文章编号: 1001-4543(2018)01-0016-07

质子化壳聚糖/磁性复合材料对含磷污水中磷的吸附特性

陈 力1, 祝向荣1, 李国超1, 黄 雄1, 陈秋荣2

(1. 上海第二工业大学 环境与材料工程学院,上海 201209; 2. 浙江中科院应用技术研究院, 嘉兴 314022)

摘 要:采用反相悬浮交联法制备出质子化壳聚糖/Fe₃O₄磁性复合吸附剂,研究了其对模拟含磷污水中磷的吸附特性。首先,考察了吸附时间对所有复合吸附剂的吸附特性的影响;选取其中吸附特性较好的 E2 吸附剂,考察了其吸附特性与含磷溶液初始浓度的关系;然后,进行了与溶液 pH 值、吸附剂类别、投加量、吸附时间、溶液初始浓度相关的正交试验。研究结果表明,原水 pH 值对吸附过程具有最明显的影响,最佳 pH 值为 6,吸附剂和投加量的影响 次之,影响最弱的是初始浓度和吸附时间。质子化磁性壳聚糖对磷的去除率最高达 80%左右。吸附动力学研究结果表明,吸附过程能很好地符合 Lagergren 准二级动力学模型,由此证明吸附过程为化学吸附。
 关键词:质子化壳聚糖;磁性复合材料;吸附;磷;Lagergren 模型
 中图分类号: TO424; X703

Phosphorus Adsorption Characteristics of Protonated Chitosan/Magnetic Composites in Phosphorus-Containing Wastewater

CHEN Li¹, ZHU Xiangrong¹, LI Guochao¹, HUANG Xiong¹, CHEN Qiurong²
 (1. School of Environmental and Materials Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China;
 2.Zhejiang Institute of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Jiaxing 314022, China)

Abstract: The protonated chitosan/ Fe_3O_4 magnetic composite adsorbents were prepared by reversed-phase suspension cross-linking method. The adsorption characteristics of composite adsorbents on phosphorus in simulated phosphorus-containing waste water were studied. Firstly, the effects of adsorption time on the adsorption characteristics of all the composite adsorbents were investigated; One of the adsorbents with better adsorption properties was selected and the relationship between the adsorption characteristics and the initial concentration of the phosphorus-containing solution was investigated. Then, orthogonal tests were carried out, which included the pH value of the solution, the type of adsorbent, the dosage, the adsorption time and the initial concentration of the solution. The research results showed that the pH value of the raw water had the most obvious effect on the adsorption process, with the optimum pH of 6, followed by the adsorbent type and dosage. The weak factors were the initial solution concentration and adsorption time. The phosphorus removal rate of the absorbent is up to about 80%. The research result of adsorption kinetics showed that the adsorption process can fit Lagergren quasi-second-order kinetic model well, which showed that the adsorption process was chemisorption. **Keywords:** protonated chitosan; magnetic composite; adsorption; phosphorus; Lagergren model

0 引言

水体富营养化使得河湖藻类爆发,水体发黑变

臭,水体生态系统遭受破坏,许多动植物死亡,不仅 如此,由此带来的水体污染也使得我国逐渐成为 水质型缺水国家。导致水体富营养化的因素有:氨

收稿日期: 2018-01-25

通信作者: 祝向荣 (1971–), 男, 江西临川人, 副研究员, 博士。主要研究方向为环境能源材料。E-mail: xrzhu@sspu.edu.cn 基金项目: 上海第二工业大学校重点学科 (XXKZD1601), 上海第二工业大学研究生项目基金 (EGD16YJ024) 资助

氦, COD, 总磷等。其中磷是富营养化水体治理与修 复的重点与难点所在^[1], 根据《地表水环境质量标 准》, V 类水的总磷含量不能超过 0.4 mg/L, 如何高 效地去除含磷污水中的磷成为当前污水治理中一个 非常重要的问题。

目前,处理含磷污水的方法主要有反相渗透 法、生物法、膜分离法和吸附法等。其中,吸附法 因其工艺简单而得到广泛应用^[2],被用于吸附法的 吸附剂有很多种,壳聚糖被认为是"绿色的水处理 剂"[3]。壳聚糖是甲壳素脱乙酰化的产物,分子链中 含有大量的—NH2和—OH等活性基团,可用作重 金属离子螯合剂和吸附剂等,并且不会产生二次污 染^[4]。单纯地使用壳聚糖进行水体净化的效果不 佳,在实际应用时往往通过对其进行改性以提高其 吸附效率,如对壳聚糖的—NH2 官能团进行质子化 改性, 使其成为 — NH3, 这有利于提高其对水体中 SO₄²⁻、H₂PO₄⁻、HCrO₄⁻等阴离子的吸附率^[5-6]; 或 者对壳聚糖进行交联接枝改性,提高其 —NH2 含量, 从而达到提高对金属阳离子吸附容量的效果^[7]。另 外,将壳聚糖与其他材料进行复合,制备出一种新型 复合材料,从而使吸附剂兼具两者共同的优点,如近 年来被广泛关注的磁性壳聚糖复合材料 [8-10]。壳聚 糖与磁性材料的复合,可以提高壳聚糖吸附剂的稳 定性,结合磁性分离技术便于回收等[11]。目前,磁 性壳聚糖在去除污水中重金属离子方面的研究较 多,但其应用于污水除磷方面的报道较少。

本文综合考虑质子化的壳聚糖在吸附磷方面的 独特性能,将其与 Fe₃O₄ 磁性颗粒进行复合,制备一 种质子化磁性壳聚糖复合材料,并对模拟含磷污水 中磷的吸附特性进行研究。首先采用共沉淀法制备 Fe₃O₄ 磁性颗粒,采用稀硫酸溶液对壳聚糖进行质 子化改性处理,再采用反相悬浮交联法将 2 种材料 进行交联复合,研究了质子化壳聚糖磁性复合材料 对模拟含磷污水中磷的吸附特性,考察了原水 pH、 吸附剂、吸附时间、溶液初始浓度、吸附剂投加量 等对除磷效果的影响,并对吸附过程进行了动力学 与等温吸附模型分析。

1 材料与方法

1.1 主要试剂和分析仪器

主要试剂:壳聚糖、浓硫酸、氢氧化钠和氨水均

采购自国药集团化学试剂有限公司; FeCl₂·4H₂O 和 FeCl₃·6H₂O 采购自上海埃彼化学试剂有限公司; 磷 标液由国家有色金属及电子材料分析测试中心提 供, 其浓度为 1 000 mg/L, 磷的形态为 HPO₄²⁻; 等温 吸附实验中所用磷溶液由采购自国药集团化学试剂 有限公司的磷酸二氢钾配得。

主要分析仪器:电感耦合等离子体原子发射 光谱 (inductive coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES) 仪测试溶液中磷含量, X 射线衍 射 (X-ray diffraction, XRD) 仪和傅立叶变换红外光 谱 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 仪 测试质子化壳聚糖的结构特性,振动样品磁强计 (vibrating sample magnetometer, VSM) 测量样品的磁 性,扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 测试样品表面形貌特性。

1.2 磁性壳聚糖的制备

1.2.1 Fe₃O₄ 的制备

采用共沉淀法制备 Fe₃O₄ 材料。配制 2 mol/L 的 NaOH 溶液,再取 0.02 mol 的 FeCl₂·4H₂O 和 0.035 mol 的 FeCl₃·6H₂O 分别配制成 50 mL 水溶 液。随后将其混合均匀,并立即将溶液转入 500 mL 烧杯,并加入配制好的 2 mol/L 氢氧化钠 100 mL,以 及 60 mL 氨水以隔绝空气。整个反应在水浴 60 °C 下搅拌 1 h,在溶液经过陈化后,用磁铁吸引分离,并 用蒸馏水和乙醇反复洗涤至中性,以洗去粒子表面 未反应的杂质离子,在真空 75 °C 下干燥 12 h,研磨 得到磁性 Fe₃O₄ 颗粒。

1.2.2 质子化壳聚糖的制备

将浓硫酸按照一定的体积比加水进行稀释, 配 制 pH 分别为 1.5, 2.5, 3.5, 4.5, 5.5 的 5 种稀硫酸溶 液, 然后各取 180 mL 上述不同 pH 值的稀硫酸溶液 于烧杯中, 用电子分析天平称取 3.0 g 的壳聚糖粉末 置于各烧杯中, 搅拌均匀形成稳定的悬浊液, 稳定 8 h 后, 抽滤、用去离子水洗涤至中性, 随后放入鼓 风干燥箱, 80 °C 温度下烘干, 约 10 h 后取出研磨, 得到质子化处理的壳聚糖粉末。样品装袋封存备用, 按质子化处理时的稀硫酸溶液 pH 值, 分别标记为 CS1.5, CS2.5, CS3.5, CS4.5, CS5.5。将未经质子化处 理的壳聚糖样品标记为 CS。样品的质子化程度由 质子化处理时的稀硫酸溶液 pH 值衡量, pH 值越低, 样品质子化程度越大。

1.2.3 质子化壳聚糖磁性复合材料的制备

采用反相悬浮交联法制备磁性壳聚糖。首先配 制15mL质量分数为5%的醋酸溶液,采用超声分散 法将一定质量的上述6种壳聚糖样品分别溶解于其 中;随后,将0.15g的Fe₃O₄粉末加入该溶液,超声 分散搅拌 10 min,达到混匀状态。Fe₃O₄ 与每种壳聚 糖质量比分别为1:1.5,1:2.5,1:3.5。再将15 mL上 述悬浮液逐滴加入到由 56 mL 矿物油和 3.75 g 吐温 80 组成的混合液中,并在 2 000 r/min 转速下机械搅 拌 30 min, 之后逐滴加入 7.5 mL 的戊二醛, 在 40 °C 下再搅拌1h以促进交联,形成油状的混合液。最后, 通过磁铁吸附,将磁性微球从油相中分离出来,用 乙醇和丙酮多次洗涤,在50°C下烘干4h,然后研 磨,得到最终的磁性复合材料样品。按复合过程所 用壳聚糖的质子化程度,将复合材料样品分别标为 A, B, C, D, E, F, 其中质子化度最高的为 A, 未经质 子化的标为 F; 按照 Fe₃O₄ 与壳聚糖的质量比 1:1.5, 1:2.5, 1:3.5, 将其分别标为 1, 2, 3。这样制备出 A1, A2, A3, B1, B2, B3, C1, C2, C3, D1, D2, D3, E1、E2、E3、F1、F2、F3 共 18 种不同配比的质子化 壳聚糖磁性复合材料。

1.3 吸附实验

配制含磷的模拟污水:将所购置的磷标液分别 稀释到 1,5,10,20 mg/L 浓度,以备吸附实验用。

实验1 考察吸附时间对质子化磁性壳聚糖吸 附磷的影响。分别取 0.05 g 的前述 18 种磁性壳聚 糖吸附剂置于 50 mL 初始浓度为 5 mg/L 的含磷溶 液,调节 pH 为 6,在室温条件下,所取的时间点为: 20 min, 40 min, 60 min, 2 h, 4 h, 8 h。

实验 2 考察模拟污水初始磷浓度对吸附特性 的影响。另用磷酸二氢钾药品配制含磷模拟废水,浓 度分别为 10, 250, 500, 1000, 2000 mg/L。取 0.01 g 磁性壳聚糖吸附剂 E2, 分别置于 40 mL 浓度分别为 10, 250, 500, 1000, 2000 mg/L 的含磷溶液中, 调节 pH 为 4.5 并在室温条件下吸附 7 h。

实验3 五因素四水平的正交实验。因素条件 分别为:① 吸附剂种类: C1, C2, E2, F2;② 吸附时 间: 6, 7, 8, 9 h;③ 溶液初始 pH 值: 2, 3, 4.5, 6;④ 溶液浓度: 1, 5, 10, 20 mg/L;⑤ 吸附剂投加量: 0.01, 0.05, 0.1, 0.2 g。该吸附反应是在室温条件下,每个 反应溶液的体积为 50 mL。

1.4 ICP-AES 测试溶液中磷含量的方法

ICP-AES 测试过程中, 先建立方法, 选择特征波 长为 213.62 nm 的磷元素谱线。通过已知磷浓度的 标准溶液 (分别是 0, 1, 3, 5, 10, 20 mg/L) 的谱线强 度建立标准曲线。然后, 用 ICP-AES 检测待测含磷 溶液的谱线强度, 并根据标准曲线确定溶液的磷浓 度。待测溶液检测前以质量分数为 1% 的 HNO₃ 溶 液进行酸化预处理。如果待测溶液中含磷较高, 需 先将其稀释到标准曲线测试范围内。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图 1 为 CS5.5, Fe₃O₄ 和 E2 的 XRD 图谱。首先, 图中显示 CS5.5 样品在 2*θ* 分别为 10° 和 20° 时各有 1 个衍射峰。其次,从图中可以看出, Fe₃O₄ 具有典 型的尖晶石结构特性,其 6 个典型特征峰 2*θ* 分别为 30.4°, 35.6°, 43.2°, 53.6°, 57.3°, 62.8°, 分别对应于 Fe₃O₄ 不同的晶面: (220), (311), (400), (422), (511), (440)^[12]。另外, E2 的 XRD 图谱可见,其仍保留了 Fe₃O₄ 尖晶石结构特征,只是 Fe₃O₄ 峰的强度有所 减弱;复合材料中的壳聚糖相只在 2*θ* 为 10° 时显示 了较强的衍射峰,而且峰位置略微向高角度偏些,这 是由于复合交联过程导致分子间氢键减弱以及壳聚 糖晶体结构的变化^[13]。



图 1 CS5.5、Fe₃O₄及E2的XRD图谱 Fig. 1 XRD patterns of CS5.5, Fe₃O₄ and E2

图 2(a) 和图 2(b) 分别为纯 Fe₃O₄ 和 E2 的 SEM 图像。图中显示,所制备的 Fe₃O₄ 颗粒的粒径在 20~30 nm。对于 E2 样品,图中显示研磨不够彻底, 但总体上 E2 的平均粒径增加到 50 nm 左右,这是因 为 Fe₃O₄ 在与质子化壳聚糖交联复合之后,质子化 壳聚糖包裹在 Fe₃O₄ 颗粒周围,形成粒径更大的复 合材料颗粒。



(b) E2 图 2 Fe₃O₄ 和 E2 的 SEM 图 Fig. 2 SEM images of Fe₃O₄ and E2

图 3 分别显示了 CS5.5, 纯 Fe₃O₄ 和 E2 的 FTIR 图 谱。由图 可知, 对于纯 Fe₃O₄ 和 E2 样品, 在 557 cm⁻¹ 处显示的吸收峰为 Fe₃O₄ 相的 Fe—O 振 动吸收峰。与质子化壳聚糖的 FTIR 图谱相对照, E2 样品 1 717 cm⁻¹ 处的小峰为壳聚糖悬挂醛基的 吸收峰, 1 643 cm⁻¹ 处为 C=O 键的特征吸收峰, 说 明戊二醛参与了交联反应, 1 072 cm⁻¹ 为壳聚糖中 —CH₂— 的特征吸收峰, 以上特征峰说明制备的磁 性壳聚糖是成功的^[11]。





纯 Fe₃O₄ 和 E2 的磁化曲线见图 4。Fe₃O₄ 的饱 和磁化强度,在与壳聚糖进行复合后有明显的下降。 这是因为壳聚糖属于天然高分子有机物,不具有磁 性,同时又包裹在 Fe₃O₄ 的周围,从而使得复合后的 磁性壳聚糖的磁化强度下降。两者的饱和磁化强度 分别为 53.03 和 4.35 (A · m²)/kg。



图 4 Fe₃O₄和 E2 的 VSM 图 Fig. 4 The VSM curves of Fe₃O₄ and E2

2.2 磁性壳聚糖的除磷性能

2.2.1 吸附时间的影响

在室温条件下,取 0.05 g 的 18 种磁性壳聚糖吸 附剂放入浓度为 5 mg/L、50 mL 的含磷溶液中,考 察吸附时间对除磷性能的影响,结果见图 5。可以得 出吸附时间在 4 h 以内,去除率随时间增长较快;吸 附时间在 4 h 以后,吸附逐渐达到饱和。吸附 8 h 后, 吸附剂 E2 对磷的去除率最高,可达 80% 左右;吸附 剂 A1 和 A3 对磷的去除率最低,只有 20% 左右。不 同配比的磁性壳聚糖在对磷的吸附性能上具有较为 明显的差异,去除率的大小受壳聚糖质子化度以及 Fe₃O₄ 与壳聚糖质量比的影响比较大。对于 A 系列 样品,其质子化程度最高,但其吸附性能反而较低。

冼昶华[14] 采用硫酸溶液处理壳聚糖,并研究 其对含磷污水的处理效果,结果表明,0.2g质子化 壳聚糖投入浓度为 5 mg/L、50 mL 的含磷溶液中, 其对磷的最佳去除率为 74%; 仉春华等 [1] 通过稀硫 酸溶液制备质子化壳聚糖,考察了其对含磷污水的 处理效果,结果表明,0.2g的质子化壳聚糖放入浓 度为 5 mg/L、50 mL 的含磷溶液中, 其对磷的去除 率在 60%以上。而本文中所制备的质子化磁性壳聚 糖复合吸附剂的去除率最高达到 80%,吸附剂投放 量为 0.05 g, 表明磁性复合后, 吸附剂的吸附能力得 到了提升。其吸附性能的提高可能是质子化壳聚糖 与 Fe₃O₄ 交联复合后, 复合材料可能具有疏松的结 构特性,且包覆的质子化壳聚糖本身对溶液中磷酸 根离子具有较好的吸附性能,即壳聚糖的—NH2被 质子化为—NH3,从而与以阴离子形式存在的磷酸 根离子产生静电吸附作用,从而使得复合材料比未 复合的质子化壳聚糖具有更好的吸附效果。



图 5 磁性壳聚糖吸附剂对含磷溶液的磷去除率随时间的变化曲线 Fig. 5 The curves of phosphorus removal rate of magnetic chitosan adsorbents

值得注意的是,对于未质子化的样品 F2,以及 质子化程度居中的 C1 和 C2 样品,其饱和去除率也 较高。为了更进一步探讨复合材料的吸附性能,从 18 种吸附剂中筛选出去除率较高的 C1、C2、E2、F2 这 4 种吸附剂进行后面的正交实验。

2.2.2 浓度的影响

图 6 所示为实验 2 条件下 E2 对不同初始浓度 的含磷溶液吸附的特性,其中吸附剂的投入量是实 验 1 的 1/5。由图 6 可知:一方面,由于吸附剂投放 量的减少,最大磷去除率只有 16% 左右;另一方面, 随着初始溶液浓度的增加,磷去除率逐步降低。这 是因为初始浓度不断加大,而吸附剂的投加量却固 定不变,单位质量吸附剂对磷的吸附量是有限的,且 吸附剂逐渐达到饱和状态从而使整体去除率呈下降 趋势。然而,从吸附量的曲线可以看出,随着溶液初 始浓度的增加,直达到 2 000 mg/L,其吸附量也逐渐 增加,最高达到 400 mg/g,但仍没有达到一种平衡状态,





Fig. 6 The curves of phosphorus removal rate and adsorption capacity of E2

这可能是由于该吸附过程并非单分子层吸附,很可 能属于多分子层吸附。

2.2.3 正交实验

采用极差分析法分析实验 3 中正交实验的结 果, 见表 1。根据极差 R 值的大小, 可以判断出各因 素的影响主次, 在本实验中按影响程度排序为: 溶液 pH 值 > 吸附剂类别 > 投加量 > 浓度 > 时间; 而根 据 K 值的大小 (K_i 表示任意列上水平号为 *i* 时所对 应的试验结果之和) 可以判断每个影响因素中最优 水平是哪个。将因素主次与最优水平相组合, 就得 到该实验的最佳吸附组合条件。在本实验中, 最优 组合为: pH 的影响最为显著, 最优 pH 为 6; 吸附剂 和投加量的影响次之, 最优水平分别为 F2 和 0.1 g; 而浓度和时间的影响最弱, 最优水平分别为 1 mg/L 和 8 h。

2.3 吸附动力学

同实验 1, 分别取 0.05 g 磁性壳聚糖 C1, C2, E2, F2 置于浓度为 5 mg/L、50 mL 的含磷溶液 中。室温条件下, 分别取 20, 40, 60, 120, 240 min 这 5 个时间点, 研究磁性壳聚糖吸附磷的动力学过 程。Lagergren^[15] 准二级动力学方程是常用的用来 预测吸附过程随时间变化情况的方程之一。吸附速 率大小由吸附剂表面未被占有的吸附空位数的平方 决定, 其动力学方程为:

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$$
(1)

式 (1) 中: Q_t 为 t 时刻的吸附量, mg/g; Q_e 为平衡吸 附量, mg/g; k_2 为表观吸附速率常数, g/(mg·min)。

根据 Lagergren 准二级动力学方程进行数据拟 合处理,结果如图 7 和表 2 所示。

Tab. 1 Orthogonal experimental analysis of phosphorus adsorption by magnetic chitosan							
试验号/因素	吸附剂类别	t/h	pH 值	$\rho/(\mathrm{mg}\cdot\mathrm{L}^{-1})$	投加量/g	去除率/%	
1	C1	6	2.0	1	0.01	1.10	
2	C1	7	3.0	5	0.05	1.80	
3	C1	8	4.5	10	0.10	31.80	
4	C1	9	6.0	20	0.15	36.20	
5	C2	6	3.0	10	0.15	6.10	
6	C2	7	2.0	20	0.10	5.60	
7	C2	8	6.0	1	0.05	47.40	
8	C2	9	4.5	5	0.01	10.20	
9	E2	6	4.5	20	0.05	17.50	
10	E2	7	6.0	10	0.01	17.90	
11	E2	8	2.0	5	0.15	0.84	
12	E2	9	3.0	1	0.10	1.20	
13	F2	6	6.0	5	0.10	60.00	
14	F2	7	4.5	1	0.15	54.50	
15	F2	8	3.0	20	0.01	8.80	
16	F2	9	2.0	10	0.05	1.60	
K_1	0.709	0.847	0.091	1.042	0.380		
K_2	0.693	0.798	0.179	0.728	0.683		
K_3	0.374	0.888	1.140	0.574	0.985		
K_4	1.248	0.492	1.615	0.680	0.977		
R	0.874	0.396	1.524	0.468	0.606		







Fig. 7 Adsorption kinetics process of protonated chitosan for phosphorus adsorption

	表 2	Lagergren	准二级动力学方	7程的动力学参数
--	-----	-----------	---------	----------

Tab. 2	Kinetic parameters of Lagergren pseudo-second-order
	kinetic equation

磁性壳 聚糖	$k_2 \times 10^3$ / [g·(mg·min) ⁻¹]	$\begin{array}{c} Q_{e} \prime \\ (\mathrm{mg}{\cdot}\mathrm{g}^{-1}) \end{array}$	R^2
C1	0.89	4.72	0.904 9
C2	0.75	5.24	0.930 2
E2	1.42	5.35	0.956 7
F2	0.76	6.45	0.955 4

研究结果显示各样品对应的线性相关系数的平 方 R² 均大于 0.9, 揭示了较好的线性关系, 这说明准 二级动力学模型可以很好地描述质子化壳聚糖磁性 复合材料对磷的吸附过程。由于准二级动力学吸附 模型的主要影响因素在于化学键的形成, 故可推断 该吸附过程主要为化学吸附^[16]。

3 结 论

采用反相悬浮交联法制备出 18 种磁性壳聚糖 吸附剂, 对磁性壳聚糖吸附含磷模拟污水的磷吸附 特性研究结果表明:

(1) 将 0.05 g 的 18 种磁性壳聚糖分别放入浓度 为 5 mg/L、50 mL 的含磷溶液中,其去除率最高可 达 80% 左右,最低只有 20% 左右。这说明不同配方 的磁性壳聚糖在对磷的吸附性能上具有较为明显的 差异,去除率的大小受壳聚糖质子化度以及 Fe₃O₄ 与壳聚糖质量比的影响比较大。

(2) 随着含磷溶液中磷浓度的增加, 其去除率也

逐步降低,然而其吸附量却仍然增加,并没有达到 一种平衡状态,但增加的趋势变缓,这可能是由于 该吸附过程并非单分子层吸附,很可能属于多分子 层吸附。

(3) 从正交实验可以得到, 吸附溶液的 pH 值对 整个吸附过程的影响最为明显, 最佳 pH 为 6; 吸附 剂和投加量的影响次之, 但仍具有较明显影响; 浓度 和时间的影响最弱。

(4) 动力学分析表明, Lagergren 准二级动力学 模型可以很好地描述质子化壳聚糖磁性复合材料对 磷的吸附过程, 吸附过程主要表现为化学吸附。

总体来说,质子化壳聚糖磁性复合材料在污水 治理的研究还局限于实验室,其吸附的机理还需要 进一步深入探索,但是作为一种绿色环保的吸附剂, 质子化壳聚糖磁性复合材料仍旧展示了其良好的应 用前景。

参考文献:

- [1] 仉春华, 王文君, 安晓雯, 等. 质子化壳聚糖的除磷性能
 [J]. 环境工程学报, 2013, 7(2): 568-572.
- [2] 佘健. 改性钢渣去除废水中磷酸盐的试验研究 [D]. 武 汉: 武汉理工大学, 2007.
- [3] 姚瑞华, 孟范平, 张龙军, 等. 改性壳聚糖对重金属离子的吸附研究和应用进展 [J]. 材料导报, 2008, 22(4):
 65-70.
- [4] BRATBY J. Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment [M]. 2nd ed. IWA Publishing: London, 2006.
- [5] 权雪婷,李林波,郭莹娟,等.质子化改性交联壳聚糖的 制备及其吸附硫酸根离子的性能 [J].环境工程学报, 2014, 8(8): 3228-3232.

- [6] YAO W, RAO P H, et al. Preparation of cross-linked magnetic chitosan with quaternary ammonium and its application for Cr(VI) and P(V) removal [J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, 26(12): 2379-2386.
- [7] 周利民, 王一平, 黄群武. 乙二胺改性壳聚糖磁性微球吸附 Hg²⁺ 和 UO₂²⁺[J]. 核化学与放射化学, 2007, 29(3): 184-188.
- [8] 陈志军,朱海燕,郝营,等. Fe₃O₄- 壳聚糖磁性微球的制 备及对 Cu²⁺ 的吸附性能 [J]. 郑州轻工业学院学报 (自 然科学版), 2012, 27(2): 1-4.
- [9] FUNES A, VICENTE D J, VICENTE D I. Synthesis and characterization of magnetic chitosan microspheres as lowdensity and low-biotoxicity adsorbents for lake restoration [J]. Chemosphere, 2017, 171: 571-579.
- [10] YANG W C, TANG Q Z, DONG S Y, et al. Single-step synthesis of magnetic chitosan composites and application for chromate removal [J]. J Cent South Univ, 2016, 23(2): 317-323.
- [11] 魏艳芳.磁性壳聚糖微球的制备及对磷的吸附性能研究[J].广州化学, 2010, 35(4): 29-34
- [12] 汪婷, 高滢, 金晓英, 等. 纳米四氧化三铁同步去除水中的 Pb(II) 和 Cr(III) 离子 [J]. 环境工程学报, 2013, 7(9): 3476-3482.
- [13] XIE Y H, LI S Y, WANG F, et al. Removal of perchlorate from aqueous solution using protonated cross-linked chitosan [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 156(1): 56-63.
- [14] 洗昶华. 壳聚糖对水中磷的吸附处理研究 [J]. 化工时 刊, 2008, 22(3): 29-31.
- [15] HO Y S. Second-order kinetic model for the adsorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and nonlinear methods [J]. Water Res, 2006, 40(1): 119-125.
- [16] 孙小莉,曾庆轩,冯长根.多胺型阴离子交换纤维吸附铬(VI)的动力学 [J]. 物理化学, 2009, 25(10): 1951-1957.