

## 污水处理与回用

祝彬荣, 张瑞峰, 苏杭, 等. 铁锰污泥基生态陶粒对水中氨氮的去除[J]. 净水技术, 2026, 45(4): 78-88.

Zhu B R, Zhang R F, Su H, et al. Iron-manganese sludge-based ecological ceramsite for ammonia nitrogen removal in water[J]. Water Purification Technology, 2026, 45(4): 78-88.

## 铁锰污泥基生态陶粒对水中氨氮的去除

祝彬荣<sup>1</sup>, 张瑞峰<sup>1</sup>, 苏杭<sup>1</sup>, 文刚<sup>2,\*</sup>

(1. 西安工程大学城市规划与市政工程学院, 陕西西安 710048; 2. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西西安 710055)

**摘要** 【目的】 为避免重金属泄漏及铁锰资源浪费, 同时提升生态处理系统中陶粒基质的氨氮去除性能, 以铁锰污泥和高岭土为原料, 辅以生物质和黏结剂, 制备出铁锰污泥基生态陶粒。【方法】 采用扫描电子显微镜(SEM)、能量色散 X 射线光谱(EDS)和 X 射线多晶衍射(XRD)分析等手段对该陶粒的结构进行了表征, 研究了该陶粒对氨氮的去除效能及影响因素, 并采用 Zeta 电位、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和 X 射线光电子能谱(XPS)等手段对陶粒吸附氨氮的机理进行了初步探究。【结果】 该陶粒的密度、盐酸可溶率、强度等指标均达到水处理用基质材料的标准要求, 陶粒的比表面积为  $1.986 \text{ m}^2/\text{g}$ , 对氨氮的最大去除率可达到 48.1%, 且温度( $5\sim 35 \text{ }^\circ\text{C}$ )、pH 值( $3\sim 11$ )和共存阳离子( $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ )等对氨氮的去除效果影响较小。动力学试验和吸附等温试验结果表明, 该陶粒对氨氮的吸附过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 模型, 理论最大吸附量为  $1.738 \text{ mg/g}$ 。机理分析结果表明, 陶粒对氨氮的吸附去除并非完全依靠静电作用, 而同时通过陶粒中 Fe—O、Mn—O 等极性键与氨氮形成配位键来吸附去除。【结论】 铁锰污泥基生态陶粒可有效去除水中氨氮, 并实现铁锰污泥的资源化利用。

**关键词** 铁锰污泥 陶粒 氨氮 吸附 生态处理系统

**中图分类号:** X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-0177(2026)04-0078-11

**DOI:** 10.15890/j.cnki.jsjs.2026.04.009

## Iron-Manganese Sludge-Based Ecological Ceramsite for Ammonia Nitrogen Removal in Water

Zhu Binrong<sup>1</sup>, Zhang Ruifeng<sup>1</sup>, Su Hang<sup>1</sup>, Wen Gang<sup>2,\*</sup>

(1. School of Urban Planning and Municipal Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China;

2. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

**Abstract** [Objective] To prevent the leakage of heavy metals and the waste of iron-manganese resource, and enhance the ammonia nitrogen removal capability of ceramsite substrates used in ecological treatment systems, an iron-manganese sludge-based ecological ceramsite is prepared using iron-manganese sludge and kaolin as raw materials and biomass materials and binders as auxiliary agent. [Methods] The structure of the ceramsite was characterized by scanning electron microscope (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and X-ray diffraction (XRD). The ammonia nitrogen removal efficiency of the ceramsite and the corresponding influence factors were explored. The mechanism of ammonia nitrogen adsorption by the ceramsite was preliminarily explored using the method of Zeta potential, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

[收稿日期] 2025-04-01

[基金项目] 国家重点研发计划(2022YFC3203602); 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2024JC-YBQN-0548); 陕西省大学生创新创业训练计划项目(S202410709106)

[作者简介] 祝彬荣(2000—), 女, 硕士研究生, 研究方向为污水的生态处理技术, E-mail: 2638851423@qq.com。

[通信作者] 文刚(1983—), 男, 教授, 研究方向为秦岭水源地生物污染控制, E-mail: hitwengang@163.com。

[**Results**] The density, hydrochloric acid solubility, and strength of the ceramsite met the standards for the substrate materials used in water treatment system. The specific surface area of the ceramsite was  $1.986 \text{ m}^2/\text{g}$ , and the maximum ammonia nitrogen removal rate reached 48.1%. The effects of temperature ( $5\text{--}35 \text{ }^\circ\text{C}$ ), pH value ( $3\text{--}11$ ), and coexisting cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) on ammonia nitrogen removal were not obvious. Kinetic experiments and adsorption experiments indicated that the ammonia nitrogen adsorption process by the ceramsite followed the pseudo-second-order kinetic model and the Langmuir model, with a theoretical maximum adsorption capacity of  $1.738 \text{ mg/g}$ . Mechanism analysis revealed that the adsorption of ammonia nitrogen by ceramsite not only depended on electrostatic interactions, but also involved the coordinate bonds between the polar groups of Fe—O and Mn—O in ceramsite and ammonia nitrogen. [**Conclusion**] Iron-manganese sludge-based ecological ceramsite can effectively remove ammonia nitrogen from water and achieve the effective utilization of iron-manganese sludge.

**Keywords** iron-manganese sludge ceramsite ammonia nitrogen adsorption ecological treatment system

水中过量的氨氮会导致水体富营养化,对水生生物生长和人体健康构成威胁<sup>[1]</sup>。生态处理技术,如人工湿地,通过模拟自然生态系统的功能,利用植物、基质和微生物的协同作用,对氨氮的去除率可达到60%以上<sup>[2]</sup>。该法具有投资少、运行成本低和处理效果好的优势,尤其适用于小型污水处理系统和农村地区。

研究<sup>[3]</sup>表明,生态系统中的基质对水中氨氮的去除起关键作用。基质填料一方面可通过其多孔结构吸附和截留水中污染物,另一方面可固定水生植物根系,为水生植物供给养分,并为微生物的附着提供更为理想的界面环境<sup>[4]</sup>。陶粒是生态系统中最常用的基质填料之一<sup>[5-6]</sup>。相比于石英砂和砾石等基质,陶粒具有粗糙的表面和发达的内部孔隙结构,对水中污染物具有更好的吸附性能<sup>[7]</sup>。但普通陶粒对氨氮的去除率往往比较有限<sup>[6]</sup>,因此,研究可高效去除水中氨氮的新型陶粒对提升生态系统的氨氮处理效果具有重要意义。

铁锰污泥主要来源于含铁锰地下水及工业废水处理,具有成分相对稳定、铁锰活性组分比例高等特性<sup>[8]</sup>。传统的填埋处理存在铁锰浸出风险,不仅威胁生态安全,同时造成了铁锰资源的浪费<sup>[9]</sup>。研究<sup>[10-11]</sup>表明,铁锰污泥中的铁锰氧化物对水中氨氮和砷等污染物具有良好去除能力。因此若能将铁锰污泥作为陶粒的制备原料不仅能解决铁锰污泥的处置难题,同时可提升陶粒对污染物的去除性能。

本文通过高温烧结工艺,以铁锰污泥和高岭土为主要原料,并添加一定量的生物质和氧化钙(CaO)等材料,成功制备出铁锰污泥基生态陶粒,并研究了该陶粒的物理化学特征和氨氮去除性能。研究结果对于铁锰污泥的资源化利用,以及生态处理

系统去除氨氮能力的提升具有一定的参考意义。

## 1 材料和方法

### 1.1 试验材料与试剂

铁锰污泥为取自除铁锰滤池的反冲洗污泥,主要元素组成如表1所示;高岭土购自古丈县山磷石语矿产品有限公司;生物质为鸢尾烘干研磨制得;CaO、氯化铵、酒石酸钾钠、碘化钾、氢氧化钾、氢氧化钠均为分析纯试剂,购自天津市科密欧化学试剂有限公司。

表1 铁锰污泥的主要成分及含量

Tab. 1 Main Components and Content of Iron-Manganese Sludge

元素	质量分数	原子数分数
氧(O)	40.66%	50.31%
铁(Fe)	21.21%	7.52%
碳(C)	19.52%	32.18%
硅(Si)	5.38%	3.79%
钙(Ca)	4.94%	2.44%
锰(Mn)	6.63%	2.39%
钠(Na)	1.16%	1.00%
铝(Al)	0.50%	0.37%

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 陶粒的制备方法

铁锰污泥陶粒按照相关文献<sup>[12]</sup>中所报道的方法进行制备。将高岭土、铁锰污泥、生物质及CaO按5:3:1:1的质量比充分混匀后加适量去离子水进行造粒,控制陶粒直径为5~10 mm。将成型后的生陶粒转移至鼓风干燥箱中,在105 °C条件下干燥2 h。再将干燥后的样品放入高温管式炉中,先以10 °C/min的速率升温至500 °C并预烧结1 h,再升温至900 °C烧结1.5 h。待样品自然冷却后取出,即可获得所需陶粒。

### 1.2.2 氨氮吸附试验

采用氯化铵配制不同浓度的氨氮溶液,作为模拟废水。取 50~100 mL 模拟废水置于 250 mL 锥形瓶中,采用氯化氢和氢氧化钠溶液调节溶液 pH,加入一定质量的陶粒,并用封口膜封口,置于恒温水浴摇床中,于 25 ℃、80 r/min 的条件下进行反应。反应结束后,取上清液,经 0.45 μm 滤膜过滤后,用《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 535—2009)中的方法测定水中的氨氮含量。除特别说明外,反应均在温度为 25 ℃,pH 值为 7.0,陶粒投加质量浓度为 74.0 g/L,反应时间为 14 h 条件下进行。

### 1.2.3 氨氮吸附动力学

向 250 mL 锥形瓶中加入 150 mL、10 mg/L 的氨氮溶液,用封口膜密封后置于恒温水浴摇床中,以 25 ℃、80 r/min 的条件进行试验,在 1、5、10、20 min,以及 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、6.0、8.0、10.0、14.0 h 时进行取样,并检测氨氮含量。试验结果分别采用准一级[式(1)]、准二级[式(2)]和颗粒内扩散[式(3)]模型进行拟合<sup>[13]</sup>。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

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

$$q_t = K_p t^{1/2} + c \quad (3)$$

其中: $t$ ——吸附时间,h;

$k_1$ ——准一级速率常数,L/h;

$q_e$ ——吸附平衡时对氨氮的吸附量,mg/g;

$q_t$ —— $t$ 时刻对氨氮的吸附量,mg/g;

$k_2$ ——准二级速率常数,g/(h·mg);

$K_p$ ——颗粒内扩散速率常数,mg·h<sup>-0.5</sup>/g;

$c$ ——截距,为与边界层厚度有关的常数,mg/g。

### 1.2.4 吸附等温线

将 100 mL 初始质量浓度为 5、7、10、12、15、20 mg/L 的氨氮溶液置于 250 mL 锥形瓶中,并立即加入 0.74 g 陶粒,密封后置于恒温水浴摇床中,反应温度为 25 ℃,转速为 80 r/min,反应 14 h 后进行取样测定。试验过程中设置不加氨氮溶液的空白对照组,用以检测反应过程中陶粒自身是否存在氨氮的释放过程。采用 Langmuir 模型[式(4)]和

Freundlich 模型[式(5)]对试验数据进行拟合。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

其中: $K_L$ ——Langmuir 常数,L/mg;

$q_m$ ——单层理论最大吸附量,mg/g;

$K_F$ ——Freundlich 常数,mg·g<sup>-1</sup>·(L·mg<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>;

$C_e$ ——平衡质量浓度,mg/L;

$n$ ——经验常数。

### 1.2.5 陶粒样品的表征

为了说明陶粒的基本特征,采用扫描电子显微镜和能谱仪(SEM-EDS,蔡司 Gemini 360-oxford xplore)观察陶粒表面形貌并测定其元素组成。采用 X 射线多晶衍射(XRD, Rigaku-SmartLab)对陶粒样品的物相组成和晶体结构进行分析。采用微电泳仪(Zeta, JS84H)对污泥及陶粒的 Zeta 电位进行测定。由于吸附反应前后陶粒 SEM-EDS 表征结果变化不大,为进一步说明陶粒对氨氮的吸附机制,采用 KBr 压片法采集傅里叶变换红外光谱(FTIR, 赛默飞-Nicolet IS5),扫描值为 400~4 000 cm<sup>-1</sup>,用以说明反应前后陶粒表面基团的变化;通过 X 射线光电子能谱(XPS, 赛默飞-ESCALAB Xi+)测定陶粒表面元素化学态的变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 陶粒的结构特征分析

#### 2.1.1 陶粒的物理特性及元素组成

依据《水处理用人工陶粒滤料》(CJ/T 299—2008)中的方法对铁锰污泥陶粒的物理化学性质进行了测定<sup>[14]</sup>。如表 2 所示,其堆积密度、表观密度分别为 0.727、1.217 g/cm<sup>3</sup>,单个破碎强度达到了 2.225 MPa,盐酸可溶率为 1.54%,表明陶粒机械强度高,化学稳定性较好,不易被压碎和被酸腐蚀。以上指标均符合人工陶粒滤料各项标准<sup>[15]</sup>。通过 BET 比表面积测试,得到陶粒的比表面积为 1.986 m<sup>2</sup>/g,平均孔径为 17.989 nm,为介孔结构。说明该陶粒具有良好的结构特征,适合作为基质填料使用。

由图 1(a)可知,污泥陶粒整体呈砖棕色,表面有小孔分布。由 SEM 图[图 1(b)、图 1(c)]可知,陶粒表面有明显的裂纹和丰富的孔隙结构。这些裂

表 2 铁锰污泥陶粒的物理性质

Tab. 2 Physical Properties of Iron-Manganese Sludge Ceramsite

指标	数值
堆积密度/( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	0.727
表观密度/( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	1.217
单个破碎强度/MPa	2.225
空隙率	40.26%
盐酸可溶率	1.54%
粒径/mm	5~10
比表面积/( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	1.986
平均孔径/nm	17.989

纹和孔隙可能是陶粒在干燥过程中,水分快速蒸发,陶粒内外收缩不均导致的。这些孔隙的形成增大了陶粒的比表面积,使陶粒拥有良好的吸附性能<sup>[16]</sup>。由图 1(d)可知,陶粒的主要成分为 O、Si、Fe、Mg、Mn、Na,其中 Si 和 Fe 的含量较高,表明陶粒含有丰富的硅酸盐矿物和铁氧化物,这保证了陶粒较好的强度和耐久性<sup>[17]</sup>。

### 2.1.2 陶粒及铁锰污泥的 XRD 图谱

图 2 为铁锰污泥及陶粒的 XRD 图谱。由图 2 可知,铁锰污泥无明显特征峰,为典型的不定型结构。经过 900 °C 煅烧后的铁锰污泥有明显的衍射峰

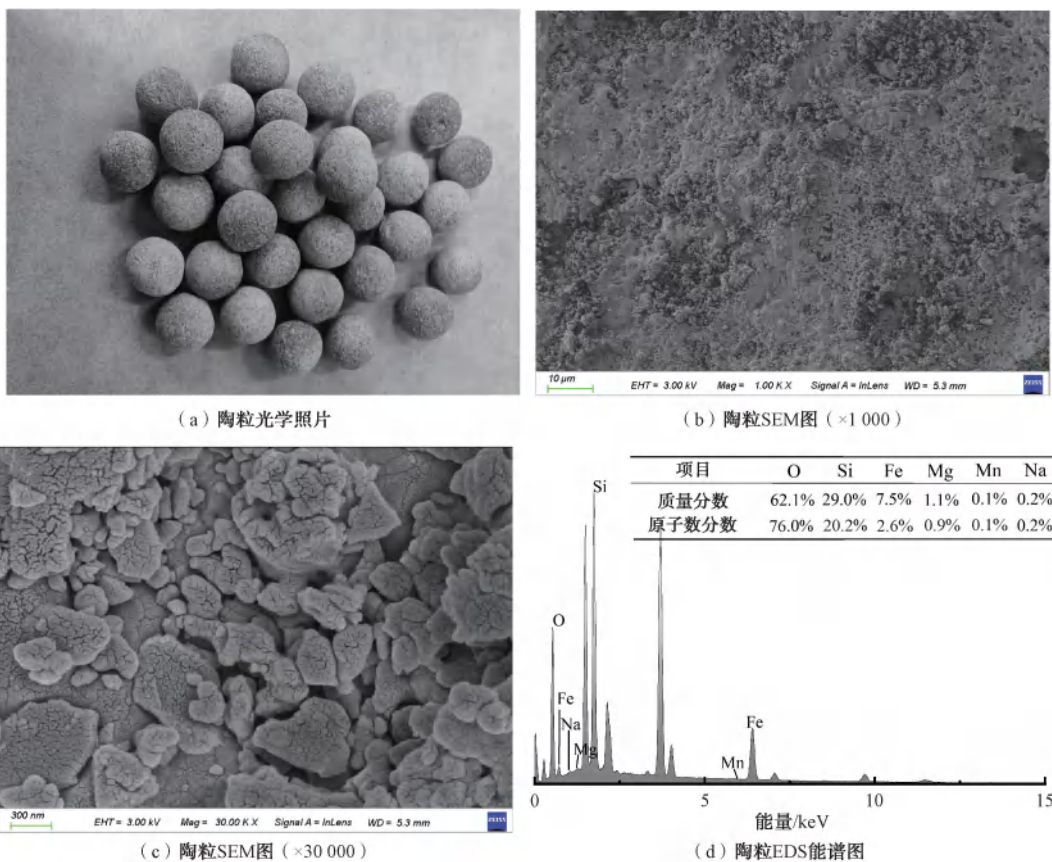


图 1 陶粒的实物图及 SEM-EDS 图

Fig. 1 Physical Picture and SEM-EDS Images of Ceramsite

形成,且对应的主要成分为 Fe 和 Mn 的氧化物<sup>[18]</sup>。制成陶粒后锰氧化物和铁氧化物的峰强度和位置发生了一定的变化,表明铁锰污泥和高岭土不同组分之间可能发生了一定的化学结合。陶粒的晶相组成主要是二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、二氧化锰( $\text{MnO}_2$ )、氧化铁( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、CaO<sup>[17]</sup>,其中 Si 和 Ca 的出现主要是因为添加了高岭土和 CaO。研究<sup>[19]</sup>表明, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$

作为活性组分,可在氨氮吸附去除过程中发挥重要作用。

### 2.2 陶粒对氨氮的吸附效果

陶粒对不同浓度氨氮的吸附效果如图 3 所示。当初始质量浓度在 1~10 mg/L 时,反应时间为 14 h,陶粒对氨氮的去除率几乎不变,为 35%~36%。当初始质量浓度达到 20 mg/L 时,陶粒对氨

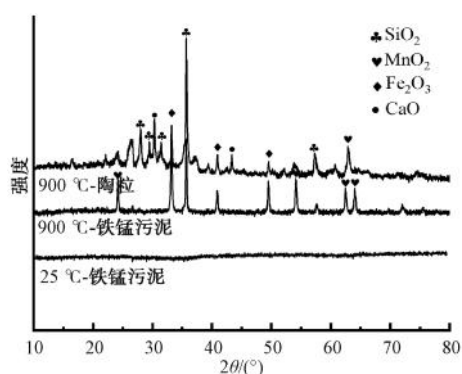


图2 煅烧前后铁锰污泥与煅烧陶粒的 XRD 图

Fig. 2 XRD Patterns of Iron-Manganese Sludge before and after Calcination and the Calcinated Ceramsite

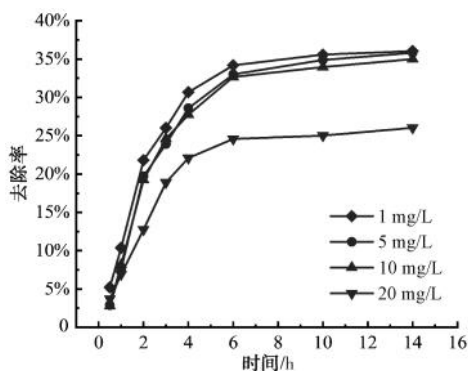


图3 陶粒对氨氮的吸附效果

Fig. 3 Adsorption Efficiency of Ceramsite for Ammonia Nitrogen

氮的去除率下降至 26%。这主要是在吸附过程中,陶粒的吸附位点是有限的,当氨氮初始浓度较高时,单位质量的吸附剂能够吸附的氨氮量接近饱和,从而导致吸附效率降低<sup>[20-21]</sup>。由图 3 可知,陶粒对氨氮的吸附主要发生在前 6 h,6 h 后氨氮去除率变化较小,说明该吸附反应在 6 h 左右即可达到吸附平衡。研究<sup>[22]</sup>表明,一般基质材料对氨氮的吸附平衡时间较长,例如磷矿粉-膨润土尾矿陶粒对氨氮的吸附需要 14 h 才能达到平衡,以给水厂沉淀池湿污泥和干泥饼制备的陶粒吸附平衡时间则长达 50 h<sup>[23]</sup>。铁锰污泥基陶粒吸附水中氨氮所需平衡时间较短,说明其表面具有更多的活性位点,能更快地吸附氨氮。

### 2.3 陶粒吸附氨氮的影响因素

陶粒投加量对氨氮去除率的影响如图 4(a)所示。试验结果表明,提高投加量可显著增强陶粒对氨氮的去除效果,当投加质量浓度达到 118.4 g/L

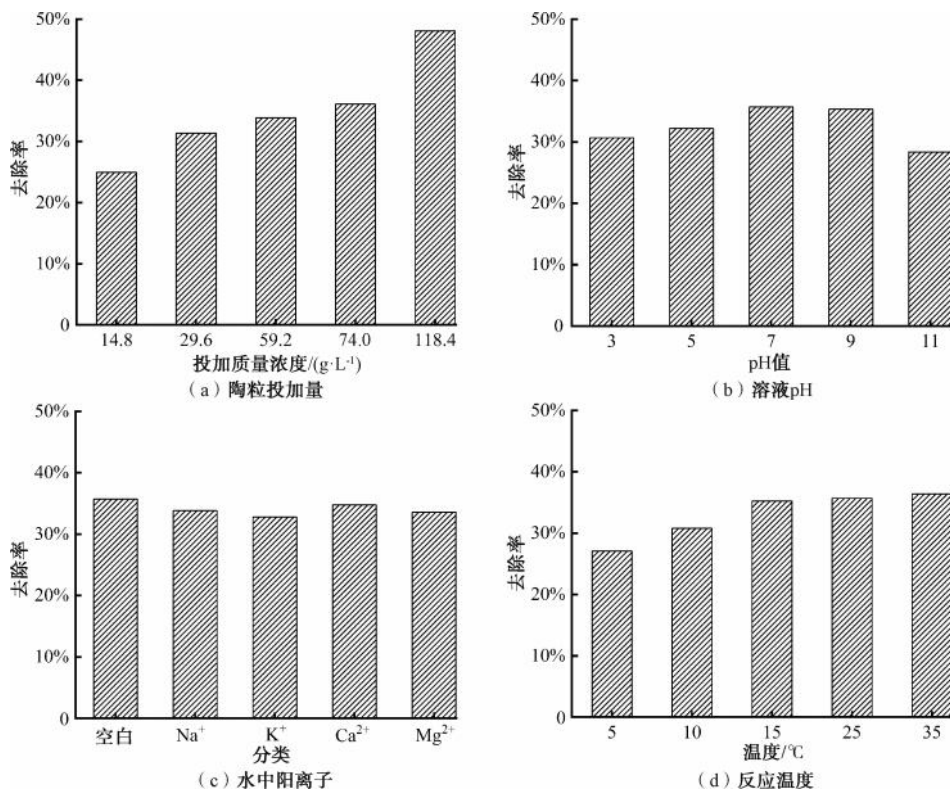
时,陶粒对氨氮的去除率达到 48.1%。由图 4(b)可知,在 pH 为中性时陶粒对水中氨氮的去除效率最佳,pH 过高过低均会影响陶粒对氨氮的吸附效果,说明溶液 pH 对陶粒的吸附性能有一定影响<sup>[24]</sup>。在酸性条件下, $H^+$  与  $NH_4^+$  争夺陶粒表面的吸附位点,从而抑制  $NH_4^+$  吸附。随着 pH 的增加,由于表面—OH 基团的电离增强,陶粒表面的负电荷增加,且溶液中  $H^+$  的浓度降低,对吸附位点的竞争减弱,从而有利于  $NH_4^+$  的吸附。在碱性环境下,溶液中越来越多的  $NH_4^+$  通过水解反应 ( $NH_4^+ + OH^- \leftrightarrow NH_3 \cdot H_2O$ ) 转化为游离的氨,从而导致氨氮吸附效率的下降<sup>[25]</sup>。由图 4(c)可知,溶液中的共存阳离子对陶粒吸附氨氮几乎无影响,这说明了该陶粒具有较强的环境适应性。由图 4(d)可知,水温在 5~15 °C 时,氨氮去除率随温度的升高而升高,去除率从 5 °C 的 27.1% 提升至 15 °C 时的 35.2%,温度在 15 °C 以上时,氨氮的去除率几乎保持不变。

### 2.4 氨氮吸附动力学

由图 5(a)可知,相比于准一级动力学方程,准二级动力学方程相关系数  $R^2$  更高,为 0.859,说明准二级动力学可以更为准确地描述氨氮的吸附过程。准二级动力学模型通常用于描述存在较强化学相互作用的吸附过程,说明该吸附过程由化学吸附主导<sup>[26]</sup>。颗粒内扩散模型是描述吸附过程中溶质在吸附剂颗粒内部扩散行为的数学模型,该模型适用于多孔吸附剂体系。由图 5(b)可知,陶粒对氨氮的吸附过程可分为快速吸附期(0~2 h)、过渡期(2~6 h)和平衡期(6~14 h)3 个阶段。快速吸附期,氨氮通过液膜扩散主导的外部传质过程,由溶液快速迁移至陶粒外表面;过渡期,氨氮由陶粒外表面进入陶粒内部孔隙,并逐步迁移扩散至陶粒内表面活性位点;平衡期,氨氮在陶粒内表面发生吸附并逐步达到平衡。由拟合结果可知,第一阶段速率系数  $k_1$ ,远大于第二阶段速率系数  $k_2$  和第三阶段速率系数  $k_3$ 。根据吸附过程的扩散机制,说明在吸附过程中, $NH_4^+$  可迅速从溶液中到达颗粒表面<sup>[27]</sup>。而随着吸附过程的进行,颗粒内部的孔隙扩散限制了  $NH_4^+$  进入颗粒内部的速率,从而导致第二阶段和第三阶段的扩散系数减小<sup>[28]</sup>。

### 2.5 陶粒对氨氮的吸附等温线

图 6 为陶粒对水中氨氮的吸附等温线。空白试



注:各变量本身除外,初始质量浓度为 10 mg/L、陶粒投加质量浓度为 29.8 g/L、试验温度为 25 °C、反应时长为 14 h。

图 4 陶粒吸附氨氮的影响因素

Fig. 4 Influence Factors of Ceramsite on Ammonia Nitrogen Adsorption

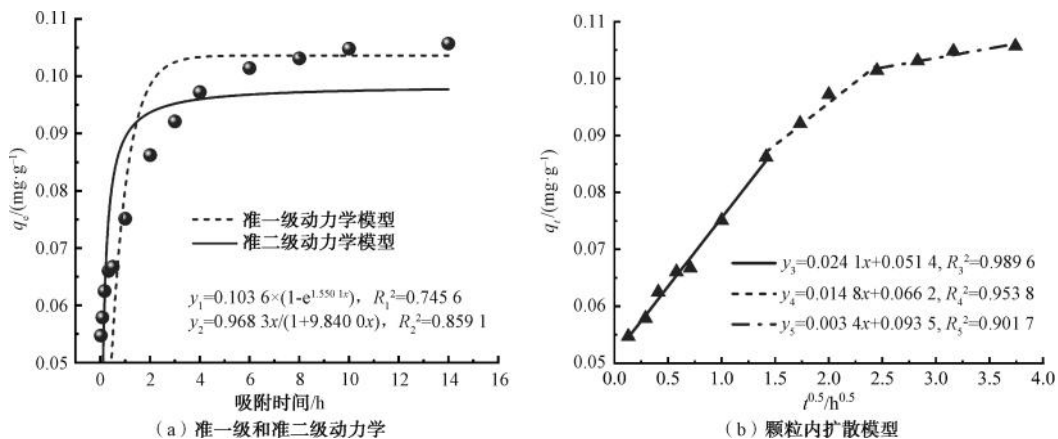


图 5 陶粒对氨氮的吸附动力学拟合结果

Fig. 5 Fitting Results of Kinetics of Ammonia Nitrogen Adsorption by Ceramsite

验结果表明,吸附试验过程中陶粒自身释放的氨氮浓度低于检测限,不会对陶粒吸附氨氮的过程造成影响。由图 6 可知,随着平衡浓度的增加,陶粒对氨氮的吸附量逐步增加。这主要是因为浓度的提升,促进了氨氮的扩散以及平衡反应的进行。表 3 是吸附等温线的相关拟合数据。试验结果表明,

Langmuir 模型的  $R^2$  值大于 Freundlich 模型,表明 Langmuir 模型更适合描述该吸附过程,陶粒对氨氮的吸附过程可能为单分子层吸附<sup>[29-30]</sup>。由表 3 可知,铁锰污泥陶粒对氨氮的最大吸附量可达 1.738 mg/g。研究表明,普通陶粒对氨氮的较大吸附量为 0.099~0.454 mg/g<sup>[5]</sup>,沸石-炭复相材料在

反应 100 h 后对氨氮的吸附量为 1.360 mg/g<sup>[31]</sup>,而高岭土-牡蛎壳粉改性材料对氨氮的最大吸附量为 0.380 mg/g<sup>[32]</sup>。对比可知,铁锰污泥陶粒具有良好的氨氮吸附容量,且达到吸附平衡所需时间更短,具有良好的应用潜力。同时可以看出,吸附等温模型中的最大理论吸附量大于动力学试验中的氨氮平衡吸附量,这主要是因为动力学试验中采用的氨氮浓度相对较低。

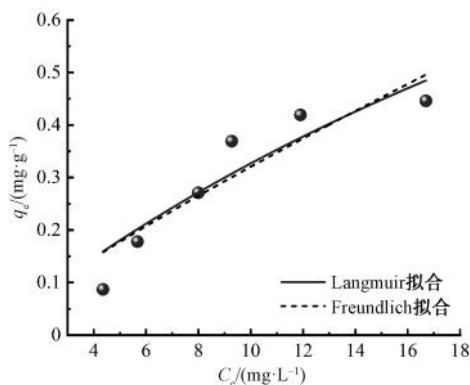


图 6 陶粒对水中氨氮的吸附等温线

Fig. 6 Adsorption Isotherms of Ammonia Nitrogen in Water by Ceramsite

表 3 陶粒吸附等温线模型拟合参数

Tab. 3 Fitting Parameters of Adsorption Isotherm Models for Ceramsite

模型	参数	数值
Langmuir	$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	1.737 8
	$K_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	0.023 2
	$R^2$	0.839 5
Freundlich	$1/n$	0.851 5
	$K_F / [\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}]$	0.045 1
	$R^2$	0.816 1

## 2.6 吸附机理分析

### 2.6.1 Zeta 电位分析

图 7 为铁锰污泥及陶粒的 Zeta 电位变化图。研究<sup>[33]</sup>表明,吸附剂表面电性与溶液 pH 有关,当反应溶液的 pH 低于等电点时,吸附剂表面带正电荷,不利于对  $\text{NH}_4^+$  的吸附;而当 pH 高于等电点时,Zeta 电位值为负,吸附剂表面带负电荷,对水中氨氮的吸附能力增强。图中铁锰污泥的等电点为 6.1,而陶粒的等电点为 5.3。研究表明,普通陶粒的等电点约为 5.0<sup>[34]</sup>,说明铁锰污泥的加入并未显著改

变陶粒的表面电荷性质,这主要是因为高岭土中的  $\text{SiO}_2$  会影响铁氧化物的等电点<sup>[35]</sup>。由图 7 可知,随着 pH 的减小,陶粒表面 Zeta 电位增大,理论上不利于吸附反应的进行。然而在 pH 的影响试验中,pH 降低对氨氮的吸附效率影响并不大,这说明陶粒对氨氮的吸附并非完全依赖静电作用,陶粒对氨氮的吸附还可能与铁锰污泥中的 Fe—O、Mn—O 等极性键对氨氮的化学吸附有关,这种作用不依赖于吸附剂表面电荷的变化<sup>[20]</sup>。

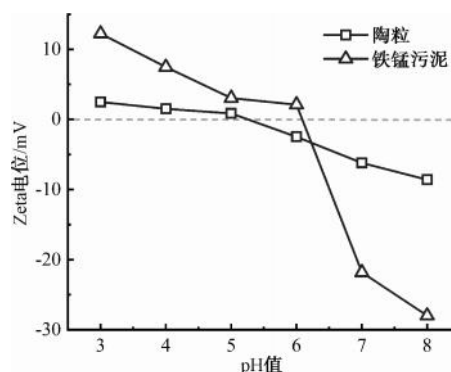


图 7 污泥及陶粒的 Zeta 电位变化图

Fig. 7 Zeta Potential Changes of Sludge and Ceramsite

### 2.6.2 反应前后陶粒 FTIR 分析

由图 8 可知,陶粒在  $695, 567 \text{ cm}^{-1}$  和  $478 \text{ cm}^{-1}$  处的谱峰为 Fe—O 和 Mn—O 振动峰<sup>[36]</sup>。结合 XRD 检测结果可知,铁锰污泥陶粒结构中含有 Fe—O 等极性键。研究<sup>[20,37]</sup>表明, $\text{NH}_4^+$  中的氮原子不仅会被 Fe—O 基团中的氧原子吸引,形成稳定的静电相互作用,同时, $\text{Fe}^{3+}$  还能与氨氮中的孤对电子发生配位作用,形成配位键,这些作用都有利于对溶液中氨氮的吸附。位于  $1050 \text{ cm}^{-1}$  和  $955 \text{ cm}^{-1}$  处的

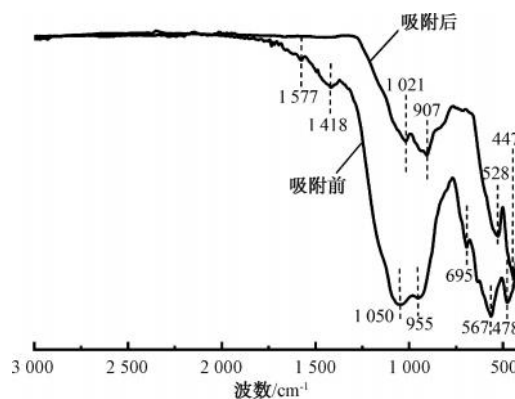


图 8 陶粒吸附前后的 FTIR 分析

Fig. 8 FTIR Analysis of Ceramsite before and after Adsorption

峰为 Fe—OH 和 Mn—OH 的弯曲振动峰<sup>[38-39]</sup>, 吸附氨氮后其强度显著降低, 表明氨氮与—OH 基团作用被吸附至陶粒表面。1 418  $\text{cm}^{-1}$  处的峰归属于 C—H 的弯曲振动, 1 577  $\text{cm}^{-1}$  处的峰归属于 C=C 拉伸振动, 吸附后峰的消失, 可能是因为 C—H 和 C=C 发生了断裂, 说明 C—H 和 C=C 也参与了吸附氨氮的过程<sup>[40]</sup>。

### 2.6.3 反应前后陶粒 XPS 分析

氨氮吸附前后 Fe 元素和 O 元素的 XPS 谱图如图 9 所示。图 9(a) 中, Fe 2p 光谱位于 724.62 eV 和 711.05 eV 处的峰分别为 Fe 2p<sub>1/2</sub> 和 Fe 2p<sub>3/2</sub> 谱

图, 位于 733.09 eV 和 720.31 eV 处的峰分别为其对应的卫星峰。吸附氨氮后, Fe 2p<sub>1/2</sub> 和 Fe 2p<sub>3/2</sub> 的结合能分别降低至 723.65 eV 和 710.87 eV, 表明 Fe<sup>3+</sup> 和氨氮发生了配位作用<sup>[41]</sup>, 说明陶粒中铁锰污泥在吸附过程中发挥了重要作用。图 9(c) 为氨氮吸附前, 陶粒表面 O 元素的 XPS 高分辨率谱图, 该谱图可拟合为位于 529.89 eV 和 531.87 eV 的 2 个峰, 分别归属于金属氧化物中的晶格氧和表面羟基<sup>[42]</sup>。吸附氨氮后, 表面羟基比例由 91.54% 减少至 85.49%, 表明表面羟基参与了氨氮的吸附过程<sup>[43]</sup>。

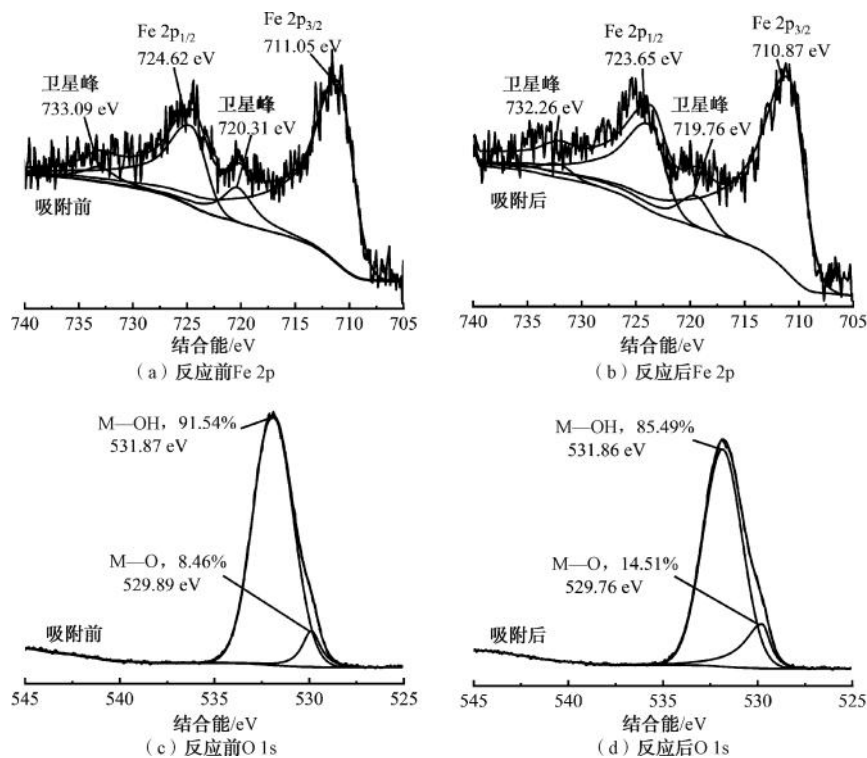


图 9 吸附反应前后陶粒 XPS 谱图

Fig. 9 XPS Spectra of Ceramsite before and after Adsorption Reaction

## 3 结论

(1) 铁锰污泥陶粒的结构特性符合水处理用陶粒的基本要求, 同时该陶粒具有丰富的孔隙和较大的比表面积, 可有效吸附去除水中氨氮, 对氨氮的最大吸附量为 1.738 mg/g。

(2) 水中阳离子、pH 和水温等对该陶粒氨氮去除效能影响不大, 准二级动力学模型、颗粒内扩散方程和 Langmuir 吸附等温模型能较好地描述铁锰污泥陶粒对氨氮的吸附过程。

(3) Zeta 电位、XRD、FTIR 及 XPS 表征发现, 陶

粒对氨氮的吸附去除并非完全依靠静电作用, 而是通过陶粒中的 Fe—O、Mn—O 等极性键与氨氮形成配位键来吸附去除。

目前已初步建立了铁锰污泥基生态陶粒的制备方法、探明了该陶粒的结构特征及氨氮吸附性能, 后续可继续对该陶粒应用于实际生态处理系统时的长效稳定性及再生方法进行系统研究。

## 参考文献

[1] Yang J, Yang R H, He C H, et al. Novel insights into ammonia

- nitrogen removal: TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts and potential of intimate coupling biodegradation [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025, 13(2): 115962.
- [ 2 ] Zou L, Xu J L, Liu H J, et al. The efficiency of enhanced nitrogen and phosphorus removal in a vertical flow constructed wetland using alkaline modified corn cobs as a carbon source [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2024, 35: 103690. DOI: 10.1016/j.eti.2024.103690.
- [ 3 ] 邱霖, 刘勇, 江成, 等. 人工湿地基质材料及其对污染物的去除作用研究进展 [J]. *化工环保*, 2025, 45(1): 28-36.  
Qiu L, Liu Y, Jiang C, et al. Progresses of substrate material in constructed wetland and its pollutant removal mechanism [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2025, 45(1): 28-36.
- [ 4 ] 朱四喜, 夏国栋, 赵伟, 等. 复合垂直流人工湿地真菌群落与基质微环境的关系研究 [J]. *安全与环境学报*, 2023, 23(12): 4481-4490.  
Zhu S X, Xia G D, Zhao W, et al. Effects of the stromal microenvironment of an integrated vertical flow constructed wetland on fungal communities [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2023, 23(12): 4481-4490.
- [ 5 ] 晏雯雯, 张国珍, 张超, 等. 4 种人工快速渗滤系统填料对氮磷的吸附和解吸特性研究 [J]. *应用化工*, 2020, 49(6): 1334-1338.  
Yan W W, Zhang G Z, Zhang C, et al. Adsorption and desorption properties of ammonia nitrogen and phosphorus by four constructed rapid infiltration system substrates [J]. *Applied Chemical Industry*, 2020, 49(6): 1334-1338.
- [ 6 ] 何强, 陈博文, 杨雨静, 等. 3 种人工湿地基质材料对氨氮的吸附特性 [J]. *环境科学*, 2024, 45(3): 1577-1585.  
He Q, Chen B W, Yang Y J, et al. Absorption of ammonium by three substrates materials in constructed wetland system [J]. *Environmental Science*, 2024, 45(3): 1577-1585.
- [ 7 ] 方媛媛, 戴国飞, 杨平, 等. 不同填料组合对污水中氮磷去除效果的研究 [J]. *应用化工*, 2020, 49(10): 2475-2477, 2482.  
Fang Y Y, Dai G F, Yang P, et al. Research on the removal of nitrogen and phosphorus on sewage by different filler combinations [J]. *Applied Chemical Industry*, 2020, 49(10): 2475-2477, 2482.
- [ 8 ] Zeng H P, Liu C B, Wang F S, et al. Disposal of iron-manganese sludge from waterworks and its potential for Arsenic removal [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(5): 108480.
- [ 9 ] 曾辉平, 翟龙雪, 李冬, 等. 基于铁泥的磁性水处理材料制备及应用进展 [J]. *环境科学*, 2022, 43(1): 26-36.  
Zeng H P, Zhai L X, Li D, et al. Preparation and application of magnetic water treatment materials based on iron sludge [J]. *Environmental Science*, 2022, 43(1): 26-36.
- [ 10 ] 郭英明, 袁晟晨, 许伟, 等. 铁锰氧化膜/分子筛滤料去除地下水中高浓度氨氮和锰的研究 [J]. *水处理技术*, 2022, 48(10): 121-126.  
Guo Y M, Yuan S C, Xu W, et al. Study on the removal of high-concentration ammonium and manganese from groundwater by IronManganese co-oxide film/molecular sieve filter media [J]. *Technology of Water Treatment*, 2022, 48(10): 121-126.
- [ 11 ] 张杰, 梅宁, 李冬, 等. 低温高铁锰氨地下水净化工艺中氨氮去除途径 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2020, 52(6): 85-93.  
Zhang J, Mei N, Li D, et al. Removal route of ammonia nitrogen in purification process of low temperature groundwater containing high concentration of iron and manganese associated ammonia nitrogen [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2020, 52(6): 85-93.
- [ 12 ] 隗合新, 赵光宇, 汪健军, 等. 铁锰污泥基生态陶粒的制备及其对水中磷酸盐的去除性能 [J]. *环境工程学报*, 2024, 18(8): 2219-2228.  
Wei H X, Zhao G Y, Wang J J, et al. The preparation of the ecological ceramsite based on iron-manganese sludge and its performance on phosphate removal from water [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2024, 18(8): 2219-2228.
- [ 13 ] 魏红, 史刘敏, 钮金芬, 等. 荞麦皮生物炭对奥硝唑的吸附研究 [J]. *环境科学学报*, 2022, 42(11): 12-24.  
Wei H, Shi L M, Niu J F, et al. Adsorption of ornidazole on the buckwheat husk biochar [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2022, 42(11): 12-24.
- [ 14 ] CJ/T 299—2008 水处理用人工陶粒滤料 [S].  
CJ/T 299—2008 Artificial ceramsite filter material for water treatment [S].
- [ 15 ] 姜淮莉, 郭新新, 闫容榕, 等. 污泥陶粒联合木本植物净化富营养化水体 [J]. *水处理技术*, 2024, 50(11): 85-89.  
Jiang H L, Guo X X, Yan R R, et al. Sludge ceramics combined with woody plants to purify eutrophic water [J]. *Technology of Water Treatment*, 2024, 50(11): 85-89.
- [ 16 ] 黄永. 污泥生物炭基陶粒制备表征及除磷性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2020.  
Huang Y. Study on preparation and characterization of sewage sludge biochar-based ceramsite and its performance of phosphorus removal [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.
- [ 17 ] Li Y L, Xu M Y, Li Q, et al. Study on the properties and heavy metal solidification characteristics of sintered ceramsites composed of magnesite tailings, sewage sludge, and coal gangue [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2022, 19(17): 11128.
- [ 18 ] 郑倩. 铁锰二元复合物氧化/吸附 As(III) 的特性与机理研究 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2021.

- Zheng Q. Oxidation/adsorption characteristics and mechanism of As(Ⅲ) by Fe-Mn binary oxides [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2021.
- [19] Zheng X Y, Jin M Q, Xu H, et al. Enhanced simultaneous nitrogen and phosphorus removal in a denitrifying biological filter using waterworks sludge ceramsite coupled with iron-carbon[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2019, 16(15): 2646.
- [20] 罗书舟, 王东田. 净水污泥柠檬酸钠改性焙烧制备陶粒吸附剂及其对废水中氨氮吸附性能的研究[J]. 安全与环境工程, 2021, 28(5): 230-239.
- Luo S Z, Wang D T. Preparation of ceramsite adsorbent by trisodium citrate dihydrate modified and baking drinking water treatment sludge for ammonia nitrogen removal from wastewater [J]. Safety and Environmental Engineering, 2021, 28(5): 230-239.
- [21] Zhang Z H, Zhao L L, Chen J R, et al. Ultra-strong adsorption of ammonia nitrogen from low-temperature and complex systems by Prussian blue analogue [J]. Separation and Purification Technology, 2025, 355: 129700. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.129700.
- [22] 蒋楠, 李彬, 赵明星, 等. 复合陶粒对水中氨氮和磷的吸附研究[J]. 沈阳农业大学学报, 2022, 53(5): 600-610.
- Jiang N, Li B, Zhao M X, et al. Study on adsorption of ammonia nitrogen and phosphorus in water by composite ceramsite [J]. Journal of Shenyang Agricultural University, 2022, 53(5): 600-610.
- [23] 郑凯, 蒋善庆, 武福平. 给水厂污泥陶粒制备及其对氮磷吸附研究[J]. 环境污染与防治, 2020, 42(1): 35-38, 43.
- Zheng K, Jiang S Q, Wu F P. Study on preparation of ceramsite made from waterworks sludge and its performance for adsorption of nitrogen and phosphorus [J]. Environmental Pollution and Control, 2020, 42(1): 35-38, 43.
- [24] Zhang S Y, Fan Y P, Dong X S, et al. Preparation and  $\text{NH}_4^+$  adsorption performance of ultrafine lignite-based porous materials [J]. Separations, 2024, 11(2): 40.
- [25] Shao Q, Zhang Y, Liu Z, et al. Phosphorus and nitrogen recovery from wastewater by ceramsite: Adsorption mechanism, plant cultivation and sustainability analysis [J]. Science of the Total Environment, 2022, 805: 150288. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.150288.
- [26] Wei Z C, Shao Q Q, Yuan Y J, et al. Efficient removal of ammonia nitrogen using biochar derived from the co-fermentation residue of waste activated and orange peel waste: Linking structure properties and reaction kinetics [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2024, 189: 146-153. DOI: 10.1016/j.psep.2024.06.103.
- [27] Ruthven D M. Principles of adsorption and adsorption processes [M]. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- [28] Zhou B L, Zhang C Y, Li Z G, et al. Study on synergistic effect of removal of nitrogen and phosphorus by mixed modified zeolite [J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2020, 508(1): 012156.
- [29] Jang H M, Yoo S, Choi Y K, et al. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of tetracycline on Pinus taeda-derived activated biochar [J]. Bioresource Technology, 2018, 259: 24-31. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.03.013.
- [30] Wu X C, Quan W X, Chen Q, et al. Efficient adsorption of nitrogen and phosphorus in wastewater by biochar [J]. Molecules, 2024, 29(5): 1005.
- [31] 吴小贤, 李春生, 陈玲霞, 等. 沸石-炭复相材料对氨氮吸附性能研究[J]. 水处理技术, 2020, 46(2): 44-47, 51.
- Wu X X, Li C S, Chen L X, et al. Study on the adsorption performance of zeolite-carbon composite materials on ammonia nitrogen [J]. Technology of Water Treatment, 2020, 46(2): 44-47, 51.
- [32] 杨玉祥, 宋可心, 杨光, 等. 高岭土-牡蛎壳粉改性材料的制备及其对海水、淡水中氨氮与磷酸盐的去除效果[J]. 大连海洋大学学报, 2024, 39(4): 634-647.
- Yang Y X, Song K X, Yang G, et al. Preparation and removal effect on ammonia nitrogen and phosphates in seawater and freshwater in kaolinite-oyster shell powder modified material [J]. Journal of Dalian Ocean University, 2024, 39(4): 634-647.
- [33] Li W L, Cai G G, Luo K, et al. Synthesis of magnesium-modified ceramsite from iron tailings as efficient adsorbent for phosphorus removal [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 326: 124817. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.124817.
- [34] 李闯. 水处理滤料表面的 zeta 电位及其过滤除油性能研究 [D]. 兰州: 兰州交通大学, 2009.
- Li C. The study of zeta potential and oil-removal efficiency of water treatment filter media [D]. Lanzhou: Lanzhou Jiatong University, 2009.
- [35] Carlson J J, Kawatra S K. Factors affecting zeta potential of iron oxides [J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2013, 34(5): 269-303.
- [36] Niu J R, Ding P J, Jia X X, et al. Study of the properties and mechanism of deep reduction and efficient adsorption of Cr(Ⅳ) by low-cost  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -modified ceramsite [J]. Science of the Total Environment, 2019, 688: 994-1004. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.06.333.
- [37] Wang Q, Wang C Y, Zhou H D, et al. Simultaneous adsorption of ammonia nitrogen and phosphate on electro-assisted magnesium/aluminum-loaded sludge-based biochar and its utilization as a plant fertilizer [J]. PLoS One, 2024, 19(10): e0311430.
- [38] Du X L, Han Q, Li J Q, et al. The behavior of phosphate adsorption and its reactions on the surfaces of Fe-Mn oxide adsorbent [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical

- Engineers, 2017, 76: 167–175. DOI: 10.1016/j.jtice.2017.04.023.
- [39] Cheng Y, Zhang Y Z, Xiong W Y, et al. Effects of iron doping on catalytic oxidation activity of Mn-based co-oxide filter media for removal of ammonium and manganese from groundwater[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 332: 130091. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.130091.
- [40] 李安玉, 李双莉, 余碧戈, 等. 镁浸渍生物炭吸附氨氮和磷: 制备优化和吸附机理[J]. 化工学报, 2020, 71(4): 1683–1695.
- Li A Y, Li S L, Yu B G, et al. Adsorption of ammonia nitrogen and phosphorus by magnesium impregnated biochar: Preparation optimization and adsorption mechanism [J]. CIESC Journal, 2020, 71(4): 1683–1695.
- [41] Yuan Y, Wu G H, Li W, et al. *In situ* growth of MIL-100(Fe) onto the rice straw-derived biochar for efficient adsorption of gaseous ammonia[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 342: 127034. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.127034.
- [42] Zhang W, Zhang G S, Liu C H, et al. Enhanced removal of arsenite and arsenate by a multifunctional Fe-Ti-Mn composite oxide: Photooxidation, oxidation and adsorption [J]. Water Research, 2018, 147: 264–275. DOI: 10.1016/j.watres.2018.10.001.
- [43] Ali Wahab M, Boubakri H, Jellali S, et al. Characterization of ammonium retention processes onto Cactus leaves fibers using FTIR, EDX and SEM analysis [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 241: 101–109. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.09.018.

(上接第 77 页)

- [7] 任星芮男, 李智, 王昊, 等. 基于水动力模型的城市内涝经济损失分析[J]. 净水技术, 2022, 41(3): 134–142.
- Ren X R N, Li Z, Wang H, et al. Analysis of economic losses for urban waterlogging based on hydrodynamic model[J]. Water Purification Technology, 2022, 41(3): 134–142.
- [8] 曾小桐. 基于 NSGA-II 算法的雨水管网优化模型研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2021.
- Zeng X T. Study on optimization model of rainwater pipe network based on NSGA-II algorithm[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2021.
- [9] 高赫余, 王圣, 吴潇勇. 基于机器学习 XGBoost 集成模型的边界流量计日流量预测方法[J]. 净水技术, 2020, 39(10): 181–186.
- Gao H Y, Wang S, Wu X Y. Daily flow prediction method of boundary flowmeter based on machine learning XGBoost integrated model[J]. Water Purification Technology, 2020, 39(10): 181–186.
- [10] Wang J Y, Zhou S H. Particle swarm optimization-XGBoost-based modeling of radio-frequency power amplifier under different temperatures[J]. International Journal of Numerical Modelling: Electronic Networks, Devices and Fields, 2024, 37(2): e3168. DOI: 10.1002/jnm.3168.