm was well described by Freundlich equation ($R^2 = 0.9907$). The maximum adsorption amount of phosphorus simulated by the Langmuir equation was $1.88 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. With the increase of solution pH from 3 to 11, the amount of phosphorus adsorption in WTR-SA beads showed a trend of increasing first and then decreasing. The optimal initial pH value for phosphate adsorption was 5. The desorption rate of phosphorus was only 0.72% under the condition of near saturation

2018年5月15日收稿(Received: May 15, 2018).

* 湖南省重点研发计划项目(2018SK2013)和国家国际科技合作专项(2013DFG91190)资助.

Supported by the Key R&D Program of Hunan Provincial (2018SK2013) and the Program of International S&T Cooperation (2013DFG91190).

** 通讯联系人, Tel: 18773164603, E-mail: fuguangyi107@aliyun.com

Corresponding author, Tel: 18773164603, E-mail: fuguangyi107@aliyun.com

adsorption. Phosphorus fractionation results showed that phosphorus existed mainly in Al-bound, Fe-bound and Ca-bound forms, accounting for 43.2%, 22.7%, and 21.3%, respectively.

Keywords: Drinking water treatment residuals, sodium alginate, phosphorus adsorption characteristics, phosphorus form.

给水厂残泥(WTR)是给水处理厂在过滤、混凝沉淀等水处理工艺构筑物的污泥副产物^[1],主要由铁、铝絮凝剂及小分子有机物和源水杂质等组成^[2].目前,全国每年净水厂大约产生 150—240 万吨干污泥^[3],主要的处理方式有土地填埋和直接排放两种,但是土地填埋的成本较高且无法发挥其潜在价值,直接排放又对水生生态环境影响较大^[4],因此对其进行资源化利用已经备受关注.WTR 无定形态铁铝含量高、比表面积大,大量研究已证实其对磷和重金属(如铬、铜、锰等)具有强吸附能力^[5-8],可作为吸附材料应用于水处理工艺中强化废水中磷的去除效果.例如,Mortula、Titshall 等^[9-10]将 WTR 作为除磷填料构建基质强化型人工湿地,Bai 等^[11]将 WTR 用于连续混合反应池中处理城市生活废水二级出水.

粉末状 WTR 在实际应用中存在沉降性能差、易堵塞等问题^[12],如何解决其应用问题是当前针对 WTR 的主要研究热点之一.最新研究表明,利用高温焙烧法制备的 WTR 陶粒比表面积大、孔隙度高,但过高的烧制温度会使 WTR 原料中活性态铁、铝形态发生晶体化,制成的陶粒磷吸附能力显著降低^[13-14].近年来,包埋技术在处理污染废水方面取得了较大突破,海藻酸钠(SA)是一种理想的包埋固定化载体,具有传质性能良好、固定化成形快等特点^[15].已有研究表明通过海藻酸钠包埋的方式对其它磷吸附材料进行处理可以增强其应用价值同时提高其高效除磷的效果,如包埋火山灰^[16]、活性炭粉末^[17]等,但目前尚未有 SA 包埋 WTR 对磷的吸附特征研究.

本文研究了 SA 包埋固定化制成的 WTR-SA 胶珠对磷的吸附特征.通过吸附动力学、吸附等温线和影响因素等实验,以及吸附稳定性与吸附形态分析,系统阐释了 WTR-SA 胶珠对磷的吸附特征,以期 WTR 应用难题及提供新的解决途径.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 材料制备

WTR 采自长沙市某给水厂,样品取回风干后,取 5 g 研磨过 100 目筛的 WTR 溶于 100 mL 超纯水中并超声,待其颗粒分散均匀后倒入 2%海藻酸钠溶液中,充分搅拌均匀,再通过蠕动泵以 $0.8\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速度滴入 2%氯化钙溶液中固化 24 h,用蒸馏水滤洗 4 次后得到 WTR-SA 胶珠,常温保存备用.通过 X 射线荧光光谱分析(Axios max, 荷兰帕纳科公司)对 WTR 与 WTR-SA 胶珠的组成成分进行分析.并采用 1000 mL 量筒对 WTR 与 WTR-SA 胶珠的沉降性能进行试验.

1.2 吸附动力学实验

称取 0.03 g WTR-SA 胶珠,加入 25 mL 磷浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液(离子强度为 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KCl)的一组离心管中,溶液 pH 值调至 7,摇匀后置于转速为 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的恒温摇床($25\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$)中振荡,分别在 0.5、1、2、4、8、12、24、36、54、72、96 h 后取出离心管,将上清液过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的微孔滤膜,采用磷酸钼锑抗法^[18]测定磷浓度,整个实验过程设空白对照和 2 个平行样,实验结果为两组试验的平均值.

1.3 吸附等温线实验

称取 0.03 g WTR-SA 胶珠,加入 25 mL 不同磷浓度($1、2、4、6、8、10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)溶液(离子强度为 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KCl)的一组离心管中,溶液 pH 值调至 7,摇匀后置于转速为 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的恒温摇床($25\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$)中振荡,72 h 后取出离心管,溶液过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的微孔滤膜,实验处理与分析方法同上.

1.4 溶液初始 pH 对吸附磷的影响

称取 0.03 g WTR-SA 胶珠,加入到用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 或 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 将 pH 值分别调至为 3、5、7、9、11 的 25 mL 磷浓度为 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液(离子强度为 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KCl)中,摇匀后置于转速为 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的恒温摇床($25\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$)中振荡,72 h 后取出离心管,将上清液过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的微孔滤膜,实验处理与分析方法同上.

1.5 等温解吸附实验

将 1.3 实验中的胶珠取出,用 95% 的酒精洗去离心后的胶珠中游离的磷酸盐后,向每个离心管中加入 25 mL pH=7.0 的 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl 溶液,置于转速为 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的恒温摇床($25\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$)中振荡 72 h后,将上清液过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的微孔滤膜,实验处理与分析方法同上.

1.6 磷的赋存形态分析实验

结合胶珠表面各形态磷的吸附、解吸作用以及与胶珠结合的稳定性,对 WTR-SA 胶珠吸附前后磷的赋存形态采用分级取法法进行提取^[19,20].即称取 0.5 g 1.2 实验后的胶珠于 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干,然后样品依次用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4Cl (pH=7)提取松散结合态磷, $0.11\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaHCO_3 和 $0.11\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 提取铁结合态磷, $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 提取铝结合态磷, $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 提取钙结合态磷,最后将上述胶珠的残渣经饱和 NaCl 清洗后在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉下焙烧 6 h,再加入 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCL 溶液提取残渣态磷.每一步提取完成后固液分离,并分析上清液中磷的含量,固体样品在饱和 NaCl 清洗后用于下一步提取,每个样品平行测定 3 次.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 WTR-SA 胶珠的基本性质

实验制成的 WTR-SA 胶珠直径为 3 mm,质量为 0.01 g. WTR 与 WTR-SA 胶珠的主要成分见表 1.从表 1 结果分析可知,由于氯化钙与海藻酸钠的加入,WTR 制成胶珠后,化学组成发生了改变,Si、Al、Fe 的含量分别下降 15.01%、7.96%、3.48%,Ca 含量增加了 7.43%,钙离子的引入可以与磷酸根反应生成羟基磷酸钙,提高胶珠对磷的吸附量^[21],并且有助于使其形成更为稳定的磷赋存形态^[22].

表 1 WTR 与 WTR-SA 胶珠组成成分
Table 1 Elemental composition of WTR and WTR-SA bead

组成成分 Composition	质量分数 Mass fraction/%					
	Si	Al	Fe	Ca	Mg	K
WTR	27.33	13.21	5.72	0.65	0.85	2.23
WTR-SA 胶珠	12.32	5.25	2.24	8.08	0.38	1.52

WTR 与 WTR-SA 胶珠的静态沉降曲线如见图 1.从图 1 可以看出,WTR 在静态沉降过程中,浑液面沉降速率随时间延长不断减小,30 min 后才开始形成明显的成层沉淀,虽具有的泥水界面,但上清液仍然较浑浊,同时沉降的污泥聚集于量筒底部,形成密实区域.而 WTR-SA 胶珠沉降速率快,2 min 内就已沉降完全,且上清液清澈,量筒底部的胶珠相互之间没有挤压与聚集,表明胶珠沉降性能良好,不易发生堵塞.

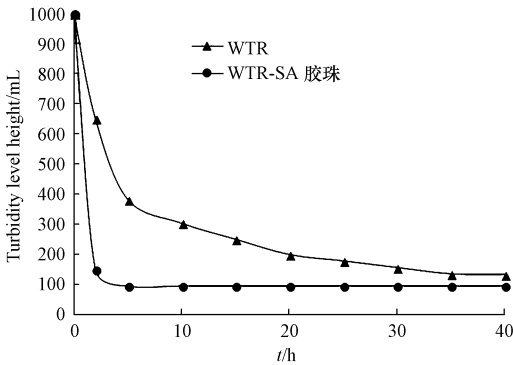


图 1 WTR 与 WTR-SA 胶珠的静态沉降曲线
Fig.1 Static settlement curves of WTR and WTR-SA beads

2.2 吸附动力学

吸附时间对 WTR-SA 胶珠吸附磷的影响如图 2 所示,由图 2 可知,WTR-SA 胶珠吸附除磷过程主要分为两个阶段:即反应初始的快速吸附阶段与反应后期缓慢稳定阶段,吸附剂的磷吸附量随反应时间的增加而增加,直至 72 h 后到达吸附平衡.为全面了解 WTR-SA 胶珠对磷的吸附机制,分别用 2 种动力学方程拟合实验数据,拟合得到的各动力学方程参数见表 2.

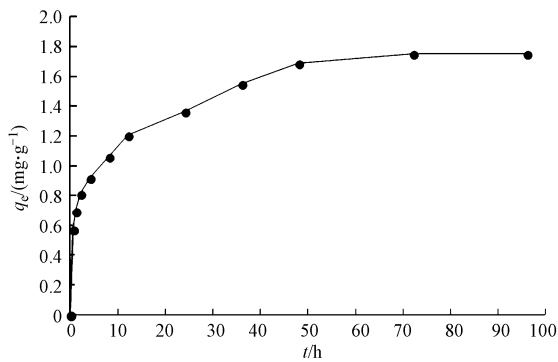


图 2 WTR-SA 胶珠吸附量随吸附时间的变化曲线

Fig.2 Variation of WTR-SA beads adsorption amounts as a function of contacting time

准一级反应动力学模型:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

(1)

准二级反应动力学模型:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

(2)

式中: q_t 和 q_e 分别代表吸附剂在任意时刻 t (h)和吸附平衡时刻的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; k_1 为准一级吸附速率常数, h^{-1} ; k_2 为准二级吸附速率常数, $\text{kg}\cdot(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1}$.

表 2 WTR-SA 胶珠的动力学模型拟合参数

Table 2 Kinetic fitting results of orthophosphate adsorption on the WTR-SA beads						
C/ (mg·L ⁻¹)	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	Pseudo-first-order kinetics			Pseudo-second-order kinetics		
	q _e / (mg·g ⁻¹)	K ₁ / h ⁻¹	R ²	q _e / (mg·g ⁻¹)	K ₂ / (kg·(mg·h) ⁻¹)	R ²
10	1.5810	0.0857	0.9005	1.8162	0.1334	0.9957

从表 2 中可见,准一级动力学和准二级动力学方程都能较好地拟合 WTR-SA 胶珠对磷的吸附动力学过程,对比二者的拟合系数,拟合效果为准二级动力学优于准一级动力学,且准一级动力学拟合计算得到的平衡吸附量误差大于 9.78%.这可能是因为准一级动力学方程更适用于吸附初始阶段的描述,而不能准确地描述吸附的全过程^[23].准二级动力学方程的拟合系数为 0.9957,并且由准二级反应动力学方程计算所得的理论平衡吸附量为 1.8162 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,与实验值 1.752 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 基本吻合,这可能是因为准二级方程包含了吸附的所有过程,如外部液膜扩散、表面吸附作用和颗粒内扩散^[24],可以更加准确地反映了 WTR-SA 胶珠对磷的吸附机制.因此准二级动力学方程能更好描述磷在 WTR-SA 胶珠上的吸附动力学,即 WTR-SA 胶珠对磷的吸附主要以化学吸附作用为主,吸附作用的产生可能是由于 WTR 和磷之间发生电子对的共用或交换.

2.3 吸附等温线

本研究分别采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对实验数据进行拟合.磷在 WTR-SA 胶珠中的吸附等温线如图 3 所示.

Langmuir 方程:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{k_b q^0} + \frac{c_e}{q^0}$$

(3)

Freundlich 方程:

$$\lg q_e = \lg K + \frac{1}{n} \lg c_e$$

(4)

式中 c_e 为吸附平衡浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; q^0 为饱和时的吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; k_b 为 Langmuir 吸附平衡常数, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$; k, n 为 Freundlich 模型常数. 等温吸附模型拟合结果见表 3.

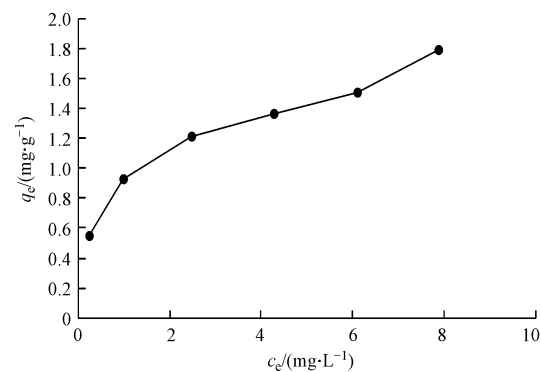


图 3 WTR-SA 胶珠对磷的吸附等温线
Fig.3 Adsorption isotherm for phosphate onto WTR-SA beads

表 3 Langmuir 和 Freundlich 等温拟合结果

Langmuir			Freundlich		
$q^0/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_b/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	K	$1/n$	R^2
1.878	0.9229	0.9727	0.885	0.3211	0.9907

从表 3 中可以看出 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型的拟合系数 R^2 都在 0.97 以上, 均可以较好地描述 WTR-SA 胶珠对磷的等温吸附特征, 表明 WTR-SA 胶珠对磷的吸附过程可能由多种吸附过程共同控制, 其中 Langmuir 等温吸附方程计算得到吸附剂的最大饱和吸附量为 $1.878\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, Freundlich 方程的拟合程度更高, 达到了 0.9907, Freundlich 方程则比较适用于描述吸附剂表面位点不均匀、键能不同、具有不同吸附能力的多分子层吸附^[25], 所以 WTR-SA 胶珠对磷的吸附是非均质多分子层吸附. Freundlich 方程中的参数 n 为吸附指数^[26], 一般认为当 $0.1 < n^{-1} < 0.5$ 时, 表明该吸附过程容易发生, 本研究中 n^{-1} 为 0.3211, 表明 WTR-SA 胶珠是一种优良的磷吸附剂.

2.4 溶液初始 pH 对吸附磷的影响

溶液的 pH 值是影响吸附剂表面电荷特性与化学特性的重要因素, 从而间接地影响了吸附剂的吸附容量^[27], 如图 4 所示, 在 pH 5 时吸附量达到最大值, 当 $\text{pH} < 5$ 时, 吸附量迅速降低, 这可能是由于起主要吸附作用的 Al 和 Fe 在强酸性条件下会大量溶解, 另一方面, 低 pH 下抑制了这些金属离子与磷酸根离子结合^[28], 当 pH 值在 5 到 9 的时, 胶珠磷吸附量略微降低, 这是因为磷酸根离子与 OH^- 发生配位交换作用, 是净水厂污泥吸附磷主要作用^[29].

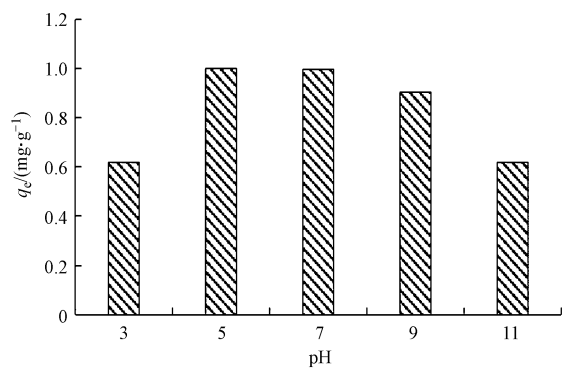


图 4 溶液初始 pH 值对磷在 WTR-SA 胶珠上吸附的影响
Fig.4 Effect of initial pH of solution on adsorption of phosphorus on WTR-SA beads

但是随着 pH 的增加, 两种离子的相互竞争减弱了对磷酸根离子的吸引力, 从而降低了胶珠对磷的

吸附量.当 pH 值>11 时,过高的 pH 值使得胶珠表面的负电荷显著增加,增大了胶珠表面与磷酸根离子之间的静电斥力,进而在胶珠表面形成反磷酸根等负离子层^[30],增大了胶珠表面与磷酸根离子之间的静电斥力,从而大大降低了胶珠的磷吸附量.因此 WTR-SA 胶珠对磷的吸附最佳 pH 中性偏酸性范围之内.

2.5 等温解吸附

不同初始吸附量条件下,WTR-SA 胶珠解吸量如图 5 所示.从图 5 中可以看出,随着胶珠磷吸附量的增加,WTR-SA 胶珠解吸量也随之增多,这是由于吸附剂表面的磷饱和度较大,导致与磷的结合力较弱,解吸作用较强^[31].但是尽管如此,接近饱和和吸附量条件下,磷的解吸率仅为 0.72%,这可能与 WTR-SA 胶珠吸附磷后,磷的赋存存在形态有关.

2.6 磷的赋存形态分析

分级提取吸附后 WTR-SA 胶珠中不同形态的磷分析如图 6 所示.由图 6 可知,铝结合态磷含量最大,铁结合态磷及钙结合态磷次之,3 种赋存形态含量占比分别为 43.2%、22.7%和 21.3%,松散结合态磷占比最低仅为 4.6%,说明磷主要以稳定形态赋存于胶珠中,并且 WTR-SA 胶珠对磷的吸附主要以化学吸附作用为主.有研究表明铁结合态磷在厌氧条件下化学性质不稳定,但其在大部分水环境下仍可稳定存在^[32].铝结合态磷一般不具有氧化还原性,化学性质相对稳定^[33-34],而钙结合态磷及残渣态磷一般被看作永久性的磷,其稳定性更甚于铝结合态磷.因此,WTR-SA 胶珠的释磷风险较低,可以作为一种高效的磷吸附剂.

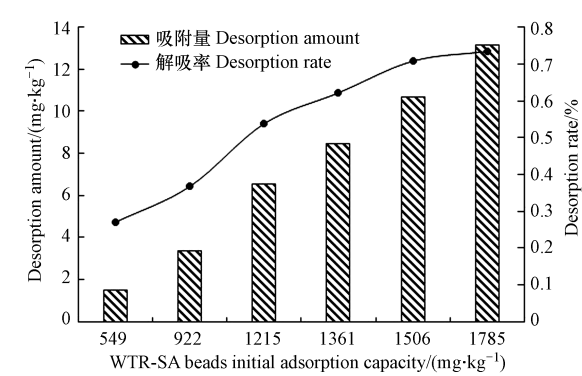


图 5 不同初始吸附量下 WTR-SA 胶珠的解吸量
Fig.5 Desorption capacities of WTR-SA beads at different initial adsorption capacities

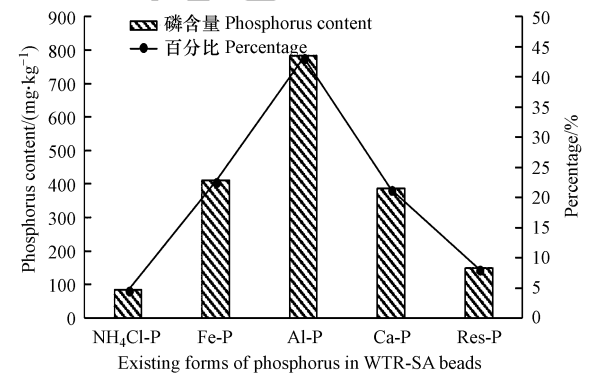


图 6 WTR-SA 胶珠中各种形态磷的含量及所占总磷的百分比
Fig.6 Content and percentage of various forms of phosphorus in WTR-SA beads

2.7 WTR-SA 胶珠的应用研究

为了突出 WTR-SA 胶珠的应用价值,基于前人研究的基础上,对比 WTR-SA 胶珠与 12 种天然磷吸附材料和 7 种非天然材料的粒径、磷饱和和吸附量及解吸量^[35],对比结果见表 4,其中通过 Langmuir 方程计算得到材料的磷饱和和吸附量范围在 0.1189—1.0520 mg·g⁻¹之间,解析率在 2.00%—31.3%之间,而本研究所采用的 WTR-SA 对正磷酸盐的饱和吸附量为 1.8162 mg·g⁻¹,解析率仅为 0.72%,与文献中各种介质相比,WTR-SA 胶珠有高吸附,低解吸的特点,是一种性能良好的吸附剂.

表 4 不同磷吸附材料的比较

Table 4 Comparison of different phosphorus adsorption materials

材料	粒径 Particle size/mm	q _m / (mg·g ⁻¹)	解吸率 Desorption rate/%	材料	粒径 Particle size/mm	q _m / (mg·g ⁻¹)	解吸率 Desorption rate/%
WTR-SA 胶珠	2—3	1.8162	0.72	麦饭石	1—2	0.7238	25.5
活性炭	1—2	0.4602	19.6	麦饭石	2—4	0.5104	12.8
石榴石	1—2	0.1480	18.6	锰砂	1—2	0.3899	8.67
焦炭	2—4	0.1607	19.1	锰砂	2—4	0.3440	7.61

续表4

材料	粒径 Particle size/mm	q_m / ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	解吸率 Desorption rate/%	材料	粒径 Particle size/mm	q_m / ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	解吸率 Desorption rate/%
黏土陶粒	3—5	0.4916	11.7	磁铁矿	1—2	0.2708	11.3
钢渣	2—4	1.0520	6.25	砾石	2—4	0.3220	11.2
火山岩	2—4	0.8731	31.3	砾石	4—6	0.2317	3.75
河砂	1—2	0.2330	7.73	石英砂	2—4	0.6500	2.00
高岭土	1—2	0.8935	8.68	瓷砂陶粒	3—5	0.6661	7.93
沸石	1—2	0.3511	9.62	页岩陶粒	3—5	0.1189	7.12
无烟煤	1—2	0.7586	5.24	海绵铁	3—5	0.4900	17.7
无烟煤	2—4	0.5558	2.57	生物炭	2—4	0.7146	13.3

3 结论 (Conclusion)

(1) Langmuir 和 Freundlich 方程均可对 WTR-SA 胶珠对磷的等温吸附过程进行较好的描述,但是 Freundlich 方程的拟合度更好,Langmuir 方程计算得出磷饱和和吸附量为 $1.878\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.准二级动力学模型相关系数的拟合结果优于准一级动力学模型,且计算得出的吸附平衡量 q_e 更接近真实值.

(2) pH 在胶珠对磷吸附中的影响很大,吸附量随溶液 pH 的升高先增大后减小,在 pH=5 时有最佳的吸附量.其解吸量随着磷吸附量的增高而增加,但最高解吸率仍低于 0.72%.

(3) 磷形态分析表明,磷主要以稳定的铝结合态、钙结合态和铁结合态存在于 WTR-SA 胶珠中.WTR-SA 胶珠的释磷风险较低,是一种性能良好的磷吸附剂.

参考文献 (References)

[1] LI Z, JIANG N, WU F, et al. Experimental investigation of phosphorus adsorption capacity of the waterworks sludges from five cities in China[J].Ecological Engineering, 2013,53(4):165-172.

[2] ABO-EL-ENEIN S A, SHEBLA, EL-DAHAB S A A. Drinking water treatment sludge as an efficient adsorbent for heavy metals removal [J]. Applied Clay Science, 2017, 146:343-349.

[3] 孟令友.给水泥泥中硅、铝和铁的回收及其衍生纳米材料的制备[D].哈尔滨:黑龙江大学,2015.

MENG L Y. Recovery of silicon,aluminum and iron in water sludge and preparation of derived nanomaterials[D]. Harbin: Heilongjiang University, 2015 (in Chinese).

[4] 任伯帆,田胜海.城市给水厂给水泥泥用于烧制粉煤灰-粘土砖的试验[J].城市环境与城市生态,2003,16(5):13-15.

REN B Z,TIAN S H.Experimental study of sintering brick with sludge of the urban water supply plant and fly-ash clay [J].Urban Environment and Urban Ecology, 2003,16(5):13-15 (in Chinese).

[5] 高思佳,王昌辉,裴元生.pH 对活化前后废弃铁铝泥吸附不同种磷动力学的影响[J].环境工程学报,2013,7(9):3263-3269.

GAO S J,WANG C H,PEI Y S.Effect of pH on adsorption kinetics of different phosphate species by raw and activated ferric-alum water treatment residuals[J]. Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(9): 3263-3269(in Chinese).

[6] 帖靖玺,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.

TIE J X,ZHAO L,ZHANG X E,Phosphorus adsorption characteristics of waterworks sludge[J]. Environmental Science and Technology, 2009, 32(6): 149-151,164 (in Chinese).

[7] 任新,崔崇威,许铁夫,等.净水厂污泥对水中 $\text{Cr}^{(3+)}$ 的吸附去除研究[J].安全与环境学报,2013,13(6):4-20.

REN X,CUI C W,XU T F, et al. Adsorption removal of trivalent chromium from sewage by drinking water treatment sludge[J]. Journal of Safety and Environment,2013,13(6):14-20 (in Chinese).

[8] SISWOYO E, MIHARA Y, TANAKA S. Determination of key components and adsorption capacity of a low cost adsorbent based on sludge of drinking water treatment plant to adsorb cadmium ion in water[J]. Applied Clay Science, 2014, 97-98(8):146-152.

[9] MORTULA M M, GAGNON G A. Alum residuals as a low technology for phosphorus removal from aquaculture processing water[J]. Aquacultural Engineering, 2007, 36(3): 233-238.

[10] TITSHALL L W, HUGHES J C. Characterisation of some South African water treatment residues and implications for land application[J]. Water SA, 2005, 31(3): 299-308.

[11] BAI L, WANG C, PEI Y, et al. Reuse of drinking water treatment residuals in a continuous stirred tank reactor for phosphate removal from urban wastewater.[J]. Environmental Technology, 2014, 35(21):2752-2759.

[12] 孟盼盼.陶粒基人工湿地处理生活污水及新型陶粒的开发研究[D].济南:山东大学,2015.

MENG P P.Study on treatment of domestic wastewater and new type of ceramsite with ceramic-based constructed wetland[D].Ji'nan: Shandong University, 2015 (in Chinese).

- [13] 郑育毅,余育方,李妍,等.自来水厂污泥制得陶粒对污水中磷和氨氮的吸附[J].环境工程学报,2015,9(2):756-762.
ZHENG Y Y, YU Y F, LI Y, et al. The adsorption of phosphorous and ammonia nitrogen in sewage by using ceramic sludge from waterworks [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2015, 9(2): 756-762 (in Chinese).
- [14] 高思佳,王昌辉,裴元生.热活化和酸活化给水处理厂废弃铁铝泥的吸磷效果[J].环境科学学报,2012,32(3):606-611.
GAO S J, WANG C H, PEI Y S. Effects of phosphate removal by thermal- and acid-activated ferric and alum water treatment residuals[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, 32(3): 606-611 (in Chinese).
- [15] PAI S L, HSU Y L, CHONG N M, et al. Continuous degradation of phenol by *Rhodococcus* sp. immobilized on granular activated carbon and in calcium alginate[J]. Bioresource Technology, 1995, 51(1): 37-42.
- [16] 陈微微,徐芳,李龙海.传统、冷冻、微波干燥条件制备海藻酸钠/火山灰复合微球及除磷效率研究[J].化学世界,2012,53(5):257-260,271,281.
CHEN W W, XU F, LI H L. Traditional drying, freeze drying, microwave-assisted drying conditions for dried sodium alginate/tephra composites and their phosphate adsorption behaviors[J]. Chemical World, 2012, 53(5): 257, 260, 271, 281 (in Chinese).
- [17] 谢新宇.包埋粉末活性炭的高分子凝胶球对无机磷的去除效率及吸附特性[J].河北科技师范学院学报,2011,25(2):22-26,55.
XIE X Y. Removal efficiency and adsorption characteristics of polymeric gel ball embedded with powdered activated carbon for inorganic phosphorus[J]. Journal of Hebei Normal University of Science & Technology, 2011, 25(2): 22-26, 55 (in Chinese).
- [18] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法(第四版)[M].北京:中国环境科学出版社,2002.
State Environmental Protection Administration, "Water and wastewater monitoring and analysis methods", Editorial Board. Water and wastewater monitoring and analysis methods, (Fourth Edition) [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002 (in Chinese).
- [19] RYDIN E. Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment[J]. Water Research, 2000, 34(7): 2037-2042.
- [20] RUBAN V, LOPEZ-SANCHEZ J F, PARDO P, et al. Selection and evaluation of sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in lake sediment[J]. Journal of Environmental Monitoring, 1999, 1(1): 51-56.
- [21] 李兆欣,周雪,黄炳彬,等.碳化缓释除磷填料的制备与吸附特性分析[J].环境科学与技术,2017,40(5):49-53.
LI Z X, ZHOU X, HUANG B B, et al. Preparation and adsorption characteristics analysis on carbonized controlled-release substance of phosphorus removal[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 40(5): 49-53 (in Chinese).
- [22] 李慧,周易勇,余能智.锦江河沉积物磷形态与吸附行为及磷释放风险[J].水生态学杂志,2017,38(4):27-35.
LI H, ZHOU Y Y, YU N Z. Determination of phosphorus forms and adsorption behavior of sediments in Jinjiang river and the risk of phosphorus release[J]. Journal of Hydroecology, 2017, 38(4): 27-35 (in Chinese).
- [23] 尹丽,邹海燕,费陶,等.牛粪源生物炭对水中甲基紫的吸附动力学和热力学[J].环境化学,2017,36(12):2650-2657.
YIN L, ZOU H Y, FEI T, et al. Thermodynamics and kinetics of sorption of methyl violet on cow-manure-derived biochar in an aqueous solution[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(12): 2650-2657 (in Chinese).
- [24] 唐登勇,胡洁丽,胥瑞晨,等.芦苇生物炭对水中铅的吸附特性[J].环境化学,2017,36(9):1987-1996.
TANG D Y, HU L J, XU R C, et al. Adsorption of lead onto reed biochar in aqueous solution[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(9): 1987-1996 (in Chinese).
- [25] WANG S, YI W, YANG S, et al. Effects of light fraction organic matter removal on phosphate adsorption by lake sediments[J]. Applied Geochemistry, 2011, 26(3): 286-292.
- [26] 黄柱坚,朱子鹭,吴学深,等.皇竹草生物炭的结构特征及对重金属吸附作用机制[J].环境化学,2016,35(4):766-772.
HUANG Z J, ZHU Z, WU X S, et al. Adsorption of heavy metals by biochar derived from Pennisetum sinense Roxb [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(4): 766-772 (in Chinese).
- [27] WEI X, VIADERO R C, BHOJAPPA S. Phosphorus removal by acid mine drainage sludge from secondary effluents of municipal wastewater treatment plants[J]. Water Research, 2008, 42(13): 3275-3284.
- [28] ÖZACAR M. Adsorption of phosphate from aqueous solution onto alunite[J]. Chemosphere, 2003, 51(4): 321-327.
- [29] 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(2): 193-200.
- [30] 宋雅然,魏燕富,刘冬,等.纳米氧化铝/氧化锰-硅藻土复合物对磷酸根阴离子的吸附[J].环境化学,2017,36(10):2265-2273.
SONG Y R, WEI Y F, LIU D, et al. Adsorption of phosphate anion by nanosized aluminum oxide/manganese oxide-diatomite Nanocomposites[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(10): 2265-2273 (in Chinese).
- [31] 王昌辉,裴元生.给水处理厂废弃铁铝泥对正磷酸盐的吸附特征[J].环境科学,2011,32(8):2371-2377.
WANG C H, PEI Y S. Characteristics of orthophosphate adsorption on ferric-alum residuals (FARs) from drinking water treatment plant [J]. Environmental Science, 2011, 32(8): 2371-2377 (in Chinese).
- [32] PENG J, WANG B, SONG Y, et al. Adsorption and release of phosphorus in the surface sediment of a wastewater stabilization pond[J]. Ecological Engineering, 2007, 31(2): 92-97.
- [33] XIONG W, PENG J. Development and characterization of ferrihydrite-modified diatomite as a phosphorus adsorbent[J]. Water Research, 2008, 42(19): 4869-4877.
- [34] RYDIN E, HUSER B, WELCH E B. Amount of phosphorus inactivated by alum treatments in Washington lakes[J]. Limnology and Oceanography, 2000, 45(1): 226-230.
- [35] 万正芬,张学庆,卢少勇.19种人工湿地填料对磷吸附解吸效果研究[J].水处理技术,2015,41(4):35-39,44.
WAN Z F, ZHANG X Q, LU S Y. The adsorption and Desorption of Phosphorus by nineteen constructed wetland substrates[J]. Technology of Water Treatment, 2015, 41(4): 35-39, 44 (in Chinese).