doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.07.015

高比表面积超细氧化镁的制备及吸附水体中磷的性能

薛志爽,邓信忠,梁海,郭盼梁,沈琬麒

(营口理工学院 辽宁省助剂合成与分离重点实验室,辽宁 营口 115014)

摘要:针对水体磷污染治理问题,以菱镁矿轻烧粉为原料,采用矿石沉淀煅烧法制备高比表面、超细氧化镁产品,研究了反应物浓度、反应温度、热解时间、搅拌速率和表面活性剂添加量对氧化镁比表面积和粒度的影响。采用 XRD、SEM、BET、FTIR 和粒度分布仪对制备的氧化镁进行表征,并对其磷吸附性能进行了研究,探讨了其吸附机理。结果表明,在硫酸镁浓度 0.5 mol/L、反应温度 80 ℃、反应时间 120 min、搅拌速率 300 r/min、表面活性剂添加量 0.5%的条件下,制备的多孔层状氧化镁比表面积为 125.52 m^2/g,平均粒度为 15.17 μm。将该氧化镁用于吸附磷废水,对磷酸根的吸附量为 141.2 mg/g,去除率为 70.6%,该氧化镁对磷的吸附机理为物理吸附与化学吸附两种吸附方式共同作用,且以化学吸附为主。

关键词:轻烧粉;氧化镁;磷吸附;吸附机理

中图分类号:X52 **文献标志码:**A **文章编号:**1007-7545(2022)07-0088-07

Preparation of Ultrafine Magnesium Oxide with High Specific Surface Area and Its Phosphorus Adsorption Performance

XUE Zhi-shuang, DENG Xin-zhong, LIANG Hai, GUO Pan-liang, SHEN Wan-qi

(Liaoning Key Laboratory of Chemical Additive Synthesis and Separation, Yingkou Institute of Technology, Yingkou 115014, Liaoning, China)

Abstract: Address to phosphorus pollution in water, superfine magnesium oxide with high specific surface area was prepared by precipitation calcination method with light burning powder as raw materials. Effect of reactant concentration, reaction temperature, pyrolysis time, stirring rate, and surfactant addition on specific surface area and particle size of magnesium oxide were studied. The prepared MgO powders were characterized by XRD, SEM, BET, FTIR and particle size distribution instrument. The adsorption performance of phosphorus on MgO was studied, and the adsorption mechanism was discussed. The results show that the porous layered MgO exhibits high specific surface areas (125.52 m^2/g) with average pore size of 15.17 nm under the conditions including magnesium sulfate concentration of 0.5 mol/L, reaction temperature of 80 ℃, reaction time of 120 min, stirring rate of 300 r/min, and surfactant addition of 0.5%. The prepared MgO powder is used to adsorb phosphorus waste water with the maximum adsorption capacities of 141.2 mg/g and of removal rate of PO_4^{3-} of 70.6%. The adsorption of PO_4^{3-} on MgO is physical-chemical combination reaction, furthermore the process is mainly chemical adsorption.

Key words: light burning powder; magnesium oxide; phosphorus adsorption; adsorption mechanism

收稿日期:2022-03-08

基金项目:辽宁省教育厅基本科研项目(LJKZ1197);辽宁省化学助剂合成与分离重点实验室项目(ZJNK2108);营口理工学院引进人才科研启动经费项目(YJRC202102)

作者简介:薛志爽(1989-),女,硕士,工程师;**通信作者:**邓信忠(1988-),男,博士,高级工程师

水体富营养化引起的严重环境问题已不容忽视,水体中磷含量的超标是引发该问题的主要因素,降低水体中磷的浓度已成为当今社会亟待解决的问题[1]。当前,用于水体中去除磷的方法主要有生物法、化学混凝沉淀法、结晶法和吸附法等,其中,吸附法具有原料适用范围广、对环境污染小、处理费用低、操作方便且吸附质可回收再生等优势,该方法被广泛用于处理多种类型的废水,在众多除磷方法中有较强的优势[2]。吸附剂的开发与改性是吸附法研究与应用的核心内容,而高比表面、超细吸附剂更有利于废水的吸附[3]。

工业上常用的吸附剂有硅胶、氧化铝、活性炭、聚丙烯酰胺、沸石分子筛和碳分子筛等,其中氧化镁常用于废水处理[4]。氧化镁是一种无机纳微级材料,具有比表面积大、孔结构丰富、吸附能力强、适用范围广等特性,被广泛用于处理废水中的氯、铅和磷[5]。高比表面氧化镁的制备方法主要有矿石直接煅烧法、卤水沉淀煅烧法、微波煅烧法和溶胶凝胶煅烧法等[6]。郭艺伟[7]以六水氯化镁为原料,利用氢氧化铝的两性特征,采用水热法与焙烧的方法,制备了比表面在 100 m^2/g 左右的麦穗状氧化镁吸附材料;MESHKANI 等[8]以六水硝酸镁和氨水为原料,氢氧化铵为沉淀剂,聚乙烯醇为高分子表面活性剂,采用沉淀法制备了比表面积为 123 m^2/g 的纳米微晶活性氧化镁。我国蕴藏着丰富的镁资源,在镁化工产品的应用与镁工业的发展上,我国具有得天独厚的基础条件[9],然而矿石直接煅烧法存在原料要求高、热效率低、产品比表面积不可控和产品质量不稳定等问题[10]。本文采用矿石沉淀煅烧法制备比表面积大、粒度小、质量稳定的氧化镁吸附剂材料,并对其磷吸附性能进行系统研究。

1　材料与方法

1.1　试验仪器与试剂

仪器:GZX-9246 数显鼓风干燥箱、HWCl－3 集热式恒温磁力搅拌浴、KQ-250DE 数控超声波清洗器、SHD-ⅢA 循环水式多用真泵、WFX-130B 原子吸收分光光度计、WQF-510A 傅里叶变换红外光谱仪、0908059 玻璃仪器气流烘干器、KZD-C 双层空气恒温振荡器。

试剂:碳酸氢铵、抗坏血酸、十六烷基三甲基溴化铵(CTABr)、磷酸二氢钾、钼酸铵、氢氧化钠和硫酸等,以上试剂均为分析纯。

1.2　氧化镁的制备

在大石桥某菱镁矿厂取菱镁矿石,表面除杂后放入马弗炉中,在 800 ℃焙烧 2 h,将获得的粉末用一定浓度的硫酸进行浸出处理 8 h,过滤后获得一定浓度的 $MgSO_4$ 滤液,加入圆底烧瓶中,同时准确称取一定量 NH_4HCO_3 和 CTABr 于圆底烧瓶中,加入去离子水并通过超声使其完全溶解。将圆底烧瓶置于水浴锅中加热到设定温度,在该温度下保温并不断搅拌,使其充分反应,再经冷却、过滤、洗涤及真空干燥,得到白色沉淀前驱物。最后将前驱物置于马弗炉中 600 ℃煅烧 1 h,保温 2 h,冷却后得到氧化镁样品。

1.3　氧化镁吸附水中 PO_4^{3-} 性能的研究

PO_4^{3-} 储备液使用磷酸二氢钾溶解于去离子水中配制。称取一定量干燥的 MgO 于 PO_4^{3-} 溶液中,以 150 r/min 的转速在恒温振荡器中振荡 12 h。当吸附达到平衡后,用 0.45 μm 的过滤膜对溶液进行过滤,通过钼酸铵—抗坏血酸比色法(GB/T 6913—2008)[11]检测吸附前后 PO_4^{3-} 含量,根据标准曲线计算出相应的浓度。吸附量和去除率计算公式如下:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \tag{1}$$

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \tag{2}$$

式中,q 为吸附量(mg/g);C_0 是 PO_4^{3-} 的初始浓度(mg/L);C_e 是混合物的平衡浓度(mg/L);V 是溶液的总体积(L);m 是氧化镁的质量(g);R 是 PO_4^{3-} 的去除率(%)。

2　结果与讨论

2.1　合成条件对产品氧化镁比表面积和粒度的影响研究

2.1.1　反应物浓度的影响

图 1 为反应物浓度对产品比表面积和粒径的影响曲线,当 Mg^{2+} 浓度低时,该离子周围有大量可结合的阴离子,晶体成核后有利于快速生长,最后获得较为完整的晶体,得到的产品粒度逐渐增大,比表面积也逐渐增加;随着 Mg^{2+} 浓度的不断增加,反应体系中存在大量的游离态 Mg^{2+},具备活性位点,且该离子将会共同竞争周围阴离子,形成大量晶核,而晶体生长过程中晶核进行团聚生长,得到的产品粒度逐渐增大,比表面积逐渐减小。由图 1 可以看出,硫酸镁浓度低于 0.5 mol/L 时,产品氧化镁的粒度呈

现增大的趋势,但增幅不明显,而硫酸镁浓度为 0.5 mol/L时,产品氧化镁的比表面积最大,所以,硫酸镁浓度选择 0.5 mol/L。

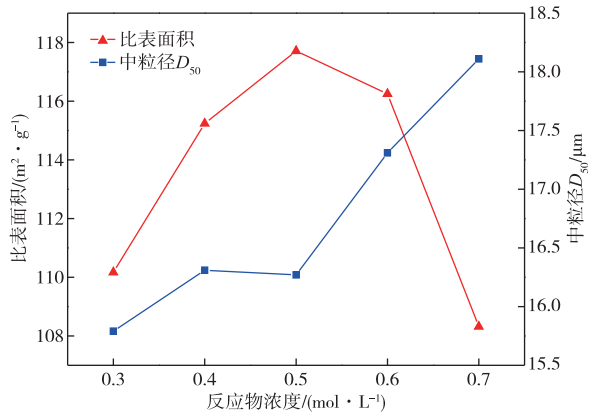

图 1　反应物浓度对产品比表面积和中粒径的影响

Fig. 1　Effects of reactant concentration on specific surface area and medium particle size of products

2.1.2　反应温度的影响

图 2 为反应温度对产品比表面积和粒径的影响曲线,反应温度的高低主要影响反应体系中离子的活度和溶液的黏度。反应温度低时,离子活度低,溶液的黏度高,离子扩散速率较慢,导致离子结合不充分,晶体生长不完整;随着反应温度的增加,离子活度增加,溶液黏度降低,离子之间结合充分,晶体生长更完整,得到的产品粒度逐渐增大,比表面积逐渐增加;反应温度进一步升高后,离子间的活度更强,溶液黏度更低,离子之间反应剧烈,导致晶体出现黏结现象,发生严重团聚,得到的产品粒度逐渐增大,比表面积逐渐减小。由图 2 可看出,反应温度为 70 ℃时,产品氧化镁的粒度最小,而反应温度为80 ℃时,产品氧化镁的粒度稍微变大,但该反应温度时获得产品氧化镁的比表面积最大,所以,反应温度选择 80 ℃。

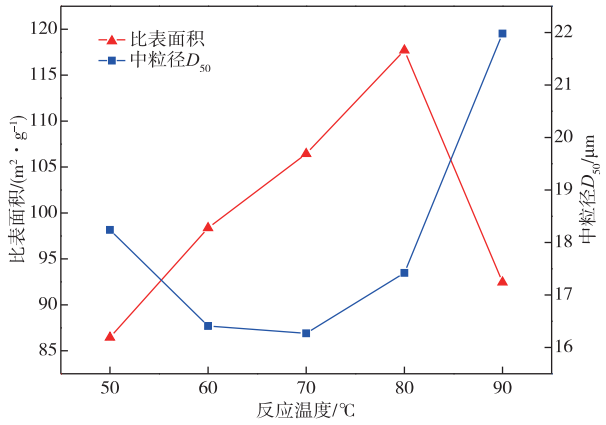

图 2　反应温度对产品比表面积和中粒径的影响

Fig. 2　Effects of reaction temperature on specific surface area and medium particle size of products

2.1.3　反应时间的影响

图 3 为反应时间对产品比表面积和中粒径的影响曲线,反应时间的长短主要影响化学反应的完成度和晶体生长的完整度。以硫酸镁和碳酸氢铵制备氧化镁前驱体的反应是一个慢反应,反应时间较短时,化学反应完成度不够,晶体生长也不完整,形成了大量细小晶核,该晶核未得到充分的时间进行长大,得到的产品粒度小,比表面积也较小;随着反应时间的增加,化学反应完成度更完善,晶体得到了充分的生长,形成了更完整的晶体,得到的产品粒度逐渐增大,比表面积也逐步增加;当反应时间达到某一点时,整个化学反应达到了平衡,即随着时间的延长,产品的粒度和比表面积将保持基本不变。从图 3 可以看出,反应时间为 60 min 时,产品的粒度最小,反应时间为 90 min 时,产品的粒度达到平衡值,反应时间为 120 min 时,产品的比表面积达到平衡值。由于制备的产品用于吸附,而比表面积对吸附的影响比粒度的影响更大,所以,反应时间选择 120 min。

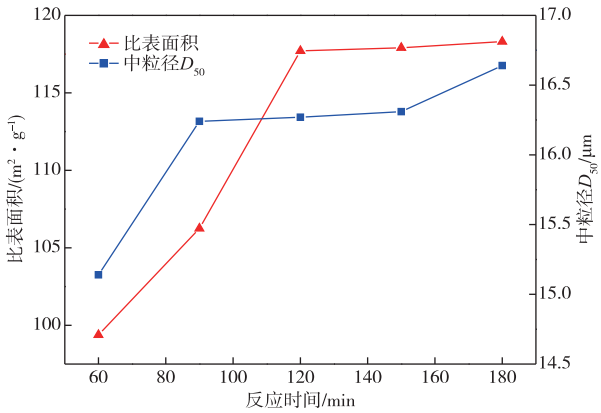

图 3　反应时间对产品比表面积和中粒径的影响

Fig. 3　Effects of reaction time on specific surface area and medium particle size of products

2.1.4　搅拌速率的影响

图 4 是搅拌速率对产品比表面积和粒径的影响曲线,电机搅拌速率的快慢主要影响反应物离子之间的碰撞程度,进而影响晶体的生长完整度和生长方向。当搅拌速率较慢时,反应物离子之间的碰撞程度较小,导致反应开始出现大量细小晶核,未得到充分生长,出现晶核团聚现象,得到比表面积小、粒度大的产品;随着搅拌速率增加,反应物离子之间的碰撞加剧,晶体生长更加完整,

且随着搅拌速率的加快,晶体团聚现象得到了改善,获得了粒度更小,比表面积更大的产品;随着搅拌速率的进一步加快,反应物离子之间的碰撞过于剧烈,容易导致离子在晶核表面快速无方向生长,出现产品团聚现象,获得的产品粒度增大,比表面积减小。由图 4 可以看出,随着搅拌速率的增加,产品粒度逐步增加,低于 300 r/min 时,变化不明显,搅拌速率为 300 r/min 时,产品的比表面积最大,所以,搅拌速率选择 300 r/min。

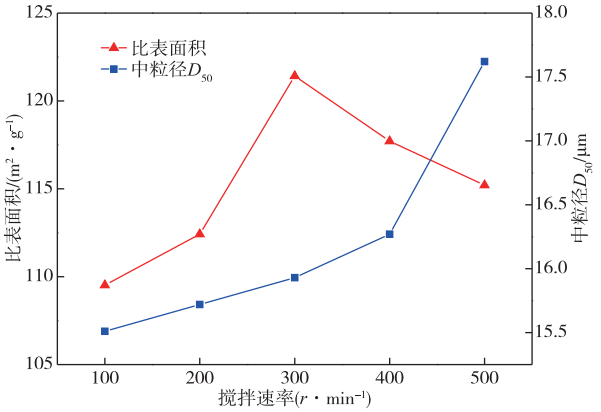

图 4　搅拌速率对产品比表面积和中粒径的影响

Fig. 4　Effects of stirring rate on specific surface area and medium particle size of products

2.1.5　表面活性剂添加量的影响

图 5 为表面活性剂添加量对产品比表面积和粒径的影响曲线,表面活性剂主要影响反应物表面的电荷分布和溶液黏度。从图 5 可以看出,添加 CTABr 对产品的比表面积和粒度的影响显著,CTABr 的加入可以改变溶液中的电荷分布,驱使反应系统中离子分布更加均匀,并且吸附在前驱体表面的 CTABr 中的烷基基团容易在材料表面形成混合胶束,该混合胶束可以起到一个支架作用,在该胶束的作用下,前驱体的分布更加均匀且不易团聚[12]。CTABr 的加入能够起到增加溶液黏度的作用,导致反应体系中离子的移动范围减小,促使晶体生长更加完整。由图 5 可以看出,CTABr 的加入显著改善了产品的粒度和比表面积,获得了粒度更小、比表面积更大的产品,当 CTABr 添加量超过 0.5% 后,产品的粒度和比表面积变化趋于平缓。而且,随着表面活性剂添加量的增加,将提高制备成本,并且可能导致产品纯度下降,所以,表面活性剂 CTABr 的添加量选择 0.5%。

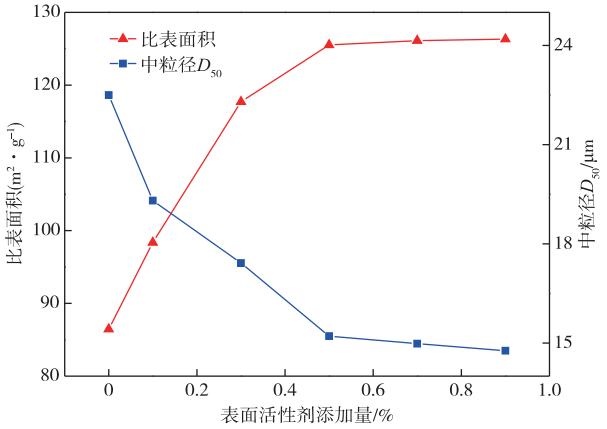

图 5　表面活性剂添加量对产品比表面积和中粒径的影响

Fig. 5　Effects of surfactant addition on specific surface area and medium particle size of products

2.2　产品氧化镁的表征

2.2.1　氧化镁的 XRD 谱图分析

从图 6 可以看出,样品的特征衍射峰在 2θ 为 37°、43°、62°、75°、79°处分别对应了六方相 MgO 的(111)、(200)、(220)、(311)、(222)晶面,其 d 值与标准衍射卡 JCPDS-450946 一致,没有杂峰存在,表明焙烧后得到了纯度较高的 MgO。并且样品的峰形窄而尖锐,说明制得 MgO 晶化程度较高。

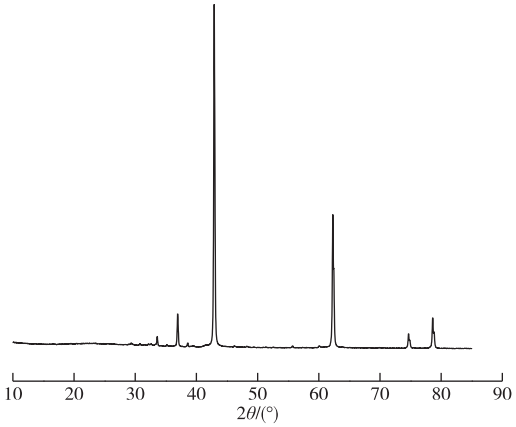

图 6　制备的氧化镁的 XRD 谱

Fig. 6　XRD pattern of prepared magnesium oxide

2.2.2　氧化镁的 SEM 分析

从图 7 可以看出,MgO 呈现无规则片状分布,片层与片层之间交叉堆叠,形成较多的孔隙结构,纳米片表面粗糙,片层厚度约为 20 nm,颗粒尺寸比较均匀,约为 1 μm 左右,这为 MgO 提供了更高的比

表面积和更多的活性位点，并能够有效提升 MgO 对磷的吸附性能。产生这种孔隙结构可能有两方面的原因：一是在碱式碳酸镁分解形成 $Mg(OH)_2$ 中间体后，其表面吸附了大量的 OH^- 而带负电荷，阳离子表面活性剂 CTABr 更容易吸附在 $Mg(OH)_2$ 表面或插层内部，起到防止纳米颗粒团聚的作用；二是煅烧过程中 CTABr 和前驱体发生分解，产生不规则孔洞结构。

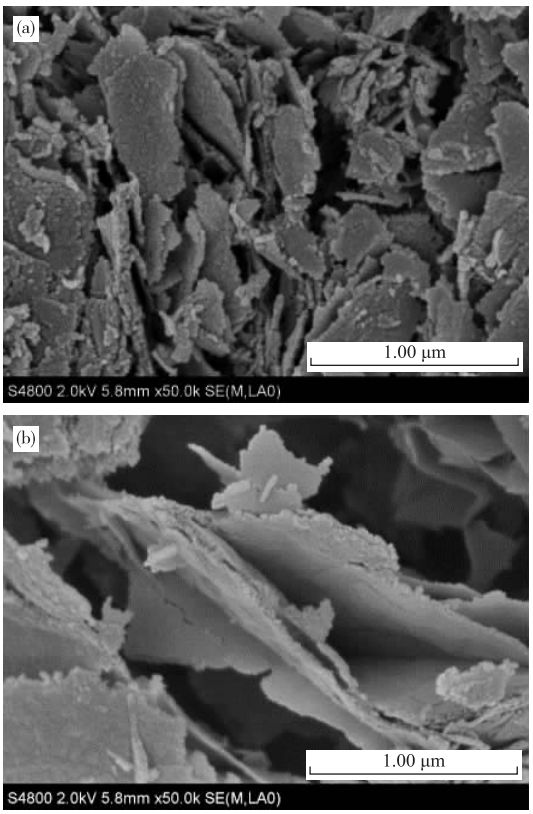

图 7　制备的氧化镁的 SEM 形貌

Fig. 7　SEM images of magnesium oxide

2.2.3　氧化镁的 N_2 吸附分析

由图 8 可以算出 MgO 的比表面积为125.52 m^2/g，从等温吸附脱附曲线可以看出，随着 P/P_0 的增加，吸附量也在缓慢增加，在相对压力为 0.78～0.97 时，吸附脱附等温线发生滞后现象，在较高的相对压力下，吸附没有停止的趋势，说明等温线属于 H_3 型[13]，同时可以证明是片状结构堆积形成的狭缝孔，这与 SEM 的分析结果一致，可以有效提升其对 PO_4^{3-} 的吸附能力。

2.2.4　氧化镁的粒度分析

从图 9 可以看出，通过该方法制备的氧化镁中粒径 D_{50} 为 15.17 μm，并且产品粒度分布比较均匀，产品粒径总体分布在 20 μm 左右，小颗粒粒径较少，方便吸附后的吸附质过滤工序的操作，表明该吸附剂适合用于废水吸附。

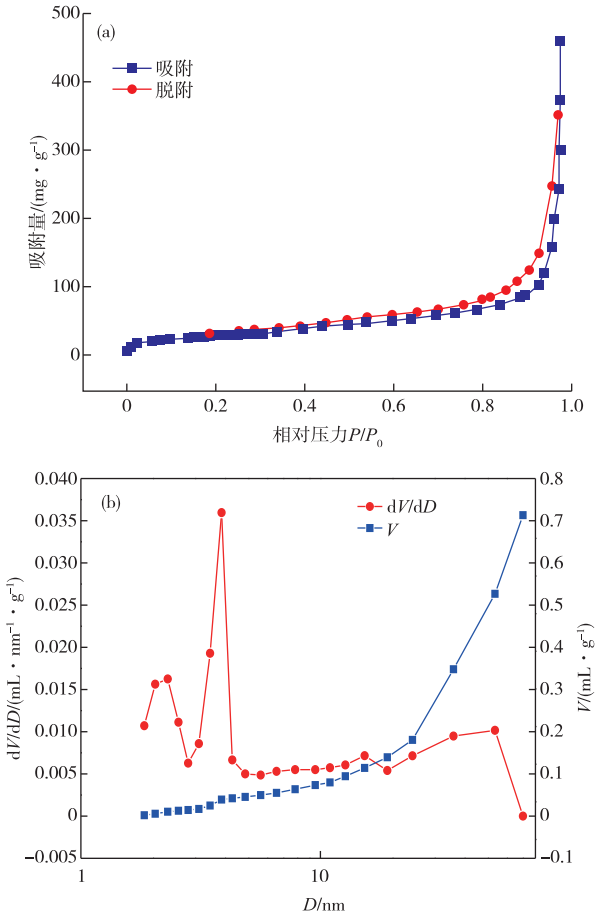

图 8　制备氧化镁的等温吸脱附曲线(a)和孔径分布线(b)

Fig. 8　Isothermal adsorption desorption curve(a) and pore size distribution curve(b) of magnesium oxide

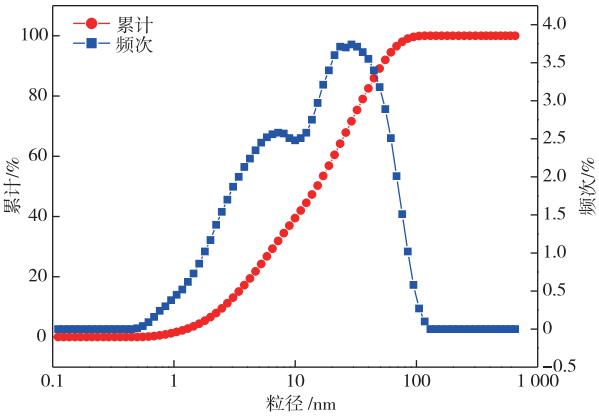

图 9　制备氧化镁的粒度分布图

Fig. 9　Particle sizes distribution curves of magnesium oxide

2.3　吸附磷的研究

在硫酸镁浓度 0.5 mol/L、反应温度 80 ℃、反应时间 120 min、搅拌速率 300 r/min、表面活性剂添加量 0.5%的条件下，制备获得的氧化镁比表面积为 125.52 m^2/g，平均粒度为 15.17 μm。称取该干燥的氧化镁 0.05 g，加入到浓度为 50 mg/L(市政污水中磷含量一般都低于此值)、体积为 200 mL 的 PO_4^{3-} 溶液中，调节溶液 pH 为 9 后，以 150 r/min 的转速在恒温振荡器中振荡吸附 12 h，吸附结束后，用 0.45 μm 的过滤膜对溶液进行过滤，检测吸附前后 PO_4^{3-} 含量。计算后获得该氧化镁对 PO_4^{3-} 的吸附量为 141.2 mg/g，PO_4^{3-} 的去除率为 70.6%，该吸附剂表现出良好的吸附性能。

2.4　吸附机理探究

通过查询文献发现，磷酸盐在氧化镁表面只发生物理吸附时的吸附量一般小于 50 mg/g[14]。通过使用制备的氧化镁吸附磷酸根试验发现，该吸附质对磷酸根的吸附能力强，为了探索其吸附机理，本文对吸附前后的产品进行了红外光谱分析，检测结果如图 10 所示。吸附前氧化镁的谱图形状尖锐，峰宽窄，表明该物质纯度高，对比吸附前后光谱变化发现，吸附后样品的透过率变高，说明吸附质表面吸附了大量磷，导致氧化镁纯度降低。图中在 1 640 cm^{-1} 和 3 440 cm^{-1} 附近宽的吸收峰代表羟基官能团，而吸附后该官能团明显进行了偏移和减弱，说明该基团参与反应。图中 617 cm^{-1}、1 060 cm^{-1} 处产生的峰是氧化镁吸附磷后的 P—O 的特征峰，且峰强度较大，表明吸附剂氧化镁与磷酸根形成化学键[15]。

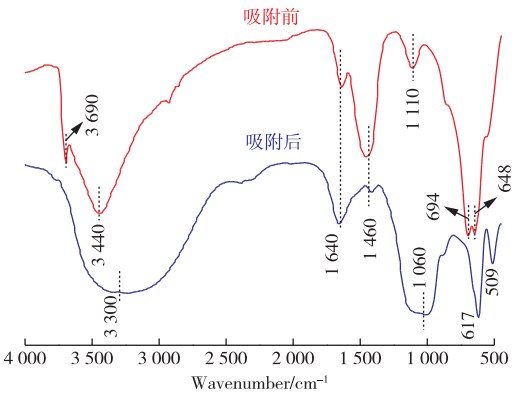

图 10　制备氧化镁吸附前后的红外分析图

Fig. 10　FT-IR spectra of MgO before and after adsorption

在碱性条件下，KH_2PO_4 溶液中磷酸根主要以 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 的形态存在，其吸附反应主要为：

$$10Mg^{2+}+6PO_4^{3-}+2OH^- \rightarrow Mg_{10}(OH)_2(PO_4)_6 \downarrow$$

$$Mg^{2+}+HPO_4^{2-} \rightarrow MgHPO_4 \downarrow$$

另一方面，煅烧后的氧化镁活性比较高，容易与水反应生成 $Mg(OH)_2$，其进一步与磷酸根发生化学反应产生沉淀，其主要反应式为：

$$Mg(OH)_2+HPO_4^{2-} \rightarrow 2OH^-+MgHPO_4 \downarrow$$

$$3Mg(OH)_2+2PO_4^{2-} \rightarrow 6OH^-+Mg_3(PO_4)_2 \downarrow$$

综合材料的表征和吸附前后的红外光谱图可以得出，高比表面积的氧化镁对磷的吸附不仅通过范德华力的物理吸附，而且在表面发生了沉积化学吸附反应，两种吸附方式共同作用去除水中的磷，且以化学吸附为主。

3　结论

1)以菱镁矿轻烧粉为原料，在硫酸镁浓度 0.5 mol/L、反应温度 80 ℃、反应时间 120 min、搅拌速率 300 r/min、表面活性剂添加量 0.5%的条件下，制备获得的氧化镁比表面积为 125.52 m^2/g，平均粒度为 15.17 μm。

2)制备的氧化镁用于吸附磷废水，对 PO_4^{3-} 的吸附量为 141.2 mg/g，PO_4^{3-} 的去除率为 70.6%，该吸附剂表现出良好的吸附性能。

3)通过材料的表征和吸附前后的红外光谱图得出，高比表面积的氧化镁对磷的吸附机理一方面是通过范德华力的物理吸附，另一方面是在表面发生了沉积化学吸附，两种吸附方式共同作用去除水中的磷，且以化学吸附为主。

参考文献

[1]　MORELLI B, HAWKINS T R, NIBLICK B, et al. Critical review of eutrophication models for life cycle assessment[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(17): 9562-9578.

[2]　杨磊. 粉煤灰酸浸液中磷、硅去除技术研究[J]. 轻金属, 2021(2): 20-25.
YANG L. Study on the removal technology of phosphorus and silicon in fly ash acid leaching solution[J]. Light Metals, 2021(2): 20-25.

[3]　LIU J Y, MENG X, YUN F, et al. Phosphate adsorption on metal oxides and metal hydroxides: A comparative review[J]. Environmental Reviews, 2016, 24(3): 319-332.

[4]　姜延晓. 基于金属有机骨架材料的前处理技术在食品与环境检测中的应用研究[D]. 长春: 吉林大学, 2021.
JIANG Y X. Research on sample-pretreatment

techniques based on metal organic framework materials for monitoring contaminants in food and environment[D]. Changchun:Jilin University,2021.

[5] MOUSSAVI G,MAHMOUDI M. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles[J]. Journal of Hazardous Materials,2009,168(2/3):806-812.

[6] CHINTHALA M, BALAKRISHNAN A, VENKATARAMAN P, et al. Synthesis and applications of nano-MgO and composites for medicine, energy, and environmental remediation: A review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2021, 19(6):4415-4454.

[7] 郭艺伟.高比表面积氧化镁吸附材料的可控制备及其吸附性能研究[D].北京:北京化工大学,2018.
GUO Y W. High specific surface area magnesium oxide:Fabrication and adsorption behavior[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology,2018.

[8] MESHKANI F, REZAEI M. Facile synthesis of nanocrystalline magnesium oxide with high surface area[J]. Powder Technology,2009,196(1):85-88.

[9] 邓立佳.利用海城菱镁矿制备高纯氧化镁研究[D].辽宁鞍山:辽宁科技大学,2016.
DENG L J. The research of making of high-purity magnesium oxide prepared with Haicheng magnesite[D]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning,2016.

[10] 张禹泽.有机酸根插层类水滑石的设计、合成与阻燃性能研究[D].北京:中国科学院大学,2021.
ZHANG Y Z. Study on the design,synthesis and flame retardancy of layered double hydroxides intercalated by organic acid anion[D]. Xi′ning: Chinese Academy of Sciences,2021.

[11] ZHU D C,CHEN Y Q,YANG H P,et al. Synthesis and characterization of magnesium oxide nanoparticle-containing biochar composites for efficient phosphorus removal from aqueous solution[J]. Chemosphere, 2020, 247: 125847. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.125847.

[12] 李丹阳,杨蕊嘉,罗海艳,等.十六烷基三甲基溴化铵改性生物炭对水中镉离子吸附性能的影响[J].环境工程学报,2019,13(8):1809-1821.
LI D Y, YANG R J, LUO H Y, et al. Effect of adsorption of cadmium from aqueous solution by hexadecyl trimethyl ammonium bromide modified biochar[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019,13(8):1809-1821.

[13] 黄建翠,凌观爽,武艳妮,等.高比表面积介孔网状氧化镁的制备、表征及对废水中Pb(Ⅱ)的吸附性能和机理[J].无机化学学报,2020,36(11):2031-2040.
HUANG J C,LING G S,WU Y N,et al. Mesoporous reticular magnesium oxide with high specific surface area:Preparation,characterization,adsorption performance and mechanism for Pb(Ⅱ)in wastewater[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2020, 36(11): 2031-2040.

[14] 张艳.废旧电池碳材料的再生及其制备磷吸附剂性能的研究[D].北京:北京理工大学,2016.
ZHANG Y. Regeneration of spent battery anode carbon and its application in phosphate adsorption[D]. Beijing:Beijing Institute of Technology,2016.

[15] 刘小宁.金属氧化物一炭材料的制备及其去除水相中磷酸盐的性能和机理研究[D].北京:中国农业科学院,2020.
LIU X N. Study on preparation of metal oxide-carbon materials and its performance and mechanism of phosphate removal in water phase[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Science,2020.