

壳聚糖-高岭土复合材料吸附废水中磷的性能研究

周 奕, 刘启斌, 孙建生, 黄天辉*

(广西中烟工业有限责任公司技术中心, 广西 南宁 530001)

摘 要: 再造烟叶的生产过程中会产生含磷废水, 引起水体富营养化, 如何解决这一问题已经成为研究热点。选择一种高效、绿色、便宜的吸附剂对开展吸附除磷的研究至关重要。通过 pH 值辅助滴定法和烘干成型的方式成功制备了壳聚糖-高岭土复合吸附颗粒, 对壳聚糖和高岭土进行了复合比的摸索, 对材料进行了粒径、SEM、BET 和 FT-IR 分析表征以及相关吸附研究。结果显示当壳聚糖和高岭土的复合比为 1:2 时, SEM 表征观察到颗粒上两相结构紧凑。在粒径分析中, 高岭土-壳聚糖交联复合颗粒和未交联颗粒的直径分别为 1.81 ± 0.07 mm 和 1.60 ± 0.09 mm。根据 BET 数据显示, 两种吸附剂的比表面积分别为 29.25 和 $11.05 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。FT-IR 结果证实了壳聚糖中的氨基和戊二醛中的醛基已成功引入高岭土夹层中。壳聚糖-高岭土复合吸附剂对磷达到最佳饱和吸附容量为 $4.44 \pm 0.43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。讨论分析得出的吸附剂对磷酸盐的吸附原理是: 壳聚糖上的氨基质子化与磷酸盐发生静电吸引、高岭土中阳离子的路易斯酸化与磷酸盐发生离子交换以及物理吸附。该壳聚糖基复合吸附剂对再造烟叶废水中磷的去除具有非常广阔的应用前景。

关键词: 壳聚糖; 高岭土; 磷酸盐; 交联剂; 吸附剂

中图分类号: S216.4; X703 文献标志码: A 文章编号: 1000-1166(2022)06-0043-07

DOI: 10.20022/j.cnki.1000-1166.2022060043

Tudy on Adsorption of Phosphorus from Wastewater by Chitosan/Kaolin Composite / ZHOU Yi, LIU Qibin, SUN Jianshen, HUANG Tianhui* / (Center of Technology, China Tobacco Guangxi Industril Co Ltd, Nanning 530001, China)

Abstract: Water pollution has become a global concern today. Large amount of phosphorus-containing wastewater was produced during the production of recycled tobacco leaves and it is one of the important reasons for the frequent occurrence of eutrophication. The choice of an efficient, green and cheap adsorbent is crucial to the development of adsorption and phosphorus removal. In this paper, the chitosan-kaolin composite adsorption particles were successfully prepared by pH-assisted titration and drying molding, the composite ratio of chitosan and kaolin was explored, and the particle size, SEM, BET and FT-IR were analyzed and characterized, as well as related adsorption studies. The results showed that when the maximum composite ratio of chitosan and kaolin was 1:2, SEM characterization observed a compact structure on both phases on the particles. In the particle size analysis, the diameters of kaolin-chitosan crosslinked composite particles and uncrossed particles were 1.81 ± 0.07 mm and 1.60 ± 0.09 mm, respectively. According to BET data, the specific surface area of the two adsorbents is 29.25 and $11.05 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. FT-IR results confirmed that amino groups in chitosan and aldehyde groups in glutaraldehyde have been successfully introduced into kaolin sandwiches. The optimal saturation adsorption capacity of the chitosan-kaolin composite adsorbent for phosphorus is $4.44 \pm 0.43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Electrostatic attraction of amino protonation and phosphate on chitosan, ion exchange between Louis acidification and phosphate in kaolin, and physical adsorption are the adsorption principles of adsorbents on phosphate obtained by discussion and analysis. The good recycling performance of the adsorbent also shows that the chitosan-kaolin composite adsorption material has a very broad application prospect for phosphorus removal.

Key words: chitosan; kaolin; phosphate; corss-linking agent; abosrbents

再造烟叶是将废弃的烟梗、烟叶碎片、烟末等材料进行一系列的加工, 制成烟叶薄片, 作为卷烟填充

物用于卷烟生产。再造烟叶技术是一种烟草废弃物再生综合利用的技术, 它不仅可以降低卷烟成本, 节

收稿日期: 2022-03-23 修回日期: 2022-04-20

作者简介: 周 奕(1988-), 女, 硕士, 工程师, 主要从事化学分析等工作, E-mail: 734870433@qq.com

通信作者: 黄天辉, E-mail: 626955589@qq.com

约原料,还可以改善卷烟的品质^[1-5]、降低卷烟烟气中有害成分的释放量^[6-8]。此外造纸法再造烟叶的生产也带来了环境问题,通常每生产1 t再造烟叶产品,需排放70 t以上的废水^[9]。造纸法再造烟叶的生产过程中产生的废水pH值呈弱酸性、深褐色,主要污染物包括:有机悬浮物约490 mg·L⁻¹、COD约2209 mg·L⁻¹、氨氮46.87 mg·L⁻¹、总磷8.86 mg·L⁻¹和可溶性磷酸盐5.7 mg·L⁻¹等理化指标^[10]。其中含磷废水易使水体富营养化的物质,造成水体污染等严重后果,如何解决这一问题已经成为了当今的研究热点。

造纸法再造烟叶的废水处理主要有采用超滤、纳滤、反渗透的膜处理、生物法、化学沉淀法、结晶法和吸附法等^[11-22]。现有的废水除磷技术很多,但是去除效果并不稳定。生物法对环境的要求高、抗冲击负荷能力弱,化学沉淀法、结晶法对化学絮凝剂的依赖大,膜分离技术前期处理费用高。吸附法因其具有易操作性、低成本、低能耗、效果稳定等优势而

受到研究工作者的青睐,而选择一种高效、绿色、便宜的吸附剂对开展吸附除磷的研究至关重要。

采用壳聚糖与高岭土结合制备新型吸附材料,研究其对磷酸盐的吸附效果和去除能力。壳聚糖是有机高分子化合物,拥有良好的廉价、可降解、对环境无污染等特征,现有研究表明,其对重金属等的吸附效果良好。同时高岭土是自然界中最常见和最丰富的矿物之一,在我国矿产资源多分布广泛,价格便宜,其中的成分对磷的吸附具有辅助作用,适宜就地取材,对自然水体进行原位修复,大大节省了修复治理时间,同时能减少对水体的伤害。因此,将高岭土分散到壳聚糖基质中形成珠粒,可以提高高岭土的吸附效果,增强其实用性。

1 材料和方法

1.1 实验原料

实验主要材料见表1。

表1 实验主要材料

试剂名称	规格	生产厂商	厂商国家
壳聚糖	分子量 250000, 脱乙酰度: 85%	济南海德贝海洋生物工程有限公司	中国
高岭土	Al ₂ O ₃ (42.80%), SiO ₂ (52.69%), Fe ₂ O ₃ (0.61%)	广西联众科技有限公司	中国
氢氧化钠	分析纯	上海沪试化工有限公司	中国
磷酸氢钾	分析纯	天津市光复科技发展有限公司	中国
乙酸	分析纯	北京市通广精细化工公司	中国
钼酸铵	分析纯	天津市光复科技发展有限公司	中国
硫酸	分析纯	北京北化精细化学品有限责任公司	中国
酒石酸锑钾	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司	中国
抗坏血酸	分析纯	天津市光复科技发展有限公司	中国

1.2 制备方法

1.2.1 壳聚糖-高岭土复合湿珠的制备

将购得的2 g脱乙酰壳聚糖粉末溶解在100 mL的2% (v/v) 乙酸溶液中,充分搅拌。随后,向壳聚糖溶液中加入一定重量的高岭土粉末,并继续搅拌3 h,以确保壳聚糖与高岭土完全混合。通过注射器将混合溶液滴入含有1 M NaOH溶液的沉淀浴中,以形成球形均匀的壳聚糖-高岭土湿珠。将湿珠在NaOH溶液中稳定1 h后,取出,用蒸馏水充分漂洗使湿珠获得中性的pH值。

1.2.2 壳聚糖-高岭土复合颗粒的固定方式确定

将获得的湿珠分为两批,一批在80℃下干燥8 h,另一批与-80℃冰箱预冷后,置于冷冻干燥设备中干燥24 h。最后,将获得的两种固定方式的壳聚

糖-高岭土颗粒储存在离心管中以进行批量研究。

1.3 材料表征

1.3.1 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 分析

为观察壳聚糖-高岭土复合颗粒的孔结构情况,通过比表面积测试仪(BET)测定分析表征。通过控制进入样品管中的载气和吸附气的比例,通过升温 and 降温的方式,对样品进行吸脱附,得到相应的数据。BET测量之前样品的脱气温度为80℃,脱气时间为10 h。

1.3.2 傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)分析

一般有机材料的官能团和元素组成可以通过使用傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)来确定。为了检测壳聚糖-高岭土复合颗粒内部的官能团变化,采用FT-IR对其进行检测。在样品的前期准备中,将壳

聚糖-高岭土复合颗粒与溴化钾分别于 80℃ 和 100℃ 的恒温干燥箱中干燥, 以使其水分蒸发, 减少其中红外水峰的影响, 然后将两者研磨成粉末并完全混合, 最后压片进行观察。本次实验中, 红外分辨率为 4 cm^{-1} , 光谱范围为 $500 \sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.3 钼蓝法测定磷酸盐的浓度

采用钼酸铵分光光度法检测水中磷酸盐浓度, 根据国标《水和废水检测分析方法》, 将试样经化学处理后于紫外波长 710 nm 处进行测定。

1.3.4 平衡吸附量 Q_e 的考察方法

配置 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸二氢钾溶液若干, 取适量壳聚糖-高岭土复合颗粒加入其中, 在一定 pH 值条件下, 恒温振荡一段时间后, 吸取 1 mL 上清液, 用钼蓝法测定磷酸盐的工作曲线, 计算出吸附后磷酸盐的浓度。计算吸附公式如下所示:

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} \times V$$

式中: Q_e 为平衡吸附量 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; C_o 为吸附前原始磷酸盐的浓度 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C_e 为吸附平衡后磷酸盐的浓度 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为吸取的吸附溶液的体积, L, 此处应为 1 mL; m 为加入的壳聚糖-高岭土复合颗粒的质量 g。

2 结果与讨论

2.1 壳聚糖-高岭土复合颗粒的固定方式的确定

根据 1.2 制备工艺的方法, 将壳聚糖与高岭土的不同复合比制备的壳聚糖-高岭土复合颗粒烘干样、冻干样、湿珠和固定后的实物分别如图 1 所示。

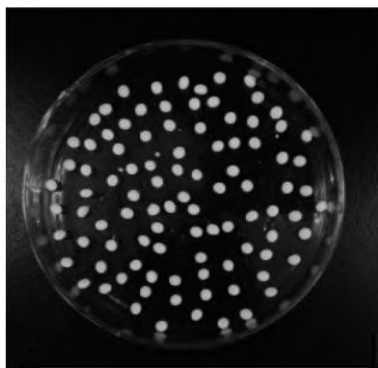


图 1 烘干样、冻干样、湿珠和固定后的实物图

壳聚糖是一种绿色的高分子材料, 易溶于酸, 因此易在碱性环境下析出。将溶于乙酸的壳聚糖-高岭土溶液通过注射器挤压的方式注入 NaOH 溶液中, 一方面可以中和溶液中的乙酸, 另一方面有利于

壳聚糖从高岭土中析出, 紧紧包裹在复合颗粒的表面, 形成胶状外壳。制备原理如图 2 所示。

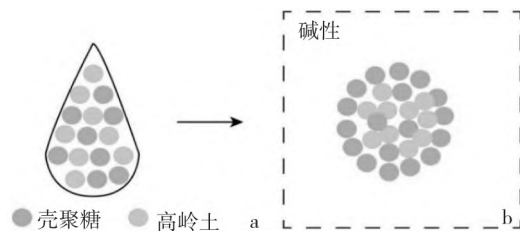


图 2 制备原理示意图

图 2 显示了制备的壳聚糖-高岭土交联和非交联的干湿珠的外观形貌。从图中可以看出, 两种湿珠均呈现出光滑的表面, 外形圆润, 富有弹性。由戊二醛交联后的湿珠(右)体积明显大于未交联的湿珠(左), 颜色也略深于非交联的壳聚糖-高岭土湿珠, 这是因为戊二醛的水溶液为淡黄色, 湿珠经过浸泡后, 戊二醛附着在材料表面或壳聚糖成分发生化学反应, 使湿珠的颜色发生改变。

根据软件处理分析, 得到如图 3 ~ 图 7 中的湿珠和烘干样粒径分布的实验结果。为便于标记, 图中壳聚糖-高岭土未交联湿珠简称为 CS-KL-W, 未交联烘干样为 CS-KL-D, 交联湿珠简称为 CS-g-KL-W, 交联烘干样为 CS-g-KL-D。结果表明, 壳聚糖-高岭土复合湿珠的粒径分布均符合正态分布。壳聚糖-高岭土未交联湿珠的平均直径为 $4.15 \pm 0.14\text{ mm}$, 而壳聚糖-高岭土交联湿珠的平均直径略微增大至 $4.26 \pm 0.17\text{ mm}$ 。烘干后的壳聚糖-高岭土颗粒由于水份的蒸发, 体积变小, 但交联后的颗粒体积仍明显大于未交联颗粒, 颜色也深于未交联样。干燥后的壳聚糖-高岭土复合颗粒的粒径分布也符合正态分布, 平均直径分别为 $1.60 \pm 0.09\text{ mm}$ 和 $1.81 \pm 0.07\text{ mm}$ 。烘干前后未交联样的收缩率约为 38.55%, 而交联样的收缩率为 42.49%, 交联样收缩率略高于未交联样。因此, 从壳聚糖-高岭土交联与非交联颗粒的粒径大小分析得出, 由于交联剂戊二醛的加入, 交联样的直径普遍大于未交联样。

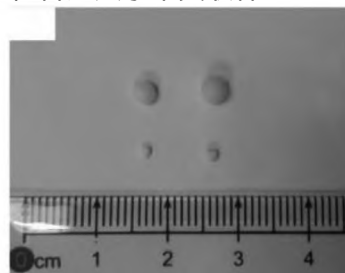


图 3 壳聚糖-高岭土复合湿珠和烘干样

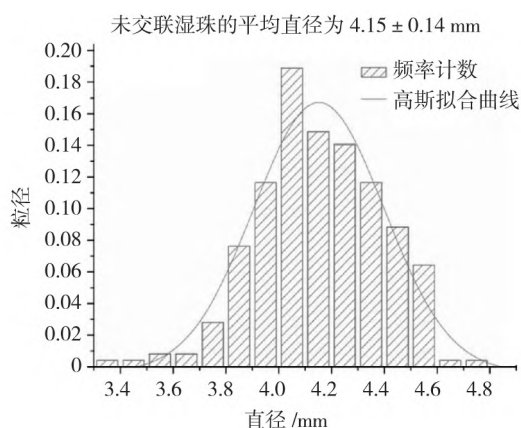


图4 壳聚糖-高岭土未交联湿珠(CS-KL-W)分布

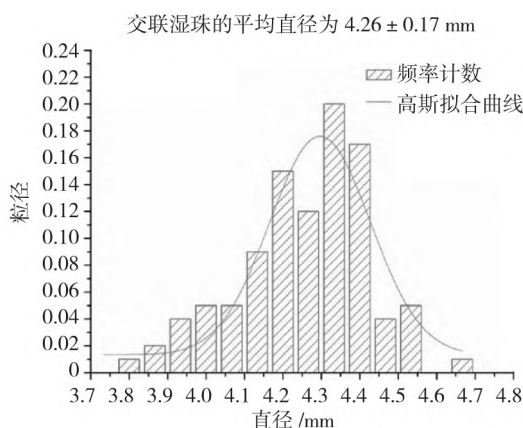


图5 壳聚糖-高岭土交联湿珠(CS-g-KL-W)分布

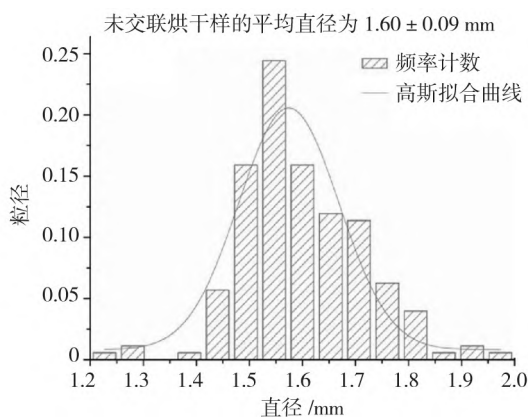


图6 壳聚糖-高岭土未交联烘干样(CS-KL-D)分布

制得的两种壳聚糖-高岭土复合颗粒大小均一,根据添加的高岭土含量的增多,颜色逐渐从壳聚糖的浅黄色变为高岭土的乳白色。由于高岭土的不易膨胀性,随着高岭土的增多,壳聚糖含量减少,因此烘干样颗粒大小随比例的变化而变大,且硬度较高。而冻干样中,颗粒大小趋势一致,但由于冷冻干燥的形成过程中,随着固态水的升华,位于原位的高岭土

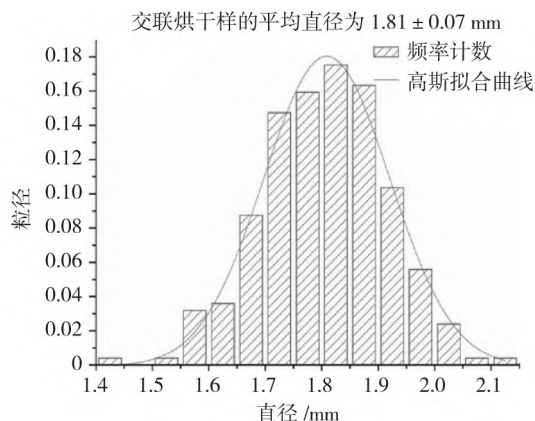


图7 壳聚糖-高岭土交联烘干样(CS-g-KL-D)分布

成分含量多且粘性较小,壳聚糖不足以支撑起整个结构,因此其硬度均较小,易碎。为考虑到整个材料制备工艺的便捷与材料的储存使用便易性,因此本实验采用烘干处理的方式进行整个吸附材料的制备。

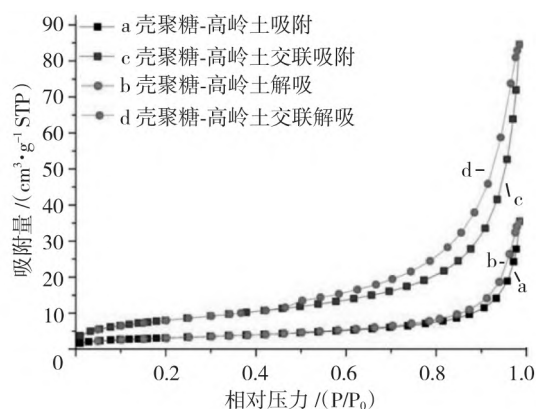
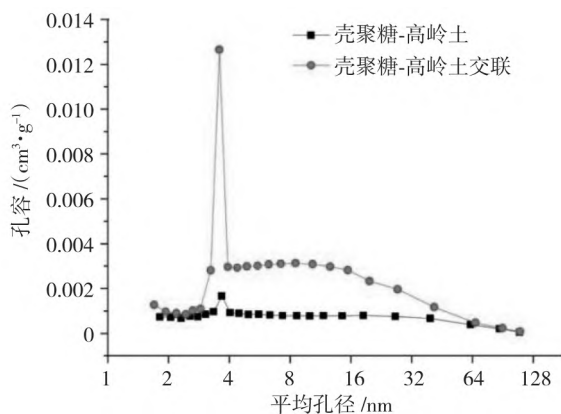
2.2 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 分析

BET 分析用于进一步研究壳聚糖-高岭土复合颗粒的表面以及内部纹理特性。根据 IUPAC 分类标准,壳聚糖-高岭土交联与非交联样的实验结果均表现出可逆的 IV 型等温线(见图 8),这是介孔材料的主要特征之一。该线型在低压区呈现一定凸起,高压区由于毛细凝聚,因此吸脱附不重合,出现了吸附滞后环。壳聚糖-高岭土复合颗粒的孔径分布结果如图 9 所示。有两种中孔尺寸,一种以约 3.5 nm 为中心,另一种以 5.0 nm 至 60.0 nm 广泛分布。较小的中空尺寸可能是由于壳聚糖-高岭土珠粒中的中间孔,而较大的中空尺寸可能是样品在检测 BET 的样品管中堆积,由于颗粒之间的间隙所致。从表 2 可以观察到,CS-g-KL 的 BJH 表面积、总孔容积比非交联颗粒更高,分别为 $29.25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.13 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,而 CS-KL 的表面积、总孔容积为 $11.05 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.05 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,但两者的孔径大小则相反,交联颗粒 (17.87 nm) 小于非交联颗粒 (19.83 nm)。目前已有文献证明,壳聚糖-高岭土交联样比非交联样具有更好的毛孔发育,本次实验结果与其保持一致,同时其与 2.1 中粒径大小检测的结果一致。因此,可以认为交联剂的加入对复合颗粒的大小、表面积和孔结构有影响,交联后通过在壳聚糖上插入新的官能团导致比表面积的增大,可以使该吸附材料表现出更高的吸附能力,这将有助于其有效地从水溶液中去除磷酸盐。

表2 壳聚糖-高岭土交联和非交联样的比表面积、孔容和孔径大小

实验样品	S_{BJH} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_p (nm)
CS-KL	11.05	0.05	19.83
CS-g-KL	29.25	0.13	17.87

注: S_{BJH} : BJH 是比表面积, V_{total} 是总孔容积, D_p 是平均孔径大小。

图8 壳聚糖-高岭土复合颗粒在 80℃ 下的 N₂ 吸附/解吸等温线图9 壳聚糖-高岭土复合颗粒在 80℃ 下的 N₂ 吸附/解吸孔径分布图

2.3 傅立叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 分析

为了更好地表征壳聚糖-高岭土复合颗粒的性质,对材料进行磷酸盐吸附前后的 FT-IR 光谱如图 10 所示。由于 O-H 和 N-H 伸缩振动的吸收峰发生重叠,两种壳聚糖-高岭土复合颗粒在 3500 ~ 3300 cm^{-1} 区域中都出现了宽而强的振动峰。亚甲基和甲基的 C-H 伸缩振动分别出现在 2939 cm^{-1} 和 2871 cm^{-1} 处。在图 10 中观察到壳聚糖-高岭土交联和非交联样品的结构中的乙酰化氨基的吸收峰在 1665 cm^{-1} 处出现。而壳聚糖中的主要官能团氨基(-NH₂) 的特征峰在 1594 cm^{-1} 处出现。1374 cm^{-1} 和

1066 cm^{-1} 处的频带可能分别与 -CH 对称弯曲振动的 -CHOH 和 C-O 键有关。壳聚糖-高岭土复合颗粒的红外光谱在 800 ~ 500 cm^{-1} 处均显示出宽带,此处应该对应于高岭土中 Al-O 和 Si-O 的振动。

除上文中描述的两种壳聚糖-高岭土复合颗粒的相同之处外,交联样上表现的官能团也有不同之处。由于壳聚糖中的氨基和戊二醛的醛基之间发生了交联,因此在交联样上形成了席夫碱(见图 10 线条 c),该峰在 1665 cm^{-1} 处显现出比非交联样更强的吸收峰。并且 -NH₂ 的峰带发现出现在 1570 cm^{-1} 处,略有偏移,且产生了一定增强。氨基附近的光谱中出现一个小的窄峰(1715 cm^{-1}),这可能是由醛基引起的。

在经过磷酸盐吸附后,壳聚糖-高岭土未交联样的氨基官能团在 1594 cm^{-1} 处减弱甚至消失(见图 10 线条 b)。在 1715 cm^{-1} 的吸收峰在吸附后也几乎消失(见图 10 线条 b)。这些现象表明氨基和醛基可能参与了磷酸盐的吸附。但是在此红外图谱中未发现 P-O 拉伸区,通常这一谱带出现在 1000 ~ 1100 cm^{-1} 处。缺乏磷酸盐官能团的原因可能与高岭土成分的复杂性有关。此外,壳聚糖和高岭土的峰与磷酸基团重合也会影响结果。

综上,与非交联的壳聚糖-高岭土复合颗粒相比,氮根增强的交联样更有利于阴离子(例如磷酸根离子)的吸附。

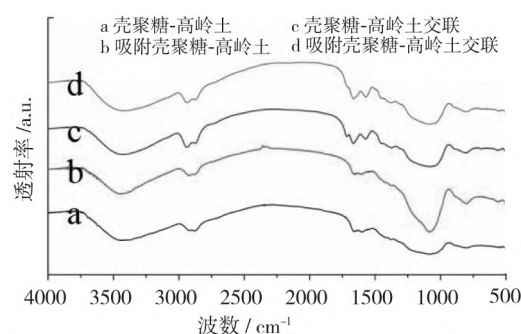


图10 壳聚糖-高岭土复合颗粒磷酸盐吸附前后的红外光谱图

2.4 壳聚糖-高岭土颗粒优势复合比例的确定

根据绘制的磷酸盐标准曲线可知,测定的吸光度值与磷酸根含量的关系符合正比例函数关系,关系方程式为 $y = -0.00296 + 0.0326x$,同时,相关系数 R^2 为 0.99,比较接近 1。因此可以认定该曲线线性关系良好,可以将其确定为此次实验的磷酸盐标准曲线。但是由于整个课题使用的磷酸盐溶液量

大,需进行多次配置,因此,在每次重新配置后,都需进行相关标准曲线的配置,以确保浓度一致。本文中所有检测的磷酸盐标准曲线相关系数均接近 1,线性关系良好,可以确保实验的准确开展。

再将壳聚糖与高岭土按 1:1、1:2、1:3 的比例混合后进行烘干处理,各称取 1 g 颗粒置于 100 mL 的磷酸盐溶液($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)中,分别在第 0、1、2、4、8、12、24、36、48、60、72 h 时测定水溶液中磷酸盐浓度,得到实验结果如图 11 所示。

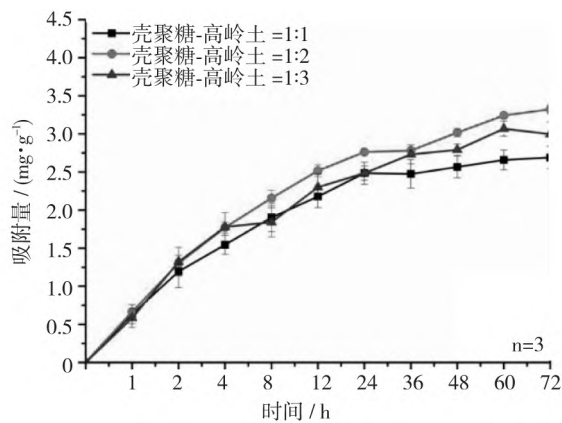


图 11 不同比例的壳聚糖-高岭土复合物随时间对磷酸盐吸附量的变化

根据实验数据可得,壳聚糖与高岭土的复合比为 1:2 的颗粒具有更好的吸附效果,其次为 1:3 和 1:1,3 种颗粒吸附效果均于 60 h 时达到吸附平衡。通过图 12,可以看出随着高岭土含量的提高,复合颗粒的吸附效果也相应得到提高。因此,可以认为高岭土具有比壳聚糖更好的吸附效果;同时,由于壳聚糖含量的减少,壳聚糖中发生关键作用的氨基 NH_2 相应减少,更加减少了对磷酸盐的吸附。因此选择了壳聚糖与高岭土的比例为 1:2 的配比。由图 12 可以推测,在壳聚糖-高岭土复合材料对磷酸盐进行吸附的前期过程中,由壳聚糖上的官能团氨基发挥主要作用,氨基质子化后与磷酸根离子通过静电吸附作用相结合,以减少水溶液中磷。后期随着氨基吸附位点的饱和,高岭土发挥其优势,通过高岭土中充足的金属离子(Al 和 Fe) 在酸性条件下转换为路易斯酸,与磷酸盐发生配体互换。同时,通过戊二醛交联的材料,由于氨基得到增强,比表面积增大,获得了更好的吸附效果。但在较高的 pH 值条件下,磷酸盐的吸附过程可能主要取决于配体交换过程和物理吸附。

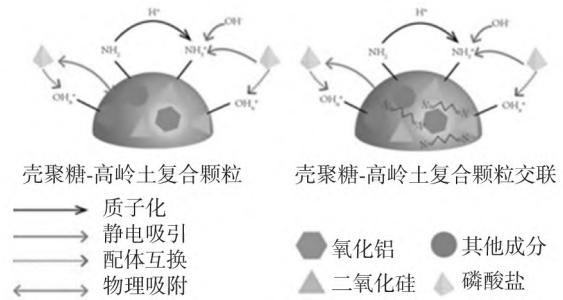


图 12 壳聚糖-高岭土复合颗粒吸附磷酸盐原理图

3 结论

(1) 确定了壳聚糖-高岭土复合颗粒的制备和固定方式,采用 pH 辅助滴定法制得了复合湿珠,同时选取加热干燥的方法,成功制备了硬度大便于携带的壳聚糖-高岭土复合颗粒。根据两种颗粒的粒径大小分析,可以得出,壳聚糖-高岭土交联颗粒具有比非交联颗粒更大的直径,平均粒径大小为 $1.81 \pm 0.07 \text{ mm}$,而非交联颗粒的平均粒径大小为 $1.60 \pm 0.09 \text{ mm}$ 。

(2) 根据 BET 的分析,壳聚糖-高岭土复合颗粒在交联后获得了更大的比表面积和孔容,分别为 $29.25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.13 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(3) 根据傅里叶变换红外分析,交联后的壳聚糖-高岭土复合颗粒在 1665 cm^{-1} 和 1715 cm^{-1} 处出现新的吸收峰,表明交联剂的成功引入,为原材料增加了新的官能团。同时交联后的氨基峰值增强,将更有利于对磷酸盐的吸附。

(4) 通过将不同复合比的壳聚糖-高岭土颗粒置于相同浓度的磷酸盐溶液中,测定其吸附前后的浓度变化,确定了最优势的复合比即壳聚糖:高岭土为 1:2。同时,根据实验结果得出,高岭土比壳聚糖具有长效的吸附优势。

参考文献:

- [1] Lyon D Y, Buret F, Vogel T M, et al. Is Resistance Funtile Changing External Resistance does not Improve Microbial Fuel Cell Performance [J]. Bioelectrochemistry, 2010, 78(1): 2-7.
- [2] Zhang L, Du Y, Du C, et al. The adsorption/desorption of phosphorus in freshwater sediments from buffer zones: the effects of sediment concentration and pH [J]. Environmental Monitoring Assessment 2016, 188(1): 1-11.

- [3] Saha B , Das S , Saikia J , et al. Preferential and Enhanced Adsorption of Different Dyes on Iron Oxide Nanoparticles: A Comparative Study [J]. *Journal of Physical Chemistry* 2011 ,115(16) : 8024 – 8033.
- [4] Sheela T ,Nayaka Y A. Kinetics and thermodynamics of cadmium and lead ions adsorption on NiO nanoparticles [J]. *Chemical Engineering Journal* , 2012 ,191(none) : 123 – 131.
- [5] 孙先玉,孙博,李冬玲,等.造纸法再造烟叶加工技术研究进展[J].*生物质化学工程* ,2011 ,45(06) : 49 – 56.
- [6] 徐冰霞,孙丽莉,彭晓萌,等.精制液电渗析处理对再造烟叶燃烧热解及烟气有害成分的影响[J].*安徽农学通报* 2021 27(15) : 33 – 36.
- [7] 关斌,张常记,刘德祥,等.造纸法再造烟叶的添加对卷烟产品主流烟气指标的影响研究[J].*农产品加工* , 2021(06) : 23 – 25.
- [8] 苏丹丹,张相辉,王小升,等.降低造纸法再造烟叶烟气中焦油释放量的研究[J].*西南农业学报* 2019 ,32(09) : 2197 – 2202.
- [9] 邱晔,胡群,陈辉敏,等.再造烟叶生产废水处理研究[J].*工业水处理* 2006(03) : 23 – 25.
- [10] 曹恩豪,胡劲,徐广晋,等.再造烟叶生产废水生化处理出水有机组分的 GC-MS 分析[J].*纸和造纸* 2016 , 35(08) : 23 – 28.
- [11] 许江虹,王浩雅,余红涛,等.造纸法再造烟叶超滤纳滤反渗透浓水处理回收技术研究及应用[J].*农产品加工* 2018(18) : 40 – 45.
- [12] 段建明,余红涛,朱世华,等.膜生物反应器+反渗透工艺对再造烟叶废水的处理[J].*云南化工* 2016 ,43(04) : 55 – 60.
- [13] 张颖,邓良伟.废水中磷的去除研究进展[J].*中国沼气* 2005(03) : 11 – 14.
- [14] 黄彬,郭惠娟,毛林强,等.磷酸铵镁(MAP) 结晶法回收粪污/秸秆混合发酵沼液中氮磷的特性研究[J].*中国沼气* 2018 ,36(03) : 72 – 77.
- [15] 王志荣,徐京,郑昱,等.受污染水体原位生物强化脱氮除磷修复技术研究进展[J].*中国沼气* ,2014 ,32(04) : 12 – 17.
- [16] Yu Qin ,Huili Li ,Shuanglong Ma ,et al. Recovery and utilization of phosphorus from fruit and vegetable wastewater [J]. *Scientific Reports* 2022 ,12(6) : 617 – 622
- [17] Hu C F. Current situation and promotion countermeasures of classified treatment of urban domestic waste in China [J]. *Environ Dev* 2020 ,32(03) : 59 – 62.
- [18] Nhat P V H. et al. Can algae-based technologies be an affordable green process for biofuel production and wastewater remediation? [J]. *Bioresour Technol* , 2018 , 256 ,491 – 501.
- [19] Sang Q Q , et al. Application of Iron and Sulfate-Modified Biochar in Phosphorus Removal from Water [J]. *Environ Sci* 2021 ,42(5) , 2313 – 2323.
- [20] Yan H , Chen Q , Liu J , et al. Phosphorus recovery through adsorption by layered double hydroxide nano-composites and transfer into a struvite-like fertilizer [J]. *Water Res* 2018 ,145(3) : 721 – 730
- [21] Lei Y ,Hidayat I ,Saakes M ,et al. Fate of calcium ,magnesium and inorganic carbon in electrochemical phosphorus recovery from domestic wastewater [J]. *Chem Eng J* , 2019 ,362(12) : 453 – 459.
- [22] Wang H ,et al. Phosphorus recovery from the liquid phase of anaerobic digestate using biochar derived from ironrich sludge: A potential phosphorus fertilizer [J]. *Water Res* , 2020 ,174(7) : 13 – 15.