

## 磺化偶联改性赤泥对垃圾渗滤液中 COD 和氨氮的吸附特性

黄明琴, 蔡深文, 程俊伟, 曾伯平

(遵义师范学院, 贵州 遵义 563006)

**摘要:** 以对氨基苯磺酸钠和硅烷偶联剂 (KH560) 为改性剂, 对铝业赤泥进行了磺化偶联改性, 并用于垃圾渗滤液的吸附处理, 研究了溶液 pH 值、吸附剂投加量、吸附时间、反应温度等对 COD 和氨氮的吸附影响, 采用红外光谱和扫描电镜对改性赤泥进行表征, 并就吸附等温线、动力学和热力学特征进行了探讨。结果表明: 磺化偶联改性赤泥 (SCRM) 对渗滤液中 COD 和氨氮的吸附效果显著提高, 在溶液 pH 值为 8, 投加量 60 g/L, 吸附时间 90 min, 反应温度 20 °C 条件下, 对 COD 和氨氮的平衡吸附量可达 81.51 mg/g 和 19.24 mg/g, 去除率分别达 87.57% 和 72.05%。改性后赤泥颗粒孔道结构由浅隙孔转变为贯穿孔, 并出现明显的磺化特征基团。SCRM 对 COD 和氨氮的吸附分别属于单层吸附和多层吸附, 吸附动力学更符合拟二级动力学模型, 且均为吸热、熵增的自发反应过程。

**关键词:** 赤泥; 磺化偶联; 吸附; COD; 氨氮

doi:10.12476/kczhly.202307020358

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2025) 04-0175-09

**引用格式:** 黄明琴, 蔡深文, 程俊伟, 等. 磺化偶联改性赤泥对垃圾渗滤液中 COD 和氨氮的吸附特性[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(4): 175-183.

HUANG Mingqin, CAI Shenwen, CHENG Junwei, et al. Adsorption of COD and ammonia nitrogen in landfill leachate on red mud modified by sulfonation coupling[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(4): 175-183.

随着生活水平的不断提高, 垃圾的产生量在逐渐增多, 与之伴随的垃圾处理工艺规模也在不断拓展, 目前我国生活垃圾的处理方式仍以卫生填埋为主<sup>[1]</sup>。在垃圾堆填处理过程中, 由于垃圾分解和降水渗流等原因会产生成分复杂、难处理的高浓度有机废水, 称为垃圾渗滤液。常见垃圾渗滤液水质指标中以有机物和氨氮含量最为突出, 若未经处理或处理不完全而排入水体或土壤, 极易造成水体富营养化和改变土壤的结构和功能, 造成严重的生态影响。目前垃圾渗滤液采取的处理方式主要为生化处理<sup>[2]</sup>, 但由于垃圾渗滤液中磷含量相对较低, 难以满足生化反应处理的营养元

素比例 ( $BOD_5:N:P=100:5:1$ ), 可生化性差, 微生物降解缓慢而困难<sup>[3]</sup>, 因此, 需采取必要的前处理方法或者替代现有的生化法来对 COD 和氨氮进行减量脱除。在常见的处理工艺中, 吸附法因成本低、操作简便、可循环利用等优点, 结合高效的吸附剂材料, 适宜成为该阶段工艺实施的佳选。

赤泥是从铝土矿提取氧化铝过程中产生的工业废渣, 主要成分为氧化钙、氧化铝和氧化铁等, 每生产 1 t 氧化铝, 附带产生 1~2 t 的赤泥, 目前全球累计量约为 6 亿吨, 但综合利用率低于 5%<sup>[4]</sup>。由于处理和再生技术水平受限, 大部分赤泥仍然被堆放在地表或填埋, 占用大量的土地资

收稿日期: 2023-07-02

基金项目: 遵义市科技计划项目 (遵市科合 HZ 字 [2022]140); 贵州省教育厅青年科技人才成长项目 (黔教教 KY 字 [2020]104); 赤水河流域环境保护与山地农业发展人才基地

作者简介: 黄明琴 (1987-), 女, 硕士, 讲师, 研究方向为固废资源化与环境监测。

通信作者: 蔡深文 (1984-), 男, 博士, 教授, 主要从事环境污染物的生态效应及机制研究。

源和空间,对周围生态环境造成威胁和安全风险<sup>[5]</sup>。与之相反,赤泥本身具有粒度细、比表面积大、稳定性高等特点,具备高效的吸附能力,可作为吸附剂原材料用于去除水体中的多种污染物,如重金属离子、磷、氮盐类等,但其吸附效应研究成果大多集中于对无机成分的脱除,作用于有机废水的效果不明显<sup>[6]</sup>。针对改性赤泥处理高浓度有机废水如垃圾渗滤液的研究较少,尤其对于 COD 和氨氮的协同吸附研究更是鲜有报道。

本研究首先利用赤泥与氧化钙混合发生钙化反应自然造孔,然后以对氨基苯磺酸钠和硅烷偶联剂(KH560)为改性剂,制备磺化偶联改性赤泥(SCRM),通过红外光谱和扫描电镜对 SCRM 进行表征,并用于垃圾渗滤液的吸附处理,研究了溶液 pH 值、吸附剂投加量、吸附时间、反应温度等因素对 COD 和氨氮的吸附效果影

响,并利用吸附等温线、动力学和热力学模型参数对吸附行为进行了探讨,为赤泥和垃圾渗滤液的“以废治废”、再生利用提供可行性方案。

## 1 材料与方 法

### 1.1 原料试剂及仪器

实验用赤泥料取自贵州省遵义某铝厂拜耳法产排压滤后堆存赤泥,主要成分见表 1。渗滤液取自遵义市某填埋场调节池,废水外观呈红棕色,有轻微恶臭味,主指标 COD 浓度为 5 485.6 mg/L,氨氮浓度为 1 581.6 mg/L,色度 470, pH 值 7.54。主要仪器:傅里叶变换红外光谱,650 型;扫描电子显微镜(SEM),SU8010 型;比表面积微孔分析仪(BET),Autosorb-iQ 型;紫外可见分光光度计,UV-8000 型;COD 快速消解仪,HT900。

表 1 原料赤泥的成分

单位: %

Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	其他
9.62	19.39	25.66	26.91	9.82	3.82	1.22	0.15	1.35	1.67	0.39

### 1.2 磺化偶联改性赤泥的制备

取赤泥粒(RM)经水洗、干燥后,与 CaO 粉按质量比 5:1 混合于去离子水中充分水化反应 2 h,干燥、研磨过 0.18 mm 筛后备用;称取上述水化赤泥颗粒 2 g 与 0.5 mL 硅烷偶联剂(KH560)混合添加至 20 mL 水中,超声振荡 10 min,滴加 2 mL 0.1 mol/L 过硫酸钾作引发剂,混合于 50 °C 环境中水解反应 30 min,向其中加入 5 mL 8% 对氨基苯磺酸钠,升温至 100 °C,保持反应釜压力 1 MPa,继续反应 1 h 后,分别用乙醇、去离子水洗滌、抽滤,70 °C 下烘干并研磨过筛,制得磺化偶联改性赤泥(SCRM)样品。

### 1.3 吸附实验

向盛有垃圾渗滤液的锥形瓶中加入适量改性前后赤泥吸附剂,在恒温振荡器 150 r/min 的转速下振荡吸附 240 min,离心分离取上层清液②稀释 10 倍,分别用快速消解法和纳氏试剂分光光度法测定 COD 和氨氮浓度。实验进行静态吸附,采用单因素变量法,探究不同吸附投加量(10、20、40、60、80 和 100 g/L)、吸附温度(10、20、30 °C)、吸附时间(0、30、60、90、120、150 和 180 min)以及溶液初始 pH 值(5、6、7、8、9

和 10)等因素对赤泥吸附性能的影响。吸附容量及吸附率的计算见式(1)和(2):

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$R_e = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $Q_e$  为吸附平衡时赤泥对 COD 或氨氮的吸附容量, mg/g;  $C_0$  和  $C_e$  分别为渗滤液中 COD 或氨氮的初始浓度及达到吸附平衡时的浓度, mg/L;  $V$  表示渗溶液体积, mL;  $m$  为赤泥吸附剂用量, mg;  $R_e$  为吸附平衡时的吸附率。

## 2 结果与分析

### 2.1 材料表征

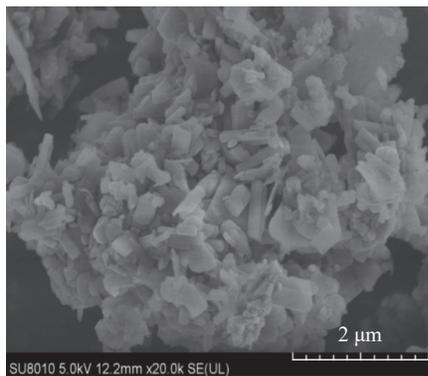
#### 2.1.1 FTIR 基团表征分析

图 1 显示了 RM 和 SCRM 的 FTIR 基团表征结果。由图 1 可知,在 3 512  $\text{cm}^{-1}$  处为 RM 表面的 Si-OH 伸缩振动峰,经磺化偶联改性后,偏移至 3 466  $\text{cm}^{-1}$  处,并由多个弱峰变为一个宽峰,说明赤泥的钙化和偶联剂的水解过程为赤泥表面拓展了新的-OH 引入点<sup>[7]</sup>。RM 在 1 816  $\text{cm}^{-1}$  处酸酐的 C=O 伸缩振动峰受改性过程中强酸交换而消

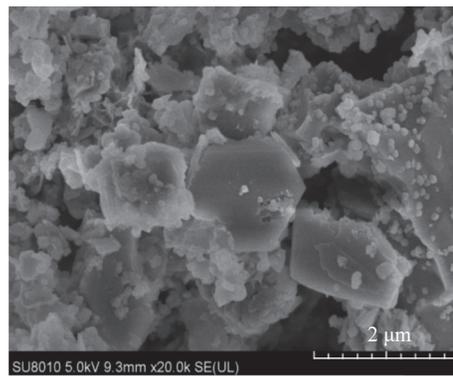
失，SCRM在波长 $2945\text{ cm}^{-1}$ 处出现了较强的C-H伸缩振动峰， $-\text{CH}_3$ 由 $1452\text{ cm}^{-1}$ 迁移至 $1475\text{ cm}^{-1}$ ，峰形变窄，强度增加，表明硅烷偶联剂的水解效应已在原料表面作用体现。 $856\text{ cm}^{-1}$ 处主要是由Si-C结构振动和C=O伸缩振动增强引起，这可能与含Si官能团和羧基之间的相互作用以及Si-OH官能团的振动有关，经硅烷偶联改性后，赤泥的Si-O-C和Si-O-Si官能团含量会显著增加<sup>[8]</sup>。 $1166\text{ cm}^{-1}$ 和 $768\text{ cm}^{-1}$ 处分别为O=S=O的拉伸振动吸收峰和醇、酚的羟基伸缩振动峰，说明经改性后原料出现明显的磺化特征，磺化偶联改性使SCRM上大量附着了含Si、O化合物颗粒，磺酸基、羟基等强氧化性基团通过Si-O、Si-OH、C=O及C-Si等键合形式得以在改性料中体现增加，有助于吸附和降解效应的发挥<sup>[9]</sup>。本研究的改性机理基于赤泥底料的成分特征，首先利用赤泥与氧化钙发生钙化反应，使其内部的水合铝硅酸钠 $[(\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{SiO}_2\cdot(6-2x)\text{H}_2\text{O})]$ 向水合铝硅酸钙 $[(\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{SiO}_2\cdot(6-2x)\text{H}_2\text{O})]$ 转化，增加颗粒表面的粗糙度和孔隙率；其次，通过硅烷偶联剂的引发水解反应与赤泥表面的羟基发生偶联键合，形成无机偶联单体；最后，利用偶联剂中的活性环氧基团与伯胺发生接枝反应，完成磺化改性过程。具体改性反应机理见图2。

### 2.1.2 SEM形貌特征分析

图3为RM和SCRM的SEM电镜对比，从图3中可以看出，RM颗粒形态呈无序堆积状，夹杂大量纤维状或片状物质，表面粗糙，孔道以嵌孔和浅隙开孔为主；经磺化改性后的SCRM颗粒结构发生明显变化，纤维状、片状晶型物减少，表面变得紧凑密实，并发生了颗粒状晶体的团



(a) RM



(b) SCRM

图3 RM和SCRM的SEM  
Fig.3 SEM of RM and SCRM

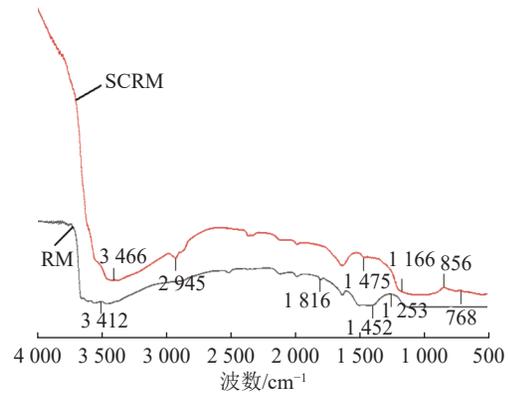


图1 RM和SCRM的FTIR  
Fig.1 FTIR spectrum features of RM and SCRM

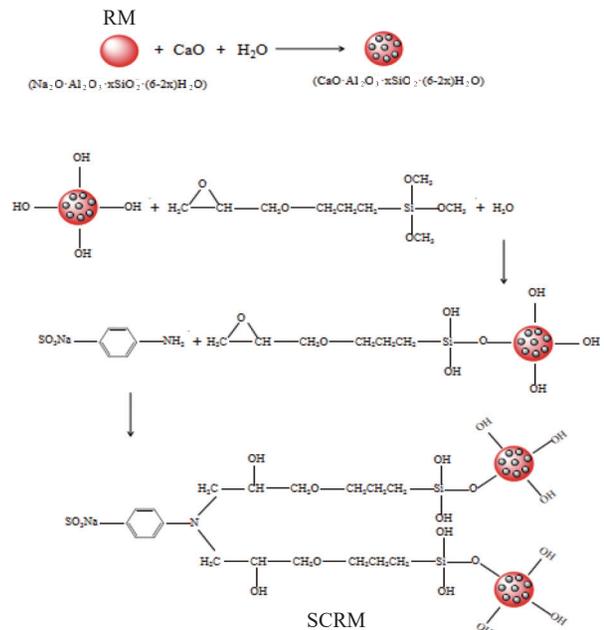


图2 改性反应机理  
Fig.2 Modification reaction mechanism

聚，尤其产生了大量贯穿性孔道，一方面由于赤泥与CaO的水化反应首先生成了不完全结晶的水

化铝酸钙、水化硅酸钙、水化硅铝酸钙等物质，丰富了颗粒的孔隙结构；另一方面可能在于硅烷偶联剂水解产生的烷氧基与赤泥表面的羟基发生了多重接枝，拉拢临近颗粒形成团聚，重组了孔道和表面形貌所致。同时，偶联剂在接枝磺酰基时，水解产生的烷氧基与赤泥表面的羟基发生多重接枝，拉拢临近颗粒形成团聚，重组了孔道和表面形貌。表 2 为改性前后赤泥的比表面积及孔径分布，结果显示，偶联磺化改性过程中虽然发生了团聚，但大分子有机接枝物仅对孔径造成了一定减小效果，整体比表面积仍提升 13.27 倍，利于颗粒物理吸附性能和基团点位附着面的增强<sup>[10]</sup>。

表 2 RM 和 SCRM 的比表面积及孔径分布

样品	比表面积 $S_{BET}/(m^2/g)$	单位孔体积 $V/(cm^3/g)$	孔径 $R/nm$
RM	11.83	0.113 4	22.79
SCRM	146.21	0.465 2	8.96

## 2.2 改性赤泥吸附 COD 和氨氮性能分析

### 2.2.1 投加量对吸附性能的影响分析

图 4 为在吸附温度为 20 °C、反应时间 90 min、调节渗滤液初始 pH 值为 8 条件下，RM 和 SCRM 投加量对 COD 和氨氮的吸附影响对比曲线。随吸附剂用量的增加，RM 和 SCRM 对 COD 和氨氮的吸附率均呈现先增大后平衡趋势，吸附前期由于吸附剂投加量的增加使吸附活性位点增多，吸附率上升趋势显著，但随着渗滤液中有机污染物和氨氮数量减少，吸附剂和吸附质中污染物浓度梯度降低，扩散推动力下降，促使吸附饱和并趋于平衡<sup>[11]</sup>。经磺化偶联改性后的 SCRM 对 COD 和氨氮的吸附率，在投加量超过 40 g/L 时明显高于

RM，当投加量达到 60 g/L 时，对 COD 的吸附率达到平衡点，SCRM 对 COD 的吸附率达 87.57%，为 RM 的 2.05 倍；氨氮的吸附率平衡投加量拐点浓度为 40 g/L，此时 SCRM 对氨氮的吸附率达到 72.05%，为 RM 的 1.62 倍，表明吸附有效位点相较 RM 显著增多。综合 COD 和氨氮吸附效率和成本，SCRM 的较优用量为 60 g/L，对 COD 和氨氮的吸附量分别达 80.06 mg/g 和 18.99 mg/g。

### 2.2.2 初始 pH 值对吸附性能的影响分析

在吸附温度 20 °C、反应时间 90 min、投加量 60 g/L 条件下，比较了 RM 和 SCRM 对 COD 和氨氮的吸附率受渗滤液初始 pH 值的影响效果见图 5。从图 5 中可以看出，吸附剂对 COD 和氨氮的吸附率受 pH 值影响显著：pH 值由 5 提升至 8 时，RM 对 COD 和氨氮的吸附率在该 pH 值范围内持续增加，而 SCRM 对氨氮的吸附率在 pH 值 5~6 范围内迅速增加，随后趋于稳定，表明 SCRM 对氨氮的吸附具有更广阔的 pH 值适用环境。在较低 pH 值条件下，RM 和 SCRM 表面和内部的氧化性基团被不断水解和交换析出，同时高浓度的 H<sup>+</sup> 竞争吸附位点，大大降低了有机物的降解和吸附效率，当渗滤液初始 pH 值为 8 时，RM 和 SCRM 对 COD 的去除率达到平衡值，分别为 42.69% 和 87.57%。吸附剂对氨氮的吸附效率影响取决于 H<sup>+</sup> 浓度和溶液中氨氮形态，当 pH 值小于 7 时，溶液中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 为主要存在形式，一方面，高浓度的 H<sup>+</sup> 与 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 产生竞争吸附，并使 SCRM 表面的官能团质子化而带正电荷，与 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 产生排斥作用；另一方面，酸性环境下有利于 RM 中 Al<sup>3+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 等离子与 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 发生离子交换<sup>[12]</sup>，又呈现吸附增强作用，

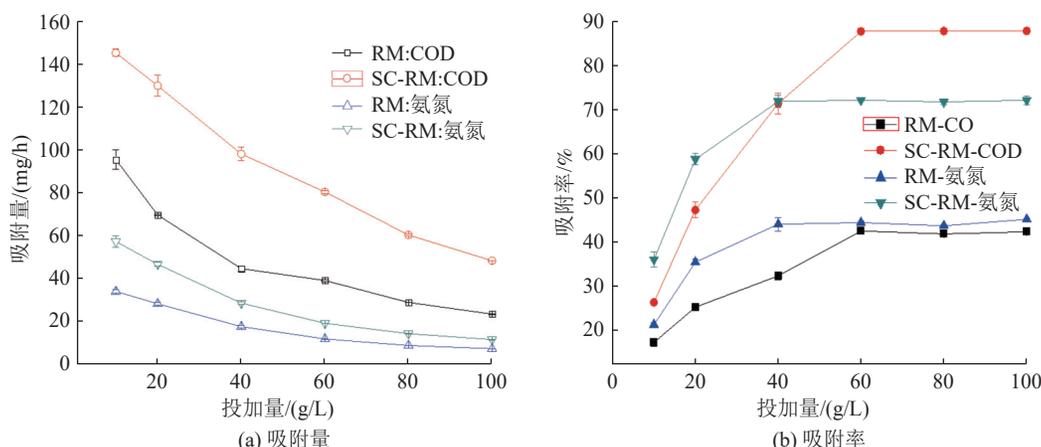


图 4 吸附剂用量对 COD 和氨氮的吸附影响

Fig.4 Influence of the amount of adsorbent on the adsorption of COD and ammonia nitrogen

由图4可以看出，随着pH值增加，吸附剂对氨氮的吸附呈先上升后下降趋势，pH值为8时达到最大值，表明在低pH值条件下，RM类吸附剂对氨氮的吸附效率受H<sup>+</sup>的浓度影响大于Al<sup>3+</sup>、Ca<sup>2+</sup>和Mg<sup>2+</sup>等离子的交换影响。过碱性环境下，渗滤液中NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O形式的氨氮增多<sup>[13]</sup>，不利于吸附剂对氨氮的吸附。综合考虑，SCRM对COD和氨氮的吸附适宜在略碱性条件下进行，根据平衡点优化原则，选择初始pH值8为宜。

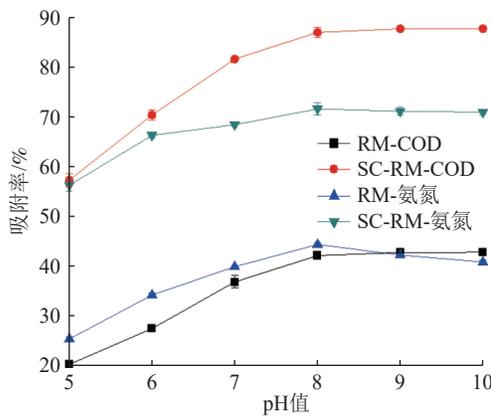


图5 渗滤液初始pH值对COD和氨氮的吸附影响  
Fig.5 Influence of initial pH value of leachate on adsorption of COD and ammonia nitrogen

### 2.2.3 反应时间影响及吸附动力学分析

图6为在吸附温度为20℃、吸附剂投加量60g/L、调节渗滤液初始pH值为8条件下，RM

和SCRM对COD和氨氮的吸附率受反应时间的影响效果。由图6可见，在吸附反应前90min内，吸附剂对COD和氨氮的吸附率均迅速增加，而后随着时间的延长吸附率趋于平缓，RM对氨氮甚至出现部分解吸，导致吸附率略有降低。SCRM对COD和氨氮的吸附均在90min达到平衡点，趋于吸附饱和。

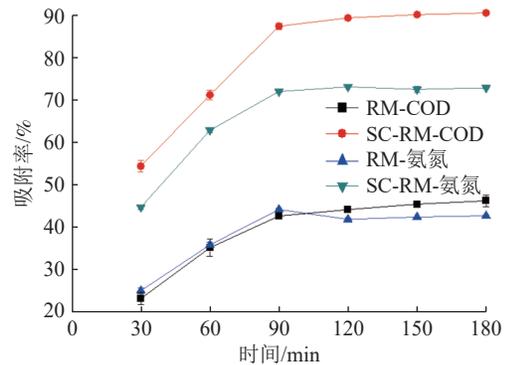


图6 反应时间对COD和氨氮的吸附影响  
Fig.6 Influence of reaction time on adsorption of COD and ammonia nitrogen

控制吸附参数条件：渗滤液初始pH值为8，反应温度20℃，吸附剂投加量60g/L，改变吸附时间（30~180min），分别采用拟一级和拟二级动力学模型拟合SCRM对COD和氨氮的吸附动力学参数，表达式见式（3）和（4），拟合结果见图7和表3。

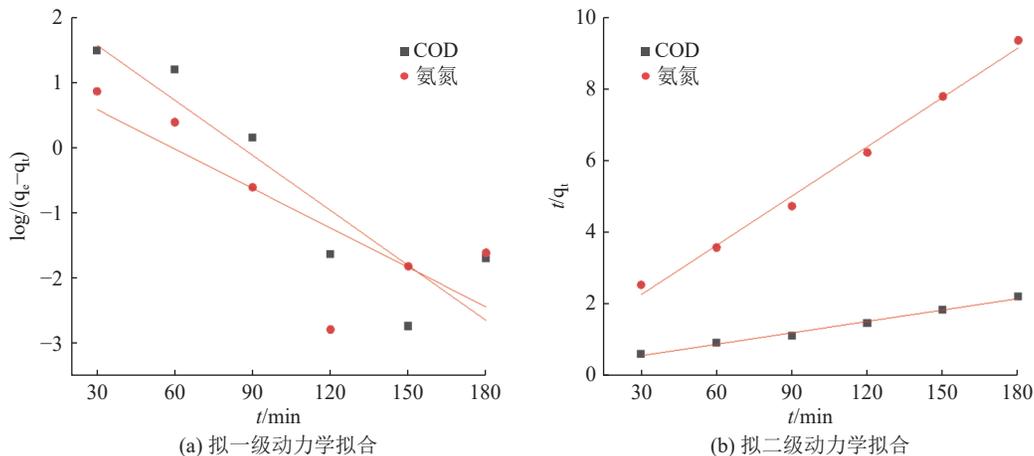


图7 COD和氨氮的吸附拟一级、拟二级动力学模型拟合曲线

Fig.7 Fitting curves of pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models for COD and ammonia nitrogen adsorption

拟一级动力学模型： $\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1 t}{2.303}$  (3)

拟二级动力学模型： $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(K_2 q_e^2)} + \frac{t}{q_e}$  (4)

式中： $K_1$ 为拟一级动力学速率常数， $\text{min}^{-1}$ ； $K_2$ 为

拟二级动力学速率常数， $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ ； $q_t$ 为t时吸附剂对COD或氨氮的吸附容量， $\text{mg}/\text{g}$ 。

由拟合结果可知，SCRM对COD和氨氮的吸附在拟二级动力学方程的相关系数分别为0.9907

表 3 吸附动力学模型拟合结果

Table 3 Fitting results of adsorption kinetics model

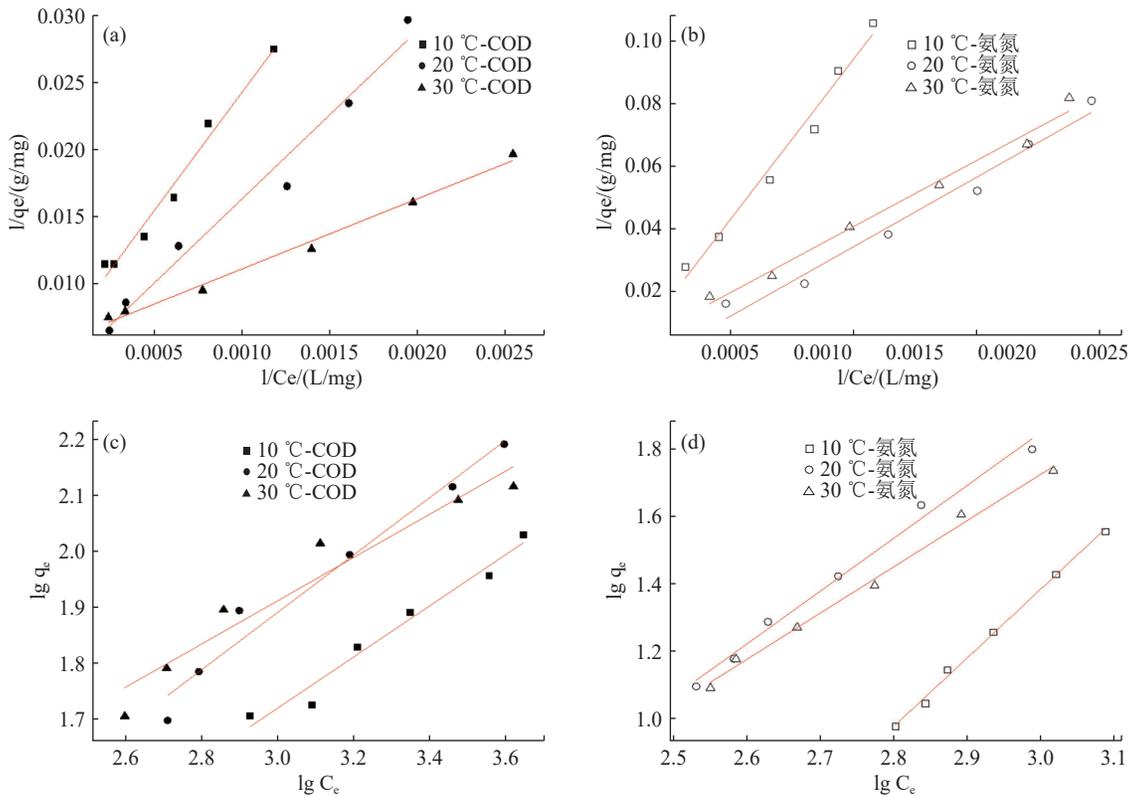
吸附质	动力学模型	$q_e/(mg/g)$	$K/(min^{-1}$ 或 $g/(mg \cdot min)$ )	$R^2$
COD	拟一级	265.19	0.064 80	0.831 7
	拟二级	93.98	0.000 46	0.990 7
氨氮	拟一级	15.77	0.046 40	0.656 1
	拟二级	21.75	0.002 39	0.991 4

和 0.991 4, 均远高于拟一级动力学方程的 0.831 7 和 0.656 1, 由模型方程所计算 COD 和氨氮的平衡吸附量分别为 93.98 mg/g 和 21.75 mg/g, 与实验实测值 81.51 mg/g 和 19.24 mg/g 较为吻合, 说明

SCRM 对 COD 和氨氮的吸附过程更符合拟二级动力学模型, 吸附速率主要由化学吸附控制, 受吸附剂表面未被占有的吸附空位数决定<sup>[14]</sup>.

2.2.4 吸附等温拟合及热力学分析

调节控制渗滤液初始 pH 值为 8, 吸附时间 90 min, 改变反应温度 10、20 和 30 °C, 吸附剂投加量 10~100 g/L, 分别采用 Langmuir 和 Freundlich 模型对 SCRM 吸附 COD 和氨氮实验数据进行等温线拟合, 表达式见式 (5) 和 (6), 拟合结果见图 8 和表 4。



a, b-Langmuir 模型; c, d-Freundlich 模型

图 8 COD 和氨氮的吸附等温模型拟合曲线

Fig.8 Fitting curves of adsorption isothermal models of COD and ammonia nitrogen

表 4 Langmuir 和 Freundlich 模型等温拟合参数

Table 4 Isothermal fitting parameters of Langmuir and Freundlich models

吸附指标	温度/°C	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
		$q_m / (mg/g)$	$k_l$	$R^2$	$k_f$	$n$	$R^2$
COD	10	156.01	$6.13 \times 10^{-4}$	0.976 5	2.214 2	1.941 2	0.964 3
	20	169.78	$11.27 \times 10^{-4}$	0.989 3	2.226 5	2.183 5	0.962 0
	30	211.42	$6.36 \times 10^{-4}$	0.971 3	5.489 3	2.546 7	0.919 3
氨氮	10	16.78	$5.8 \times 10^{-4}$	0.976 6	$1.93 \times 10^{-4}$	0.492 0	0.995 8
	20	40.31	$7.2 \times 10^{-4}$	0.971 7	$1.43 \times 10^{-3}$	0.640 1	0.987 8
	30	64.35	$4.7 \times 10^{-4}$	0.983 4	$3.99 \times 10^{-3}$	0.727 8	0.991 5

$$\text{Langmuir 模型: } \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m k_1 C_e} \quad (5)$$

$$\text{Freundlich 模型: } \lg q_e = \frac{1}{n} \lg C_e + \lg k_f \quad (6)$$

式中： $q_m$ 为吸附剂对COD或氨氮的最大吸附量，mg/g； $C_e$ 为吸附达平衡后COD或氨氮含量，mg/L； $k_1$ 和 $k_f$ 分别为Langmuir和Freundlich模型平衡常数； $n$ 为Freundlich模型吸附常数。

由拟合结果可知，在10、20和30℃条件下，SCRM对渗滤液中COD的吸附拟合相关系数趋势均表现为Langmuir模型优于Freundlich模型，说明SCRM吸附剂的表面均匀，对COD的吸附属于单分子层吸附，且分离因子 $R_L$  ( $R_L=1/(1+k_1C_0)$ )值范围均介于0~1，表现为有利吸附<sup>[15]</sup>，易于发生，随着温度升高，吸附量增加。同等条件下，SCRM对渗滤液中氨氮的吸附拟合相关系数趋势均表现为Freundlich模型优于Langmuir模型，说明SCRM对氨氮的吸附属于多层吸附，虽然具备一定的吸附量，但比较吸附亲和值 $1/n$ 发现， $1/n$ 值均大于1，表明氨氮在SCRM上存在一定的解脱风险。

分别在10、20和30℃吸附温度条件下，计算60 g/L投加量SCRM对COD和氨氮吸附数据的热力学参数，表达式见式(7)~(9)，拟合结果见表5。

$$K_c = \frac{C_d}{C_e} \quad (7)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (8)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (9)$$

表5 SCRM吸附COD和氨氮的热力学参数  
Table 5 Thermodynamic parameters of adsorption of COD and ammonia nitrogen by SCRM

吸附指标	吸附温度/℃	$K_c$	$\Delta G/$ (KJ/mol)	$\Delta H/$ (KJ/mol)	$\Delta S/$ (J/(mol·K))
COD	10	2.39	-2.05		
	20	5.93	-4.34	36.16	136.14
	30	6.65	-4.77		
氨氮	10	1.12	-0.27		
	20	2.71	-2.43	26.59	96.33
	30	2.39	-2.20		

式中： $C_d$ 为吸附达平衡时吸附剂上吸附质的质量浓度，mg/L； $K_c$ 为热力学平衡常数； $\Delta S$ 为熵变，J/(mol·K)； $\Delta H$ 为焓变，KJ/mol； $R$ 为气体常数；

$\Delta G$ 为吉布斯自由能变，KJ/mol； $T$ 为热力学温度，K。

由表5的热力学参数结果可知，SCRM对COD和氨氮吸附过程的 $\Delta H$ 均为正值，说明SCRM对二者的吸附均为吸热反应，升温有利于污染物的吸附，这与等温拟合过程结果一致。 $\Delta G$ 均为负值、 $\Delta S$ 均为正值，说明二者的吸附是自发、熵增反应，固液界面的无序性增强，提升了接触界面反应度<sup>[16]</sup>；随着反应温度的升高， $\Delta G$ 值降低， $K_c$ 值增大，尤其对于COD的温度变化参数尤为显著，表明SCRM对COD的吸附反应自发进行程度大幅增强，反应温度超过20℃对氨氮的自发程度提升不明显。

综合SCRM改性材料对COD和氨氮的吸附效果及成本能耗，较优吸附实施组合条件为：溶液初始pH值为8，吸附剂投加量60 g/L，吸附时间90 min，反应温度20℃，此条件下SCRM对渗滤液中COD和氨氮的平衡吸附量分别为81.51 mg/g和19.24 mg/g，去除率分别达87.57%和72.05%。应用实施过程中，受反应温度的影响显著，可根据热力学分析结果和环境温度进行调整。

### 3 讨论

本研究中SCRM对COD和氨氮的吸附过程更符合拟二级动力模型，吸附速率主要由化学吸附控制，实际平衡吸附效率分别达87.57%和72.05%，与同类型改性颗粒处理垃圾渗滤液的指标净化效率比较结果见表6。相比姜浩等<sup>[17]</sup>研究的纯粒化赤泥吸附效率，经磺化偶联改性后的赤泥粒对渗滤液中COD和氨氮的脱除效率提升显著，提升倍数分别可达3.68和2.63倍，且所用磺化偶联改性方法操作简洁，反应机理明确，脱除

表6 同类型改性颗粒对渗滤液指标COD和氨氮的吸附效率对比

粒料类型	改性方法	渗滤液指标脱除效率/%	
		COD	氨氮
赤泥	破碎粒化	23.81	27.35
活性炭	强酸酸化	86.79	-
矿化垃圾	焙烧	58.38	79.77
赤泥*	磺化偶联	87.57	72.05

注：\*代表本研究所用方法及吸附效率。

净化以化学氧化和吸附为主导,同类型的改性多孔活性炭和改性矿化垃圾颗粒对渗滤液中 COD 的吸附过程虽然也为拟二级动力过程<sup>[18]</sup>,但吸附率均低于本研究改性方法。不同改性方法中,经焙烧处理后的矿化垃圾对氨氮指标的脱除率高达 79.77%,略优于本研究的氨氮脱除效率,可通过方法联合和机理引入方式,优化提升氨氮的吸附效率,增加赤泥在渗滤液中吸附脱除的应用效能。

## 4 结 论

(1) 相比未改性之前,磺化偶联改性后赤泥对渗滤液中 COD 和氨氮的吸附效果显著提高,考虑 COD 和氨氮的综合脱除效果,最优吸附实施条件组合为:溶液初始 pH 值为 8,吸附剂投加量 60 g/L,吸附时间 90 min,反应温度 20 ℃,COD 和氨氮的平衡吸附量分别为 81.51 mg/g 和 19.24 mg/g,去除率分别达 87.57% 和 72.05%。

(2) 改性 SCRM 对 COD 和氨氮的吸附符合拟二级动力学方程,吸附速率由化学吸附控制,对 COD 的吸附属于单分子层吸附,对氨氮的吸附属于多层吸附。吸附过程均为吸热、熵增的自发反应过程

## 参考文献:

- [1] 詹静芳,王珊珊. 中国生活垃圾填埋场甲烷源碳排放量预测评估[J]. 环境科学与技术, 2022, 45(11):147-155.  
ZHAN J F, WANG S S. Assessment of methane generation and relevant carbon emission from MSW landfills in China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 45(11):147-155.
- [2] 尹文俊,周伟伟,王凯,等. 垃圾渗滤液物化与生化处理工艺技术现状[J]. 环境工程, 2018, 36(2):83-87.  
YIN W J, ZHOU W W, WANG K, et al. Analysis of physical-chemistry and biochemical treatment technologies on landfill leachate[J]. *Environmental Engineering*, 2018, 36(2):83-87.
- [3] 张璇,袁林江,马保卫,等. 西安某垃圾填埋场渗滤液生物净化性能改善研究[J]. 水处理技术, 2012, 38(11):69-72.  
ZHANG X, YUAN L J, MA B W, et al. Study on biological degradation of leachate from a landfill in xi'an[J]. *Technology of Water Treatment*, 2012, 38(11):69-72.
- [4] 何耀. 拜尔法赤泥利用现状及高效资源化利用新技术[J]. 矿产综合利用, 2022(4):106-110.  
HE Y. New technology for efficient resource utilization of red mud from Bayer process[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2022(4):106-110.
- [5] CARLO E D, BOULLEMANT A, COURTNEY R. A field assessment of bauxite residue rehabilitation strategies[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 663:915-926.
- [6] 冉浩学,谢名淇,朱燕,等. 赤泥在水、土、气环境治理中的应用研究进展[J]. 矿产综合利用, 2022(2):167-176.  
RAN H X, XIE M Q, ZHU Y, et al. Research progress in the application of red mud in water, soil and air environmental treatment[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2022(2):167-176.
- [7] DU X L, CUI S S, FANG X, et al. Adsorption of Cd(II), Cu(II), and Zn(II) by granules prepared using sludge from a drinking water purification plant[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(6):104530.
- [8] 杨世诚,孙琦,谯伦建,等. 赤泥改性及其对丁苯橡胶复合材料微观结构和力学性能的影响[J]. 化工进展, 2019, 38(7):3297-3303.  
YANG S C, SUN Q, CHEN L J, et al. Effect of modified red mud on microstructure and mechanical properties of butadiene-styrene rubber composites[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(7):3297-3303.
- [9] 孙发孟,白蕊,张发爱. PolyHIPEs 块体的磺化改性及其吸附研究[J]. 化学研究与应用, 2014, 26(8):1266-1271.  
SUN F M, BAI R, ZHANG F A. Sulfonation and adsorption of PolyHIPEs[J]. *Chemical Research and Application*, 2014, 26(8):1266-1271.
- [10] 李宸,鲁镜镜,蒙梅,等. 醇胺钛酸酯改性磁化赤泥对 Pb(II) 的吸附性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(2):625-633.  
LI C, LU J J, MENG M, et al. Adsorption property of Pb(II) to magnetic red mud modified by alcohol-amine titanate[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 41(2):625-633.
- [11] 张勃宇,卢定泽. 改性矿渣处理活性艳蓝 KN-R 染料废水的能力[J]. 矿产综合利用, 2022, 43(3):42-46,94.  
ZHANG B Y, LU D Z. Ability of modified slag to treat reactive brilliant blue KN-R dye wastewater[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2022, 43(3):42-46,94.
- [12] 段金明,林锦美,方宏达,等. 改性钢渣吸附氨氮和磷的特性研究[J]. 环境工程学报, 2012, 6(1):201-205.  
DUAN J M, LIN J M, FANG H D, et al. Adsorption characteristic of modified steel-making slag for simultaneous removal of phosphorus and ammonium nitrogen from aqueous solution[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(1):201-205.
- [13] 刘海伟,刘云,王海云,等. 爬山虎茎粉对水体中氨氮的

吸附特性[J]. 中国环境科学, 2010, 30(5):683-688

LIU H W, LIU Y, WANG H Y, et al. Adsorption of ammonia nitrogen from aqueous solution by Boston ivy stem powder[J]. China Environmental Science, 2010, 30(5):683-688.

[14] 高雯雯, 苏婷, 弓莹, 等. 载铜活性炭对焦化废水的吸附性能研究[J]. 非金属矿, 2016, 39(1):40-43.

GAO W W, SU T, GONG Y, et al. Study of adsorption property of coking wastewater on activated carbon loaded copper[J]. Non-Metallic Mines, 2016, 39(1):40-43.

[15] 骆欣, 刘瑞森, 徐东耀, 等. 热改性粉煤灰对水中铜的动态吸附研究[J]. 矿产综合利用, 2022(3):137-142.

LUO X, LIU R S, XU D Y, et al. Study on dynamic adsorption of copper in water by thermally modified fly ash[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(3):137-142.

[16] XU H, HU X J, CHEN Y H, et al. Cd (II) and Pb (II) absorbed on humic acid-iron-pillared bentonite: kinetics, thermodynamics and mechanism of adsorption[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 612:126005.

[17] 姜浩, 廖立兵, 郑红, 等. 赤泥吸附垃圾渗滤液中COD和氨氮的实验研究[J]. 安全与环境工程, 2007, 14(3):69-73.

JIANG H, LIAO L B, ZHENG H, et al. Adsorption of COD and ammonia-nitrogen from landfill leachate by red mud[J]. Safety and Environmental Engineering, 2007, 14(3):69-73.

[18] 蒋绪, 兰新哲, 宋永辉, 等. 酸改性兰炭基活性炭吸附焦化废水中COD研究[J]. 非金属矿, 2019, 42(3):96-99.

JIANG X, LAN X Z, SONG Y H, et al. Adsorption of COD in coking wastewater on acid modified blue coke-based activated carbon[J]. Non-Metallic Mines, 2019, 42(3):96-99.

## Adsorption of COD and Ammonia Nitrogen in Landfill Leachate on Red Mud Modified by Sulfonation Coupling

HUANG Mingqin, CAI Shenwen, CHENG Junwei, ZENG Boping  
(Zunyi Normal University, Zunyi, Guizhou 563006, China)

**Abstract:** Using polysodium p-styrene sulfonate and silane coupling agent (KH560) as modifiers, red mud was modified by sulfonation and coupling, and used in the adsorption treatment of landfill leachate. The effects of pH value, dosage of adsorbent, adsorption time and reaction temperature on the adsorption of COD and ammonia nitrogen were studied. The modified red mud was characterized by infrared spectroscopy and scanning electron microscope and the isotherm, kinetic and thermodynamic of adsorption were also discussed. The results showed that the adsorption effect of red mud modified by sulfonation coupling (SCRM) on COD and ammonia nitrogen in leachate was significantly improved. At the conditions of pH value 8, dosage of 60 g/L, adsorption time of 90 min and reaction temperature of 20 °C, the equilibrium adsorption capacity of COD and ammonia nitrogen were 81.51 mg/g and 19.24 mg/g, and the removal rate reached 87.57% and 72.05%, respectively. The pore structure of red mud particles changed from shallow pores to penetrating pores, and obvious sulfonated characteristic groups appeared after modification. The adsorption of COD and ammonia nitrogen by SCRM belonged to monolayer adsorption and multilayer adsorption, respectively. The adsorption kinetics of the two adsorption processes were more consistent with the pseudo-second-order kinetic model, and both were endothermic and entropic spontaneous reaction processes.

**Keywords:** red mud; sulfonation coupling; adsorption; COD; ammonia nitrogen