

DOI: 10.11949/0438-1157.20220501

氢氧化镧交联壳聚糖微球的微流控制备及其除磷性能

李承威¹, 骆华勇¹, 张铭轩¹, 廖鹏², 方茜¹, 荣宏伟¹, 王竞茵¹

(¹广州大学土木工程学院, 广东 广州 510006; ²中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081)

摘要: 基于微流控技术制备了氢氧化镧[La(OH)₃]交联壳聚糖(CS)微球(La-CS-M), 并对其组成和结构进行表征, 探究了微球吸附去除水中磷酸盐的性能和机理。结果表明, La-CS-M成功负载了La(OH)₃, 与传统滴落法制备的氢氧化镧交联壳聚糖球(La-CS)相比, 其表面和内部具有疏松多孔结构, 其体积平均粒径为415.8 μm, 孔隙率为89.22%, 平均孔径为960.0 nm, pH_{pzc}约为6.5。La-CS-M在宽pH范围内(3.0~10.0)均保持较高吸附量, CO₃²⁻对La-CS-M吸附性能影响较Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻以及腐殖酸(HA)明显。吸附动力学数据符合准二级动力学模型, 等温吸附数据符合Langmuir模型且在pH=6.0时最大吸附量为56.48 mg/g。结合XPS表征和吸附数据推测La-CS-M的吸附机理涉及静电吸附和形成内层配合物(通过配位交换或Lewis酸碱作用)。吸附磷酸盐后La-CS-M可通过2.5 mol/L NaOH溶液实现脱附, 具有良好的再生性和吸附稳定性。

关键词: 氢氧化镧; 壳聚糖微球; 微流控; 制备; 吸附; 废水

中图分类号: X 703

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2022) 09-3929-11

Microfluidically-generated lanthanum hydroxide cross-linked chitosan microspheres for phosphate removal

LI Chengwei¹, LUO Huayong¹, ZHANG Mingxuan¹, LIAO Peng², FANG Qian¹, RONG Hongwei¹,
WANG Jingyin¹

(¹School of Civil Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, Guangdong, China; ²State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, Guizhou, China)

Abstract: Lanthanum hydroxide [La(OH)₃] cross-linked chitosan (CS) microspheres (La-CS-M) were prepared based on microfluidic technology. The compositions and structures of La-CS-M were characterized by various means. The performance and mechanism of its adsorption and removal of phosphate in water were explored. The results showed that La(OH)₃ was successfully loaded within La-CS-M. Compared with the cross-linked chitosan spheres (La-CS) prepared by traditional dropping method, the surface and interior of La-CS-M were porous with an volumetric mean particle size of 415.8 μm, porosity of 89.22%, average pore size of 960.0 nm, and pH_{pzc} of about 6.5. La-CS-M maintained a high adsorption capacity in a wide pH range from 3.0 to 10.0, and the presence of CO₃²⁻ had a more negative effect on phosphate adsorption compared to Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ and humic acid (HA). The

收稿日期: 2022-05-04 修回日期: 2022-06-09

通信作者: 骆华勇(1987—),男,博士,副教授, lhy0909@gzhu.edu.cn

第一作者: 李承威(1996—),男,硕士研究生, 1287377003@qq.com

基金项目: 广州市科技计划项目(202102020694);广东省自然科学基金项目(2020A1515010856);国家自然科学基金项目(52170071, 51608133);广东省教育厅创新强校青年创新人才类项目(2019KQNCX109);广州大学研究生创新能力培养资助计划项目(2020GDJC-M49)

引用本文: 李承威, 骆华勇, 张铭轩, 廖鹏, 方茜, 荣宏伟, 王竞茵. 氢氧化镧交联壳聚糖微球的微流控制备及其除磷性能[J]. 化工学报, 2022, 73(9): 3929-3939

Citation: LI Chengwei, LUO Huayong, ZHANG Mingxuan, LIAO Peng, FANG Qian, RONG Hongwei, WANG Jingyin. Microfluidically-generated lanthanum hydroxide cross-linked chitosan microspheres for phosphate removal[J]. CIESC Journal, 2022, 73(9): 3929-3939

adsorption kinetic data and isotherm results were well fitted with pseudo-second-order model and Langmuir model, achieving a maximum adsorption capacity of 56.48 mg/g at pH 6.0. Combined with XPS characterization and adsorption data, it could be deduced that the adsorption mechanism of La-CS-M involved electrostatic adsorption and formation of inner sphere complex (through coordination exchange or Lewis acid-base interaction). After phosphate adsorption, La-CS-M could be desorbed by 2.5 mol/L NaOH solution, exhibiting good reproducibility and adsorption stability.

Key words: lanthanum hydroxide; chitosan microspheres; microfluidic; preparation; adsorption; wastewater

引 言

磷(P)是水环境中生物体生命活动不可缺少的元素,然而随着工业生产和农业活动的发展,过量磷被排放到自然水体中,通常会造水体富营养化现象,严重危害水生态系统^[1-3]。此外,磷是自然界中不可再生的资源,按照3%的年需求增长率估算,预计在未来100~400年间耗尽^[4]。因此,为了维持磷资源的可持续利用并同时解决水环境中过量磷造成的生态危机,实现污水中磷的有效去除和回收再利用显得尤为重要。当前,由于吸附技术具有工艺简单、易于操作、高效以及实现磷的潜在回收等优点,利用其实现污水中磷的有效去除和回收成为国内外研究热点。但选择合适的吸附剂材料是其实际应用的关键。研究表明镧(La)对磷酸盐具有强亲和力,与磷酸盐形成的配合物的溶度积常数(K_{sp})在25℃时约为 10^{-25} ,且在复杂含磷污水应用中具有强抗干扰能力^[5]。因而,以镧基材料为吸附剂去除水中磷酸盐的方法受到广泛关注^[1-2,6]。但直接将纳米镧材料(如氧化镧或氢氧化镧)应用于吸附除磷时,这些纳米材料容易团聚造成La的利用率偏低,并由于回收困难和机械强度较差影响其实际应用^[7-8]。因此,研究者们将不同类型的La[La³⁺、La(OH)₃、La₂O₃等]固定在不同的载体材料表面来优化除磷效果,并且越来越多地采用聚合物作为载体材料,包括水凝胶^[5,9-10]和聚苯乙烯树脂^[11]等。这是因为这些聚合物材料具有多变的表面性质和表面活性,并且有利于磷酸根离子的渗入和阻止吸附剂的团聚^[2]。研究发现不同的载体材料对磷的吸附能力、La的利用率以及稳定性影响较大^[9,11]。

近年来,由于能够精确控制液滴形状和粒径,有利于制备形貌高精度控制的微球,微流控技术得到广泛的关注并应用到多个领域^[12]。本文拟采用微流控作为造粒技术,以天然高分子壳聚糖(CS)为原

材料,采用沉淀法制备氢氧化镧交联壳聚糖微球(La-CS-M)用于吸附除磷。因利用该技术制备的材料将具有以下优势:(1) La-CS-M是由原位生成的氢氧化镧纳米粒子和同步形成的氢氧化镧交联的壳聚糖分子链构成,这种形成方式可以有效减少La(OH)₃纳米粒子的团聚问题,从而提高La的利用率^[13];(2)利用微流控造粒技术可获得粒径较小和具有疏松多孔结构的微球^[14],这些特点将有利于提高材料的吸附性能。表征La-CS-M的理化性质,考察溶液pH、水中共存物质(典型阴离子和溶解性有机物)对La-CS-M吸附除磷性能的影响,研究吸附动力学和吸附等温线,探究La-CS-M吸附除磷的机理,最后考察La-CS-M的再生特性,以期开发高效除磷吸附剂提供新的思路。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料和仪器

主要试验材料:壳聚糖(低黏度,<200 mPa·s)、硝酸镧六水合物、氢氧化钠,上海麦克林生化科技有限公司,分析纯;磷酸二氢钾(KH₂PO₄)、浓盐酸、Span 80、液体石蜡,国药集团化学试剂有限公司,分析纯;冰醋酸,广州化学试剂厂,分析纯;其他试剂和溶剂均为分析纯;试验用水均为去离子水。

主要试验仪器:超纯水机(TS-RO-10L/H,陶氏水处理设备工程有限公司);数显气浴恒温振荡器(THZ-82A,常州市金坛科兴仪器厂);紫外可见分光光度计(UV-2550,日本SHIMADZU公司);pH计(Sartorius PB-10,德国);微量注射泵(NE-1000,美国New Era Syringe Pump公司)。

1.2 T-型微流控芯片的设计

所设计的微流控芯片是基于聚全氟乙丙烯(FEP)管的简单T型装置,详见文献^[15],其中内径为0.80 mm、外径为1.60 mm的FEP管为连续相通道(油相),将内径为0.26 mm、外径为0.55 mm的24G规格注射器平针头在油相管一段约1/4处插入,使其针

头出口刚好与油相管内壁相平以导入分散相(水相),使用环氧树脂胶黏合接口并固定在玻璃板上。T型微流控装置的示意图见图1。

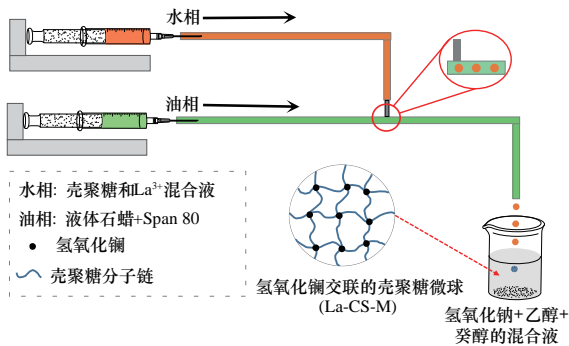


图1 氢氧化镧交联壳聚糖微球的微流控制备示意图

Fig.1 Schematic diagram of microfluidically-generated lanthanum hydroxide cross-linked chitosan microspheres

1.3 氢氧化镧交联壳聚糖微球(La-CS-M)的制备

利用微流控技术^[15],通过一步沉淀法原位生成氢氧化镧交联壳聚糖微球(La-CS-M)(图1)。首先配制质量分数为2%的CS和La³⁺(浓度为0.125 mol/L)的混合溶液作为水相。称取一定量的液体石蜡并向其中加入Span 80(质量分数为5%),搅拌均匀后即为油相。使用0.500 mol/L NaOH和乙醇-癸醇(1:1)的混合液作为接收液。反应前,将水相和油相分别装入10 ml和50 ml的注射器中,油相和水相的流量设置为10 ml/h和1 ml/h。在微量注射泵的推动下,两相溶液分别进入T型微流控芯片的管道中,在管道交叉处形成油包水的乳液微球。随后该微球经FEP管进入接收液中进行交联固化形成稳定的微球。最后,将经过去离子水和无水乙醇彻底清洗后的微球冷冻干燥,制得氢氧化镧交联壳聚糖微球(La-CS-M)。为了比较微流控技术和传统滴落法制得微球吸附剂的吸附性能,根据文献^[3,16],将上述同等浓度的CS和La³⁺的混合溶液直接滴入到0.500 mol/L NaOH溶液中交联固化形成凝胶球,经去离子水和无水乙醇彻底清洗后冷冻干燥,得到直径在1 mm以上的氢氧化镧交联壳聚糖珠(La-CS)。

1.4 吸附试验

称取一定量的KH₂PO₄配制磷酸盐储备液,用HCl和NaOH调节溶液的pH,投加4 mg吸附剂到20 ml磷酸盐溶液中恒温振荡,吸附一定时间后静置分离,取上清液测定剩余磷酸盐浓度。按照式(1)计算吸附剂的吸附量。

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

式中, q_t 为 t 时间内的吸附容量,mg/g; V 为磷酸盐溶液体积;ml; C_0 和 C_t 分别为吸附前后溶液中磷酸盐浓度,mg/L; m 为吸附剂质量,g。

pH影响试验:初始磷酸盐浓度为50 mg/L,初始pH取值范围为3.0~12.0,吸附时间为24 h,吸附温度为25℃,测定吸附最佳pH。

共存物质影响试验:初始磷酸盐浓度为50 mg/L,初始pH为6.0±0.1,吸附时间为24 h,吸附温度为25℃,分别考察Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、CO₃²⁻(共存离子与初始溶液中磷含量的摩尔比均为1:5、1:10、1:20)和腐殖酸(5~100 mg/L)在不同浓度下对磷吸附效果的影响。

吸附动力学试验:初始磷酸盐浓度为50 mg/L,初始pH为6.0±0.1,吸附温度为25℃,将4 mg吸附剂加入到20 ml磷酸盐溶液中,每隔一段时间取样测定溶液中磷浓度,研究其动力学性质。采用准一级动力学模型和准二级动力学模型拟合磷吸附的动力学过程,利用颗粒内扩散模型探究吸附动力学过程中磷酸盐的扩散机制,方程式如式(2)~式(4)^[16-19]。

$$q_t = q_{e.c} (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_{e.c}^2 t}{1 + k_2 q_{e.c} t} \quad (3)$$

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + C_i \quad (4)$$

式中, $q_{e.c}$ 为理论平衡吸附量,mg/g; k_1 为准一级反应的吸附速率常数,min⁻¹; k_2 为准二级反应的吸附速率常数,g/(mg·min); k_{id} 为颗粒内扩散模型的速率常数,mg/(g·min^{0.5}); C_i 为与边界层厚度有关的常数; t 为吸附时间,min。

等温吸附试验:初始pH为6.0±0.1,吸附温度分别为25、35、45℃,将4 mg吸附剂加入到不同浓度(5~50 mg/L)的磷酸盐溶液中,吸附平衡后测定其饱和吸附量。分别采用Langmuir模型和Freundlich模型对等温吸附数据进行拟合,方程式如式(5)、式(6)^[16-19]。

$$q_e = \frac{q_{max} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (5)$$

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

式中, q_e 为平衡时吸附量,mg/g; q_{max} 为理论最大吸附量,mg/g; C_e 为吸附平衡时溶液磷浓度,mg/L; k_L 为Langmuir模型常数,L/mg; k_F 为Freundlich模型常数,(mg/g)(L/mg)^{1/n}; n 为Freundlich等温方程常数。

1.5 脱附与再生试验

将4 mg吸附剂投加到20 ml磷酸盐溶液中(初始浓度50 mg/L),调节pH为6.0±0.1,在25℃下恒温振荡24 h后通过简单抽滤分离。收集的吸附剂置于

20 ml 2.5 mol/L NaOH 溶液中,在 25°C 下恒温振荡脱附 3 h 后用去离子水洗至中性。将再生后的 La-CS-M 加入到 20 ml 磷酸盐溶液中(初始浓度 50 mg/L),试验步骤皆与吸附试验相同。将吸附-脱附试验重复 5 次,并测试每个周期的吸附量和脱附率。

1.6 吸附稳定性试验

将 1.5 节中获得的吸附饱和 La-CS-M,用去离子水多次清洗材料表面残余的磷酸盐,然后将其放入去离子水中并在 25°C 下恒温振荡,每隔一段时间测定溶液中的磷酸盐含量,通过计算 La-CS-M 的磷固定率(材料保持的磷吸附量与初始的磷吸附量之比)评价材料的吸附稳定性^[5]。

1.7 材料表征

通过扫描电子显微镜(SEM, JSM-7001F 型,日本)和光学显微镜(DigRetina 500 型,日本)观测材料的形貌特征;利用激光粒度分析仪(MS 2000 型,英国)分析 La-CS-M 的粒径分布;分别采用傅里叶红外光谱仪(FIR, Tensor27 型,德国)和 X 射线衍射仪(XRD, Ragaku Ultima IV 型,日本)测试样品的官能团结构和晶型结构;使用 X 射线光电子能谱仪(XPS, 250XI 型,美国)对样品的表面元素组成及化学态定性分析;磷酸盐含量的测定采用钼蓝分光光度法,浓度以磷(P)计^[17];La-CS-M 在零点电荷时的 pH(pH_{pzc})通过 pH 位移法测定溶液最终 pH(pH_{final})与初始 pH ($pH_{initial}$)之差($\Delta pH = pH_{final} - pH_{initial}$)随 pH_i 变化的曲线确定^[20];采用 AutoPore V 9600 (Micromeritics, USA)型全自动压汞测孔仪表征样品的孔隙率和平均孔径等参数;采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP OES 730 型,日本 Agilent)测定样品消解后 La 的含量。

2 试验结果与讨论

2.1 材料表征分析

冷冻干燥得到的 La-CS-M 呈白色的颗粒状[图 2(a)],通过 SEM 进一步观察发现其表面和内部为疏松多孔的结构,且吸附磷后 La-CS-M 的形貌基本维持原有的特征[图 2(b),(c)],表明 La-CS-M 具有良好的吸附稳定性。光学显微镜下 La-CS-M 保持着良好的单分散特性和球形形态[图 2(d)]。图 2(e),(f)为未经微流控装置制备的 La-CS 实物照片和 SEM 图,发现其为毫米级的白色球形颗粒,La-CS 表面有浓密的凝胶层结构。

图 3(a)为 La-CS-M 的 XRD 谱图。可以发现在

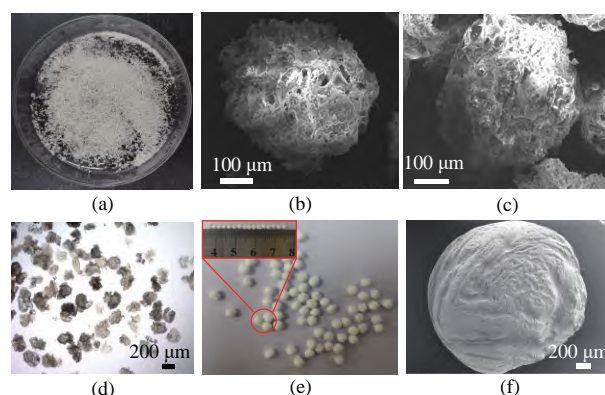


图 2 冷冻干燥后的 La-CS-M 实物照片(a),La-CS-M 吸附磷酸盐前(b)、后(c)的 SEM 照片,La-CS-M 在光学显微镜下的照片(d),冷冻干燥后的 La-CS 实物照片(e)和 SEM 照片(f)
Fig.2 Digital image of freeze-dried La-CS-M (a), SEM images of La-CS-M before (b) and after (c) phosphate adsorption, optical image of La-CS-M (d), digital (e) and SEM (f) images of freeze-dried La-CS

$2\theta \approx 19.0^\circ$ 处的特征衍射峰对应着壳聚糖的晶胞结构(JCPDS No. 39-1894)。在 $2\theta = 10.0^\circ \sim 70.0^\circ$ 范围内出现了 6 个明显的特征衍射峰($2\theta = 15.3^\circ$ 、 28.0° 、 39.3° 、 48.6° 、 55.2° 及 63.4°),分别对应着氢氧化镧的(100)、(101)、(201)、(211)、(112)及(131)的晶面衍射峰(JCPDS No. 88-2336),与文献报道的结果基本一致^[3],说明通过原位共沉淀法成功将氢氧化镧负载于 La-CS-M 上。图 3(b)为 CS、La-CS-M 和吸附磷后 La-CS-M(La-CS-M-P)的红外光谱图。从中可知,CS 的 FTIR 光谱中表现出以下几种特征峰:约 3437 cm^{-1} 处对应 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰;约 2926 cm^{-1} 处对应 $-\text{CH}$ 的伸缩振动峰;约 1653 cm^{-1} 、 1383 cm^{-1} 及 1079 cm^{-1} 处分别对应着 $-\text{NH}_2$ 的弯曲振动峰、 $-\text{CH}$ 的对称弯曲振动峰以及 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动峰,这与文献^[3]报道的结果一致。当通过原位共沉淀法负载 La 后(见 La-CS-M 红外光谱),明显地发现 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰发生了偏移,表明 La^{3+} 和 CS 之间形成了螯合作用^[21]。另外,约 660 cm^{-1} 处对应 $\text{La}(\text{OH})_3$ 中 $\text{La}-\text{OH}$ 键的振动峰^[22],进一步证实 $\text{La}(\text{OH})_3$ 负载于 La-CS-M 上。吸附磷后,约 613 cm^{-1} 和 538 cm^{-1} 处对应 $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ 键的弯曲振动峰,且约 1060 cm^{-1} 处对应的 $\text{P}-\text{O}$ 键的伸缩振动峰区域明显扩大,表明磷酸盐被 La-CS-M 成功吸附^[22]。图 3(c)为 La-CS-M 的粒径分布,从中可知 La-CS-M 的粒径分布窄,其体积平均粒径为 $415.8 \mu\text{m}$,与 SEM 及光学显微镜的结果基本吻合。图 3(d)为采用 pH 位移法测定 La-CS-M 在零点电荷时的 pH(pH_{pzc}),从中

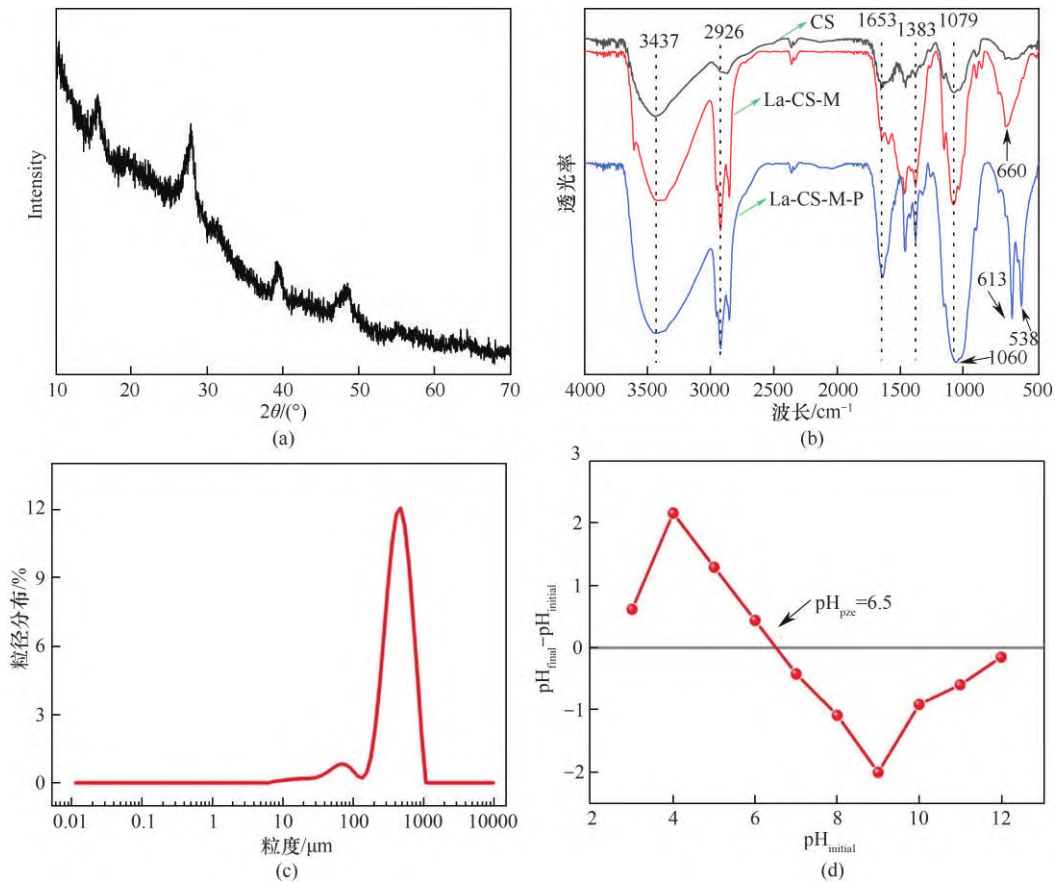


图3 La-CS-M的XRD谱图(a), CS、La-CS-M和吸附磷后La-CS-M(La-CS-M-P)的红外光谱(b), La-CS-M的粒径分布(c)以及La-CS-M在零点电荷时的pH(pH_{pzc})(d)

Fig.3 XRD pattern of La-CS-M (a), FTIR spectra of CS and La-CS-M before and after phosphate adsorption (b), particle size distribution of La-CS-M (c) and the pH at point of zero charge (pH_{pzc}) of La-CS-M (d)

可知, La-CS-M的 pH_{pzc} 约为6.5。采用压汞法测得样品的孔隙特征参数, 结果见表1, 可知La-CS-M的孔隙度高于La-CS, 并且平均孔径远高于后者, 进一步证实通过微流控法制得的微球可能获得较疏松多孔的结构。

表1 壳聚糖微球的孔隙特征和La负载量

Table 1 The pore characteristics and La loading capacities of chitosan microspheres

| 吸附剂 | 孔隙度/% | 平均孔径/nm | La负载量/(质量) |
|---------|-------|---------|------------|
| La-CS-M | 89.22 | 960.0 | 36.26 |
| La-CS | 87.86 | 473.9 | 37.99 |

2.2 初始pH对材料吸附性能的影响

为了维持吸附剂的结构, 考察了不同pH(3.0~12.0)对材料吸附磷酸盐性能的影响^[9], 结果如图4所示。由图4(a)可知, pH对La-CS的吸附性能有显著影响。随着pH的递增, La-CS对磷酸盐的吸附量逐渐降低, 当pH为3.0时可获得最大吸附量(51.84 mg/g), 这与文献^[3]报道的趋势一致。这种现

象可能是由于La-CS对磷酸盐的吸附性能随体系pH的变化与材料本身的性质以及磷酸盐的形态分布有关[图4(c)]^[23-24]。随着pH的递增, La-CS表面质子化作用减弱, 静电作用相对减弱, 且OH⁻也与磷酸根离子产生竞争吸附, 均不利于La-CS对磷酸盐的吸附。然而, 不同的是, 在pH为3.0~10.0范围内, La-CS-M对磷酸盐均保持良好的吸附效果, 当pH为6.0时获得高达56.43 mg/g的最大吸附量。与La-CS相比, La-CS-M有更宽泛的pH适用范围, 显然在实际应用中具有更大优势。通过电感耦合等离子体发射光谱仪测得La-CS和La-CS-M样品消解后的La的质量分数分别为37.99%和36.26%(表1), 表明两者活性位点的含量几乎一致。因而这种较宽泛的pH适用特性可能是由于通过微流控制备过程所赋予微球的疏松多孔结构(见SEM图), 有利于磷酸根扩散进入微球内部, 提高La的利用率。当pH为3.0~6.0时, 由于La-CS-M的 pH_{pzc} 约为6.5, 因而此时La-CS-M带正电荷可通过静电引力吸附磷酸根离

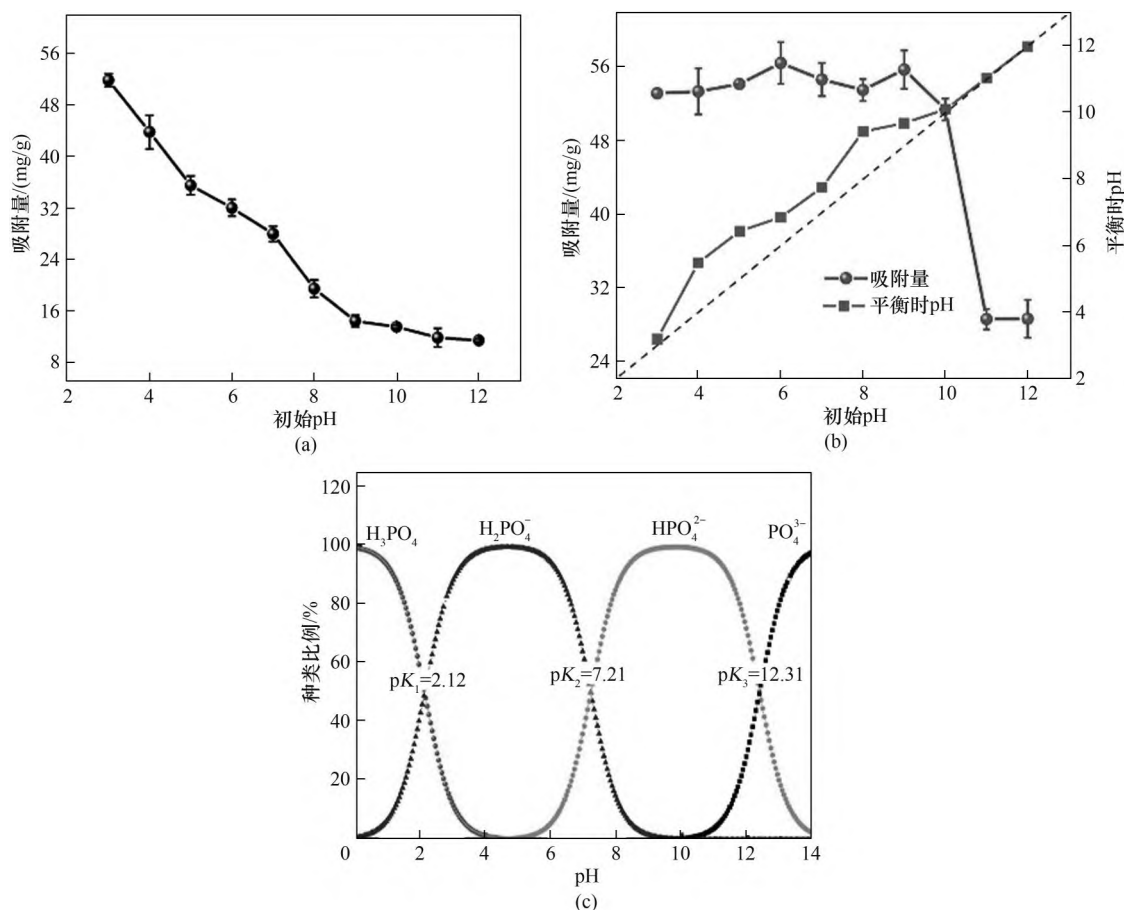


图4 pH对La-CS吸附磷酸盐性能的影响(a), pH对La-CS-M吸附磷酸盐性能的影响(b)及磷酸盐种类在不同pH下的分布(c)
Fig.4 Effect of pH on phosphate adsorption onto La-CS (a), effect of pH on phosphate adsorption onto La-CS-M (b), and species of phosphate in different pH (c)

子(主要为H₂PO₄⁻),然而值得注意的是,此过程中平衡时的pH明显高于初始pH[图4(b)],说明还存在配位交换作用^[25]。当pH为6.0~10.0时,La-CS-M带负电荷,此时主要通过配位交换吸附磷酸盐。当pH大于10.0时,La-CS-M的吸附量急剧下降,这可能由于此时La-CS-M表面带负电荷并发生去质子化作用,使得静电吸附和配位交换作用受到抑制^[26]。考虑到最佳吸附效果,在后续吸附试验中,溶液初始pH被设定为6.0。

2.3 共存物质对材料吸附性能的影响

实际污水中存在一定浓度的共存阴离子(如Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻和CO₃²⁻)和天然有机物(如HA)等,这些共存物可能会对吸附剂除磷效果产生影响^[13,25]。研究了这些共存物质对磷酸盐吸附效果的影响,结果如图5(a)所示。由图可知,随着共存阴离子与磷酸盐的摩尔比从5提高到20,La-CS-M的吸附量逐渐减少。其中,当共存CO₃²⁻浓度提高至最大时,吸附量出现最大降幅(减小为原有吸附量的64%)。这可能由于

La₂(CO₃)₃的K_{sp}值(3.98×10⁻³⁴)低于LaPO₄(3.70×10⁻²³),使得更易形成La₂(CO₃)₃;另外添加CO₃²⁻会提高溶液的pH,导致吸附性能的下降^[25]。HA对磷酸盐吸附性能的影响见图5(b)。通常HA被用来模拟二级处理出水中的溶解性有机物(DOC),且研究表明HA会与磷酸盐竞争La活性位点^[25]。由图可知,随着HA浓度的增加,HA对磷酸盐吸附效果的抑制作用显著。然而,在高达100 mg/L的HA存在时,La-CS-M的吸附量仅下降了26.3%,与文献^[27]报道的Phoslock吸附剂相比(在102 mg/L的HA存在时,吸附量下降了83.0%),La-CS-M表现出较大实际应用潜力。

2.4 吸附动力学

La-CS-M对磷酸盐的吸附动力学拟合曲线如图6(a)所示。由图可知,La-CS-M在初始阶段吸附速率较快,在24 h内逐渐达到吸附平衡,最大吸附量为56.2 mg/g。采用准一级和准二级动力学模型对La-CS-M的吸附动力学特征进行了分析。从图6(a)和表2可知,准二级动力学模型的相关系数R²高于

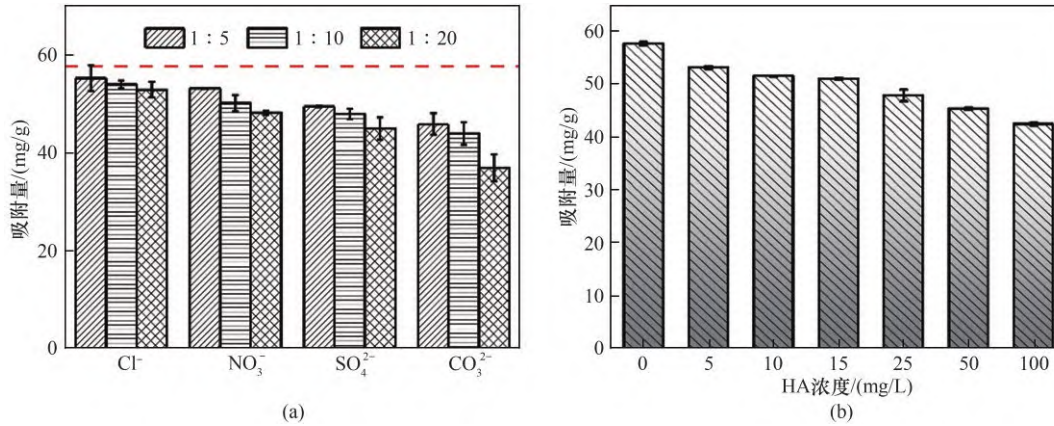


图5 共存离子(a)和腐殖酸(HA)(b)对磷酸盐吸附性能的影响

Fig.5 Effects of co-existing ions (a) and humic acid (HA) (b) on phosphate adsorption

准一级动力学模型,并且准二级吸附动力学模型计算的平衡吸附量(57.43 mg/g)与试验所得的最大吸附量非常接近,因此La-CS-M对磷酸盐的吸附过程符合准二级动力学模型,表明La-CS-M对磷酸盐的吸附过程以化学吸附为主^[16]。为了进一步分析La-CS-M吸附磷酸盐过程中的限速步骤,采用颗粒内扩散模型对动力学数据进行拟合^[5]。由图6(b)和表2

可以看出,曲线分为两段线性部分,表明整个吸附过程速率受到至少两个阶段的控制^[28]。第一阶段为磷酸盐扩散到吸附剂表面(此阶段相关系数高达0.989), k_{1d} 较大,表明表面扩散过程较快。第二阶段为磷酸盐扩散到吸附剂内部, k_{2d} 较小,说明颗粒内扩散是限速步骤。这可能是由于当磷酸盐进入到吸附剂内部时,扩散阻力增加导致扩散速率减小(即

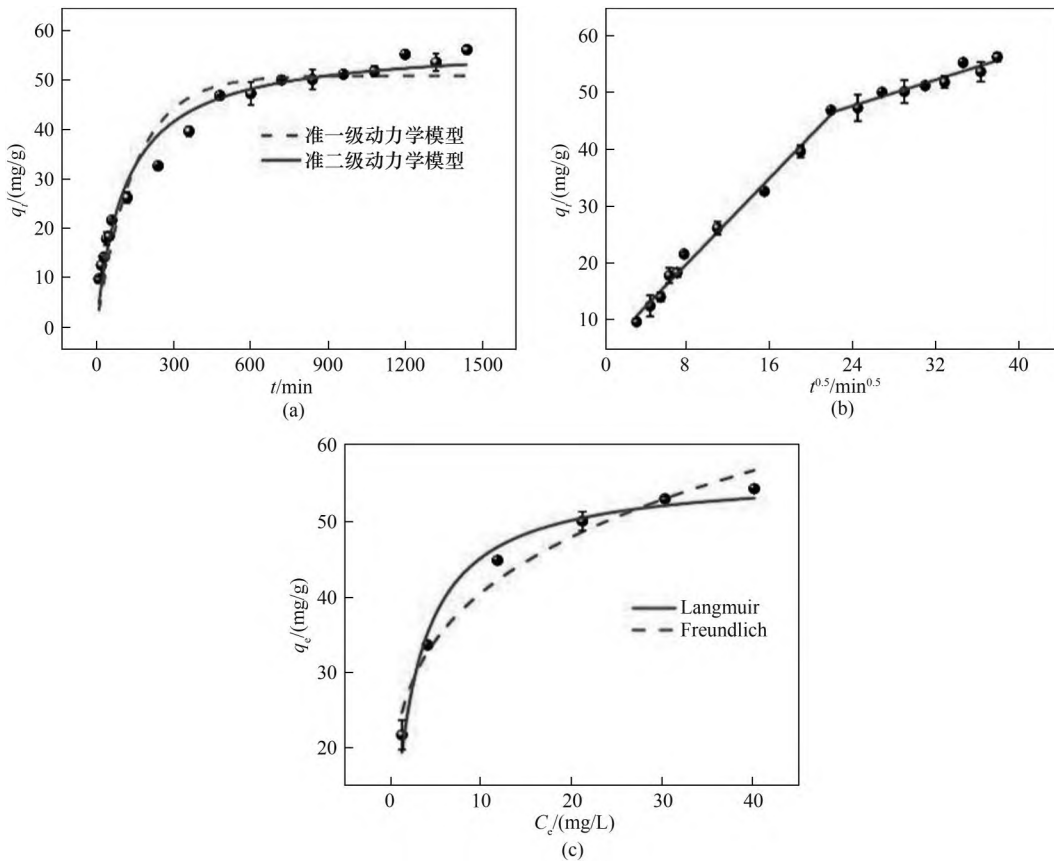


图6 La-CS-M对磷酸盐的吸附动力学拟合曲线(a),颗粒内扩散模型拟合曲线(b)以及吸附等温线(c)

Fig.6 Fitting curves of kinetic models (a) and intraparticle diffusion model (b) for phosphate adsorption onto La-CS-M, and adsorption isotherms (c)

表 2 La-CS-M 对磷酸盐的吸附动力学模型和等温吸附模型拟合参数

Table 2 Kinetic and isotherm modeling parameters for phosphate adsorption onto La-CS-M

| 模型 | 参数 | 数值 |
|---------------|-----------------------------------|-----------------------|
| 准一级动力学模型 | $q_e/(mg/g)$ | 50.95 |
| | k_1/min^{-1} | 6.75×10^{-3} |
| | R^2 | 0.923 |
| 准二级动力学模型 | $q_e/(mg/g)$ | 57.43 |
| | $k_2/(g/(mg \cdot min))$ | 1.52×10^{-4} |
| | R^2 | 0.969 |
| 颗粒内扩散模型 | $k_{id}/(mg/(g \cdot min^{0.5}))$ | 1.89 |
| | C_1 | 4.82 |
| | R^2 | 0.989 |
| | $k_{2d}/(mg/(g \cdot min^{0.5}))$ | 0.57 |
| | C_2 | 33.97 |
| | R^2 | 0.918 |
| | R^2 | 0.918 |
| Langmuir 模型 | $q_{max}/(mg/g)$ | 56.48 |
| | $k_L/(L/mg)$ | 0.40 |
| | R^2 | 0.980 |
| Freundlich 模型 | $k_f/(mg/g)(L/mg)^{1/n}$ | 23.15 |
| | n | 4.11 |
| | R^2 | 0.962 |

$k_{2d} < k_{1d}$)。随着溶液中吸附质(磷酸盐)浓度逐渐降低,扩散过程最终达到平衡。因此,La-CS-M 吸附磷酸盐过程中的速率可能由表面扩散和颗粒内扩散共同控制。

2.5 吸附等温线

La-CS-M 在室温下(25°C)对磷酸盐的吸附等温线如图 6(c)所示。可以看出,随着磷酸盐浓度的增加,La-CS-M 的吸附量呈逐渐上升的趋势并在初始浓度达到 40 mg/L 后趋于平衡。采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对试验数据进行拟合,结果见表 2。从中可知,Langmuir 模型的相

关性系数($R^2=0.980$)高于 Freundlich 模型($R^2=0.962$),表明 Langmuir 模型更适合描述 La-CS-M 对磷酸盐的等温吸附过程,因此,La-CS-M 对磷酸盐的吸附为单分子层吸附,吸附过程更倾向于化学反应^[5]。通过 Langmuir 方程计算得到的最大吸附量为 56.48 mg/g,与表 3 中一些已报道的载镧吸附材料相比,La-CS-M 在偏中性条件下可获得较高吸附量,表明 La-CS-M 是一种具有较好应用潜力的除磷吸附材料。

2.6 吸附剂再生及稳定性

为了评价 La-CS-M 的重复利用性能,采用 2.5 mol/L NaOH 溶液对其进行脱附再生,结果见图 7(a)。由图可知,随着循环利用次数的增加,La-CS-M 的吸附性能有所降低。然而,在循环利用 5 次后,其吸附量依然维持第一次吸附量的 72.7%,且脱附效率变化不大。这说明 La-CS-M 可以通过碱液再生后实现材料的多次重复利用和磷酸盐回收性能。为了进一步考察材料的吸附稳定性,探究了吸附磷酸盐饱和的 La-CS-M 在去离子水中释放磷酸盐的情况,结果如图 7(b)所示。由图可知,即使振荡 10 d,La-CS-M 依然维持 93.0% 以上的磷吸附量,并且在 7 d 后磷酸盐的泄漏量几乎保持稳定,表明 La-CS-M 具有良好的吸附稳定性。需要指出的是,大部分自然水体的 pH 范围为 6.0~8.0^[5],因而 La-CS-M 可应用于自然水环境中磷酸盐的吸附和固定。

2.7 吸附机理

为了探讨 La-CS-M 对磷酸盐的吸附机理,进一步采用 XPS 分析了 La-CS-M 吸附磷酸盐前后元素化学状态的变化情况。图 8(a)为 La-CS-M 吸附磷酸盐前后的 XPS 全谱图,从中可以看出,主峰如 C 1s、O 1s、N 1s、La 3d 均存在,并且吸附后出现了 P 2p,表

表 3 La-CS-M 与其他载镧吸附剂对磷酸盐基于 Langmuir 模型最大吸附容量的比较

Table 3 Comparison of maximum phosphate adsorption capacity (q_{max}) based on Langmuir model between La-CS-M and other La-loaded adsorbents

| 吸附剂 | 磷酸盐浓度/(mg/L) | pH | 温度/°C | $q_{max}/(mg/g)$ | 文献 |
|---|--------------|---------|-------|------------------|------|
| La-CS-M | 5~50 | 6.0±0.1 | 25 | 56.48 | 本研究 |
| 包埋滑石粉的海藻酸镧凝胶 | 2.5~50.0 | 4 | 25 | 16.034 | [5] |
| 水合氧化镧改性的硅藻土 | 10~100 | 5.60 | 25 | 58.70 | [25] |
| 氢氧化镧改性介孔稻壳生物炭 | 5~100 | 6.6 | 25 | 41.22~45.62 | [24] |
| MgFe ₂ O ₄ -生物炭基海藻酸镧珠 | 5~50 | 5.3±0.3 | 25±1 | 27.68 | [29] |
| 包埋氢氧化镧的聚乙烯醇/海藻酸铝凝胶球 | 0~50 | 4.0 | 25 | 7.86 | [10] |
| 掺杂氢氧化镧的活性炭纤维 | 10~70 | — | 室温 | 15.3 | [26] |

注:“—”表示“未提供”。

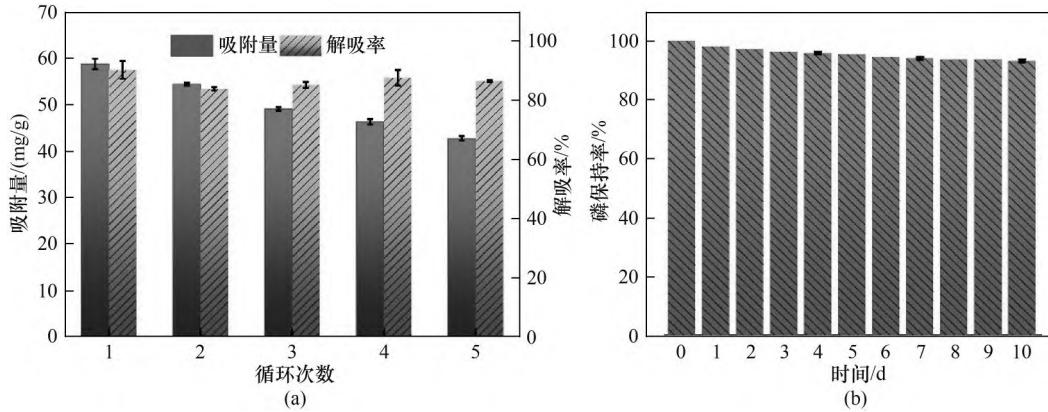


图7 La-CS-M的再生性能(a)和吸附稳定性(b)

Fig.7 The regenerability (a) and adsorption stability (b) of La-CS-M

明磷酸盐被成功吸附到材料上。图8(b)~(d)分别为O 1s, La 3d和P 2p的高分辨率XPS谱图。图8(b)中,经拟合后的O 1s可分为M—O(M = La)、M—OH和吸附的H₂O,结合能分别位于530.79、532.22和532.79 eV。明显地,吸附磷酸盐后,这些峰的位置发生了偏移,并且M—OH的相对含量由35.4%减小

为15.0%,表明磷酸盐取代了—OH基团与La通过络合作用生成了内层配合物^[30]。图8(c)中,吸附磷酸盐后,La 3d_{3/2}和La 3d_{5/2}的结合能偏移到了更高的位置,这与文献^[29,31]报道的结果一致,证实了价带上的电子转移和La—O—P内层配合物的形成^[29]。图8(d)中,P 2p的结合能位于133.06 eV,与标准的纯

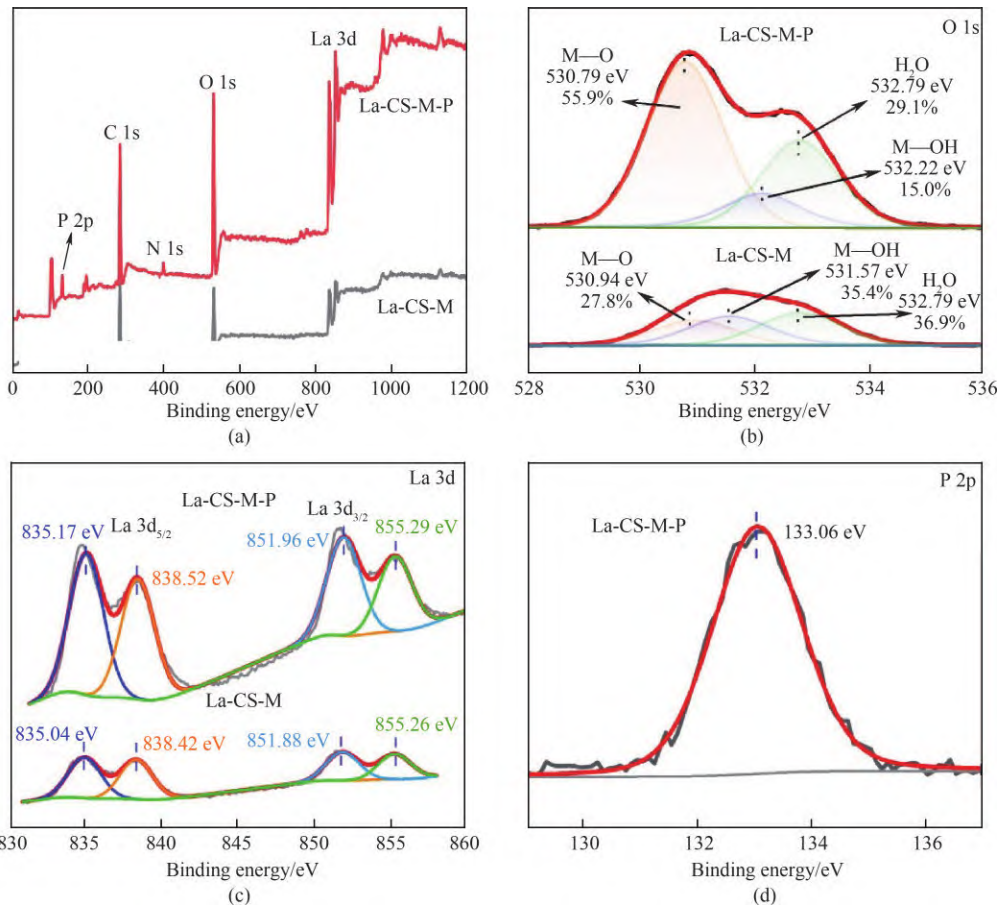


图8 La-CS-M吸附磷酸盐前后的XPS全谱图(a)及O 1s (b)、La 3d (c)和P 2p (d)的高分辨率谱图

Fig.8 XPS full spectrum of La-CS-M before and after phosphate adsorption (a), and the high resolution spectra of O 1s (b), La 3d (c) and P 2p (d)

KH_2PO_4 相比(134.00 eV), 偏移了 0.94 eV, 进一步说明了磷酸盐和吸附材料之间存在强化学键作用, 暗示了内层配合物的形成^[32]。

另外, 通过测定 La-CS-M 的 pH_{pzc} 和分析 pH 对吸附量的影响结果, 表明 La-CS-M 对磷酸盐的吸附机理包括静电吸附和形成内层配合物。综合以上分析, 总结出 La-CS-M 对磷酸盐的去除途径由以下机制主导(反应式如图 9 所示)^[26, 30]: (1) 在 $\text{pH} = 3.0 \sim 6.5$ 时, La-CS-M 材料表面上的活性基团可能被质子化, 此时生成了带正电荷的 $-\text{OH}_2^+$, 可与带负电荷的磷酸根离子(主要为 H_2PO_4^-) 发生静电吸附作用, 与此同时, $-\text{OH}_2^+$ 更容易与磷酸根离子发生配位交换, 形成内层配合物; (2) 在 $\text{pH} = 6.5 \sim 10.0$ 时, La-CS-M 材料表面带负电荷, 此时静电吸附作用减弱, 主要通过配位交换实现磷酸根离子(主要为 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-}) 的吸附, 由于 La-CS-M 具有疏松多孔结构, 可以将 $\text{La}(\text{OH})_3$ 活性位点更有效地固定在材料的外表面和孔道中, 因而吸附量受 pH 影响较小; (3) 在 $\text{pH} > 10.0$ 时, 由于去质子化过程使得吸附材料上 $\text{La}-\text{O}^-$ 和磷酸根离子(HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-}) 的静电斥力加剧, 导致吸附量急剧下降, 此时静电吸附和配位交换几乎不存在, 主要通过 Lewis 酸碱相互作用实现磷酸盐的去除。

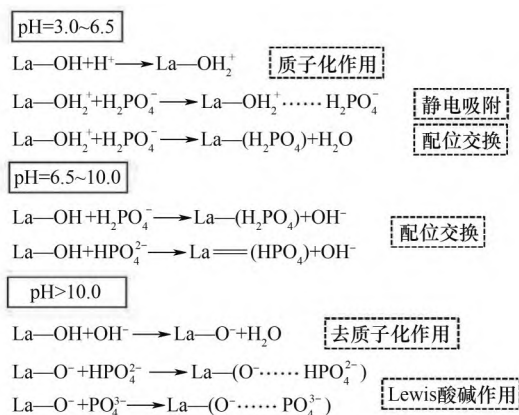


图9 La-CS-M在不同pH条件下对磷酸盐的吸附机制

Fig.9 Adsorption mechanisms of phosphate adsorption on La-CS-M in different pH conditions

3 结论

本文通过微流控技术制备氢氧化镧交联壳聚糖微球(La-CS-M)用于吸附去除水中的磷酸盐, 得到的主要结论如下。

(1) 得益于微流控技术对产物形貌和粒径的优

异调控特性, 所制备的 La-CS-M 与传统滴落法得到的 CS-M 相比, 其表面和内部具有疏松多孔的结构, 有利于磷酸根扩散进入微球内部, 提高 La 的利用率, 从而在宽 pH 范围内(3.0~10.0)保持较高的吸附量。

(2) La-CS-M 对磷酸盐的吸附受体系中共存离子(CO_3^{2-} 除外)和腐殖酸存在的影响较小, 且具有良好的再生性和吸附稳定性。

(3) La-CS-M 的吸附动力学符合准二级动力学模型, 吸附等温线符合 Langmuir 模型, 证明 La-CS-M 对磷酸盐的吸附是伴随着电子转移的单层化学吸附过程, 且在 $\text{pH}=6.0$ 时经 Langmuir 方程计算得到的最大吸附量为 56.48 mg/g。

(4) La-CS-M 吸附磷酸盐的过程主要包括静电吸附和形成内层配合物(通过配位交换或 Lewis 酸碱作用)两种机制。当 pH 在 3.0~6.5 时, 吸附机制以静电吸附和配位交换为主; 当 pH 在 6.5~10.0 时, 吸附机制以配位交换为主; 当 pH 大于 10.0 时, 吸附机制以 Lewis 酸碱作用为主。

参考文献

- Zhi Y, Zhang C, Hjorth R, et al. Emerging lanthanum (III)-containing materials for phosphate removal from water: a review towards future developments[J]. Environment International, 2020, **145**: 106-115.
- Razanajatovo M R, Gao W, Song Y, et al. Selective adsorption of phosphate in water using lanthanum-based nanomaterials: a critical review[J]. Chinese Chemical Letters, 2021, **32**(9): 2637-2647.
- 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.
- Xu W, Zheng W, Wang F, et al. Using iron ion-loaded aminated polyacrylonitrile fiber to efficiently remove wastewater phosphate [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, **403**: 126349.
- 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.
- Xie J, Wang Z, Lu S, et al. Removal and recovery of phosphate from water by lanthanum hydroxide materials[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, **254**: 163-170.
- 罗元, 谢坤, 张克强, 等. 镧(La)改性吸附材料脱除水体磷酸盐研究进展[J]. 化工进展, 2019, **38**(11): 5005-5014.
Luo Y, Xie K, Zhang K Q, et al. Research progress on removal phosphate in aqueous solution by lanthanum modified adsorption materials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, **38**(11): 5005-5014.
- Qiu H, Liang C, Yu J, et al. Preferable phosphate sequestration by nano-La (III) (hydroxides) modified wheat straw with excellent properties in regeneration[J]. Chemical Engineering Journal,

- 2017, **315**: 345–354.
- [9] Dong S, Wang Y, Zhao Y, et al. $\text{La}^{3+}/\text{La}(\text{OH})_3$ loaded magnetic cationic hydrogel composites for phosphate removal: effect of lanthanum species and mechanistic study[J]. *Water Research*, 2017, **126**: 433–441.
- [10] Zhou A, Zhu C, Chen W, et al. Phosphorus recovery from water by lanthanum hydroxide embedded interpenetrating network poly(vinyl alcohol)/sodium alginate hydrogel beads[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, **554**: 237–244.
- [11] Zhang Y, Pan B, Shan C, et al. Enhanced phosphate removal by nanosized hydrated $\text{La}(\text{III})$ oxide confined in cross-linked polystyrene networks[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(3): 1447–1454.
- [12] Wang B, Bai Z, Jiang H, et al. Selective heavy metal removal and water purification by microfluidically-generated chitosan microspheres: characteristics, modeling and application[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **364**: 192–205.
- [13] Dong S, Ji Q, Wang Y, et al. Enhanced phosphate removal using zirconium hydroxide encapsulated in quaternized cellulose[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, **89**: 102–112.
- [14] Xu J H, Zhao H, Lan W J, et al. A novel microfluidic approach for monodispersed chitosan microspheres with controllable structures [J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2012, **1**, 106–111.
- [15] 肖艾. 基于微流控技术一步制备磁性聚乙烯醇微球及其在介入栓塞治疗中的应用[D]. 武汉: 华中科技大学, 2016.
- Xiao A. Microfluidic one-step preparation of magnetic poly(vinyl alcohol) microspheres and their applications in interventional embolization therapy[D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2016.
- [16] Chen Z, Luo H, Rong H. 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.
- [17] 骆华勇, 荣宏伟, 曾学阳, 等. 全互穿网络温敏海藻酸钙凝胶球的磷吸附性能[J]. *高等学校化学学报*, 2018, **39**(10): 2289–2297.
- Luo H Y, Rong H W, Zeng X Y, et al. Performance of phosphorus sorption on thermosensitive zirconium alginate hydrogel beads with full-interpenetrating network[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2018, **39**(10): 2289–2297.
- [18] Luo H, Liu Y, Lu H, et al. Efficient adsorption of tetracycline from aqueous solutions by modified alginate beads after the removal of $\text{Cu}(\text{II})$ ions[J]. *ACS omega*, 2021, **6**(9): 6240–6251.
- [19] 陆瀚兴, 李明, 骆华勇, 等. 水合氧化锆改性污泥生物炭对磷酸盐的吸附特性研究[J]. *水处理技术*, 2022, **48**(4): 65–70.
- Lu H X, Li M, Luo H Y, et al. Performance of phosphate adsorption on hydrous zirconium oxide-modified biochars derived from sewage sludge[J]. *Technology of Water Treatment*, 2022, **48**(4): 65–70.
- [20] Li H, Zhao Y, Xiao Z, et al. Analysis on approximate site energy distribution and adsorption behaviors unveils reasons for highly efficient phosphorus removal by a novel sludge-based magnetic gel bead[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **422**: 130028.
- [21] Bansiwala A, Thakre D, Labhshetwar N, et al. Fluoride removal using lanthanum incorporated chitosan beads[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2009, **74**(1): 216–224.
- [22] Xu Q, Chen Z, Wu Z, et al. Novel lanthanum doped biochars derived from lignocellulosic wastes for efficient phosphate removal and regeneration[J]. *Bioresource Technology*, 2019, **289**: 121600.
- [23] 华熠, 潘蒙晓, 丁冬东, 等. 四乙烯五胺功能化纳米高分子材料对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 与磷酸盐共存体系的吸附机理[J]. *中国科学: 化学*, 2014, **44**(11): 1776–1787.
- Hua Y, Pan M X, Ding D D, et al. Adsorption mechanism of tetraethylenepentamine-functionalized nano polymers in $\text{Cr}(\text{VI})$, phosphate co-existing water system[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2014, **44**(11): 1776–1787.
- [24] 许润, 石程好, 唐倩, 等. 氢氧化镧改性介孔稻壳生物炭除磷性能[J]. *环境科学*, 2019, **40**(4): 1834–1841.
- Xu R, Shi C H, Tang Q, et al. Phosphate removal using rice husk biochars modified with lanthanum hydroxide[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(4): 1834–1841.
- [25] Wu Y, Li X, 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.
- [26] Zhang L, Zhou Q, Liu J, et al. Phosphate adsorption on lanthanum hydroxide-doped activated carbon fiber[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **185**: 160–167.
- [27] Spears B M, Lüring M, Yasserli S, et al. Lake responses following lanthanum-modified bentonite clay (Phoslock®) application: an analysis of water column lanthanum data from 16 case study lakes [J]. *Water Research*, 2013, **47**(15): 5930–5942.
- [28] Acelas N Y, Martin B D, López D, et al. Selective removal of phosphate from wastewater using hydrated metal oxides dispersed within anionic exchange media[J]. *Chemosphere*, 2015, **119**: 1353–1360.
- [29] Wang L, Wang J, Yan W, et al. MgFe_2O_4 -biochar based lanthanum alginate beads for advanced phosphate removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **387**: 123305.
- [30] Wang B, Hu X, 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.
- [31] 宋小宝, 何世颖, 冯彦房, 等. 载镧磁性水热生物炭的制备及其除磷性能[J]. *环境科学*, 2020, **41**(2): 773–783.
- Song X B, He S Y, Feng Y F, et al. Fabrication of La-MHTC composites for phosphate removal: adsorption behavior and mechanism[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(2): 773–783.
- [32] Shan S, Wang W, Liu D, et al. Remarkable phosphate removal and recovery from wastewater by magnetically recyclable $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposites[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **397**: 122597.