



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202004076

中图分类号 X703

文献标识码 A

蒙浩焱, 杨名帆, 罗国芝, 等. 载铁牡蛎壳粉对水中磷的吸附性能及机理[J]. 环境工程学报, 2021, 15(2): 446-456.

MENG Haoyan, YANG Mingfan, LUO Guozhi, et al. Adsorption performance and mechanism of magnetic modified oyster shell powder on phosphorus in water[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(2): 446-456.

载铁牡蛎壳粉对水中磷的吸附性能及机理

蒙浩焱¹, 杨名帆¹, 罗国芝^{1,2,3,*}, 谭洪新^{1,2,3}

1. 上海海洋大学, 上海水产养殖工程技术研究中心, 上海 201306

2. 上海海洋大学, 农业农村部淡水水产种质资源重点实验室, 上海 201306

3. 上海海洋大学, 水产科学国际级实验教学示范中心, 上海 201306

第一作者: 蒙浩焱(1993—), 男, 硕士研究生。研究方向: 养殖水处理。E-mail: menghy0103@163.com

*通信作者: 罗国芝(1974—), 女, 博士, 教授。研究方向: 水产养殖用水重复利用等。Email: gzhuo@shou.edu.cn

摘要 为解决生物絮凝养殖水体含磷物质积累, 初步研究了载铁牡蛎壳粉吸附除磷性能及相关机理。结果表明, $8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 载铁牡蛎壳粉在初始 TP 浓度为 $20.00 \sim 50.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 吸附效果最佳, TP 去除率由 $(84.94 \pm 0.94)\%$ 增至 $(87.35 \pm 1.06)\%$, 吸附量由 $(2.37 \pm 0.03) \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增至 $(5.45 \pm 0.22) \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 当 pH 为 $2.00 \sim 6.00$ 时, TP 去除率大于 $(80.13 \pm 3.27)\%$, 吸附量大于 $(2.04 \pm 0.02) \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 碳酸氢根的存在对载铁牡蛎壳粉吸附除磷有明显的抑制作用。X 射线衍射结果表明, 载铁牡蛎壳粉表面覆盖成分为 $\text{Fe}_2(\text{PO})_5$ 和 $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ 。载铁牡蛎壳粉吸附过程符合 Freundlich 模型和准二级动力学模型, 最大吸附量为 $9.81 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附过程存在物理吸附和化学吸附, 主要由化学吸附决定, 膜扩散和颗粒内扩散为主要限速步骤, 配位交换和静电吸附为主要吸附机理。以上研究结果可为实际养殖废水除磷方法提供参考。

关键词 载铁牡蛎壳粉; 除磷; 吸附性能; 吸附机理

近年来我国水产事业快速发展, 养殖品种产量日益增加^[1]。在养殖水体中培养微生物絮团的生物絮凝已成为集约化水产养殖的热点^[2-3], 生物絮凝是利用养殖环境系统中微生物絮团吸收转化水中有害含氮无机物, 减少水环境对养殖鱼类的毒害^[4-5]。但生物絮凝系统的养殖水磷酸盐高于 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[6], 且碳酸氢根 (HCO_3^-)、硝氮 (NO_3^- -N) 浓度普遍较高^[2-3]。直接排放养殖水易造成湖泊富营养化, 环境污染^[7]。因此, 对养殖水进行除磷是必要的。目前, 养殖水除磷技术主要有人工湿地除磷^[8]、生物除磷^[9]、吸附法^[10], 吸附法因具有高效快速、易操作、成本廉价、无二次污染等特点而成为研究热点^[11]。

废弃牡蛎壳因其获取便利, 独特的多孔结构^[12], 被视为一种天然的除磷吸附剂。李林锋等^[13]发现天然牡蛎壳吸附除磷的最大吸附量为 $0.88 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。浦晨霞等^[14]将牡蛎壳进行高温改性, 对总磷的去除率可达 90%, 吸附量为 $1.10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。改性有助于提高牡蛎壳吸附效率, 通常含铁氧化物改性制备的吸附剂吸附除磷效果更佳^[15], 目前, 含铁化合物改性牡蛎壳吸附除磷鲜有报道。因此, 本文选择牡蛎壳粉进行载铁改性, 制成载铁牡蛎壳粉 (magnetic modified oyster shell powder,

收稿日期: 2020-04-15; 录用日期: 2020-07-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31202033)

magnetic modified OSP), 探究了吸附剂添加量、初始总磷 (total phosphorus, TP) 浓度、pH 对载铁牡蛎壳粉在模拟含磷水中吸附除磷的影响, 并对其进行了表征, 同时选择生物絮凝系统水中含量较多的 HCO_3^- 、 NO_3^- -N 作为共存离子, 考察了共存离子对吸附除磷的影响。通过吸附热动力学探讨了其除磷的吸附机理, 以为实际生物絮凝养殖废水除磷提供参考。

1 材料与方 法

1.1 材 料

载铁牡蛎壳粉制备: 取自中国辽宁省某海域海滩上直径 7~8 cm 废弃天然牡蛎壳, 多次清洗, 表面洗净后晾干; 用中药粉碎机粉碎过 100 μm 备用。分别取 20.00 g 牡蛎壳粉, 20.00 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 11.10 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 800 mL 超纯水, 充分搅拌均匀, 并逐滴加入 10.00 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 至混合液 pH 为 10.00, 随后在 350 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下搅拌 1 h, 静置 1 d 后移去上清液, 水洗沉淀物至中性, 70 $^\circ\text{C}$ 干燥 24 h, 备用^[16]。使用分析纯级别的磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)、碳酸氢钠 (NaHCO_3)、硝酸钾 (KNO_3), 分别和超纯水配制溶液。

1.2 实验方法

1) 吸附剂添加量对除磷效果的影响。于若干 250 mL 锥形瓶分别加入 50 mL, 初始 TP 浓度为 20.00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的模拟含磷水, 调节初始 pH 为 4.00~6.00, 将不同添加量 2.00、4.00、6.00、8.00、10.00、12.00、14.00、16.00、18.00、20.00 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 载铁牡蛎壳粉分别装入锥形瓶。混合后在 25 $^\circ\text{C}$, 180 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下振荡 24 h, 待吸附平衡后, 取上清液测定 TP, 计算 TP 去除率 (η)、吸附量 (q_e), 每个添加量 3 个平行。

2) 初始 TP 浓度对载铁牡蛎壳粉吸附除磷效果的影响。于若干 250 mL 锥形瓶分别加入 50 mL, 初始 TP 浓度为 10.00、20.00、30.00、40.00、50.00、60.00、70.00、80.00、90.00、100.00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的模拟含磷水, 调节初始 pH 为 4.00~6.00, 准确称取 8.00 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 载铁牡蛎壳粉分别装入锥形瓶。混合后在 25 $^\circ\text{C}$, 180 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下振荡 24 h, 待吸附平衡后, 取上清液测定 TP, 计算 TP 去除率、吸附量, 每个初始 TP 浓度 3 个平行。

3) pH 对载铁牡蛎壳粉吸附除磷效果的影响。于若干 250 mL 锥形瓶分别加入 50 mL, 初始 TP 浓度为 50.00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的模拟含磷水, 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 和 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 调节溶液 pH 初始为 2.00、4.00、6.00、8.00、10.00、12.00, 准确称取 8.00 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 载铁牡蛎壳粉分别装入锥形瓶。混合后在 25 $^\circ\text{C}$, 180 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下振荡 24 h, 待吸附平衡后, 取上清液测定 TP, 计算 TP 去除率、吸附量, 每个 pH 3 个平行。

4) 共存离子对载铁牡蛎壳粉吸附除磷效果的影响。于若干 250 mL 锥形瓶分别加入 50 mL, 初始 HCO_3^- 、 NO_3^- -N 分别为 50.00、100.00、150.00、200.00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始 TP 浓度为 50.00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的模拟含磷水, 调节初始 pH 为 4.00~6.00, 准确称取 8.00 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 载铁牡蛎壳粉分别装入锥形瓶。混合后在 25 $^\circ\text{C}$, 180 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下振荡 24 h, 待吸附平衡后, 取上清液测定 TP, 计算 TP 去除率、吸附量, 每个浓度 3 个平行。TP 去除率和吸附量根据式 (1) 和式 (2) 计算。

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

$$q_e = \frac{m(C_0 - C_e)}{V} \quad (2)$$

式中: η 为 TP 去除率; C_0 、 C_e 分别为 TP 的初始浓度和吸附平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; V 为水样体积, mL; m 为吸附剂质量, g。

5) 载铁牡蛎壳粉的解吸。于 250 mL 锥形瓶中加入 50 mL 初始 TP 浓度为 50.00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的模拟含

磷水, 调节初始 pH 为 4.00~6.00, 准确称取 8.00 g·L⁻¹ 载铁牡蛎壳粉装入锥形瓶。混合后在 25 ℃、180 r·min⁻¹ 条件下振荡 24 h, 待吸附平衡后, 取上清液测定溶液中 TP, 计算吸附量; 将经吸附的载铁牡蛎壳粉 105 ℃ 烘干数小时, 再分别加入 0.01、0.10、1.00 mol·L⁻¹ NaOH 溶液, 混合后于 25 ℃、180 r·min⁻¹ 条件下振荡 24 h, 待吸附平衡后, 取上清液测定溶液中 TP 浓度 C_d 、解吸量, 解吸率 (q_d/q_e), 每个浓度 3 个平行。

6) 吸附热力学实验。于若干 250 mL 锥形瓶中分别加入 50 mL, 初始 TP 浓度为 26.40、36.95、47.42、61.17、71.08 mg·L⁻¹ 的模拟含磷水, 调节初始 pH 为 4.00~6.00, 分别准确装入 8.00 g·L⁻¹ 载铁牡蛎壳粉, 以 180 r·min⁻¹ 分别在 15、25、35 ℃ 下恒温振荡 24 h, 待吸附平衡后, 取上清液测定 TP、吸附量、热力学参数。每个初始 TP 浓度 3 个平行。采用 Langmuir(式 (3))、Freundlich(式 (4)) 方程进行线性拟合, 通过式 (5)、式 (6)、式 (7) 分别计算出固液分配系数、吉布斯自由能、标准反应焓变、标准反应熵。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K \cdot q_m} \quad (3)$$

$$\lg q_e = \lg K_f + 1/n \lg C_e \quad (4)$$

$$K_D = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{C_e \cdot m} \quad (5)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_D) \quad (6)$$

$$\ln(K_D) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (7)$$

式中: K 为 Langmuir 吸附平衡常数; q_m 为最大吸附量, mg·g⁻¹; K_f 为 Freundlich 吸附平衡常数; K_D 为固液分配系数, mL·g⁻¹; C_0 为溶液初始浓度, mg·L⁻¹; V 为溶液体积, mL; m 为吸附剂质量, mg; G^0 为吉布斯自由能, kJ·mol⁻¹; H^0 为标准反应焓变, kJ·mol⁻¹; S^0 为标准反应熵, kJ·(mol·K)⁻¹; R 为理想气体常数, kJ·(mol·K)⁻¹; T 为热力学温度, K。

7) 吸附动力学实验。于若干 250 mL 锥形瓶中分别加入 50 mL 初始 TP 浓度为 50.00 mg·L⁻¹ 的模拟含磷水, 调节初始 pH 为 4.00~6.00, 分别准确装入 8.00 g·L⁻¹ 载铁牡蛎壳粉。在 15、25、35 ℃ 下以 180 r·min⁻¹ 振荡, 于 0、10、30、60、120、240、480、720、1 080、1 440 min 取样, 取上清液测定 TP, 计算载铁牡蛎壳粉的即时吸附量、吸附活化能, 每个温度梯度 3 个平行。采用准一级动力学方程(式 (8))、准二级动力学方程(式 (9))以及颗粒内扩散动力学方程(式 (10))进行线性模型拟合, 并通过式(11)计算吸附活化能。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (8)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (9)$$

$$q_t = k_p t^{0.5} + C \quad (10)$$

$$\ln(k_2) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (11)$$

式中: q_t 为 t 时刻吸附量, mg·g⁻¹; k_1 为准一级动力学速率常数, g·(min·mg)⁻¹; k_2 为准二级动力学速率常数, g·(min·mg)⁻¹; k_p 为颗粒内扩散速率常数, g·(min·mg^{1/2})⁻¹; R 为摩尔气体常数, kJ·(mol·K)⁻¹; C 为界面层厚度相关系数, mg·g⁻¹; k_0 为表现频率因子, g·(min·mg)⁻¹; E_a 为吸附活化能, kJ·mol⁻¹。

1.3 指标测定

pH 通过 WTW(Multi 3430, 德国)测定; NO₃-N 采用紫外分光光度法; TP 采用钼锑抗分光光度

法, HCO_3^- 采用酸碱滴定指示法^[17]; 使用比表面积及孔径分析仪 (ASAP, Micromeritics, 美国) 分析测定壳粉比表面积; 使用扫描电子显微镜 (SEM, 赛默飞 FEG-250, 美国) 分析壳粉形貌; 使用 X 射线衍射 (XRD, smartlab ragiku 2019, 理学电机公司, 日本) 分析壳粉晶体结构。

1.4 数据分析

实验数据采用 Excel 进行结果统计, 用 Origin 9 和 Adobe Illustrator CC 2019 进行图表绘制。采用 SPSS 22.0 统计软件对数据进行 ANOVA 单因素方差分析, $P < 0.05$ 为差异性显著, 实验数值用平均值 \pm 标准差形式表示。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂添加量对载铁牡蛎壳粉吸附除磷效果的影响

图 1 反映了吸附剂添加量、初始 TP 浓度及 pH 对载铁牡蛎壳粉吸附除磷的影响。由图 1(a) 可知, 随着载铁牡蛎壳粉添加量的增加, TP 去除率上升, 吸附量持续下降。当添加量从 $2.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $10.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, TP 去除率由 $(33.05\pm 5.71)\%$ 升至 $(84.61\pm 1.47)\%$, 这是由于壳粉和模拟水的接触面积增加, 导致 TP 去除率迅速升高。但当添加量从 $10.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $20.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, TP 去除率变化趋于稳定, 为 $(81.74\pm 1.47)\% \sim (85.61\pm 6.23)\%$, 吸附量由 $(3.45\pm 0.60) \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 持续降至 $(0.89\pm 0.01) \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。虽然高添加量提高了 TP 去除率, 但过多的吸附剂相互掩饰吸附位点, 影响吸附位点与磷分子的结合, 从而造成吸附量下降, 这和梁越敢等^[18]的研究结果相似。结果表明, 初始 TP 浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 载铁牡蛎壳粉的最佳添加量为 $8.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

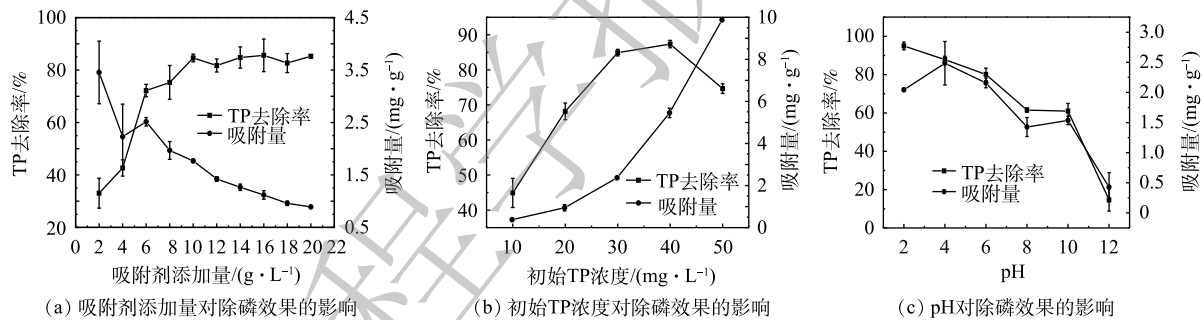


图 1 吸附剂添加量、初始 TP 浓度和 pH 对除磷效果的影响

Fig. 1 Effects of adsorbent amount, initial TP concentration and pH on phosphorus removal

2.2 初始 TP 浓度对载铁牡蛎壳粉吸附除磷效果的影响

由图 1(b) 可知, 随着初始 TP 浓度增大, TP 去除率先上升后下降。当初始 TP 浓度从 $5.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $20.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, TP 去除率由 $(44.90\pm 4.16)\%$ 迅速升至 $(84.91\pm 0.94)\%$; 初始 TP 浓度由 $20.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $50.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, TP 去除率由 $(84.91\pm 0.94)\%$ 升至 $(87.35\pm 1.06)\%$; 当初始 TP 浓度从 $50.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $100.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, TP 去除率由 $(87.35\pm 1.06)\%$ 降至 $(74.65\pm 1.38)\%$ 。以上结果表明, 当溶液中初始 TP 浓度低于 $20.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $8.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 添加量的载铁牡蛎壳粉上吸附位点多, 去除率上升迅速, 随着吸附的进行, 载铁牡蛎壳粉上吸附位点被占据, 活性吸附位点减少, 吸附接近饱和^[9], 表现为 TP 去除率上升逐渐缓慢。随着初始 TP 浓度增大, 吸附位点相对减少, 当初始 TP 浓度为 $100.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 中, 过多的磷分子互相竞争吸附位点, 导致 TP 去除率下降, 因此, 载铁牡蛎壳粉吸附效率降低。

随着初始 TP 浓度从 $5.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $100.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 载铁牡蛎壳粉的吸附量由 $(0.38\pm 0.04) \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 持续升至 $(9.87\pm 0.06) \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这可能是吸附位点结合了大量的磷分子后, 壳粉上活性吸附位点减少, TP 去除率下降, 但由于溶液中 TP 浓度过高, 吸附去除的 TP 浓度之差相对较大。因此, 吸附

量相对上升。结果表明, 8.00 g·L⁻¹ 载铁牡蛎壳粉在初始 TP 浓度为 20.00~50.00 mg·L⁻¹ 的模拟水中除磷效果最佳。

2.3 pH 对载铁牡蛎壳粉吸附除磷效果的影响

当初始 TP 浓度为 50.00 mg·L⁻¹ 时, 添加量为 8.00 g·L⁻¹ 的载体牡蛎壳粉在酸性条件下载铁牡蛎壳粉的 TP 去除率、吸附量均高于碱性条件下, 由图 1(c) 可知, 当 pH 在 2.00~6.00 时, 载铁牡蛎壳粉的 TP 去除率均高于 80%。由式 (12)~式 (14) 可知, 在酸性条件下, 溶液中磷主要以 H₂PO₄⁻ 和 HPO₄²⁻ 形式存在^[20]。载铁牡蛎壳粉表面具有氧化铁层, 氧化铁层在水溶液中容易发生羟基化, 这使得吸附位点更具活性, 溶液中 H₂PO₄⁻、HPO₄²⁻ 与吸附位点上的羟基氧化物配位交换^[21], 表现为 TP 去除率、吸附量升高。同时, 载铁牡蛎壳粉通过静电作用吸附 H₂PO₄⁻ 和 HPO₄²⁻; 当 pH 为 2.00 时, TP 去除率则高达 (95.00±2.02)%, pH 为 2.00~12.00 时, TP 去除率下降明显, 由 (95.00±2.02)% 降至 (14.67±5.87)%。pH 从 2.00 升至 4.00 时, 吸附量由 (2.04±0.02) mg·g⁻¹ 升至 (2.49±0.36) mg·g⁻¹。但随着 pH 从 4.00 升至 12.00 时, 吸附量持续降至 (0.43±0.24) mg·g⁻¹。随着 pH 升高, 溶液中 OH⁻ 浓度越来越高, OH⁻ 和 H₂PO₄⁻、HPO₄²⁻ 的相互竞争吸附使得载铁牡蛎壳粉除磷效率降低、吸附量下降。碱性条件使得载铁牡蛎壳粉的等电点为负, 静电作用吸附能力下降, TP 去除率、吸附量降低^[21]。



2.4 共存离子对载铁牡蛎壳粉吸附除磷效果的影响

HCO₃⁻ 的存在对载铁牡蛎壳粉吸附除磷有明显的抑制作用, 由图 2(a) 可知, 当 HCO₃⁻ 存在时, TP 去除率和吸附量均低于 (76.54±3.75)% 和 (4.94±0.24) mg·g⁻¹。当 HCO₃⁻ 为 50.00~200.00 mg·L⁻¹ 时, TP 去除率和吸附量均随着 HCO₃⁻ 的升高而下降, TP 去除率从 (76.54±3.75)% 下降至 (27.11±5.28)%, 吸附量从 (4.94±0.24) mg·g⁻¹ 降至 (1.70±0.33) mg·g⁻¹。这可能是 HCO₃⁻ 与壳粉上 Fe 配位的阴离子发生了交换反应, 影响了 H₂PO₄⁻、HPO₄²⁻ 与壳粉上 Fe 配位的阴离子发生的交换反应^[22], HCO₃⁻ 和 H₂PO₄⁻、HPO₄²⁻ 相互竞争吸附位点。有研究^[22] 表明, HCO₃⁻ 与吸附剂之间的结合力强于 H₂PO₄⁻、HPO₄²⁻ 与吸附剂之间的结合力, 吸附剂上的活性吸附位点优先与 HCO₃⁻ 结合。因此, 当共存离子为 HCO₃⁻ 时, 载铁牡蛎壳粉的 TP 去除率、吸附量降低, 这和梁越敢等^[18] 和王正芳^[21] 的研究结果相似。NO₃⁻-N 的存在对载铁牡蛎壳粉吸附除磷的影响较小, 由图 2(b) 可知, 当 NO₃⁻-N 存在时, TP 去除率、吸附量均

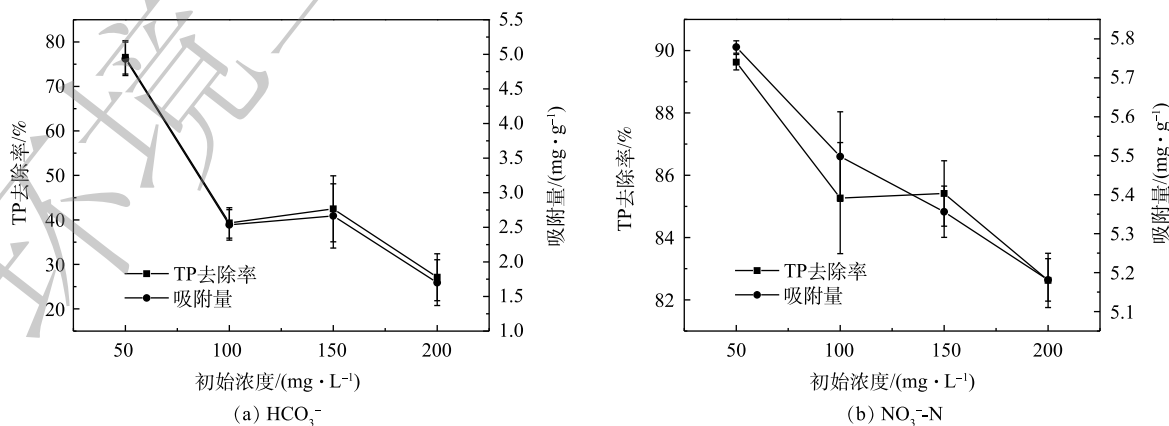


图 2 碳酸氢根和硝态氮对除磷效果的影响

Fig. 2 Effects of HCO₃⁻ and NO₃⁻-N on phosphorus removal

高于 $(82.62 \pm 0.87)\%$ 和 $(5.18 \pm 0.05) \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。实际生物絮凝系统的养殖废水 HCO_3^- 在 $100 \sim 150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, HCO_3^- 竞争吸附位点, 载铁牡蛎壳粉吸附除磷效率降低。因此未来探究载铁牡蛎壳粉在实际生物絮凝养殖废水中吸附除磷的效果, 需先进行养殖废水硝化前处理, 降低 HCO_3^- 。

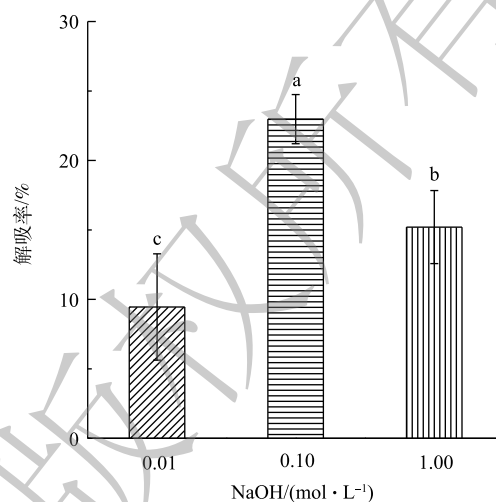
2.5 载铁牡蛎壳粉的解吸

由图 3 可知, $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 的解吸率为 $(22.97 \pm 1.77)\%$, 显著均高于 0.01 、 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 的解吸率 ($P < 0.05$), 表明 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 对载铁牡蛎壳粉的解吸效果较好。但由于牡蛎壳粉的解吸率低于生物炭 (42.3%)^[21], 解吸率过低会影响牡蛎壳粉的广泛应用, 因此, 对牡蛎壳粉的解吸效果有待进一步研究。

2.6 载铁牡蛎壳粉表征

天然未处理的牡蛎壳粉和载铁牡蛎壳粉表面结构特征参数由表 1 可知, 天然牡蛎壳粉和载铁牡蛎壳粉比表面积分别为 $1.18 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.68 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。经处理后, 载铁牡蛎壳粉的孔容和平均孔径均增大, 分别从 $0.005 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 16.52 nm 增至 $0.061 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 35.60 nm 。这可能是由于物质的比表面积是根据物质内部孔隙计算得出。在经载铁壳粉处理后, 表面覆盖上一层含铁物质^[23], 堵塞了表面部分的孔隙^[24]。测量比表面积的 N_2 和壳粉表面的孔隙接触减少, 继而导致计算结果降低。壳粉孔径的增大, 也表明壳粉表面覆盖一层物质。

将牡蛎壳粉进行 SEM 分析, 样品放大 10 000 倍, 由图 4(a) 可知, 天然牡蛎壳粉表面凹凸不平, 存在较多完整、光滑的大片状结构, 片状结构之间形成了较多的缺陷位, 这和壳粉的比表面积下降结果相一致。由图 4(b) 可知, 吸附后的载铁牡蛎壳粉表面主要为微小颗粒, 颗粒细小, 分布均匀, 原先的大片状结构破碎成小片状结构, 片状结构表面粗糙。牡蛎壳粉经载铁处理后, 壳粉表面结构发生变化, 比表面积下降。有研究^[25-26]表明, 表面覆盖有氧化铁的吸附剂在电镜照片中



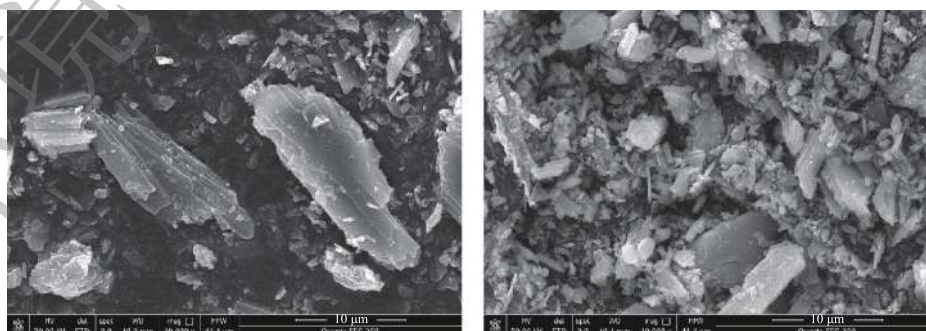
注: 不同小写字母表示数值差异显著 ($P < 0.05$)。

图 3 不同氢氧化钠浓度对载铁牡蛎壳粉解吸率的影响
Fig. 3 Effects of different NaOH concentrations on desorption rate of magnetic modified OSP

表 1 不同牡蛎壳粉表面结构特征参数

Table 1 Surface structure characteristic parameters of different OSP

样品	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	平均孔径/nm
天然牡蛎壳粉	1.18	0.005	16.52
载铁牡蛎壳粉	0.68	0.061	35.60



(a) 天然牡蛎壳粉

(b) 吸附后载铁牡蛎壳粉

图 4 天然牡蛎壳粉和已吸附的载铁牡蛎壳粉的扫描电子显微镜图
Fig. 4 SEM images of natural OSP and P-adsorbed magnetic modified OSP

呈现亮灰色,形状以团聚或松散的微小颗粒为主,颗粒无规则,分布均匀。载铁牡蛎壳粉的颜色较亮,表面颗粒细小,均匀分散。因此载铁牡蛎壳粉表面含有氧化铁等物质。

将天然牡蛎壳粉和已吸附的载铁牡蛎壳粉进行X射线衍射分析,由图5可知,天然牡蛎壳粉和已吸附的载铁牡蛎壳粉的衍射图谱上均在 23° 、 29.34° 、 35.92° 、 39.36° 、 43.12° 、 47.44° 、 48.46° 、 58° 、 63.02° 、 65.50° 出现碳酸钙峰值。已吸附的载铁牡蛎壳粉在 27.34° 、 31.06° 出现峰形弥散的峰值。这与 $\text{Fe}_2(\text{PO})_5$ 和 $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ 标准卡片相吻合。由图5可知,牡蛎壳粉表面结合的铁组分主要为 $\text{Fe}_2(\text{PO})_5$ 和 $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ 。

2.7 吸附热力学

由图6可知,随着温度的升高,2种方程的斜率均上升。由表2可知,在Freundlich方程中,15、25和 35°C 下的 R^2 均大于Langmuir方程中对应的 R^2 ,这表明相比Langmuir方程, Freundlich方程更好地描述载铁牡蛎壳粉的吸附除磷行为,载铁牡蛎壳粉表面上的吸附位点的能量分布为指数型。随着温度从 15°C 升至 35°C , Freundlich方程的吸附常数 K_f 、拟合相关系数 R^2 也随之升高, $1/n$ 随之下降; Langmuir方程的吸附常数 K 、拟合相关系数 R^2 升高,最大吸附量下降。当 $1/n$ 为 $0.1\sim 0.5$ 时,则认为吸附过程容易发生;当 $1/n > 2$,吸附过程难发生。 K_f 越大,表明吸附效果越好。在本研究中, 25°C 和 35°C 下 $1/n$ 分别为 0.80 和 0.42 ,这表明载铁牡蛎壳粉在 25°C 和 35°C 条件下更容易吸附除磷。载铁牡蛎壳粉对TP最大吸附量为 $9.81\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,高于天然牡蛎壳除磷($0.88\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)^[13]和高温改性牡蛎壳除磷($1.10\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)^[14],但低于镧-多孔沸石($17.2\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)和 ZrO_2 ($29.71\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)。这可能是牡蛎壳粉的比表面积较小,牡蛎壳粉的比表面积($1.18\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)低于沸石($64.52\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)^[27]和 ZrO_2 ($8.83\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)^[28],由此可见,比表面积小的吸附剂吸附效果较差。

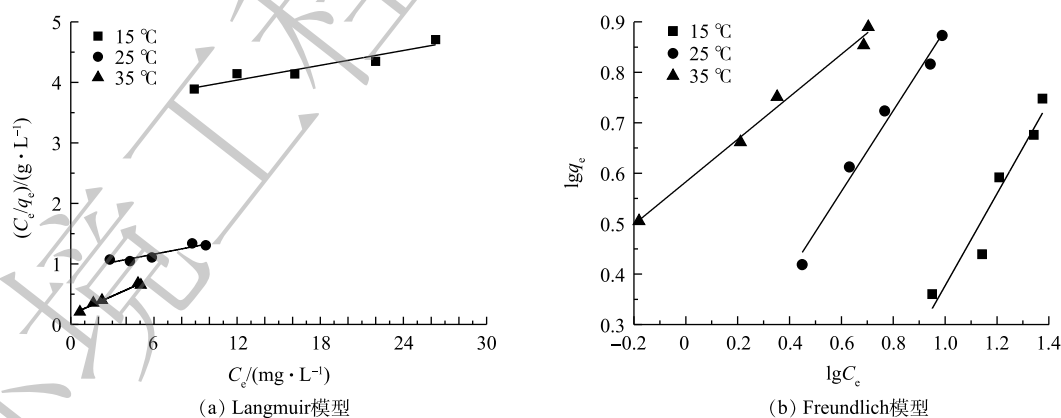


图6 不同温度下载铁牡蛎壳粉的Langmuir模型和Freundlich模型

Fig. 6 Langmuir isotherm and Freundlich isotherm of magnetic modified OSP at different temperatures

以 $1000/T$ 对 $\ln(K_D)$ 作图得图7。由式(7)可知, $1000/T$ 对 $\ln(K_D)$ 直线斜率和截距可分别求得 S^0 和 H^0 。在不同初始TP浓度、温度条件下,载铁牡蛎壳粉吸附除磷的 G^0 均小于 0 ,说明吸附过程是自发进行,由表3可知。随着温度由 15°C 升至 35°C ,同一TP初始浓度的 G^0 均降低,但其绝对值增大,表明吸附过程的动力较大。在 25°C 和 35°C 下, G^0 分别先降至 $-15.93\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-18.76\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,

后升至 $-15.88 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-17.08 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，这表明牡蛎壳粉吸附是一个动态过程。同时，在较大的初始 TP 浓度条件下，易发生吸附的逆过程^[21]。实验中 H^0 、 S^0 均大于 0，进一步印证了载铁牡蛎壳粉吸附除磷为吸热反应，高温有助于除磷的效果。同时，牡蛎壳粉表面上磷分子解吸的自由度大于牡蛎壳粉吸附溶液磷分子的自由度^[29]。这也可能是由于本实验中振荡强度较大导致的。

2.8 吸附动力学

根据式 (8) 和式 (9)，由表 4 可知，准二级动力学 25 °C 和 35 °C 的 R^2 均大于准一级动力学对应的 R^2 ，且 25 °C 和 35 °C 下实验检测的吸附量均大于准一级动力学理论计算的吸附量，表明准二级动力学更适合描述载铁牡蛎壳粉吸附除磷的机理。由式 (11) 可得，载铁牡蛎壳粉吸附除磷的活化能为 $22.09 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，说明吸附过程存在物理吸附和化学吸附^[30-31]，同时由表 3 可知， H^0 均大于 $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，表明载体牡蛎壳粉吸附除磷的过程主要由化学吸附决定^[27, 32-34]。为进一步研究载铁牡蛎壳粉对磷吸附的机理和限速因素，采用颗粒内扩散模型拟合得到 3 段斜率各不相同的直线，且直线均不过原点，结果如图 8 所示。由表 5 可知，牡蛎壳粉吸附过程可分为 3 个阶段：第 1 阶段在前 60 min 内，直线斜率随着温度升高而增大，说明高温有助于磷分子穿过水膜面达到牡蛎壳粉表面，该过程为膜扩散主导的吸附过程^[27]；第 2 阶段在 120~480 min，35 °C 的直线斜率下降，表明牡蛎壳粉表面上的磷分子达到壳粉内部，为颗粒内扩散过程^[24]；第 3 阶段为 720~1440 min，25 °C 和 35 °C 对应的直线斜率最小，这表明磷分子

表 2 不同温度下载铁牡蛎壳粉等温线拟合结果

Table 2 Isotherm constants of magnetic modified OSP at different temperatures

温度/°C	Langmuir			Freundlich		
	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K	R^2	K_f	$1/n$	R^2
15	24.49	0.28	0.880	0.59	0.91	0.910
25	22.81	1.11	0.821	1.09	0.80	0.973
35	9.81	6.11	0.980	1.79	0.42	0.987

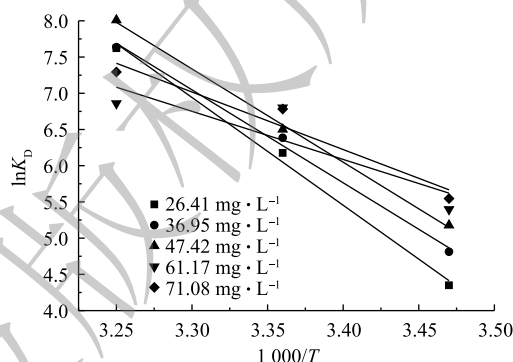


图 7 载铁牡蛎壳粉吸附除磷的热力学常数图解

Fig. 7 Thermodynamics for phosphorus adsorption on magnetic modified OSP

表 3 不同初始 TP 浓度下载铁牡蛎壳粉吸附除磷的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters for phosphorus adsorption on magnetic modified OSP at different initial TP concentrations

$C_0/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$H^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$S^0/(\text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1})$	$G^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		
			15 °C	25 °C	35 °C
26.41	118.08	0.46	-10.19	-14.48	-17.85
36.95	102.18	0.40	-11.27	-14.95	-17.90
47.42	101.98	0.40	-12.13	-15.23	-18.76
61.17	53.19	0.24	-12.65	-15.93	-16.07
71.08	63.04	0.27	-13.00	-15.88	-17.08

表 4 载铁牡蛎壳粉吸附动力学拟合参数

Table 4 Adsorption kinetic parameters of magnetic modified OSP

温度/°C	$q_{e,\text{exp}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	准一级动力学			准二级动力学		
		$q_{e,\text{cal}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_1/(\text{g}\cdot(\text{min}\cdot\text{mg})^{-1})$	R^2	$q_{e,\text{cal}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g}\cdot(\text{min}\cdot\text{mg})^{-1})$	R^2
15	4.01	4.48	0.001 7	0.832	2.25	0.001 1	0.185
25	5.55	5.29	0.002 8	0.979	6.64	0.000 6	0.988
35	6.06	5.85	0.003 3	0.988	7.19	0.000 6	1.000

在颗粒内的扩散减弱, 吸附接近平衡, 吸附过程转变为主导。在 15 °C 下, 载体牡蛎壳粉的准二级动力学、颗粒内扩散模型拟合参数结果差异较大, 这可能是低温抑制了磷分子的运动以及固液相之间扩散, 这也说明载铁牡蛎壳粉可适用的温度范围较窄 (25~35 °C)。

3 结论

1) 当初始 TP 为 20 mg·L⁻¹ 时, 载铁牡蛎壳粉最佳添加量为 8.00 g·L⁻¹, 在此条件下, 载铁牡蛎壳粉对初始 TP 浓度为 20.00~50.00 mg·L⁻¹ 的模拟水除磷效果最佳, TP 去除率由 (84.94±0.94)% 升至 (87.35±1.06)%, 吸附量由 (2.37±0.03) mg·g⁻¹ 升至 (5.45±0.22) mg·g⁻¹; 当 pH 为 2.00~6.00 时, 载铁牡蛎壳粉 TP 去除率高于 (80.13±3.27)%, 吸附量高于 (2.04±0.02) mg·g⁻¹; HCO₃⁻ 的存在对载铁牡蛎壳粉吸附除磷有明显的抑制作用; 0.10 mol·L⁻¹ NaOH 对牡蛎壳粉解吸效果最优, 解吸率为 (22.97±1.77)%。

2) 经改性吸附后, 牡蛎壳粉比表面积下降、孔径增大。壳粉表面以细小颗粒为主, 分布均匀。XRD 衍射结果表明, 载铁牡蛎壳粉表面覆盖成分主要为 Fe₂(PO)₅ 和 Fe₄(PO₄)₂O。

3) 当初始 TP 浓度为 26.40~71.08 mg·L⁻¹ 和温度为 15~35 °C 时, Freundlich 吸附模型更好地描述载铁牡蛎壳粉吸附除磷反应, 载铁牡蛎壳粉对 TP 最大吸附量为 9.81 mg·g⁻¹。当初始 TP 浓度为 50.00 mg·L⁻¹ 和温度为 15~35 °C 时, 准二级动力学方程更好地描述载铁牡蛎壳粉吸附除磷过程, 吸附过程存在物理吸附与化学吸附, 主要由化学吸附决定。膜扩散和颗粒内扩散为主要限速步骤, 配位交换和静电吸附为主要吸附机理。

参考文献

- [1] 农业农村部渔业渔政管理局. 2019中国渔业统计年鉴[M]. 北京: 中国农业出版社, 2019.
- [2] 陈伟. 功能性生物絮团和BFT系统的构建及其在对虾养殖中的应用效果研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2018.
- [3] 庞云. 硝化型生物絮团养殖凡纳滨对虾(*Litopenaeus vannamei*)的应用效果研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2017.
- [4] 刘文畅. 酿酒废水添加、SRT和HRT对生物絮凝反应器处理RAS养殖污染物的影响[D]. 上海: 上海海洋大学, 2015.
- [5] 赵培. 生物絮团技术在水产养殖中的应用[D]. 上海: 上海海洋大学, 2011.
- [6] 陈伟, 谭洪新, 罗国芝, 等. 碳氮比对生物絮凝反应器处理水质效果的影响[J]. 上海海洋大学学报, 2018, 27(6): 907-915.
- [7] 杨树润, 张世熔, 冯灿, 等. 4种镧改性海藻粉末对养殖废水中磷的去除[J]. 环境工程学报, 2019, 13(10): 2357-2368.
- [8] 刘兴国, 刘兆普, 徐皓, 等. 生态工程化循环水池塘养殖系统[J]. 农业工程学报, 2010, 26(11): 237-244.
- [9] 杨丽芳, 朱树文, 高红武, 等. ABR厌氧/CASS好氧工艺处理养殖废水[J]. 中国给水排水, 2007, 23(8): 62-66.
- [10] BRAUN J C A, BORBA E C, GODINHO M, et al. Phosphorus adsorption in Fe-loaded activated carbon: Two-site monolayer equilibrium model and phenomenological kinetic description[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 361: 751-763.

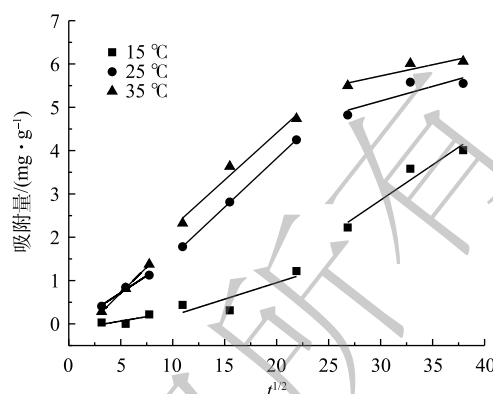


图8 载铁牡蛎壳粉除磷的颗粒内扩散过程

Fig. 8 Intra-particle diffusion process for phosphorus removal on magnetic modified OSP

表5 载铁牡蛎壳粉颗粒内模型拟合参数

Table 5 Fitting parameters of intra-particle diffusion model of magnetic modified OSP

温度/ °C	第1阶段			第2阶段			第3阶段		
	K_p	C	R^2	K_p	C	R^2	K_p	C	R^2
15	0.04	-0.14	0.245	0.08	-0.57	0.449	0.16	-2.02	0.885
25	0.16	-0.07	0.972	0.24	-0.68	0.999	0.07	3.13	0.524
35	0.24	-0.48	0.999	0.22	0.06	0.957	0.05	4.18	0.705

注: K_p 的单位为 $\text{g} \cdot (\text{min} \cdot \text{mg}^{1/2})^{-1}$; C 的单位为 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

- [11] LIU T, CHEN X, WANG X, et al. Highly effective wastewater phosphorus removal by phosphorus accumulating organism combined with magnetic sorbent MFC@La(OH)_3 [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 335: 443-449.
- [12] 陈玉枝, 林舒. 牡蛎壳与龙骨成分的分析[J]. *福建医科大学学报*, 1999, 33(4): 432-434.
- [13] 李林锋, 吴小凤. 天然牡蛎壳对磷吸附特性试验研究[J]. *三峡环境与生态*, 2011, 33(6): 1-4.
- [14] 浦晨霞, 曹玉成, 钱璨, 等. 改性牡蛎壳对低磷浓度水体的净化性能研究[J]. *环境污染与防治*, 2019, 41(3): 59-63.
- [15] ZHANG B A Q, CHEN N, FENG C, et al. Adsorption for phosphate by crosslinked/non-crosslinked-chitosan- Fe(III) complex sorbents: characteristic and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 353: 361-372.
- [16] IFTHIKAR J, WANG J, WANG Q, et al. Highly efficient lead distribution by magnetic sewage sludge biochar: Sorption mechanisms and bench applications[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 238: 399-406.
- [17] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [18] 梁越敢, 方涛, 李伟, 等. 磁性龙虾壳吸附去除水中磷的特性[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(5): 138-143.
- [19] MONDAL P, MAJUMDER C B, MOHANTY B. Effects of adsorbent dose, its particle size and initial arsenic concentration on the removal of arsenic, iron and manganese from simulated ground water by Fe^{3+} impregnated activated carbon[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150(3): 695-702.
- [20] O'NEIL J R, VENNEMANN T W, MCKENZIE W F. Effects of speciation on equilibrium fractionations and rates of oxygen isotope exchange between $(\text{PO}_4)_{\text{aq}}$ and H_2O [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(17): 3135-3144.
- [21] 王正芳. 载铁活性炭的制备及对P(V)的吸附性能研究[D]. 南京: 南京大学, 2011.
- [22] 姚淑华, 贾永锋, 汪国庆, 等. 活性炭负载 Fe(III) 吸附剂去除饮用水中的 As(V) [J]. *过程工程学报*, 2009, 9(2): 250-256.
- [23] GU Z, FANG J, DENG B. Preparation and evaluation of GAC-based iron-containing adsorbents for arsenic removal[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(10): 3833-3843.
- [24] REY A, FARALDOS M, CASAS J A, et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: Influence of iron precursor and activated carbon surface[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 86(1/2): 69-77.
- [25] 李炳. 颗粒活性炭负载氧化铁(IOCGAC)吸附除 Cr(VI) 研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2007.
- [26] 熊慧欣. 不同晶型羟基氧化铁(FeOOH)的形成及其吸附去除 Cr(VI) 的作用[D]. 南京: 南京农业大学, 2008.
- [27] HE Y, LIN H, DONG Y, et al. Preferable adsorption of phosphate using lanthanum-incorporated porous zeolite: Characteristics and mechanism[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 426(31): 995-1004.
- [28] LIU H, SUN X, YIN C, et al. Removal of phosphate by mesoporous ZrO_2 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(2/3): 616-622.
- [29] KIM D S. Adsorption characteristics of Fe(III) and Fe(III)-NTA complex on granular activated carbon[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 106(1): 67-84.
- [30] 周强, 冒咏秋, 段钰锋, 等. 溴素改性活性炭汞吸附特性研究[J]. *工程热物理学报*, 2014, 35(12): 211-214.
- [31] SMITH J M. *Chemical Engineering Kinetics*[M]. New York: McGraw Hill, 1981.
- [32] 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*, 2014, 119: 1353-1360.
- [33] AKSU Z, KARABAYIR G. Comparison of biosorption properties of different kinds of fungi for the removal of Gryfalan Black RL metal-complex dye[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(16): 7730-7741.
- [34] HAN R, ZHANG L, SONG C, et al. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 79(4): 1140-1149.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅)

Adsorption performance and mechanism of magnetic modified oyster shell powder on phosphorus in water

MENG Haoyan¹, YANG Mingfan¹, LUO Guozhi^{1,2,3,*}, TAN Hongxin^{1,2,3}

1. Shanghai Engineering Research Center of Aquaculture, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China

2. Key Laboratory of Freshwater Aquatic Genetic Resources, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China

3. National Demonstration Center for Experimental Fisheries Science Education, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China

*Corresponding author, E-mail: gzluo@shou.edu.cn

Abstract In order to solve the problem of phosphorus accumulation in bio-floc culture water, the performance and mechanism of magnetic modified oyster shell powder on phosphorus removal were studied. The results showed that the best adsorption efficiency occurred for 8 g·L⁻¹ magnetic modified oyster shell powder at the initial TP concentration of 20.00~50.00 mg·L⁻¹, the TP removal rate increased from (84.94±0.94)% to (87.35±1.06)%, the adsorption amount (q_e) increased from (2.37±0.03) mg·g⁻¹ to (5.45±0.22) mg·g⁻¹. When the pH was 2.00~6.00, the TP removal rate was higher than (80.13±3.27)%, and q_e was higher than (2.04±0.02) mg·g⁻¹. HCO₃⁻ had an obvious inhibitory effect on phosphorus adsorption by magnetic modified oyster shell powder. X-ray diffraction showed that the surface covering composition of the shell powder were Fe₂(PO)₅ and Fe₄(PO₄)₂O. The adsorption process of magnetic modified oyster shell powder accorded with Freundlich model and pseudo-second kinetic model, the maximum adsorption capacity was 9.81 mg·g⁻¹. Both physisorption and chemisorption contributed to the adsorption process, and the chemisorption played the main role. The film diffusion and intra-particle diffusion were the main speed limiting steps, ligand exchange and electrostatic interaction were the main phosphorus removal contributors. The above results can provide a reference for the actual phosphorus removal methods of aquaculture wastewater.

Keywords magnetic modified oyster shell powder; phosphorus removal; adsorption performance; adsorption mechanisms