**文章编号:**1000-8608(2022)02-0141-08

# 镁修饰多壁碳纳米管吸附回收污水中磷酸盐

江守沛,乔森\*,周集体

(大连理工大学环境学院工业生态与环境工程教育部重点实验室,辽宁大连 116024)

摘要:制备了镁修饰多壁碳纳米管(Mg-CNT)用来吸附回收污水中的磷酸盐,最大理论吸附量(以P计)为211.7 mg/g.通过场发射扫描电子显微镜配备 X 射线能谱仪(FESEM-EDS)、X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)与傅里叶红外光谱(FT-IR)对 Mg-CNT进行表征,结果表明 MgO纳米片覆盖在多壁碳纳米管表面,并在磷酸盐吸附过程中起主要作用,吸附的产物为 Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Langmuir 等温吸附模型和准二级动力学模型对磷酸盐的吸附过程拟合较好,表明磷酸盐的吸附为单分子层化学吸附. Mg-CNT 对磷酸盐的吸附效果随着溶液初始 pH 的升高而受到抑制,竞争离子的存在对磷酸盐吸附量没有显著影响.3 次吸附-脱附循环后 Mg-CNT 仍保持了首次吸附时 73%的吸附量与较高的磷酸盐脱附率.实验结果表明 Mg-CNT 在磷酸盐回收方面具有很大的应用潜力.

关键词:磷回收;吸附;多壁碳纳米管;修饰;脱附 中图分类号:X703.1 文献标识码:A doi:10.7511/dllgxb202202005

# 0 引 言

磷是构成生物体不可或缺的重要元素,限制 着生态系统最基础的生产活动<sup>[1]</sup>.然而磷元素在 自然界中的流动是线性的,进入自然界的磷会通 过地表径流等途径最终进入海洋形成沉积物,很 难重新进入物质循环过程中,这使得地球上储量 本来就不算丰富的可用磷资源更加捉襟见肘.据 美国地质调查局的调查结果,地球上已探明的磷 储量还能够维持人类消耗 90 a<sup>[2]</sup>.一方面是磷资 源将面临短缺的困境,另一方面却是大量的磷随 废水被排入环境中,导致了水体富营养化问题.如 果将污水中的磷回收利用,不仅可以缓解磷资源 短缺问题,也可以避免因为磷过量排放而引发的 环境污染.

吸附法回收磷具有耗能少、污染小、作用快、可循环等优点,在磷回收方面受到了极大的关注. 研究表明,二价和三价金属离子如 Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、 Fe<sup>3+</sup>等对磷酸盐有很强的亲和力,能够与磷酸盐 发生配位交换作用形成内球型络合物,实现对磷 酸盐的吸附<sup>[3]</sup>.镁的来源十分广泛,是生物必需的 微量元素,同时对磷酸盐有很高的吸附容量,因此 在磷酸盐吸附回收中有着很大的应用潜力. Zhang等利用镁修饰的生物炭吸附污水中的磷酸 盐,吸附量(均以P为基准计)为272 mg/g<sup>[4]</sup>;Xie 等用氯化镁和硅藻土一起混合煅烧制得的镁修饰硅 藻土来吸附富营养化水体中的磷酸盐,磷酸盐去除 率在90%以上,吸附量为14.50~16.99 mg/g<sup>[5]</sup>. 研究表明,吸附剂中镁含量显著影响着磷酸盐的 吸附量<sup>[6]</sup>,因此寻找一种能够负载更多镁的吸附 剂基体对于制备一种高磷酸盐吸附量的吸附剂十 分关键.

多壁碳纳米管(MWCNTs)有着极大的比表 面积、优良的导电性和稳定性等特性,是一种优良 的吸附剂基体<sup>[7]</sup>. MWCNTs 的高比表面积可以 为镁提供更多的附着位点,提高镁在吸附剂中的 含量,同时 MWCNTs 稳定的结构使得其制备的 吸附剂能够适应较差的吸附环境. 然而针对 MWCNTs 与 Mg 结合制备吸附剂用于吸附磷酸

**收稿日期**: 2021-05-09; 修回日期: 2021-11-30.

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2019YFA0705804).

作者简介: 江守沛(1996-),男,硕士生,E-mail:18340832808@163.com;乔 森\*(1978-),男,教授,博士生导师,E-mail:qiaosen@ dlut.edu.cn;周集体(1956-),男,教授,博士生导师,E-mail:zjiti@dlut.edu.cn.

盐的研究还很少,因此本文利用镁对 MWCNTs 修饰制备吸附剂并对吸附剂做表征,研究制备的 吸附剂在磷酸盐吸附过程中的等温线、动力学和 机理,在实验室条件下考察制得的吸附剂对磷酸 盐的吸附回收性能.

# 1 实验材料与方法

#### 1.1 实验材料

MWCNTs购自深圳纳米港有限公司,纯度 大于97%. MWCNTs的直径为60~100 nm,比 表面积为40~70 m<sup>2</sup>/g.将磷酸二氢钾(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 天津大茂化学试剂有限公司)溶解到去离子水 (DI,18.1 MΩ•cm)中模拟污水中的磷酸盐.本文 使用的磷酸二氢钾、六水氯化镁(MgCl<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O)等 试剂均为分析纯,所有溶液均用去离子水配制.溶 液中的磷酸盐浓度通过钼锑抗分光光度法测定<sup>[8]</sup>.

#### 1.2 吸附剂的制备与表征

将1g MWCNTs 加入到 100 mL MgCl<sub>2</sub> • 6H<sub>2</sub>O 溶液(20 mmol/L)中,经过 12 h 的磁力搅 拌(120 r/min,298.15 K)后,放置于 348.15 K 的 水浴锅中.在不断搅拌下缓慢加入 6 mL 的 NaOH(1 mol/L),继续搅拌至混合物凝固后转移 至冷冻干燥机中干燥 12 h.干燥之后的混合物在 高温管式炉于 873.15 K 下以 N<sub>2</sub> 作为保护气煅 烧 2 h.煅烧后的吸附剂用去离子水洗涤 3 次后放 置于空气干燥箱(338.15 K)中干燥 24 h 除去水 分,用研钵充分研磨后用聚乙烯管密封保存.此用 镁修饰 MWCNTs 制备的吸附剂命名为 Mg-CNT.

采用场发射扫描电子显微镜配备 X 射线能 谱(FESEM-EDS)、X 射线衍射(XRD)、X 射线光 电子能谱(XPS)对 Mg-CNT 吸附磷酸盐前后的 形貌和组成元素变化进行探究,同时采用傅里叶 红外光谱(FT-IR)对 Mg-CNT 吸附磷酸盐前后 表面官能团进行表征.

#### 1.3 等温吸附和吸附动力学实验

在等温吸附实验中,0.2 g Mg-CNT 与 500 mL 不同浓度的磷酸盐溶液(25~150 mg/L)充分混 合后在恒定的温度下磁力搅拌(120 r/min, 298.15 K)24 h 后测定溶液中剩余磷酸盐的浓 度,根据下式计算 Mg-CNT 对磷酸盐的平衡吸附 量:

$$q_{\rm e} = \frac{(C_0 - C_{\rm e})V}{m} \tag{1}$$

式中: $C_0$ 和 $C_e$ 分别是磷酸盐的初始和平衡浓度, mg/L;V为溶液的总体积,L;m为吸附剂用量, g.

采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型 拟合 Mg-CNT 吸附磷酸盐过程.这两种等温吸附 模型可以表明磷酸盐的吸附类型<sup>[9]</sup>.

Langmuir 等温吸附模型:

$$q_{\rm e,L} = \frac{K_{\rm L} q_{\rm L,m} C_{\rm e}}{1 + K_{\rm L} C_{\rm e}}$$
(2)

Freundlich 等温吸附模型:

$$q_{\rm e,F} = K_{\rm F} C_{\rm e}^n \tag{3}$$

式中: $q_{\text{L},m}$ 为 Langmuir 等温吸附模型计算的理论 最大吸附量, mg/g;  $K_{\text{L}}$ 和  $K_{\text{F}}$ 分别是 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型的常数; n是 Freundlich 等温吸附模型吸附常数.

此外通过拟合准一级和准二级动力学模型可 以进一步反映 Mg-CNT 吸附磷酸盐的吸附类 型<sup>[10]</sup>.

准一级动力学模型:  

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$
 (4)  
准二级动力学模型:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{5}$$

式中: $k_1 \ \pi k_2 \ \beta$ 别为准一级动力学模型和准二级动力学模型的吸附速率常数; $q_t$ 是溶液中的磷酸盐在时间为t时的浓度,mg/g.

#### 1.4 pH 影响实验

溶液的 pH 对磷酸盐的存在形式和吸附剂表 面所携带的电荷性质有显著影响<sup>[11]</sup>.在 pH 影响 吸附实验中,配制了浓度为 5 mol/L 的 NaOH 与 1 mol/L 的 HCl 溶液来调节磷酸盐溶液的初始 pH. 0.2 g Mg-CNT 分别与初始 pH 为 5~10 的 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 溶液(100 mg/L,500 mL)充分混合后以 恒定的温度磁力搅拌(120 r/min,298.15 K) 48 h,定时测定溶液中的磷酸盐浓度.

#### 1.5 竞争离子影响实验

将 0.2 g Mg-CNT 加入到 500 mL 含有不同 竞争离子(10 mmol/L NaNO<sub>3</sub>、NaCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)的 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 溶液(100 mg/L)中,来模拟实际废水中 共存离子对磷酸盐吸附的影响,并将单一的磷酸 盐溶液设为空白对照组.在恒定室温(298.15 K) 和 120 r/min 转速的磁力搅拌下,吸附 24 h 后测 定溶液中的磷酸盐浓度.

#### 1.6 脱附实验

吸附剂吸附的磷酸盐的可脱附性与吸附剂的 再生性能是评价吸附剂经济性的重要指标.将 0.4 g Mg-CNT 加入到 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 溶液(100 mg/L, 1 L)中恒温搅拌 24 h(298.15 K,120 r/min)后过 滤,然后将吸附剂转移至 NaOH 溶液(0.25 mol/L, 2 L)中脱附 12 h. 过滤后的吸附剂用去离子水洗 涤 4 次.最后,将再生的 Mg-CNT 吸附剂在 338.15 K 的空气干燥箱中干燥 24 h 后进行下一 次吸附实验.吸附-脱附循环进行 3 次.

# 2 结果与讨论

#### 2.1 Mg-CNT 的 XRD 与 FT-IR 表征

图 1(a)为 Mg-CNT 的 XRD 图. 根据 XRD 的衍射峰分布,位于 37.0°、43.0°、62.3°、74.6°、 78.5°的衍射峰属于 MgO 的晶格面<sup>[12]</sup>,表明修饰 后镁在吸附剂上以 MgO 的形式存在. 而在 26.1° 处的衍射峰属于 MWCNTs. 吸附剂表面的官能



- 图 1 Mg-CNT 吸附磷酸盐前后 XRD 与 FT-IR 谱
- Fig. 1 XRD pattern and FT-IR spectra of Mg-CNT before and after phosphate adsorption

团如羟基、羧基等能够影响吸附剂表面携带的电荷性质进而影响磷酸盐的吸附<sup>[13]</sup>,因此研究吸附剂表面的官能团对探究磷酸盐吸附机理十分有必要.图1(b)为 Mg-CNT 吸附磷酸盐前后的 FT-IR 谱.

从图中可以看出, Mg-CNT 未吸附磷酸盐前 表面的官能团种类较为单一,在453 cm<sup>-1</sup>与 3 698 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰分别为 Mg-O 键与 Mg-OH 键的伸缩振动<sup>[14]</sup>. MgO 出现是因为 MgCl<sub>2</sub>在高温下发生了分解反应<sup>[15]</sup>:

$$MgCl_2 \cdot H_2O \rightarrow HCl + MgOHCl$$
 (6)

 $MgOHCl \rightarrow HCl + MgO$ (7)

而 Mg(OH)<sub>2</sub> 的出现是由于在吸附剂清洗的 过程中 MgO 与水发生了反应:

$$MgO+H_2O \rightarrow Mg(OH)_2$$
 (8)

而根据图 1(a)的 XRD 表征, Mg(OH)<sub>2</sub> 在吸 附剂中比例十分低. 位于 1 638 cm<sup>-1</sup>与 3 431 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰属于 Mg-CNT 吸附的结晶水在空气干燥 箱(338.15 K)中不能完全去除<sup>[16]</sup>. 位于 1 372 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰属于 MWCNTs 中的一C —C—伸缩 振动<sup>[6]</sup>. Mg-CNT 吸附磷酸盐后在 575 cm<sup>-1</sup>与 1 053 cm<sup>-1</sup>处出现了属于 P—O 键伸缩振动的强 烈的吸收峰. 吸附磷酸盐后位于 453 cm<sup>-1</sup>处属于 Mg—O 的吸收峰减弱,表明 Mg-CNT 表面的 MgO 在磷酸盐吸附中发挥着关键作用,溶液中的 磷酸盐与 MgO 发生反应之后被吸附到了 Mg-CNT 表面.

#### 2.2 FESEM-EDS 与 XPS 表征

从图 2(a)中可以看出,未经镁修饰的 MWCNTs为杂乱分布的修长管状结构.经镁修 饰之后,可以观察到表面被一层纳米片状结构覆 盖(图 2(b)),MWCNTs吸附磷酸盐后,依然保持 着纳米片状结构(图 2(c)),表明 Mg-CNT 吸附磷 酸盐是原位反应<sup>[14]</sup>.表1为 Mg-CNT 吸附磷酸 盐前后的元素组成.从表中可以看出,Mg-CNT 表面碳纳米片的组成元素主要为 Mg 与 O,与 MgO 的组成元素一致.吸附磷酸盐后,Mg 元素 所占质量比下降,P 元素所占质量比上升,表明磷 酸盐被 Mg-CNT 吸附.

图 3 为 Mg-CNT 与在相同条件下制备的 MgO 对磷酸盐吸附速率的对比. 从图中可以看



(a) MWCNTs

(b) Mg-CNT 吸附前

(c) Mg-CNT 吸附后



表1 Mg-CNT吸附磷酸盐前后元素组成

Tab. 1 Elemental composition of Mg-CNT before and after adsorption of phosphate

吸附	w/ %				
	С	0	Mg	Р	Na
吸附前	55.15	28.72	15.73	_	0.40
吸附后	62.08	26.87	6.54	4.26	0.25





直到与磷酸盐接触 24 h 后才表现出对磷酸盐的 吸附.当 MWCNTs 作为吸附剂的基体后, Mg-CNT对磷酸盐表现出了更高的吸附速率.这 是因为单一的 MgO 在水中容易产生集聚作用, 阻碍了 MgO 与磷酸盐充分接触,导致对磷酸盐 吸附的速率下降.当 MgO 分散在基体上时,可以 克服这种集聚作用<sup>[17]</sup>.吸附剂基体可以为 MgO 提供附着位点,并且限制 MgO 的粒径上限.同时 MWCNTs 使得 MgO 形成多层纳米片结构 (图 2(b)),使得 MgO 有着更高的有效比表面积, 促进了磷酸盐的吸附<sup>[18]</sup>.这一结论可以从 Zhang 等和 Zhou 等的实验结果对比中得到验证. Zhang 等<sup>[4]</sup>制备的纳米片状 MgO 修饰生物炭比表面积为 70.0 m²/g,而 Zhou 等<sup>[10]</sup>制备的 MgO 微球比表面 积为 72.1 m²/g. 尽管比表面积较小,但 MgO 纳 米片修饰的生物炭对磷酸盐的吸附性能显著高于 单一的 MgO 微球(272.5 mg/g 对 24.5 mg/g). 这表明纳米片状结构提高了 MgO 的有效表面 积,使得吸附剂对磷酸盐的吸附量更高.

Mg-CNT 的 XPS 表征如图 4 所示. 由图 4(a) 可知, Mg-CNT 表面的 MgO 在吸附磷酸盐后转 化成为 Mg<sub>3</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. P 元素的谱峰(图 4(b))在





Fig. 4 XPS spectra of Mg-CNT before and after adsorption of phosphate

Mg-CNT 吸附磷酸盐后出现,在 134.8 eV 处的 振动峰表明磷酸盐只以  $PO_4^{3-}$ -P 的形式存在,证 明磷酸盐以  $Mg_3$  ( $PO_4$ )<sub>2</sub> 的形式被吸附到 Mg-CNT 表面<sup>[19]</sup>.

# 2.3 吸附动力学与等温吸附实验

动力学模型的拟合结果如图 5(a)、(b)所示. 根据拟合参数(表 2),准二级动力学模型拟合的 相关系数  $R^2 = 0.988$  1,大于准一级动力学模型 的  $R^2 = 0.955$  8.因此 Mg-CNT 对磷酸盐的吸附 行为更加符合准二级动力学模型,证明 Mg-CNT





表 2 吸附动力学与等温吸附模型拟合参数

Tab. 2 Adsorption kinetics and isotherm adsorption model fitted parameters

	-	
吸附模型	参数	数值
	$q_{ m e}/( m mg ullet g^{-1})$	137.3
准一级动力学模型	$k_1/\mathrm{h}^{-1}$	0.354 3
	$R^2$	0.955 8
	$q_{ m e}/({ m mg} \cdot { m g}^{-1})$	200.0
准二级动力学模型	$k_2/(\mathbf{g} \cdot \mathbf{mg}^{-1} \cdot \mathbf{h}^{-1})$	0.003 378
	$R^2$	0.988 1
	$K_{\rm L}/({\rm L} \cdot { m mg}^{-1})$	0.230 4
Langmuir 等温吸附模型	$Q_{\rm L}/({ m mg} \cdot { m g}^{-1})$	211.7
	$R^2$	0.943 0
	$K_{ m F}$	75.69
Freundlich 等温吸附模型	n	3.952
	$R^2$	0.833 8

吸附磷酸盐是化学吸附过程.这一结果与 Mg 修 饰生物炭与硅藻土制备的吸附剂吸附磷酸盐研究 得出的结论一致<sup>[20,12]</sup>.

Langmuir 等温吸附模型与 Freundlich 等温 吸附模型拟合结果如图 5(c)所示. 根据等温吸附 模型的拟合参数(表 2), Langmuir 等温吸附模型 拟合的相关系数  $R^2 = 0.943 0$ ,大于 Freundlich 等温吸附模型的  $R^2 = 0.833 8$ ,这表明 Mg-CNT 吸附磷酸盐是单分子层吸附. 根据 Langmuir 等 温吸附模型的拟合结果, Mg-CNT 对磷酸盐的最 大理论吸附量达到了 211.7 mg/g.

#### 2.4 pH 对磷酸盐吸附影响实验

溶液的 pH 影响吸附剂表面携带的电荷性质 及磷酸盐在溶液中的存在形态. 从图 6 中可以看 出,随着溶液初始 pH 升高, Mg-CNT 对磷酸盐的 吸附受到越来越严重的抑制. 当溶液的初始 pH



图 6 pH 对磷酸盐吸附的影响

Fig. 6 pH influence on adsorption of phosphate

从 5 升高到 7 时,由 OH<sup>-</sup> 浓度升高对 Mg-CNT 吸附磷酸盐产生的抑制作用不明显,吸附进行到 4 h 时对磷酸盐的平均吸附速率分别为 40.9、 37.1 mg  $\cdot$  g<sup>-1</sup>  $\cdot$  h<sup>-1</sup>. 然而当磷酸盐溶液的初始 pH 升高到 10 时,在 4 h 的吸附时间内 Mg-CNT 对磷酸盐的吸附速率为 21.9 mg  $\cdot$  g<sup>-1</sup>  $\cdot$  h<sup>-1</sup>,吸 附速率仅为 pH=5 实验组的 53.5%.

这是因为负载到 Mg-CNT 表面的 MgO 的零 电荷点 pH 为 12,当 pH 低于 12 时, MgO 在水中 发生了质子化<sup>[21]</sup>:

$$MgO + H_2O \rightarrow MgOH^+ + OH^- \qquad (9)$$

因为 MgO 的质子化, Mg-CNT 表面携带正 电荷,溶液中的磷酸盐通过静电作用被吸引到吸 附剂表面,与质子化后的 MgOH<sup>+</sup>发生配位交换 生成 Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sup>[20]</sup>:

 $3M_{g}OH^{+} + 2HPO_{4}^{2-} \rightarrow Mg_{3}(PO_{4})_{2} + 2H_{2}O + OH^{-}$ (10)

 $3MgOH^{+} + 2PO_{4}^{3-} \rightarrow Mg_{3}(PO_{4})_{2} + 3OH^{-}$  (11)

当溶液 pH 升高时,浓度升高的 OH<sup>-</sup> 抑制了 MgO 的质子化反应. 另一方面浓度升高的 OH<sup>-</sup> 与溶液中的磷酸盐竞争 Mg-CNT 表面的吸附位 点,也导致 Mg-CNT 对磷酸盐的吸附效率下降.

#### 2.5 竞争离子对吸附影响实验

从图 7 可以看出, Cl<sup>-</sup>与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 对磷酸盐的吸 附没有产生明显的影响. 这是因为质子化 MgO (MgOH<sup>+</sup>)与磷酸盐之间的反应是配体交换作 用,形成内球型络合物. 而竞争离子 Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>与 MgOH<sup>+</sup>之间通过静电吸引相互作用,要弱于配 体交换作用,形成的是外球型络合物,吸附不稳 定<sup>[22]</sup>. 因此其他离子(Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)与磷酸盐竞争吸 附位点时的竞争力弱, 没有导致磷酸盐吸附量和



Fig. 7 Influence of competing ions on adsorption of phosphate

速率的下降. 然而当  $SO_4^{2-}$  在吸附体系中存在时, Mg-CNT 对磷酸盐的吸附量为 153.9 mg/g,较对 照组下降了 14%. 这是因为相比于 Cl<sup>-</sup>与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>携带更多的负电荷,同时 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的离子半径 (0.230 nm)与 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>的(0.238 nm)十分接近<sup>[23]</sup>, 这导致 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>与磷酸盐争夺吸附位点时有更大的 竞争力,因此对磷酸盐吸附的影响相比较 Cl<sup>-</sup>与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>大.

#### 2.6 吸附-脱附实验

Mg-CNT 的再生实验如图 8 所示. 如前所 述,磷酸盐与质子化的 MgOH<sup>+</sup>发生配体交换被 吸附到吸附剂表面,因此高浓度的 OH<sup>-</sup>在溶液中 可以将 Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>中的磷酸盐释放出来<sup>[3]</sup>. 经过 3 次吸附-脱附循环后, Mg-CNT 仍保持了初始时 73%的磷酸盐吸附量(图 8). 损失的吸附量可能 是由于磷酸盐与 Mg 结合紧密导致难以脱附所 致<sup>[24]</sup>. 同时负载到 Mg-CNT 表面的 Mg 在解吸时 损失也会导致吸附量降低<sup>[25]</sup>. 3 次吸附-脱附循环 平均每次磷酸盐脱附率为 94%,表明 Mg-CNT 吸附剂能有效回收磷酸盐. 经过 3 次循环, Mg-CNT 仍然保持了较高的磷吸附量与能力,说明 Mg-CNT 是一种可多次利用的磷回收吸附剂.



图 8 Mg-CNT 再生及磷酸盐脱附率 Fig. 8 Regeneration of Mg-CNT and phosphate desorbability

### 3 结 语

镁修饰 MWCNTs 制备的 Mg-CNT 对磷酸 盐的最大吸附能力为 211.7 mg/g,沉积在 Mg-CNT 表面的 MgO 纳米片对磷酸盐的吸附起主 要作用. Mg-CNT 对磷酸盐的吸附类型为单分子 层化学吸附,吸附量随初始 pH 在 5~10 内增加 而减小. 溶液中的竞争离子对磷酸盐吸附量影响 较小. 经过 3 次吸附和脱附循环后, Mg-CNT 仍 保持了初始吸附量 73%的吸附量和较高的磷酸 盐脱附能力,表明 Mg-CNT 能够有效吸附回收污 水中的磷,具有很大的磷回收潜力.

# 参考文献:

- [1] CHEN Minpeng, GRAEDEL T E. A half-century of global phosphorus flows, stocks, production, consumption, recycling, and environmental impacts [J]. Global Environmental Change, 2016, 36: 139-152.
- YANG Yanling, LI Xin, GUO Canxiong, et al. Efficiency and mechanism of phosphorus removal by coagulation of iron-manganese composited oxide [J].
   Chemical Research in Chinese Universities, 2009, 25(2): 224-227.
- [3] LOGANATHAN P, VIGNESWARAN S, KANDASAMY J, et al. Removal and recovery of phosphate from water using sorption [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2014, 44(8): 847-907.
- [4] ZHANG Ming, GAO Bin, YAO Ying, et al. Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 210: 26-32.
- [5] XIE Fazhi, WU Fengchang, LIU Guijian, et al. Removal of phosphate from eutrophic lakes through adsorption by in situ formation of magnesium hydroxide from diatomite [J]. Environmental Science and Technology, 2014, 48(1): 582-590.
- [6] LI Ronghua, WANG J J, ZHOU Baoyue, et al. Recovery of phosphate from aqueous solution by magnesium oxide decorated magnetic biochar and its potential as phosphate-based fertilizer substitute [J]. Bioresource Technology, 2016, 215(225): 209-214.
- [7] LI Jiaxing, CHEN Shuyu, SHENG Guodong, et al. Effect of surfactants on Pb(II) adsorption from aqueous solutions using oxidized multiwall carbon nanotubes [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 166(2): 551-558.
- [8] WANG Jingxuan, ZHANG Guoquan, QIAO Sen, et al. Magnetic Fe<sup>0</sup>/iron oxide-coated diatomite as a highly efficient adsorbent for recovering phosphorus from water [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 412: 128696.

- [9] CHEN Changlun, HU Jun, SHAO Dadong, et al. Adsorption behavior of multiwall carbon nanotube/ iron oxide magnetic composites for Ni ( II ) and Sr( II ) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(2/3): 923-928.
- [10] ZHOU Jiabin, YANG Siliang, YU Jiaguo. Facile fabrication of mesoporous MgO microspheres and their enhanced adsorption performance for phosphate from aqueous solutions [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, 379(1/2/3): 102-108.
- [11] CUI Xiaoqiang, DAI Xi, KHAN K Y, et al. Removal of phosphate from aqueous solution using magnesium-alginate/chitosan modified biochar microspheres derived from Thalia dealbata [J]. Bioresource Technology, 2016, 218: 1123-1132.
- [12] YAO Y, GAO B, INYANG M, et al. Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings [J].
  Journal of Hazardous Materials, 2011, 190(1/2/3): 501-507.
- [13] FANG Ci, ZHANG Tao, LI Ping, et al. Application of magnesium modified corn biochar for phosphorus removal and recovery from swine wastewater [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2014, 11(9): 9217-9237.
- [14] XIA Peng, WANG Xuejing, WANG Xin, et al. Struvite crystallization combined adsorption of phosphate and ammonium from aqueous solutions by mesoporous MgO-loaded diatomite [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 506: 220-227.
- [15] HUANG Qiongzhu, LU Guimin, WANG Jin, et al. Thermal decomposition mechanisms of MgCl<sub>2</sub> • 6H<sub>2</sub>O and MgCl<sub>2</sub> • H<sub>2</sub>O [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011, 91(1): 159-164.
- [16] ZHANG Ming, GAO Bin. Removal of arsenic, methylene blue, and phosphate by biochar/AlOOH nanocomposite [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 226: 286-292.
- [17] XIA Peng, WANG Xuejiang, WANG Xin, et al. Synthesis and characterization of MgO modified diatomite for phosphorus recovery in eutrophic water [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2017, 62(1): 226-235.

- [18] ZIOLO R F, GIANNELIS E P, WEINSTEIN B, et al. Matrix-mediated synthesis of nanocrystalline γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A new optically transparent magnetic material [J]. Science, 1992, 257(567): 219-223.
- [19] MOULDER J F, STICKLE W F, SOBOL P E, et al. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy [M]. Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [20] SARKAR S, CHATTERJEE P K, CUMBAL L H, et al. Hybrid ion exchanger supported nanocomposites: Sorption and sensing for environmental applications [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 166(3): 923-931.
- [21] KOSMULSKI M I. pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 337(2): 439-448.
- [22] LIU Tao, FENG Jiankang, WAN Yuqiu, et al. ZrO<sub>2</sub> nanoparticles confined in metal organic

frameworks for highly effective adsorption of phosphate [J]. Chemosphere, 2018, 210: 907-916.

- [23] GOH K H, LIM T T, DONG Zhili. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review [J]. Water Research, 2008, 42 (6/7): 1343-1368.
- [24] GENZ A, KORNMÜLLER A, JEKEL M. Advanced phosphorus removal from membrane filtrates by adsorption on activated aluminium oxide and granulated ferric hydroxide [J]. Water Research, 2004, 38(16): 3523-3530.
- [25] ZHANG Yan, GUO Xingming, WU Feng, et al. Mesocarbon microbead carbon-supported magnesium hydroxide nanoparticles: Turning spent Li-ion battery anode into a highly efficient phosphate adsorbent for wastewater treatment [J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2016, 8 (33): 21315-21325.

# Phosphate recovery from wastewater through adsorption by magnesium modified multi-walled carbon nanotubes

JIANG Shoupei, QIAO Sen\*, ZHOU Jiti

Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Ministry of Education,
 School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China )

**Abstract**: Multi-walled carbon nanotube modified by magnesium (Mg-CNT) is prepared to recover phosphate from wastewater. The theoretical maximum adsorption capacity (based on P) is up to 211.7 mg/g. Mg-CNT is characterized by field emission scanning electron microscopy and energy disperse spectroscopy (FESEM-EDS), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Fourier infrared spectroscopy (FT-IR). The results show that MgO nanoflakes are deposited on the surface of multi-walled CNTs and play a major role in the phosphate adsorption. The adsorption product is Mg<sub>3</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Langmuir isotherm model and pseudo-second order kinetic model fit the adsorption performance better, which demonstrates that the phosphate adsorbed by Mg-CNT is mono-molecular layer chemisorption. The phosphate adsorption performance gets suppression with the increasing of initial pH. The existence of competitive ions has no significant effect on the phosphate adsorption capacity. After three adsorption-desorption recycles, Mg-CNT still maintains 73% adsorption capacity of the initial adsorption and high phosphate desorbability. These results imply that Mg-CNT possesses great application potential in phosphate recovery.

Key words: phosphorus recovery; adsorption; multi-walled carbon nanotubes; modification; desorption