



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202112060 中图分类号 X703.1 文献标识码 A

刘文芬, 王毅力, 刘晨阳, 等. 镧铁负载给水厂污泥复合材料在完全混合式反应器中的动态吸附除磷特征[J]. 环境工程学报, 2022, 16(5): 1451-1458. [LIU Wenfen, WANG Yili, LIU Chenyang, et al. Dynamic phosphorus removal from aqueous solutions by lanthanum/iron-loaded drinking water treatment residues in a continuous stirred tank reactor[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(5): 1451-1458.]

# 镧铁负载给水厂污泥复合材料在完全混合式反应器中的动态吸附除磷特征

刘文芬<sup>1</sup>, 王毅力<sup>1,✉</sup>, 刘晨阳<sup>1</sup>, 李小林<sup>1</sup>, 仝瑶<sup>1</sup>, 周妍卿<sup>2</sup>

1. 北京林业大学环境科学与工程学院, 水体污染源控制技术北京市重点实验室, 北京 100083; 2. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100083

**摘要** 采用共沉淀法制备出一种镧铁负载给水厂污泥复合材料(LaFe-DWTR), 研究其在完全混合式反应器(CSTR)中对模拟废水和城市污水处理厂二沉池出水的除磷效果以及水力停留时间(HRT)、LaFe-DWTR投加量和水力学条件的影响。结果表明, 当CSTR进水 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , HRT为3 h, LaFe-DWTR投加量为 $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 反应区采用搅拌时, LaFe-DWTR对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的去除率稳定在99%以上, 吸附量可达 $24.82\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。对于CSTR进水初始 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度为 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的城市污水处理厂二沉池出水, 在3 h HRT,  $0.14\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 投加量时, CSTR出水的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度稳定在 $0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 已达到《城市污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)一级A标准的要求。

**关键词** 镧铁负载; 给水厂污泥; 磷吸附; 动态; 完全混合式反应器

磷是生物生长的重要营养元素, 也是农业肥料中不可替代的养分<sup>[1]</sup>。然而, 磷作为不可再生资源, 预计将在2035年达到磷产量峰值后面临供不应求的风险, 影响着全球粮食供应<sup>[2]</sup>。另一方面, 工业、农业和生活废水中过量排入水体的磷不仅未能有效回收, 反而导致水中藻类等水生生物过度生长, 引起水体富营养化, 造成水体水质恶化等严重问题<sup>[3-4]</sup>。因此, 如何实现磷的去除与资源回收成为水处理行业的研究重点。常用的除磷技术有化学沉淀法、生物法、吸附法等<sup>[5]</sup>。其中, 化学沉淀法一般是利用铝盐、铁盐和钙盐等化学药剂形成不溶性磷酸盐沉淀, 并通过固液分离除磷的传统技术<sup>[6]</sup>。该方法操作简单、占地面积小、除磷效率高, 但生成的化学污泥产量大且成分复杂, 导致磷资源回收困难, 污泥处置成本增加, 还可能造成二次污染<sup>[6-8]</sup>。生物法是利用聚磷菌在厌氧和好氧交替的条件下过量吸收磷, 并通过排泥除磷的方法<sup>[9]</sup>。生物除磷无需添加化学药剂, 产生的污泥可直接用作肥料, 具有磷资源回收的潜力, 但对环境条件要求高, 除磷后的出水稳定性较差, 工艺运行成本高<sup>[8-10]</sup>。相比之下, 吸附法因操作简单、效率高、能耗低、无二次污染、磷资源可回收等优点而受到广泛关注<sup>[11]</sup>。目前用于水体除磷的吸附材料主要有生物炭、双层氢氧化物、水凝胶等<sup>[12]</sup>, 但生物炭吸附量低, 双层氢氧化物、水凝胶等材料成本较高, 因此, 寻

收稿日期: 2021-12-09; 录用日期: 2022-03-30

基金项目: 北京市科技计划课题项目(Z181100005518007); 国家重点研发计划项目(2017YFC0505303)

第一作者: 刘文芬(1993—), 女, 硕士研究生, [liuwenfen99@126.com](mailto:liuwenfen99@126.com); ✉通信作者: 王毅力(1972—), 男, 博士, 教授, [wangyilimail@126.com](mailto:wangyilimail@126.com)

求高效低成本的吸附材料成为废水除磷的关键<sup>[13]</sup>。

给水厂污泥 (drinking water treatment residues, DWTR) 是饮用水生产过程中相对清洁安全的副产品, 对  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  具有选择性吸附, 被认为是一种有前景的廉价除磷材料<sup>[14]</sup>。DWTR 主要含有铝、铁等元素, 并以无定型的非晶形态存在, 具有较大的比表面积和孔隙率, 能够通过表面官能团与  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  发生配体交换吸附水中的磷, 可以作为人工湿地的除磷填料<sup>[14-17]</sup>。另外, 提高 DWTR 吸附性能的改性技术也受到研究者的关注<sup>[18-20]</sup>。譬如, 镧的负载可以显著提高 DWTR 对  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  的吸附量<sup>[21]</sup>, 但镧属于稀土金属, 价格较高; 铁是一种来源广泛、价格相对较低的金属, 其对  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  的吸附能力较弱<sup>[22]</sup>。

为了发挥镧和铁的协同作用, 本研究采用共沉淀法制备出一种镧铁复合给水厂污泥吸附材料 (LaFe-DWTR)。目前, DWTR 的除磷研究一般采用静态吸附和固定床吸附模式进行, 采用完全混合式反应器 (continuous stirred tank reactor, CSTR) 的研究相对较少<sup>[23-24]</sup>。由于 CSTR 可以提供充足的反应空间和运行时间, 能够实现较高的传质速率和连续稳定运行<sup>[25]</sup>, 因此, 本研究采用自主设计的 CSTR 实验装置, 研究了 LaFe-DWTR 在 CSTR 中对模拟废水和城市污水处理厂二沉池出水的除磷效果, 探讨了停留时间 (hydraulic retention time, HRT)、LaFe-DWTR 投加量和水力学条件对 CSTR 运行效果的影响, 以期 LaFe-DWTR 应用于水体富营养化控制提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 LaFe-DWTR 的制备与表征

实验所用给水厂污泥取自北京市第九水厂。将自然风干后的 DWTR 于  $105^\circ\text{C}$  烘箱干燥 24 h, 研磨过 120 目筛保存。称取一定质量的水合氯化镧和氯化铁于 250 mL 去离子水, 然后加入 5 g DWTR 搅拌均匀, 并缓慢滴加  $3.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 溶液, 待 pH 稳定至 11 后停止。采用  $500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  转速连续搅拌 5 h, 再静置 24 h 后, 倾去上清液, 用去离子水洗涤沉淀至中性, 于  $105^\circ\text{C}$  干燥 12 h, 研磨过 120 目筛得到 LaFe-DWTR。其理化性质采用 X 射线能谱仪 (EDS)、粒度测定仪、比表面积分析仪 (BET) 等表征确定, LaFe-DWTR 主要由镧和铁组成 (27.79%La、15.03%Fe、4.24%Al、3.95%Si、3.55%Mg、16.12%C、19.28%O), 平均粒径为  $22.70\ \mu\text{m}$ , 比表面积为  $98.57\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 孔径为  $6.00\ \text{nm}$ , 孔体积为  $0.17\ \text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ , 镧和铁的质量浓度分别为  $175.10\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $107.60\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

### 1.2 动态吸附实验

1) CSTR 系统的搭建与运行。以 CSTR 为主体的动态系统如图 1 所示, 包括进水池、加药池、CSTR 和再生罐 4 个部分。其中, 进水池和加药池分别与 CSTR 底部的进水口和加药口相连, 再生罐与 CSTR 的材料回收口和再生回流口相连。

CSTR 结构包括反应区和沉淀区 2 部分, 总有效容积为 19.27 L; 中心的圆柱形反应槽是反应区, 容积为 1.85 L; 圆柱形反应槽与反应器主体外壳之间是沉淀区, 容积为 17.42 L。沉淀区中间设置导流板以增强沉淀效果。

采用蠕动泵控制 CSTR 系统的运行。运行过程中, 材料回收管和再生材料回流管的阀门处于关闭状态, 含磷废水从进水池流入 CSTR 反应区, 加药池内搅拌均匀的 LaFe-DWTR 悬浊液同步流入 CSTR 反应区, 含磷废水和 LaFe-DWTR 在反应区内充分接触, 待混

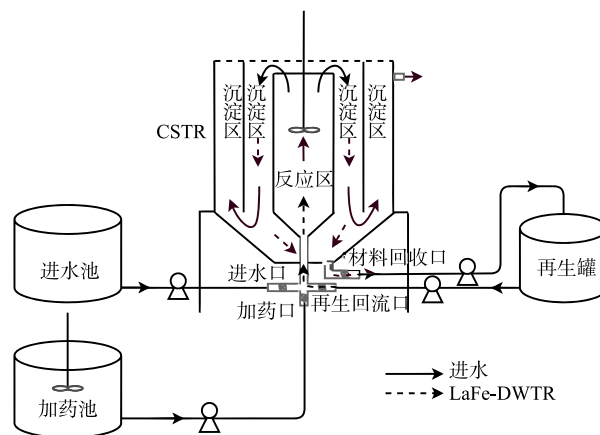


图 1 CSTR 系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of CSTR system

合溶液充满反应区后溢流到沉淀区, 混合液在导流板的作用下往下流, 此时 LaFe-DWTR 在沉淀区底部富集, 上清液继续向上流动, 待整个反应器充满后从出水孔流出。运行一段时间后, 部分吸附  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  后的 LaFe-DWTR 通过材料回收口输送至再生罐进行再生, 回收量控制在 CSTR 中 LaFe-DWTR 总量的 10% 左右, 再生后的 LaFe-DWTR 回流至 CSTR 反应区进行下 1 次吸附。

2) CSTR 系统运行条件的优化。配制  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  质量浓度为  $100.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的模拟废水于进水池中, 并用去离子水配制一定质量浓度的 LaFe-DWTR 悬浊液于加药池中, 加药池采用  $500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  的转速持续搅拌。将模拟废水和 LaFe-DWTR 悬浊液以相同的流速输送到 CSTR 反应器内, 使 CSTR 的进水  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  质量浓度稀释至  $50.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。分别控制 HRT、LaFe-DWTR 投加量、水力学条件 3 个变量进行实验, 优化 CSTR 系统的运行条件, 具体运行参数见表 1。每个实验连续运行 220 h, 每 5 h 测 1 次出水  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  质量浓度。

**表 1 CSTR 系统运行参数**  
Table 1 Operational parameters of CSTR system

控制变量	进水 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	LaFe-DWTR 投加量/ ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	HRT/ h	水力学 条件	运行 时长/h
HRT	50.00	2	1/2/3	无搅拌	220
投加量	50.00	1/2/3	3	无搅拌	220
水力学条件	50.00	2	3	无/有搅拌	220

3) LaFe-DWTR 处理城市污水处理厂二沉池出水的吸附除磷效果。为探究 LaFe-DWTR 对实际含磷污水的去除效果, 选取北京市某再生水厂的二沉池出水作为 CSTR 的进水。该污水处理厂的工艺流程见图 2。二沉池出水的水质参数如下:  $\text{pH}=7.90$ 、 $4.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、 $19.07 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ COD}$ 、 $13.44 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NO}_3^-$ 、 $79.55 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Cl}^-$ 、 $132.36 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ 、 $78.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ SiO}_3^{2-}$ 、 $85.40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCO}_3^-$ 、 $10.84 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ K}^+$ 、 $3.44 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Ca}^+$ 、 $4.67 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}^+$ 、 $16.69 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Mg}^+$ 。由于所取的城市污水处理厂二沉池出水中  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  含量较低, 为模拟大多数污水处理厂生物除磷后的二沉池出水  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  浓度, 水样经过滤后, 通过实验室添加磷酸二氢钾使 CSTR 进水  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  浓度达到  $2.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [26]。CSTR 系统运行时, 控制 HRT 为 3 h, LaFe-DWTR 投加量为  $0.14 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 反应区搅拌转速为  $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ , 连续运行 220 h, 探究 LaFe-DWTR 对实际城市污水处理厂出水的除磷效果。

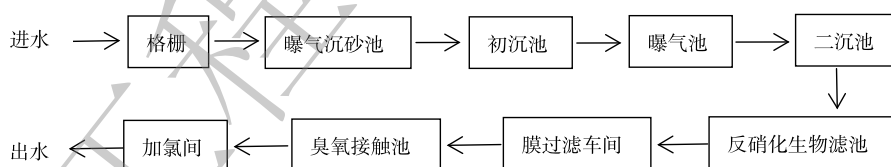


图 2 污水处理厂工艺流程

Fig. 2 Schematic diagram of CSTR system

### 1.3 分析方法及 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 去除参数计算

采用钼酸铵分光光度法测定  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  质量浓度。根据水溶液中  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  质量浓度差法计算吸附量。LaFe-DWTR 对的  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  吸附量根据式 (1) 进行计算。

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad (1)$$

式中:  $Q_t$  为在  $t$  时刻的  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  吸附量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $C_0$  和  $C_t$  分别为 CSTR 系统的  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  进水质量浓度和  $t$  时刻的出水质量浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $V$  为 CSTR 系统处理的水溶液体积, L;  $M$  为所使用的 LaFe-DWTR 质量, g。

在  $t$  时刻的  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  去除率 ( $R$ ) 根据式 (2) 进行计算。

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 CSTR 运行条件的优化

1) 水力停留时间的影响。水力停留时间 (HRT) 对 LaFe-DWTR 吸附  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  的影响如图 3 所示。当 HRT 由 1 h 增加到 3 h 时, 平均出水  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  质量浓度由  $15.13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  降低到  $9.21 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 平均去除率由 69.97% 增加到 81.58%, 吸附量由  $17.49 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  增加到  $20.44 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。可见, HRT 越长, 出水  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  质量浓度越低, 去除率越高, LaFe-DWTR 吸附效率越高。当 HRT 为 1 h 时, 反应区的  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  还未被充分吸附便溢流到沉淀区, 因此,  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  去除率低, LaFe-DWTR 利用率低, 出水效果差。而 HRT 在 2 h 和 3 h 时的除磷效果无明显差别, 去除率均达到 80% 以上, 吸附量仅相差  $0.04 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。此现象与给水厂污泥 (DWTR) 和大理石粉末 (PMW) 在 CSTR 中吸附  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  的趋势一致<sup>[24, 27]</sup>。结合静态吸附特征分析, LaFe-DWTR 对  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  的吸附动力学是快速吸附、缓慢趋于平衡的过程, 快速吸附发生在 LaFe-DWTR 表面, 慢速吸附发生在 LaFe-DWTR 颗粒内部, LaFe-DWTR 在 2 h 内已经完成快速吸附, 此后吸附逐渐趋于平衡。因此, CSTR 的 HRT 大于 2 h 后, 除磷效果提升变缓, 这种现象与 CSTR 中海草纤维 (POF)、磷矿废石 (PMS) 等吸附除磷的特征类似<sup>[25, 28]</sup>。在本研究中, HRT 为 2 h 和 3 h 的除磷效果接近, 但 HRT 为 3 h 的 LaFe-DWTR 投加量 ( $272 \text{ g}$ ) 仅为 2 h 的 67%, 且沉淀时间 ( $28.16 \text{ h}$ ) 更长, 出水水质更好。因此, 在 CSTR 运行过程中选择 HRT 为 3 h 更合适。

2) LaFe-DWTR 投加量的影响。投加量对 LaFe-DWTR 吸附  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  的影响如图 4 所示。随着投加量的增加, 平均出水  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  质量浓度随之降低, 去除率相应增加。投加量对给水厂污泥 (DWTR) 与海草纤维 (POF) 吸附  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  的影响也有相同的结论<sup>[24, 28]</sup>。当 LaFe-DWTR 投加量由  $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  增加到  $2.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时,  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  平均出水质量浓度由  $27.78 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  降至  $9.21 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 平均去除率由 44.45% 升至 81.58%, 除磷效果明显增强。这是由于 LaFe-DWTR 投加量的增加可为  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  提供更多的吸附位点, 因此,  $2.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  投加量的吸附效果优于  $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。当 LaFe-DWTR 投加量由  $2.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  增加到  $3.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 平均出水  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  质量浓度由  $9.21 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  降低到  $4.40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 平均去除率由 81.58% 增至 91.19%, 除磷效果有所改善, 但整个运行过程中投加的 LaFe-DWTR 总量由  $272 \text{ g}$  增加到  $408 \text{ g}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  平均吸附量由  $20.44 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  降低到  $15.20 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , LaFe-DWTR 利用效率降低, 出现了吸附位点未充分利用的现象。因此, 综合考虑  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  去除率和 LaFe-DWTR 利用效率, 在进水  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  质量浓度为  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 选择  $2.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

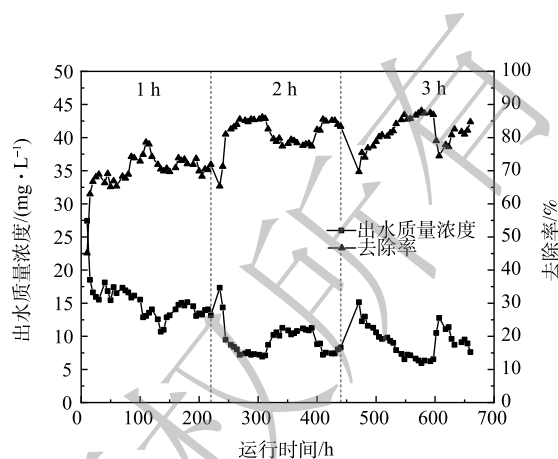


图 3 HRT 对 LaFe-DWTR 吸附  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  效果的影响

Fig. 3 Effect of HRT on phosphorus removal efficiency

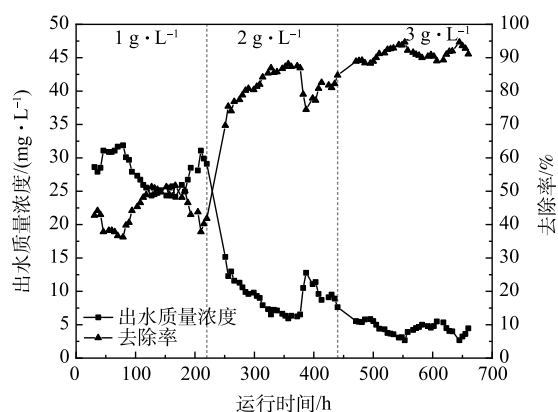


图 4 投加量对 LaFe-DWTR 吸附  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  效果的影响

Fig. 4 Effect of LaFe-DWTR dosage on phosphorus removal efficiency

LaFe-DWTR 作为除磷的最佳投加量。

3) 水力学条件的影响。由图5可见, 在CSTR反应区无搅拌时, 平均出水  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  质量浓度是  $9.21 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 平均吸附量为  $20.44 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 平均去除率为  $81.58\%$ 。当反应区采用搅拌方式改变水力条件后, CSTR 的除磷效果显著提高, 平均出水  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  质量浓度降至  $0.37 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 平均去除率稳定在  $99\%$  以上, 吸附量提高到  $24.82 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。由此可见, 在无搅拌时, 吸附材料进入 CSTR 反应区后自然沉降, LaFe-DWTR 分布不均匀, 部分沉淀到反应区下层无法与  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  充分接触; 而通过搅拌改变水力条件后, LaFe-DWTR 在悬浮状态下做无规则运动, 与  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  的接触面积增加, 为  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  提供了更多的吸附位点, 强化了 LaFe-DWTR 对  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  的吸附效果<sup>[29]</sup>。因此, 采用搅拌改变反应区水力条件可以增强 CSTR 的除磷效果。

## 2.2 CSTR 处理城市污水处理厂二沉池出水的吸附除磷效果

CSTR 处理城市污水处理厂二沉池出水的吸附除磷效果如图6所示。运行初期, CSTR 系统启动 31 h 后开始出水, 此时出水  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  质量浓度为  $0.24 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 运行 41 h 后出水  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  质量浓度降至  $0.21 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 在 41~127 h 内, 出水  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  质量浓度稳定在  $0.20\sim 0.22 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 在 132~220 h 内, 出水  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  质量浓度降至  $0.20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  以下, 最低出水质量浓度可降至  $0.17 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 最高去除率达到  $91.50\%$ 。这说明随着 CSTR 运行时间的延长, 对二沉池出水的除磷效果逐渐变好。由于低质量浓度含磷污水所需的 LaFe-DWTR 投加量较少, 反应区的 LaFe-DWTR 与  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  接触更充分, 出水稳定性增强; 同时, 随着 CSTR 运行时间的延长, 在沉淀区底部积累的 LaFe-DWTR 对反应区溢流的混合液可以进一步净化, 出水逐渐变好的趋势能够明显观察到。在整个运行周期内, LaFe-DWTR 对  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  的平均吸附量为  $12.86 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 平均去除率为  $90.02\%$ , CSTR 平均出水  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  质量浓度为  $0.20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 达到了《城市污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002) 一级 A 标准的限值 ( $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )。

## 2.3 LaFe-DWTR 去除和回收磷的前景

LaFe-DWTR 和其他天然材料或工业副产品在动态条件下吸附  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  的效果见表2。对比后可发现, 当初始  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  质量浓度不低于  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, LaFe-DWTR 投加量仅为  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 远低于海藻纤维 (POF)、磷矿废石 (PMS)、大理石粉末 (PMW) 等吸附材料的投加量, LaFe-DWTR 对  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  的吸附量和去除率均优于其他材料; 当初始  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  质量浓度低于  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, LaFe-DWTR 投加量

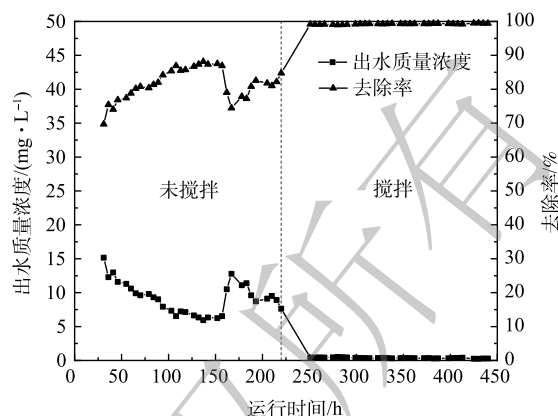


图5 水力学条件对 LaFe-DWTR 吸附  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  效果的影响

Fig. 5 Effect of hydraulic conditions on phosphorus removal efficiency

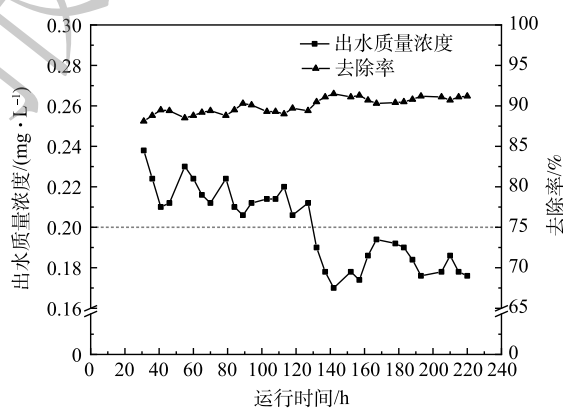


图6 CSTR 处理城市污水处理厂二沉池出水的吸附除磷效果

Fig. 6 Phosphorus removal effect for the secondary effluent of municipal WWTP with CSTR

表2 动态条件下 LaFe-DWTR 与其他吸附剂对  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  吸附性能的比较

Table 2 Comparison of phosphate adsorption capacities onto LaFe-DWTR with other adsorbents under dynamic conditions

吸附材料	CSTR反应区 体积/L	初始 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	HRT /h	材料投加量/ ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	磷吸附量/ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	磷去除 率/%	参考文献
海草纤维(POF)	1.2	50	0.5	5	3.03	80	[28]
磷矿废石(PMS)	1.2	50	0.5	5	5.63	81	[25]
大理石粉末(PMW)	1.2	100	8.8	12	17.0	88.3	[27]
羟基磷灰石(HAP)	—	72.9	2	—	—	52.4	[30]
给水厂污泥(DWTR)	1.0	10	2	10	0.95	95	[24]
粉煤灰/钢渣复合材料 (PSPRC)	375	0.5	3	10	—	84	[31]
酸矿排水污泥(AMD)	2.0	1.8	1	1	1.79	99.3	[5]
LaFe-DWTR	1.85	50	3	2	24.82	99	本研究

( $0.14\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 同样低于给水厂污泥 (DWTR) 和酸矿排水污泥 (AMD) 等吸附材料, 表现出明显的优势。因此, LaFe-DWTR 是一种较有前途的除磷材料。

### 3 结论

1) CSTR 可以实现对 LaFe-DWTR 吸附除磷的稳定运行。对于含有  $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ PO}_4^{3-}\text{-P}$  的模拟废水, 在 HRT 为 3 h、LaFe-DWTR 投加量为  $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  和反应搅拌的条件下,  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  的去除率稳定在 99% 以上, LaFe-DWTR 对  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  吸附量可达  $24.82\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2) 对于  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  初始质量浓度为  $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的城市污水处理厂二沉池出水, 在 CSTR 中采用 LaFe-DWTR 动态吸附除磷, 平均出水  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  质量浓度可降至  $0.20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

### 参考文献

- [1] CORDELL D, ROSEMARIN A, SCHRODER J J, et al. Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options[J]. *Chemosphere*, 2011, 84(6): 747-758.
- [2] CORDELL D, DRANDERT J O, WHITE S. The story of phosphorus: Global food security and food for thought[J]. *Global Environmental Change*, 2009, 19(2): 292-305.
- [3] SHEN C, ZHAO Y Q, LIU R B, et al. Enhancing wastewater remediation by drinking water treatment residual-augmented floating treatment wetlands[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 673(10): 230-236.
- [4] AYELE H S, ATLABACHEW. Review of characterization, factors, impacts, and solutions of lake eutrophication: Lesson for lake Tana, Ethiopia[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(12): 14233-14252.
- [5] WEI X C, JRR C V, 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.
- [6] WANG Q P, LIAO Z Y, YAO D X, et al. Phosphorus immobilization in water and sediment using iron-based materials: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2020: 767.
- [7] YE Y Y, NGO H H, GUO W S, et al. Insight into chemical phosphate recovery from municipal wastewater[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 576: 159-171.
- [8] RECEPOGLU Y K, GOREN A Y, OROOJI Y, et al. Carbonaceous materials for removal and recovery of phosphate species: Limitations, successes and future improvement[J]. *Chemosphere*, 2022, 287(2): 132177.
- [9] PERERA M K, ENGLEHARDT J D, DVORAK A C. Technologies for Recovering Nutrients from Wastewater: A Critical Review[J]. *Environmental Engineering Science*, 2019, 36(5): 511-529.
- [10] 徐颖, 叶志隆, 叶欣, 等. 给水污泥对水中磷的吸附性能. *环境工程学报*[J]. 2018, 12(3): 712-719.
- [11] BHATNAGAR A, SILLANPAA M. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 168(2): 493-504.
- [12] ZHOU Y Q, WANG Y L, DONG S X, et al. Phosphate removal by a  $\text{La}(\text{OH})_3$  loaded magnetic MAPTAC-based cationic hydrogel: Enhanced surface charge density and Donnan membrane effect[J]. *Journal of*

- Environmental Sciences*, 2022, 113: 26-39.
- [13] 高欢, 韦安磊, 郑晓青, 等. 乙酰化小麦秸秆吸附水中六价铬[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(9): 4753-4760.
- [14] YANG Y, ZHAO Y. Q, KEARNEY P. Influence of ageing on the structure and phosphate adsorption capacity of dewatered alum sludge[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 145(2): 276-284.
- [15] TAHMAZI T A, BABATUNDE A O. Mechanistic study of P retention by dewatered waterworks sludges[J]. *Environmental Technology and Innovation*, 2016, 6: 38-48.
- [16] 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.
- [17] ZHAO X H, ZHAO Y Q, WANG W K, et al. Key issues to consider when using alum sludge as substrate in constructed wetland[J]. *Water Science and Technology*, 2015, 71(12): 1775-1782.
- [18] XU H, DING M M, SHEN K L, et al. Removal of aluminum from drinking water treatment sludge using vacuum electrokinetic technology[J]. *Chemosphere*, 2017, 173: 404-410.
- [19] KEELEY J, SMITH A D, JUDD S J, et al. Acidified and ultrafiltered recovered coagulants from water treatment works sludge for removal of phosphorus from wastewater[J]. *Water Research*, 2016, 88: 380-388.
- [20] LI X Q, CUI J, PEI Y S. Granulation of drinking water treatment residuals as applicable media for phosphorus removal[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 213: 36-46.
- [21] WANG C H, WU Y, WANG Y Q, et al. Lanthanum-modified drinking water treatment residue for initial rapid and long-term equilibrium phosphorus immobilization to control eutrophication[J]. *Water Research*, 2018: 173-183.
- [22] YU J, XIANG C, ZHANG G, et al. Activation of lattice oxygen in LaFe(Oxy)hydroxides for efficient phosphorus removal[J]. *Environmental Science and Technology*, 2019, 53(15): 9073-9080.
- [23] BABATUNDE A O, ZHAO Y. Q, DOYLE R. J, et al. Performance evaluation and prediction for a pilot two-stage on-site constructed wetland system employing dewatered alum sludge as main substrate[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(10): 5645-5652.
- [24] BAI L L, WANG C H, PEI Y S, 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(21-24): 2752-2759.
- [25] JELLALI S, WAHAB M A, ANANE M, et al. Phosphate mine wastes reuse for phosphorus removal from aqueous solutions under dynamic conditions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 184(1/2/3): 226-233.
- [26] HAO H T, WANG Y L, SHI B Y. NaLa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> hybridized with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for efficient phosphate removal: Synthesis and adsorption mechanistic study[J]. *Water Research*, 2019, 155: 1-11.
- [27] JAOUADI S, WAHAB M A, ANANE M, et al. Powdered marble wastes reuse as a low-cost material for phosphorus removal from aqueous solutions under dynamic conditions[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2014, 52(7/8/9): 1705-1715.
- [28] WAHAB M A, HASSINE R B, ELLALI S. Removal of phosphorus from aqueous solution by Posidonia oceanica fibers using continuous stirring tank reactor[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 189(1/2): 577-585.
- [29] 王君, 王瑶, 黄星, 等. 基于流态化作用的吸附反应动力学和穿透特征[J]. *环境科学*, 2014, 35(2): 678-683.
- [30] KIM E H, YIM S B, JUNG H C, et al. Hydroxyapatite crystallization from a highly concentrated phosphate solution using powdered converter slag as a seed material[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(3): 690-697.
- [31] LIU Y, ZHANG L M, SINGH R P. Enhanced phosphorus removal from wastewater using RSPRC and a novel reactor[J]. *Applied Sciences*, 2020, 10(10).
- (责任编辑: 曲娜)

## Dynamic phosphorus removal from aqueous solutions by lanthanum/iron-loaded drinking water treatment residues in a continuous stirred tank reactor

LIU Wenfen<sup>1</sup>, WANG Yili<sup>1\*</sup>, LIU Chenyang<sup>1</sup>, LI Xiaolin<sup>1</sup>, TONG Yao<sup>1</sup>, ZHOU Yanqing<sup>2</sup>

1. Beijing Key Lab for Source Control Technology of Water Pollution, College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 2. The China ENFI Engineering Co. Ltd., Beijing 100083, China

\*Corresponding author, E-mail:wangyilimail@126.com

**Abstract** A lanthanum/iron-loaded drinking water treatment residues (LaFe-DWTR) composite material was prepared by the co-precipitation method, and its performance on phosphorus removal from the simulated wastewater and the secondary effluent of municipal wastewater treatment plant(WWTP) in a continuous stirred tank reactor (CSTR) was studied. The effects of hydraulic retention time (HRT), LaFe-DWTR dosage and hydraulic conditions on  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  removal were also discussed. The results indicated that  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  removal efficiency in the CSTR with stirring at the reaction zone was over 99%, and the corresponding adsorption capacity of LaFe-DWTR toward  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  reached  $24.82 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  at the initial  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  concentration of  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , HRT of 3 h and LaFe-DWTR dosage of  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . For the secondary effluent of municipal WWTP with an initial  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  concentration of  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  as the influent of CSTR, when the HRT was 3 h and LaFe-DWTR dosage was  $0.14 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , the concentration of  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  in CSTR effluent stably maintained about  $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , which could meet the requirements of the Class A Standard of the Discharge Standard of Pollutants for Municipal Wastewater Treatment Plant (GB 18918-2002).

**Keywords** lanthanum/iron loading; drinking water treatment residues; phosphorus adsorption; dynamic; CSTR