



磁性载镧水凝胶对低浓度磷的吸附性能

王亚静^{1,2}, 杨梦鑫^{1,2}, 刘柏利^{1,2}, 邢琳琼^{1,2}, 刘文佳³, 陈静⁴, 刘艳芳^{1,2,✉}

1. 河北科技大学环境科学与工程学院, 石家庄 050018; 2. 河北省污染防治生物技术重点实验室, 石家庄 050018; 3. 河北科技大学建筑工程学院, 石家庄 050018; 4. 石家庄污水处理有限公司桥东污水处理厂, 石家庄 050000

摘要 以壳聚糖和聚乙烯醇为载体, 采用共沉淀法制备了负载金属镧的磁性水凝胶吸附剂 (M-La-CS/PVA), 探究了其在水中磷酸盐的吸附特性及机理。M-La-CS/PVA 饱和磁化强度为 $6.14 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 25°C 时饱和吸附量为 $45.27 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在初始磷酸盐质量浓度为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 下, $\text{pH}=3\sim 10$ 宽范围内磷酸盐去除率保持 $61.40\%\sim 92.37\%$, 在 $\text{pH}=4$ 时去除率最高。M-La-CS/PVA 最佳投加量为 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 共存阴离子 NO_3^- 、 Cl^- 及 SO_4^{2-} 对磷酸盐吸附几乎无影响, CO_3^{2-} 在 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时会抑制磷酸盐吸附, 磷酸盐去除率降低了 11.34% 。M-La-CS/PVA 吸附磷酸盐的过程符合准二级动力学和 Freundlich 等温模型, 为非均相多分子层化学吸附。P-O 与 La-O-P 之间的化学键和静电吸附作用在磷酸盐吸附中起主导作用。以 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 和 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 为解吸液, 经过 5 次吸附-解吸循环后, M-La-CS/PVA 仍保持 73.03% 的吸附容量, 是一种可磁性回收, 性能稳定的高效磷酸盐吸附剂。

关键词 镧; 水凝胶; 吸附; 磷酸盐; 磁性回收

磷作为一种生命必需的元素, 在我们的日常生活中起着不可替代的作用, 但过量的磷排放会造成水体生态系统破坏, 引起水体富营养化, 对用水安全构成严重威胁^[1]。我国对水体中磷污染物的排放标准日趋严格。《城镇污水处理厂污染物排放标准 GB 18918-2002》规定, 出水总磷 (TP, 以 P 计) 质量浓度应满足一级 A ($\text{TP} \leq 0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 标准。北京市要求新 (改、扩) 建城镇污水处理厂排入地表 II、III 类水体出水 TP 质量浓度执行 A ($\leq 0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 要求^[2]。尽管如此, 水体中 TP 质量浓度超过 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 就可能造成水体富营养化^[3], 这一浓度阈值反映了磷对水生生态系统平衡的敏感性, 以及去除水体中低质量浓度磷的重要性。磷酸盐 ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) 是水中 TP 的主要成分, 其高度可溶性增加了从水体中完全去除的难度^[4]。因此, 以合理的成本有效且高效地将水体中低质量浓度磷酸盐 ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P} \leq 0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 进一步降低到极低 ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P} \leq 0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 水平是具有挑战性的^[5], 这对提高水体水质, 解决水体富营养化具有重要意义^[6]。

目前, 污水厂主要通过强化混凝技术对磷进行深度处理, 运行过程需要混凝絮体回流、持续补充微砂等, 且需要多台机泵、水力旋流器等配套设施, 成本较高且占地面积相对较大。近年来, 吸附法因其操作简便、低成本、高效率、低污染以及运行效果稳定而受到研究者的重视。吸附法不仅能有效去除水体中可溶性磷, 将其浓度降至极低水平, 还具备回收磷资源的潜力, 可采用适当的解吸方法回收磷资源, 以缓解全球磷资源的短缺^[7]。高吸附容量吸附剂的制备是吸附法研究重点。镧 (La) 基吸附剂, 因 La 与 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 之间的溶度积常数极低 ($K_{\text{sp}}=3.7 \times 10^{-23}$), 即使在痕量水平也对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 表现出很强的亲和力, 成为了当前研究热点^[8]。但目前主流 La 基吸附剂常为粉末状, 不宜回收, 为此需要新型颗粒状载体制备载 La 吸附剂^[9]。壳聚糖 (CS) 因其来源丰富、无毒且价格低廉, 含有丰富的羟基和氨基等官能团, 对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 具有很高的吸附潜力, 常被用作载体使用, 然而 CS 容易在低 pH 时溶解^[10], 常掺入其他材料, 如聚乙烯醇 (PVA) 等, 形成水凝胶 (CS/PVA) 作为载体使用。此外, 为解决吸附剂回收问题, 引入磁性结构, 通过磁力回收是一种高效可行的方案。磁性纳米颗粒四氧化三铁 ($\text{M-Fe}_3\text{O}_4$) 是一种优良的可回收磁性材料^[11], 可以尝试与吸附剂结合, 提高吸附剂的分离效率, 并实现吸附剂的循环利用和资源的节约。

收稿日期: 2024-04-28 录用日期: 2024-09-26

基金项目: 河北省重点研发计划项目 (I9273601D, 21323802D)

第一作者: 王亚静 (1999—), 女, 硕士研究生, 研究方向为水环境污染防治, 1377435358@qq.com ✉通信作者: 刘艳芳 (1984—), 女, 博士, 副教授, 研究方向为水污染控制研究, lyftry@126.com

本研究以 CS/PVA 为载体, 负载金属 La, 并掺入 $\text{M-Fe}_3\text{O}_4$, 制备了一种可磁性分离回收的除磷吸附剂 (M-La-CS/PVA), 用于从水体中去除低质量浓度 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 。通过分析 M-La-CS/PVA 的组成、形貌、结构特征及金属 La 负载情况等, 结合考察 pH、共存阴离子等工艺参数对水体中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附性能的影响, 研究其循环使用性能, 并结合实验结果和表征结果分析吸附机理, 以期 M-La-CS/PVA 吸附剂在实际应用中提供支撑。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验中所需要实验试剂纯度均为分析纯。CS(脱乙酰度为 90%)、醋酸 (CH_3COOH)、盐酸 (HCl)、氢氧化钠 (NaOH) 和磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 购自天津市大茂化学试剂厂。PVA(聚合度为 124)、硝酸铜六水合物 ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和 $\text{M-Fe}_3\text{O}_4$ 购自上海麦克林生化科技股份有限公司。实验溶液均采用去离子水 (DI) 配置。

用 KH_2PO_4 配制质量浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸盐储备液, 不同 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度的废水由磷酸盐储备液稀释, 调节 pH=7 后使用。低质量浓度 ($0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 磷酸盐废水, 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 和 NaOH 调节, 高质量浓度 ($10 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 磷酸盐废水用 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 和 NaOH 调节。

1.2 M-La-CS/PVA 的制备

M-La-CS/PVA 制备流程如图 1 所示。首先将 3 g CS 溶解于 50 mL 2% CH_3COOH 中, 磁力搅拌至完全溶解; 将 6 g PVA 加入 100 mL DI 中加热至 95°C 并不断搅拌, 使 PVA 充分溶解。将上述两种溶液混合均匀, 然后向混合溶液中加入 6.5 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体, 搅拌均匀, 确保 La 均匀分散在溶液中后, 再加入 1 g $\text{M-Fe}_3\text{O}_4$ 粉末, 搅拌均匀, 并超声 5 min 消除气泡。最后, 将得到的溶液逐滴滴入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中, 形成直径约 5 mm 的球状水凝胶, 静置 3 h 后用 DI 洗至中性, 置于 -20°C 下冰箱中冷冻 12 h 后放入冷冻干燥机中冷冻干燥 24 h, 得到 M-La-CS/PVA 吸附剂。制备过程中, 若不加 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体, 则得到 M-CS/PVA 吸附剂; 若不加 $\text{M-Fe}_3\text{O}_4$ 粉末, 则得到 La-CS/PVA 吸附剂; 若不加 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体也不加 $\text{M-Fe}_3\text{O}_4$ 粉末, 则得到 CS/PVA 载体。

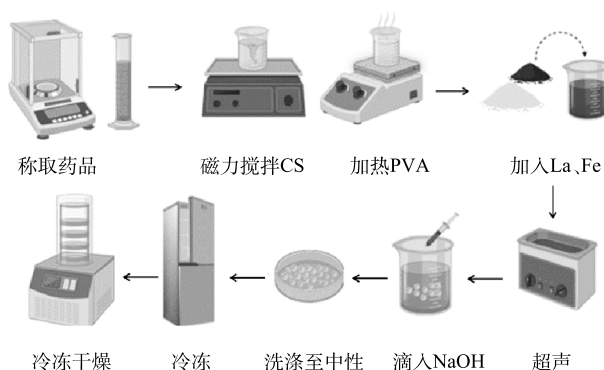


图 1 M-La-CS/PVA 水凝胶制备流程

Fig. 1 Preparation process of M-La-CS/PVA hydrogel

1.3 实验方法

1) 吸附性能研究。在恒温振荡箱内进行实验, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 温度为 25°C , 转速为 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。考察溶液 pH, 吸附剂投加量, 共存阴离子等因子对 M-La-CS/PVA 吸附除磷效果的影响。pH 考察范围为 1~12, 取整数值。参考天然水体 pH (pH=6.8~7.2), 在中性条件下, 即 pH=7 时, 考察 M-La-CS/PVA 投加量对吸附除磷效果的影响, M-La-CS/PVA 投加量分别为 0.5、1.0、1.5、2.0、4.0 和 $6.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在 pH=7 时, M-La-CS/PVA 最佳投加量, 即 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 考察不同浓度 ($1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 共存阴离子 NO_3^- 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 对 M-La-CS/PVA 吸附除磷性能的影响。在考察吸附时间因子, 进行了预实验, 结果表明, 在 M-La-CS/PVA 投加量 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=7 条件下, 反应 60 min 后, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度低于 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 因此, 最大吸附时间选择 60 min。

为了进一步考察 $\text{M-Fe}_3\text{O}_4$ 掺杂对 M-La-CS/PVA 吸附除磷效果的影响, 在 pH=7 时, M-La-CS/PVA 和 La-CS/PVA 投加量均为 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 对比相同吸附时间后水中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度。

2) 吸附动力学分析。在恒温振荡箱内进行, 在初始 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 温度为 25°C , 转速为 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, pH=7, M-La-CS/PVA 投加量 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, 在不同吸附时间, 即 5、15、30、45、60、75、90、120、150、180 和 240 min 时取样, 测定 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度。分别采用准一级动力学方程 (式 (1))、准二级动力学方程 (式 (2)) 和颗粒内扩散方程 (式 (3)) 对吸附动力学实验数据进行拟合。

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

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

$$q_t = k_{di} t^{1/2} + C \quad (3)$$

式中: q_e 为平衡时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_t 为 t 时刻时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; t 为吸附时间, min ; k_1 为准一级动力学常数, $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$; k_2 为准二级动力学常数, $\text{g} \cdot (\text{min} \cdot \text{mg})^{-1}$; k_{di} 为颗粒内扩散的速率常数, $\text{mg} \cdot \text{min}^{-0.5} \cdot \text{g}^{-1}$; C 为常数, 颗粒内扩散方程的截距。

3) 吸附等温线。在恒温振荡箱内进行, 分别考察 25、35 和 45 $^{\circ}\text{C}$ 时, 不同初始 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度 (10~100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 下 M-La-CS/PVA 的吸附性能。反应条件: 转速 150 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$, M-La-CS/PVA 投加量 1 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=7$, 反应时间 24 h。采用 Langmuir 模型 (式 (4)) 和 Freundlich 模型 (式 (5)) 对数据进行拟合。

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

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

式中: C_e 为平衡时吸附质的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; q_e 为平衡时吸附质的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_m 为吸附剂的最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_L 为 Langmuir 常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; K_F 为 Freundlich 常数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$; n 为与吸附强度有关的常数。

4) 吸附热力学分析。通过式 ((6)、式 (7) 和式 (8)) 计算吉布斯自由能变、焓变和熵变 3 个热力学参数。

$$K_C = q_e / C_e \quad (6)$$

$$\Delta G^D = -RT \ln(K_C) \quad (7)$$

$$\ln(K_C) = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (8)$$

式中: K_C 为吸附平衡常数, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; ΔG^D 为吉布斯自由能变, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为通用气体常数, 8.314 $\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$; T 为吸附反应的温度, K ; ΔS° 为熵变, $\text{kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$; ΔH° 为焓变, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

1.4 脱附与再生

为研究 M-La-CS/PVA 吸附 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的循环使用性能, 在确定解吸液的基础上, 进行 5 次吸附-脱附循环实验。解吸液共 6 种, 分别为 2 种浓度 (0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 HCl 溶液、3 种浓度 (0.1、1 和 3 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 NaOH 溶液及 3 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 与 1.5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 混合溶液。反应条件: $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度为 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 温度 25 $^{\circ}\text{C}$, 转速 150 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$, 吸附饱和的 M-La-CS/PVA 投加量 1 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应时间 24 h。

1.5 分析测定方法

通过全自动比表面积及孔隙分析仪 (BET, Micromeritics ASAP 2460, USA) 测定 M-La-CS/PVA 孔隙结构特征; 采用流变仪 (Anton Paar MCR 302, AT) 测定 M-La-CS/PVA 的储能模量; 采用扫描电子显微镜 (SEM, Tescan Mira Lms, CZ) 分析 M-La-CS/PVA 和 M-CS/PVA 的表面和内部形貌; 采用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku Ultima IV, JPN) 测定 M-La-CS/PVA 的晶体结构; 采用傅里叶红外光谱 (FTIR, Thermo Scientific Nicolet iS20, USA) 测定 M-La-CS/PVA 的官能团; 采用热重分析仪 (TG, Netzsch STA 449 F5, DE) 测定 M-La-CS/PVA 的热稳定性; 采用振动样品磁强计 (VSM, LakeShore 7404, USA) 测定 M-La-CS/PVA 的饱和磁化强度; 采用 Zeta 电位分析仪 (DLS, Malvern Zetasizer Nano ZS ZEN3600, UK) 测定 M-La-CS/PVA 的 Zeta 电位; 采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Thermo Scientific K-Alpha, USA) 对 M-La-CS/PVA 进行化学成分分析; 采用钼酸铵分光光度法 (GB 11893-89) 测定水中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 M-La-CS/PVA 表征结果

1) 比表面积及平均孔径。通过 BET 表征, 考察 CS/PVA、M-CS/PVA 和 M-La-CS/PVA 比表面积及平

均孔径大小。结果发现, 载体 CS/PVA 比表面积为 $0.925\ 6\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 总孔容为 $0.006\ 5\ \text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, 平均孔径为 $28.049\ 5\ \text{nm}$; 添加 $\text{M-Fe}_3\text{O}_4$ 后, M-CS/PVA 比表面积增加到 $1.909\ 0\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 总孔容增至 $0.011\ 3\ \text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, 但平均孔径减至 $23.587\ 7\ \text{nm}$ 。 M-La-CS/PVA 的比表面积、总孔容、平均孔径比 M-CS/PVA 分别增加了 52.90%、64.58% 和 25.00%, 平均孔径比载体 CS/PVA 增加了 10.82%。更高的比表面积以及更大的孔容和平均孔径利于磷酸盐在其内部扩散和吸附^[2]。

2) 弹性分析。图 2 为 M-La-CS/PVA 的储能模量和损耗模量随频率的变化曲线。 M-La-CS/PVA 的储能模量大于其损耗模量表现出较强的固态凝胶特性, 主要发生弹性形变^[13]。 M-La-CS/PVA 的储能模量在固定应变下随频率的增大逐渐缓慢提高, 在 23~45 kPa 内, 具有良好的机械强度, 在承受外力时具有较好的抵抗变形能力^[14]。主要归因于 CS 和 PVA 之间的分子纠缠和相互作用^[15], PVA 在水凝胶中起到胶水的作用, 不仅能够与 CS 紧密结合, 形成稳定的网络结构, 还能够将 M-La-CS/PVA 中的无机成分 La 有效地连接起来, 进一步增强 M-La-CS/PVA 的稳定性和机械性能^[16]。

3) 表面和内部形貌。图 3 为 M-La-CS/PVA 和 M-CS/PVA 的 SEM 图像。 M-La-CS/PVA 外形呈近似球形 (图 3(a)), 而 M-CS/PVA 形状不规则 (图 3(b))。这是因为 M-La-CS/PVA 混合液比 M-CS/PVA 混合液具有更低的黏度和更高的表面张力, 液体分子之间的内聚力更高^[17], 导致 M-La-CS/PVA 溶液滴在 NaOH 溶液中形成了更加规则的球体。 M-La-CS/PVA 的横截面显示出多孔的内部结构 (图 3(c))。磷酸盐可在内部孔道充分扩散, 并与更多吸附位点接触, 促进吸附过程。

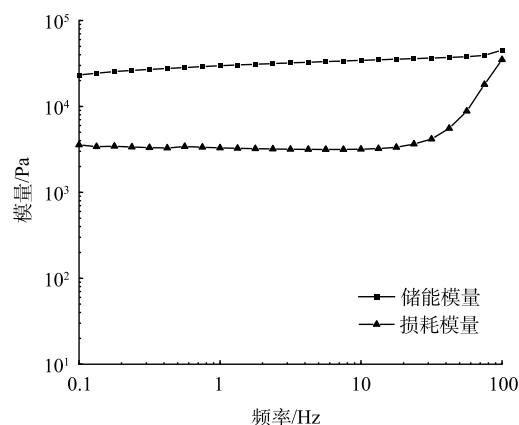


图 2 M-La-CS/PVA 的储能模量和损耗模量随频率的变化曲线

Fig. 2 Changes in the storage modulus and loss modulus of M-La-CS/PVA with frequency

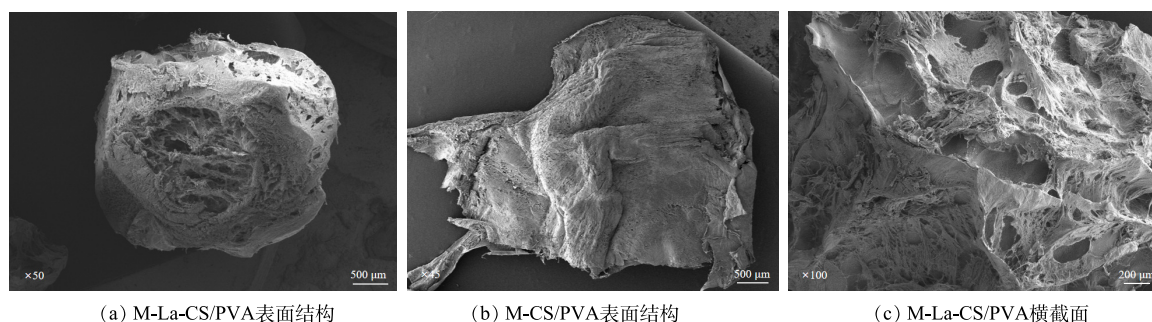


图 3 M-La-CS/PVA 和 M-CS/PVA 的 SEM 表征结果

Fig. 3 SEM images of M-La-CS/PVA and M-CS/PVA

4) 晶体结构分析。图 4 为 M-La-CS/PVA 吸附磷酸盐前后的 XRD 图。吸附前, 在 $2\theta=15.78^\circ$ 、 27.74° 、 39.66° 、 48.34° 、 56.39° 和 58.94° 处的特征衍射峰是 $\text{La}(\text{OH})_3$ 结晶 [JCPDS 65-0585], 这是由于在 M-La-CS/PVA 的制备过程中使用了 NaOH 溶液, La 以 $\text{La}(\text{OH})_3$ 形式负载于 M-La-CS/PVA 上^[18]。在 $2\theta=30.23^\circ$ 、 35.65° 、 43.27° 、 53.57° 、 57.26° 和 62.83° 处的 6 个衍射峰分别对应指数分别为 (220)、(311)、(400)、(422)、(440) 和 (511), 与具有尖晶石结构的 Fe_3O_4 晶体匹配良好 [JCPDS 00-019-0629], 表明凝胶性质不影响 Fe_3O_4 的结构^[19]。吸附磷酸盐后出现 LaPO_4 的特征衍射峰 [JCPDS 04-009-6183], 即 $14.78^\circ(100)$ 、 $19.46^\circ(101)$ 、 $29.87^\circ(200)$ 、 $31.22^\circ(211)$ 、 $43.22^\circ(212)$ 和 $48.55^\circ(312)$, 表明部分磷酸盐与 $\text{La}(\text{OH})_3$ 中的羟基发生了交换, 在吸附剂上形成了 LaPO_4 ^[20]。

5) 官能团分析。图 5 为 M-La-CS/PVA 吸附磷酸盐前后 FTIR 光谱图。 M-La-CS/PVA 吸附磷酸盐前在

3 303 cm^{-1} 处有明显吸收峰, 归因于 M-La-CS/PVA 中氨基和羟基拉伸振动引起的^[21]。吸附磷酸盐后羟基的吸收峰位移到了 3 391 cm^{-1} 处, 是由于磷酸盐和 M-La-CS/PVA 发生了配体交换作用^[22], 导致了羟基的位置发生了变化。1 423 cm^{-1} 处为 La-OH 吸收峰^[23], 649 cm^{-1} 处的特征峰与 Fe-O 的拉伸振动有关^[24], 说明 La 和 Fe 被成功负载于 CS/PVA 载体上。M-La-CS/PVA 吸附磷酸盐后在 535 cm^{-1} 处出现新峰, 该峰归因于 P-O 键的拉伸振动^[25], 表明 M-La-CS/PVA 已成功吸附了磷酸盐。

6) 热重分析。图 6 为 M-La-CS/PVA 的热重分析曲线图。在氮气气氛下通过 TG 分析 M-La-CS/PVA 的热稳定性, M-La-CS/PVA 的质量在整个过程中呈逐渐下降的趋势。从室温到 200 $^{\circ}\text{C}$, M-La-CS/PVA 的质量损失了 10.91%, 这是由于游离的水分蒸发所致^[26]; 在 200~350 $^{\circ}\text{C}$ 时, 失质量率约为 33.18%, 主要原因是温度升高 CS 的三维网络结构发生分解, CS 主链中 C-O-C 糖苷键断裂^[2], 还有一些不稳定的官能团, 如氨基和一部分羟基的分解^[27]; 350~800 $^{\circ}\text{C}$ 的失质量率约为 21.61%, 主要热重损失归因于 PVA 分子中羟基的分解^[28]; 800 $^{\circ}\text{C}$ 仍有 34.30% 残留。这些结果表明, M-La-CS/PVA 具有良好的热稳定性, 可归因于 CS 和 PVA 之间通过疏水侧链聚集以及分子间和分子内氢键的相互作用, 形成了相对致密的聚合物网络结构^[29], 使得 La 和 M- Fe_3O_4 负载在其上, 需要更多的能量进行分解^[30]。

7) 磁性分析。图 7(a) 为 M-La-CS/PVA 的磁滞回线图。M-La-CS/PVA 的饱和磁化强度为 6.14 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 。磁化强度随着外加磁场强度的增大而逐渐升高, 表明 M-La-CS/PVA 对外加磁场的响应是积极的^[31]。磁滞回线表现出与原点对称的 S 形, 说明 M-La-CS/PVA 的磁化状态能够迅速且可逆地跟随磁场的变化, 没有发生滞后现象。剩余磁性和矫顽力均为 0, 表明 M-La-CS/PVA 在磁场去除后不会保留任何磁性, 且不需要额外的反向磁场来消除其磁性^[32]。可见, M-La-CS/PVA 是一种超顺磁性材料。当添加外部磁场时 (图 7(b)), M-La-CS/PVA 能够快速地被磁铁吸附, 实现吸附剂在溶液中快速完全分离。

8) 零电荷点分析。图 8 是 M-La-CS/PVA 在不同 pH 条件下的 Zeta 电位变化图。M-La-CS/PVA 的表面电荷很大程度上取决于溶液的 pH^[33]。测得 M-La-CS/PVA 的零点电荷 $\text{pH}_{\text{pzc}}=9.22$, M-La-CS/PVA 在很宽的 pH 范围内具有永久正电荷, 这种永久正电荷特性可能是由于 La 的掺入增加了 M-La-CS/PVA 的正电性^[34]。此外, CS 和 PVA 之间的相互作用 (如氢键) 也促进了正电荷的保持。当溶液 $\text{pH}<\text{pH}_{\text{pzc}}$ 时, M-La-CS/PVA 表面一些可质子化官能团会倾向于与溶液中的 H^+ 结合, 从而发生质子化过程, 导致表面带正电荷;

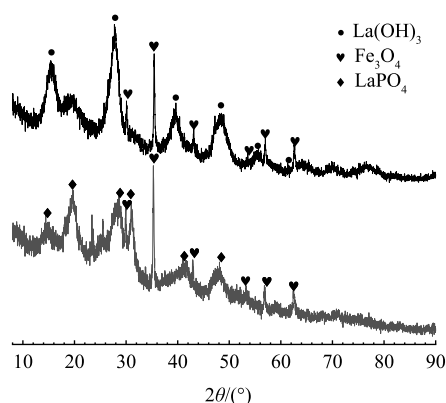


图4 M-La-CS/PVA 的 XRD

Fig. 4 XRD patterns of M-La-CS/PVA

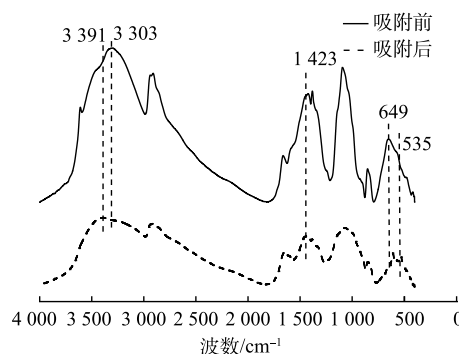


图5 M-La-CS/PVA 的 FTIR 光谱

Fig. 5 FTIR spectra of M-La-CS/PVA

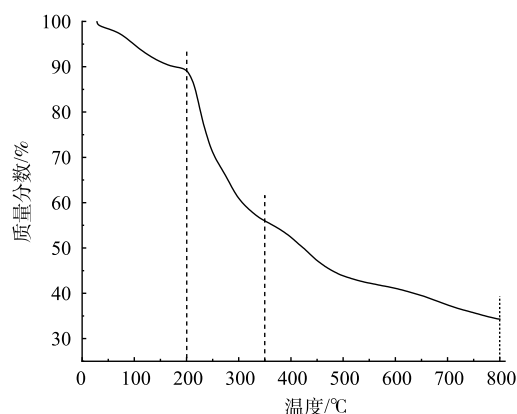


图6 M-La-CS/PVA 的热重分析曲线

Fig. 6 Thermogravimetric analysis curve of M-La-CS/PVA

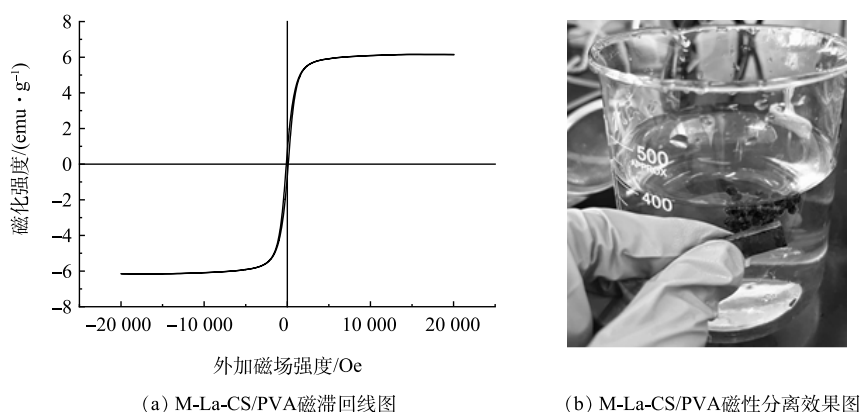


图 7 M-La-CS/PVA 磁分离特性分析

Fig. 7 Magnetic separation effect of M-La-CS/PVA

当溶液 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时, M-La-CS/PVA 表面已质子化的官能团与溶液中 OH^- 发生反应, 释放质子, 从而发生去质子化过程, 导致表面带有负电荷。

2.2 吸附性能研究

1) 初始 pH 影响。图 9 是不同初始 pH 对 M-La-CS/PVA 吸附磷酸盐的影响。当 pH 为 1 和 2 时, 无吸附效果。在酸性条件 ($\text{pH}=3\sim7$) 下, 随着 pH 增加, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 去除率呈先增加后减小趋势, 在 $\text{pH}=4$ 时, M-La-CS/PVA 吸附效果最好, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 去除率为 92.37%。在碱性条件 ($\text{pH}=8\sim12$) 下, 随着 pH 的增大, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 去除率逐渐降低, 在 $\text{pH}=10$ 时, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 去除率为 61.40%, 此时 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度为 $0.19 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。pH=12 时, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 去除率为 36.11%。

$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 去除率与不同 pH 下磷的存在形态及 M-La-CS/PVA 的 pH_{pzc} 有关。在 $\text{pH} \leq 3$ 时, 水体中磷主要以 H_3PO_4 和 H_2PO_4^- 的形态存在^[35], 而 M-La-CS/PVA 表面 La 以 La-OH_2^+ 正电形态存在, 这使得 La-OH_2^+ 与 H_3PO_4 结合的困难增加^[36], 不利于磷的吸附。当 $\text{pH}=4$ 时, 水体中磷主要以 H_2PO_4^- 形式存在^[37], 易于与荷正电的 M-La-CS/PVA 发生静电相互作用, 提高磷酸盐吸附效率。当溶液 pH 继续增大, OH^- 浓度增加, 与 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 竞争吸附位点, 且 M-La-CS/PVA 所带正电荷减少, 静电作用减弱^[38]。当溶液 $\text{pH} > 7$ 时, 磷酸盐存在形态主要为 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} , 与一价的 H_2PO_4^- 相比, HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 的吸附自由能较高^[39], 不利于磷的吸附, 且当溶液 $\text{pH} > 9.22 (\text{pH}_{\text{pzc}})$ 时, M-La-CS/PVA 表面去质子化带负电荷, 与磷酸盐阴离子产生电荷排斥, 导致 M-La-CS/PVA 吸附性能进一步降低。

2) 投加量影响。图 10 是 M-La-CS/PVA 不同投加量对磷酸盐吸附效果的影响。随着 M-La-CS/PVA 的投加量增大, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 去除率呈现出迅速提升后逐渐趋于平稳的趋势, 当 M-La-CS/PVA 投加量从 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $2.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 去除率由 39.60% 升至 81.03%, 但 M-La-CS/PVA 对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附

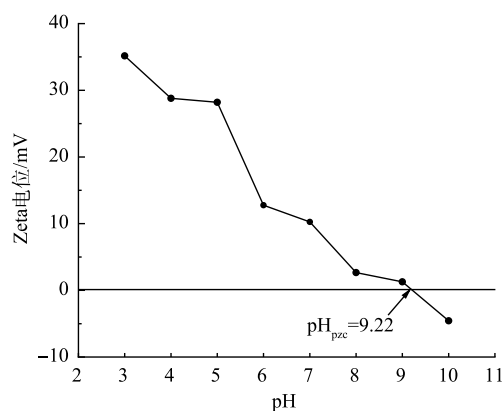


图 8 M-La-CS/PVA 不同 pH 下的 Zeta 电位

Fig. 8 Zeta potential of M-La-CS/PVA at different pH

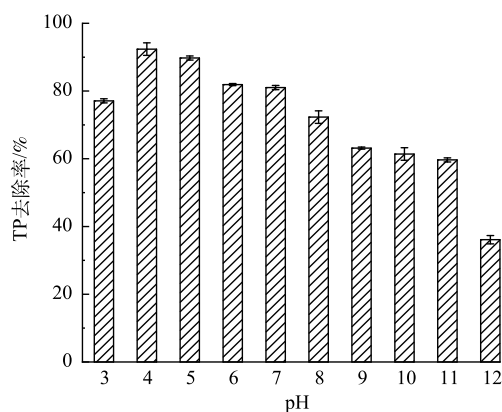


图 9 初始 pH 对 M-La-CS/PVA 吸附磷酸盐的影响

Fig. 9 Effect of initial pH on phosphate adsorption by M-La-CS/PVA

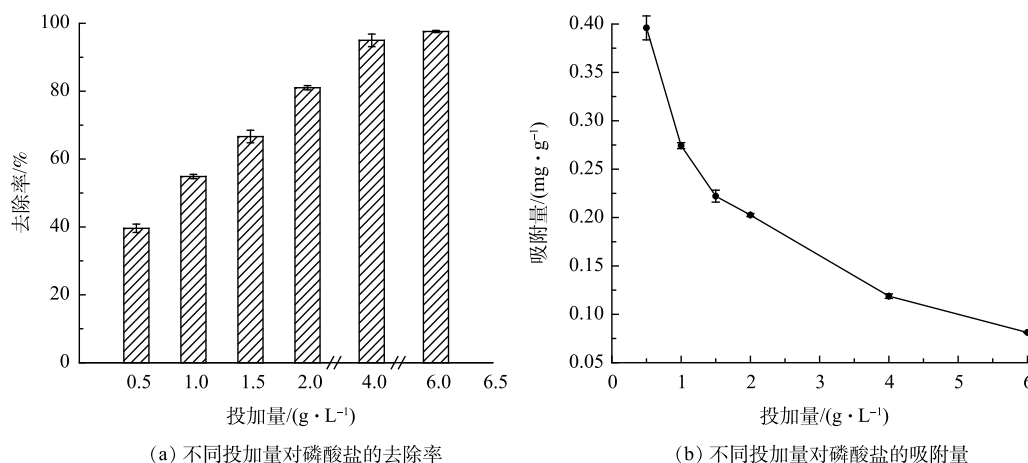


图 10 投加量对 M-La-CS/PVA 吸附磷酸盐的影响

Fig. 10 Effect of dosage on phosphate adsorption by M-La-CS/PVA

量由 $0.396 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 下降至 $0.081 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 10(b))。分析原因为, 随着 M-La-CS/PVA 投加量的增加, 可利用的吸附位点也逐渐增加, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 去除率随之增加。然而, 水体中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的量是有限的, 当溶液中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度低至一定程度时, M-La-CS/PVA 吸附位点得不到有效利用, 使得单位 M-La-CS/PVA 吸附剂对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 吸附量逐渐下降。当投加量从 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $6.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 去除率仅增加了 16.57%, M-La-CS/PVA 吸附量降至 $0.081 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。因此, 在实践中 M-La-CS/PVA 投加量推荐采用 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3) 共存阴离子影响。图 11 是不同浓度共存阴离子对 M-La-CS/PVA 吸附磷酸盐的影响。在实际废水中, 常存在多种其他阴离子如 NO_3^- 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 及 SO_4^{2-} 与磷酸盐共存^[40]。这些共存阴离子的存在可能会对 M-La-CS/PVA 吸附 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的效果产生影响。由图 11 可以看出, 共存阴离子 NO_3^- 、 Cl^- 及 SO_4^{2-} 对 M-La-CS/PVA 吸附磷酸盐几乎没有影响。

CO_3^{2-} 会对抑制 M-La-CS/PVA 对磷酸盐的吸附, 当 CO_3^{2-} 浓度为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 去除率分别下降了 4.36% 和 11.34%。分析认为, 可能有 2 个方面原因。一方面是由于 CO_3^{2-} 的添加导致溶液 pH 增加所致, 添加 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CO_3^{2-} 后, 溶液 pH 由 7 分别增大至 8.17 和 8.39, 此时溶液中 98% 以上碳酸化合物以 HCO_3^- 存在, pH 增大抑制了 M-La-CS/PVA 与磷酸盐之间的静电作用^[41]。若添加 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CO_3^{2-} 后调节溶液 pH 至中性后进行吸附, 此时碳酸化合物 80% 以 HCO_3^- 存在, 20% 以 CO_3^{2-} 存在, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 去除率下降幅度降低, 分别下降了 2.18% 和 6.98%。另一方面, HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 均与 La 之间有强烈的亲和力, 与 M-La-CS/PVA 表面含 La 活性位点进行配体交换生成 $\text{La}(\text{HCO}_3)_3$ 和 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ ^[42], $\text{La}(\text{HCO}_3)_3$ 与 LaPO_4 溶度积常数相似, 表明 HCO_3^- 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 在与 La 结合时竞争力相当, $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 的 $K_{\text{sp}} = 3.98 \times 10^{-34}$ 远低于 LaPO_4 ($K_{\text{sp}} = 3.7 \times 10^{-23}$), 表明 CO_3^{2-} 与 La 的结合能力比 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 与 La 的结合能力更强, 会竞争更多的吸附位点, 从而导致 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 去除率降低^[43]。

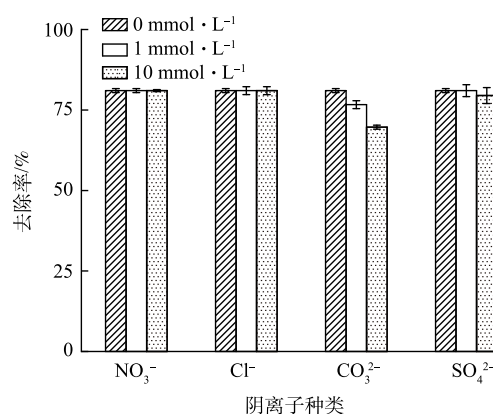


图 11 共存阴离子对 M-La-CS/PVA 吸附磷酸盐的影响

Fig. 11 Effect of coexisting anions on phosphate adsorption by M-La-CS/PVA

4) Fe 元素影响。图 12 是 M-La-CS/PVA 和 La-CS/PVA 吸附剂对磷酸盐吸附性能的影响。在相同实验条件下, M-La-CS/PVA 对磷酸盐的去除率均比 La-CS/PVA 略高, 但均不超过 6%。通过 BET、XRD 及 FTIR 等表征手段分析, 可能是由于 La 和具有尖晶石结构 M- Fe_3O_4 的掺入, 使 M-La-CS/PVA 具有较大的比

表面积, 以及提供了更多羟基基团作为活性位点, 通过内球络合提高了磷吸附效果。M-La-CS/PVA 的磁性特征使得 M-La-CS/PVA 表现出独特的优势。

2.3 吸附动力学

M-La-CS/PVA 准二级动力学模型 ($R^2=0.989\ 3$) 比准一级动力学模型 ($R^2=0.967\ 3$) 能更好的描述 M-La-CS/PVA 对磷酸盐的吸附过程 (图 13(a)), 表明 M-La-CS/PVA 吸附磷酸盐的主要过程是化学吸附^[44]。采用颗粒内扩散模型进一步考察 M-La-CS/PVA 吸附过程中速率步骤, 发现 M-La-CS/PVA 吸附过程经历了 3 个阶段 (图 13(b))。首先, 外扩散阶段 ($R^2=0.994\ 6$), 此阶段溶液中的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 迅速扩散到 M-La-CS/PVA 表面, 由于 M-La-CS/PVA 表面含有大量的吸附位点, 可与 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 充分结合。其次, 孔隙扩散阶段 ($R^2=0.923\ 1$), 此时 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 从 M-La-CS/PVA 外表面扩散到内部。最后, 扩散平衡阶段 ($R^2=0.885\ 7$), 因为水体中剩余的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度极低, 并且较多吸附位点已被占用^[45], 导致 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 去除率降低。由于 3 条拟合曲线未过原点, 说明吸附速率由外扩散和孔隙扩散共同决定, 因此, 增加 M-La-CS/PVA 的孔隙度有利于提高其对磷酸盐的吸附, 这与朱畅^[46]的研究结果一致。

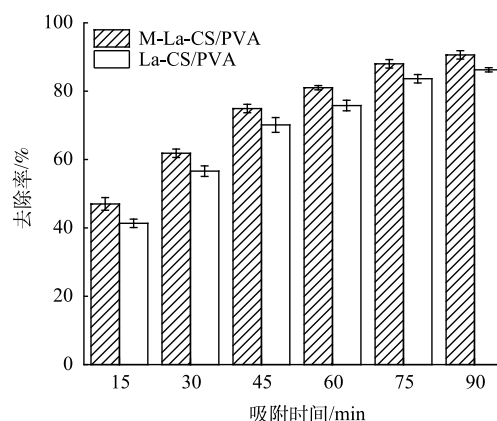


图 12 Fe 对 M-La-CS/PVA 吸附磷酸盐的影响

Fig. 12 Effect of Fe on phosphate adsorption by M-La-CS/PVA

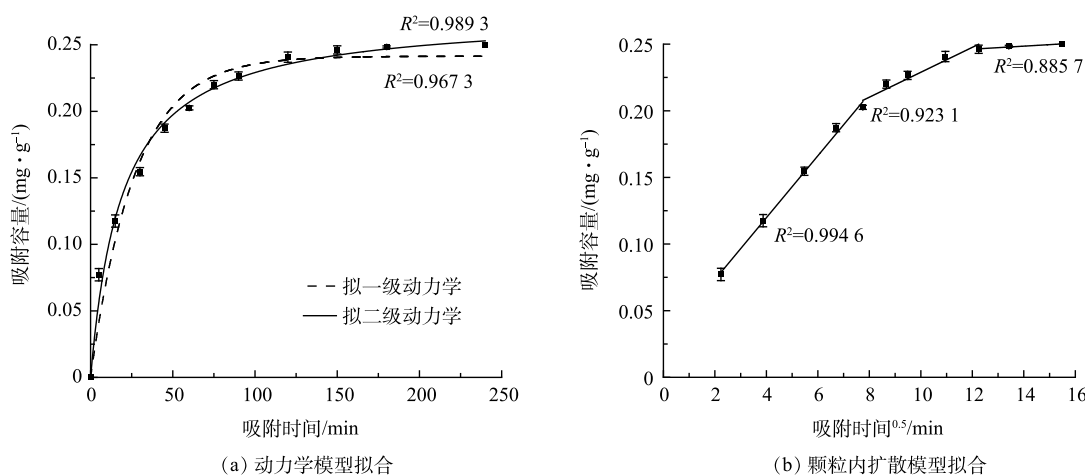


图 13 磷吸附动力学拟合曲线

Fig. 13 Fitting curves of phosphorus adsorption kinetics

2.4 吸附等温线

吸附等温线用于描述恒温下不同平衡浓度 (C_e) 与平衡吸附量 (q_e) 之间的关系^[47]。采用 Langmuir 和 Freundlich 模型对不同温度下 M-La-CS/PVA 吸附数据进行拟合。拟合结果见图 14, 拟合参数见表 1。如图 14 所示, 无论用 Langmuir 或 Freundlich 模型拟合, 随着温度升高, M-La-CS/PVA 对磷酸盐的吸附量均增加, 说明该吸附过程为吸热反应, 温度升高有利于吸附反应^[48]。从表 1 可以看出, 3 种温度下, Freundlich 模型均比 Langmuir 模型能更好地描述 M-La-CS/PVA 对磷酸盐的吸附过程, 表明该吸附过程为非均相的多分子层吸附^[49], n^{-1} 在 0~1 且接近 0 的范围内, 表明 M-La-CS/PVA 对磷酸盐吸附良好^[50]。M-La-CS/PVA 在 25 °C 时对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的饱和吸附量 (q_m) 为 45.27 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

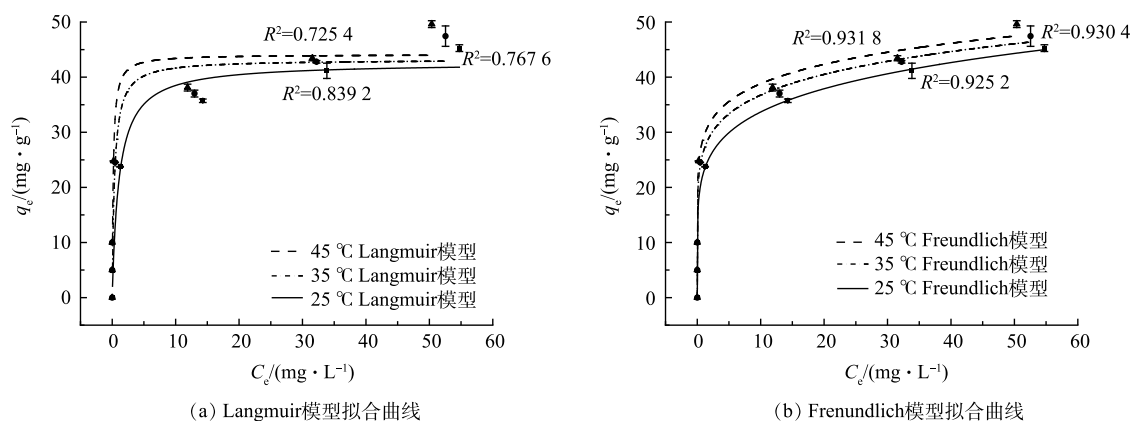


图 14 磷吸附等温线拟合曲线

Fig. 14 Fitting curves of phosphorus adsorption isotherm

2.5 吸附热力学

为了进一步研究 M-La-CS/PVA 对磷酸盐吸附的热力学行为, 计算了在不同温度下热力学参数, 包括吉布斯自由能变 (ΔG° , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)、焓变 (ΔH° , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 和熵变 (ΔS° , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。结果如图 15 和表 2 所示, ΔG° 在 3 个温度下均为负值, 表明了 M-La-CS/PVA 对磷酸盐的吸附是可行的且是自发性的^[19]。并且, 随着温度的升高, ΔG° 的绝对值逐渐增大, 表明温度的升高有利于吸附的进行, 同吸附等温线研究结果 (图 14) 一致^[51]。 ΔH° 为 $2.832\ 1\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}>0$, 表明 M-La-CS/PVA 吸附磷酸盐是一个吸热过程^[52]。 ΔS° 为 $36.237\ 0\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}>0$, 表明在吸附过程中, M-La-CS/PVA 与磷酸盐溶液界面处的随机性有所增加, 磷酸盐与 M-La-CS/PVA 有较强的亲和力, 使得磷酸盐能够更容易地吸附在 M-La-CS/PVA 的表面^[38]。

2.6 脱附与再生

0.1 和 $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 作为解吸液, M-La-CS/PVA 在第 1 次循环后吸附能力分别为初始吸附能力的 10.82% 和 13.00%, $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 作为解吸液第 1 次解吸后 M-La-CS/PVA 的吸附量仅有 $3.82\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 故这 3 种解吸液不再进行后续吸附-解吸循环实验。其余不同解吸液完成 5 次吸附-解吸循环实验后 M-La-CS/PVA 吸附量及解吸量结果见表 3。由表 3 可以看出, $3\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 和 $1.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 混合液作为解吸液对 M-La-CS/PVA 的解吸效果最好, 循环 5 次后, 吸附容量仍保持初始吸附容量的 73.03%, 吸附容量为 $25.51\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。分析认为 NaOH 可以降低吸附剂对磷酸盐的吸附能力, 而 NaCl 则通过离子交换过程将磷酸盐从吸附剂中解吸出来^[53]。此外, M-La-CS/PVA 可以通过磁性回收, 可见 M-La-CS/PVA 具有良好的分离回收及重复使用性能。

表 1 等温线拟合参数

Table 1 Isotherm fitting parameters

温度/ °C	Langmuir			Freundlich		
	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_L	R^2	n^{-1}	K_F	R^2
25	42.627 1	0.931 2	0.839 2	0.170 4	25.037 4	0.925 2
35	43.195 6	2.696 8	0.767 6	0.140 3	25.594 6	0.930 4
45	44.114 8	6.064 6	0.725 4	0.124 9	26.912 6	0.931 8

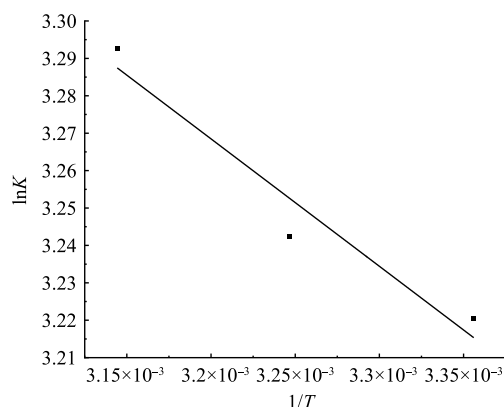


图 15 热力学拟合曲线

Fig. 15 Thermodynamic fitting curve

表 2 热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters

温度/K	$\Delta G^\circ/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H^\circ/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S^\circ/(\text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1})$
298	-7.978 7		
308	-8.302 8	2.832 1	36.237 0
318	-8.705 1		

2.7 吸附机理

结合表征结果和吸附实验结果, 探究 M-La-CS/PVA 的吸附机理。如图 16 所示, M-La-CS/PVA 较大的比表面积和球状结构利于 PO_4^{3-} -P 在其内部扩散和迁移, 当 PO_4^{3-} -P 与 M-La-CS/PVA 接触时, 会发生化学反应。FTIR 表征结果 (图 5) 表明, M-La-CS/PVA 上羟基与 PO_4^{3-} -P 发生了配体交换反应^[54], 生成了 P-O 新官能团。XPS 表征结果表明, M-La-CS/PVA 吸附 PO_4^{3-} -P 后, 在 132.08 eV 处出现 1 个新峰, 对应于 P2p 的特征峰, 证明了 PO_4^{3-} -P 已被成功吸附 (图 17)。吸附 PO_4^{3-} -P 前 La3d 的峰分别位于 834.08 eV 和 851.08 eV 处, 而吸附 PO_4^{3-} -P 后这 2 个峰均正移了 1.0 eV, 即向更高能量的方向发生了偏移, 这种偏移现象是由于 La 和 PO_4^{3-} -P 发生了配体交换反应, 形成了 La-O-P 内球络合物^[55], 并且出现的 P2p 的结合能 (132.08 eV) 低于 KH_2PO_4 中 P2p 的结合能 (134.00 eV), 说明吸附过程中有电子的重新分布, 进一步证实了 M-La-CS/PVA 对磷酸盐的化学吸附作用^[56]。此外, 实验观察到 M-La-CS/PVA 吸附 PO_4^{3-} -P 后溶液的 pH 略微增大, 增加幅度在 0.5~1.5, 以初始 pH=7 时为例, 吸附后溶液 pH 增至 7.81, 一方面, 可能是由于 M-La-CS/PVA 在化学吸附过程中释放了额外的 OH^- 到溶液中, 另一方面, 也可能形成的络合物碱性更强所致。

M-La-CS/PVA 吸附 PO_4^{3-} -P 过程也有静电吸附作用。Zeta 电位表征结果 (图 8) 表明当溶液 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时, M-La-CS/PVA 可通过强烈的静电作用去除水体中 PO_4^{3-} -P。结合初始 pH 影响分析结果, 证实了静电吸附在磷酸盐去除过程中的关键作用。综上所述, M-La-CS/PVA 吸附磷酸盐主要是通过配体交换及静电吸附共同作用。

3 结论

1) M-La-CS/PVA 具有较大的比表面积、孔容和平均孔径, 外部为球状, 内部为多孔结构。具有良好的热稳定性及磁分离特性。FTIR、XPS 等表征结果表明 La 和 Fe 被成功掺杂。

2) M-La-CS/PVA 吸附磷酸盐过程受 pH 影响, 在 $\text{pH}=3\sim 11$ 内保持较高的 PO_4^{3-} -P 去除率, 对于水中低质量浓度 ($0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 磷酸盐, 出水 PO_4^{3-} -P 质量浓度低于 $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在 $\text{pH}=4$ 时 PO_4^{3-} -P 去除率最高 (92.37%); 增加 M-La-CS/PVA 投加量能提高 PO_4^{3-} -P 去除率, 最佳投加量为 $2.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; 共存阴离子 NO_3^- 、 Cl^- 及 SO_4^{2-} 对 M-La-CS/PVA 吸附磷酸盐几乎没有影响, CO_3^{2-} 离子 ($10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 使得 PO_4^{3-} -P 去除率降低了 11.34%。

3) M-La-CS/PVA 吸附过程符合准二级动力学模型和 Frenundlich 等温模型, 吸附过程为非均相的多分

表 3 不同解吸液下 M-La-CS/PVA 吸附量和解吸量

Table 3 Adsorption and desorption of M-La-CS/PVA with different desorption solutions

解吸液	第5次吸附量/ 初始吸附量/%	第5次 解吸量/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
$1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$	26.03	11.99
$3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$	44.76	19.41
$3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 和 $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl}$	73.03	25.51

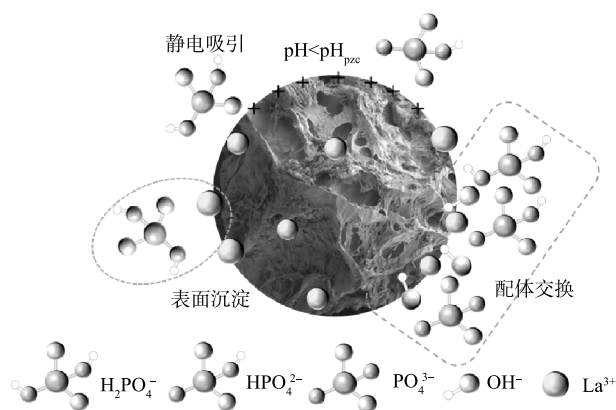


图 16 M-La-CS/PVA 吸附磷酸盐机理示意图

Fig. 16 Schematic diagram of phosphate adsorption mechanism by M-La-CS/PVA

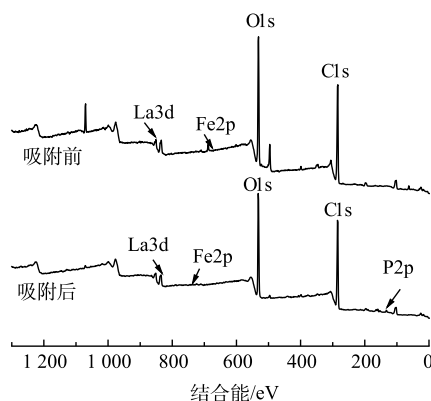


图 17 M-La-CS/PVA 吸附磷酸盐前后 XPS 表征结果

Fig. 17 XPS spectra of M-La-CS/PVA before and after phosphate adsorption

子层化学吸附, 在 25 ℃ 时饱和吸附量为 45.27 mg·g⁻¹。P-O 与 La-O-P 之间的化学键和静电吸附作用在磷酸盐吸附中起主导作用。

4) 以 3 mol·L⁻¹ NaOH 和 1.5 mol·L⁻¹ NaCl 混合液作为 M-La-CS/PVA 解吸液, 经 5 次吸附-解吸循环, 仍保持初始吸附容量的 73.03%, M-La-CS/PVA 可磁性分离, 循环使用效果良好。

参 考 文 献

- [1] LI X Y, NAN H Y, JIANG H R, et al. Research trends on phosphorus removal from wastewater: A review and bibliometric analysis from 2000 to 2022 [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 55: 104201.
- [2] 单苏洁. 铜基碳酸盐吸附剂对水中磷的去除效能及机制研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2022.
- [3] 谢禹, 陈仁杰, 陶正凯, 等. 生活污水强化除磷技术研究进展[J]. *应用化工*, 2021, 50(3): 821-824.
- [4] SONG W, ZHANG L, GUO B, et al. Quaternized straw supported by La(OH)₃ nanoparticles for highly-selective removal of phosphate in presence of coexisting anions: Synergistic effect and mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 324: 124500.
- [5] CAO Y, WU X, LI B, et al. Ca-La layered double hydroxide (LDH) for selective and efficient removal of phosphate from wastewater[J]. *Chemosphere*, 2023, 325: 138378.
- [6] 崔婉莹, 艾恒雨, 张世豪, 等. 改性吸附剂去除废水中磷的应用研究进展[J]. *化工进展*, 2020, 39(10): 4210-4226.
- [7] LIN Z, CHEN J. Magnetic Fe₃O₄@MgAl-LDH@ La(OH)₃ composites with a hierarchical core-shell structure for phosphate removal from wastewater and inhibition of labile sedimentary phosphorus release[J]. *Chemosphere*, 2021, 264: 128551.
- [8] WANG Z Y, KOH K Y, YANG Y, et al. Design and optimization of an innovative lanthanum/chitosan bead for efficient phosphate removal and study of process performance and mechanisms[J]. *Chemosphere*, 2022, 306: 135468.
- [9] YIN X J, LI X, PETROPOULOS E, et al. Phosphate removal from actual wastewater via La(OH)₃-C₃N₄ adsorption: Performance, mechanisms and applicability[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 814: 152791.
- [10] ZHANG B A, CHEN N, FENG C P, et al. Adsorption for phosphate by crosslinked/non-crosslinked-chitosan-Fe (III) complex sorbents: characteristic and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 353: 361-372.
- [11] LIU S, ZHAO S, FAN F, et al. Magnetically separable and recyclable lanthanum/iron co-modified attapulgite: A sustainable option to efficiently control phosphate loading[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 348: 131294.
- [12] KONG H, WANG J, ZHANG G, et al. Synthesis of three-dimensional porous lanthanum modified attapulgite chitosan hydrogel bead for phosphate removal: Performance, mechanism, cost-benefit analysis[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 320: 124098.
- [13] 曾瑞琪, 苗钟化, 李苇舟, 等. 羧甲基纤维素钠对低酯果胶凝胶流变特性及凝胶形成的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2017, 43(8): 108-114.
- [14] 李维浩, 刘杰, 孙治斌, 等. GO/CNC/PVA 复合水凝胶制备与性能[J]. *纺织高校基础科学学报*, 2022, 35(4): 45-51.
- [15] PAN J, LI Y, CHEN K, et al. Enhanced physical and antimicrobial properties of alginate/chitosan composite aerogels based on electrostatic interactions and noncovalent crosslinking[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 266: 118102.
- [16] KANG A H, SHANG K, YE D D, et al. Rejuvenated fly ash in poly (vinyl alcohol)-based composite aerogels with high fire safety and smoke suppression[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 327: 992-999.
- [17] FENG L H, ZHANG Q, JI F Y, et al. Phosphate removal performances of layered double hydroxides (LDH) embedded polyvinyl alcohol/lanthanum alginate hydrogels[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 132754.
- [18] ZHAO Y, GUO L, SHEN W, et al. Function integrated chitosan-based beads with throughout sorption sites and inherent diffusion network for efficient phosphate removal[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 230: 115639.
- [19] WAN J, ZHU C, HU J, et al. Zirconium-loaded magnetic interpenetrating network chitosan/poly (vinyl alcohol) hydrogels for phosphorus recovery from the aquatic environment[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 423: 484-491.
- [20] 马培根. 壳聚糖为载体的除磷吸附剂的制备及其性能的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
- [21] RAJESWARI A, AMALRAJ A, PIUS A. Removal of phosphate using chitosan-polymer composites[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, 3(4): 2331-2341.
- [22] WANG B, HU X L, ZHOU D, et al. Highly selective and sustainable clean-up of phosphate from aqueous phase by eco-friendly lanthanum cross-linked polyvinyl alcohol/alginate/palygorskite composite hydrogel beads[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 298: 126878.
- [23] ZHOU Y Q, WANG Y L, DONG S X, et al. Phosphate removal by a La(OH)₃ loaded magnetic MAPTAC-based cationic hydrogel: Enhanced surface charge density and Donnan membrane effect[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022, 113: 26-39.
- [24] CHEN L, LI Y Z, SUN Y B, et al. La(OH)₃ loaded magnetic mesoporous nanospheres with highly efficient phosphate removal properties and superior pH stability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 342-348.
- [25] LIU S, FAN F Q, NI Z K, et al. Sustainable lanthanum-attapulgite/alginate hydrogels with enhanced mechanical strength for selective phosphate scavenging[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 385: 135649.
- [26] XI H, LI Q, YANG Y, et al. Highly effective removal of phosphate from complex water environment with porous Zr-bentonite alginate hydrogel beads: Facile synthesis and adsorption behavior study[J]. *Applied Clay Science*, 2021, 201: 105919.
- [27] 曾学阳. 功能化氢氧化铝交联聚乙醇微球的制备及除磷特性研究[D]. 广州: 广州大学, 2019.
- [28] WU N, NIU F, LANG W, et al. Highly efficient flame-retardant and low-smoke-toxicity poly (vinyl alcohol)/alginate/ montmorillonite composite aerogels by two-step crosslinking strategy[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 221: 221-230.
- [29] LI X, LI Y, YE Z. Preparation of macroporous bead adsorbents based on poly (vinyl alcohol)/chitosan and their adsorption properties for heavy metals from aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 178: 60-68.

- [30] KONG H, LI Q, ZHENG X, et al. Lanthanum modified chitosan-attapulgite composite for phosphate removal from water: Performance, mechanisms and applicability[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 224: 984-997.
- [31] 万骏. 基于功能设计的水凝胶对水中磷酸盐去除研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2019.
- [32] WANG Y, LI J, YUAN Y, et al. $\text{La}(\text{OH})_3$ loaded magnetic nanocomposites derived from sugarcane bagasse cellulose for phosphate adsorption: characterization, performance and mechanism[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 626: 127060.
- [33] YU Y, CHEN J P. Key factors for optimum performance in phosphate removal from contaminated water by a Fe-Mg-La tri-metal composite sorbent[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 445: 303-311.
- [34] WANG S, WANG Y, DONG S, et al. Synchronously construction of hierarchical porous channels and cationic surface charge on lanthanum-hydrogel for rapid phosphorus removal[J]. *Environmental Research*, 2023, 236: 116730.
- [35] QING Z L, WANG L J, QIN Q R, et al. A stable rare earth-based layered double hydroxide embedded chitosan hydrogel beads for enhanced phosphate removal from aqueous solution: Performance, mechanisms and applicability[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 59: 104989.
- [36] HU H, TONG Y W, HE Y L. Current insight into enhanced strategies and interaction mechanisms of hydrogel materials for phosphate removal and recovery from wastewater[J]. *Science of the Total Environment*, 2023: 164514.
- [37] WU Z, HAN Y, ZAN F X, et al. Highly efficient removal of phosphate by La-diatomite and sodium alginate composite hydrogel beads[J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2023, 9(4): 1205-1215.
- [38] CHEN Z H, LUO H Y, RONG H W. Development of polyaminated chitosan-zirconium (IV) complex bead adsorbent for highly efficient removal and recovery of phosphorus in aqueous solutions[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 164: 1183-1193.
- [39] LAN Z C, LIN Y, YANG C P. Lanthanum-iron incorporated chitosan beads for adsorption of phosphate and cadmium from aqueous solutions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 448: 137519.
- [40] DAI M, ZHANG Y, ZHANG L, et al. Multipurpose Polysaccharide-based composite hydrogel with magnetic and thermoresponsive properties for phosphorus and enhanced copper (II) removal[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 157: 106916.
- [41] MENDEZ J C, HIEMSTRA T. Carbonate adsorption to ferrihydrite: competitive interaction with phosphate for use in soil systems[J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2018, 3(1): 129-141.
- [42] 李小林. $\text{La}(\text{OH})_3$ 负载的磁性阳离子水凝胶对水中低浓度磷的吸附特征及其放大制备研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2021.
- [43] JIA Z, ZENG W, XU H, et al. Adsorption removal and reuse of phosphate from wastewater using a novel adsorbent of lanthanum-modified platanus biochar[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, 140: 221-232.
- [44] 徐冉. $\text{La}(\text{OH})_3$ 改性磁性 CoFe_2O_4 纳米复合材料的制备及其吸附磷酸盐的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2022.
- [45] WANG G Y, YUE X Z, ZHANG S R, et al. $\text{La}(\text{III})$ loaded $\text{Fe}(\text{III})$ cross-linked chitosan composites for efficient removal of phosphate from wastewater: Performance and mechanisms[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 379: 134833.
- [46] 朱畅. 含铜互穿网络水凝胶对水中磷的吸附研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2019.
- [47] LIU B, YU Y Y, HAN Q F, et al. Fast and efficient phosphate removal on lanthanum-chitosan composite synthesized by controlling the amount of cross-linking agent[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 157: 247-258.
- [48] ZHANG S P, DING J, TIAN D Y. Incorporation of MIL-101(Fe or Al) into chitosan hydrogel adsorbent for phosphate removal: Performance and mechanism[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2022, 306: 122709.
- [49] ZHANG W, WU Y P, CHEN H L, et al. Efficient phosphate removal from water by multi-engineered PVA/SA matrix double network hydrogels: Influencing factors and removal mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024: 126261.
- [50] WANG B, ZHANG W, LI L, et al. Novel talc encapsulated lanthanum alginate hydrogel for efficient phosphate adsorption and fixation[J]. *Chemosphere*, 2020, 256: 127124.
- [51] CHEN B, LI Y, DU Q, et al. Synthesis, characterization, adsorption properties and mechanism of gravity-assisted zirconium alginate hydrogel fiber for removal of methylene blue from water[J]. *Materials Today Communications*, 2022, 32: 104004.
- [52] WU X, LEI Y, ZHANG Y, et al. Alkali-treated yttrium-containing chitosan-based hydrogels for phosphate recover with highly selective in wide pH aqueous solution[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2024, 45: 103851.
- [53] WU Y, LI X M, YANG Q, et al. Hydrated lanthanum oxide-modified diatomite as highly efficient adsorbent for low-concentration phosphate removal from secondary effluents[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 231: 370-379.
- [54] ZHANG Y Z, QIN J F, WANG X J, et al. Advanced treatment of phosphorus-containing tail water by Fe-Mg-Zr layered double hydroxide beads: Performance and mechanism[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 296: 113203.
- [55] LIU X, ZHANG L. Removal of phosphate anions using the modified chitosan beads: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism studies[J]. *Powder Technology*, 2015, 277: 112-119.
- [56] LIU Y, ZHONG D, XU Y, et al. Adsorption of phosphate in water by La/Al bimetallic-organic frameworks-chitosan composite with wide adaptable pH range[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 110309.

(责任编辑: 曲娜)

Adsorption performance of magnetic lanthanum-loaded hydrogel towards low-concentration phosphorus

WANG Yajing^{1,2}, YANG Mengxin^{1,2}, LIU Baili^{1,2}, XING Linqiong^{1,2}, LIU Wenjia³, CHEN Jing⁴,
LIU Yanfang^{1,2,*}

1. School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 2. Hebei Key Laboratory of Pollution Prevention Biotechnology, Shijiazhuang 050018, China; 3. School of Civil Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 4. Shijiazhuang Sewage Treatment Co. Ltd., Qiaodong Sewage Treatment Plant, Shijiazhuang 050000, China

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

Abstract The magnetic hydrogel adsorbent loaded with lanthanum (M-La-CS/PVA) was prepared using the co-precipitation method with chitosan and polyvinyl alcohol as carriers. The adsorption characteristics and mechanisms of M-La-CS/PVA to phosphate in water were investigated. The saturation magnetization of M-La-CS/PVA was $6.14 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, and the saturated adsorption capacity to phosphate was $45.27 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ at 25°C . When the initial phosphate mass concentration was $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the phosphate removal efficiency remained 61.40%~92.37% within the wide range of $\text{pH}=3\sim 10$, and the highest removal efficiency occurred at $\text{pH}=4$. The optimum dosage of M-La-CS/PVA was $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. The coexisting anions, i.e. NO_3^- , Cl^- and SO_4^{2-} had slight effects on phosphate adsorption. CO_3^{2-} anions at $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ could inhibit phosphate adsorption, and the phosphate removal rate decreased by 11.34%. The process of phosphate adsorption by M-La-CS/PVA conformed to the pseudo-second-order kinetics and Freundlich isotherm model, which was a type of heterogeneous and multi-molecular layer chemical adsorption. The chemical bonds between P-O and La-O-P and electrostatic adsorption played leading roles in phosphate adsorption. The desorption solution was selected as $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH and $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl, and after five adsorption-desorption cycles, 73.03% P adsorption capacity of M-La-CS/PVA still remained. M-La-CS/PVA was a type of highly efficient phosphate adsorbent with magnetic recovery and stable performance.

Keywords lanthanum; hydrogel; adsorption; phosphate; magnetic recycling