

改性鸡蛋壳粉对水中磷的吸附性能研究

伦季玲^{1*}, 侯竟淇², 曾晶晶¹, 潘涌璋^{1#}

¹暨南大学环境学院, 广东 广州

²深圳高级中学(集团)国际部, 广东 深圳

收稿日期: 2022年9月10日; 录用日期: 2022年10月10日; 发布日期: 2022年10月20日

摘要

本文制备了一种铁改性鸡蛋壳粉复合吸附剂(FeESP), 并通过静态试验探讨其对水中磷的吸收特性。首先利用SEM、XRD和FT-IR技术对FeESP进行结构和形貌分析, 然后研究了FeESP用量、蛋壳粉粒径和含磷溶液的pH对磷吸附的影响。研究表明, FeESP能有效地去除水中磷, 对于总磷浓度为1 mg/L的100 mL磷酸盐溶液, 当粒径 $\leq 100 \mu\text{m}$, FeESP用量为1.0 g, pH = 7.0, 水温为40°C, 经过1.5 h的搅拌吸附, 磷的去除率可达99%以上。Langmuir模型和Freundlich模型均能够较好地拟合吸附等温线, 吸附动力学与准一级、二级动力学模型的拟合度均较高。pH值是FeESP除磷的最主要影响因素, 酸性条件下有利于吸收进程。

关键词

鸡蛋壳粉, 铁改性, 磷, 吸附

Adsorption Performance of Modified Eggshell Powder for Phosphorus in Water

Jiling Lun^{1*}, Jingqi Hou², Jingjing Zeng¹, Yongzhang Pan^{1#}

¹College of Environment, Jinan University, Guangzhou Guangdong

²Shenzhen Senior High School Group International Division, Shenzhen Guangdong

Received: Sep. 10th, 2022; accepted: Oct. 10th, 2022; published: Oct. 20th, 2022

Abstract

The iron-loaded eggshell powder (FeESP) was prepared by surface modification of eggshell powder with iron nitrate in this paper, and its phosphorus absorption characteristics in water were in-

*第一作者。

#通讯作者。

investigated by static experiment. Structure and morphology of FeESP were characterized by SEM and XRD and FT-IR, and then the effects of FeESP dosage, eggshell powder particle size and pH on phosphorus adsorption were investigated. The results showed that FeESP could effectively remove phosphorus from water. For 100 mL phosphate water with a total phosphorus concentration of 1 mg/L, the phosphorus removal rate could reach more than 99% when the particle size was $\leq 100 \mu\text{m}$, the FeESP dosage was 1.0 g, pH = 7 and the water temperature was 40°C, after 1.5 h of stirring and adsorption. The maximum adsorption capacity was 0.111 mg/g at 40°C. The equilibrium data for phosphorus adsorption fitted Langmuir and Freundlich models well. The adsorption kinetic could be best described by the pseudo-first-order and pseudo-second-order equations. pH was the most important factor for phosphorus removal, and it was beneficial to the absorption process under acidic conditions.

Keywords

Eggshell Powder, Iron Modification, Phosphorus, Adsorption

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

磷是水生植物生长必不可缺的物质,但如果水中的磷浓度过高就会造成了藻类过度生长,造成水体富营养化,一些全湖实验和湖泊治理实践表明湖泊富营养化是由磷所引起[1] [2]。水体中磷主要来源于自然界和人类生产生活所排放的污水。《城镇污水处理厂污染物排放标准(GB 18918-2002)》总磷(以 P 计)的一级 A 最高允许排放浓度为 0.5 mg/L,《地表水环境质量标准(GB 3838-2002)》水体中 V 类(主要适用于农业用水区及一般景观要求水域)总磷(以 P 计)标准限值 0.4 mg/L (湖库、库 0.2 mg/L),因此必须严格控制外排污水中总磷浓度,以避免水体出现富营养化问题。

常见的污水除磷技术包括:吸附法、化学沉淀法、生物技术法。其中吸附法具有工艺简单、投资成本低、适用范围广等优点,在实际工程中得到了广泛使用。用于水体除磷的吸附剂主要有天然矿物类[3]、金属氧化物类[4]、生物质类吸附剂[5]、废渣类吸附剂[6]。一般要求吸附剂具有比表面积大、吸附效果好、原材料获取容易、成本较低、无二次污染。对于除磷吸附剂来说,仍然需要寻求性价比高且可回收再利用的吸附材料。

大部分的鸡蛋壳作为厨余垃圾被填埋处置,鸡蛋壳含碳酸钙 93%, 碳酸镁 1%, 磷酸钙镁 3.2%, 有机质 2.8% [7]。蛋壳中的有机物质主要为糖蛋白和糖肽,蛋壳中碳酸钙具有吸收磷的功能,还含有能置换金属离子、氟化物和氯化物的功能团[8],蛋壳作为吸附剂,能够高效吸收金属离子、染色剂、氟化物、磷以及生物酶等[9]。蛋壳对磷具有一定的吸附能力,但其吸附量相对较低。考虑到铁盐对磷具有较好的混凝去除效果,本研究尝试通过铁盐对蛋壳粉进行改性,以期提高蛋壳粉的除磷能力,目的在于探究铁改性蛋壳粉的除磷性能,为污水的深度除磷提供参考。

2. 实验部分

2.1. 材料与仪器

材料: 鸡蛋壳、硝酸铁、磷酸二氢钠、盐酸、氢氧化钠,所用试剂均为分析纯。

仪器: HCl-6D 恒温磁力搅拌水浴锅(金坛市华城创威实验仪器厂), GZX-9140MBE 电热恒温鼓风干燥箱(上海博迅实业有限公司医疗设备厂), FA1104 电子天平(上海舜宇恒平科学仪器有限公司), 5B-3B (V8)多参数水质分析仪(兰州连华环保科技发展有限公司)。

2.2. 实验方法

2.2.1. 改性鸡蛋壳粉制备

将鸡蛋壳除去内膜,用蒸馏水进行清洗,浸泡,粉碎,然后过筛分离,采用 50 目和 100 目筛分离,得到大于 50 目、50~100 目之间、小于 100 目的三种鸡蛋壳粉,然后放进 105℃烘箱烘干后备用,样品标记为 ESP。

在室温条件下,将 10 g 经预处理的三种蛋壳粉分别加入到一定量的 1 mol/L $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中搅拌均匀 24 h,然后用孔径 0.45 微米滤纸进行抽滤,清洗干净后在 105℃下干燥后备用,样品标记为 FeESP。

2.2.2. 改性鸡蛋壳粉的表征

采用 SEM 进行蛋壳粉改性前后样品的成像分析以观察改性前后表面形貌变化;使用 XRD 对蛋壳粉改性前后样品的晶体结构进行表征,衍射条件为 Cu $K\alpha$ 射线($\lambda = 0.15406$ nm),通过与标准联合委员会(JCPDS)的粉末衍射文件比较确定衍射峰,使用 FT-IR 分析测定材料改性前后表面特征官能团。

2.2.3. 吸附实验

1) 吸附剂粒径对除磷效果的影响:使用磷酸二氢钾制备含磷浓度为 10mgP/L 溶液,后续实验用水可按比例进行稀释,采用 0.1 mol/L 的 HCl 溶液和 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液进行 pH 值调节。在 6 个 250 mL 的锥形瓶加入初始浓度为 1 mgP/L 的溶液 100 mL,分别加入三种粒径的改性鸡蛋壳粉和三种粒径的未改性鸡蛋壳粉各 1.0 g,然后放置于水浴锅室温下进行恒温振荡 1.5 h,取样过滤,采用钼酸铵分光光度法(GB11893-89)测定磷浓度(下同),并计算去除率,确定最适粒径。

2) 投加量对除磷效果的影响:在 3 个 250 mL 的锥形瓶加入初始浓度为 1 mgP/L 的溶液 100 mL,分别加入 0.05 g、0.2 g、0.5 g、1.0 g、1.5 g 最适粒径的改性鸡蛋壳粉,然后放置于水浴锅室温下进行恒温振荡 1.5 h,取样过滤,采用钼酸铵分光光度法(GB11893-89)测定磷浓度(下同),并计算去除率,确定最适投加量。

3) pH 对除磷效果的影响:在 7 个 250 mL 的锥形瓶加入初始浓度为 1 mgP/L 的溶液 100 mL,分别加入 1.0 g 最适粒径的改性鸡蛋壳粉,调节 pH 分别调为 1、2、3、4、5、7、10,然后放置于水浴锅室温下进行 1.5 h,取样过滤,采用钼酸铵分光光度法(GB11893-89)测定磷浓度(下同),并计算去除率,确定最适 pH。

4) 吸附等温线:将 1.0 mg 最适粒径的改性鸡蛋壳粉加入 100 mL 已知磷浓度的溶液中,将 pH 调节在最适值,在温度为 25℃时振荡 1.5 h,取样过滤,采用钼酸铵分光光度法(GB11893-89)测定磷浓度,并绘制其吸附等温线。

5) 吸附动力学:在 6 个 250 mL 的锥形瓶加入初始浓度为 1 mgP/L 的溶液 100 mL,分别加入 1.0 mg 最适粒径的改性鸡蛋壳粉,将 pH 调节在最适值,在 25℃下进行振荡 1.5 h,分别在振荡 1、10、20、30、60、90 min 后进行取样过滤,采用钼酸铵分光光度法(GB11893-89)测定磷浓度,并绘制其吸附动力学曲线。

2.3. 数据处理

2.3.1. 去除率计算公式

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中 C_0 为初始溶液中磷浓度, mgP/L; C_t 为 t 时刻溶液中磷浓度, mgP/L; η 为去除率。

2.3.2. 吸附量计算公式

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \times 100\% \quad (2)$$

式中 C_0 为初始溶液中磷浓度, mgP/L; C_t 为 t 时刻溶液中磷浓度, mgP/L; V 为含磷溶液体积, L; m 为吸附剂用量, g; q_t 为 t 时刻吸附量, mgP/g。

2.3.3. 数据处理步骤及方法

每组实验平行进行 3 次, 蛋壳粉对磷的去除率及吸附量分别采用(式 1)和(式 2)计算; 蛋壳粉对磷的吸附量随时间的变化过程用准一级模型(式 3)和准二级模型(式 4)拟合; 改变溶液中磷浓度, 蛋壳粉对磷吸附达到吸附平衡后, 采用 Langmuir 模型(式 5)和 Freundlich 模型(式 6)对等温吸附过程进行拟合。采用 Origin9.0 软件进行动力学和吸附等温线的拟合绘图, 回归系数 R^2 反映了拟合结果的好坏, 越接近 1 拟合效果就越好。

3. 结果与讨论

3.1. 鸡蛋壳粉粒径对吸附作用的影响

图 1 反映了不同粒径条件下, 改性前后鸡蛋壳粉对磷的吸附效果。可见随着粒径的减小, 鸡蛋壳粉对磷的平衡吸附量呈现增大趋势。对于未改性的鸡蛋壳粉: 小于 100 目时的平衡吸附量最大, 为 77.4 mg/kg, 分别比大于 50 目和 50~100 目时增加了 168.8%和 140.4%。对于铁改性的鸡蛋壳粉: 小于 100 目时平衡吸附量最大, 为 109.6 mg/kg, 分别比大于 50 目和 50~100 目时增加了 40.2%和 10.9%。可见改性后粒径对磷吸附效果的影响减小。粒径大小对磷吸附作用的影响主要体现在两个方面: ① 粒径的减小, 颗粒的比表面积增大, 有利于磷吸附; ② 改性后, 可能对颗粒的表面孔状结构带来一些影响, 从而粒径的影响减小。

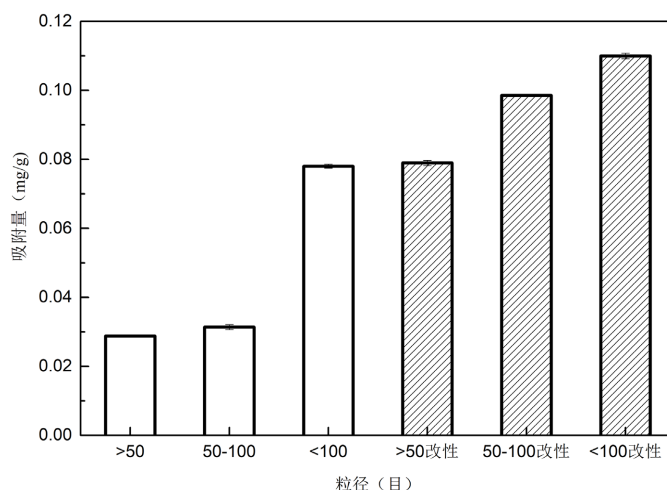


Figure 1. Effect of FeESP (ESP) particle sizes on adsorption of phosphorus
图 1. 粒径对 FeESP (ESP)吸附磷的影响

3.2. 鸡蛋壳粉投加量的影响

图 2 为采用小于 100 目改性鸡蛋壳粉作为吸附剂, 其投加量对磷吸附效果的影响情况。当投加量为 1.0 g/L 时, 溶液中磷的去除率为 87.6%, 随着投加量的增加, 溶液中磷的去除率逐渐增加, 当投加量为 5.0 g/L 时, 溶液中磷的去除率为 92.1%, 但单位投加量磷去除率增加的幅度不明显, 且越来越小。对于磷浓度 1.0 mg/L 排水(超 GB 18918-20021 级 B 标准), 只要磷的去除率大于 50%, 就可以将磷浓度降低到

0.5 mg/L 以下，从而满足 1 级 A 标准的要求。

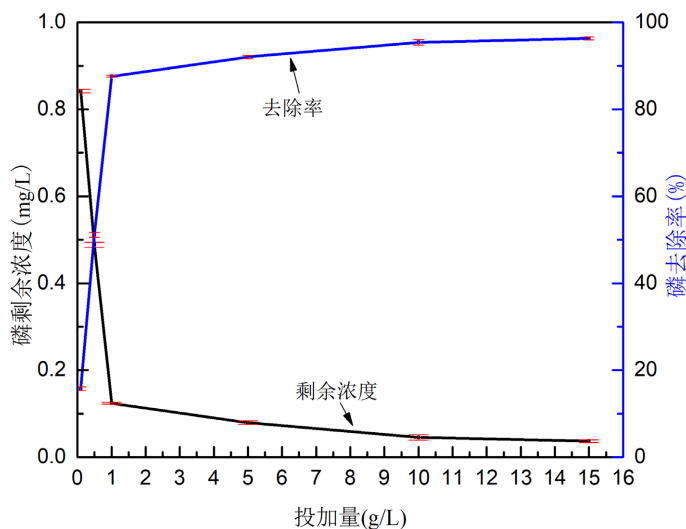


Figure 2. Effect of FeESP dosage on adsorption of phosphorus
图 2. 投加量对改性鸡蛋壳粉吸附磷的影响

3.3. 初始溶液 pH 的影响

不同 pH 条件下改性鸡蛋壳粉(小于 100 目)对磷的去除率和吸附量如图 3 所示。当 pH 在 3~6 的范围内，FeESP 对磷的吸附量较大，去除率大于 90%，随着 pH 的增加，磷的去除率和吸附量均呈现降低的趋势。在强酸(pH < 3)条件下，改性蛋壳表面结构收到破坏，负载在蛋壳粉上的铁会被转化为 Fe^{3+} 而进入溶液中，而在其他 pH 值条件下，不发生 Fe^{3+} 的溶出[10]。因此强酸环境下，磷的吸附率较低。当 pH 值在 3~6 的范围内，磷酸盐主要以 $H_2PO_4^-$ 存在于溶液中，改性蛋壳粉表面有 Fe^{3+} 和 Ca^{2+} 存在，因此通过电吸引作用，磷被吸附在蛋壳粉表面上，当 pH 继续增加时，pH 在 8~11 的范围内磷酸盐主要以 HPO_4^{2-} 存在，同时溶液中 OH^- 离子浓度也增加， OH^- 与 HPO_4^{2-} 形成吸附竞争，较高 pH 值的溶液使吸附剂表面带有更多的负电荷，对磷酸根离子形成排斥[11]，不利于其在蛋壳表面的吸附。

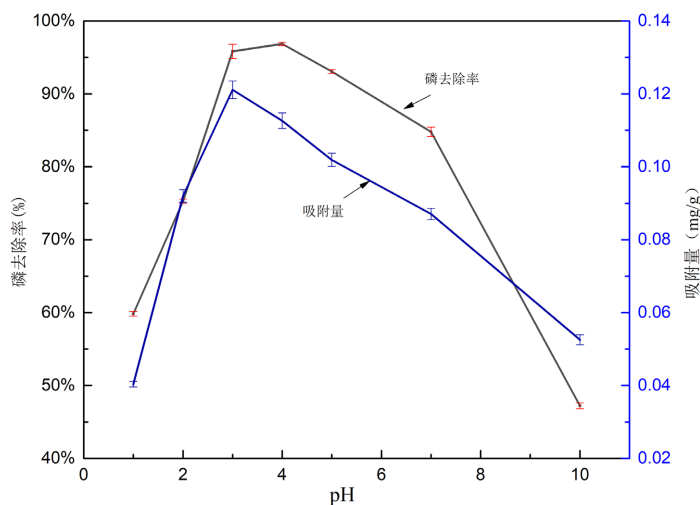


Figure 3. Effect of pH on FeESP adsorption of phosphorus
图 3. pH 对 FeESP 吸附磷的影响

3.4. 吸附动力学

为了了解改性蛋壳粉对水中磷的吸附速率和吸附类型，测试了一定条件下磷在改性蛋壳粉中的吸附过程数据，采用准一级反应动力学模型(式 3)和准二级反应动力学模型(式 4) [12]分别对上述数据进行动力学拟合，其拟合曲线及相关参数见图 4。

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (4)$$

式中： q_t 和 q_e 分别是 t 时刻和平衡时吸附剂的吸附容量，mg/g； t 是接触时间，min； k_1 代表一级吸附速率常数， min^{-1} ； k_2 代表二级吸附速率常数， $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

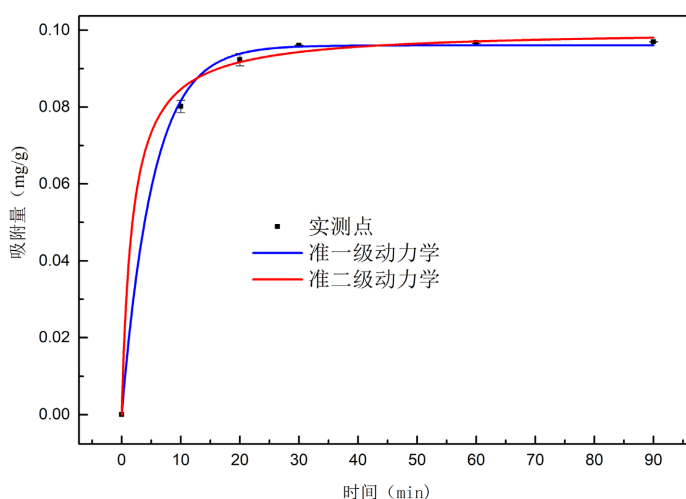


Figure 4. Adsorption kinetics of phosphorus on FeESP
图 4. FeESP 吸附磷的动力学拟合结果

由 origin 软件的拟合结果可知对于准一级反应动力学模型， q_e 为 0.096 mg/g， k_1 为 0.19 min^{-1} ， R^2 为 0.989；对于准二级反应动力学模型， q_e 为 0.10 mg/g， k_2 为 $5.5 \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ ， R^2 为 0.964。两者的拟合精度都较高，但准一级动力学模型的拟合精度大于准二级动力学模型的拟合精度，因此准一级动力学模型可以更好地描述本研究中改性蛋壳粉对磷的吸附过程，准一级动力学模型适用于描述由扩散机制控制的吸附过程，准二级动力学模型描述受化学吸附机理控制的吸附过程，由于两种动力学模型的拟合度都较高，可以认为吸附过程由物理吸附和化学吸附共同控制。

3.5. 吸附等温线

为了进一步了解改性蛋壳粉对磷的吸附机理，采用 Langmuir 模型(式 5)和 Freundlich 模型(式 6) [13] 分别对改性蛋壳粉吸附磷的等温过程进行拟合，拟合结果如图 5 所示。从图中可以看出，改性蛋壳粉对磷的吸附量随着初始磷浓度的增加而增加，之后增加趋势减缓。当初始浓度为 250 mg/L 时，吸附量达到最大值 27.8 mg/g。

Langmuir 等温式：

$$q_e = (q_m K_L C_e) / (1 + K_L C_e) \quad (5)$$

Freundlich 等温式：

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

式中： q_e 为平衡时的吸附容量，mg/g； q_m 为饱和吸附容量，mg/g； C_e 为吸附平衡时溶液剩余浓度，mg/L； K_L 、 K_F 、 n 为相关常数。

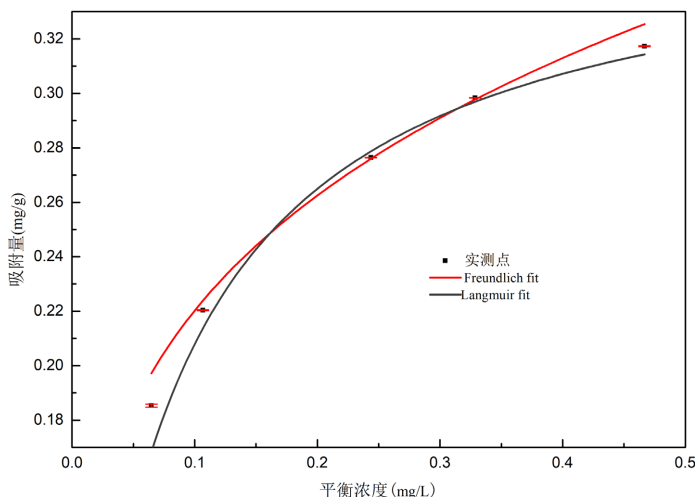


Figure 5. Results of isothermal model fitting for phosphorus adsorption by FeESP
图 5. FeESP 对磷的吸附等温模型拟合结果

由 origin 软件的拟合结果可知，Langmuir 模型($R^2 = 0.991$)比 Freundlich 模型($R^2 = 0.942$)更符合实验数据，这表明磷的吸附发生在改性鸡蛋壳粉的均质表面上，并且吸附是单层吸附。

3.6. 吸附机理分析

鸡蛋壳粉改性前后的 SEM 图像如图 6 所示，可见天然鸡蛋壳粉表面分布了一些孔径大小不均的细孔，而改性后的鸡蛋壳粉则覆盖了一些不规则形状的层状结构颗粒，这说明改性后有化合物颗粒附着在鸡蛋壳粉表面上。

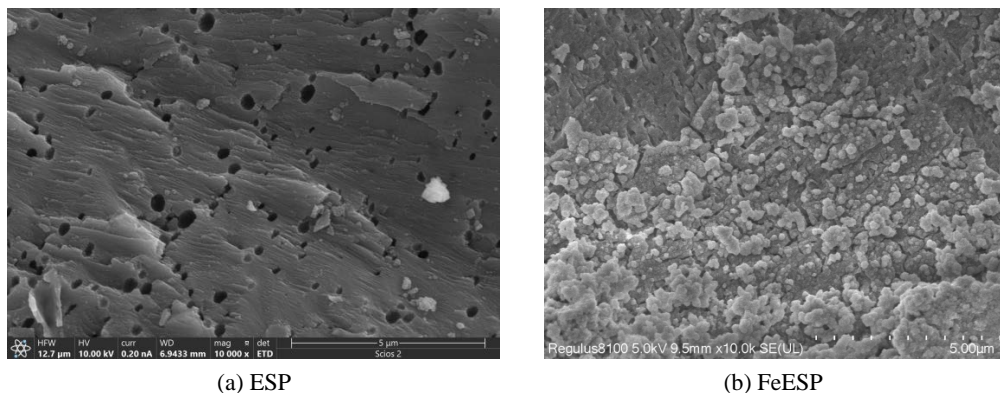


Figure 6. SEM images of ESP and FeESP
图 6. 鸡蛋壳粉改性前后的 SEM 图像

鸡蛋壳粉改性前后的 XRD 图像如图 7 所示，可知改性前后两种化合物的衍射峰呈现尖锐对称，可判断二者均为晶体结构。在 $2\theta = 22.76^\circ$ 、 29.16° 、 35.68° 、 39.06° 、 42.91° 、 48.52° 、 47.25° 、 48.24° 、 57.23° 、 60.32° 、 64.46° 、 65.37° 处的峰与 JCPD 卡号(PDF#)83-0578 非常匹配，对应 CaCO_3 的特征衍射峰；改性后

化合物在 $2\theta = 35.79^\circ$ 、 60.32° 处衍射峰强度增强，对应 FeN 的衍射特征峰(JCPD 卡号(PDF#)88-2153)，说明 Fe 在鸡蛋壳粉表面进行了附着。

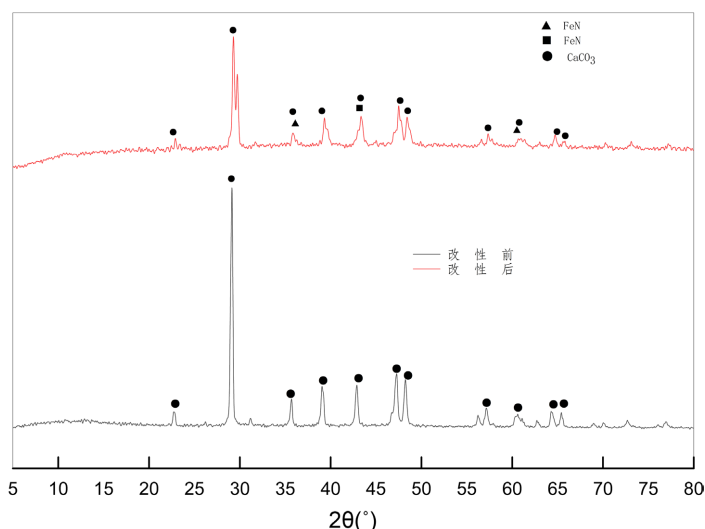


Figure 7. XRD images of ESP and FeESP
图 7. 鸡蛋壳粉改性前后的 XRD 图谱

鸡蛋壳粉改性前后的 FT-IR 图谱如图 8 所示，可见在 710 cm^{-1} 和 879 cm^{-1} 处分别为碳酸钙 C-O 平面面外弯曲振动峰和碳酸钙 C-O 平面面内弯曲振动峰，在 1805 cm^{-1} 处属于碳酸钙 C=O 伸缩振动峰，而 2522 cm^{-1} 处的吸收峰为碳酸钙 1805 cm^{-1} 和碳酸钙 710 cm^{-1} 的合频[14]， 1450 cm^{-1} 处与 C-O 的反对称伸缩振动有关，在 2870 、 2985 、 3394 cm^{-1} 处峰为碳酸钙物质的特征峰[15] [16]。鸡蛋壳粉经过改性后，原有的吸收峰依旧存在，但是在 1450 cm^{-1} 处峰的强度有所减弱，在 3394 cm^{-1} 处峰强度有所加强，而 3394 cm^{-1} 处属于 H_2O 的 -OH 伸缩振动峰，推测该峰的加强是由于经过改性后成为的水合物形成的， 1627 cm^{-1} 处属于 C=O 的伸缩振动峰，与未改性相比， 1450 cm^{-1} 分成两个小峰，其中 1381 cm^{-1} 可能是用硝酸铁改性后形成的 $-\text{NO}_2$ 基团，而 565 cm^{-1} 对应 Fe-O 键的振动峰大约在 $560\sim 570\text{ cm}^{-1}$ ，表明鸡蛋壳粉经铁改性后在其表面形成了氧化铁类物质。

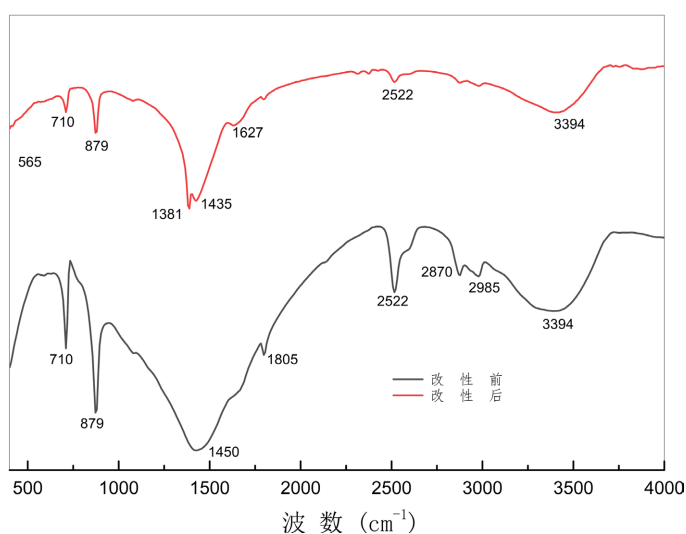


Figure 8. FT-IR images of ESP and FeESP
图 8. 鸡蛋壳粉改性前后的 FT-IR 图谱

当 pH 值在 3~6 的范围内, 磷酸盐主要以 H_2PO_4^- 存在于溶液中, 有研究表明铁氧化物对 H_2PO_4^- 存在着较强的结合力和吸附选择性[17]。此外, 由于鸡蛋壳粉的主要成分为 CaCO_3 , 参考方解石吸附磷的研究[18], 可以推测水中的 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 能与 Ca^{2+} 发生共沉作用, 及以鸡蛋壳粉作为结晶核的钙磷化合物结晶作用而固定磷, 能在鸡蛋壳粉的晶体表面形成比较稳定的 Ca-P 化合物而使磷被固定并不容易再释放出来。

结合吸附动力学和吸附热力学的分析结果, 在本实验条件下, 改性鸡蛋壳粉对磷吸附既有化学吸附、也有物理吸附, 既有单分子层吸附也有多分子层吸附。吸附机理为静电吸附和表面沉淀共同作用下单分子和多分子层吸附。

4. 结论

蛋壳粉粒径大小对磷吸附作用的影响较为明显, 粒径越小, 越有利于磷吸附, 但铁改性后, 粒径的影响效应减小。溶液初始 pH 值明显会影响磷在改性鸡蛋壳粉中的吸附效果, 当溶液初始 pH 值在 3~6 的范围内时, 吸附效果最佳。采用硝酸铁对鸡蛋壳粉进行改性可以显著提高对水中磷的吸附效果, 铁盐改性鸡蛋壳粉对水中磷的吸附作用通过铁离子和钙离子对 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 的静电吸附和表面沉淀来完成。磷在改性鸡蛋壳粉上的吸附随时间变化规律与准一级反应动力学模型和准二级反应动力学模型的拟合度较高, 但更符合准一级反应动力学模型; 磷在改性鸡蛋壳粉上的吸附等温线与 Langmuir 模型和 Freundlich 模型的拟合度较高, 但更符合 Langmuir 模型。

参考文献

- [1] 王海军, 王洪铸. 富营养化治理应该放宽控氮、集中控磷[J]. 自然科学进展, 2009, 19(6): 599-604.
- [2] Schindler, D.W., Carpenter, S.R., Chapra, S.C., et al. (2016) Reducing Phosphorus to Curb Lake Eutrophication Is a Success. *Environmental Science & Technology*, **50**, 8923-8929. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02204>
- [3] 辛杰, 裴元生, 王颖, 等. 几种吸附材料对磷吸附性能的对比研究[J]. 环境工程, 2011, 29(4): 30-34.
- [4] Du, X.L., Han, Q., Li, J.Q., et al. (2017) The Behavior of Phosphate Adsorption and Its Reactions on the Surfaces of Fe-Mn Oxide Adsorbent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **76**, 167-175. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.04.023>
- [5] Wang, L., Wang, J.Y., He, C., et al. (2019) Development of Rare Earth Element Doped Magnetic Biochars with Enhanced Phosphate Adsorption Performance. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **561**, 236-243. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.10.082>
- [6] 丁佳栋, 陈逸岳, 陈晓飞, 等. 不同改性粉煤灰处理含磷废水效果比较研究[J]. 杭州师范大学学报(自然科学版), 2018, 17(3): 264-268.
- [7] Li, Y.P. and Ma, M.H. (2008) Investigation and Exploiture of Eggshell and Eggshell Membrane. *Cereal and Food Industry*, **15**, 27-28.
- [8] Das, P.S. (2012) Utilization of a Domestic Waste Egg Shells for Removal of hazardous Malachite Green from Aqueous Solutions. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, **31**, 415-425. <https://doi.org/10.1002/ep.10564>
- [9] 何雯菁, 杨曙明, 张国友. 蛋壳作为吸附材料的研究进展[J]. 农业工程学报, 2016, 32(S2): 297-303.
- [10] 郭照冰, 陈天, 陈天蕾. 铁盐改性废弃蛋壳对水中磷的吸附特征研究[J]. 中国环境科学, 2011, 31(4): 611-615.
- [11] Tian, S., Jiang, P., Ning, P., et al. (2009) Enhanced Adsorption Removal of Phosphate from Water by Mixed Lanthanum/Aluminum Pillared Montmorillonite. *Chemical Engineering Journal*, **151**, 141-148. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.02.006>
- [12] Lagergren, S. (1898) Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, **24**, 1-39.
- [13] Foo, K.Y. and Hameed, B.H. (2010) Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems. *Chemical Engineering*, **156**, 2-10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- [14] 张彬, 肖霄, 韩芸娇, 等. 碳酸钙三级红外光谱研究[J]. 无机盐工业, 2021, 53(1): 97-101.
- [15] 李雪莲, 杨丽, 赵梓辰, 等. 碳酸钙类矿物药红外光谱比较研究[J]. 时珍国医国药, 2014, 25(10): 2418-2419.

- [16] 房方, 李祥, 陈军, 等. 钟乳石炮制前后 FT-IR 指纹图谱分析[J]. 药物分析杂志, 2014, 34(1): 169-173.
- [17] Yan, L.G., Xu, Y.Y., Yu, H.Q., *et al.* (2010) Adsorption of Phosphate from Aqueous Solution by Hydroxy-Aluminum, Hydroxyiron and Hydroxy-Iron-Aluminum Pillared Bentonites. *Journal of Hazardous Materials*, **179**, 244-250.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.086>
- [18] 赵雪松, 胡小贞, 卢少勇, 等. 不同粒径方解石在不同 pH 值时对磷的等温吸附特征与吸附效果[J]. 环境科学学报, 2008, 28(9): 1872-1877.