



# 给水污泥酸提液改性活性炭纤维吸附磷性能的研究

范旭腾, 张彦平, 李一兵, 赵祺佳

(河北工业大学土木与交通学院, 天津 300401)

**[摘要]** 随着社会的高速发展, 水体富营养化问题日趋严重, 磷的过量排放是导致水体富营养化的关键诱因。采用给水厂污泥为主要原材料制备污泥酸提液(Sae), 以活性炭纤维(ACF)为载体, Sae为改性溶液, 制备吸附材料Sae-ACF。结果表明, Sae-ACF在水中具有良好的稳定性; 当温度为 25 °C、磷初始质量浓度为 10 mg/L、Sae-ACF 投加量为 1 g/L、pH=7、反应时间为 60 min 时, Sae-ACF 对磷的去除率为 95.11%, 比 ACF 提高了 52.92%; 经过 4 次循环再生后, Sae-ACF 对磷的去除率仍可达 56.25%。吸附机理研究表明: Sae-ACF 对磷的吸附过程符合准二级动力学模型、Elovich 模型及 Freundlich 等温吸附模型, 吸附过程为自发进行的多分子层化学吸附, 升高温度有利于反应的发生。SEM 与 XRD 结果表明, Sae-ACF 表面紧密包裹着一层  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{FeO}(\text{OH})$  晶体, 吸附过程中这些晶体与磷发生反应生成了  $\text{AlPO}_4$  与  $\text{FePO}_4$  沉淀。

**[关键词]** 磷; 活性炭纤维; 给水污泥; 污泥酸提液; 吸附

**[中图分类号]** X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)10-0097-07

## Study on phosphorus adsorption performance of activated carbon fiber modified by acid extract of waterworks sludge

FAN Xuteng, ZHANG Yanping, LI Yibing, ZHAO Qijia

(School of Civil Engineering and Transportation, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China)

**Abstract:** With the rapid development of society, the eutrophication of water is becoming more and more serious, and the excessive discharge of phosphorus is the key factor of eutrophication of water. The sludge acid extract(Sae) was prepared using water supply plant sludge as the main raw material. The adsorption material Sae-ACF was prepared using activated carbon fiber (ACF) as the carrier and Sae as the modified solution. The results showed that Sae-ACF had good stability in water. Under the conditions of 25 °C of temperature, 10 mg/L of the initial mass concentration of phosphorus, 1 g/L dosage of Sae-ACF, pH=7, and 60 min of the reaction time, the phosphorus removal rate of Sae-ACF was 95.11%, which was 52.92% higher than that of ACF. After four cycles of regeneration, the phosphorus removal rate by Sae-ACF was still up to 56.25%. The adsorption mechanism study showed that the adsorption process of phosphorus by Sae-ACF was in accordance with the quasi-second-order kinetic model, Elovich model and Freundlich isothermal adsorption model. The adsorption process was spontaneous chemical multi-molecular layer adsorption, and increasing the temperature was conducive to the occurrence of the reaction. SEM and XRD results showed that the surface of Sae-ACF was closely wrapped with a layer of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{FeO}(\text{OH})$  crystals, which reacted with phosphorus during the adsorption process to form  $\text{AlPO}_4$  and  $\text{FePO}_4$  precipitation.

**Key words:** phosphorous; activated carbon fiber; waterworks sludge; sludge acid extract; adsorption

水体富营养化现象导致的水质恶化, 不仅使水体丧失应有的功能, 而且使水体生态环境向不利于人类的方向演变<sup>[1-2]</sup>。磷是引起水体富营养化的关键限制性因子之一。目前针对废水中磷的处理方法

主要有生物法<sup>[3]</sup>、化学沉淀法<sup>[4]</sup>、结晶法<sup>[5-6]</sup>和吸附法<sup>[7]</sup>等。其中, 吸附法具有处理效果稳定、工艺流程简单、反应副产物少等优点, 被认为是含磷废水的有效处理方法<sup>[8-9]</sup>。

**[基金项目]** 国家自然科学基金项目(51608166); 大学生创新创业省级一般项目(S202110080040)

在吸附法研究中,寻找高效吸附剂是开发新型除磷工艺的关键<sup>[10]</sup>。活性炭纤维(ACF)作为继颗粒和粉末活性炭之后的第三代炭吸附材料,具有比表面积大、孔径适中、分布均匀、吸脱附性能优异等特点。并且相较于目前研究较多的活性炭、生物炭材料,片状结构的ACF更易于从液相中分离回收,应用形式更加多样,被广泛应用于水处理工艺中<sup>[11-12]</sup>。但ACF本身对磷的去除率不高,往往需要利用铁、铝等金属盐溶液对其进行改性<sup>[13-14]</sup>,但这样会导致吸附剂成本陡增。而我国地表水处理工艺流程中会产生大量给水污泥,这些污泥中含有丰富的铁、铝、硅等元素及少量有机物质,如果将其中的铁、铝元素提取出来作为ACF的改性溶液,不但成本低廉、简单易得,而且还为给水污泥的处置找到了新的途径,实现了废物的资源化利用。

本研究以给水厂污泥为主要原材料,经高温煅烧后采用盐酸提取,得到富含铁、铝的污泥酸提液(Sae),然后以ACF为载体、Sae为改性溶液,制备磷吸附材料Sae-ACF。实验考察了Sae-ACF的材料稳定性,对比分析了ACF与Sae-ACF对磷的吸附性能,并对吸附过程的动力学、热力学及等温吸附模型进行了深入分析,进一步结合SEM、XRD等表征手段考察了Sae-ACF对磷的吸附机制。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

实验所用ACF购自江苏科净碳纤维有限公司,经 $\text{HNO}_3$ 浸泡并用清水反复洗涤后用剪刀裁成 $0.5\text{ cm}\times 0.5\text{ cm}$ 的片状备用。给水厂污泥取自天津市某给水厂机械浓缩后的污泥,挑出杂质,在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温干燥箱中干燥至恒重,研磨成粉末状污泥备用。污泥组分采用X射线荧光光谱仪测定,主要污泥成分包括 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MgO}$ ,质量分数依次为46.90%、26.10%、20.00%、2.20%、1.92%、0.64%、0.53%。实验所用 $\text{HCl}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 等化学试剂均为国产分析纯。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 Sae的制备

取一定量给水污泥粉末,置于马弗炉中于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧1 h(挥发毒性有机物,使铁、铝元素充分

转化为易于酸提取的氧化物形态),自然冷却至室温后取出;取数克煅烧后的污泥以1:20的固液比(质量:体积,g/mL,下同)投加到 $3\text{ mol/L}$ 的 $\text{HCl}$ 溶液中,在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴加热条件下磁力搅拌1 h;待混合液冷却至室温后,高速( $3\text{ }000\text{ r/min}$ )离心10 min,取上清液经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤,所得滤液即为Sae。

#### 1.2.2 Sae-ACF的制备

向装有一定量ACF的锥形瓶中加入Sae,固液比为1:100, $25\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌2 h后过滤分离;将固体在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干2 h,用去离子水反复冲洗至滤液无 $\text{Fe}^{3+}$ 检出,再放入烘箱中于 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干,即得Sae-ACF。

#### 1.2.3 模拟含磷废水的配制

称取 $0.219\text{ g}$ 干燥后的 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 溶于水,再移入 $1\text{ }000\text{ mL}$ 容量瓶中,加入 $5\text{ mL}$ 硫酸(1+1)并用去离子水稀释至刻度线,配成质量浓度为 $1\text{ g/L}$ (以P计)的含磷废水储备液,以便后续稀释成所需浓度的模拟含磷废水。

#### 1.2.4 吸附实验

取 $100\text{ mL}$ 质量浓度为 $10\text{ mg/L}$ 的模拟含磷废水置于 $250\text{ mL}$ 的锥形瓶中,用 $0.1\text{ mol/L}$   $\text{HCl}$ 和 $0.1\text{ mol/L}$   $\text{NaOH}$ 调节溶液 $\text{pH}$ (3、5、7、9、11),然后加入一定量(0.2、0.4、0.6、0.8、1、1.5、2、2.5 g/L)的ACF或Sae-ACF,将锥形瓶置于 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴恒温振荡器中( $150\text{ r/min}$ )进行吸附反应;60 min后取样,经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后,于 $700\text{ nm}$ 波长处测定吸光度,并计算磷浓度。

#### 1.2.5 再生实验

每次吸附实验结束后,将Sae-ACF用去离子水清洗数次,直至清洗水中无磷检出后,于 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干至恒重;将烘干后的Sae-ACF置于 $0.1\text{ mol/L}$ 的 $\text{NaOH}$ 溶液中,固液比为1:100, $40\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴恒温振荡12 h;随后用去离子水润洗3遍,固液分离后于 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干2 h,即得再生Sae-ACF。

### 1.3 分析方法

磷的测定采用钼锑抗分光光度法; $\text{Fe}^{3+}$ 的测定采用邻菲罗啉分光光度法;Sae-ACF的微观形貌通过7610F型扫描电子显微镜(日本电子株式会社)观测;物相组成和晶体结构采用Smartlab 9KW型X射线衍射仪(日本株式会社理学公司)测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Sae-ACF 的稳定性

在其他外部条件均一致的情况下,将吸附实验中的含磷废水替换为等体积的去离子水( $\text{pH}=7$ ),依次设置反应温度为  $15\sim 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,记录不同时间内 Sae-ACF 溶出  $\text{Fe}^{3+}$  的质量浓度,以此考察 Sae-ACF 材料的稳定性,结果见图 1。

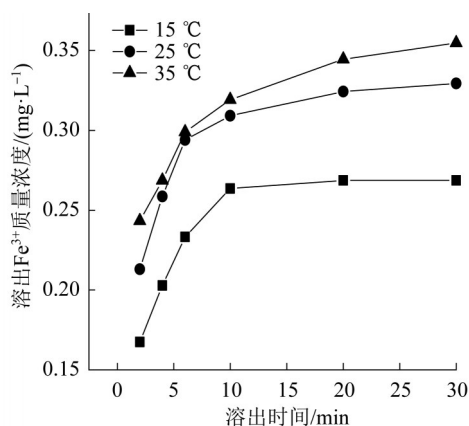


图 1 Sae-ACF 去离子水溶出实验

Fig. 1 Sae-ACF deionized water stripping test

由图 1 可知,随着温度的升高,溶出  $\text{Fe}^{3+}$  的质量浓度也在增加,30 min 时,  $\text{Fe}^{3+}$  基本达到溶出平衡,此时的最大溶出  $\text{Fe}^{3+}$  质量浓度仅为  $0.35\text{ mg/L}$  ( $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ )。而实际废水的温度一般不会很高,足以说明 Sae-ACF 在废水中具有很好的稳定性,吸附过程不会造成二次污染。

### 2.2 Sae-ACF 对磷的吸附效能

#### 2.2.1 吸附剂投加量的影响

当磷初始质量浓度为  $10\text{ mg/L}$ 、反应时间为  $60\text{ min}$ 、 $\text{pH}=7$  时,考察 Sae-ACF 投加量对磷吸附效果的影响,并与 ACF 进行了对比,结果见图 2。

由图 2 可知,随着吸附剂投加量的增加, Sae-ACF 和 ACF 对磷的去除率均呈现先急剧上升而后趋于平缓的趋势,在投加量达到  $1\text{ g/L}$  以上时磷去除率趋于稳定。这主要是由于随着吸附剂投加量的增加,可供磷占据的吸附位点增多,磷去除率增大;但当投加量超过  $1\text{ g/L}$  时,由于废水中的剩余磷浓度降低,导致磷在固液相间的传质能力下降,吸附达到动态平衡,磷去除率趋于稳定<sup>[15]</sup>,此时, Sae-ACF 对磷的去除率可达  $95.11\%$ ,比 ACF 提高了  $52.92\%$ 。由此可见,经 Sae 改性后 ACF 对磷的吸附能力大幅提升。

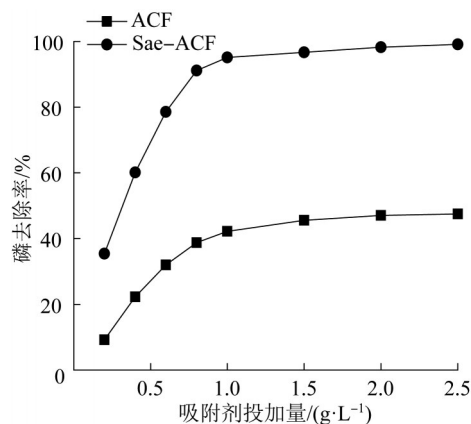


图 2 吸附剂投加量对磷去除率的影响

Fig. 2 The effect of adsorbent dosage on phosphorus removal rate

#### 2.2.2 溶液初始 pH 的影响

当磷初始质量浓度为  $10\text{ mg/L}$ 、反应时间为  $60\text{ min}$ 、吸附剂投加量为  $1\text{ g/L}$  时,不同初始 pH 条件下 Sae-ACF 和 ACF 对磷的去除效果见图 3。

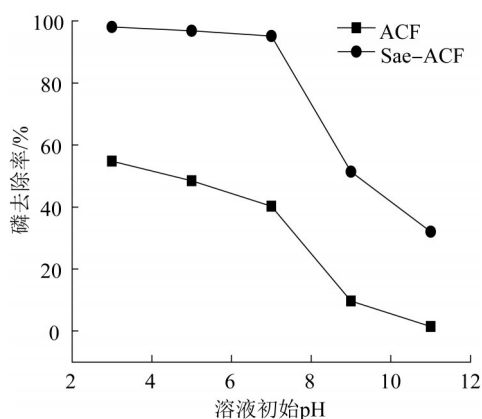


图 3 溶液初始 pH 对磷去除率的影响

Fig. 3 The effect of initial pH of solution on phosphorus removal rate

由图 3 可知,在  $3\leq\text{pH}\leq 7$  时, Sae-ACF 对磷的去除效果随 pH 的升高略有降低,但除磷效果较好,磷去除率  $>95\%$ ;当  $\text{pH}>7$  时,磷去除率随着 pH 的升高陡降;当 pH 从 7 升高到 9 时,磷去除率从  $95.11\%$  降低至  $51.40\%$ ;当  $\text{pH}=11$  时,磷去除率进一步降低为  $32.00\%$ 。整个 pH 变化过程中, Sae-ACF 对磷的去除率较 ACF 高出  $30.54\%\sim 52.92\%$ ,高出的这部分去除率得益于 Sae-ACF 表面的铁铝氧化物。当  $\text{pH}\leq 7$  时, Sae-ACF 表面的铁铝氧化物在水溶液中呈带正电荷的离子态,使得 Sae-ACF 表面带正电,并随着 pH 的降低 Sae-ACF 的正电性增强;而当  $2.15<\text{pH}< 7.2$  时,溶液中磷主要以带负电荷的  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  形态为

主,因此在  $\text{pH} \leq 7$  时,Sea-ACF 与  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  之间的静电吸附作用较强,有利于  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  吸附在材料表面<sup>[16]</sup>。当  $\text{pH} > 7.2$  时,溶液中磷主要以  $\text{HPO}_4^{2-}$  形态为主,而  $\text{HPO}_4^{2-}$  的吸附自由能高于  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ <sup>[17]</sup>,导致其在 Sea-ACF 表面吸附难度变大;并且随着  $\text{OH}^-$  的增多,Sae-ACF 表面的正电荷迅速被  $\text{OH}^-$  中和,导致 Sae-ACF 表面电性逐渐由正电性变为负电性,Sea-ACF 与磷之间的静电吸附作用减弱;同时带负电的  $\text{OH}^-$  会与  $\text{HPO}_4^{2-}$  竞争吸附位点,因此除磷效率随着  $\text{pH}$  的升高迅速降低。

### 2.2.3 干扰离子的影响

当磷初始质量浓度为  $10 \text{ mg/L}$ 、反应时间为  $60 \text{ min}$ 、Sae-ACF 投加量为  $1 \text{ g/L}$ 、 $\text{pH}=7$  时,实验选取了废水中比较常见的  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  作为干扰阴离子,质量浓度均设置为  $0 \sim 400 \text{ mg/L}$ ,考察干扰阴离子对磷吸附效果的影响,结果见图 4。

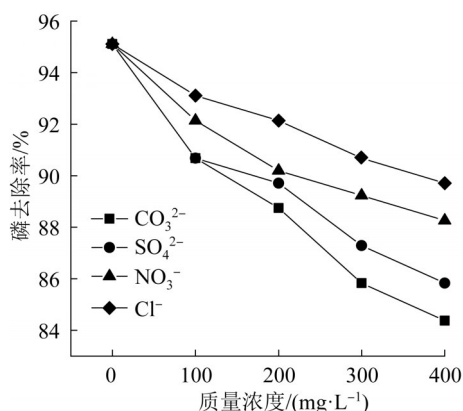


图 4 溶液共存阴离子对磷去除率的影响

Fig. 4 The effect of coexisting anions on phosphorus removal rate

从图 4 可以看出,随着阴离子质量浓度的升高,磷去除率逐渐下降,说明阴离子的存在对磷的吸附有抑制作用,其中  $\text{CO}_3^{2-}$  抑制效果最强,然后依次是  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ ,影响最弱的是  $\text{Cl}^-$ 。影响效果与干扰离子所带电荷量呈正相关,而  $\text{CO}_3^{2-}$  影响效果最强是由于  $\text{CO}_3^{2-}$  在水中易发生水解导致溶液  $\text{pH}$  升高,Sae-ACF 对磷的吸附效果下降;但 4 种干扰阴离子引起的磷去除率最大下降值仅为  $10.74\%$ ,说明 Sae-ACF 对磷的吸附具有较强的选择性。

### 2.2.4 再生次数的影响

吸附材料在实际应用中要考虑成本问题,因此材料的重复利用性就显得尤为重要。实验采用  $\text{NaOH}$  对 Sae-ACF 进行解吸附再生,考察了 Sae-

ACF 的重复利用性能,结果见图 5。

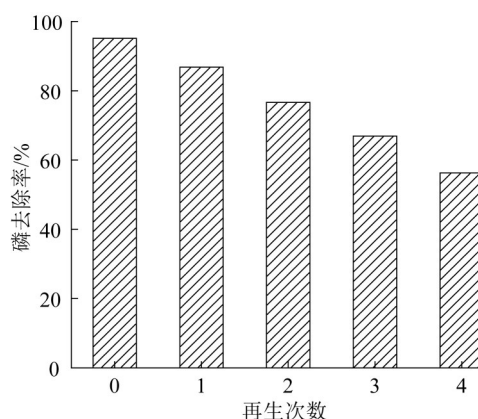


图 5 再生次数对磷去除率的影响

Fig. 5 The effect of regeneration times on phosphorus removal rate

由图 5 可知,随着再生次数的增加,Sae-ACF 对磷的吸附效果也在不断下降,但再生循环 4 次后 Sae-ACF 对磷仍有不错的吸附能力,磷去除率可达  $56.25\%$ ,说明 Sae-ACF 具有很强的材料稳定性,循环利用性能出色,十分具有发展前景。

### 2.3 吸附动力学

在 Sae-ACF 投加量为  $1 \text{ g/L}$ 、磷初始质量浓度为  $10 \text{ mg/L}$ 、初始  $\text{pH}=7$  的条件下进行吸附实验,于不同反应时间取样,测定吸附量随时间的变化趋势,结果见图 6。分别用准一级、准二级动力学方程以及 Elovich 方程对实验结果进行拟合,结果见表 1。

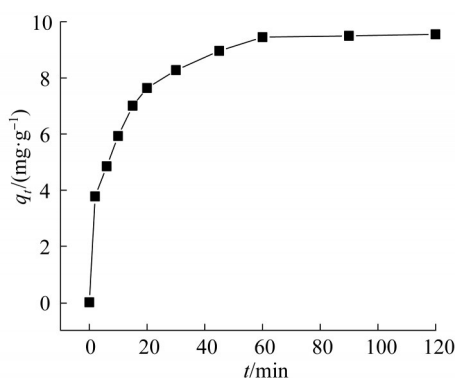


图 6 Sae-ACF 对磷吸附随时间变化曲线

Fig. 6 Phosphorus adsorption curve of Sae-ACF with time

由图 6 可知,前  $60 \text{ min}$  内 Sae-ACF 对磷具有较快的吸附速率,吸附量迅速增加,随后吸附开始进入平衡阶段,吸附量 ( $9.55 \text{ mg/g}$ ) 基本保持不变。由表 1 可知,准二级动力学模型与 Elovich 模型的  $R^2$  明显大于准一级动力学模型的  $R^2$ ,说明准一级动力学模型

并不适合描述该反应。此外,准二级动力学模型计算出的平衡吸附量为 9.79 mg/g,与实测值更加接近。准二级动力学模型与 Elovich 模型的适用性说明 Sae-

ACF 对磷的吸附过程存在化学反应,且材料具有饱和和吸附点<sup>[18]</sup>。因此,Sae-ACF 对磷的吸附过程受化学吸附控制。

表 1 吸附动力学模型参数

Table 1 Parameters of adsorption kinetic model

准一级动力学模型			准二级动力学模型			Elovich 模型		
$k_1/\text{min}^{-1}$	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$R^2$	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$R^2$	$\alpha/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$\beta/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1})$	$R^2$
0.049 3	5.54	0.951 1	0.020 9	9.79	0.996 4	8.010 2	0.615 5	0.980 0

## 2.4 等温吸附线

设置 Sae-ACF 投加量为 1 g/L、初始 pH 为 7、磷初始质量浓度为 10~50 mg/L,在不同温度(25~45℃)下进行吸附实验,采用 Langmuir 与 Freundlich 等温吸附模型对数据进行拟合,结果见表 2。

表 2 等温吸附模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of isothermal adsorption model

温度/℃	Langmuir			Freundlich		
	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$R^2$	$K_F$	$1/n$	$R^2$
25	0.321 8	22.77	0.968 4	10.319 1	0.221 6	0.997 4
35	0.372 5	26.91	0.961 2	11.484 7	0.227 9	0.995 8
45	0.562 5	29.75	0.981 2	13.301 7	0.223 4	0.998 4

从表 2 可以看出, Freundlich 等温吸附模型与实测数据的拟合程度优于 Langmuir 等温吸附模型,表明 Freundlich 等温吸附模型更适于描述 Sae-ACF 对磷的吸附过程, Sae-ACF 对磷的吸附属于多分子层化学吸附。另外,不同温度下 Freundlich 等温吸附模型的常数  $1/n$  均小于 1,说明吸附反应易于发生,属于优势吸附。

## 2.5 吸附热力学

通过范特霍夫方程计算吉布斯自由能( $\Delta G^\theta$ )、吸附标准焓变( $\Delta H^\theta$ )和吸附标准熵变( $\Delta S^\theta$ ),考察 Sae-ACF 对磷的吸附热力学性能,结果见表 3。

表 3 Sae-ACF 吸附磷的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of phosphorus adsorption by Sae-ACF

质量浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	温度/℃	$K_c$	$\Delta G^\theta/$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta H^\theta/$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta S^\theta/$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
10	20	11.592 2	-5.969 0	38.445 7	0.015 2
	25	14.451 2	-6.617 0		
	30	18.989 6	-7.416 1		
	35	23.857 1	-8.122 8		
	40	31.858 0	-9.007 3		

由表 3 可知, Sae-ACF 对磷吸附反应的  $\Delta H^\theta > 0$ ,表明吸附过程为吸热反应,升温有利于吸附的进行。一般情况下认为,当  $\Delta H^\theta > 29 \text{ kJ/mol}$  时反应为化

学吸附反应<sup>[19]</sup>,因此 Sae-ACF 在不同温度下对磷的吸附过程主要为化学吸附反应。熵变反映了整个系统的混乱程度,  $\Delta S^\theta > 0$  说明吸附反应为混乱程度增大的过程,  $\Delta G^\theta < 0$  则说明吸附反应是自发进行的。

## 2.6 表征分析

### 2.6.1 SEM

图 7 为 ACF 与 Sae-ACF 的表面形貌。

从图 7(a) 可以看出, ACF 是由多根圆柱状纤维束相互缠结而成,没有固定的排列方向;纤维束具有相对干净光滑的表面,沿纵向排列有规则的较浅沟壑[图 7(b)]。经 Sae 改性后,纤维束表面出现大量呈块状与片状的氧化物晶体,且以丝状或刺状向四周伸展[图 7(c)],纤维束表面粗糙程度增加,沟壑加深[图 7(d)]。该结果表明经 Sae 改性后, ACF 的物理结构和化学性质均有了较为明显的改变,并且这些变化有利于吸附反应的发生。

### 2.6.2 XRD

通过 XRD 对 ACF 及 Sae-ACF 吸附前后材料表面的物相组成进行了测试,结果见图 8。

由图 8 可知, ACF 表面没有出现明显的特征峰,这表明经  $\text{HNO}_3$  处理和反复洗涤后 ACF 表面没有残余矿物。而 Sae-ACF 分别在  $2\theta$  为  $25.5^\circ$  和  $77.2^\circ$  处出现  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的特征峰,在  $35.5^\circ$ 、 $57.2^\circ$  及  $62.9^\circ$  处出现  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的特征峰,在  $48.2^\circ$  处出现  $\text{FeO}(\text{OH})$  的特征峰,表明经 Sae 改性后,铁铝主要以  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{FeO}(\text{OH})$  等氧化物的形式存在于 ACF 表面。此外,晶体的多样性势必会导致表面吸附反应的不均匀,这与等温吸附模型得出的结果一致。与吸附前相比,吸附磷后的 Sae-ACF 分别在  $2\theta$  为  $16.8^\circ$  与  $32.7^\circ$  处出现微弱的  $\text{AlPO}_4$  与  $\text{FePO}_4$  特征峰,说明吸附过程中,磷与 Sae-ACF 表面的铝铁离子反应生成了相应的  $\text{AlPO}_4$  与  $\text{FePO}_4$  沉淀物且存在于吸附材料表面,该结果进一步证实了 Sae-ACF 对磷的吸附为化学吸附。

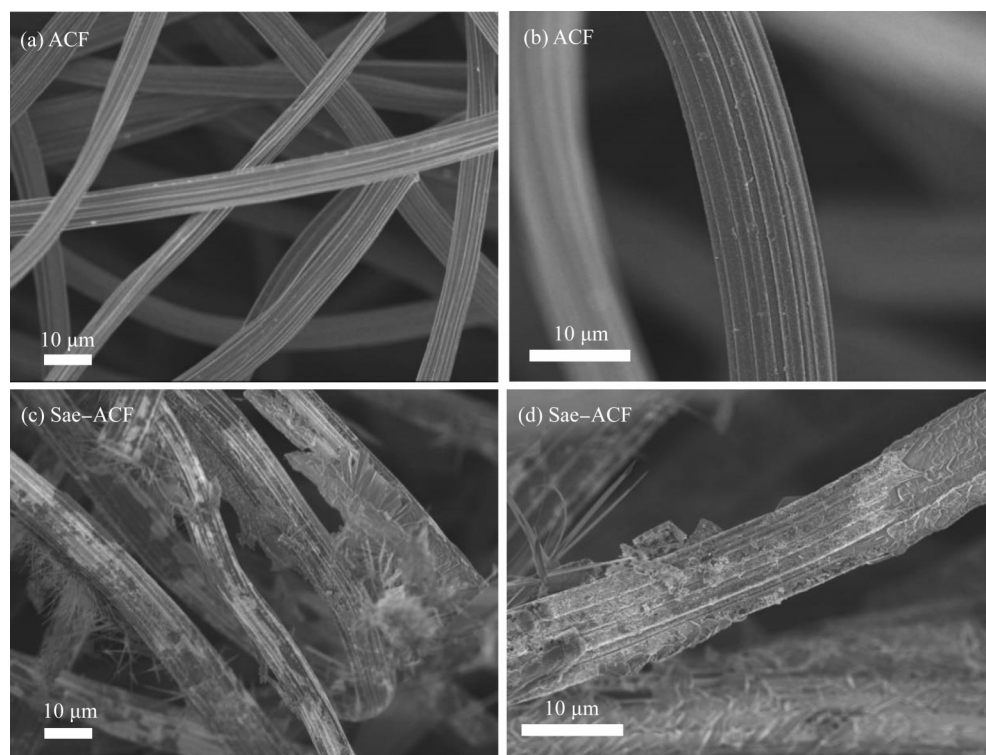


图7 ACF与Sae-ACF的SEM

Fig. 7 SEM images of ACF and Sae-ACF

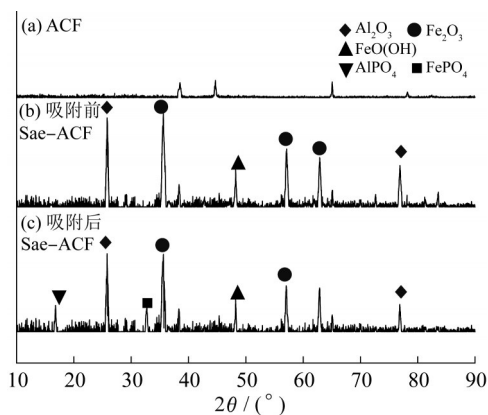


图8 ACF及吸附前后Sae-ACF的XRD

Fig. 8 XRD patterns of ACF and Sae-ACF before and after adsorption

### 3 结论

(1) Sae-ACF在水中具有良好的材料稳定性并且对废水中的磷具有优异的去除效果。25℃条件下,当磷初始质量浓度为10 mg/L、Sae-ACF的投加量为1 g/L、pH=7、反应时间为60 min时,Sae-ACF对磷的去除率为95.11%,比ACF提升52.92%。

(2) Sae-ACF对磷的吸附效果在pH≤7时更好,

且在经过4次循环再生后,Sae-ACF对磷的去除率仍可达56.25%。此外,Sae-ACF对磷的吸附受共存阴离子的抑制,抑制作用从高到低依次为 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ ,但抑制效果有限。

(3) Sae-ACF吸附磷的过程更符合准二级动力学模型、Elovich模型以及Freundlich等温吸附模型,Sae-ACF对磷的吸附为易于发生的化学多分子层吸附,吸附过程是自发吸热的。

(4) 经Sae改性后,Sae-ACF表面沟壑加深,粗糙度增加,其上包裹着大量呈块状或片状的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{FeO}(\text{OH})$ 等氧化物。经除磷反应后,Sae-ACF表面形成了 $\text{AlPO}_4$ 与 $\text{FePO}_4$ 等金属磷酸盐沉淀。

### 参考文献

- [1] 徐小惠,苗宇,张雅心,等.改性碳纤维的制备及对含磷废水处理效果研究[J].硅酸盐通报,2016,35(4):1270-1276.  
XU Xiaohui, MIAO Yu, ZHANG Yaxin, et al. Investigation of preparation of modified carbon fiber and its effect of phosphorus containing wastewater treatment[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016, 35(4): 1270-1276.
- [2] 邓延慧,崔敏华,陈昊,等.污泥基生物炭吸附二级出水中氮、磷效能研究[J].环境科技,2020,33(4):18-23.  
DENG Yanhui, CUI Minhua, CHEN Hao, et al. Study on the adsorp-

- tion performance of nitrogen and phosphorus from secondary effluent by sludge based biochar[J]. Environmental Science and Technology, 2020, 33(4): 18-23.
- [3] 魏儒平, 闫诚, 杨欣妍, 等. 强化生物除磷系统的功能微生物研究进展[J]. 生物技术通报, 2017, 33(10): 1-8.  
WEI Ruping, YAN Cheng, YANG Xinyan, et al. Research progress on the functional microorganisms in enhanced biological phosphorus removal(EBPR) systems[J]. Biotechnology Bulletin, 2017, 33(10): 1-8.
- [4] 吕景花, 袁振祥, 李婉婷, 等. 混凝沉淀法处理含油清洗废水中磷的实验研究[J]. 工业水处理, 2019, 39(5): 37-41.  
LÜ Jinghua, YUAN Zhenxiang, LI Wanting, et al. Experimental study of phosphorus removal from oil-bearing cleaning wastewater by coagulation sedimentation [J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39(5): 37-41.
- [5] 王琳杰, 余辉. HAP结晶法回收生活污水中磷的主要影响因素分析[J]. 环境工程, 2015, 33(12): 5-9.  
WANG Linjie, YU Hui. Analysis of major influential factors on phosphorus recovery from domestic sewage using hap crystallization method[J]. Environmental Engineering, 2015, 33(12): 5-9.
- [6] 周东来, 白向玉. 鸟粪石法回收污泥中氮磷的实验研究[J]. 现代化工, 2017, 37(11): 137-140.  
ZHOU Donglai, BAI Xiangyu. Study on recovering nitrogen and phosphorus from sludge using struvite crystallization method [J]. Modern Chemical Industry, 2017, 37(11): 137-140.
- [7] 吕淑清, 田双超, 李鹤超, 等. 固体废弃物吸附除磷研究现状[J]. 工业水处理, 2020, 40(5): 1-7.  
LÜ Shuqing, TIAN Shuangchao, LI Hechao, et al. Research status of phosphorus removal by solid waste adsorption [J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(5): 1-7.
- [8] ZHOU Hongxu, BHATTARAI R, LI Yunkai, et al. Utilization of coal fly and bottom ash pellet for phosphorus adsorption: Sustainable management and evaluation[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2019, 149: 372-380.
- [9] 浦晨霞, 曹玉成, 钱臻, 等. 改性牡蛎壳对低磷浓度水体的净化性能研究[J]. 环境污染与防治, 2019, 41(3): 312-316.  
PU Chenxia, CAO Yucheng, QIAN Can, et al. Study on purification performance of modified oyster shell for low phosphorus concentration water [J]. Environmental Pollution & Control, 2019, 41(3): 312-316.
- [10] 杨晶, 岳钦艳, 李颖, 等. 改性活性炭纤维在含磷废水中的应用[J]. 山东大学学报:工学版, 2008, 38(1): 92-95.  
YANG Jing, YUE Qinyan, LI Ying, et al. Application of modified activated carbon fiber in the treatment of phosphorus-containing wastewater [J]. Journal of Shandong University : Engineering Science, 2008, 38(1): 92-95.
- [11] KOWALCZYK P, GAUDEN P A, WIŚNIEWSKI M, et al. Atomic-scale molecular models of oxidized activated carbon fibre nanoregions: Examining the effects of oxygen functionalities on wet form-aldehyde adsorption[J]. Carbon, 2020, 165: 67-81.
- [12] 杨凯, 张啸梅, 焦明立, 等. 高邻位酚醛基纳米活性碳纤维制备及其吸附性能[J]. 纺织学报, 2020, 41(8): 1-8.  
YANG Kai, ZHANG Xiaomei, JIAO Mingli, et al. Preparation and adsorption performance of high-ortho phenolic resin based activated carbon nanofibers [J]. Journal of Textile Research, 2020, 41(8): 1-8.
- [13] 童婧, 杨朝晖, 曾光明, 等. 锆、铁氧化物改性活性炭纤维的制备及其除磷性能[J]. 环境工程学报, 2016, 10(6): 2881-2888.  
TONG Jing, YANG Zhaohui, ZENG Guangming, et al. Preparation of hydroxyl-iron-zirconium modified activated carbon fiber and its phosphate removal performance [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(6): 2881-2888.
- [14] 赵鹏, 李红艳, 崔建国, 等. 载铝活性炭纤维的制备及其脱氮除磷性能[J]. 工业水处理, 2020, 40(11): 79-83.  
ZHAO Peng, LI Hongyan, CUI Jianguo, et al. Preparation of aluminum-loaded activated carbon fiber and its nitrogen and phosphorus removal performance [J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(11): 79-83.
- [15] 石家豪, 韩非, 邱磊, 等. 复合改性粉煤灰对磷的吸附性能[J]. 化工环保, 2020, 40(2): 180-185.  
SHI Jiahao, HAN Fei, QIU Lei, et al. Adsorption capability of compound modified fly ash to phosphorus [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2020, 40(2): 180-185.
- [16] 胡锋平, 罗文栋, 彭小明, 等. 改性生物质炭去除水中污染物的研究进展[J]. 工业水处理, 2019, 39(4): 1-4.  
HU Fengping, LUO Wendong, PENG Xiaoming, et al. Research progress in modified biochar for the removal of pollutants from water [J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39(4): 1-4.
- [17] CHOWDHURY S R, YANFUL E K. Arsenic and chromium removal by mixed magnetite-maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal [J]. Journal of Environmental Management, 2010, 91(11): 2238-2247.
- [18] HO Y S, MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. Process Biochemistry, 1999, 34(5): 451-465.
- [19] DURANOĞLU D, TROCHIMCZUK A W, BEKER U. Kinetics and thermodynamics of hexavalent chromium adsorption onto activated carbon derived from acrylonitrile-divinylbenzene copolymer [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 187: 193-202.

[作者简介] 范旭腾(1998—), 硕士。电话: 13833905560, E-mail: 13833905560@163.com。通讯作者: 张彦平, 副教授, 博士。电话: 18602245875, E-mail: zyphit@163.com。

[收稿日期] 2022-07-28(修改稿)