## 铁锰复合氧化物/壳聚糖珠:一种环境友好型除磷吸附剂

### 付军<sup>1</sup> 范芳<sup>2,3</sup> 李海宁<sup>2</sup> 张高生<sup>2\*</sup>

(1.中日友好环境保护中心,北京 100029; 2.中国科学院烟台海岸带研究所,海岸带环境过程与生态修复重点实验室,烟台 264003; 3.西安工程大学环境与化学工程学院,西安 710048)

摘要:采用两步法制备了一种环境友好型除磷基吸附剂——铁锰复合氧化物/壳聚糖珠(FMCB),对其进行了表征,并对其磷吸附行为进行了系统研究.表征结果表明,该吸附剂为多孔纤维结构,比表面积为 248 m<sup>2</sup>•g<sup>-1</sup>,孔容为 0.37 m<sup>3</sup>•g<sup>-1</sup>.吸附实验结果表明,FMCB 对磷的吸附容量远高于纯的壳聚糖颗粒,且 Langmuir 模型能更好地拟合 FMCB 对磷的吸附。最大吸附量为 13.3 mg•g<sup>-1</sup> (pH 7.0);准二级动力学模型能更好地拟合 FMCB 对磷吸附的动力学实验数据;溶液 pH 对磷的吸附影响较大,随着 pH 的增大,磷的吸附量逐渐降低;共存的 Ca<sup>2+</sup>和 Mg<sup>2+</sup>对磷吸附略有促进,而共存阴离子对磷吸附具有抑制作用,影响大小顺序为:SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> > CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ≥ Cl<sup>-</sup>.吸附磷后的 FMCB 可用 NaOH 溶液进行脱附再生,并可重复使用.在进水磷初始浓度为 3 mg•L<sup>-1</sup>条件下,吸附达到穿透时(出水磷浓度达 0.5 mg•L<sup>-1</sup>),可处理约 800 个柱体积的模拟含磷废水.

关键词:铁锰复合氧化物;壳聚糖珠;磷;吸附;废水

中图分类号: X131.2; X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016) 12-4882-09 DOI: 10.13227/j. hjkx.201608168

# Fe-Mn Binary Oxide Impregnated Chitosan Bead (FMCB) : An Environmental Friendly Sorbent for Phosphate Removal

FU Jun<sup>1</sup> , FAN Fang<sup>2,3</sup> , LI Hai-ning<sup>2</sup> , ZHANG Gao-sheng<sup>2\*</sup>

(1. Sino-Japan Friendship Center for Environmental Protection, Beijing 100029, China; 2. Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 3. School of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: Fe-Mn binary oxide impregnated chitosan bead (FMCB), an environmental friendly sorbent for phosphate removal, was fabricated through impregnating Fe-Mn binary oxide into chitosan matrix. The FMCB was characterized by SEM and BET surface area measurement. The adsorption behavior of phosphate on the FMCB was systemically investigated. The FMCB showed a porous and fibrous structure, with a high BET specific surface area of 248 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup> and a pore volume of 0.37 m<sup>3</sup> · g<sup>-1</sup>. It had a much higher phosphate adsorption capacity than pure chitosan bead. Langmuir model was more suitable for describing the adsorption behavior and the maximal adsorption capacity was as high as 13.3 mg · g<sup>-1</sup> at pH 7.0. The kinetic data were well fitted by the pseudo second order model. The phosphate adsorption on FMCB was pH-dependent and decreased with increasing solution pH. Coexisting Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> enhanced slightly the adsorption of phosphate , while the coexisting anions hindered the phosphate adsorption in the order of SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> > CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ≥ Cl<sup>-</sup>. The phosphate-loaded FMCB could be effectively regenerated using NaOH solution and repeatedly used. In column tests , about 800 bed volumes of simulated groundwater containing 3 mg • L<sup>-1</sup> were treated before breakthrough ( phosphate concentration in effluent reached 0.5 mg • L<sup>-1</sup>).

Key words: Fe-Mn binary oxide; chitosan bead; phosphate; adsorption; wastewater

近年来,水体富营养化成为人类广泛关注的重要环境问题之一. 磷是生物体生长的必需元素. 然而,自然水体中过量磷的存在通常会导致富营养化现象的产生,从而导致水质恶化,危害水体生态系统<sup>[1~3]</sup>.因此,为了保护自然水体环境,防止水体富营养化,人们越来越关注含磷工业废水及生活污水的磷去除.目前,多种技术已经用于磷的去除,如生物法<sup>[4,5]</sup>、化学混凝法<sup>[6]</sup>、离子交换法<sup>[7]</sup>、膜分离法<sup>[8,9]</sup>、人工湿地法<sup>[10]</sup>、电化学法<sup>[11]</sup>、吸附法<sup>[12]</sup>等, 其中,吸附法被认为具有较好的应用前景,由于其具有高效、经济、易操作及无二次污染等优点<sup>[12,13]</sup>.据文献报道,常用的磷吸附剂有针铁矿<sup>[14]</sup>、粉煤 灰<sup>[15]</sup>、硅藻土<sup>[16]</sup>、铁铝复合氧化物<sup>[17]</sup>、铁锆复合氧 化物<sup>[18]</sup>、稀土氧化物<sup>[19]</sup>、锰氧化物<sup>[20]</sup>等,其中铁锰 复合氧化物<sup>[21]</sup>制备简单、环境友好,并对磷具有良 好的吸附效果. 然而,粉末状铁锰复合氧化物由于 其较低的渗透系数,易板结等缺点,导致其很难在固 定床及其他流动床系统中应用<sup>[22]</sup>.

为了解决这一问题,一些研究者将铁锰复合氧 化物负载到硅藻土、树脂表面,制成颗粒状吸附剂,

- 收稿日期: 2016-08-24; 修订日期: 2016-09-14
- 基金项目: 国家自然科学基金项目(51478457)
- 作者简介: 付军(1981~) 男. 博士,主要研究方向为水处理技术和 环境管理政策, E-mail: fujunceec@gmail.com
  - \* 通讯联系人, E-mail: gszhang@yic.ac.cn

展现出了较好的水力特性<sup>[23,24]</sup>. 壳聚糖为一种广泛 存在的天然高分子聚合物,是粉末吸附剂成型的良 好黏结剂和骨架支撑材料<sup>[25~27]</sup>,具有可生物降解、 无毒、环境友好等特点. 最近,本课题组以壳聚糖为 骨架支撑材料 把铁锰复合氧化物注入其中 制备得 到一种环境友好型的铁锰复合氧化物/壳聚糖珠 (FMCB)吸附剂<sup>[28]</sup> 其展示了良好的砷吸附性能以 及较高的渗透能力. 基于铁锰复合氧化物对磷具有 的良好吸附效能,预期 FMCB 亦是一种潜在的高效 除磷吸附剂. 但到目前为止,关于 FMCB 吸附除磷 的研究未见报道 因此 本文通过优化铁锰复合氧化 物中铁锰比例(铁锰物质的量比为 6:1),制备了一 种新型铁锰复合氧化物/壳聚糖珠吸附剂 系统研究 了磷吸附等温线、动力学、溶液 pH 和共存离子等对 磷吸附的影响,考察了吸附剂的再生性能,并初步探 讨了可能的磷吸附去除机制.

1 材料与方法

1.1 实验试剂与仪器

试剂: FeCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O、FeSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O、KMnO<sub>4</sub>、 NaOH、HNO<sub>3</sub>、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 均为分析纯,实验用水均为 去离子水.

实验仪器: HZQ-C 型空气恒温振荡器,DH-201 型 电热恒温干燥箱,TU-1810 型紫外可见分光光度计.

1.2 铁锰复合氧化物/壳聚糖珠(FMCB)的制备

根据本课题组之前的研究 铁锰复合氧化物/壳 聚糖珠(FMCB)的制备<sup>[28]</sup>具体分为两步:第一步是 将 12.16 g FeCl<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O 和 12.51 g FeSO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O 溶 于 200 mL 水配制成混合溶液 a, 然后将 2.37 g KMnO<sub>4</sub> 和 8.4 g NaOH 溶于 200 mL 水配成混合溶 液b.确保最终 FeCl<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O: FeSO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O: NaOH: KMnO<sub>4</sub>的物质的量比为 3: 3: 14: 1. 在快速搅拌的条 件下 将混合溶液 b 缓缓滴入混合溶液 a 中. 加毕, 继续搅拌 0.5 h,陈化 4 h 后,反复清洗至溶液呈中 性 过滤后 55 ℃烘干 研磨 过 80~100 目筛后 制 得铁锰复合氧化物; 第二步将2g 壳聚糖溶于100  $mL 0.2 mol \cdot L^{-1}$ 的 HCl 中,然后将铁锰复合氧化物 与壳聚糖按质量比为 4:1 混合均匀后 将其转移到 250 mL的分液漏斗中,然后在分液漏斗前端配一个 10 mL 的移液枪头(口径约 1.8 mm). 混合溶液通 过移液枪头缓缓滴入到  $0.4 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的 NaOH 中 加 毕 反复清洗所制得颗粒至中性 然后 55 ℃烘干 即 得到铁锰复合氧化物/壳聚糖珠.

采用同样的方法,将2g壳聚糖溶于100mL

0.2 mol·L<sup>-1</sup>的 HCl 中, 然后缓缓滴入到 0.4 mol·L<sup>-1</sup>的 NaOH 中,后续过程同上,即得到纯壳聚 糖颗粒.

#### 1.3 磷吸附实验

除吸附动力学以外,吸附实验均在 100 mL 规格 的聚乙烯塑料瓶中进行,用去离子水配置的含磷溶 液总体积为 50 mL,背景电解质为 0.01 mol·L<sup>-1</sup>的 NaNO<sub>3</sub>,吸附剂的投加量均为 1.0 g·L<sup>-1</sup>. 在(25 ± 0.1) ℃,170 r·min<sup>-1</sup>振荡器中振荡 36 h,使用 NaOH 或 HNO<sub>3</sub>调节 pH 前 6 h 每 2 h 调一次 pH ,后 24 h 调 3 次 pH ,使 pH 稳定在 7.0 ±0.1( pH 对吸附 的影响除外).吸附完成后样品过 0.45  $\mu$ m 醋酸纤 维素膜,采用钼锑抗分光光度法测定磷浓度.

1.3.1 吸附等温线

在一系列盛有 50 mL 不同磷浓度(0~45 mg•L<sup>-1</sup>)溶液中进行吸附等温实验(25±0.1)℃, 吸附剂的投加量为  $1.0 g•L^{-1}$ ,吸附完成后,取样、 过膜,测定磷浓度.

1.3.2 吸附动力学

在 1.5 L 磷浓度分别为 5.0、10.0 mg•L<sup>-1</sup>的烧 杯中进行吸附动力学实验.吸附剂的投加量为 1.0 g•L<sup>-1</sup>,每隔一定时间(0、5、10、20、40、60 min 及 2、4、6、8、12、14、24、28、32、36 h) 取样、过膜, 测定磷浓度.每隔一定时间,调节一次 pH 使 pH 稳 定在 7.0±0.1.

#### 1.3.3 溶液 pH 的影响

在一系列盛有 50 mL 浓度分别为 5.0、10.0、 20.0 mg•L<sup>-1</sup>磷溶液的聚乙烯塑料瓶中投加 1.0 g•L<sup>-1</sup>的吸附剂,分别考察不同 pH(5.0~11.0)对 磷吸附效果的影响.用 HNO<sub>3</sub>和 NaOH 调节酸度, 使最终 pH 稳定在不同预定值.

1.3.4 共存离子影响

在一系列盛有 50 mL 浓度分别为 5.0 mg•L<sup>-1</sup> 磷溶液的聚乙烯塑料瓶中投加 1 g•L<sup>-1</sup>的吸附剂 ,分 别考察 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 这 6 种离子在不同浓度(0、0.1、1.0、10.0 mmol•L<sup>-1</sup>) 时对磷吸附效果的影响.

#### 1.3.5 吸附剂的再生和重复利用

采用吸附脱附循环实验评估铁锰复合氧化物/ 壳聚糖珠(FMCB)的重复利用性能.吸附实验在盛 有 0.5 L浓度为 5.0 mg·L<sup>-1</sup>和 10.0 mg·L<sup>-1</sup>磷溶液 的烧杯中进行,吸附剂的投加量为 500 mg,背景电 解质为 0.01 mol·L<sup>-1</sup>的 NaNO<sub>3</sub>,pH 为 7.0 ± 0.1, 25℃下持续搅拌 24 h 后取样,过膜后分析溶液中的 磷浓度,计算磷吸附量.脱附实验是将负载有磷的 FMCB加入100 mL 0.5 mol•L<sup>-1</sup>的 NaOH 溶液中 *5* ℃下持续搅拌8 h 后固液分离,烘干、称量,然后进 行下一次的吸附脱附实验,共进行4次循环.

1.3.6 柱实验

磷初始浓度为 3.0 mg·L<sup>-1</sup> 加入 25 g 吸附颗粒 于直径为 1.90 cm 的柱子中,此时吸附剂在柱中长 度为 24 mm,一个柱体积约为 68 mL,空床接触时间 分别为 10 min 和 20 min.

- 1.4 数据分析
- 1.4.1 吸附等温线模型拟合

吸附等温线是用于描述吸附剂在不同平衡浓度 下的吸附容量,通过对吸附过程的拟合得到对吸附 质的最大吸附容量.对磷的吸附等温线用 Langmuir 吸附模型及 Freundlich 模型进行拟合,拟合公式如 式(1)、式(2) 所示.

$$q_{\rm e} = \frac{q_{\rm max}k_{\rm L}c_{\rm e}}{1 + k_{\rm L}c_{\rm e}}$$
(1)

$$q_{\rm e} = k_{\rm F} c_{\rm e}^{1/n} \tag{2}$$

式中  $q_e$  为吸附平衡吸附量( $mg \cdot g^{-1}$ ),  $q_{max}$  为吸附 剂饱和吸附量( $mg \cdot g^{-1}$ ),  $c_e$  为平衡时溶液中剩余 磷浓度( $mg \cdot L^{-1}$ ),  $k_L$  为与热力学有关的常数 ( $L \cdot mg^{-1}$ ),  $k_F$  为与吸附强度有关的常数, n 为与吸 附能力有关的常数.

#### 1.4.2 吸附动力学模型拟合

吸附动力学是用于描述吸附剂对吸附质的吸附 速率.利用准一级和准二级动力学模型来拟合磷的 吸附动力学过程.

(1) 准一级动力学模型

准一级动力学模型基于假定吸附受扩散步骤控制 吸附速率正比于平衡吸附量与 *t* 时刻吸附量的 差值<sup>[29]</sup> 其速率方程为:

$$q_{t} = q_{e}(1 - e^{-k_{1}t})$$
(3)

(2) 准二级动力学模型

准二级动力学模型基于假定吸附速率受化学吸附机制的控制,该机制涉及到吸附剂与吸附质之间的电子共用或电子转移<sup>[30]</sup>.

$$q_{t} = \frac{q_{e}^{2}k_{2}t}{1 + q_{e}k_{2}t}$$
(4)

式中, $q_t$ 和 $q_e$ 分别为t时刻和平衡态时的吸附量 (mg•g<sup>-1</sup>), $k_1$ 为准一级吸附速率常数(h<sup>-1</sup>), $k_2$ 为 准二级吸附速率常数[g•(mg•h)<sup>-1</sup>].

 G 磷测定方法 磷的测定采用钼锑抗分光光度法<sup>[31]</sup>测定.测 定步骤如下.

#### 1.5.1 校准曲线的绘制

取数支 50 mL 具塞比色管,分别加入 0、0.50、 1.00、3.00、5.00、10.0、15.0 mL 2 mg •L<sup>-1</sup>的磷 酸盐标准使用液,加水至 50 mL 刻线.

(1) 显色 向比色管中加入1 mL 10% 抗坏血 酸溶液,混匀. 30 s 后加2 mL 钼酸盐溶液充分混
匀 放置 15 min.

(2) 测量 用 10 mm 比色皿,于 700 nm 波长 处,以零浓度溶液为参比,测量吸光度.

1.5.2 样品的测定

分取适量经滤膜过滤(含磷量不超过 0.6 mg•L<sup>-1</sup>)加入 50mL 比色管中,用水稀释至刻线.以下按绘制校准曲线的步骤进行显色和测量.减去空白实验的吸光度,并从校准曲线上查出含磷量.

2 结果与讨论

2.1 铁锰复合氧化物/壳聚糖珠的表征

铁锰复合氧化物/壳聚糖珠(FMCB)形状为不 完全的球形,其组成成分中80%为铁锰复合氧化 物 20% 的为壳聚糖. 随机挑选 100 个颗粒, 对它的 直径和机械强度进行测量发现,颗粒直径主要分布 在1.8~2.1 mm 之间,机械强度在1.5~3.0 N 之 间. 壳聚糖颗粒及 FMCB 的扫描电镜照片如图 1 所 示. 从图 1(a) 可以看出纯壳聚糖颗粒表面比较密 实 而从图 1(b) 发现 加入铁锰复合氧化物后 制得 的 FMCB 的表面较粗糙 ,表面为多孔纤维结构. 这 一结果也表明、FMCB 可能比壳聚糖颗粒具有更高 的渗透性,更有利于溶液向吸附剂颗粒内部扩散. BET 的分析结果显示,FMCB 的比表面积为 248 m<sup>2</sup>•g<sup>-1</sup> 孔容为 0.37 cm<sup>3</sup>•g<sup>-1</sup>; 而纯铁锰复合氧化物 的比表面积和孔容分别为 309 m<sup>2</sup>•g<sup>-1</sup>和 0.42  $cm^3 \cdot g^{-1[21]}$ . 这表明成型过程并未显著降低吸附剂 的比表面积 暗示 FMCB 可能具有良好的吸附性能. 2.2 吸附等温线

铁锰复合氧化物/壳聚糖珠(FMCB) 以及纯壳 聚糖颗粒对磷的吸附等温线如图 2 所示.分别采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对实验数据进行拟 合(表1),Langmuir 等温吸附模型适用于吸附剂表 面发生单分子层吸附,且各吸附位置分布均匀,吸附 质分子之间互不作用; Freundlich 等温吸附模型则更 适用于有多分子层吸附发生的吸附过程<sup>[18]</sup>.结果 表明,Langmuir 模型( $R^2 = 0.963$ ) 较 Freundlich 模型 ( $R^2 = 0.953$ )能更好地描述 FMCB 对磷的吸附过



(a) 売聚糖颗粒; (b) FMCB 图 1 壳聚糖颗粒和 FMCB 的扫描电镜照片 Fig. 1 SEM images of chitosan bead and FMCB

程. FMCB 对磷的吸附主要为单分子层吸附. 按 Langmuir 模型计算 FMCB 对磷最大的吸附容量为 13.3 mg•g<sup>-1</sup> ,是纯壳聚糖颗粒(q<sub>max</sub> = 2.28 mg•g<sup>-1</sup>) 的 5.8 倍 同文献中报道的其他吸附剂(表 2) 相比, FMCB 亦具有较高的吸附容量,这暗示 FMCB 是一 种具有较好应用前景的除磷吸附剂.

2.3 吸附动力学

铁锰复合氧化物/壳聚糖珠(FMCB) 对磷的吸 附动力学如图 3 所示. 从中可知 FMCB 对磷的吸附 可分为两个阶段:快速阶段(0~12 h)和慢速阶段 (12~36 h)<sup>[38]</sup>. 在初始阶段,磷吸附量随时间迅速 增加 吸附速率较快;随着时间的延长,吸附速率逐 渐减小 吸附进入慢速阶段 ,在 24 h 后吸附基本达 到平衡状态. 这是因为在吸附动力学初始阶段, 吸



Table 1 Langmuir and Freundlich isotherms parameters for phosphate sorption							
ᅋᄱᅶᆋ	Langmuir 模型			Freundlich 模型			
ערת ניחן צעי	$q_{\rm max}$ /mg•g <sup>-1</sup>	$k_{\rm L}$ / L • mg <sup>-1</sup>	$R^2$	$k_{ m F}$	1/n	$R^2$	
売聚糖珠	2. 28	0.071	0. 949	0. 25	0. 522	0.870	
FMCB	13 3	0 408	0.963	4 40	0 342	0.953	

		表2 同其	其他吸附剂对磷的最大吸	附容量的比较		
Table 2 Comparison of maximum phosphorus sorption capacities for different adsorbents						
吸附剂		吸附剂形态	比表面积 $/m^2 \cdot g^{-1}$	溶液 pH	$q_{\rm max}$ / mg • g $^{-1}$	文献
FMCB		颗粒	248	7.0	13.3	本研究
壳聚糖珠		颗粒	—	7.0	2. 28	本研究
锆负载木质纤维素		颗粒	16.4	$6.0 \pm 0.2$	8.75	[32]
磁性氧化铝		粉末	47.3	7.0	12.9	[33]
铁负载山杨木质纤维		颗粒	—	4.8 $\pm 0.2$	4.30	[34]
磁性铁锆复合氧化物		粉末	106	4.0	13.7	[18]
镧氧化物负载活性炭纤维		粉末	—	4.0	29.4	[35]
铁负载陶瓷		颗粒	—	6.6	12.5	[36]
铁锰包覆海砂		颗粒	2. 52	7.0	1.01	[37]
铁锰复合氧化物		粉末	309	5.6	36.0	[21]

附剂外表面吸附位点较多,液相与固表面离子浓度 差较大,磷容易扩散到固体表面与之结合,故反应速 率较快;随着吸附的进行,吸附位点逐渐饱和,吸附 速率逐渐放缓,直至吸附平衡<sup>[39]</sup>.分别采用准一级 和准二级动力学模型对磷吸附过程进行拟合(表 3),结果表明该吸附过程比较符合准二级动力学模 型.由于准二级动力学模型是基于假定吸附速率受 化学吸附机制控制的,说明磷在 FMCB 表面发生了 化学吸附过程.

2.4 溶液 pH 的影响

溶液 pH 对铁锰复合氧化物/壳聚糖珠(FMCB) 吸附磷的影响如图 4 所示. 从中可知,溶液 pH 对磷 吸附的影响较大. 在酸性条件下,磷的吸附容量最 高;随着溶液 pH 的升高,磷的吸附量呈下降趋势. 尽管酸性条件有助于磷的吸附,但由于壳聚糖颗粒





phosphate with different initial concentrations by FMCB

表3 吸附动力学拟合参数

P 初始浓度 /mg•L <sup>-1</sup>	准一级动力学模型					
	$q_{\rm e}/{ m mg}$ ${ m \bullet}$ g $^{-1}$	$k_1$ / h $^{-1}$	$R^2$	$q_{\rm e}/{ m mg} \cdot { m g}^{-1}$	$k_2$ /g·( mg·h) <sup>-1</sup>	$R^2$
5.1	4.03	0. 148	0. 987	4.81	5.967	0.995
10. 2	7.02	0. 120	0. 988	8.66	8.005	0.995



在 pH 低于 5.0 时会溶解<sup>[40]</sup> 因此,主要考察了溶液 pH 在 5~11 范围内磷的吸附.在水溶液中,磷主要 以 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>和 HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的形式存在,较低的 pH 有助于 吸附剂表面质子化,使吸附剂表面带正电荷,进而增 加吸附剂表面与磷离子之间的静电引力,促进磷的 吸附;随着 pH 的增高,吸附剂表面负电荷量逐渐增 加,使磷离子和吸附剂表面产生静电斥力,进而导致

#### 磷的吸附量下降<sup>[21]</sup>.

2.5 共存离子

在自然水体中 通常会存在  $CO_3^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $Cl^-$ 、  $SiO_3^{2-}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 等离子 其中阴离子可能通过竞 争吸附抑制磷的去除,而阳离子可能通过共吸附促 进磷的去除.不同浓度的共存离子对 FMCB 吸附磷 的影响如图 5 所示. 结果表明 阳离子  $Ca^{2+}$ 和  $Mg^{2+}$ 对吸附具有协同促进作用<sup>[41]</sup>. 随着  $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  离 子浓度的增加,磷的去除率分别由82%增加到 88.2% 和 88.8%. 而阴离子主要通过竞争吸附抑制 磷的去除. 其中  $SiO_3^2$  对磷吸附的影响最为明显, 当其浓度由 0 mmol·L<sup>-1</sup>增大到 10 mmol·L<sup>-1</sup>,磷去 除率由 82.6% 降至 41.0%;  $CO_3^{2-}$  的存在亦导致磷 去除率的降低 随着其浓度由  $0 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$  增大到 10mmol·L<sup>-1</sup> 磷去除率由 82.6% 降至 71.8%; 而 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 对磷的吸附几乎没有影响. 4 种离子对磷吸 附的影响大小顺序为:  $SiO_3^{2-} > CO_3^{2-} > SO_4^{2-} \ge Cl^{-}$ . 这种影响顺序用离子之间的化学相似性来解释为: 硅与磷位于元素周期表中同一周期的相邻位置 减 与磷位于对角线位置,硅和碳的阴离子形态与磷酸 根非常相似,这样就会与磷酸根在吸附剂表面的活 性位点产生较强的竞争吸附 从而导致磷去除率的











2.6 吸附剂再生

为了有效评估已使用过的铁锰复合氧化物/壳 聚糖珠(FMCB)的重复利用性能,利用不同浓度的 NaOH 溶液对其进行脱附再生,结果表明,0.5 mol·L<sup>-1</sup>的 NaOH 溶液脱附效果较好.因此,本研究 中采用 0.5 mol·L<sup>-1</sup>的 NaOH 溶液对已吸附过磷的 吸附剂进行脱附再生-再吸附实验,共进行了4次循 环,其中 0次循环对应的磷去除率是指 FMCB 吸附 剂初次吸附的磷去除率.实验结果如图6所示.由 图 6(a)可以看出,磷的初始浓度分别为5 mg·L<sup>-1</sup>及 10 mg·L<sup>-1</sup>时,第1次再生后吸附剂对磷的去除率均 低于初次去除率,第2、3、4次再生后磷的去除率均 第1次再生后相差不大.这主要是因为在初始吸附 后,在接下来的吸附脱附循环实验中,吸附剂颗粒上 大约稳定残余的磷分别有1.4 mg·g<sup>-1</sup>和4.5





mg•g<sup>-1</sup>,所以,每次再生后对磷的去除率基本稳定. 由图6(b)可以看出,每次再生实验后,吸附剂质量 都有一定的减少,但前4次的质量损失率均低于初 始量的4.1%,这说明这种造粒方式有很强的可回 收性. 总之,与新制备的FMCB相比,再生后的吸附 剂对磷的吸附效能有所降低,但仍保持了较高的去 除率,因此,FMCB可以通过碱液再生后多次重复使 用,具有较强的可回收性能.

#### 2.7 柱实验

按照地表水各个主要离子含量配制含 3 mg•L<sup>-1</sup>磷的实验用水,进行动态连续吸附除磷实验. 从图 7(a)可以看出当空床接触时间为 10 min 条件下 磷的出水浓度开始超出《中华人民共和国污水综合排放标准》(GB 8789–1996)中磷酸盐的最

高允许排放浓度 0.5 mg·L<sup>-1</sup>(一级标准)时,可处理 470 个柱体积的废水. 当空床接触时间增加到 20 min 时,可处理的废水量可达到 800 个柱体积. 可 见 增加空床接触时间可提高废水处理量. 此外,从 图 7(b) 中发现,在 FMCB 的吸附过程中,铁溶出量 约为 0.2 mg·L<sup>-1</sup>,锰溶出量约为 0.01 mg·L<sup>-1</sup>,不 仅符合《污水综合排放标准》(GB 8789–1996)中规 定的对铁锰的排量限值,而且也低于《生活饮用水 卫生标准》(GB 5749–2006)中规定的铁含量 0.3 mg·L<sup>-1</sup>,锰含量为 0.1 mg·L<sup>-1</sup>. 显然,FMCB 是一种 环境友好、不产生二次污染的生物基吸附剂.

通过成本核算得出,铁锰复合氧化物/壳聚糖珠 的合成成本为1.6万元•t<sup>-1</sup>.由柱实验可知,当空床 接触时间为20 min 时,可处理800个柱体积的废





Fig. 7 Breakthrough curves for phosphate sorption from the simulated groundwater using the FMCB

水,即 25 g FMCB 可处理 54.4 L 废水.因此,FMCB 首次吸附磷的成本为 7.35 元•m<sup>-3</sup>.因 FMCB 具有 良好的再生性能,一定程度上可降低除磷成本,再生 费用约占 10%,则一次再生后,磷吸附成本下降为 4.04 元•m<sup>-3</sup>;经 4 次再生后,磷的吸附成本降为 1.62 元•m<sup>-3</sup>.通过再生实验可知,再生 4 次以后, FMCB 仍然保持较高的磷去除率,因此,可以考虑增 加再生次数以进一步降低磷吸附成本.此外,由于 FMCB 是一种环境友好、无二次污染的吸附剂,由 此推测,吸附磷后的 FMCB 可以作为一种潜在的磷 源用于园林绿化等,这样既能避免磷的流失,也能使 吸附剂得到合理的处置.

#### 2.8 磷吸附机制

通过吸附等温线实验结果分析,铁锰复合氧化 物/壳聚糖珠与磷酸根的反应主要发生在铁锰复合 氧化物上.根据文献报道,磷在铁锰复合氧化物表 面发生了内表面络合吸附反应<sup>[21]</sup>.铁锰复合氧化 物/壳聚糖珠(FMCB) 与磷酸根可能发生的吸附过 程如下.

在酸性条件下 , $H_2PO_4^-$  是磷存在的主要形态. 可能发生的反应如下:

 $= S - OH + H^{+} \longrightarrow = S - OH_{2}^{+}$   $= S - OH_{2}^{+} + H_{2}PO_{4}^{-} \longrightarrow = S - H_{2}PO_{4} + H_{2}O$   $2 = S - OH_{2}^{+} + H_{2}PO_{4}^{-} \longrightarrow = S_{2} - H_{2}PO_{4}^{+} + 2H_{2}O$   $agidte + H_{2}PO_{4}^{-} = H_{2}PO_{4}^{-} + H_{2}PO_{4}^{-} + 2H_{2}O$   $agidte + H_{2}PO_{4}^{-} = H_{2}PO_{4}^{-} + 2H_{2}O$   $agidte + H_{2}PO_{4}^{-} + 2H_{2}O$  agidte

 $\equiv S - O^{-} + HPO_{4}^{2-} \longrightarrow \equiv S - PO_{4}^{2-} + OH^{-}$   $2 \equiv S - O^{-} + HPO_{4}^{2-} + H_{2}O \longrightarrow$   $\equiv S_{2} - PO_{4}^{-} + 3OH^{-}$ 

3 结论

(1) 铁锰复合氧化物/壳聚糖珠(FMCB) 对磷具

有良好的吸附性能 在 pH = 7.0±0.1 时 ,最大吸附 容量为 13.3 mg•g<sup>-1</sup>; 在较宽 pH 范围 (5.0~10.0) 对磷都有较好的吸附去除能力; 共存阳离子 Ca<sup>2+</sup>和 Mg<sup>2+</sup> 能促进 FMCB 对磷的吸附 ,共存阴离子对磷的 吸附产生竞争吸附 ,影响大小为: SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> > CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ≥ Cl<sup>-</sup>.

(2) 当磷初始浓度为 3 mg•L<sup>-1</sup>时,吸附柱达到
 穿透(即出水口磷浓度达到 0.5 mg•L<sup>-1</sup>)时,可处理
 800 个柱体积的模拟含磷废水.

(3)铁锰复合氧化物/壳聚糖珠具有良好的再 生性能,用 NaOH 溶液可使吸附的磷有效脱附,吸附 剂可多次重复使用.

参考文献:

- [1] Awual M R , Jyo A , Ihara T , et al. Enhanced trace phosphate removal from water by zirconium (VI) loaded fibrous adsorbent
   [J]. Water Research , 2011 , 45(15) : 4592-4600.
- [2] 李如忠,刘科峰,钱靖,等. 合肥市区典型景观水体氮磷污染特征及富营养化评价[J]. 环境科学,2014,35(5):1718-1726.
   Li R Z, Liu K F, Qian J, et al. Nitrogen and phosphate

pollution characteristics and eutrophication evaluation for typical urban landscape waters in Hefei City [J]. Environmental Science ,2014 ,35(5): 1718–1726.

- [3] Lu J B , Liu H J , Zhao X , et al. Phosphate removal from water using freshly formed Fe-Mn binary oxide: adsorption behaviors and mechanisms[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects , 2014 , 455: 11–18.
- [4] Delgadillo-Mirquez L , Lopes F , Taidi B , et al. Nitrogen and phosphate removal from wastewater with a mixed microalgae and bacteria culture [J]. Biotechnology Reports , 2016 , 11: 18–26.
- [5] Jena J, Kumar R, Saifuddin M, et al. Anoxic-aerobic SBR system for nitrate, phosphate and COD removal from highstrength wastewater and diversity study of microbial communities [J]. Biochemical Engineering Journal , 2016, 105: 80–89.
- [6] 李柏林,梁亚楠,张程琛,等.粉煤灰-铝土矿改性制备铝铁 复合混凝剂的除磷性能及混凝机理研究[J].环境科学学 报,2016,36(7):2503-2511.

Li B L , Liang Y N , Zhang C C , et al. Preparation of

monohydralite-coal ash composite flocculant: phosphorus removal performance and flocculation mechanism [J]. Acta Scientiae Circumstantiae , 2016 , 36(7): 2503–2511.

- [7] Blaney L M, Cinar S, SenGupta A K. Hybrid anion exchanger for trace phosphate removal from water and wastewater [J]. Water Research, 2007, 41(7): 1603–1613.
- [8] Rai J, Kumar D, Pandey L K, et al. Potential of cyanobacterial biofilms in phosphate removal and biomass production [J]. Journal of Environmental Management, 2016, 177: 138–144.
- [9] Zheng X D , Pan J M , Zhang F S , et al. Fabrication of freestanding bio-template mesoporous hybrid film for high and selective phosphate removal [J]. Chemical Engineering Journal , 2016 , 284: 879–887.
- [10] 魏泽军,谢建平,黄玉明. 潜流人工湿地演变对废水中有机 物、氮及磷去除的影响[J]. 环境科学,2012,33(11):3812-3819.

Wei Z J, Xie J P, Huang Y M. Effect of the subsurface constructed wetland evolution into free surface flow constructed wetland on the removal of organic matter , nitrogen , and phosphor in wastewater [J]. Environmental Science , 2012 , **33** (11): 3812–3819.

- [11] Huang H M, Zhang P, Zhang Z, et al. Simultaneous removal of ammonia nitrogen and recovery of phosphate from swine wastewater by struvite electrochemical precipitation and recycling technology [J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 127: 302– 310.
- [12] Jia Y S , Wang H Y , Zhao X S , et al. Kinetics , isotherms and multiple mechanisms of the removal for phosphate by Cl– hydrocalumite [J]. Applied Clay Science , 2016 , 129: 116–121.
- [13] Han C Y , Liu H , Chen H R , et al. Adsorption performance and mechanism of As( V) uptake over mesoporous Y-Al binary oxide
   [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers , 2016 , 65: 204-211.
- [14] Chitrakar R, Tezuka S, Sonoda A, et al. Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 298(2): 602-608.
- [15] 王宇, 谌建宇, 李小明, 等. 镧改性粉煤灰合成沸石的同步 脱氨除磷研究[J]. 中国环境科学, 2011, 31(7): 1152-1158.
  Wang Y, Chen J Y, Li X M, et al. Stimultaneous removal of ammonium and phosphate in waste water by La-modified synthetic zeolite from coal fly ash [J]. China Environmental Science,
- [16] Chen J, Yan L G, Yu H Q, et al. Efficient removal of phosphate by facile prepared magnetic diatomite and illite clay from aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 287: 162– 172.

2011,31(7): 1152-1158

- [17] Tofi A S, Taddesse A M, Tesfahun K T, et al. Fe-Al binary oxide nanosorbent: synthesis, characterization and phosphate sorption property [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4(2): 2458–2468.
- [18] Long F, Gong J L, Zeng G M, et al. Removal of phosphate from aqueous solution by magnetic Fe-Zr binary oxide [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171(2): 448-455.
- [19] Guo H C , Li W J , Wang H Y , et al. A study of phosphate adsorption by different temperature treated hydrous cerium oxides [J]. Rare Metals , 2011 , 30(1): 58–62.

- [20] Mustafa S , Zaman M I , Khan S. pH effect on phosphate sorption by crystalline MnO<sub>2</sub> [J]. Journal of Colloid and Interface Science , 2006 , 301(2): 370–375.
- [21] Zhang G S , Liu H J , Liu R P , et al. Removal of phosphate from water by a Fe-Mn binary oxide adsorbent [J]. Journal of Colloid and Interface Science , 2009 , 335(2): 168–174.
- [22] Sarkar S , Guibal E , Quignard F , et al. Polymer-supported metals and metal oxide nanoparticles: synthesis , characterization , and applications [J]. Journal of Nanoparticle Research , 2012 , 14: 715.
- [23] Chang F F , Qu J H , Liu H J , et al. Fe-Mn binary oxide incorporated into diatomite as an adsorbent for arsenite removal: preparation and evaluation [J]. Journal of Colloid and Interface Science , 2009 , 338(2): 353-358.
- [24] Li X , He K , Pan B C , et al. Efficient As ( III ) removal by macroporous anion exchanger-supported Fe-Mn binary oxide: behavior and mechanism [J]. Chemical Engineering Journal , 2012 , 193-194: 131-138.
- [25] Sargin I, Kaya M, Arslan G, et al. Preparation and characterisation of biodegradable pollen-chitosan microcapsules and its application in heavy metal removal [J]. Bioresource Technology , 2015 , 177: 1–7.
- [26] Muzzarelli R A A. Chitosan composites with inorganics, morphogenetic proteins and stem cells, for bone regeneration [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(4): 1433–1445.
- [27] Sankar M U, Aigal S, Maliyekkal S M, et al. Biopolymerreinforced synthetic granular nanocomposites for affordable pointof-use water purification [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2013, 110 (21): 8459–8464.
- [28] Qi J Y , Zhang G S , Li H N. Efficient removal of arsenic from water using a granular adsorbent: Fe- Mn binary oxide impregnated chitosan bead [J]. Bioresource Technology , 2015 , 193: 243-249.
- [29] Lagergreen S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe [J]. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, 1898, 24(4): 1–39.
- [30] Ho Y S , McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. Process Biochemistry , 1999 , 34(5): 451-465.
- [31] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].(第四版).北京:中国环境科学出版社,2002.246-248.
- [32] Zong E M, Liu X H, Jiang J H, et al. Preparation and characterization of zirconia–loaded lignocellulosic butanol residue as a bio–sorbent for phosphate removal from aqueous solution [J]. Applied Surface Science, 2016, 387: 419-430.
- [33] 赖立,谢强,方文侃,等.水合氧化铝负载的磁性核/壳结构 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒对水中磷的去除及再利用[J].环境 科学,2016,37(4): 1444–1450.
  Lai L, Xie Q, Fang W K, et al. Removal and recycle of phosphor from water using magnetic core/shell structured Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>
  @SiO<sub>2</sub> nanoparticles functionalized with hydrous aluminum oxide [J]. Environmental Science, 2016,37(4): 1444–1450.
- [34] Eberhardt T L , Min S H , Han J S. Phosphate removal by refined aspen wood fiber treated with carboxymethyl cellulose and ferrous chloride [J]. Bioresource Technology , 2006 , 97 (18): 2371– 2376.
- [35] Zhang L , Wan L H , Chang N , et al. Removal of phosphate from

water by activated carbon fiber loaded with lanthanum oxide [J]. Journal of Hazardous Materials ,2011 ,190(1-3): 848-855.

- [36] Wang D , Chen N , Yu Y , et al. Investigation on the adsorption of phosphorus by Fe-loaded ceramic adsorbent [J]. Journal of Colloid and Interface Science , 2016 , 464: 277–284.
- [37] 李海宁,陈静,李秋梅,等. 铁锰复合氧化物包覆海砂的吸附除磷研究[J]. 环境科学学报,2016,36(3): 880-886.
  Li H N, Chen J, Li Q M, *et al.* Adsorptive removal of phosphate from water using Fe-Mn binary oxide coated sea sand [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(3): 880-886.
- [38] 崔蒙蒙,王殿升,黄天寅,等.人工合成水铁矿对含磷废水的吸附性能[J].环境科学,2016,37(9):3498-3507.
  Cui M M, Wang D S, Huang T Y, et al. Adsorption characteristics of phosphorus wastewater on the synthetic ferrihydrite[J]. Environmental Science, 2016, 37(9): 3498-3507.
- [39] Zhou Q , Wang X Z , Liu J Y , et al. Phosphorus removal from

wastewater using nano-particulates of hydrated ferric oxide doped activated carbon fiber prepared by Sol-Gel method [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 200-202: 619-626.

- [40] Khan S A, Khan S B, Kamal T, et al. Antibacterial nanocomposites based on chitosan/Co-MCM as a selective efficient adsorbent for organic dyes [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 91: 744-751.
- [41] Atouei M T, Rahnemaie R, Kalanpa E G, et al. Competitive adsorption of magnesium and calcium with phosphate at the goethite water interface: kinetics, equilibrium and CD-MUSIC modeling[J]. Chemical Geology, 2016, 437: 19–29.
- [42] Li G L , Gao S , Zhang G S , et al. Enhanced adsorption of phosphate from aqueous solution by nanostructured iron ( Ⅲ) – copper( Ⅱ) binary oxides [J]. Chemical Engineering Journal , 2014 , 235: 124–131.
- [43] GB 8978-1996 污水综合排放标准[S].
- [44] GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准[S].