

## 粉煤灰基陶粒的制备及其对水体中磷的吸附性能

韩 旭<sup>1</sup>, 许 康<sup>2</sup>, 张天苇<sup>2</sup>, 李姬蓉<sup>1</sup>, 刘煜东<sup>1</sup>, 于佳滨<sup>1</sup>, 姜 东<sup>1</sup>, 张亚平<sup>2</sup>

(1. 华能南京金陵发电有限公司, 南京 210034; 2. 东南大学能源与环境学院, 能源热转换及其过程测控教育部重点实验室, 南京 210096)

**摘 要:** 本工作以粉煤灰为主原料, 辅以市政污泥、炉渣和水泥制备陶粒, 用于水体中磷的去除。通过单因素和正交实验优化制备条件, 结合等温与动力学模型及 SEM、XRD、XPS 等手段, 分析吸附性能与机理。结果表明, 实验条件为原料(粉煤灰、市政污泥、炉渣、水泥)质量比 7.0:3.0:2.0:1.2、600 °C 预热 5 min、1050 °C 烧结 5 min、升温速率 5 °C/min 时, 陶粒对磷吸附率达 90.77%。Sips 模型与拟一级动力学模型拟合效果最佳, 表明吸附为表面非均匀过程。表征显示陶粒表面粗糙、比表面积大, 主要晶体为莫来石和钙长石, Ca、Mg 等组分与磷酸盐反应生成  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ , 实现物理吸附与化学沉淀协同除磷。

**关键词:** 粉煤灰; 陶粒; 工艺优化; 磷; 吸附机理

中图分类号: TQ536.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)04-1407-12

网络出版时间: 2026-03-11



磷(P)作为重要生源要素, 其形态与含量深刻影响湖泊生态系统(如微生物、藻类、植物等)的群落结构和新陈代谢, 是系统运行的基础与关键<sup>[1]</sup>。有研究表明, 水体中磷的浓度超过 0.02 mg/L 时, 水体的富营养化就会加剧<sup>[2]</sup>, 进而会导致蓝藻暴发, 危害水生动植物, 破坏水体的自净能力, 给人类生存环境和健康带来直接威胁<sup>[3]</sup>。水中磷的去除技术主要包括化学沉淀法<sup>[4-5]</sup>、生物吸收法<sup>[6]</sup>和吸附法<sup>[7]</sup>等。其中, 吸附法因其工艺简单、操作便捷、无二次污染风险以及对低浓度磷具有显著去除效率等优势, 近年来成为水处理领域的研究热点。

粉煤灰是中国产量最大、环境影响最广的工业固体废弃物之一<sup>[8-9]</sup>。据统计, 中国粉煤灰综合利用量从 2015 年的 4.27 亿 t 增长至 2023 年的 7.47 亿 t, 期间年复合增长率(CAGR)为 5.3%, 综合利用率从 76.30% 提升至 83.09%, 剩余部分主要以露天堆存、填埋等方式处置<sup>[10]</sup>, 其利用率与日本等发达国家仍有很大差距<sup>[11]</sup>。粉煤灰具有一定的毒性和放射性, 会对土壤、水源和空气造成严重污染, 并且还占用了大量的土地农田<sup>[12]</sup>。粉煤灰的利用方式一般有混凝土<sup>[13]</sup>、合成沸石<sup>[14]</sup>、提取有价金属等<sup>[15-16]</sup>、土壤改

良等<sup>[17]</sup>, 目前, 研究最多的粉煤灰资源化利用方式是有价金属的提取<sup>[18]</sup>, 但是这种方式只能实现粉煤灰部分组分的利用, 无法实现粉煤灰的全量消纳。粉煤灰中由于含有大量的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[19]</sup>, 可以制备机械强度高、比表面积大且环境友好的陶粒, 同时, 粉煤灰中含有的 Ca、Mg 等元素能够很好地沉淀磷。目前已有少量研究尝试利用粉煤灰或其衍生物制备陶粒用于磷的去除, 但多数工作仅停留在吸附性能评价层面<sup>[20]</sup>, 对除磷机理的系统分析较为不足, 限制了其工程推广应用。因此, 本工作以粉煤灰为主要原料, 辅以市政污泥、炉渣和水泥制备陶粒, 用于水体中磷的去除, 并结合吸附动力学、等温模型及 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)等表征手段深入阐明其除磷机理。本工作不仅实现了粉煤灰的大宗、全量资源化利用和水体磷的高效去除, 同时也为市政污泥与其他电厂固废的协同处置提供了可行路径。

## 1 实验

### 1.1 实验材料与试剂

实验所使用的粉煤灰、炉渣、脱硫石膏来自南

收稿日期: 2025-10-10。 修订日期: 2025-12-29。

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFC1908703)。

第一作者: 韩 旭(1985—), 男, 工程师。

通信作者: 张亚平(1979—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2025-10-10. Revised date: 2025-12-29.

First author: HAN Xu (1985-), male, Engineer.

E-mail: 304409418@qq.com

Correspondent author: ZHANG Yaping (1979-), female, Ph.D., Professor.

E-mail: amflora@scu.edu.cn

京某燃煤电厂, 市政污泥来自南京某生活污水处理厂, 河湖底泥来自太湖清淤底泥, 矿渣微粉来自安徽某钢铁集团, 黏土取自东南大学校内, 污染土取自南京市某退役化工场地, 上述材料均经过烘干、研磨后粒度小于 150  $\mu\text{m}$  备用, 水泥购买自南方水泥有限公司。实验试剂除特别说明外均为分析纯, 购买自国药集团。

## 1.2 吸附实验

使用磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )配制初始磷浓度为 5 mg/L 的模拟废水, 在 250 mL 锥形瓶中投入固定质量陶粒与 100 mL 模拟废水, 控制反应体系在温度 ( $25\pm 0.5$ )  $^\circ\text{C}$ 、150 r/min 恒速振荡条件下反应, 除特别说明, 反应时间为 6 h。除投加量实验外, 其余实验均使用固定数量且粒径均一的陶粒。为研究投加量(质量)的影响, 同时避免将陶粒研磨成粉而偏离其实际应用形态, 本实验通过采用不同粒径的陶粒来系统改变总质量, 并保持陶粒个数恒定。所有实验均设置 3 个平行重复。

## 1.3 粉煤灰基陶粒制备参数优化与性质分析

**1.3.1 粉煤灰基陶粒的制备** 陶粒的制备采用盘式成球法(亦称滚动成球法)进行。首先, 将原料(粉煤灰等)按既定比例干混均匀。随后, 将混合料连续送入圆盘造粒机(盘体直径 300 mm, 倾角  $55^\circ$ , 转速 90 r/min)中, 在滚动的同时通过雾化喷嘴均匀喷洒适量去离子水。在此过程中, 原料细粉在液桥力和毛细管力的作用下, 通过不断的滚动、碰撞和聚并, 逐步形成球形生料球。初步成球后, 由于成核与生长速度的差异, 所得生料球粒径分布较宽。为获得均一粒径的样品, 使用标准筛对生料球进行筛选, 精确选取直径在 5~10 mm 范围内的球粒进行后续的焙烧, 最终得到成品陶粒。如无特殊说明, 为了避免陶粒粒径对陶粒各测试可能造成的影响, 后续测试均选用直径为( $8\pm 0.5$ ) mm 的陶粒。

**1.3.2 造孔剂和黏结剂的优选** 以水泥、脱硫石膏、黏土、污染土及河湖底泥为候选黏结剂, 市政污泥与矿渣微粉为造孔组分, 采用单因素变量控制法依次评估黏结剂与造孔组分类别对陶粒除磷性能的影响, 并在此基础上优化黏结剂掺量及造孔组分分配比, 以实现最佳除磷效果。

**1.3.3 粉煤灰基陶粒制备参数优化** 选择粉煤灰与市政污泥比例、预热温度、预热时间、烧结温度、烧结时间、升温速率为正交因素, 各因素选择 5 个水平(粉煤灰与市政污泥的质量比为 5:5、6:4、7:3、8:2 和 9:1; 预热温度为 400、450、500、550  $^\circ\text{C}$

和 600  $^\circ\text{C}$ ; 烧结温度为 1050、1100、1150、1200  $^\circ\text{C}$  和 1250  $^\circ\text{C}$ ; 烧结时间为 5、10、15、20 min 和 25 min; 升温速率为 5.0、7.5、10.0、12.5  $^\circ\text{C}/\text{min}$  和 15.0  $^\circ\text{C}/\text{min}$ ), 在后续分析中, 每个因素的各个水平依次用 1~5 代替(如烧结温度的水平 1 为 1000  $^\circ\text{C}$ )。采用  $L_{25}(5^6)$  正交试验方法进行实验设计, 以除磷效率为指标, 正交试验因素水平设置见表 1。

**1.3.4 陶粒理化性质与浸出风险分析** 通过扫描电子显微镜(SEM, Thermo Fisher, Apreo 2S, 美国)解析陶粒微观形貌特征, 参照 GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-MS, Agilent, 7800, 美国)评估重金属浸出风险, 依据 CJ/T 299—2008《水处理用人工陶粒滤料》全面测定比表面积、堆积密度、破碎率等关键性能指标。

## 1.4 陶粒除磷性能影响因素实验

1) 投加量影响: 在 100 mL 初始磷浓度为 5 mg/L ( $\text{pH}=7$ ) 溶液中, 分别投加 0.05、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00、2.00 g 和 4.00 g 陶粒。

2) pH 影响: 使用 1 mol/L 的氢氧化钠溶液调节溶液 pH 至 3、4、5、6、7、8、9、10、11, 固定投加量为 2 g。

3) 共存离子干扰: 添加  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$  及腐殖酸, 浓度设置为 10、20 mg/L 和 40 mg/L(除腐殖酸外浓度以离子计)。

所有实验在( $25\pm 0.5$ )  $^\circ\text{C}$  恒温振荡(150 r/min)下进行 6 h, 取上清液过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜后, 采用钼酸铵分光光度法参照 GB 11893—89《水质总磷的测定 钼酸铵分类光质法》测定 700 nm 处吸光度计算磷的浓度。

## 1.5 陶粒吸附磷特性研究

采用最优工艺制备的粉煤灰基陶粒(投加量依据前述实验结果设定), 在( $25.0\pm 0.5$ )  $^\circ\text{C}$  恒温条件下开展等温吸附与动力学实验:

1) 等温吸附特性: 向 100 mL 梯度磷浓度溶液(2、5、10、20、40、60 mg/L 和 80 mg/L)投加等量陶粒, 150 r/min 振荡至平衡, 取上清液过滤测定平衡磷浓度, 基于公式  $q_e=(C_0-C_e)V/m$  计算平衡吸附量, 式中的  $q_e$  为平衡吸附量(mg/g),  $C_0$  为初始磷浓度(mg/L),  $C_e$  为平衡磷浓度(mg/L),  $V$  为溶液体积(L),  $m$  为投加陶粒质量(g), 并采用 Freundlich、Langmuir、Sips 及 Dubinin-Radushkevich (D-R) 4 种模型拟合吸附等温线。

表 1 正交试验因素水平表  
Table 1 Orthogonal experimental factors and levels

No.	$m(\text{fly ash}) : m(\text{municipal sludge})$	Preheating temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Preheating time/min	Sintering temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Sintering time/min	Heating rate/ $(^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$
1	5:5	400	2	1050	5	5.0
2	5:5	500	5	1200	25	7.5
3	5:5	600	10	1100	20	10.0
4	5:5	450	20	1250	15	15.0
5	5:5	550	30	1150	10	12.5
6	6:4	600	2	1200	15	12.5
7	6:4	450	5	1100	10	5.0
8	6:4	550	10	1250	5	7.5
9	6:4	400	20	1150	25	10.0
10	6:4	500	30	1050	20	15.0
11	7:3	550	2	1100	25	15.0
12	7:3	400	5	1250	20	12.5
13	7:3	500	10	1150	15	5.0
14	7:3	600	20	1050	10	7.5
15	7:3	450	30	1200	5	10.0
16	8:2	500	2	1250	10	10.0
17	8:2	600	5	1150	5	15.0
18	8:2	450	10	1050	25	12.5
19	8:2	550	20	1200	20	5.0
20	8:2	400	30	1100	15	7.5
21	9:1	450	2	1150	20	7.5
22	9:1	550	5	1050	15	10.0
23	9:1	400	10	1200	10	15.0
24	9:1	500	20	1100	5	12.5
25	9:1	600	30	1250	25	5.0

$m$  is mass.

2) 吸附动力学: 在 100 mL 固定磷浓度溶液中投加等量陶粒, 分别于 0、2、5、10、20、40、60、120、240、480 min 和 1440 min 定时取样, 经 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜过滤后测定瞬态浓度  $C_t$ , 计算时间吸附量  $q_t$  (mg/kg), 通过拟一级动力学、拟二级动力学、Elovich 及颗粒内扩散模型解析动力学过程。

### 1.6 陶粒吸附机制分析

采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Fisher, K-Alpha, 美国) 对比分析磷吸附前后陶粒表面 C、Ca、P、O 元素化学态变化; 采用 X 射线衍射仪(XRD, 日本理学, DMAX-2600, 日本, Cu 靶, 40 kV, 5 $^{\circ}$ ~80 $^{\circ}$ , 5  $^{\circ}$ /min) 分析吸附前后晶相组成差异。

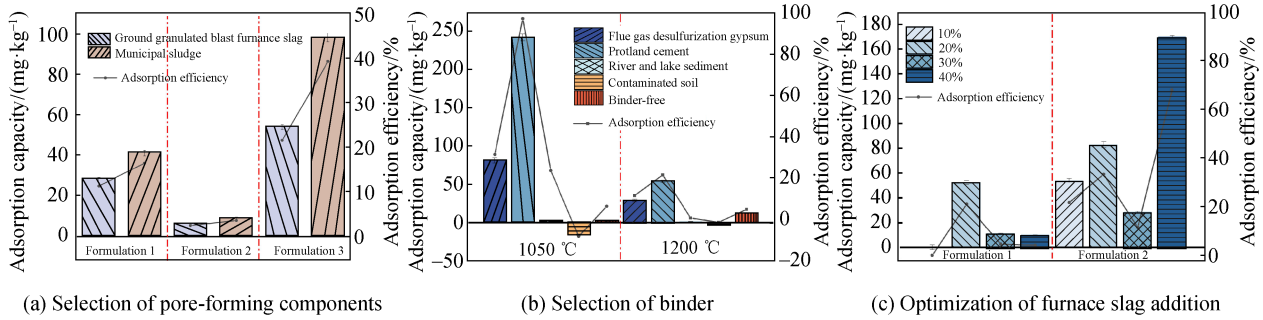
## 2 结果与讨论

### 2.1 陶粒制备参数优化分析

2.1.1 组分优选 单因素实验结果见图 1。图 1a

显示, 市政污泥作为扩孔组分所制陶粒的磷去除率显著超过矿渣微粉, 其热解形成的层级孔隙有利于磷吸附质扩散, 故选定市政污泥为扩孔组分。黏结剂筛选结果见图 1b, 水泥为黏结剂的陶粒在 1050  $^{\circ}\text{C}$  和 1200  $^{\circ}\text{C}$  工况下磷去除效率均显著高于其他组, 故确定水泥为黏结剂, 掺量参考肖继波等<sup>[21-22]</sup> 人的研究, 取粉煤灰-污泥-炉渣混合基材总质量的 10%。在炉渣掺量优化中, 图 1c 所示结果显示配方一在 20% 掺量时磷去除率最高, 配方二 40% 掺量除磷效果最好但机械强度过低, 在震荡吸附中解体, 鉴于结构完整性要求最终采用 20% 掺量。综上, 制备陶粒选择的材料为粉煤灰、市政污泥、炉渣、水泥。陶粒组分的化学成分分析见表 2。

2.1.2 正交试验结果及极差分析 正交试验结果见表 3。通过极差分析确定粉煤灰与市政污泥比例、烧结温度、烧结时间、预热温度、预热时间、升温



Note: Formulations 1–3 are trial formulas used in preliminary screening to verify the general validity of the optimization principles for the hole-enlarging components and slag dosage.

图 1 粉煤灰基陶粒组分与掺量优选  
Fig. 1 Optimization of ceramsite composition and addition.

表 2 陶粒组分主要化学物质的质量分数(w)  
Table 2 Mass fractions (w) of major chemical components in ceramsite raw materials

Raw materials	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	MgO	w/%
Fly ash	44.910	31.360	6.521	7.600	1.450	
Municipal sludge	32.470	21.230	11.140	6.731	2.230	
Slag	31.460	17.030	2.570	34.980	8.410	
Cement	20.320	6.780	3.470	63.210	2.540	

速率对粉煤灰基陶粒除磷性能影响的显著水平，优化制备工艺参数，结果见表 4。其中，K avg 表示各因素在对应水平下除磷性能的平均响应值，R 值反映不同因素对除磷性能影响程度的大小。

表 3 显示，25 组陶粒除磷性能差异显著，其中 1 号和 14 号最优(吸附率分别为 75.41%和 68.39%)，而 12、8、16、4、2、25 号则丧失吸附能力并释放磷。极差分析表明烧结温度影响最显著，在 1050~1250 °C 范围内与除磷性能呈负相关(1050 °C 最优)。该温度下原料颗粒表面局部熔融，致孔径扩大、间隙增大、孔隙复杂性提升<sup>[23]</sup>。烧结温度过高时，生料球内部有机物、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及碳酸盐反应释放出

量 CO<sub>2</sub>、CO、SO<sub>2</sub> 气体，陶粒表面张力不足以约束气体膨胀，导致气体逸出形成穿孔、表面裂纹或结构塌陷，从而降低磷吸附性能<sup>[24]</sup>。烧结时间也对陶粒的除磷性能有比较明显的效果。除了物理吸附外，陶粒中的 Ca、Fe、Mg 等元素也会通过沉淀低溶解度的金属-磷化合物[溶度积(Ksp):CaHPO<sub>4</sub>=1×10<sup>-7</sup>; Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>=2×10<sup>-29</sup>; Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>=1.04×10<sup>-24</sup>; FePO<sub>4</sub>=2.0×10<sup>-33</sup>]<sup>[25]</sup>以去除磷，随着烧结时间延长，组分间反应生成稳定晶体，致使除磷性能下降。预热温度升高使陶粒除磷性能先降后升，可能与密度及堆积密度变化有关：密度增加导致孔隙率降低，从而抑制吸附性能。有研究指出，陶粒密度与堆积密度随温度呈先升后降趋势，适当的预热温度有利于提高亲水性并形成丰富孔隙，进而增强除磷能力<sup>[26]</sup>。

陶粒制备因素对除磷性能的影响强度依次为：烧结温度>烧结时间>升温速率>预热温度>原料比例>预热时间。优化后的最佳制备参数为粉煤灰：污泥 = 7 : 3，预热 600 °C/5 min，烧结 1050 °C/5 min，升温速率 5 °C/min。此方案独立于表 1 实验组。按此制备的陶粒磷去除率达 90.77%，显著高于正交实验中的 25 组陶粒。

表 3 正交实验结果  
Table 3 Results of the orthogonal experiment

No.	1	2	3	4	5	6	7
Result	75.41	-4.37	41.27	-2.84	12.89	0.23	45.11
No.	8	9	10	11	12	13	
Result	-1.30	6.37	53.55	30.92	-0.15	17.94	
No.	14	15	16	17	18	19	
Result	68.39	14.70	-1.97	34.14	43.86	4.98	
No.	20	21	22	23	24	25	
Result	45.24	12.84	48.95	7.75	37.38	-5.14	

表 4 极差分析结果  
Table 4 Range analysis results

Item	Level	<i>m</i> (fly ash): <i>m</i> (municipal sludge)	Preheating temperature/°C	Preheating time/min	Sintering temperature/°C	Sintering time/ min	Heating rate/ (°C·min <sup>-1</sup> )
<i>K</i> value	1	122.36	134.62	117.44	290.15	160.32	138.29
	2	103.95	113.67	123.67	199.92	132.17	120.80
	3	131.78	102.52	109.51	84.17	109.52	109.32
	4	126.24	96.42	114.27	23.28	112.49	94.20
	5	101.78	138.89	121.24	-11.40	71.63	123.51
<i>K</i> avg	1	24.47	26.92	23.49	58.03	32.06	27.66
	2	20.79	22.73	24.73	39.98	26.43	24.16
	3	26.36	20.50	21.90	16.83	21.90	21.86
	4	25.25	19.28	22.85	4.66	22.50	18.84
	5	20.36	27.78	24.25	-2.28	14.33	24.70
Optimal level		3.00	5.00	2.00	1.00	1.00	1.00
<i>R</i>		6.00	8.49	2.83	60.31	17.74	8.82
Repetitions per level		5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
Number of replicates per factor level		5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00

*m* is mass.

## 2.2 陶粒基本理化性质与浸出风险

依据 CJ/T 299—2008《水处理用人工陶粒滤料》标准检测最佳工艺条件下制备粉煤灰基陶粒的物理性能, 关键参数见表 5, 结果显示, 该陶粒各项参数均满足标准。

表 5 粉煤灰基陶粒与水处理用人工陶粒滤料的性能指标对比

Table 5 Comparison of performance index of fly ash ceramsite and artificial ceramsite for water treatment

Parameter	Standard value	Measured value
Sum of crushing and abrasion loss ( $C_b$ %)	≤6	0.238
Clay content ( $C_s$ %)	≤1	0.541
HCl-soluble content ( $C_{hc}$ %)	≤2	0.792
Porosity/%	≥40	50.31
Specific surface area/(cm <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	≥0.5×10 <sup>4</sup>	0.9694×10 <sup>4</sup>
Density/(kg·m <sup>-3</sup> )		1942.2
Bulk density/(kg·m <sup>-3</sup> )		473.4
Apparent density/(kg·m <sup>-3</sup> )		1059.38

陶粒微观形貌见图 2。粉煤灰基陶粒表面呈现显著粗糙特征并有蜂窝状结构及丰富孔隙, 该现象源于造孔组分市政污泥在高温下发生有机质热解及挥发分释放生成气体, 同时原料中氧化铁(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)与碳(C)通过氧化还原反应协同释放气体, 反应产生的气态产物在熔体相中逸出, 最终形成贯通性孔隙结构发达的孔隙体系, 有效降低陶粒表观密度并显著增加其比表面积, 从而扩大陶粒固-液界面与水相磷

的接触面积增强吸附除磷效能。

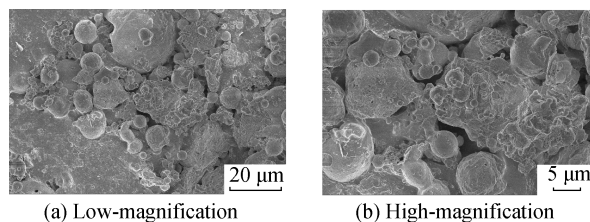


图 2 不同放大倍数下粉煤灰基陶粒的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of fly ash ceramsite at different magnifications

为评估陶粒中微量有害元素的浸出风险, 参照 HJ 557—2010《固体废物 毒性浸出方法水平振荡法》进行毒性特性浸出实验(TCLP)。基于陶粒组分特征, 选定目标元素为 Cr、As、Pb、Zn、Ni, 经 ICP-OES 检测得浸出浓度: (Cr=82.793 μg/L; As=0.152 μg/L; Pb=13.174 μg/L; Zn=82.837 μg/L; Ni=2.721 μg/L)。所有元素浸出量均低于 GB/T 14848—2017《地下水质量标准》III类限值, 表明陶粒无环境风险。

## 2.3 影响陶粒除磷性能的因素

2.3.1 投加量的影响 如图 3 所示, 随着投加量的增加, 陶粒对磷的吸附率增大, 但是陶粒的吸附量减小。投加量从 0 g 增加到 2 g 时, 吸附率迅速增加达到 80%左右, 随后吸附率随着投加量缓慢增加。该现象符合吸附位点重叠效应理论: 低投加量时吸附位点充分暴露, 最大吸附量( $q_{max}$ )达 842.1 mg/kg 接近单分子层饱和吸附; 高投加量时颗粒间竞争吸附导致位点利用率下降, 但总量提升推动吸附率趋

近完全去除。

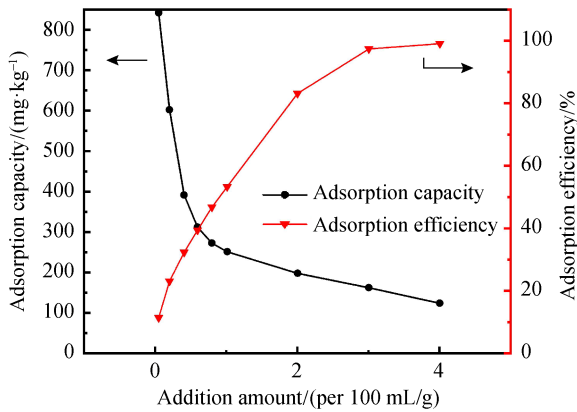


图3 投加量对陶粒除磷性能的影响

Fig 3 Effect of dosage on the phosphate removal performance of ceramsite

**2.3.2 pH 值的影响** pH 值是影响陶粒磷酸盐吸附行为的关键因素。如图4所示,陶粒在初始pH=3~12范围内均表现出除磷能力,其效率呈现明显的pH依赖性。在酸性至中性条件下(pH=3.03~7.01),磷吸附率较高(80.13%~84.22%),并在pH=4.97时达到峰值(90.57%);随着pH值继续升高至碱性范围,吸附率逐步下降,在pH=10.97时降至61.12%。该趋势与其他陶粒研究结果一致<sup>[3]</sup>。

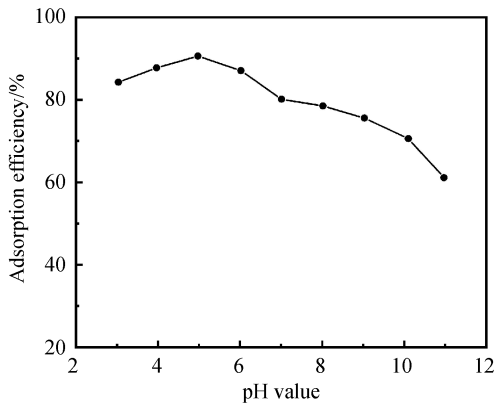


图4 pH对陶粒除磷性能的影响

Fig. 4 Effect of pH on the phosphate removal performance of ceramsite

上述pH值依赖特性可通过以下机制进行解释:在酸性条件下(pH=3~5),较低的pH值环境促进了陶粒中金属组分(如Ca、Mg、Fe等)的溶出,释放出的金属阳离子与磷酸根(主要为H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>)可在陶粒表面发生界面沉淀或配位反应,从而实现磷的固定。同时,质子化表面的静电吸引也可能对吸附有一定贡献。随着pH值升高,金属溶出减弱,而OH<sup>-</sup>与磷酸根离子之间的竞争吸附增强,导致吸附率下降。

在强碱性条件下(pH>10),陶粒表面与磷酸根离子(HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)之间的静电排斥作用进一步加强,是导致吸附率降低的主要原因。

综上所述,本陶粒在酸性条件下所表现出的较高除磷效率,主要与其金属组分的酸促溶出及后续的表面固定过程有关。

**2.3.3 共存离子的影响** 实际水体中含有大量的共存阴离子(如Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)可能与磷酸根离子产生吸附竞争<sup>[27]</sup>,此外,也需要考察阳离子对陶粒吸附性能的影响。共存离子对陶粒除磷性能的影响见图5。

各阴离子的共存均抑制了陶粒的除磷性能,影响程度按强弱排序依次为:CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>,这与这些离子提供电子对(或路易斯碱)的能力顺序基本符合<sup>[28]</sup>。Cl<sup>-</sup>共存对陶粒除磷性能影响甚微(40 mg/L时仅下降6.3%)。而CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>则显著抑制吸附:CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>可与除磷组分竞争生成低K<sub>sp</sub>沉淀;二者水解产生OH<sup>-</sup>提高水体pH,进一步形成碱性吸附屏障<sup>[29]</sup>。

Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的共存对陶粒的除磷性能没有明显的影响,Ca<sup>2+</sup>和Mg<sup>2+</sup>的共存会显著促进陶粒对磷的沉淀,当两种离子的浓度为40 mg/L时,陶粒的除磷性能分别增加了17.87%和16.17%,这主要归因于Ca<sup>2+</sup>和Mg<sup>2+</sup>与溶液中的磷酸根离子发生化学沉淀反应,生成难溶性的磷酸钙/磷酸镁化合物,从而协同提升了除磷效率<sup>[30]</sup>。

腐殖酸(HA)是动植物遗骸经过微生物及化学物理作用形成的一类高分子有机聚合物,主要包含C、H、O、N等元素<sup>[31]</sup>,具有多种官能团,广泛存在于自然水体中,因此选择腐殖酸代表有机物考察其对陶粒吸附磷的影响。腐殖酸较明显地抑制了陶粒对磷的吸附,在其浓度为10 mg/L时,陶粒除磷性能下降了40%,随着腐殖酸浓度的升高,陶粒的除磷性能继续降低,这是因为腐殖酸中的官能团(包括羧基和酚基)可与磷形成络合物,从而改变其在溶液中和陶粒表面的存在形态<sup>[32]</sup>。

## 2.4 等温吸附及吸附动力学研究

**2.4.1 等温吸附** 采用Langmuir、Freundlich、Sips和D-R模型对等温吸附的数据进行拟合,拟合结果和参数见图6。

在低浓度时,陶粒上的吸附位点没有充分利用,浓度是影响吸附性能最关键的因素,随着浓度增加,固-液间的浓度梯度增加,陶粒的吸附容量随之增加<sup>[33]</sup>。

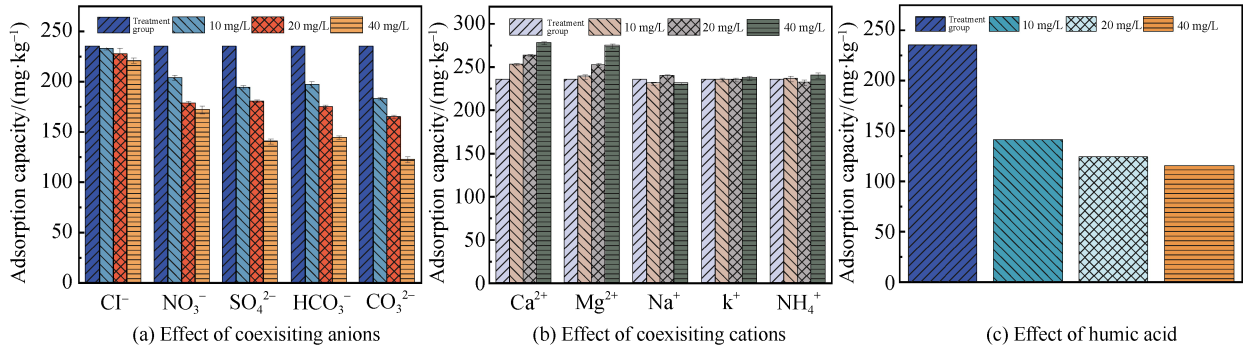
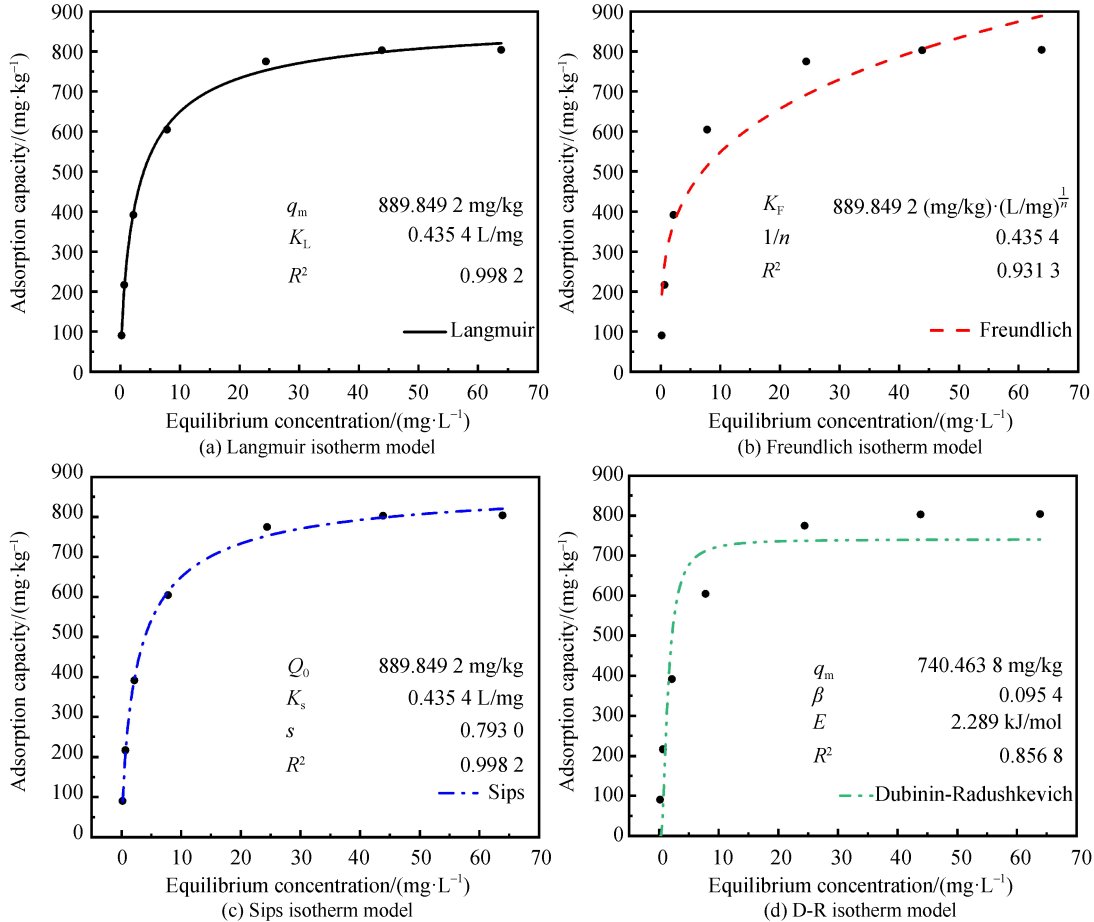


图 5 共存离子、腐殖酸对陶粒除磷性能的影响

Fig. 5 Effects of coexisting ions and humic acid on the phosphate removal performance of ceramsite



Note:  $q_m$  is maximum adsorption capacity;  $K_L$  is langmuir constant;  $R^2$  is coefficient of determination,  $K_F$  is freundlich constant;  $1/n$  is heterogeneity factor;  $Q_0$  is maximum adsorption capacity;  $K_s$  is sips equilibrium constant;  $s$  is heterogeneity index;  $\beta$  is dubinin-radushkevich constant;  $E$  is mean free energy of adsorption.

图 6 陶粒吸附磷的等温吸附拟合以及拟合参数

Fig. 6 Adsorption isotherm fittings and fitted parameters of ceramsite for phosphate adsorption

Langmuir 模型和 Sips 模型的拟合度相同且高度显著( $R^2=0.9982$ ), 这表明两种模型在数学上都能很好地描述陶粒对磷的吸附行为。

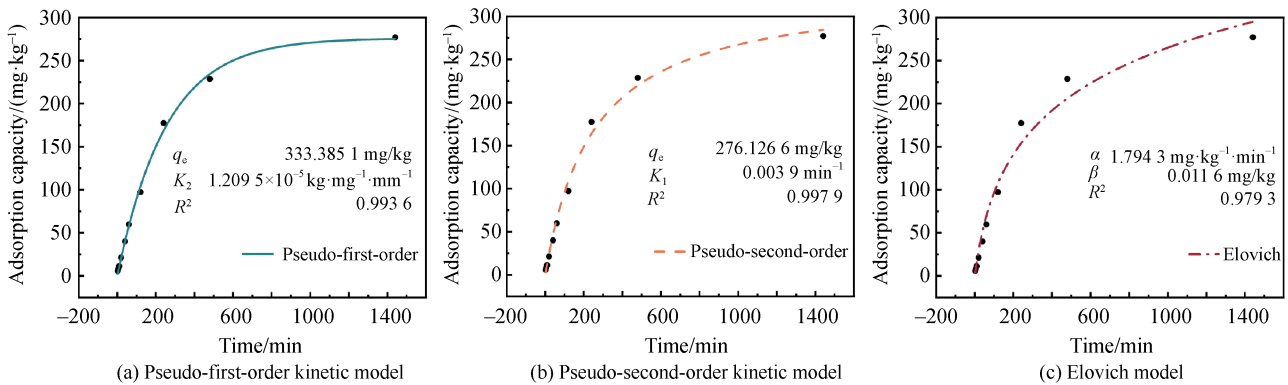
Langmuir 模型假设吸附表面均匀单层覆盖, 吸附位点能量相同, 而 Sips 模型结合了 Langmuir 模型和 Freundlich 模型, 引入了异质性系数  $s$ , 被用于预测非均相体系中的吸附<sup>[3]</sup>, 规避了 Freundlich 模型对磷浓度增加的局限性<sup>[34]</sup>。在 Sips 模型的拟合参

数中, 异质性系数  $s$  显著偏离 1( $s=0.7930$ )表示吸附剂表面存在能量异质性或协同吸附, 此非均相特性源于陶粒组分的复合结构及其高温反应形成的蜂窝状多孔表面(图 2)。同时, Langmuir 模型理论最大吸附量( $q_m$ )为  $889.8492 \text{ mg/kg}$  与实验数据  $803.3874 \text{ mg/kg}$  的不一致进一步说明陶粒是一种多孔材料, 不符合均相吸附<sup>[35]</sup>。综上, Sips 模型更符合物理意义, 陶粒对磷的吸附是一个表面非均匀性的过程。

2.4.2 吸附动力学 时间对陶粒吸附磷的影响如图 7 所示, 在吸附开始时, 磷的浓度较高, 吸附位点和磷充分接触, 磷的吸附容量迅速增加。随着吸附的进行, 磷的浓度逐渐降低, 吸附速率随之降低, 最大吸附容量为 276.875 7 mg/kg。

采用拟一级动力学、拟二级动力学和 Elovich 模型对吸附数据进行拟合, 拟合结果和拟合参数见图 7。拟一级动力学模型的最大理论吸附量 (333.385 1 mg/kg) 大于实验数值, 这可能是由于在吸附过程中金属离子从陶粒中析出, 并与磷酸盐生成

沉淀, 从而去除磷酸盐<sup>[36]</sup>。拟二级动力学的拟合度最高 ( $R^2=0.997\ 9$ ), 通常指向物理吸附占主导<sup>[37]</sup>, 但拟一级动力学的拟合度 ( $R^2=0.993\ 6$ ) 与之非常接近, 表明化学吸附同样贡献显著, 这与陶粒表面的显著异质性相符。此外, Elovich 模型拟合参数 ( $\alpha/\beta=154.7$ ) 显示化学吸附在后期占主导, 但较低的  $\beta$  值 (0.011 6 mg/kg) 表明初期物理吸附快速覆盖表面。综上, 该吸附过程为物理吸附与化学吸附协同作用, 初期以物理吸附为主, 后期逐渐过渡至化学吸附机制。



Note :  $q_e$  is calculated equilibrium adsorption capacity;  $K$  is Pseudo-first-order rate constant;  $\alpha$  is initial adsorption rate constant;  $\beta$  is desorption constant.

图 7 陶粒吸附磷的动力学曲线及拟合参数

Fig. 7 Kinetic curves and fitted parameters of phosphate adsorption on ceramsite

### 2.5 陶粒吸附磷的机理分析

图 8 为陶粒吸附磷前后的 XPS 谱。C 1s 谱中 C=O 官能团含量增加, 这可能是由于吸附过程中大气 CO<sub>2</sub> 在溶液中的溶解所致。Ca 2p 光谱因自旋轨道分裂作用解耦为 Ca 2p<sub>1/2</sub> 与 Ca 2p<sub>3/2</sub> 原子轨道能级, 经分峰拟合解析出 3 个特征峰 (含 1 个卫星峰)。其中 CaO 组分的相对含量增至 26.61%, 结合能增加, 表明 Ca 和 O 之间形成了新的配位键<sup>[38]</sup>, 吸附后 CaO 特征峰从 350.51 eV 迁移至 350.59 eV, 这归因于新生成了 Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH) 化合物<sup>[39]</sup>。O 1s 谱以 Ca—O 与 Mg—O 组分为主; 磷酸盐吸附后 Ca—O 与 Mg—O 结合能均呈现正向位移, 同时 Mg—O 相对含量显著上升而 Ca—O 占比明显下降, 该结果证明磷酸盐通过形成 Ca—O—P 内层络合物与 Ca—O 位点结合, 并引发 Mg—O 化学键特性改变<sup>[40]</sup>。

在吸附前, 陶粒中可能含有微量磷酸钙。吸附后, 出现了明显的 P 2p<sub>1/2</sub> 和 P 2p<sub>2/3</sub> 峰, 这主要是由 Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)、CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 和 Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 的沉淀引起的。这表明磷成功地被吸附到陶粒上<sup>[41]</sup>。

图 9 为陶粒吸附磷前后的 XRD 谱对比, 从中可以看出陶粒主要由钙长石和莫来石组成, 二者特征峰占据主导为主晶相。XPS 谱确证陶粒通过 Ca—O—P

内层络合与表面沉淀[新生 P 2p 峰指向 Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)/Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]实现磷的吸附固定。但 XRD 谱中未显示磷酸盐结晶相衍射峰 (图 9), 该现象主要归因于 2 个原因: 1) XRD 谱中未观察到新生 Ca/Mg-磷酸盐的尖锐衍射峰, 这表明其以非晶态形式存在; 2) XRD 谱分析表明, 陶粒的主要结晶相为化学惰性的钙长石和莫来石。然而, 除磷实验证实了陶粒具有显著的磷去除能力, 这表明除磷作用并非由这些主晶相主导。除磷的主导因素更可能来源于陶粒中其他具有反应活性的组分, 如可能在焙烧过程中形成的无定形相, 以及微量存在的活性钙/镁氧化物。这些活性组分可通过沉淀反应 (形成非晶态磷酸盐) 或表面配位作用固定磷酸盐。

值得注意的是, 吸附后钙长石等主晶相衍射峰强度相对增强, 这一现象可能揭示了反应过程中陶粒表面的微观演化。一个合理的解释是: 在水相反应过程中, 陶粒表面的部分无定形组分或微量可溶相 (如 CaO、MgO、CaSO<sub>4</sub> 等) 被轻微浸出。这一溶解过程使得原本被包裹或处于其背景中的、结晶良好的钙长石等晶粒更充分地暴露出来, 从而减少了 X 射线的吸收或散射效应, 导致其衍射信号相对增强。

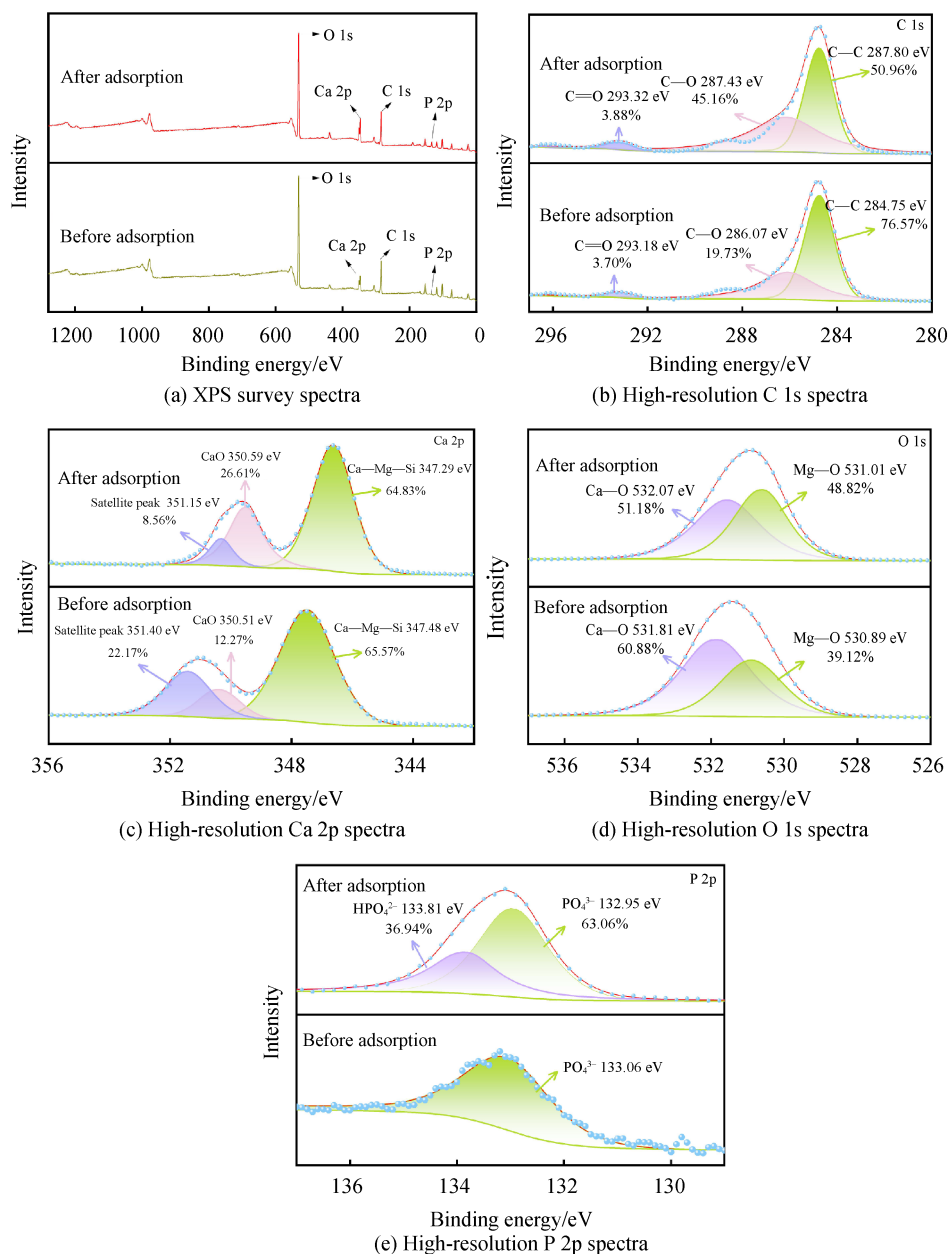


图 8 粉煤灰基陶粒吸附前后的 XPS 谱  
Fig. 8 XPS spectra of fly ash ceramsite Before and after phosphate adsorption

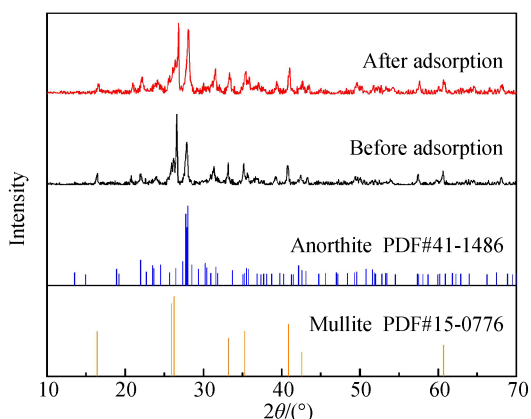


图 9 粉煤灰基陶粒吸附前后的 XRD 谱  
Fig. 9 XRD patterns of fly ash ceramsite before and after phosphate adsorption

### 3 结论

1) 粉煤灰、市政污泥、炉渣、水泥质量比例为 7:3:2:1.2, 预热温度为 600 °C, 预热时间为 5 min, 烧结温度为 1050 °C, 烧结时间为 5 min, 升温速率为 5 °C/min 时, 制备得到的粉煤灰基陶粒对磷的去除效果最好, 达到了 90.77%。

2) 阴阳离子以及腐殖酸的共存对陶粒的除磷效果有影响, 其中碳酸根、碳酸氢根、硫酸根和腐殖酸对陶粒的除磷性能有比较明显的抑制, 而钙离子和镁离子的共存能促进陶粒对磷的吸附。

3) 陶粒对磷的吸附是一个表面非均匀性的过

程。拟一级动力学和拟二级动力学模型均能较好地描述吸附过程, 结合 Elovich 模型可以说明吸附过程为物理吸附与化学吸附协同作用, 初期以物理吸附为主, 后期逐渐过渡至化学吸附机制。

4) 除了物理吸附外, 陶粒也通过化学作用吸附磷, 如磷酸盐与  $\text{Ca}^{2+}$  反应形成  $\text{Ca-O-P}$  内层络合物。

#### 参考文献:

- [1] 汪宇菲, 张云鹏, 金苗, 等. 水环境中无机还原态磷的研究进展与展望[J]. 湖泊科学, 2024, 36(6): 1626–1638.  
WANG Yufei, ZHANG Yunpeng, JIN Miao, et al. J Lake Sci, 2024, 36(6): 1626–1638.
- [2] 虞孝德, 王道涵. 铁尾矿陶粒的制备及其除磷性能研究[J]. 工业水处理, 2024, 44(11): 67–73.  
YU Xiaode, WANG Daohan. Ind Water Treat, 2024, 44(11): 67–73.
- [3] 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]. Sep Purif Technol, 2023, 326: 124817.
- [4] 崔作兴, 杨晓杰, 李学田, 等. 化学沉淀法去除化学镀镍废液中磷的工艺研究[J]. 电镀与涂饰, 2024, 43(3): 150–156.  
CUI Zuoxing, YANG Xiaojie, LI Xuettian, et al. Electroplating Finish, 2024, 43(3): 150–156.
- [5] 俞小军. 化学沉淀法耦合 BNR 工艺的低耗高效生物除磷同步磷回收研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2022.  
YU Xiaojun. Simultaneous high-efficient biological phosphorus removal and phosphorus recovery of chemical precipitation combined with BNR process subjected to low consumption[D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2022.
- [6] 王金梅, 吴京, 廖文强, 等. 铁盐对生物除磷系统的影响研究进展[J]. 水处理技术, 2024(11): 1–6.  
WEN Jinmei, WU Jing, LIAO Wenqiang, et al. Technol Water Treat, 2024(11): 1–6.
- [7] 肖洋, 綦久芳, 雷晓玲, 等. 生物炭吸附除磷机理及再生应用研究进展[J]. 功能材料, 2025, 56(2): 2040–2049.  
XIAO Yang, QI Jiufang, LEI Xiaoling, et al. J Funct Mater, 2025, 56(2): 2040–2049.
- [8] 王丽萍, 李超, 曹坤, 等. 粉煤灰在废水处理领域的应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2024, 52(增刊 2): 71–75.  
WANG Liping, LI Chao, CAO Kun, et al. New Chem Mater, 2024, 52(Suppl 2): 71–75.
- [9] 郝龙龙, 秦身钧, 庞薇, 等. 粉煤灰放置与利用过程中有害元素迁移规律及环境风险评估研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2025, 44(1): 151–168.  
HAO Longlong, QIN Shenjun, PANG Wei, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2025, 44(1): 151–168.
- [10] 杨玉飞, 卢永琦, 刘婷婷, 等. 基于 CiteSpace 可视化分析粉煤灰堆存对水环境影响研究进展[J]. 科学技术与工程, 2025, 25(13): 5285–5296.  
YANG Yufei, LU Yongqi, LIU Tingting, et al. Sci Technol Eng, 2025, 25(13): 5285–5296.
- [11] 罗扬. “双碳”目标下粉煤灰综合利用研究进展与展望[J]. 四川建材, 2025(8): 5–11.  
LUO Yang. Sichuan Build Mater, 2025(8): 5–11.
- [12] 刘思遥, 陈星宇, 李江涛, 等. 粉煤灰资源化: 氧化铝回收研究进展[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2025(8): 3089–3103.  
LIU Siyao, CHEN Xingyu, LI Jiangtao, et al. J Cent South Univ: Sci Technol, 2025(8): 3089–3103.
- [13] 孙杨兴, 霍金阳, 李明霞, 等. 不同粗骨料级配混凝土长期性能的影响[J]. 水利水电技术(中英文), 2025(增刊 1): 868–874.  
SUN Yangxing, HUO Jinyang, LI Mingxia, et al. Water Resour Hydropower Eng, 2025(Suppl 1): 868–874.
- [14] 章继龙. 粉煤灰沸石分子筛负载氧化铈催化剂的制备及其催化燃烧二氯甲烷性能[J]. 化工环保, 2021(1): 91–97.  
ZHANG Jilong. Environ Prot of Chem Ind, 2021(1): 91–97.
- [15] 刘宸嘉, 赵爱春, 李旭, 等. 粉煤灰提取氧化铝研究进展[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(1): 75–83.  
LIU Chenjia, ZHAO Aichun, LI Xu, et al. China Nonferrous Metall, 2023, 52(1): 75–83.
- [16] 高志娟, 王相人. 粉煤灰中稀土元素提取技术研究进展[J]. 矿产综合利用, 2023(5): 15–19.  
GAO Zhijuan, WANG Xiangren. Multipurp Util Miner Resour, 2023(5): 15–19.
- [17] UKWATTAGE N L, RANJITH P G, BOUAZZA M. The use of coal combustion fly ash as a soil amendment in agricultural lands (with comments on its potential to improve food security and sequester carbon)[J]. Fuel, 2013, 109: 400–408.
- [18] 王禹昊, 董众兵. 粉煤灰中有价战略性关键金属活化提取研究进展[J]. 煤田地质与勘探, 2025, 53(8): 121–130.  
WANG Yuhao, DONG Zhongbing. Coal Geol Explor, 2025, 53(8): 121–130.
- [19] 翁安丞, 万祥龙, 胡金浪, 等. 粉煤灰资源化技术研究进展与对策分析[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2024, 46(2): 141–148.  
WENG Ancheng, WAN Xianglong, HU Jinlang, et al. J Nanjing Univ Technol Nat Sci Ed, 2024, 46(2): 141–148.
- [20] 杨学子, 刘玉忠. 粉煤灰陶粒对水体中磷的吸附性能研究[J]. 环境生态学, 2022(11): 103–107.  
YANG Xuezi, LIU Yuzhong. Environ Ecol, 2022(11): 103–107.
- [21] 肖继波, 陈玉莹, 瞿倩, 等. 高效除磷型底泥陶粒对水体中磷的去除特性[J]. 环境污染与防治, 2018, 40(10): 1122–1125.  
XIAO Jibo, CHEN Yuying, QU Qian, et al. Environ Pollut Control, 2018, 40(10): 1122–1125.
- [22] 肖继波, 黄志达, 陈玉莹, 等. 高效除磷型底泥陶粒的制备及性能分析[J]. 浙江农林大学学报, 2019, 36(2): 415–421.  
XIAO Jibo, HUANG Zhida, CHEN Yuying, et al. J Zhejiang A&F Univ, 2019, 36(2): 415–421.
- [23] 常留红, 曾子彬, 袁卓, 等. 底泥陶粒的制备及其磷吸附性能[J/OL]. 哈尔滨理工大学学报, 2025, 30(6): 142–151.  
CHANG Liuhong, ZENG Zibin, YUAN Zhuo, et al. J Harbin Univ Sci Technol, 2025, 30(6): 142–151.
- [24] 陈元. 以粉煤灰、炉渣和污泥为基陶粒制备及其对含铅废水的吸附性能[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2021.  
CHEN Yuan. Preparation of ceramsite based on fly ash, slag and sludge and its adsorption to lead-containing wastewater[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2021.
- [25] ZHANG Y Y, SHE X W, GAO X, et al. Unexpected favorable role of  $\text{Ca}^{2+}$  in phosphate removal by using nanosized ferric oxides confined in porous polystyrene beads[J]. Environ Sci Technol, 2019, 53(1): 365–372.
- [26] 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 Yong. 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.
- [27] NAN H Y, ZHANG Y S, SHER F, et al. Phosphorus recovery from wastewater by Ca-Al layered double hydroxide/biochar as potential agricultural phosphorus for closed-loop phosphorus recycling[J]. *Process Saf Environ Prot*, 2025, 194: 1538–1548.
- [28] YANG J, LU Y Y, ELTOHAMY K M, et al. Zr/Zn nanocomposites modified ceramsite enhances phosphorus removal from agricultural drainage water[J]. *Chemosphere*, 2023, 340: 139852.
- [29] RASHID M, PRICE N T, GRACIA PINILLA M Á, et al. Effective removal of phosphate from aqueous solution using humic acid coated magnetite nanoparticles[J]. *Water Res*, 2017, 123: 353–360.
- [30] LIN J W, ZHAN Y H, WANG H, et al. Effect of calcium ion on phosphate adsorption onto hydrous zirconium oxide[J]. *Chem Eng J*, 2017, 309: 118–129.
- [31] 才金玲, 谢玉洁, 刘兰军, 等. 腐殖酸的性质及应用进展[J]. *应用化工*, 2023, 52(12): 3418–3422.  
CAI Jinling, XIE Yujie, LIU Lanjun, et al. *Appl Chem Ind*, 2023, 52(12): 3418–3422.
- [32] ZHANG J S, LI X L, XU H, et al. Removal of Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from water by adsorption onto magnetic composites prepared using humic acid from waste biomass[J]. *J Clean Prod*, 2023, 411: 137237.
- [33] KIZITO S, WU S B, KIPKEMOI KIRUI W, et al. Evaluation of slow pyrolyzed wood and rice husks biochar for adsorption of ammonium nitrogen from piggery manure anaerobic digestate slurry[J]. *Sci Total Environ*, 2015, 505: 102–112.
- [34] WU Z, ZHANG X, ZHOU C J, et al. Adsorption neutralization model and floc growth kinetics properties of aluminum coagulants based on sips and Boltzmann equations[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(7): 5992–5999.
- [35] AMARH F, VOEGBORLO R B, ESSUMAN E K, et al. Effects of soil depth and characteristics on phosphorus adsorption isotherms of different land utilization types Phosphorus adsorption isotherms of soil[J]. *Soil Tillage Res*, 2021, 213: 105139.
- [36] GUO T F, GU H N, MA S C, et al. Increasing phosphate sorption on barium slag by adding phosphogypsum for non-hazardous treatment[J]. *J Environ Manage*, 2020, 270: 110823.
- [37] JIANG W, JIANG Y S, LI P Y, et al. Reuse of phosphogypsum and phosphorus ore flotation tailings as adsorbent: The adsorption performance and mechanism of phosphate[J]. *J Phys Chem Solids*, 2023, 178: 111313.
- [38] SUN C Y, CAO H, HUANG C, et al. Eggshell based biochar for highly efficient adsorption and recovery of phosphorus from aqueous solution: Kinetics, mechanism and potential as phosphorus fertilizer[J]. *Bioresour Technol*, 2022, 362: 127851.
- [39] XIAO T T, FAN X Y, WANG H R, et al. Removal of phosphorus from water bodies using high-performance ceramsite prepared from solid wastes[J]. *Sep Purif Technol*, 2024, 342: 126962.
- [40] DENG W D, ZHANG D Q, ZHENG X X, et al. Adsorption recovery of phosphate from waste streams by Ca/Mg-biochar synthesis from marble waste, calcium-rich sepiolite and bagasse[J]. *J Clean Prod*, 2021, 288: 125638.
- [41] ZHOU Y, SHEN C H, XIANG L Y, et al. Facile synthesis of magnetic biochar from an invasive aquatic plant and basic oxygen furnace slag for removal of phosphate from aqueous solution[J]. *Biomass Bioenergy*, 2023, 173: 106800.

#### 作者贡献声明:

- 韩旭: 提出研究方向、设计论文框架、修订论文;  
 许康: 实验测试、参与数据分析、绘制图表、撰写论文、修订论文;  
 张天菁: 实验测试;  
 李娅蓉: 绘制图表;  
 刘煜东: 参与论文撰写;  
 于佳滨: 参与数据分析;  
 姜东: 参与数据分析;  
 张亚平: 提出研究方向、完善论文框架。

## Preparation of Fly Ash Ceramsite and Its Phosphate Adsorption Performance

HAN Xu<sup>1</sup>, XU Kang<sup>2</sup>, ZHANG Tianwei<sup>2</sup>, LI Jirong<sup>1</sup>, LIU Yudong<sup>1</sup>, YU Jiabin<sup>1</sup>, JIANG Dong<sup>1</sup>, ZHANG Yaping<sup>2</sup>

(1. Huaneng Nanjing jinling Electric Power Plant, Nanjing 210034, China; 2. Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Control of Ministry of Education, School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China)

### Extended Abstract

**Introduction** Phosphorus (P) is an essential nutrient for aquatic ecosystems. However, excessive phosphorus discharge into surface water is one of the primary causes of eutrophication, thus triggering algal blooms, degrading water quality, and threatening aquatic life as well as human health. It is widely recognized that even low concentrations of phosphorus can significantly accelerate eutrophication processes, making efficient phosphorus removal a critical issue in water pollution control. Among the existing treatment technologies, adsorption has attracted increasing attention due to its operational simplicity, high efficiency for low-concentration phosphorus, and limited risk of secondary pollution.

Coal fly ash is one of the most abundant industrial solid wastes that are generated in large quantities in coal-fired power plants. Although its comprehensive utilization rate is increased, a considerable fraction of fly ash is still disposed of by landfilling or stockpiling, posing long-term environmental risks. Fly ash is a promising precursor for the preparation of ceramic materials due to its high contents of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Moreover, the presence of Ca, Mg, and other alkaline components endows fly-ash-derived materials with a potential chemical affinity toward phosphate species. Transforming fly ash into functional ceramsite for water treatment therefore represents a typical “waste-to-resource” strategy.

Previous studies explored fly-ash-based ceramsite or related materials for phosphorus removal. However, most of them focused primarily on adsorption performance evaluation, while systematic optimization of preparation parameters and in-depth clarification of phosphorus removal mechanisms remained insufficient. Such limitations hinder the rational design and engineering application of these materials. In this work, fly ash was used as a main raw material, supplemented with municipal sludge, furnace slag, and cement to prepare porous ceramsite for phosphorus removal. The adsorption behavior, comprehensive physicochemical characterization, preparation conditions, and removal mechanism were systematically investigated.

**Methods** Fly-ash-based ceramsite was prepared by a disc granulation method. Fly ash was mixed with municipal sludge as a pore-forming component, furnace slag as a functional additive, and cement as a binder. After granulation with deionized water, green pellets with a controlled particle size were obtained and subjected to preheating and high-temperature sintering. To optimize the preparation process, a Taguchi L25 ( $5^6$ ) orthogonal experimental design was employed, considering six factors, *i.e.*, fly ash-to-sludge ratio, preheating temperature, preheating time, sintering temperature, sintering time, and heating rate. Phosphate removal efficiency was selected as an evaluation index to determine the optimal preparation parameters.

Batch adsorption experiments were conducted using simulated phosphate solutions prepared from potassium dihydrogen phosphate. The effects of dosage, initial pH value, coexisting ions, and humic acid were systematically investigated to evaluate adsorption adaptability under different water chemistry conditions. Adsorption isotherms were analyzed using the Langmuir, the Freundlich, the Sips, and the Dubinin–Radushkevich models, while adsorption kinetics were interpreted using pseudo-first-order, pseudo-second-order models, *i.e.*, Elovich, and intraparticle diffusion models.

The physicochemical properties and adsorption mechanisms of the ceramsite were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). In addition, the leaching risk of heavy metals was also assessed using standard toxicity characteristic leaching procedures to evaluate environmental safety.

**Results and Discussion** The results of orthogonal experimental analysis reveal that sintering temperature is the most dominant factor affecting phosphate removal performance, following by sintering time and heating rate. The excessively high sintering temperature leads to pore collapse and crystallization of stable mineral phases, thereby reducing adsorption capacity. The optimal preparation conditions obtained are a fly ash-to-municipal sludge ratio of 7 : 3, preheating at 600 °C for 5 min, sintering at 1050 °C for 5 min, and a heating rate of 5 °C/min. Under the optimal conditions, the ceramsite achieves a phosphate removal efficiency of 90.77%, which is significantly higher than that of all orthogonal experimental groups.

The SEM images show that the optimized ceramsite has a rough surface with abundant interconnected pores, originating from the thermal decomposition of organic matter in municipal sludge and gas evolution during high-temperature reactions. The XRD patterns indicate that mullite and anorthite are the dominant crystalline phases, while Ca- and Mg-containing components are retained in reactive forms. The results of batch experiments demonstrate that phosphate removal efficiency increases with increasing dosage but decreases under strong alkaline conditions. The ceramsite maintains effective phosphorus removal in a wide range of pH values, with optimal performance under weakly acidic to neutral conditions.

The coexisting anions exhibit varying degrees of inhibition on phosphate removal, following a decreasing order  $\text{CO}_3^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ , whereas common monovalent cations show a negligible influence. In contrast, the presence of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  significantly enhances phosphate removal due to additional precipitation reactions. Humic acid notably suppresses adsorption *via* competing for active sites and altering phosphate speciation.

Adsorption isotherm analysis shows that the Langmuir and Sips models both fit the experimental data, while the Sips model provides a better physical interpretation, indicating a heterogeneous surface adsorption. The kinetic analysis reveals that the pseudo-first-order model can describe the adsorption process, indicating that surface reactions are dominant the rate-controlling step. The XPS spectra confirm the formation of Ca- and Mg-phosphate species on the ceramsite surface after adsorption, showing that phosphate removal occurs based on a synergistic mechanism involving physical adsorption and chemical precipitation.

The results of leaching tests indicate that the concentrations of heavy metals released from the ceramsite are well below regulatory limits, having its environmental safety for water treatment applications.

**Conclusions** A fly-ash-based ceramsite was prepared using municipal sludge and furnace slag as auxiliary components for efficient phosphate removal in water. The ceramsite exhibited a high removal efficiency, a broad pH value adaptability, and a stable performance under complex water chemistry conditions *via* systematic optimization of preparation parameters and comprehensive adsorption studies. The phosphate removal mechanism was dominated due to the synergistic effect of surface adsorption and Ca/Mg-induced chemical precipitation. Moreover, the ceramsite showed a negligible heavy-metal leaching risk, indicating a good environmental compatibility. This study could provide a feasible approach for the large-scale resource utilization of fly ash and offer a promising adsorbent for phosphorus control in aquatic environments.

**Keywords** fly ash; ceramsite; process optimization phosphorus; adsorption mechanism