# 热活化自来水厂铁盐污泥的磷吸附特性<sup>\*</sup>

### 帖靖玺<sup>1\*\*</sup> 郭红操<sup>2</sup> 赵 磊<sup>3</sup>

(1. 华北水利水电学院环境与市政工程学院,郑州,450011; 2. 成都理工大学地球科学系,成都,610059;3. 河海大学环境科学与工程学院,南京,210098)

摘 要 研究了经不同温度活化处理的自来水厂铁盐污泥的磷吸附特性. 结果表明 经 100 ℃、300 ℃、500 ℃ 和 900 ℃活化的污泥(分别称为 IS100、IS300、IS500 和 IS900) 对溶液中无机磷的吸附都符合 Langmuir 方程,其 磷吸附容量分别为 6.329、12.20、8.197 和 3.401 g·kg<sup>-1</sup> 这说明热活化能改变污泥对磷的吸附性能 300 ℃ 为 最佳活化温度. 对 IS300 的吸附特性研究表明 JS300 对磷的吸附能力随吸附反应温度的升高而升高,随溶液 初始 pH 的升高而降低. 反应的焓变  $\Delta H^0 > 0$  ,熵变  $\Delta S^0 > 0$  ,自由能变  $\Delta G^0 < 0$  ,这表明吸附是自发的吸热反应, 推动力是  $\Delta S^0$ . IS300 对磷的吸附动力学过程符合双常数方程和 Elovich 方程.

关键词 铁盐污泥,磷吸附,热活化.

磷是一种在工农业生产中被广泛使用的物质,由此导致的含磷废水大量排放则是引起湖泊、河流富营养化的主要原因<sup>[1-2]</sup> 因此,各个国家对废水中的磷含量都制定了严格的排放标准.以我国为例,最为 严格的城镇污水处理厂污染物排放标准(GB18918—2002)中的一级 A 标准要求总磷含量低于 0.5 mg•L<sup>-1[3]</sup>.因此,除磷技术一直是污水处理技术研究中的重点.

现有的废水除磷技术主要包括化学方法、吸附法和生物方法等<sup>[4-7]</sup>.其中,采用无机材料吸附除磷则是一项新兴的技术<sup>[8]</sup>,采用工业废弃物作为吸附材料,既能除磷又能实现废弃物的资源利用,可谓一举两得<sup>[9-11]</sup>.

自来水厂在生产的过程中产生了大量含铝或铁的化学污泥,众多研究<sup>[12-14]</sup>已经证明,化学污泥具 有良好的磷吸附特性,但目前所做的研究中,主要采用干燥化学污泥作为磷吸附材料,而通过其它方式 改善污泥的吸附性能,并进行磷吸附的研究不多见.

本研究采用热活化的方法对一种含铁盐的化学污泥进行了改性,并对活化后污泥的磷吸附特性进行了研究,以期能为化学污泥的资源化利用提供新的参考.

### 1 材料与方法

#### 1.1 试验材料

试验用铁盐污泥取自郑州市某自来水厂沉淀池. 将取来的污泥风干1周,挑出其中的沙粒、贝壳等 杂物后粉碎并过80目筛,将过筛的污泥放入100℃烘箱烘2h(污泥简称为IS100),取出部分烘干污泥 密封备用. 将其余的污泥分别放入马弗炉中,设置温度分别为300℃、500℃和900℃,灼烧2h(污泥分 别简称为IS300,IS500和IS900),待马弗炉自然冷却后将污泥取出,置于干燥器内冷却备用.

1.2 试验用水

将 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(110 ℃烘干 2 h) 加入蒸馏水中配制不同浓度的含磷废水 ,采用稀 NaOH 溶液和稀 HCI 溶液调节含磷溶液 pH.

1.3 吸附试验

将 0. 25 g 上述污泥和 25 mL 不同浓度的磷溶液加入 100 mL 具塞三角烧瓶中,放入摇床振荡反应 (180 r•min<sup>-1</sup>),改变摇床温度,溶液 pH 等参数,考察各种试验条件对磷吸附的影响.反应结束时,采用

<sup>2010</sup>年12月16日收稿.

<sup>\*</sup> 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07101-004);华北水利水电学院博士科研启动基金.

<sup>\* \*</sup> 通讯联系人, Tel: 0371-69127425; E-mail: tjx@ ncwu. edu. cn

0.45 µm 滤膜过滤反应溶液 测定滤液中磷浓度. 每个实验均重复 3 次 取平均值进行分析.

1.4 分析方法

滤液中磷浓度采用钼锑抗分光光度法测定(岛津 mini1240 紫外分光光度计) pH 值采用 pH 计测定 ( 雷磁 PHS-3C); 比表面积采用 BET 氮气吸附方法测定( 美国康塔 NOVA4000 全自动比表面和孔隙度分 析仪) 表面元素组成采用 X 射线光电子能谱仪测定(日本 PHI5000 VersaProb 电子能谱仪) ,污泥组分 采用 X 射线衍射仪测定( 瑞士 X TRAX 射线衍射仪).

## 2 结果与讨论

#### 2.1 污泥的理化性质

供试污泥的表面元素组成和比表面积如表 1 所示. 从表 1 可以看出, 污泥经不同温度处理后表面元素的含量发生了变化. 在金属元素中铁元素的含量最高,这些铁元素主要来自于水厂生产中使用的铁盐 混凝剂, 铁元素含量从高到低依次为: IS500 > IS900 > IS100 > IS300.

Table 1	Surface elemental compositions and specific surface areas of the sludge treated at different temperatures						emperatures
<b>미乃 17/1 + + +</b> 半3	表面元素百分含量/%						比表面积
ዛጂ P11 1/2 ቶች	С	0	Al	Si	Са	Fe	$/(m^{2} \cdot g^{-1})$
IS100	21.87	49.93	5.990	11.75	1.560	8.900	157.3
IS300	11.94	58.68	4.920	14.20	2.010	8.260	157.9
IS500	6.530	62.70	4.370	14.57	2.350	9.480	140.5
IS900	5.430	63.73	4.330	14.68	2.870	8.960	114.7

表1 不同温度处理的污泥的表面元素组成及比表面积

X 射线衍射分析的结果如图 1 所示,经分析可知 IS100、IS300 和 IS500 主要组成为石英、方解石 (CaCO<sub>3</sub>),而 IS900 主要为石英,这是因为在 900 ℃时,CaCO<sub>3</sub>已经分解为 CaO. 并未检测到晶体态存在 的含铁化合物,这从一个侧面证明了水厂生产中使用的铁盐混凝剂沉淀后在污泥中主要以无定形态 存在<sup>[15]</sup>.



Fig. 1 XRD patterns of sludge treated at different temperatures

#### 2.2 吸附等温线

经不同温度处理的污泥的磷吸附等温线如图 2 所示. 从图 2 可以看出,在每个设置的磷浓度水平 下,吸附达到平衡时,污泥的磷吸附量从大到小均为 IS300 > IS500 > IS100 > IS900.

采用 Langmuir 方程  $q_e = \frac{q_{\text{max}}bC_e}{1 + bC_e}$ 和 Freundlich 方程  $q_e = k_f C_e \frac{1}{n}$ 对结果进行拟合. 式中,  $q_{\text{max}}$ 为吸附 容量(mg•kg<sup>-1</sup>)  $q_e$ 为平衡吸附量(mg•kg<sup>-1</sup>)  $C_e$ 为平衡溶液磷浓度(mg•L<sup>-1</sup>) b为吸附常数  $k_f$ 为平衡

Table 2 Parameters of adsorption isotherm equations of the four kinds of sludge treated at different temperatures Langmuir 吸附等温方程 Freundlich 吸附等温方程  $q_{\rm max} / ({\rm mg} \cdot {\rm kg}^{-1})$ b $\mathbb{R}^2$  $k_{\rm f}$  $\mathbb{R}^2$ n IS100 0.1115 0.9870 1005 2.581 0.9855  $6.329 \times 10^{3}$ IS300  $12.20 \times 10^{3}$ 0.1745 0.9880 1714 2.050 0.9666 IS500 8.197  $\times 10^{3}$ 0.0776 0.9956 745.2 1.886 0.9274 IS900  $3.401 \times 10^{3}$ 0.2997 0.9995 922.2 3.493 0.9617

表 2 经不同温度处理的污泥的吸附等温方程及其参数

由表 2 可知, Langmuir 方程比 Freundlich 方程更加适合描述污泥对磷的吸附行为. 从 Langmuir 方程 拟合的结果可以看出,吸附容量从大小依次为: IS300 > IS500 > IS100 > IS900 分别为 12. 20、8. 197、 6. 329、3. 401 g•kg<sup>-1</sup>. 以上结果说明热处理对污泥吸附容量的影响是双向的,既可以提高污泥的吸附容 量,但过高温度也可以降低其吸附容量,在本研究中最适宜的处理温度为 300 ℃. 下边的研究主要采用 IS300 展开.

#### 2.3 温度对吸附的影响

在反应温度为 10 °C 、20 °C 、30 °C 时, IS300 对磷的吸附等温线如图 3 所示. 由图 3 可知,温度越高 IS300 对磷的吸附能力越强. 采用 Langmuir 方程对 IS300 的吸附过程拟合的结果如表 3 所示. 从上表拟 合的结果可以看出 相比于 Freundlich 方程, Langmuir 方程对吸附结果的拟合程度更好. 当温度升高时,  $q_{max}$ 和 b 都升高,说明吸附是吸热反应,且吸附容量随着温度的升高而增大.



常数 n 为和温度有关的常数. 拟合结果见表 2.







图 3 不同反应温度下 IS300 的吸附等温线 (pH = 7, T = 10℃, 20℃ 30℃)



表 3 不同反应温度下 IS300 的吸附等温方程及其参数

Table 3 Parameters of adsorption isotherm equations for phosphorus adsorption onto IS300 at different reaction temperatures

		 Langmuir 吸附等温方程			Freundlich 吸附等温方程		
人 风 应 温 皮	$q_{\rm max}$ /(	mg∙kg <sup>-1</sup> )	b	$R^2$	$k_{\mathrm{f}}$	n	$R^2$
10 °C (283 1	K) 7.93	$37 \times 10^3$ 0.	. 1000	0.9859	1011	2.318	0.9666
20 ℃(293 I	K) 10. 1	$10 \times 10^3$ 0.	. 1610	0.9891	1506	2.251	0.9600
30 ℃(303 I	K) 12.2	$20 \times 10^3$ 0.	. 1745	0.9880	1716	2.050	0.9666

#### 反应的热力学函数采用下式<sup>[16]</sup>进行计算:

$$G^0 = -RT \ln K \tag{1}$$

$$G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \tag{2}$$

$$\ln K = \Delta S^0 / R - \Delta H^0 / RT \tag{3}$$

$$K = q_e / C_e \tag{4}$$

式中  $\Delta G^0$ 为标准吸附吉布斯自由能变(J•mol<sup>-1</sup>)  $\Delta H^0$ 为标准吸附焓变(J•mol<sup>-1</sup>),  $\Delta S^0$ 为标准吸附熵变 (J•mol<sup>-1</sup>•K<sup>-1</sup>), *R* 为气体摩尔常数(8.314 J•mol<sup>-1</sup>•K<sup>-1</sup>), *T* 为绝对温度(K), *K* 为吸附平衡常数 (L•kg<sup>-1</sup>), *a*和 *C*。含义同上. 计算所得结果如表 4 所示.

表4 不同反应温度和不同平衡吸附量下 IS300 吸附磷的热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters of phosphorus adsorption onto IS300 at different

<i>q</i> <sub>e</sub> /	$\Delta H^0$ /	$\Delta S^0 /$	$\Delta G^0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$				
( mg•kg <sup>-1</sup> )	( kJ•mol <sup>-1</sup> )	( kJ•mol <sup>-1</sup> •K <sup>-1</sup> )	283 K	293 K	303 K		
3000	42.22	0.2000	- 15.77	- 17.79	- 18.79		
5000	52.01	0.2300	-14.74	- 17.06	- 18.21		
7000	81.30	0.3300	- 12.69	- 15.96	- 17.58		

reaction temperatures and equilibrium adsorption capacities

从表 4 可以看出 , $\Delta H^0$ 为正值并且  $\Delta H^0$ 随着平衡吸附量的增加而增大 ,表明该吸附过程是吸热过程 ,升高温度有利于吸附 ,这与吸附等温线分析得到的结果相一致.  $\Delta G^0$ 为负值 ,表明该反应是自发进行的  $\Delta G^0$ 随温度的升高降低 ,表明高温有利于吸附的进行.  $\Delta S^0$ 是正值 ,表明该吸附是焓推动作用.

#### 2.4 pH 对吸附的影响

pH 对吸附的影响如图 4 所示. 从图 4 可以看出分配系数随着 pH 的升高减小,表明 pH 升高不利于 吸附的进行. 这是由于在溶液中,污泥颗粒在水合作用下表面处于羟基化状态,在低 pH 时,磷酸根与污 泥表面的羟基发生配位体交换反应形成的内配合物 M-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>以及(M—)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>呈电中性(式(5) 和 (6)),有利于溶液中的带负电的磷酸根离子向吸附剂的表面迁移,随着溶液 pH 的增加,所形成的内配 合物M—PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和 M—HPO4<sup>-</sup>带负电(式(7)和(8)),与带同种电荷的 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 互相排斥,导致磷酸根的吸 附量下降,且溶液中的 OH<sup>-</sup> 会和 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 竞争污泥表面的吸附位,造成污泥对 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 的吸附能力 下降<sup>[17-18]</sup>.

$$M - OH + 3H^{+} + PO_{4}^{3-} = M - H_{2}PO_{4} + H_{2}O$$
(5)

$$2M - OH + 3H^{+} + PO_{4}^{3-} = (M - )_{2}HPO_{4} + 2H_{2}O$$
(6)

$$M - OH + H^{+} + PO_{4}^{3-} = M - PO_{4}^{2-} + H_{2}O$$
(7)

$$M - OH + 2H^{+} + PO_{4}^{3-} = M - HPO_{4}^{-} + H_{2}O$$
(8)

#### 2.5 吸附动力学

在不同初始磷浓度时,IS300 对磷的吸附动力学过程如图 5 所示. 在 8 h 时,吸附接近平衡. 采用双 常数方程  $\ln q = a + k \ln t$  以及 Elovich 方程  $q = a + k \ln t$  对磷的吸附动力学过程进行拟合<sup>[19-20]</sup>. 式中 t 为 反应时间(h); a 为常数,与初始浓度有关; k 为吸附速率常数,与吸附反应的活化能有关. 两种方程都能 比较好地对 IS300 的磷吸附过程进行描述.

	Table 5	radiacters of knette equations for phosphorus adsorption onto 15500 at uniferent initial concentrations						
初始浓度 (mg•kg <sup>-1</sup>	初始浓度/				 Elovich 方程			
	( mg•kg <sup>-1</sup> )	a	k	$R^2$	a	k	$R^2$	
	20	6.896	0.1880	0.9607	982.3	222.9	0.9795	
	50	7.952	0.1724	0.9903	2803	597.1	0.9787	
	100	7.725	0.3827	0.9286	2222	1246	0.9742	

表 5 不同磷初始浓度时 IS300 的吸附动力学方程参数 Table 5 Parameters of kinetic equations for physical advertion anto IS300 at different initial concentration

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net





initial phosphorus concentrations

# 3 结论

(1) Langmuir 方程能很好地描述不同温度处理的铁盐污泥的对磷的吸附.

(2)不同温度处理的污泥的磷吸附能力差异较大,其中 300 ℃处理的污泥的磷吸附容量最大,而
 900 ℃处理的污泥的磷吸附能力最弱,本研究中污泥的最佳活化温度为 300 ℃.

(3) 300 ℃处理的污泥的磷吸附容量随温度的升高增大,吸附反应为自发吸热反应,升高温度有利于吸附的进行.

(4)300 ℃处理的污泥对磷的吸附随溶液初始 pH 的升高而降低.

(5) 双常数方程和 Elovich 方程都能够比较好地描述 300  $^{\circ}$  处理的污泥对磷的吸附过程.

#### 参考文献

- Brooks Andrea S, Rozenwald MelISsa N, Geohring Larry D ,et al. Phosphorus removal by wollastonite: A constructed wetland substrate
   [J]. Ecological Engineering, 2000, 15 (1-2):121-132
- [2] Kostantinos Karageorgiou, Maximos Paschalis, Georgios N Anastassakis. Removal of phosphate species from solution by adsorption onto calcite used as natural adsorbent [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 139(3):447-452
- [3] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局.城镇污水处理厂污染物排放标准(GB18918—2002) [S].
- [4] Clark T, Stephenson T, Pearse P A. Phosphorus removal by chemical precipitation in a biological aerated filter [J]. Water Research, 1997, 31 (10): 2557–2563
- [5] Ruixia L, Jinlong G, Hongxiao T. Adsorption of fluoride, phosphate, and arsenate ions on a new type of ion exchange fiber [J]. Journal of Colloid Interface Science, 2002, 248(2): 268–274
- [6] Sedlak Richard I. Phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater: principles and practice (2nd edition) [M]. New York: Lewis Publishers, 1991: 141
- [7] Arias C A , Del Bubba M , Brix H. Phosphorus removal by sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds [J]. Water Research , 2001 , 35 (5): 1159–1168
- [8] Mahmut Özacar. Equilibrium and kinetic modelling of adsorption of phosphorus on calcined alunite [J]. Adsorption, 2003, 9(2): 125–132
- [9] Blast Bruno Kostura, Hana Kulveitová, Juraj Lesko. Blast furnace slags as sorbents of phosphate from water solutions [J]. Water Research, 2005, 39(9):1795-1802
- [10] 李燕中,刘昌俊,栾兆坤,等.活化赤泥吸附除磷及其机理的研究 [J].环境科学学报,2006,26(11):1175-1179
- [11] Li Y Z, Liu C J, Luan Z K, et al. Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash [J]. Journal of Hazardous Materials 2006, 137(1): 374–383
- [12] Yang Y, Tomlinson D, Kennedy S, et al. Dewatered alum sludge: a potential adsorbent for phosphorus removal [J]. Water Science & Technology, 2006, 54(5): 207-213

- [13] Zhao M. Bruen Effectiveness of drinking-water treatment sludge in removing different phosphorus species from aqueous solution [J]. Separation and Purification Technology, 2007, 55 (3): 300–306
- [14] Babatunde A O, Zhao Y Q, Yang Y, et al. Reuse of dewatered aluminium-coagulated water treatment residual to immobilize phosphorus: Batch and column trials using a condensed phosphate [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 136(2-3):108–115
- [15] Dayton E A, Basta N T. A method for determining the phosphorus sorption capacity and amorphous aluminum of aluminum-based drinking water treatment residuals [J]. Journal of Environmental quality, 2005, 34(3): 1112–1118
- [16] Sari A, Tuzen M, Citak D, et al. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb( II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 149: 283–291
- [17] 董庆洁 邵仕香 李乃瑄 為. 凸凹棒土复合吸附剂对磷酸根吸附行为的研究 [J]. 硅酸盐通报 2006 2: 19-22
- [18] 董庆洁 .邵仕香 ,李乃瑄 .等. 无机水合氧化物对磷酸根的吸附行为 [J]. 海湖盐与化工 2006, 35(3): 22-24
- [19] 刘忠珍、何艳、吴愉萍、等. 土壤中丁草胺的吸附动力学[J]. 中国环境学, 2007, 27(4): 493-497
- [20] 赵桂瑜 秦琴 周琪. 几种人工湿地基质对磷素的吸附作用研究 [J]. 环境科学与术 2006 29(6): 84-85

# PHOSPHORUS ADSORPTION ONTO IRON SLUDGE FROM WATERPLANT ACTIVATED BY HEAT TREATMENT

TIE Jingxi<sup>1</sup> GUO Hongcao<sup>2</sup> ZHAO Lei<sup>3</sup>

 School of Environmental and Municipal Engineering, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou, 450011, China;
 School of Geosciences, Chengdu University of Technology, Chengdu, 610059, China;
 School of Environmental Science and Engineering, Hohai University, Nanjing, 210098, China)

#### ABSTRACT

Phosphorus adsorption on iron sludge (IS) from waterplant activated by heat treatment was investigated. The results indicated that the Langmuir adsorption isotherm fit the phosphorus adsorption on IS treated at 100 °C ,300 °C ,500 °C and 900 °C ( the corresponding sludge is denoted as IS100 , IS300 , IS500 and IS900 repectively) , and the corresponding adsorption capacities were 6.329 , 12.20 , 8.197 and 3. 401 g·kg<sup>-1</sup> respectively. Heat treatment affected adsorption capacity , and 300 °C was the optimal temperature for sludge activation. Higher temperature and lower pH were favorable for phosphorus adsorption on IS300. Both the enthalpy  $\Delta H^0$  and the entropy  $\Delta S^0$  were positive , the free energy  $\Delta G^0$  was negetive , so the reaction was spontaneous and endothermic , and the reaction was driven by  $\Delta S^0$ . Both the double-constant rate equation and Elovich equation fit the adsorption processes of phosphorus on IS300.

Keywords: iron sludge ( IS) , phosphorus adsorption , heat activation.