

负载氢氧化铁的膨胀石墨吸附剂的除磷

张玲, 苏阳, 陆群赞, 王永

(上海大学 环境与化学工程学院, 上海 200444)

摘要: 成功制备了负载氢氧化铁的膨胀石墨吸附剂(EG-FeOH),其最优制备条件为铁浓度 $0.26 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、浸渍时间 100min. 通过对 EG-FeOH 等温吸附线和动力学研究,发现 EG-FeOH 更加符合 Langmuir 等温吸附模型和准二级动力学方程,说明 EG-FeOH 的除磷过程以单分子层的化学吸附为主. 通过热力学参数 $\Delta H^\ominus (>0)$ 和 $\Delta G^\ominus (<0)$ 说明 EG-FeOH 吸附磷过程是自吸热的,升温在一定程度上会提升 EG-FeOH 的除磷吸附容量. EG-FeOH 对低浓度含磷水体($5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)有较好的除磷效果. 通过吸附过程中溶液 pH 值变化和傅里叶红外变换光谱(FT-IR)等分析手段,联合说明了 EG-FeOH 主要通过离子交换作用和 Lewis 酸碱相互作用进行吸附除磷. 以 NaOH 为脱附液,实现了对 EG-FeOH 的脱附再生.

关键词: 膨胀石墨; 氢氧化铁; 除磷; 吸附; 机理

中图分类号: X524

文献标志码: A

Phosphate Removal of Expanded Graphite Loaded with Ferric Hydroxide

ZHANG Ling, SU Yang, LU Qunzan, WANG Yong

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: The expanded graphite loaded with ferric hydroxide (EG-FeOH) is prepared successfully. Its most suitable synthesis conditions are 0.26 mol/L of ionic concentration and 100min of immersion time, respectively. The Langmuir model and the pseudo second-order model are more suitable for well elucidation of the experimental data, indicating that the adsorption of phosphate is a monolayer chemisorption process. The positive ΔH^\ominus and negative ΔG^\ominus indicate that the process of phosphorus adsorption onto EG-FeOH is spontaneous and endothermic. It is favorable for the phosphorus adsorption with the rising of temperature to some extent. EG-FeOH performs excellently for phosphate adsorption in low concentration ($5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). The ion exchange and lewis acid-base interactions are manifested to be

two main mechanisms for phosphate adsorption of EG-FeOH revealed by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy and change of pH values associated with the adsorption process. The EG-FeOH after adsorption is also recovered using sodium hydroxide (NaOH).

Key words: expanded graphite; iron hydroxide; phosphorus removal; adsorption; mechanism

磷是人类社会发展的必需元素,对农业、工业发展具有重要意义. 但若水环境中磷过量会导致富营养化,造成水生生物死亡、水体生态系统崩溃、滋生毒素进而威胁人类健康等严重后果^[1]. 所以,去除水体中的过量磷是防治富营养化的有效手段. 目前主要的除磷手段有化学沉淀法、生物法和吸附法. 相较于前两者,吸附法具有占地面积小、除磷稳定、无二次污染、可回收等显著优势^[2],是一种极具发展潜力的除磷方式. 吸附法的核心是找寻合适的吸附剂.

膨胀石墨(EG)发现于19世纪60年代,是由天然鳞片石墨制得的一种疏松多孔的蠕虫状物质,又称蠕虫石墨. 具有活性位点多、比表面积大、化学性质稳定、分散性好、密度低、无生态毒性和低成本等显著优势,被广泛应用于环境保护领域,如对重油、苯类、胺类有机物的去除等^[3]. 但是在去除磷方面 EG 的吸附容量并不显著. 而活性铁对水体中的磷有较好的吸附容量,同时来源广、经济成本低,除磷后不会明显降低水体 pH 值,尤其是在处理低浓度含磷废水中有着出色的应用. 但是,活性铁除磷结束后,会沉入水体底部,难于回收,这就造成了吸附剂的浪费和二次污染^[4-6].

鉴于活性铁具有优良的除磷性能及 EG 具有疏松多孔、性质稳定、高分散性等特点,本文首次制备了负载氢氧化铁的膨胀石墨吸附剂 EG-FeOH 并用于水体除磷,对其除磷性能尤其是对低浓度含磷废

收稿日期: 2016-01-06

基金项目: 国家自然科学基金(21207085),上海市教委科研创新项目(14YZ014)

第一作者: 张玲(1974—),女,工学博士,副教授,主要研究方向为水污染控制化学, E-mail: zhanglinglzu@stuff.shu.edu.cn

水的去除及机理进行研究。

1 材料与方法

1.1 实验材料与表征仪器

实验的主要试剂有磷酸二氢钾、硝酸铁、氨水等,购自国药集团,为分析纯。可膨胀石墨(80目,纯度99%)购自青岛金日来公司。以可膨胀石墨为原料,经由微波法制备得到膨胀石墨^[7-8](expanded graphite, EG)。

傅里叶变换红外光谱(FT-IR)测定在 Nicolet FT-IR 380(美国尼高力仪器公司)上进行,空白基底为干燥的溴化钾,纯度为分析纯。使用 JSM-6700 F(日本 JEOL 电子株式会社)仪器测定物质的扫描电子显微镜图谱(SEM)。水体中磷浓度的测定通过紫外仪器(Agilent 8453 紫外-可见分光光度计)完成。使用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)测定 EG-FeOH 中的铁含量,仪器来自美国雷曼公司。

1.2 EG-FeOH 制备

配置一定浓度的硝酸铁溶液 10 mL,加入 0.2 g EG,后向其中搅拌滴加氨水,滴加完毕后补加去离子水至溶液体积为 40 mL,浸渍一定时间后,离心,固体用去离子水洗涤,并于 105 °C 下干燥 12 h,密封保存待用。

1.3 EG-FeOH 静态吸附实验

配置一定浓度的磷酸二氢钾溶液,按照 1.0 g · L⁻¹的投加量加入 EG-FeOH,于设定温度下振荡 12h,测定溶液中剩余磷浓度。溶液的剩余磷浓度使用抗坏血酸-钼酸盐法(GB11906-89)在 700 nm 波长的光下检测获得^[9-11]。除磷率(E , %)和吸附容量(q_e , mg · g⁻¹)可通过式(1)~(2)计算得到:

$$E = (C_0 - C_e)/C_0 \cdot 100 \quad (1)$$

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot V/m \quad (2)$$

式(1)~(2)中: C_0 和 C_e 分别为初始磷浓度和最终磷浓度,mg · L⁻¹; V 代表溶液体积,L; m 为吸附剂质量。

在磷溶液的浓度依次为 10, 20, 30, 40, 50 mg · L⁻¹时,温度为 25 °C、45 °C 和 65 °C 下,考察初始磷溶液浓度及温度对 EG-FeOH 除磷性能的影响。

于 25 °C、45 °C 和 65 °C 下,在固定的时间点测定溶液内的剩余磷浓度和溶液 pH 值,考察吸附过程中时间对 EG-FeOH 除磷性能的影响;于 25 °C 下,将 EG-FeOH 投加至 5 mg · L⁻¹的磷溶液中,考察在低浓度磷溶液中吸附时间对 EG-FeOH 除磷性能的

影响。

1.4 数据处理

等温吸附线的的数据,主要通过 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型进行分析,公式如下:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L q_{\max}} \quad (3)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{\ln C_e}{n} \quad (4)$$

式(3)~(4)中: C_e 代表溶液中的平衡磷浓度; K_f 是 Freundlich 常数,与去除能力相关; $1/n$ 也是 Freundlich 常数,与吸附强度相关; q_{\max} 是最大吸附能力; K_L 是 Langmuir 常数,与键合强度有关。

热力学参数 ΔH^\ominus , ΔS^\ominus 和 ΔG^\ominus 的计算方程如下:

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T \cdot \Delta S^\ominus \quad (5)$$

$$\Delta G^\ominus = -RT \cdot \ln K_e \quad (6)$$

$$\ln(K_e) = \Delta S^\ominus/R - \Delta H^\ominus/(RT) \quad (7a)$$

$$K_e = a q_e/C_e \quad (7b)$$

式(5)~(7)中: ΔS^\ominus 是熵变值; ΔH^\ominus 是吸附反应中的焓变值; ΔG^\ominus 是吉布斯自由能变值; R 是一个常数(8.314 J · mol⁻¹ · K⁻¹; T 是热力学温度,K; K_e 代表了平衡常数; a 为吸附剂的投加量。对 $\ln(K_e)$ 和 $1/T$ 进行线性拟合,得到斜率与截距,通过公式(7)可以计算得到 ΔS^\ominus 和 ΔH^\ominus 值。

使用准一级动力学方程公式(8)、准二级动力学方程公式(9)的计算如下:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (8)$$

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

式(8)~(9)中: q_e 为平衡时的磷吸附量,mg · g⁻¹; q_t 为在某个时间点吸附剂的磷吸附容量,mg · g⁻¹; k_1 为准一级动力学方程的速率常数; k_2 为准二级动力学方程的速率常数; t 为吸附时间。

1.5 再生实验

将饱和吸附磷的 EG-FeOH(EG-FeOH-P)置于固液比为 80 mL · g⁻¹的 1.0 mol · L⁻¹ NaOH 溶液中脱附 8 h,固体取出后用去离子水洗涤并于 105 °C 下烘干,得到一次再生后的吸附剂。

2 结果与讨论

2.1 EG-FeOH 制备

2.1.1 氢氧化铁浓度

氢氧化铁浓度对 EG-FeOH 除磷率的影响见图

1. 随着氢氧化铁浓度的升高,吸附剂的除磷率逐步上升,当铁浓度到达 $0.26 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,除磷率增势缓慢,最终保持不变. 形成这种趋势的原因可能是随着硝酸铁浓度的增加,有更多的氢氧化铁生成并负载到 EG 上,而当 EG 上的活性位点被氢氧化铁全部占据,即活性位点饱和时,EG-FeOH 的除磷率达到最大值并保持不变.

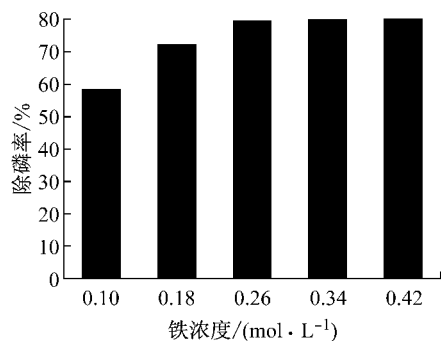


图 1 氢氧化铁浓度对 EG-FeOH 除磷率的影响
Fig.1 Effect of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ concentration

2. 1. 2 浸渍时间

浸渍时间对 EG-FeOH 除磷率的影响见图 2. 当浸渍时间在 100 min 之前时,随着时间的延长 EG-FeOH 的除磷率不断增大,而超过 100 min 后,EG-FeOH 的除磷率受浸渍时间的影响并不明显. 这主要是因为活性氢氧化铁负载到 EG 上需要一定的时间,若时间过短,生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 还未完全负载到 EG 上,即 EG 内部的孔洞中仍存在活性点负载 $\text{Fe}(\text{OH})_3$. 当给予足够的时间后, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 完全进入到 EG 内部并均匀分布于孔道内部,EG 上的位点被 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 完全占据,这样延长也不会增加 EG-FeOH 的除磷率.

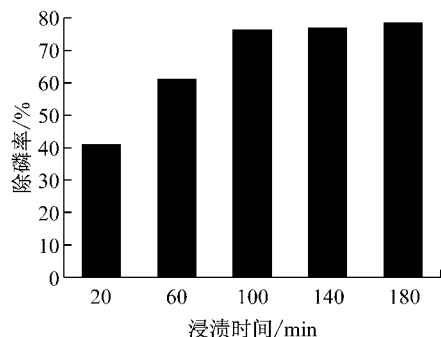


图 2 浸渍时间对 EG-FeOH 除磷率的影响
Fig.2 The effect of immersion time

2. 1. 3 SEM 分析

EG 与所制备的吸附剂 EG-FeOH 的 SEM 如图 3 所示. 图 3a 可以明显看到 EG 内部的层间结构,而

对比图 3a 和 3b 之后发现,图 3b 中可以清晰看到有颗粒存在于 EG 内部孔洞中,这主要是由于活性 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 负载于 EG 上所致.

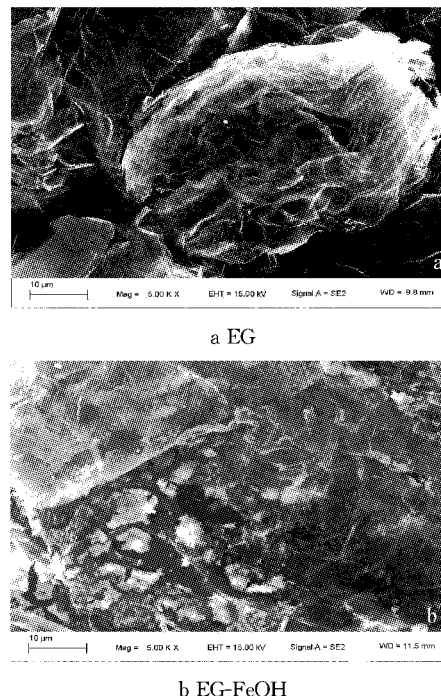


图 3 EG 与 EG-FeOH 的 SEM 图
Fig.3 The SEM of EG and EG-FeOH

2. 2 EG-FeOH 除磷性能

2. 2. 1 EG-FeOH 除磷性能

表 1 为 9 种吸附剂的除磷性能对比. 表中, PBGC 表示多孔生物形态复合物, EDTA 表示乙二胺四乙酸, ACF 表示活性炭纤维. 在表 1 中, 对比 EG 与 EG-FeOH 的除磷性能, 发现未负载活性铁前, EG 的吸附容量只有 $1.24 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 经过活性铁负载后, 吸附剂的除磷性能提升至 $7.89 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 除磷性能上有了大幅度的提高, 说明 EG-FeOH 的除磷吸附容量主要由活性铁提供.

EG-FeOH 与其他 7 种含铁吸附剂的除磷性能对比, 发现 EG-FeOH 的单位铁吸附容量显著高于其他类吸附剂, 认为 EG-FeOH 中铁的活性较其他吸附剂更强, 单位铁的利用率更高, 说明 EG-FeOH 的经济成本较低.

2. 2. 2 等温吸附线

使用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型处理后的模型参数见表 2. 从表 2 可以看出, 在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $45 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, EG-FeOH 的最大吸附容量 q_{max} 分别为 7.34 、 8.03 和 $8.30 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 说明温度升高对吸附除磷是有利的. 在三个温度下, EG-FeOH 吸附过程的 Langmuir 模型的拟合度 R^2 都明显高于

表1 九种吸附剂的除磷性能

Tab.1 The performances of nine adsorbents

名称	吸附容量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	铁含量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	最佳吸附条件	单位铁吸附 容量/ mg	参考文献
Fe-O 纳米颗粒	6.03	6.03	$30^\circ\text{C}; 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}; \text{pH}=3$	5.03	文献[12]
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.3	0.3	$25^\circ\text{C}; 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}; \text{pH}=3$	0.3	文献[13]
PBGC-Fe/C	0.8	—	$25^\circ\text{C}; 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}; \text{pH}=3$	—	文献[13]
La-EDTA 负载 Fe_3O_4	4.2	—	$25^\circ\text{C}; 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}; \text{pH}=6.5$	—	文献[14]
Fe(III)-蒙托土	9.53	154.0	$25^\circ\text{C}; 31 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}; \text{pH}=4.5$	61.88	文献[15-16]
ACF-FeOH	12.80	206.6	$25^\circ\text{C}; 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}; \text{pH}=6$	62.0	文献[17]
ACF-FeO	10.06	206.6	$25^\circ\text{C}; 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}; \text{pH}=6$	48.7	文献[18]
EG-FeOH	7.89	48.96	$25^\circ\text{C}; 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}; \text{pH}=6$	161.15	本文
EG	1.24	—	$25^\circ\text{C}; 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}; \text{pH}=6$	—	本文

Freundlich 模型,证明 EG-FeOH 的除磷过程主要以单分子层吸附为主. 而随着温度的升高, K_L 也在提升,说明吸附剂与磷酸根的键合强度在加强. 这可能是由于温度上升后会给予吸附剂更大的活性、降低了液膜层的厚度等,导致 EG-FeOH 的除磷吸附容量提升.

表2 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型的参数

Tab.2 The parameters of Langmuir and Freundlich isotherm models

$T/^\circ\text{C}$	Langmuir isotherm 模型			Freundlich isotherm 模型		
	$q_{\text{max}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	n	$K_F/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
25	7.34	0.836	0.999 4	8.333	4.665	0.736
45	8.03	1.068	0.999 2	9.091	5.207	0.710
65	8.30	1.191	0.999 6	10	5.641	0.744

2.2.3 熵变、焓变及吉布斯自由能变

在 25°C 、 45°C 和 65°C 下, EG-FeOH 除磷过程的 ΔG^\ominus 分别为 -5.71 、 -6.91 和 $-8.41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,均小于零, ΔS^\ominus 为 $60.72 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, ΔH^\ominus 为 $12.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,说明 EG-FeOH 的吸附除磷为自发放热的过程. 随着温度的升高, EG-FeOH 的 ΔG^\ominus 值越来越小,说明其吸附除磷过程的自发性在逐渐增强,即升高温度有利于 EG-FeOH 吸附除磷,这与表 2 中得到结果一致.

2.2.4 动力学

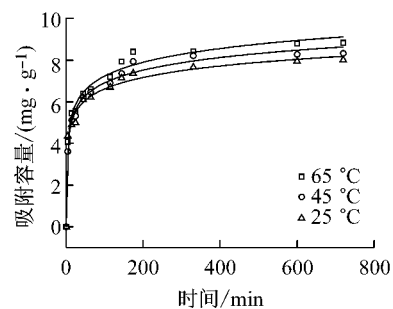
25°C 、 45°C 和 65°C 下 EG-FeOH 的动力学曲线见图 4,使用准一级动力学模型和准二级动力学模型处理后的拟合直线参数见表 3. 从图 4 中可以明显看到,于 25°C 、 45°C 和 65°C 下 EG-FeOH 的吸附除磷趋势类似——初始阶段吸附剂的除磷吸附容量快速上升,之后上升速率逐渐放缓直至达到平衡,主要的原因可能是随着吸附时间的增长, EG-FeOH 上的活性位点经历了不饱和到逐渐饱和的过程. 在三个温度下, EG-FeOH 吸附过程的准二级动力学模型的拟合度 R^2 都明显高于准一级模型,且模型中 q_{max} 与

实验值非常接近,说明 EG-FeOH 的除磷过程主要以化学吸附为主.

表3 准一级与准二级动力学模型参数

Tab.3 Parameters of pseudo first-order and second-order model

$T/^\circ\text{C}$	准一级模型			准二级模型		
	k_1	q_e	R^2	k_2	q_{max}	R^2
25	0.006 2	3.130	0.967 9	0.072	8.11	0.999 1
45	0.006 7	3.292	0.949 9	0.076	8.45	0.999 2
65	0.006 7	3.390	0.955 6	0.070	8.96	0.998 9

图4 25°C 、 45°C 和 65°C 下 EG-FeOH 的动力学曲线Fig.4 The kinetic curves of EG-FeOH at 25°C 、 45°C 和 65°C

考虑到低浓度含磷废水的难去除性,使用 EG-FeOH 对 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液进行了吸附实验,结果如图 5 所示. EG-FeOH 在低浓度含磷溶液中经历了一个快速磷吸附过程,在吸附的前 2 h,水体中的磷被快速去除,剩余磷浓度已经低于 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,达到了国标中污水的排放标准 (GB 18918—2002、GB3838—2002). 3 h 后水体剩余磷浓度已经降至 $0.07 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,明显低于国标要求,仅次于源头水 (I 类,总磷含量小于 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). 因此,认为 EG-FeOH 具有一定的工业应用价值,是一种拥有广阔应用前景的吸附除磷剂.

2.3 EG-FeOH 除磷机理

2.3.1 EG-FeOH 除磷过程中溶液 pH 变化

吸附过程中溶液的 pH 的变化趋势见图 6,随着

吸附时间的增长, pH 值经历了先上升后相对保持不变的趋势. 吸附过程中溶液 pH 值的上升主要是由于 EG-FeOH 上的羟基与溶液中的磷酸根进行了离子交换, 氢氧根进入水体后使溶液 pH 上升. 同时发现吸附过程中在溶液 pH 骤升的时间段内恰好是 EG-FeOH 快速除磷的阶段, 也可以说明 EG-FeOH 的吸附除磷过程离子交换起到了主要作用.

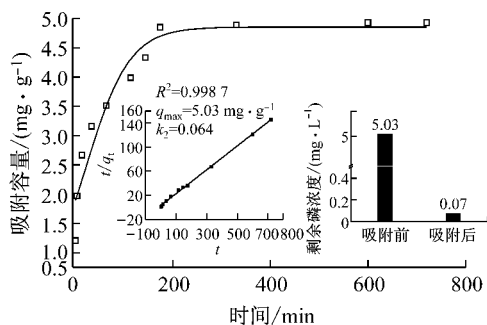


图 5 25 °C 下 EG-FeOH 在 5 mg · L⁻¹ 含磷溶液中的吸附动力学曲线

Fig. 5 The kinetic curve of EG-FeOH in phosphorus solution of 5 mg · L⁻¹ solution at 25 °C

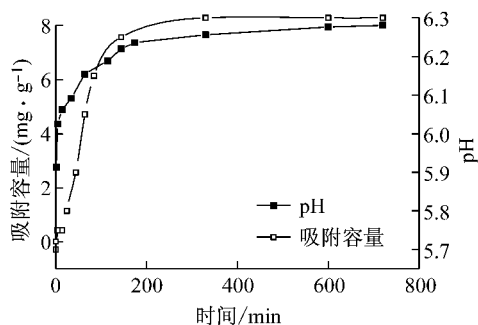


图 6 吸附过程中的 pH 变化

Fig. 6 The pH changes during adsorption

2.3.2 FT-IR 分析

EG、EG-FeOH、饱和吸附磷后的 EG-FeOH (EG-FeOH-P) 的 FT-IR 谱图见图 7. 对比 EG 与 EG-FeOH 的 FT-IR 图谱, 发现 EG-FeOH 中 558 cm⁻¹ 处出现了新峰, 归属于 -OH 的伸缩振动峰^[19]. 在 682 和 737 cm⁻¹ 上也出现了新峰, 归属于典型的 Fe-O 配位伸缩振动峰^[19], 说明 Fe(OH)₃ 已经成功负载于 EG 上; 对比 EG-FeOH-P 和 EG-FeOH 的 FT-IR 图谱, 可以看到 EG-FeOH-P 中 1 110 cm⁻¹ 处出现了新峰, 其归属于 P-O 伸缩振动^[20], 说明磷被成功吸附于材料上. 而 EG-FeOH 中位于 682 cm⁻¹ 的 Fe-OH 振动峰移动至了 668 cm⁻¹, 这主要是由于磷酸根吸附后 Fe-OH 发生旋转和位移所致^[21]. 而新出现于 442 cm⁻¹ 的峰则归属为 Fe-O-P 键, 说明活性

铁与磷酸根中的氧之间发生了配位络合, 进而说明 EG-FeOH 对磷酸根的吸附存在 Lewis 酸碱相互作用^[17,21].

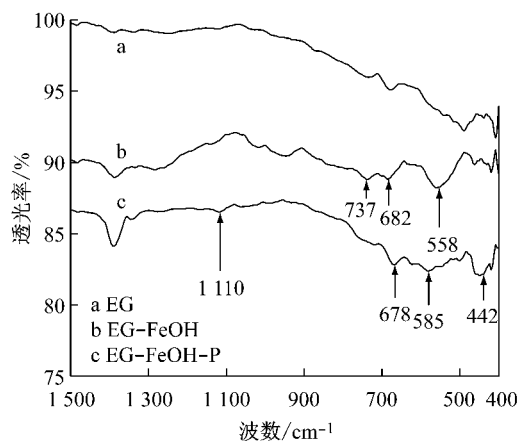


图 7 EG、EG-FeOH 和 EG-FeOH-P 的 FT-IR 图谱

Fig. 7 The FT-IR of EG、EG-FeOH and EG-FeOH-P

3 再生

对饱和吸附磷的吸附剂进行再生和重新利用, 可以极大降低除磷成本, 还能避免吸附剂带来的二次污染. 本文中用 NaOH 为脱附液对 EG-FeOH-P 进行再生, 结果见图 8. 可以看到 NaOH 作为脱附液对 EG-FeOH-P 的再生是有效的, 再生三次后的再生率分别达到了 74.40%、63.36% 和 51.41%. 这主要是由于脱附液中的氢氧根对吸附剂上以离子交换作用结合的磷进行了有效交换而达到了再生目的. 而随着再生次数的增加, 再生后 EG-FeOH 的吸附容量有所下降, 这主要是因为吸附饱和的 EG-FeOH 中以 Lewis 酸碱作用结合的那部分磷难以被脱附下来从而失活所致.

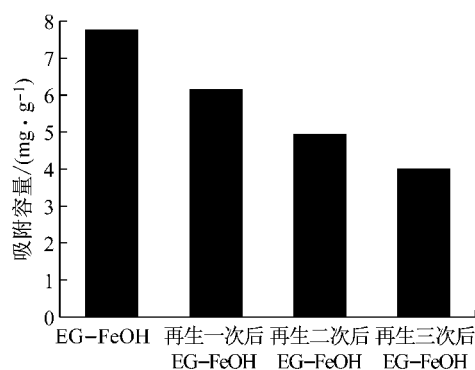


图 8 NaOH 对 EG-FeOH 再生性能的影响

Fig. 8 The recovery of EG-FeOH with NaOH

4 结论

本文成功制备了 EG-FeOH 吸附剂用于水体除磷,其单位铁的除磷吸附容量达 $161 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Fe}$,在低浓度含磷废水中,EG-FeOH 也表现了较好的除磷效果,显示了 EG-FeOH 具有良好的吸附除磷性能;其吸附除磷主要以单分子层的化学吸附为主,是自发吸热的过程. EG-FeOH 主要通过离子交换作用和 Lewis 酸碱相互作用实现对磷的吸附.

参考文献:

- [1] HUANG W, ZHU Y, TANG J, *et al.* Lanthanum-doped ordered mesoporous hollow silica spheres as novel adsorbents for efficient phosphate removal [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(2): 8839.
- [2] Pitakteeratharm N, Hafuk A, Satoh H, *et al.* High efficiency removal of phosphate from water by zirconium sulfate-surfactant micelle mesostructure immobilized on polymer matrix [J]. *England, Water Research*, 2013, 47: 3583.
- [3] 陈志刚, 张勇, 杨娟, 等. 膨胀石墨的制备、结构和应用[J]. *江苏大学学报:自然科学版*, 2005, 26(3): 248.
CHEN Zhigang, ZHANG Yong, YANG Juan, *et al.* Preparations, structures and applications of exfoliated graphite [J]. *China, Journal of Jiangsu University: Natural Science Edition*, 2005, 26(3): 248.
- [4] ZHANG M, ZHENG K, JIN J, *et al.* Effects of Fe(II)/P ratio and pH on phosphorus removal by ferrous salt and approach to mechanisms [J]. *Netherlands, Separation and Purification Technology*, 2013, 118: 801.
- [5] ZHANG G, LIU H, LIU R, *et al.* Adsorption behavior and mechanism of arsenate at Fe-Mn binary oxide/water interface [J]. *Netherlands, Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(2-3): 820.
- [6] WANG X, LIU F, LU L, *et al.* Individual and competitive adsorption of Cr(VI) and phosphate onto synthetic Fe-Al hydroxides [J]. *Netherlands, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 423: 42.
- [7] Gorshenev V. N. Microwave-assisted and thermal stepwise expansion of oxidized graphites [J]. *Russia, Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 5(5): 780.
- [8] HUA H, WANG Y, WANG Y, *et al.* Preparation of expanded graphite using recycling graphite rods by microwave irradiation [J]. *Switzerland, Advanced Materials Research*, 2013, 610-613(104): 2356.
- [9] ZHANG L, WAN L, CHANG N, *et al.* Removal of phosphate from water by activated carbon fiber loaded with lanthanum oxide [J]. *Netherlands, Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190(1-3): 848.
- [10] ZHANG L, ZHOU Q, LIU J, *et al.* Phosphate adsorption on lanthanum hydroxide-doped activated carbon fiber [J]. *Switzerland, Chemical Engineering Journal*, 2012, 185-186: 160.
- [11] LIU J, ZHOU Q, CHEN J, *et al.* Phosphate adsorption on hydroxyl-iron-lanthanum doped activated carbon fiber [J]. *Switzerland, Chemical Engineering Journal*, 2013, 215-216: 859.
- [12] YOON S, LEE C, PARK J, *et al.* Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption to magnetic iron oxide nanoparticles [J]. *Switzerland, Chemical Engineering Journal*, 2014, 236: 341.
- [13] ZHU Z, ZENG H, ZHU Y, *et al.* Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on the porous biomorph-genetic composite of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ with eucalypts wood microstructure [J]. *Netherlands, Separation and Purification Technology*, 2013, 117: 124.
- [14] YANG J, ZENG Q, PENG L, *et al.* La-EDTA coated Fe_3O_4 nanomaterial: Preparation and application in removal of phosphate from water [J]. *China, Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(2): 413.
- [15] Bia G, Pauli C, Borgnino L, *et al.* The role of Fe(III) modified montmorillonite on fluoride mobility: Adsorption experiments and competition with phosphate [J]. *England, Journal of Environmental Management*, 2012, 100: 1.
- [16] Borgnino L, Avena M J, De Pauli C. P. Synthesis and characterization of Fe(III)-montmorillonites for phosphate adsorption [J]. *Netherlands, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 341(1-3): 46.
- [17] ZHOU Q, WANG X, LIU J, *et al.* Phosphorus removal from wastewater using nano-particles of hydrated ferric oxide doped activated carbon fiber prepared by sol-gel method [J]. *Switzerland, Chemical Engineering Journal*, 2012, 200-202: 619.
- [18] ZHANG L, GAO Y, XU Y, *et al.* Different performances and mechanisms of phosphate adsorption onto metal oxides and metal hydroxides: a comparative study [J]. *England, Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2016, 91: 1232.
- [19] Sarkar A, Pramanik P. Design of a new nanostructure comprising mesoporous ZrO_2 shell and magnetite core ($\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{mZrO}_2$) and study of its phosphate ion separation efficiency [J]. *England, Supplementary Material for Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20: 4417.
- [20] XIE J, WANG Z, LU S, *et al.* Removal and recovery of phosphate from water by lanthanum hydroxide materials [J]. *Switzerland, Chemical Engineering Journal*, 2014, 254: 163.
- [21] XU P, ZENG G, HUANG D, *et al.* Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review [J]. *Netherlands, Science of the Total Environment*, 2012, 424: 1.