

陶粒处理含磷污水的研究进展*

谢发之^{1,2} 李海斌¹ 李国莲^{2#} 汪雪春¹ 圣丹丹¹ 胡婷婷¹ 谢志勇¹

(1.安徽建筑大学材料与化学工程学院,安徽 合肥 230022;

2.水污染控制与废水资源化安徽省重点实验室,安徽 合肥 230022)

摘要 陶粒以其经济低廉、结构稳定、吸附能力强、易于操作和可循环利用等特点,近年来在水污染治理方面显示出诸多优势而倍受关注。主要综述了陶粒在处理含磷废水方面的应用;详细分析了陶粒对磷的吸附机制,包括陶粒主要组分对磷的吸附机制、吸附动力学模型和等温吸附模型;概括了各项影响因素,包括吸附过程中陶粒粒径、磷初始浓度、温度、吸附时间、pH、共存离子等对陶粒吸附除磷的影响,并对实际应用中存在的问题提出解决思路,建议对陶粒进行微观除磷机制深入研究,为陶粒制备工艺的不断改进提供理论依据。最后,展望了开发陶粒的努力方向及其发展前景,提出了开发成本低廉、高吸附性能、抗干扰、易再生、磷资源可回收陶粒是未来研究的重点。

关键词 陶粒 制备 吸附 磷 污水 机制

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2016.10.018

Progress of ceramsite to the treatment of waste water containing phosphorus XIE Fazhi^{1,2}, LI Haibin¹, LI Guolian², WANG Xuechun¹, SHENG Dandan¹, HU Tingting¹, XIE Zhiyong¹. (1. School of Materials and Chemical Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei Anhui 230022; 2. Anhui Key Laboratory of Water Pollution Control and Wastewater Resource, Hefei Anhui 230022)

Abstract: Due to its low cost, structure stable, high adsorption for contaminant, simplicity of operation and recyclability, ceramsite has been attracted lots of attention in waste water treatment in recent years. The progress in application of ceramsite to the treatment of waste water containing phosphorus was reviewed. The adsorption mechanisms, the dynamic adsorption model and isothermal adsorption model were included. The effects of various parameters on adsorption such as particle size, initial concentration of phosphorus, sorption temperature, sorption time, pH of waste water, coexisting ions etc were also investigated. In addition, solutions and suggestions of solving problems in the practical application were put forward at present paper. Therefore, it was necessary to make further research on adsorption mechanism for phosphate on micro-level to give a theoretical foundation for updating techniques of ceramsite. In the end, insights of coming research challenges were demonstrated. The direction of future efforts in development of ceramsite for phosphate capture which have the merits of low cost, high adsorption capacity, easy regeneration and phosphorus recovery were also advised.

Keywords: ceramsite; preparation; adsorption; phosphorus; waste water; mechanism

陶粒是以天然黏土矿物或固体废弃物为主要原料,辅以少量外加剂混合造粒,经烧结或免烧工艺制备而成的一种人造轻骨料^[1]。可作为填充剂、抗菌剂、保水剂、吸附剂等使用,经关键词“陶粒”检索,目前共有70余项发明专利在2015年公布;近25年来的文献检索结果显示,关键词为“陶粒+磷”的论文发表数逐年递增,近10年来增速尤为显著,说明该方向已逐渐成为热点研究领域。在水体除磷方面,陶粒吸附除磷则因高效稳定、运行方便、设备简单、可重复利用等优点而逐渐受到关注^[2],同时也成为

人工湿地系统中一种重要的除磷人工基质。本研究主要综述了陶粒吸附除磷的国内外研究现状,分析了陶粒吸附除磷的机制,并对陶粒吸附除磷的各项影响因素进行了概括,提出了进一步研发高效除磷陶粒的方法,从而有针对性地提高陶粒对污水的除磷性能。

1 国内外研究现状

国内已有诸多研究报道了除磷陶粒的制备及其性能测试。王兴润等^[3]分析了污泥制陶粒技术的可

第一作者:谢发之,男,1976年生,博士,主要从事环境功能材料与水污染控制方面的研究。# 通讯作者。

* 国家自然科学基金资助项目(No. 21107001); 国家科技支撑计划项目(No. 2011BAJ03B04); 安徽省自然科学基金资助项目(No. 1608085MB43); 安徽省教育厅自然科学研究重点项目(No. KJ2016A154)。

行性,并从烧结的晶体相与结构形态变化讨论了其反应机制。罗隽等^[4]将研制的新型粉煤灰陶粒作为同步脱氮除磷填料,其总磷去除率可达60%,为保证持续的去污效果需要定期地反冲洗滤池。王德民等^[5]以尾矿为主要原料制备了陶粒,该陶粒表面粗糙且内部多孔,能附着丰富的微生物,有利于提高污水的处理效率,进水端单位质量陶粒上的生物脂磷总量可达371.63 nmol/g。朱乐辉等^[6]以天然陶土为主要原料生产陶粒,某种程度上解决了传统片状陶粒表面结垢难题,克服了不规则粒状滤料水阻力大、易冲刷破碎、易引起氧化池堵塞等缺点。蒋丽等^[7]^[14]以粉煤灰陶粒吸附废水中磷酸盐,磷酸盐去除率随粉煤灰陶粒投加量增加而增大,较高的磷酸盐初始浓度可加快吸附,在pH为4~10内有较好的磷酸盐去除效果。龚春明^[8]^[9]研究发现,煅烧温度对牡蛎壳载体磷吸附效果影响较大;当牡蛎壳粉末、黏土、九水硅酸钠质量比为7:2:1、煅烧温度为450℃时,制备的牡蛎壳陶粒对磷的吸附量为0.155 mg/g。

在国外,BRATTEBØ等^[9]利用活性Al₂O₃颗粒对废水进行除磷,研究发现,净水系统中必须使用粗粒度Al₂O₃以防止水的压头损失;系统传输特性的参数影响采用均相表面扩散模型(HSDM)描述,此

时pH、Al₂O₃颗粒大小和柱长度是最重要的系统性能参数。ZHU等^[10]在回转窑中1200℃下烧成的陶粒对磷的最高吸附量可达到3465 mg/kg,该陶粒适用于过滤介质的潜流人工湿地深度除磷,陶粒的化学性质中总金属含量与磷吸附量的关系最密切,其中钙与磷吸附量相关性最强。YANG等^[11]研究利用湖泊沉积物开发污泥陶粒,在回转窑中高温烧结,制备了一种新型除磷陶粒,该陶粒应用于生物预处理系统中可同步脱氮除磷,适合于小型水处理系统。CHENG等^[12]研究发现,生物陶粒比页岩、无烟煤、石英沙有更强的溶解有机磷(DOP)去除能力,生物陶粒和页岩对磷的去除主要通过化学吸附、沉淀或生物吸附,而无烟煤和石英砂主要通过静电吸引或离子交换,生物陶粒对总磷的去除量为81.44 mg/kg,比无烟煤低4.43 mg/kg。目前,部分陶粒的磷吸附能力及实验方法见表1,可见陶粒的磷吸附能力为0.1428 mg/kg^[7]^[14]至7800 mg/kg^[13]^[12]。

2 陶粒处理含磷污水机制

2.1 陶粒主要组分对磷的去除

由于磷是水体富营养化的主要限制性因素,所以有效的水体除磷对防治水体富营养化至关重要。以生活污水为例,污水中的磷主要以正磷酸盐、聚磷

表1 部分陶粒的磷吸附能力
Table 1 Phosphorus adsorption capacity of some ceramsite

| 磷吸附能力 (mg·kg ⁻¹) | 磷溶液初始质量浓度 (mg·L ⁻¹) | 粒径 /mm | 实验方法 | 参考文献 |
|---------------------------------|------------------------------------|-----------|--|------|
| 0.1428 | 3 | 3~5 | 2.0 g,在250 mL的锥形瓶中加入100 mL磷酸盐溶液于25℃、150 r/min下吸附振荡48 h | [7] |
| 155 | 10 | | KH ₂ PO ₄ 溶液50 mL,(25±1)℃、120 r/min下离心1 h | [8] |
| 7800 | 20 | 2~4 | 0.2 g置于100 mL磷溶液中,在恒温摇床(90 r/min)中振荡,pH为10,40℃吸附12 h | [13] |
| 328.165 | 10 | 0.5~1.0 | 1 g,在200 r/min水浴恒温振荡器中连续振荡,吸附温度为25℃ | [14] |
| 9.68 | 约5.26 | | 50 g投入500 mL污水中,25℃吸附120 min | [15] |
| 277.78 | 5、10、20、50、100、150 | 约10 | 10 g,以150 r/min的转速在30℃下振荡48 h,5000 r/min的转速离心10 min | [16] |
| 71 | 10 | 1 | 2 g,在室温条件下振荡吸附 | [17] |
| 156.25 | 10、20、30、40、50、60 | | 2 g,以200 r/min在恒温(25℃)下振荡24 h,再4000 r/min离心10 min | [18] |
| 0.6 | 5~100 | 0.9~2.0 | 在25℃的恒温摇床上振荡24 h,以5000 r/min的转速离心10 min | [19] |
| 1.12 | 5、10、15、30、40、50、80、100、120、150 | 0.3 | 0.5 g,在100 mL离心管中加入KH ₂ PO ₄ 溶液20 mL,25℃振荡24 h后再离心 | [20] |
| 1968.7 | 2.13 | 3~5 | 取10份质量均为2 g的填料分别放入150 mL锥形瓶中,分别加入100 mL模拟河水,在转速为150 r/min、温度为20℃下振荡 | [21] |
| 0.639 | 1、2.5、5、10、20、100、200 | 5~10 | 称取系列填料置于250 mL三角瓶中,分别加入不同浓度的KH ₂ PO ₄ 溶液100 mL,振荡吸附(转速200 r/min) | [22] |
| 3811.6 | 10 | 3~5 | 0.25 g,常温吸附120 min,pH为6.3 | [23] |
| 131.58 | 100 | 8~10 | 2 g于250 mL具塞锥形瓶中,分别加50 mL不同浓度的KH ₂ PO ₄ 溶液,在25℃、120 r/min下振荡48 h | [24] |

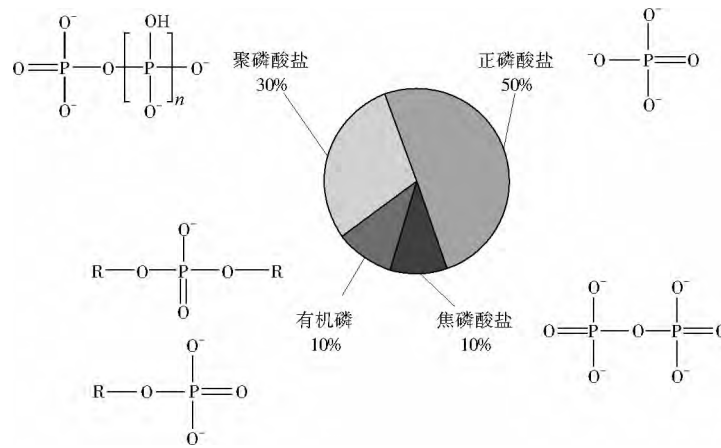


图1 生活污水中磷主要形式分布(以总磷为10 mg/L计)

Fig.1 Distribution of main forms of phosphorus in domestic sewage (total phosphorus: 10 mg/L)

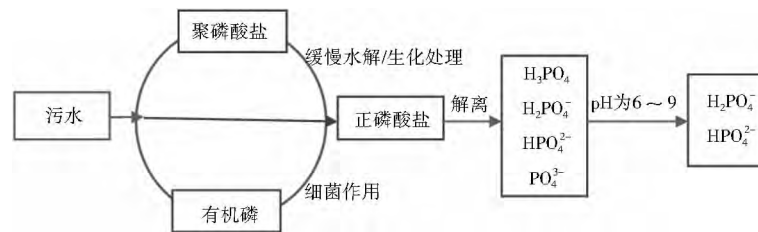


图2 污水中磷转化过程

Fig.2 The process of transformation of phosphorus in waste water

表2 原料的主要化学组成

Table 2 Main chemical composition of raw materials

| 原料 | 质量分数/% | | | | | 文献 |
|-----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | |
| 铁尾矿 | 36.77 | 9.37 | 12.50 | 13.51 | 4.78 | [5] |
| 牡蛎壳 | 1.32 | 0.58 | 0.28 | 61.45 | | [8] |
| 黏土 | 41.47 | 31.41 | 3.50 | 0.05 | | [8] |
| 粉煤灰 | 46.51 | 34.61 | 5.08 | 3.72 | 0.96 | [26] |
| 膨润土 | 58.43 | 11.26 | 1.06 | 1.78 | 1.50 | [26] |
| 钢渣 | 15.77 | 2.31 | 7.22 | 48.43 | 0.82 | [27] |
| 页岩 | 63.00 | 21.10 | 7.26 | 1.19 | 1.58 | [28] |
| 污泥 | 64.46 | 19.52 | 2.41 | 1.23 | 0.59 | [29] |

酸盐形式存在(见图1^[25])。污水中磷转化过程如图2所示。正磷酸盐在水体中解离会形成 H₃PO₄、H₂PO₄⁻、HPO₄²⁻和 PO₄³⁻，各种形态的含量分布随 pH 而异，在 pH 为 6~9 的污水中，主要存在形态为 H₂PO₄⁻和 HPO₄²⁻。

陶粒作为一种除磷材料，其原料的主要化学组成如表2所示。

磷酸盐沉淀是配位基参与竞争的电性中和沉淀，即 PO₄³⁻ 通过与金属盐离子结合产生化学沉淀予以去除，溶液中磷酸盐首先被陶粒快速吸附，与陶粒中钙、铝、铁等金属发生化学反应，转化成稳定的 Ca₂-P、Ca₃-P、Al-P、Fe-P 和 Ca₁₀-P 等沉淀态磷^[30]。

2.1.1 SiO₂

SiO₂ 在陶粒中的作用至关重要，其化学性质稳

定、易于反冲洗、水损耗量较小、能有效进行气、水均匀分配等特点。以秸秆作为原料之一制备的烧结陶粒，由于烧结过程中坯料中的部分有机物挥发及少部分水的毛细作用，利于形成陶粒的多孔结构。烧结过程形成的硅酸盐活性材料不仅具有磷吸附能力，而且由于 SiO₂ 的伸缩变形小能减小陶粒的变形及破损，从而提高了陶粒的循环利用性能。

BAO 等^[31]以凹凸棒土和锯末为原料制备的磁性多孔陶粒，其抗压强度与 SiO₂ 在不同温度下的存在形态有关。常会庆等^[32]研制的陶粒后期总磷去除效果明显低于前期，其主要原因与陶粒的主要化学成分 SiO₂ 不能和尾水中磷酸盐形成更稳定的化学吸附或发生化学沉淀有关。赵桂瑜^[28]研究的砾石主要成分为 SiO₂，含活性氧化物量较低，对磷的

吸附主要是物理吸附。

2.1.2 铁

Fe^{2+} 能与污水中磷反应生成磷酸盐类沉淀;同时,体系中存在的部分表面带有正电荷的胶体状氢氧化物或氧化物还可吸附污水中的磷酸盐;另外,借助多核氢氧化铁的悬浮体作用,可产生不溶于水的金属聚合物,能快速降低水中磷酸盐的浓度,其产物将与磷酸盐发生化学吸附并进行络合反应,促进形成络合物共同沉淀。

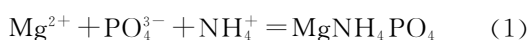
Ji 等^[33]⁸⁷¹ 添加金属铁改性陶粒增强了电化效应,降低了堆积密度和酸碱溶解度。YUAN 等^[34] 制备的零价铁/活性炭多孔陶粒,其 Fe-C 的微电解反应具有很好的去污能力。WANG 等^[35] 研究的铁掺杂的陶砂样品可能是由于其内部粒子扩散和更高的结合能量,对有机磷和无机磷都具有较高的磷去除率,最大磷吸附能力顺序为磷酸盐 > β -甘油磷酸二钠盐 > 腺苷-5'-三磷酸二钠盐,吸附能力与磷化合物的结构、大小及陶砂的性质有关,吸附过程复杂,无论是表面吸附和颗粒内扩散同时发生都有助于陶砂对磷的吸附。

2.1.3 铝

Al^{3+} 不仅能与 PO_4^{3-} 反应生成 AlPO_4 沉淀,还能水解生成单核络合物 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3^+$ 、 AlO_2^- 等,单核络合物再碰撞络合形成多核络合物 $\text{Al}_n(\text{OH})_m^{(3n-m)+}$ ($n > 1, m \leq 3n$),其具有较大比表面积和较高的正电荷,可迅速与水体中带负电的杂质结合使胶体电荷中和、双电层压缩及降低胶体电位,使胶体和悬浮物等快速脱稳、凝聚和沉淀而达到除磷效果。徐晓虹等^[36] 以铝化物为主要原料制备的陶粒滤球去污率高达 85% 以上,远大于石英砂。 Al_2O_3 在陶粒中起到骨架作用,适当提高温度有利于提高陶粒的强度,因为烧结过程中形成的莫来石能成为陶粒的骨架结构。

2.1.4 镁

Mg^{2+} 水解反应能产生多核水羟合镁离子 $[\text{Mg}_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z]^{(2x-y)+}$ ^[37],该水化产物对微量的 PO_4^{3-} 具有很强的捕捉作用,产生多核水羟合镁离子取决于液相中 Mg^{2+} 的浓度。 Mg^{2+} 在 NH_4^+ 存在下还与 PO_4^{3-} 反应生成鸟粪石(见式(1))。

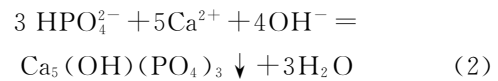


另外, PO_4^{3-} 还可置换 MgO 表面的羟基以双齿形结合在镁表面,其化学吸附的离子可能是通过氢键产生的多层吸附。李海斌等^[23]¹⁵⁸⁵ 制备的 MgO/

地铁渣土复合陶粒,通过添加 MgO 在陶粒中既能提高陶粒的磷吸附能力,又能降低陶粒的烧结温度。

2.1.5 钙

Ca^{2+} 与 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 和 OH^- 反应产生晶吸现象生成碱式磷酸钙,磷酸钙等化合物能使污水产生过度饱和现象而减小污水的沉降作用,其晶核不但能维持 Ca-P 的平衡,而且能使界面能降低,进而引起沉降过程,磷可在陶粒表面的沉积,反应式见式(2)。

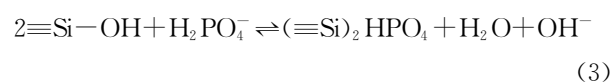


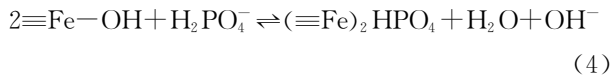
曹世玮等^[38] 选择高钙粉煤灰陶粒作为人工湿地基质,吸附的 Ca-P 量达到总磷吸附量的 90%。刘晓等^[39]⁵⁵ 研究的钢渣陶粒吸附除磷效果明显优于钢渣,两者对磷的去除都以生成磷酸钙沉淀为主,而前者所含的磷酸二钙型产物比例较高。

刘宝河等^[40]³⁹¹⁻³⁹⁴ 实验的不同材料浸出液中 Ca^{2+} 浓度依次为白色硅酸盐水泥 > 硬硅钙石纤维 > 硅酸钙 > 粉煤灰 > 黏土。其中,粉煤灰释钙速度最快,但释钙能力较差;白色硅酸盐水泥前期释钙速度快,稳定后慢速上升;硬硅钙石纤维和硅酸钙的释钙速度均出现缓慢上升趋势。5 种材料释钙速度不同的原因可能是硅酸钙盐类材料的水化释钙速度较慢,但材料中的游离性 CaO 能使体系 Ca^{2+} 浓度快速升高。

2.1.6 多组分

陶粒吸附除磷过程中并不是单个组分作用,而是多组分共同作用的结果。JOHANSSON^[41] 发现,添加少量 CaCO_3 的轻质膨胀黏土陶粒的磷吸收能力与总金属含量相关,在主要的金属离子—— Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 Al^{3+} 中, Ca^{2+} 含量对磷的吸附影响最大。向贤^[42] 制备了一种含有一定量 CaO、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 等组分的水稻秸秆-粉煤灰纤维陶粒,该陶粒中 CaO 对磷具有沉淀作用, Al_2O_3 和 Fe_2O_3 则也能吸收磷,3 者协同对总磷的最高去除率可达 80% 以上。杨敬梅等^[43]⁵³⁻⁵⁴ 研究发现,添加钙和钙镁对陶粒吸附除磷能力的提升更明显,并且含钙量高也会提高出水的 pH,从而得到更好的磷去除效果。宁倩^[44]²⁶⁻²⁸ 制备的陶粒吸附除磷过程中主要是陶粒中含硅、铁的有效组分与水溶液中的磷酸盐发生配位体交换和化学沉淀作用对磷进行去除,其反应式为:





负载铁的陶粒并非一种反应的结果,而是一个复杂过程,其中配位体交换反应是主要作用之一。ZOU 等^[45]研究了 Fe_2O_3 、 CaO 和 MgO 在污泥陶粒中对其性能的影响,其中高含量 Fe_2O_3 的陶粒结构中有复杂的结晶相和少量细孔,有助于提高陶粒的强度。随着钙含量的增加,陶粒的气孔、钠/钙长石和非晶相会相应增加,因为过多的 Ca^{2+} 超过形成电中性的硅酸盐网状结构所需的离子量导致陶粒强度降低。而高含量的 MgO 在超过 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 时会发生剧烈的吸热反应形成复杂的晶体,但 MgO 对陶粒的强度影响不显著。郑育毅等^[46]结合自来水厂污泥成分特点,在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧制备的陶粒理论上孔隙结构应该更有利于磷吸附,但实验结果表明,无论是氨氮还是总磷吸附效果都比 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧的差。比较吸附前后填料中 Al-P 的含量变化, $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下制得的陶粒 Al-P 吸附量最大可达 448.23 mg/kg ,而 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下制得的陶粒 Al-P 吸附量最小为 116.11 mg/kg ,煅烧后陶粒中铝氧化物是陶粒填料对磷吸附效果的主要因素,这可能与煅烧后陶粒中的铝、铁形态及含量有关,需要做进一步研究。

因此,陶粒的制备原料可利用单金属氧(氢)化物、双金属氧(氢)化物、多金属氧(氢)化物,甚至是有机与无机的复合体系来提高陶粒的除磷性能。

2.2 陶粒吸附除磷的主要吸附机制

利用陶粒处理含磷污水主要是通过其较大的比表面积、发达的孔隙率等特点,首先将 PO_4^{3-} 从水体中吸附附着在陶粒表面,进而通过化学键力、静电吸引力和范德华力等作用力,以离子交换形式的化学吸附以及固体表面沉积过程^[47]实现对磷的去除,并可通过进一步解吸手段实现磷资源回收,陶粒吸附除磷的 3 个主要吸附机制如图 3 所示。

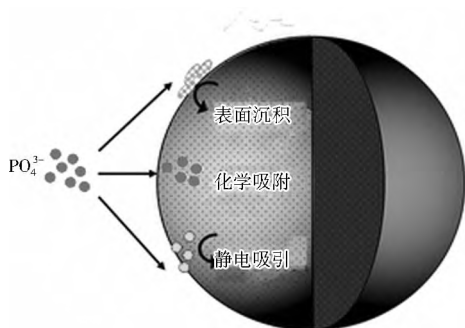


图 3 陶粒吸附除磷的 3 个主要吸附机制
Fig.3 Three main adsorption mechanisms of the removal of phosphorus by ceramsite

2.3 陶粒吸附除磷的吸附动力学模型

吸附动力学曲线斜率可反映磷吸附速率的大小,等温条件下多孔陶粒吸附除磷主要包括 3 个基本过程(见图 4): (1)磷在陶粒表面薄液层(流体界面膜)的扩散(过程①); (2)磷在细孔道内的液相扩散和已吸附在孔壁上的磷在不离开孔壁状态下转移至相邻吸附位上的表面扩散(过程②); (3)磷吸附在细孔内的吸附位点上(过程③)。吸附速度由这 3 个过程控制,物理吸附中细孔内部的吸附速度最快,因此过程①和过程②决定吸附的总速度。

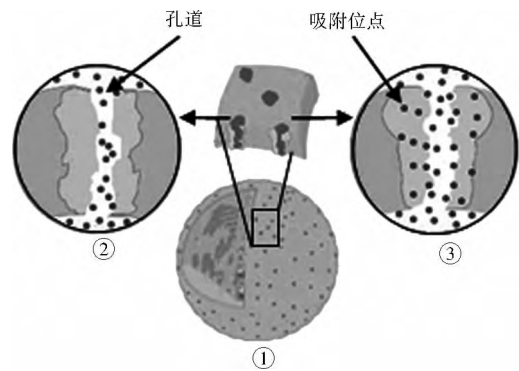


图 4 多孔陶粒吸附除磷的基本过程
Fig.4 The basic process of adsorbing phosphorus by porous ceramsite

常见吸附动力学模型的具体方程见式(5)至式(11)。

$$\text{零级方程: } q_m - q_t = a - k_0 t \quad (5)$$

$$\text{准一级动力学方程: } \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

$$\text{准二级动力学方程: } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

$$\text{Elovich 方程: } q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (8)$$

$$\text{双常数方程: } \ln q_t = \ln \alpha + k_s \ln t \quad (9)$$

$$\text{指数函数方程: } \ln q_t = \ln \alpha + k_z t \quad (10)$$

$$\text{质粒扩散方程: } q_t = k_i t^{0.5} + C \quad (11)$$

式中: q_m 为最大吸附量, mg/g ; t 为吸附时间, min ; q_t 为 t 时的吸附量, mg/g ; a 为常数; k_0 为零级动力学速率常数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$; q_e 为平衡吸附量, mg/g ; k_1 为拟一阶速率常数, min^{-1} ; k_2 为拟二阶速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; β 为吸附过程的表面覆盖率,与活化能有关, g/mg ; α 为初始吸附速率, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$; k_s 为双常数方程吸附速率常数; k_z 为指数函数方程吸附速率常数, min^{-1} ; k_i 为颗粒内扩散速率常数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})$; C 为粒子扩散方程常数。

陶粒对磷的吸附很少用零级方程拟合,且拟合

的结果不理想。准一级动力学方程是基于假定吸附受扩散步骤控制,吸附速率与 $q_e - q_t$ 成正比,因为无法确定吸附达到的平衡时间和是否已达到饱和吸附,所以很难通过实验方法测得 q_e 。准二级动力学方程涉及吸附质与吸附剂的电子共用或电子转移,影响 k_2 的因素有溶液初始浓度、pH、搅拌条件和温度等,而溶液 pH 和温度对 k_2 的影响较复杂,到目前为止研究不够透彻。Elovich 方程是经验式,主要应用于吸附初期,即陶粒表面覆盖率低的时间段,对单一反应机制过程并不适合,而对反应过程中活化能变化较大的过程尤为适用。双常数方程又称之为 Freundlich 修正式。指数函数方程也为经验式。质粒扩散方程包括多个扩散过程,已有拟合结果也不理想。

董庆洁等^{[48]23}微波辐射制备的无机复合吸附剂对 PO_4^{3-} 的吸附符合准一级动力学方程,其吸附过程为吸热反应。刘志军等^{[13]9}制备的多孔陶粒负载水合氧化钛、赵桂瑜等^{[24]183}制备的页岩陶粒、宁倩^{[44]28-31}制备的球形陶粒,用准二级动力学方程描述均更准确。CHEN 等^{[49]785}制备 La(III) 负载颗粒吸附剂因为在 20、40 °C 的扩散系数均为 $9.26 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$,在 $10^{-13} \sim 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ 范围内,符合质粒扩散过程。刘霄等^{[14]3367}利用来自天津蓟县的陶粒吸附除磷的数据进行 Elovich 方程、双常数方程、准一级动力学方程和准二级动力学方程拟合,准二级动力学方程更准确。刘宝河等^{[40]394}制备的多孔陶粒采用 Elovich 方程拟合硬钙石纤维和硅酸浸出液中钙浓度随时间的变化,有较好的拟合性,符合慢反应扩散机制,为非均相扩散过程,表明硅酸钙具有缓释作用,能促进磷的沉淀和吸附。刘晓等^[50]利用钢渣陶粒对废水中磷进行吸附,与颗粒内扩散模型相比,准二级动力学方程能更好地描述对磷吸附的全过程。

大量研究表明,陶粒吸附除磷的动力学用准二级动力学方程描述更加准确,准二级动力学过程包含了吸附作用的所有过程,有颗粒内部的扩散、基质外部的液膜扩散和吸附等过程^[51]。

2.4 陶粒吸附除磷的等温吸附模型

陶粒吸附除磷的等温吸附模型主要有 Langmuir 和 Freundlich 两种模型,其方程^{[49]786}分别为:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{c_e}{q_m} \quad (12)$$

$$\lg q_e = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg c_e \quad (13)$$

式中: c_e 为平衡质量浓度, mg/L; b 为 Langmuir 吸附常数, L/mg; K_f 为 Freundlich 常数; n 为 Freundlich 指数。

物理吸附仅发生在固液界面,根据分子间的相似相溶原理,其作用力为分子间力,特点为多层吸附,无严格的饱和吸附量,等温吸附线较符合 Freundlich 模型。化学吸附或离子交换可能是固液界面的单层反应,也可能是固体内部一定深度的表层反应,一般能近似符合单层吸附假设,等温吸附线较符合 Langmuir 模型。

Ji 等^{[33]871}利用煤灰和网状铁制备的陶粒、AN 等^[52]利用制备的 Fe-Ti 吸附剂、XIAO 等^[53]利用粉煤灰颗粒吸附剂处理含磷污水,拟合结果均符合 Langmuir 模型。刘霄等^{[14]3367}对来自天津蓟县的陶粒吸附除磷的数据用线性模型(Linear)拟合进行对比,拟合结果也更符合 Langmuir 模型。董庆洁等^{[48]23}微波辐射制备了无机复合吸附剂,该吸附剂对磷的平衡浓度与平衡吸附量的关系符合 Freundlich 模型。宁倩^{[44]22}利用球形陶粒静态吸附除磷的实验数据符合 Langmuir 模型,说明在固液两相界面发生了单分子层吸附,通过研究吸附除磷的热力学可知,球形陶粒静态吸附除磷过程为自发进行的放热过程。

一般实际污水均为流动状态。宁倩^{[44]39-44}研究陶粒在动态条件下的吸附除磷效果,将优化配比制备而成的柱状陶粒投入动态含磷废水中,由固定吸附床运行时间与吸附柱厚度模型(BDST 模型)求得吸附柱的平衡吸附量为 1 947 mg/kg,但 BDST 模型主要是表示吸附柱的运行周期和吸附柱高度的关系,需要实验的陶粒量大,不适合实验室小型实验数据的拟合;当磷初始质量浓度为 10~50 mg/L 时,Thomas 模型计算吸附柱的平衡吸附量为 3.88~58.83 mg/g,Thomas 模型也只是在 Langmuir 模型基础上,假设前提为无轴向扩散而得出的理想化模型。

但是,拟合线性关系好,并不能说明 Langmuir 模型成立。因为陶粒表面并不存在化学计量比与磷结合的作用位点,其表面存在非均一性,因此严格来说 Langmuir 模型并不适合用来解释表面异质性的陶粒吸附过程,因此讨论 Langmuir 模型拟合陶粒对磷的吸附过程及其相应常数意义并不是很大。而使用 Freundlich 模型在浓度过低时,等温吸附线斜率的值无限大而不遵循 Henry 公式;浓度过高时会使用理论吸附量增至无穷大,热力学上不可能。同时,

经验公式也不能从理论导出,且公式中相应参数的物理意义也不明确,如果溶质的变化范围很宽,实验数据与 Freundlich 模型就有偏离,在浓度范围变化不大时使用 Freundlich 模型较方便。

最近几十年发展起来的新模型,如恒定电荷模型(CCM)、三电层模型(TLM)、扩散双电层模型(DLM)、电荷分布多位络合模型(CD-MUSIC)以及扩展型三电层模型(ETLM)等^[54]则全面考虑了吸附过程的微观与宏观作用机制,不仅考虑了材料表面吸附位与吸附质之间的化学作用,而且考虑了两者间的静电作用,所以不仅能有效地模拟吸附过程的质量平衡,还能很好地反映吸附过程中表面电荷的变化。但是,这些模型在陶粒吸附除磷的应用上几乎空白。因此,陶粒对磷的吸附有待于使用更精确的现代分子模型代替传统的经验模型进行数据拟合,以便更准确揭示吸附过程的内在机制。

3 陶粒吸附除磷的影响因素

在陶粒吸附除磷过程中,影响水溶液中磷吸附去除的因素有很多,常见的有陶粒粒径、磷初始浓度、温度、吸附时间、pH 以及共存离子的干扰等。

3.1 陶粒粒径

陶粒粒径影响水处理效率,粒径较大在反应器运行时易于清洗,能有效减少管道板结和堵塞,而粒径也影响对磷的吸附量。SEO 等^[55]研究不同粒径的牡蛎壳基质对磷的吸附时,发现粒径增加导致磷吸附量降低。赵桂瑜等^{[24]185}研究了页岩陶粒对磷的吸附,结果表明,随粒径减小,平衡吸附量先增加后减小,在 0.3 mm 时平衡吸附量最大,为 59.4 mg/kg。如表 1 所示,陶粒粒径范围为 0.3 mm^[20]至 10 mm^[16]。不同材料其制备的陶粒粒径不仅受材料本身性质的影响,而且也受造粒成球工艺的影响,因此陶粒粒径主要是这两个方面因素综合作用的结果。

而陶粒粒径对磷的吸附主要也存在两个方面影响。刘晓等^{[39]58}制备的钢渣陶粒比表面积为 9.03 m²/g,其为钢渣比表面积的 5.5 倍,理论最大吸附量为钢渣的 3.3 倍。而陶粒的负载使得陶粒孔径较小而比表面积增大,粉煤灰为主要原料制备的陶粒负载水合氧化钛后比表面积由 7.25 m²/g 增大至 32.06 m²/g,其内部孔径由 10 mm 以上变为 4 mm 左右。罗沛聪等^[26]以粉煤灰为主要原料,在低温 400 °C 下烧结的陶粒孔隙率为 41.9%。代亚辉^[56]以粉煤灰为主要原料,添加煤矸石作为造孔剂,陶粒空隙率为 42.13%。QIN 等^[57]制备含 40%(质量分

数,下同)石灰泥、55%煤飞灰和 5%硅藻土的陶粒,在 1 050 °C 下烧结后孔隙率为 49.49%。作为多孔性固体减小粒径容易破坏其孔隙结构,但减小粒径有利于提高比表面积和扩散速率,因此陶粒粒径存在一个最佳值,制备过程中需要进行优化实验。

3.2 磷初始浓度

不同来源的污水磷含量存在差异。邢奕等^[58]研究了净化城市湖泊(宜兴团次)湖水的 3 个下行垂直潜流人工湿地中不同深度的陶粒对磷的吸附特性,同一湿地的下层陶粒比上层陶粒有更强的吸附能力,这是由于下层陶粒的磷吸附位比上层饱和得迟些,在饱和前表现更强的吸附能力;当标准液中磷质量浓度为 10 mg/L 时,下层陶粒的吸附是上层的 1.12~1.28 倍。张林生等^[59]以多孔陶粒为载体,在一定条件下利用非均相及二次成核作用在陶粒表面沉积一层羟基磷酸钙晶体,多孔陶粒作载体形成结晶效果较好;当原水含磷质量浓度为 2~5 mg/L 时,该晶种的连续流固定床除磷率较高且稳定,可达 90% 以上。童晶晶等^[60]利用粉煤灰、锯末和铁矿石等废弃物经造粒和高温烧结,自行开发了两种高效功能陶粒,并将其与沸石以“砖墙”式嵌套填充,构筑了高效功能陶粒生物滤池,并研究了其对农村生活污水深度除磷作用,结果表明,当磷初始质量浓度为 4.0 mg/L 时,高效功能陶粒生物滤池的磷去除率达到了 89.1%~99.7%,优于普通生物滤池。董庆洁等^[61]用凹凸棒土与 MgCl₂ 反应制成了颗粒状复合吸附剂,在磷初始质量浓度为 100 mg/L、吸附温度为 293 K、pH 为 5.4 时,该吸附剂对磷的最大吸附量为 34.8 mg/g。但由于城市管网的污水中总磷量在 4~15 mg/L^[62],低浓度磷高效去除才能说明材料吸附性能良好,但大多数实验室的磷溶液初始浓度都偏大,跟实际污水中磷浓度存在较大偏差,所以即使材料对磷的吸附量很大或磷去除率很高,其实际意义不大。因此,在实际废水磷含量范围内开展系统研究是陶粒吸附除磷有效性的一个重要方面。

3.3 温度

污水的温度随季节性变化,也存在地域性差异。龚春明^{[8]698}研究了温度对牡蛎壳制备的陶粒吸附除磷的影响,结果表明,当温度为 15~25 °C 时,温度升高不仅使溶液中磷克服陶粒表面液膜阻力的能力增强,而且有利于陶粒表面吸附的磷沿微孔向内部迁移,使陶粒表面空出吸附空位,磷吸附量从 0.13 mg/g 上升至 0.16 mg/g;超过 25 °C 时,磷吸附量趋

于平衡且变化不明显。李倩炜等^[63]利用自制粉煤灰陶粒作为曝气生物滤池填料,对上海某城市污水处理厂磷的进一步处理进行了现场试验,结果表明,低温不利于总磷的去除。李海斌等^{[23]1585}研究发现,随温度的升高陶粒对磷的吸附量逐渐增大。陶粒对磷的吸附量基本都随温度的升高而逐渐增大,说明主要以化学吸附为主,证明磷污染物能与陶粒原料成分很好地结合而固定。但蒋丽^[64]研究发现,粉煤灰陶粒在不同温度下的磷去除效果依次为 $15\text{ }^{\circ}\text{C} > 25\text{ }^{\circ}\text{C} > 35\text{ }^{\circ}\text{C}$,吸附性能随着温度的降低而升高,这是因为吸附反应是自发的放热反应。

一般来说,污水处理只能是常温,不可能对污水做降温和升温处理,否者必然会增加经济成本。因此,最好针对不同污水的温度开发适合条件的陶粒。

3.4 吸附时间

附时间影响污水处理效率,这与 pH、温度、陶粒理化性质等因素存在相关性。杨敬梅等^{[43]53}制备的陶粒对磷 18 h 达到饱和吸附量。赵桂瑜等^{[24]184}制备的页岩陶粒对磷的吸附平衡时间为 12 h。茹菁宇等^{[65]66}的改性陶粒对磷的吸附平衡时间为 5 h。赵占军等^[15]利用圆陶粒对磷进行吸附,磷吸附量在 120 min 时达到最大。

在实际操作和实验中,需要吸附时间短以提高陶粒的吸附效率,这不仅需要选择合适的原料,而且需要合适的吸附条件。祝成成等^[66]采用硫酸处理净水污泥,与外添加剂混合,焙烧制备用于水处理的陶粒,并研究了动态试验中水流流速对穿透时间的影响。结果表明,随着水流流速的增大,吸附柱的穿透时间缩短,对水中磷的去除效果降低;从反冲洗时间看,陶粒滤料反冲洗时间比石英砂滤料短,可节省冲洗水量和动力消耗,可节省日常运行费用。宁倩^{[44]39-40}研究发现,陶粒填充吸附柱的高度与吸附达到穿透和平衡的时间成正比,而进水磷初始浓度与吸附达到穿透和平衡的时间成反比,说明可供吸附的位点越充足, PO_4^{3-} 的吸附越完全。

因此,需要在实际过程中有效控制吸附时间,并且加强陶粒的机制性研究,提高磷的去除效率。

3.5 pH

不同水质的 pH 存在差异。pH 不仅影响陶粒的吸附效率,而且会影响磷酸盐的存在形式。陶粒吸附除磷的最佳 pH 主要与陶粒吸附除磷的主要成分与不同 pH 下磷酸盐的存在形态有关。蒋丽等^{[7]1419}在 $1\ 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烧结 25 min 制备得到的粉煤灰陶粒,在较宽的 pH 范围(4~10)内均能较好地去

除磷酸盐,其中在自然 pH(约为 6)时磷酸盐去除效果最佳,说明陶粒在此 pH 下与 H_2PO_4^- 的结合能力最强。茹菁宇等^{[65]66-69}研究发现,陶粒经过镧系稀土金属元素改性后处理含磷废水时,由于 pH 能影响含磷溶液中吸附剂表面电荷及吸附质在水中的形态,因而 pH 对磷的吸附效果具有一定影响。

同时,陶粒本身偏碱性,在酸性条件下对含磷废水起到了一定的中和沉淀作用,改性陶粒适用于 pH 为 4~11 的含磷废水。宁倩^{[44]34-35}制备的球形陶粒在 pH 为 2.8~12 时均保持较高的磷去除率(约 100%),具备很广的 pH 适用范围。LU 等^[67]利用高温和活性炭活化陶粒使其具有很好的耐酸碱性能,可实现循环利用,但是需要注意的是活性炭受共存离子的影响显著。

此外,在制备陶粒过程中添加凹凸棒土、碳酸镧、氧化镧、活性炭等耐酸碱的原料容易使得陶粒具有耐酸碱性质,这种性质是陶粒可以循环利用的前提。

3.6 共存离子

含磷酸盐污水中实际存在的各种离子影响着磷的吸附。宁倩^{[44]43-44}研究发现,当 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 共同存在的情况下,吸附柱的穿透时间和达到平衡时间延迟相差不大,说明这 3 种共存离子对吸附柱的除磷效果影响较小,但由于多价态的离子比单价态的离子更容易吸附,其吸附速率依次为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+$,其原因与离子电荷/半径的大小排列顺序(SO_4^{2-} (2/2.40) > NO_3^- (1/1.33) > NH_4^+ (1/1.81))有关。CHEN 等^{[49]786}利用 La(III)负载颗粒吸附剂在不同共存离子中对磷去除率的影响进行了研究,结果表明,磷去除率依次为空白(无共存离子) > $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{F}^-$,该结果与离子电荷/半径大小排列顺序(F^- (1/1.15) > SO_4^{2-} (2/2.40) > Cl^- (1/1.18) > NO_3^- (1/2.18))有关;由于吸附剂表面的 La(III)对 Cl^- 比 SO_4^{2-} 具有更强的亲和力,所以 Cl^- 比 SO_4^{2-} 干扰磷的吸附效果更明显, Cl^- 比 SO_4^{2-} 对磷的吸附影响更大。DAI 等^[68]利用制备的工程水热复合材料在不同共存离子中对磷去除效果的影响进行了研究,结果表明,当污水初始 pH 为 4.5、离子强度为 0.10、0.01 mol/L 时,由于库伦斥力或共存离子竞争磷酸盐吸附位导致磷吸附量依次为 $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$ 。

共存离子影响磷的去除效果与材料的本身性质以及磷的存在形态有关,因而导致吸附效果存在差

异。共存离子的影响不仅是低分子量无机阴离子的影响,无机阳离子以及土壤与水体中广泛存在的天然溶解有机质(如腐植酸、富里酸等)也是影响陶粒对磷吸附的重要因素,但目前开展水体中共存阳离子和溶解有机质对陶粒吸附除磷影响的研究很少。

4 结语与展望

(1) 制备陶粒的原料丰富,但需要根据应用条件选择合适原料,而原料的选择主要考虑陶粒的耐酸碱性、废水中磷浓度和废水中共存离子等的影响。由于黏土矿物属于不可再生资源,通过综合利用各种废弃物制备陶粒,实现废弃物资源化是废弃物利用的一种可靠途径,并将成为陶粒制备的未来发展的一种趋势,但分析固体废弃物的成分特性及其有毒有害物质的控制方法至关重要。

(2) 选择合适的改性方法对研制陶粒吸附除磷具有现实意义,根据材料的特性选择适当的改性方法,保证吸附能力的前提下,具有多孔结构显得尤为重要。其中,开发免烧陶粒较烧制陶粒不仅能降低能耗,而且也是一种较好的开发途径。

(3) 在实际应用方面,需要重视陶粒在环境工程应用中成本和效率的要求,由于磷资源有限,不仅要从污水中除磷,更重要的是实现磷资源回收,其途径有制备能重复循环利用的磷回收陶粒或将饱和吸附磷的陶粒直接作为土壤改良剂或植物肥料等。

(4) 在磷去除理论方面,更加期待系统全面的陶粒吸附除磷机制方面的突破以及相关新吸附模型构建,以实现陶粒在微观和宏观上除磷机制的准确描述,进而为高性能陶粒制备工艺的不断改进提供理论依据。

参考文献:

[1] 葛折圣,黄晓明,张肖宁,等.公路桥涵台背回填材料研究现状综述[J].交通运输工程学报,2007,7(4):67-73.
 [2] MULKERRINS D, DOBSON A D W, COLLERAN E. Parameters affecting biological phosphate removal from wastewaters[J]. Environment International, 2004, 30(2): 249-259.
 [3] 王兴润,金宜英.污泥制陶粒技术可行性分析与烧制机理研究[J].环境科学研究,2008,21(6):81-84.
 [4] 罗隽,谌建宇,庞志华,等.粉煤灰陶粒填料 BAF 的挂膜及同步脱氮除磷[J].中国给水排水,2012,28(23):25-28.
 [5] 王德民,宋均平,刘博华,等.低铁钛尾矿多孔陶粒的制备及污水处理效果[J].金属矿山,2012,41(12):148-152.
 [6] 朱乐辉,朱衷榜.水处理滤料——球形轻质陶粒的研制[J].环境保护,2000(1):35-36.
 [7] 蒋丽,谌建宇,李小明,等.粉煤灰陶粒对废水中磷酸盐的吸附

试验研究[J].环境科学学报,2011,31(7).
 [8] 龚春明.煅烧温度对牡蛎壳陶粒吸附效果的影响[J].辽宁化工,2014,43(6).
 [9] BRATTEBØ H, ØDEGAARD H. Phosphorus removal by granular activated alumina[J]. Water Research, 1986, 20(8): 977-986.
 [10] ZHU Tian, JENSSEN P D, MAEHLUM T, et al. Phosphorus sorption and chemical characteristics of lightweight aggregates (LWA)-potential filter media in treatment wetlands[J]. Water Science and Technology, 1997, 35(5): 103-108.
 [11] YANG Yufang, INAMORI Y, OJIMA H, et al. Development of an advanced biological treatment system applied to the removal of nitrogen and phosphorus using the sludge ceramics[J]. Water Research, 2005, 39(20): 4859-4868.
 [12] CHENG Jiang, LI Yuejia, ZHANG Bo, et al. Comparison of quartz sand, anthracite, shale and biological ceramsite for adsorptive removal of phosphorus from aqueous solution[J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, 26(2): 466-477.
 [13] 刘志军,司开松,向光明,等.多孔陶粒负载水合氧化钛除磷材料的制备及其性能研究[J].工业安全与环保,2013,39(6).
 [14] 刘霄,黄岁樑,刘学功.3种人工湿地基质对磷的吸附特性[J].环境工程学报,2012,6(10).
 [15] 赵占军,王玉杰,王云琦.5种人工湿地填料对氮氮和磷的吸附效果研究[J].浙江林业科技,2001,31(1):28-32.
 [16] 杨子,汪家权.5种人工湿地基质对磷的吸附特性研究[J].合肥工业大学学报(自然科学版),2012,35(7):981-986.
 [17] 尹炜,李培军,傅金祥,等.潜流人工湿地不同基质除磷研究[J].沈阳建筑大学学报(自然科学版),2006,22(6):985-988.
 [18] 廖婧琳,苏跃,徐德福,等.人工湿地生态工程中基质的筛选及应用研究[J].环境科学与技术,2008,31(8):125-128.
 [19] 陈晓,贾晓梅,侯文华,等.人工湿地系统中填充基质对磷的吸附能力[J].环境科学研究,2009,22(9):1068-1073.
 [20] 贺凯,卢少勇,金香灿,等.五种填料对磷酸盐的等温吸附-解吸特性[J].农业工程学报,2008,24(8):232-235.
 [21] 彭剑峰,宋永会,高红杰,等.三种填料对模拟河水中氮磷吸附性能对比[J].环境工程技术学报,2011,1(4):323-327.
 [22] 李丽,王全金,李忠卫.四种填料对总磷的静态吸附试验研究[J].华东交通大学学报,2009,26(4):39-44.
 [23] 李海斌,谢发之,宣寒,等.氧化镁/地铁渣土复合陶粒的制备及除磷性能研究[J].应用化工,2015,44(9).
 [24] 赵桂瑜,周琪.页岩陶粒对水体中磷的吸附作用及动力学[J].环境污染与防治,2007,29(3).
 [25] 丁文明,黄霞.废水吸附法除磷的研究进展[J].环境污染治理技术与设备,2002,3(10):23-27.
 [26] 罗沛聪,刘怡,罗隽,等.用于水处理的高效除磷型粉煤灰陶粒滤料的研制[J].环境工程学报,2012,6(11):3849-3854.
 [27] 黄铃,邓雁希.钢渣吸附除磷性能的实验研究[J].四川环境,2005,24(6):5-13.
 [28] 赵桂瑜.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.
 [29] XU Guoren, ZOU Jinglong, LI Guibai. Effect of sintering temperature on the characteristics of sludge ceramsite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150(2): 394-400.
 [30] 王昶阳,晓翠,贾青竹,等.含磷废水处理技术研究进展[J].水处理技术,2009,35(12):16-21.

- [31] BAO Teng, CHEN Taihu, LIU Haibo, et al. Preparation of magnetic porous ceramsite and its application in biological aerated filters [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2014, 4: 185-195.
- [32] 常会庆, 徐晓峰, 王世华. 球形陶粒滤池对城市尾水净化效果研究[J]. *生态环境学报*, 2012, 21(8): 1452-1456.
- [33] JI Guodong, ZHOU You, TONG Jingjing. Nitrogen and phosphorus adsorption behavior of ceramsite material made from coal ash and metallic iron [J]. *Environmental Engineering Science*, 2010, 27(10).
- [34] YUAN Li, ZHI Wei, XIE Qinglong, et al. Lead removal from solution by a porous ceramsite made from bentonite, metallic iron, and activated carbon [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2015, 1(6): 814-822.
- [35] WANG Zhengfang, SHI Mo, LI Jihua, et al. Sorption of dissolved inorganic and organic phosphorus compounds onto iron-doped ceramic sand [J]. *Ecological Engineering*, 2013, 58(13): 286-295.
- [36] 徐晓虹, 邱永江, 吴建锋, 等. 利用工业废渣研制环保陶瓷滤球 [J]. *武汉理工大学学报*, 2004, 25(5): 12-15.
- [37] 邓德华. 磷酸根离子对氯氧镁水泥水化物稳定性的影响 [J]. *建筑材料学报*, 2002, 5(1): 9-12.
- [38] 曹世玮, 陈卫, 荆肇乾. 高钙粉煤灰陶粒对人工湿地强化除磷机制 [J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2012, 43(12): 4939-4943.
- [39] 刘晓, 郭力娜. 钢渣陶粒与钢渣的除磷性能对比 [J]. *无机盐工业*, 2014, 46(8).
- [40] 刘宝河, 张林生, 孟冠华, 等. TBX 多孔陶粒滤料制备及其废水除磷实验研究 [J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2010, 46(3).
- [41] JOHANSSON L. The use of LECA (Light Expanded Clay Aggregates) for the removal of phosphorus from wastewater [J]. *Water Science and Technology*, 1997, 35(5): 87-93.
- [42] 向贤. 水稻秸秆-粉煤灰纤维陶粒在生物接触氧化池中的挂膜研究 [D]. 淮南: 安徽理工大学, 2011.
- [43] 杨敬梅, 雷晓玲, 齐龙, 等. 陶粒在废水除磷中的试验研究 [J]. *环境科学与技术*, 2011(增刊 2).
- [44] 宁倩. 新型 Fe 负载陶粒吸附除磷研究 [D]. 北京: 中国地质大学, 2014.
- [45] ZOU Jinglong, XU Guoren, LI Guibai. Ceramsite obtained from water and wastewater sludge and its characteristics affected by Fe_2O_3 , CaO and MgO [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1/2/3): 995-1001.
- [46] 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): 757-762.
- [47] 安德森. 水溶液吸附化学 [M]. 刘蓬生, 译. 北京: 科学出版社, 1989.
- [48] 董庆洁, 高素华, 邵仕香, 等. 微波辐射制备复合吸附剂对磷酸根的吸附性 [J]. *无机盐工业*, 2006, 38(8).
- [49] CHEN Nan, FENG Chuanping, ZHANG Zhenya, et al. Preparation and characterization of lanthanum(III) loaded granular ceramic for phosphorus adsorption from aqueous solution [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2012, 43(5).
- [50] 刘晓, 李学莲, 曹国凭. 钢渣陶粒对废水中磷的吸附特性 [J]. *工业水处理*, 2014, 34(1): 18-21.
- [51] SUZUKI M. Adsorption engineering [M]. Amsterdam: Elsevier, 1990.
- [52] AN Wenchao, ZHANG Shuwu, LUAN Zhaokun. Preparation of Fe-Ti adsorbent and its adsorption characteristics of phosphate [J]. *Journal of Henan Polytechnic University*, 2013, 32(1): 109-113.
- [53] XIAO Liping, LU Na, LI Shunwu, et al. Study on treatment of phosphorus containing wastewater by fly ash granule adsorbent [J]. *Non-Metallic Mines*, 2011, 34(3): 68-70.
- [54] 毛岩鹏. 水体中铁盐与磷酸盐的相互作用机理及其数学模型研究 [D]. 济南: 山东大学, 2012.
- [55] SEO D C, CHO J S, LEE H J, et al. Phosphorus retention capacity of filter media for estimating the longevity of constructed wetland [J]. *Water Research*, 2005, 39(11): 2445-2457.
- [56] 代亚辉. 粉煤灰陶粒滤料的制备及其在废水生物处理中的应用研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- [57] QIN Juan, CUI Chong, CUI Xiaoyu, et al. Preparation and characterization of ceramsite from lime mud and coal fly ash [J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 95(10): 10-17.
- [58] 邢奕, 田星强, 卢少勇, 等. 处理湖水的垂直流湿地中陶粒的磷吸附特性 [J]. *环境工程学报*, 2014, 8(11): 4820-4823.
- [59] 张林生, 叶峰, 吴海锁, 等. 多孔陶粒结晶床除磷试验研究 [J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2003, 33(5): 664-667.
- [60] 童晶晶, 籍国东, 周游, 等. 同效功能陶粒生物滤池处理农村生活污水研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(9): 1924-1931.
- [61] 董庆洁, 邵仕香, 李乃璋, 等. 凹凸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, 25(2): 19-22.
- [62] MEZENNER N Y, BENSMALI A. Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 147(2): 87-96.
- [63] 李倩炜, 周笑绿, 吴南江. 粉煤灰陶粒曝气生物滤池填料处理城市污水 N、P 研究 [J]. *科学技术与工程*, 2015, 15(11): 234-238.
- [64] 蒋丽. 粉煤灰烧结陶粒制备及其强化废水中磷酸盐去除的试验研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2012.
- [65] 茹菁宇, 尹雯, 王家强. 改性陶粒处理含磷废水研究 [J]. *环境科学导刊*, 2013, 32(6).
- [66] 祝成成, 徐莎. 经处理的净水污泥陶粒在废水除磷中的试验研究 [J]. *湖北工程学院学报*, 2014, 34(6): 83-86.
- [67] LU Mang, XIA Guanghua, ZHAO Xiaodong. Surface modification of porous suspended ceramsite used for water treatment by activated carbon/ Fe_3O_4 magnetic composites [J]. *Environmental Technology*, 2013, 34(15): 2301-2307.
- [68] DAI Lichun, WU Bo, TAN Furong, et al. Engineered hydrochar composites for phosphorus removal/recovery: Lanthanum doped hydrochar prepared by hydrothermal carbonization of lanthanum pretreated by hydrothermal carbonization of lanthanum pretreated rice straw [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 161(6): 327-332.