

胡超, 王有宁, 郑足红, 等. 蒙脱石-壳聚糖复合物对磷吸附性能的研究[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(10): 2086–2091.

HU Chao, WANG You-ning, ZHENG Zu-hong, et al. Phosphate adsorption by composites of chitosan-saturated montmorillonite[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(10): 2086–2091.

蒙脱石-壳聚糖复合物对磷吸附性能的研究

胡超^{1,2}, 王有宁¹, 郑足红¹, 章爱群¹, 胡红青^{2*}

(1.湖北工程学院湖北省特色果蔬质量安全控制重点实验室, 湖北 孝感 432000; 2.华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070)

摘要:为探究蒙脱石-壳聚糖复合物对水体中磷(P)的吸附性能和应用前景,将壳聚糖加载于蒙脱石,通过X射线衍射仪和傅立叶变换红外光谱表征该复合物结构,并通过静态吸附实验研究其对磷的吸附行为。结果表明,饱和吸附的壳聚糖能插层蒙脱石层间形成复合物;随pH从2增加到6, P在复合物上的吸附量增加,并在pH 6时达到最大吸附量 $16.15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,随着pH继续增加至9, 吸附量减少至 $9.05 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; P在复合物上约3 h达到吸附平衡,动力学吸附结果拟合准二阶方程较好,说明化学吸附为速率控制阶段;复合物对P的吸附为自发放热反应,在20~40℃范围内随温度上升,吸附量减少;等温吸附拟合Langmuir方程最佳,拟合最大吸附量为 $16.36 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, pH 6条件下,复合物对P的吸附为均质吸附。该研究结果说明蒙脱石-壳聚糖复合物具有吸附P的应用价值。

关键词:蒙脱石;壳聚糖;纳米复合物;磷;吸附

中图分类号:X52 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2017)10-2086-06 doi:10.11654/jaes.2017-0402

Phosphate adsorption by composites of chitosan-saturated montmorillonite

HU Chao^{1,2}, WANG You-ning¹, ZHENG Zu-hong¹, ZHANG Ai-qun¹, HU Hong-qing^{2*}

(1.Key Laboratory of Quality Control of Characteristic Fruits and Vegetables of Hubei Province, Hubei Engineering University, Xiaogan 432000, China; 2.College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: The montmorillonite-chitosan composite had attracted wide interest because this "green" and low-cost natural material can meet many requirements of adsorbents. The composite has been used for removal of potential toxic elements, yet its adsorption of phosphate needs further study. Chitosan-saturated montmorillonite was characterized and used as an adsorbent for the removal of phosphate from an aqueous medium in this study. The results showed the adsorbed chitosan intercalated into the interlayer of the montmorillonite, and the adsorbed phosphate on the composite increased with increasing pH from 2 to 6, reaching its maximal amount of $16.15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ at pH 6. However, the adsorbed amount decreased with increasing pH from 6 to 9, and the phosphate adsorption reached equilibrium at about 3 h. The pseudo-second-order equation better fit the data than the other models did, indicating chemisorption might be the rate controlling step. The adsorption was spontaneous, feasible, and exothermic. The isotherm adsorption was best fitted by the Langmuir model, and the theoretical adsorption capacity was $16.36 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. These results could provide scientific basis for the application of the chitosan-montmorillonite composite in the removal of phosphate from aqueous media.

Keywords: montmorillonite; chitosan; nanocomposite; phosphate; adsorption

收稿日期:2017-03-20 录用日期:2017-05-24

作者简介:胡超(1981—),男,湖北应城人,讲师,从事土壤环境化学研究。E-mail:huchao2006@126.com

*通信作者:胡红青 E-mail:hqhu@mail.hzau.edu.cn

基金项目:国家重点科技支撑项目(2015BAD05B02);湖北工程学院科研项目(Z2014013)

Project supported: The National Key Technology Support Program of China(2015BAD05B02); The Science and Technology Funding of Hubei Engineering University(Z2014013)

过量的磷(P)是引起水体富营养化的重要因素之一,控制水体中 P 含量是防治水体富营养化的重要手段。在 P 去除的方法中,吸附法因高效简便、运行可靠而备受研究者关注,各种廉价和天然吸附剂常被应用于 P 吸附的研究^[1-2]。壳聚糖具有大量-NH₂ 和-OH 官能团,其复合材料常用于对 N 和 P 的去除,并表现出较好的吸附特性^[2-5]。蒙脱石储量丰富,比表面积大并以内表面为主^[6],是纳米复合物中使用最广泛的层状硅酸盐矿物^[7-8]。蒙脱石因机械和化学稳定性强、廉价易得,成为可靠的支撑材料,并可降低蒙脱石-壳聚糖复合物(下文简称复合物)的成本^[9]。包被在蒙脱石上的薄层壳聚糖能保持结合位点有效,同时其机械稳定性也得到增强。近年来,蒙脱石-壳聚糖复合物因其独特的结构和功能,在环境科学领域引起了广泛关注^[9-12]。

复合物表面 N 原子上的自由电子对在 pH 近中性或弱酸性时可与阳离子型金属离子络合,吸附金属阳离子。另外,酸性条件下质子化的氨基具备阳离子特点,也可吸附阴离子型重金属或阴离子染料等^[13-14]。An 等^[15]证实在 pH 为 4.0 和 5.0 时,Cr(VI)和 As(V)的最大吸附量分别可达到 180、120 mmol·kg⁻¹。虽然各种重金属的吸附报道较多,但磷酸盐在复合物上的吸附特性少见报道。本文研究蒙脱石-壳聚糖复合物对 P 的吸附特性,可为该绿色廉价吸附剂在 P 去除上的应用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

钠基蒙脱石的制备:钙基蒙脱石由美国德州南方粘土公司(Gonzales)提供。用 NaCl 溶液饱和钙基蒙脱石后,用去离子水反复清洗,直到无 Cl⁻检出。所得样品-60℃冻干(VirTis Company, Gardiner, 美国)保存。蒙脱石 CEC 为 81 cmol·kg⁻¹(Ca-Mg 交换法),比表面积为 790 m²·g⁻¹(乙二醇-乙醚吸附法)。

复合物的制备:壳聚糖(分子量 200~800 cP)购自美国 Sigma-Aldrich 公司,80%脱乙酰度,氨基葡萄糖单位分子量为 161 g·mol⁻¹。将 1 g 壳聚糖溶解到 1 L 1%(体积比)HCl 中,同时配制 500 mL 1%(质量比)蒙脱石分散液。用 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 调节壳聚糖溶液 pH 到 5.0。室温搅拌下,将 500 mL 壳聚糖溶液缓缓加入蒙脱石分散液中,持续搅拌 12 h,分散液在 9000 r·min⁻¹ 离心 30 min。弃去上清液,底泥与另 500 mL 壳聚糖溶液混匀,室温下搅拌 12 h,离心。用

去离子水洗 2 次,-60℃冻干(FD5-3T, SIM, 美国),研磨过 60 目筛后储存备用^[16-17]。

磷酸二氢钾(优级纯)在 110℃烘至恒重,冷却后配成不同含 P 量的吸附质溶液。其他化学药剂(分析纯)均购自国药集团。采用艾科浦超纯水系统制备实验用水,电导率<2.0 μS·cm⁻¹。

1.2 方法

1.2.1 复合物的表征

将复合物样品研磨过 140 目筛,采用粉末压片法在 X 射线衍射仪(XRD)(Bruker D8 Advance, 德国)上记录衍射图谱。测试条件:Cu Kα, LynxEye 阵列探测器, Ni 滤波片,管压 40 kV,管流 40 mA。步进扫描,步长为 0.02°,扫描速度 1°·min⁻¹。

在已抛光的 25 mm×2 mm ZnS 透射圆板(Clear Tran, International Crystal Labs, Garfield, 美国)上累积沉降 5 mL 20 g·L⁻¹ 的蒙脱石-壳聚糖复合物分散液,风干后在 250 W 加热灯下烘干。在透射模式下记录傅立叶变换红外光谱(FTIR, Spectrum 100, Perkin-Elmer, 美国),分辨率 2 cm⁻¹,每个样品扫描 64 次(4000~700 cm⁻¹)并取平均。分别在不同湿度环境下记录空透射板和各样品的透射光谱,记录分别为:环境湿度不放入透射板;环境湿度放入空的透射板;通入氮气的样品;通入氮气的空透射板。每个样品的以上四种光谱均进行差减,得到对应的样品光谱^[18]。本文实验数据均用 Microsoft Excel 2013 和 Origin 8.0 拟合和制图,数据分析用 IBM SPSS Statistics 22 完成。

1.2.2 pH 对复合物吸附 P 的影响

称取 1.1 制得的复合物 2.000 g,加入 100 mL 超纯水,持续磁力搅拌得到 20 mg·mL⁻¹ 复合物分散液。向 50 mL 离心管中加入分散液 1 mL,再分别加入含 P 80 mg·L⁻¹ 的 KH₂PO₄ 溶液 10 mL(使用 HCl 和 NaOH 分别调节 pH 2~9)。在室温下以 200 r·min⁻¹ 振荡 2 h,5000 r·min⁻¹ 离心 15 min,上清液过滤后用钼锑抗比色法在分光光度计(TU-1901, 中国)上测定 P 浓度,再测定溶液 pH,设 3 次重复。根据初始浓度与上清液终浓度的差值计算不同 pH 下的吸附量。本文实验除特殊说明,均在室温下进行。

1.2.3 复合物对 P 的吸附动力学

向 50 mL 离心管中加入 20 mg·mL⁻¹ 复合物分散液 1 mL,再加入 pH 6 含 P 为 80 mg·L⁻¹ 的 KH₂PO₄ 溶液 10 mL。在室温下以 200 r·min⁻¹ 振荡 10~300 min 后取出,在 5000 r·min⁻¹ 离心 15 min,上清液过滤后同 1.2.2 方法测定 P 浓度。

为探究吸附的机理,动力学吸附结果用准一阶方程、准二阶方程和颗粒内扩散方程分别拟合。三类方程的有效拟合分别对应物理吸附、化学吸附(或化学吸附与物理吸附)和颗粒内扩散为速率控制阶段的吸附类型^[19]。

准一阶方程的线性形式为:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (1)$$

式中: k_1 是准一阶方程的常数, min^{-1} ; q_t 是 t 时间点的吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_e 是平衡状态下的吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

准二阶动力学方程为:

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

式中: k_2 是准二阶动力学常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

颗粒内扩散模型方程为:

$$q_t = k_i t^{0.5} + C_i \quad (3)$$

式中: k_i 是颗粒内扩散常数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1.5}$; C_i 是边界相对厚度。

1.2.4 复合物对 P 的吸附热力学试验

向 50 mL 离心管中加入 1 mL $20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 复合物分散液,再加入含 P 为 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KH_2PO_4 溶液 10 mL。分别在 20、30、40 °C 下以 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡 2 h。重复 3 次,在 $5000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 15 min,上清液中 P 浓度测定方法同 1.2.2。

热力学参数的计算按照公式(4)~(6):

$$K_e = \frac{C_{\text{ads}}}{C_e} \quad (4)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_e \quad (5)$$

$$\ln K_e = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (6)$$

式中: ΔG^0 、 ΔH^0 、 ΔS^0 分别为反应的自由能、焓和熵; K_e 为平衡常数; C_{ads} 为平衡状态下 P 吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_e 为平衡液 P 浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; R 为气体常数; T 为绝对温度, K。

1.2.5 复合物对 P 的等温吸附

向 50 mL 离心管中加入 1 mL $20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 复合物分散液,再分别加入 10 mL pH 6 的 KH_2PO_4 溶液,得到离心管中 P 的初始浓度为 0.33、0.65、1.63、3.26、6.53、16.32、32.63、65.26 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。设 3 次重复,后续步骤同 1.2.2。

将以上测得的吸附量对平衡浓度制作等温吸附曲线,并使用 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合。

Langmuir 方程线性形式如下:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{mL}}} + \frac{1}{b q_{\text{mL}} C_e} \quad (7)$$

式中: q_{mL} 是完成单层吸附时的最大吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; b 为磷与吸附剂上吸附位点的亲和力。

b 用于计算无量纲分离因子 R_L , 公式如下:

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (8)$$

式中: C_0 是初始浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; R_L 值可判定吸附反应为可逆(>1)、线性($=1$)、有利($0 \sim 1$)或不可逆($=0$)。

Freundlich 方程假设吸附过程为非均质吸附,该方程线性形式如下:

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (9)$$

式中: K_F 是相对吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; $1/n$ 表示 P 在复合物上的吸附强度,与两者间亲和力有关。

2 结果与讨论

2.1 复合物的表征

如图 1a 所示,复合物相比蒙脱石有更大层间距。纯蒙脱石的特征衍射峰在 $6.98^\circ (2\theta)$, 对应的层间距为 1.26 nm; 而复合物的衍射峰在 $5.78^\circ (2\theta)$, 对应 1.52 nm 的层间距。结合文献[16]和[20]及我们前期研究结果^[17],本实验层间距的变化证明了壳聚糖在蒙脱石层间的单层插层。复合物的红外图谱(图 1b)显示,其在 1535 cm^{-1} ($-\text{NH}_3^+$ 弯曲振动)和 1381 cm^{-1} (C-H 弯曲振动)处对应壳聚糖的峰位,而 3625 cm^{-1} (层间 O-H 伸缩振动)和 1044 cm^{-1} (Si-O 伸缩振动)来自蒙脱石。这说明蒙脱石和壳聚糖分子表面发生反应并形成复合物^[21]。

2.2 pH 对复合物吸附 P 的影响

如图 2 所示, P 在复合物上的吸附量随 pH 变化而极显著变化 ($\text{Duncan}, P < 0.01$)。pH 为 2 时, P 的吸附量最低,仅为 $6.71 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 随 pH 增加, 吸附量逐渐增加, 到 pH 6 时, 吸附量最大, 为 $16.36 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 随 pH 继续增加, 吸附量逐步减少, 当 pH 升至 9 时, 吸附量降低到 $9.05 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。本实验所用复合物为蒙脱石饱和和吸附壳聚糖制得, 该吸附过程在盐洗状态下并不可逆, 吸附量最大约为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[17]。考虑到蒙脱石的表面为壳聚糖分子覆盖, 本文主要从壳聚糖上的氨基和羟基变化讨论实验结果。壳聚糖氨基质子化的 pK_a 为 6.3 ^[15], 在 pH 小于 6.3 时, 壳聚糖分子上 $-\text{NH}_3^+$ 、 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 均可能参与络合磷酸盐及磷酸氢盐, pH 大于 6 时, 可忽略质子化氨基的作用, 壳聚糖分子由 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 参与络合。

在 pH 从 1 增加到 4 的过程中, H_3PO_4 逐渐转化为 H_2PO_4^- , pH 从 6 增加到 10 时, H_2PO_4^- 逐渐转变为

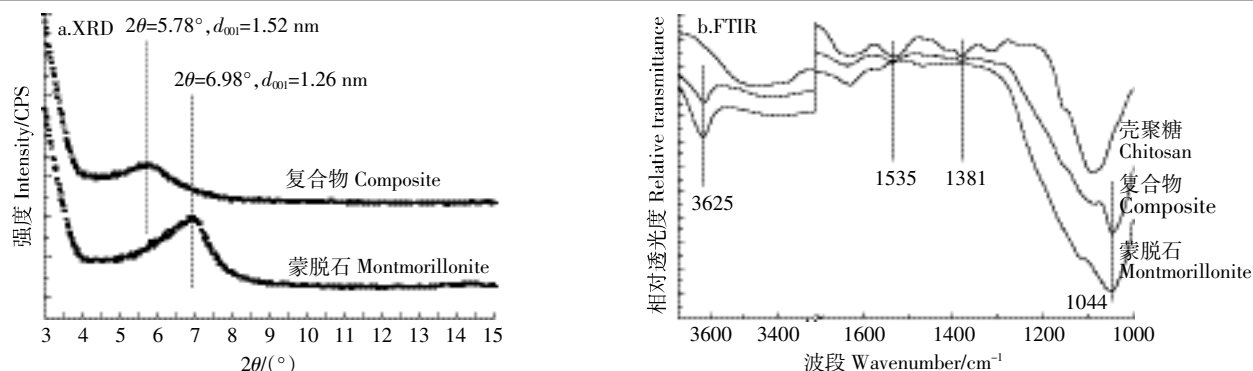


图 1 复合物的表征

Figure 1 Characterization of the composite

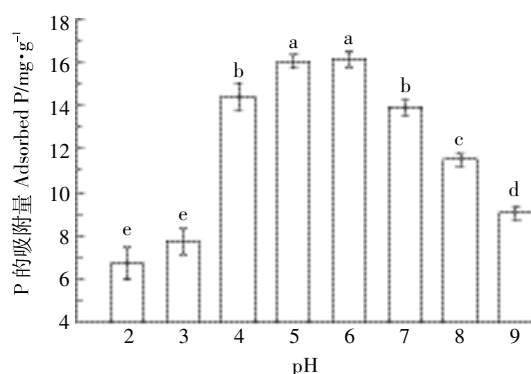


图 2 不同 pH 对 P 吸附量的影响

Figure 2 The effect of pH on the adsorption amount of P

HPO_4^{2-} 。在 pH 4~7 范围内, P 的吸附量较大, 而该 pH 环境下, P 主要以 H_2PO_4^- 存在, 说明 H_2PO_4^- 形态较易与 $-\text{NH}_2$ 和/或 $-\text{OH}$ 络合吸附。pH 2~3 范围内, 磷酸盐的吸附量较低, 此时磷酸盐主要形态为 H_3PO_4 , 次要形态为 H_2PO_4^- ; pH 4~6 范围内, 吸附量最高, 此时磷酸盐主要形态为 H_2PO_4^- 。这说明在氨基可质子化范围内, 磷酸盐的形态及其带电性对吸附产生重要影响,

吸附量随 H_2PO_4^- 的增加而增加。磷酸盐在 pH 4~6 时主要以 H_2PO_4^- 形态存在, 而 pH>6 时主要以 HPO_4^{2-} 形态存在。复合物在 pH 从 6 增加到 7 的过程中主导静电吸附的质子化氨基减少为 0, 而磷酸盐的负电增加, 本实验无从判别此时的磷酸盐形态对吸附量的影响。吸附量可能随磷酸盐形态负电增加而增加, 也可能随质子化氨基减少而减少。pH>6 条件下吸附量减小到 $9.05 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 则说明虽然 pH<6 时质子化氨基明显参与了与磷酸盐的结合, 但 $-\text{NH}_2$ 和/或 $-\text{OH}$ 可在 pH>6 条件下与磷酸盐络合导致吸附。

2.3 P 的动力学吸附及方程拟合

从图 3a 可以看出, P 的吸附量随吸附时间增加而增加。在反应时间为 10、30、60、90、120、150、180 min 时, 吸附量分别为 4.25、8.89、10.75、14.89、15.38、15.66、15.53 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。P 在复合物表面约 3 h 达到吸附平衡, 达到最大吸附量 $15.66 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。本文所用壳聚糖脱乙酰度为 80%, 据此计算每克壳聚糖含 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$ (或 $-\text{NH}_3^+$) 分别为 11.78、4.71 mmol。根据我们前期实验, 本复合物合成方法中蒙脱石吸附壳聚糖的最大

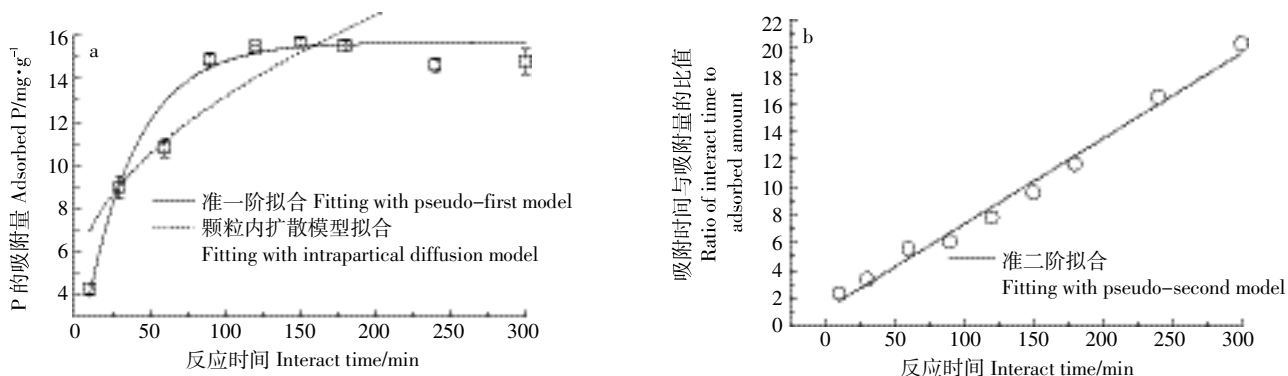


图 3 随反应时间变化 P 在复合物上的吸附量及其动力学模型拟合

Figure 3 Adsorption of P on the composite versus time increasing and the fitting with pseudo-first, pseudo-second and intraparticle diffusion models

吸附量为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$, 假设蒙脱石与氨基结合消耗质子化氨基, $-\text{NH}_2$ 依然存在约 $3.91 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 壳聚糖, 折算到复合物上约有 $1.96, 0.65 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 的 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$, 若按静电吸附计算, 质子化氨基能提供 $20.15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 的吸附量, 高于本实验实测值。因此, 根据本实验尚不能明确 $-\text{OH}$ 是否参与络合吸附及络合的机理。

将吸附量数据拟合准一阶(图 3a)、准二阶(图 3b)和内扩散模型(图 3a)后发现, 准二阶方程对吸附数据拟合最好($R^2=0.985$), 其次为准一阶方程($R^2=0.952$), 颗粒内扩散方程拟合较差($R^2=0.695$)。拟合得到的最大吸附量为 $15.67, 16.26 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (分别为准一阶和准二阶拟合结果), 与准一阶方程拟合比较, 准二阶方程拟合结果更接近实测值。准一阶方程的拟合不及准二阶拟合的相关性高, 说明化学吸附为 P 在复合物上吸附的速率控制阶段^[9]。

2.4 P 在复合物表面的吸附热力学

随着温度升高, P 在复合物上的吸附量逐渐降低。温度从 20°C 上升到 30°C 和 40°C 时, P 的吸附量从 $14.99 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 下降到 $14.65, 14.25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (Duncan, $P<0.01$), 说明在温度 $20^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ 的范围内, 吸附量随温度增加而减少。根据公式(4)~(6)计算复合物-P 热力学吸附的焓、熵、自由能变化值, 得到 P 在复合物上的焓变 $\Delta H^0 = -8.2729 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而熵变 $\Delta S^0 = -0.0018 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。在 $20, 30, 40^\circ\text{C}$ 时的自由能变化 ΔG^0 分别为 $-5.9018, -5.6923, -5.6589 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

ΔG^0 的结果说明在 $20 \sim 40^\circ\text{C}$ 范围内, P 在复合物表面的吸附可自发发生。 ΔH^0 为负值, 说明吸附过程为放热反应; ΔS^0 为负值, 说明 P 在复合物表面无序性增加, 其吸附过程为焓推动过程^[17]。

2.5 P 在复合物上的等温吸附

从图 4 中可见, $0 \sim 40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的平衡浓度范围内, P 吸附量随浓度增加而增加, 在平衡浓度为 $5.87 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 吸附量为 $5.32 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 而平衡浓度达到 $39.17 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 其最大吸附量为 $13.08 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。比较 P 吸附与各方程拟合的相关度(表 1), P 在复合物上的吸附用 Langmuir 模型($R^2=0.983$)拟合比 Freundlich 模型($R^2=0.939$)更好。而且 Langmuir 方程拟合得到 q_{ml} 为 $16.36 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 更近似于实测最大吸附量。说明 pH 6

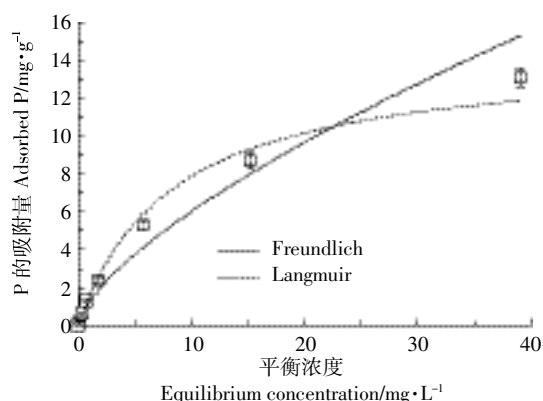


图 4 P 在复合物上的等温吸附及其拟合

Figure 4 The isotherm adsorption of P on the composite and the fitting with the models

时, P 在复合物上的吸附位点均质, 吸附机制较单一, 可能复合物表面仅有 $-\text{NH}_2$ 或 $-\text{OH}$ 参与重金属的吸附。无量纲因子 R_L 在各初始浓度条件下均小于 1, 说明复合物对 P 的吸附在实验条件下均为有利发生^[19]。

3 结论

- (1) 蒙脱石加载壳聚糖可形成单层插层的复合物。
- (2) 蒙脱石-壳聚糖复合物能在室温条件下 3 h 内去除中性及弱酸性溶液中约 $16 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 的磷酸盐, 可应用于水溶液中 P 的去除。
- (3) 实验并不能确定壳聚糖上 $-\text{OH}$ 是否参与对 P 的吸附以及 P 在复合物上吸附的机理。复合物-磷酸盐吸附体系的机理尚需深入研究。

参考文献:

- [1] 干方群, 周健民, 王火焰, 等. 坡缕石粘土的磷吸附机制及其铁负载效果研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2008, 27(5): 477-482.
GAN Fang-qun, ZHOU Jian-ming, WANG Huo-yan, et al. Phosphate adsorption efficiency and mechanism of natural and iron modified palygorskites[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2008, 27(5): 477-482.
- [2] 仇春华, 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.
ZHANG Chun-hua, WANG Wen-jun, AN Xiao-wen, et al. Dephosphorization effect of protonated chitosan[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, 7(2): 568-572.
- [3] 付 军, 范 芳, 李海宁, 等. 铁锰复合氧化物/壳聚糖珠: 一种环境

表 1 P 在复合物上吸附的拟合参数

Table 1 The fitting parameters of P on the composite

Langmuir					Freundlich		
R^2	$q_{\text{ml}}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	b	$C_0/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	R_L	R^2	K_F	$1/n$
0.983 5	16.36	0.121 5	0.326 3~65.262 3	0.961 9~0.112 0	0.939 0	1.24	0.68

- 友好型除磷吸附剂[J]. 环境科学, 2016, 37(12):4882-4890.
- FU Jun, FAN Fang, LI Hai-ning, et al. Fe-Mn binary oxide impregnated chitosan bead(FMCB): An environmental friendly sorbent for phosphate removal[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(12):4882-4890.
- [4] Mahaninia M H, Wilson L D. Phosphate uptake studies of cross-linked chitosan bead materials[J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 2017, 485:201-212.
- [5] Zhao T T, Feng T. Application of modified chitosan microspheres for nitrate and phosphate adsorption from aqueous solution[J]. *RSC Advances*, 2016, 6:90878-90886.
- [6] He H P, Ma L Y, Zhu J X, et al. Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues[J]. *Applied Clay Science*, 2014, 100: 22-28.
- [7] Kar S, Kaur T, Thirugnanam A. Microwave-assisted synthesis of porous chitosan-modified montmorillonite-hydroxyapatite composite scaffolds [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 82:628-636.
- [8] Wang Y, Wohler J, Bergenstrahle-Wohler M, et al. Molecular mechanisms for the adhesion of chitin and chitosan to montmorillonite clay[J]. *RSC Advances*, 2015, 5:54580-54588.
- [9] Hu C, Zhu P F, Cai M, et al. Comparative adsorption of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) on chitosan saturated montmorillonite: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies[J]. *Applied Clay Sciences*, 2017; 143: 320-326.
- [10] Calagui M J C, Senoro D B, Kan C C, et al. Adsorption of indium(III) ions from aqueous solution using chitosan-coated bentonite beads[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 277:120-126.
- [11] Wang J L, Chen C. Chitosan-based biosorbents: Modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides[J]. *Bioresour Technol*, 2014, 160:129-141.
- [12] Wang H L, Tang H Q, Liu Z T, et al. Removal of cobalt(II) ion from aqueous solution by chitosan-montmorillonite[J]. *Journal of Environmental Science*, 2014, 26(9):1879-1884.
- [13] Guibal E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 38(1):43-74.
- [14] Yan H, Lin G. Usage of chitosan on the complexation of heavy metal contents and vertical distribution of Hg(II) and Cr(VI) in different textural artificially contaminated soils[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 73(5):2483-2488.
- [15] An J H, Dultz S. Adsorption of Cr(VI) and As(V) on chitosan-montmorillonite: Selectivity and pH dependence[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2008, 56(5):549-557.
- [16] Darder M, Colilla M, Ruiz-Hitzky E. Biopolymer-clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite[J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(20):3774-3780.
- [17] Hu C, Deng Y J, Hu H Q, et al. Adsorption and intercalation of low and medium molar mass chitosans on/in the sodium montmorillonite[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 92:1191-1196.
- [18] Deng Y J, Velázquez A L B, Billes F, et al. Bonding mechanisms between aflatoxin B1 and smectite[J]. *Applied Clay Science*, 2010, 50(1):92-98.
- [19] Gerente C, Lee V K C, Cloirec P L, et al. Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption - mechanisms and models review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2007, 37(1):41-127.
- [20] An J H, Dultz S. Polycation adsorption on montmorillonite: pH and T as decisive factors for the kinetics and mode of chitosan adsorption[J]. *Clay Minerals*, 2007, 42(3):329-339.
- [21] Günster E, Pestrel D, Ünlü C H, et al. Synthesis and characterization of chitosan-MMT biocomposite systems[J]. *Carbohydrate Polymer*, 2007, 67(3):358-365.