

锆基吸附剂去除水体中磷酸盐的研究进展

李俊学, 李玲一, 张莉, 程微*

(中南民族大学 资源与环境学院, 武汉 430074)

摘要 从废水中去除磷是控制水体富营养化的重要途径. 在除磷方法中, 吸附法具有设计简单和操作简便、成本低等优点. 而锆因其通过路易斯酸碱相互作用和内球络合作用对磷酸盐具有优异的结合能力, 加之其在碱性条件下易于再生、环境兼容性好、在广泛pH范围内的低溶解度以及良好的抗氧化性能, 已成为一种极具潜力的除磷吸附剂. 当前已有大量研究通过锆改性吸附材料以增强其对磷酸盐的吸附性能. 系统梳理了近年来锆改性吸附剂去除水体中磷酸盐的研究进展, 综述了诸如锆氧化物/氢氧化物、锆基金属氧化物材料、锆基碳材料、锆基金属有机骨架材料以及锆改性粘土材料等多种锆改性吸附剂, 详细探讨了此类吸附剂的磷酸盐吸附容量、影响吸附效能的关键因素以及吸附机理. 在未来的研究中, 应考虑锆改性复合材料吸附剂在复杂条件下的稳定性和潜在风险, 以及其高效分离和再生的能力.

关键词 磷酸盐; 锆改性材料; 影响因素; 吸附机理

中图分类号 X52 文献标志码 A 文章编号 1672-4321(2025)03-0307-12

doi: 10.20056/j.cnki.ZNMDZK.20240725

Research progress on removal of phosphates from water by zirconium based adsorbents

LI Junxue, LI Lingyi, ZHANG Li, CHENG Wei*

(College of Resources and Environment, South-Central Minzu University, Wuhan 430074, China)

Abstract Phosphates removal from wastewater is a critical approach for controlling eutrophication in water bodies. Among various phosphate removal technologies, adsorption stand out due to their advantages of simple design, ease of operation, and low cost. Zirconium has become a promising adsorbent for phosphorus removal due to its excellent phosphate binding ability through Lewis acid-base interaction and endospheric complexation, easy regeneration under alkaline conditions, good environmental compatibility, low solubility in a wide pH range, and good oxidation resistance. At present, there have been a lot of studies on modifying zirconium adsorption materials to enhance their phosphate adsorption properties. Herein, the recent research progress on zirconium-modified adsorbents for removing phosphates from aquatic environments was systematically summarized, and a variety of adsorbents such as zirconium oxides/hydroxides, zirconium-based metal oxide materials, zirconium-containing carbonaceous materials, zirconium-based metal-organic framework (MOF) materials, as well as zirconium-modified clay materials were reviewed. The phosphate adsorption capacity of these adsorbents, key factors influencing their adsorption efficiency, and the underlying adsorption mechanisms were discussed in detail. In future studies, the stability and potential risks of zirconium-modified composite adsorbents under complex conditions, as well as their ability to efficiently separate and regenerate, should be considered.

Keywords phosphate adsorption; zirconium-modified adsorbents; influencing factors; adsorption mechanisms

收稿日期 2024-01-22

* 通信作者 程微(1988-), 女, 副教授, 博士, 研究方向: 污染物在水土界面的迁移转化机理和水土环境修复, E-mail: wei.cheng@scuec.edu.cn

基金项目 国家自然科学基金资助项目(22006165)

磷作为一种重要的自然资源和工业原料,广泛应用于农业和工业领域.然而,由于磷酸盐的大规模应用引发水体富营养化问题,这对人类健康与生态环境造成严重威胁^[1].因此,水体中磷含量的有效控制对维护水生态系统健康及人类社会可持续发展至关重要^[2].目前,研究者们已开发出一系列有效的除磷技术,包括化学沉淀法^[3]、离子交换法、吸附法^[4]、生物法^[5]、膜过滤法^[6]、反渗透法和电渗析法^[7]等.其中吸附法因其具有操作简单和成本低等优点,被普遍认为是最有前景的技术之一,尤其在处理低浓度磷酸盐废水方面具有显著的优势.

近年来,由于比表面积大和反应活性高等特点,金属基纳米材料^[8]作为除磷吸附剂引起了学术及工业界的广泛关注^[9].其中,氧化锆(ZrO_2)因其独特的路易斯酸碱相互作用和内球络合作用,对磷酸盐具有优异的结合性能,且易于在碱性溶液中再生,具有良好的环境兼容性,在广泛的pH范围内溶解度低,抗氧化剂性能好^[10].最近,关于新型高性能 ZrO_2 基除磷吸附剂的设计与开发引发了越来越多的关注.

尽管目前已有多种锆基吸附剂材料用于水体磷酸盐的去除,且已有相关的文献进行了初步总结^[11],但多局限于部分类型的吸附剂,且尚未有全面探讨各类锆基吸附剂的吸附性能、影响因素和吸附机理的研究.因此,本文旨在系统梳理近年来锆基吸附剂在去除磷酸盐方面的研究进展,分类介绍

锆氧化物/氢氧化物吸附剂、锆基金属氧化物吸附剂、锆基碳吸附剂、锆基金属有机骨架吸附剂、锆基粘土吸附剂和其他锆基吸附剂等,深入探讨影响吸附性能的关键因素和吸附机理,为锆基吸附剂在磷污染控制领域的研究提供全面而详尽的概述.

1 锆氧化物/氢氧化物去除磷酸盐

锆氧化物/氢氧化物因其对磷酸盐的高亲合力、易于在碱性溶液中再生、且环境友好等特性,在除磷工艺中有着广泛应用.SU等^[12]通过水热法合成无定形 ZrO_2 (am- ZrO_2)纳米颗粒,证实其在水溶液中对磷酸盐展现出高效的吸附性能,不仅吸附过程迅速,而且具有较高的吸附容量,即使在存在极高浓度的竞争阴离子竞争时,无定形 ZrO_2 (am- ZrO_2)纳米颗粒仍能有效地去除水体中的磷酸盐.LIU等^[13]合成了一种介孔 ZrO_2 ,其最大磷吸附量为 $29.71 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,它对磷酸盐的吸附随着pH值的降低和离子强度的增加而增加.JOHIR等^[14]报道了无定形氢氧化锆对合成废水中的磷酸盐具有较好的去除效果,在 22°C 和pH为7.1时,最大吸附量为 $18.50 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

锆氧化物/氢氧化物吸附剂的对比如表1所示.由表1可知:无定形 ZrO_2 (am- ZrO_2)纳米颗粒对磷酸盐的吸附容量最大,这是因为无定形结构的 ZrO_2 比表面积大、表面和内部都有丰富的羟基官能团.

表1 锆氧化物/氢氧化物吸附剂

Tab. 1 Zirconium oxide/hydroxide adsorbent

吸附剂	pH	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	磷酸盐浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	最大吸附量/ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	参考文献
am- ZrO_2	6.2	205	5	99.01	[12]
mesoporous ZrO_2	6.7~6.9	232	30	29.71	[13]
zirconium (IV) hydroxide	7.1		10	18.50	[14]

尽管锆氧化物/氢氧化物在去除磷酸盐方面表现出比较好的效果,但单一此类材料的性能,如吸附容量、分离性和回收性等方面仍存在局限性.为突破这一瓶颈,研究者们尝试将其与其他类型的吸附剂复合或改性,制备出锆改性吸附剂而有效地增强对磷酸盐的吸附性能.

2 锆改性吸附剂的类型

2.1 锆改性金属氧化物

含有两种及以上金属或金属氧化物的吸附材料可以称为复合二元金属吸附材料,此类多元金属复合体能够整合各个单一金属的优良特性,有效克

服单独使用一种金属时可能存在的问题,通过协同作用提升除磷效果.因此,锆因其对磷酸盐的高亲合力,研究者们通常采用锆来改性其他金属氧化物以实现更优的磷酸盐去除效果(表2).

其中锆-铁双金属氧化物复合材料是此类研究中的典型代表.相较于单一的锆氧化物或铁氧化物,锆-铁双金属氧化物通过复合后增加的吸附活性位点,展现出更优的磷吸附性能.此外,为了解决吸附剂实际应用中分离和回收的实际难题,可与磁性氧化铁复合,而且还能提升磷酸盐的吸附效率.例如LONG等^[15]合成了磁性铁锆二元氧化物,在pH值为4时的最大磷吸附量为 $13.65 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,与其他吸附剂相比,该磁性铁锆二元氧化物吸附剂分离方便、

表2 锆改性金属氧化物吸附剂
Tab. 2 Zirconium modified metal oxide adsorbent

吸附剂	pH	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	磷酸盐浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	最大吸附量/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	参考文献
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrO}_2$	4			34.36	[18]
$\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$	6	270.6	0~50	112.23	[19]
SP-Zr-La	3	15.87	5~100	45.2	[24]
magnetic Fe-Zr binary oxide	4	106.2	50	13.65	[15]
Zr-Fe oxide	4	282.02	40	21.3	[16]
am-Zr/MgFe-LDH	3	28.694	10	35.40	[21]
$\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{ZrO}_2$	4	195.9	30	78	[20]
Fe/Zr-Bead	6.5	28.694	40	24.60	[25]
magnetite core/zirconia shell	6	118.78	50	42.19	[26]
$\text{ZrO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$	6.5	135.8	2	15.98	[27]
La-Zr-D201	6~8	37.30	20	61.31	[28]
Fe-Zr-La tri-metal oxide	6		50	94.36	[23]
La-Zr-Zn ternary oxide	6.8	52.08	2	71.58	[29]

可重复使用效率高.WANG等^[17]制备了含水氧化锆包裹的磁铁矿纳米颗粒($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrO}_2$),此复合材料对磷的去除率快,10 min内可达到95%,并且由于磁性氧化铁成分的存在,该吸附剂可通过磁铁方便地回收,实现循环利用.GUAN等^[18]也制备了氧化锆包裹的磁铁矿纳米颗粒($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrO}_2$),并发现该复合材料能从酸化尿液中成功回收磷酸盐,且同样可以通过磁铁方便地回收.除与铁氧化物复合外,锆还常与铈或镁氧化物结合形成复合吸附剂,以此来提高磷酸盐的吸附能力.例如SU等^[19]用锆改性铈金属氧化物,通过调整Ce/Zr比制备出具有不同结构、晶粒尺寸、表面性质和磷酸盐吸附性能的Ce/Zr二元氧化物纳米颗粒, $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ 纳米颗粒在所制备的Ce/Zr二元氧化物纳米材料中具有最佳的磷酸盐吸附性能,其磷酸盐吸附量高达 $112.23 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.LIN等^[20]将 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 掺入 ZrO_2 中,采用简单共沉淀法制备了一种新型的 $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{ZrO}_2$ 复合材料(MZ),此复合材料MZ比纯的 ZrO_2 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 具有更大的比表面积和磷酸盐吸附容量.初始pH为7时,MZ的Langmuir最大磷酸吸附量为 $87.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,分别比单组分 ZrO_2 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的吸附量高84%和4.3倍.

锆不仅可以作为单金属氧化物改性剂,还被广泛应用于对双金属氧化物体系的结构优化与功能化处理,其中层状双氢氧化物(Layered Double Hydroxides,简称LDHs)尤为引人注目.LDH是一种典型的无机阴离子交换材料,其独特的层状结构内含可交换的阴离子层,能够通过高效的层间阴离子交换过程实现对污染物的有效吸附和净化.将氧化锆与LDH结合,既可以降低氧化锆应用成本,同时

也是生产环境友好型吸附剂的一种有效方法.NURYADIN等^[21]采用共沉淀法和水热相结合的两段合成方法制备了不同摩尔比 $[n(\text{Zr})/n(\text{Fe})=0.5\sim 2]$ 的非晶 $\text{ZrO}_2/\text{Mg-Fe}$ 层状双氢氧化物(LDH)复合材料.该复合材料对磷酸盐的吸附能力高于单一的LDH和无定形 ZrO_2 ,且 ZrO_2 的加入提高了复合材料在低pH下对磷酸盐的吸附能力.除了与LDHs复合,学者们还研究了使用锆来改性其他的双金属复合材料.例如SCHNEIDER等^[22]通过共沉淀法将锆与锌、铁复合制备了 ZnFeZr 吸附材料,以提升磷酸盐吸附性能.LIU等^[23]采用共沉淀法合成Fe-Zr-La三金属氧化物复合材料,并用于污水中磷酸盐离子的去除,此复合材料具有吸附容量大、成本低、pH范围宽等优点.

综上,多金属氧化物复合材料通常展现出与单一金属氧化物显著不同的物理化学特性,其独特的性能优势使得二元或多组分金属氧化物复合体系在磷酸盐吸附性能方面尤为突出.这些复合材料通过优化成分和结构设计,实现对磷酸盐更高效的吸附去除效果,在环境净化、水处理以及资源回收等领域具有广阔的应用前景和研究价值.

2.2 锆改性碳材料

生物炭因其成本低廉、生产工艺简易且多孔结构丰富,因此具备较高的实际吸附潜力.然而,未经改性的原始生物炭在吸附效率和选择性方面通常具有一定的局限性.而表面改性能显著提升其吸附性能,尤其是稀土金属改性的生物炭已证实展现出卓越的磷酸盐吸附效果(表3).例如DU等^[24]以柚子皮(SP)作为生物碳载体,并负载双金属氧化物锆

表3 锆改性吸附剂
Tab. 3 Zirconium modified adsorbent

吸附剂分类	吸附剂	pH	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	磷酸盐浓度/(mg·L ⁻¹)	最大吸附量/(mg·g ⁻¹)	参考文献
锆改性碳材料	Mg/Zr/CNBC	1		20	39.4	[30]
	MFC@ZrO ₂	2	68.4	10	30	[31]
	ACF-ZrFe	4		10	26.3	[32]
	Zr-modified carbon nanotube	3	250	20	8.3	[33]
锆改性MOF	Zr/La-BTC	4~6	90.12	50	159	[35]
	UiO-66-(OH) ₂ @Fe ₂ O ₃ @CFs	2		10	75	[37]
	MFC@UiO-66	3		1	7.83	[38]
	Zr fumarate	3	527.96	20	33.52	[36]
	UiO-66	7	1344.9	20	286.25	[49]
	HP-UiO-66(Zr)-OA	6.5	651.5	30	186.6	[39]
锆改性粘土	Zr/Al-Mt	3.0	198.6	40.0	18.4	[42]
	Zr-modified clays	3.0		10.0	9.5	[40]
	Zr-modified Ca-montmorillonite	4	78	0.2	5.20	[41]
	Zr-modified Ca ²⁺ -pretreated bentonites	4	108.449	20	13.4	[43]
	NH-SA-Zr-bentonite	3	53.8364	40	63.61	[50]
锆改性其他吸附剂	Zr-loaded magnetic CS/PVA hydrogel	5		10	21.32	[44]
	Fe ₃ O ₄ -EDTA@Zr(IV) NPs	3.8		4.5		[46]
	ZrO ₂ functionalized SBA-15	3	603	12.5	18	[47]
	D280-Zr	6~7	1.2903	10	47.21	[48]
	Zr-GO/Alg	2.03		10	42.86	[45]

(Zr)和镧(La)氢氧化物,合成SP-Zr-La复合材料,该复合材料对磷酸盐的吸附量高,且生物碳材料通过“屏蔽效应”显著提高了Zr和La的稳定性.SISAY等^[30]通过利用废咖啡渣与Mg/Zr合成改性纳米生物炭(Mg/Zr/CNBC),结果显示该复合材料能高效回收磷酸盐,其对P的吸附效率比原始纳米炭和Mg修饰纳米炭分别提高23.36%和11.84%.WANG等^[31]采用水热法制备了Fe₃O₄核和碳壳的磁性核-壳复合材料(记为MFC),并进一步用ZrO₂功能化处理生成MFC@ZrO₂.MFC@ZrO₂上的磷酸盐吸附量随着ZrO₂负载量的增加而增加,而且在外加磁场作用下可有效分离并实现循环使用.XIONG等^[32]通过在活性炭纳米纤维上同时负载氧化锆和氧化铁,合成了一种新型的去水中磷酸盐的吸附剂(ACF-ZrFe).在pH为4.0时,ACF-ZrFe的最大吸附容量约为26.3 mg·g⁻¹,高于ACF-水合氧化铁和ACF-LaFe.

此外,碳纳米管(CNTs)因其具有较高的比表面积、良好的稳定性和一定的吸附能力,同样被广泛视为吸附材料的理想载体.GU等^[33]制备了一种高效的锆改性碳纳米管(Zr-CNTs)吸附剂,用于批量去除水体中的磷酸盐,此复合材料Zr-CNTs的吸附性能高于多壁碳纳米管(MWCNTs),并且显示出对PO₄³⁻极高的选择性和稳定性.

综上,锆改性碳材料能够有效地增大材料比表面积,进而显著提升对磷酸盐的吸附性能,使锆改性碳基材料成为一种高效且有前景的吸附剂.

2.3 锆改性MOF

近年来,金属有机骨架(metal-organic frameworks, MOFs)因其优异的物理和化学性能而备受关注,在吸附污染物方面展现出巨大潜力.UiO-66是2008年由挪威奥斯陆大学研究开发的含Zr金属有机骨架材料,其结构由Zr的正八面体节点与12个对苯二甲酸有机配体连接而成,其热稳定性较好(超过500℃),是目前金属有机骨架材料中稳定性最好的材料之一.LIN等^[34]研究了MOFs材料作为磷酸盐吸附剂的应用,并选择热稳定性良好的UiO-66作为代表性的MOF.通过引入氨基官能团制备出UiO-66-NH₂变体.结果表明:UiO-66-NH₂对磷酸盐的吸附能力高于UiO-66,这可能是由于氨基基团的作用,证实UiO MOFs可以高效地从水中和尿液中去除磷酸盐.

相比于单金属基MOFs,纳米结构的双/三金属MOFs对水溶液中阴离子的吸附效率更高.大量研究表明:MOFs通过整合金属节点、有机连接体和官能团,可以整合多种金属离子,形成稳定的复合材料,其中掺杂锆元素的复合材料在去除磷酸盐方面

效果显著(表3).例如,KONG等^[35]以水热法合成了Zr/La杂化MOFs,并研究了不同Zr/La配比对其结构和磷酸盐吸附效率的影响.另外,ÖZÇELİK等^[36]选择锆作为富马酸基金属有机骨架的金属节点,制备了富马酸锆(Zr-fum)用于吸附磷酸盐,他们系统研究了吸附剂用量、接触时间、溶液pH、初始溶液浓度、温度和共存离子等对吸附的影响,证明Zr-fum是一种非常有效的磷酸盐吸附剂.

还可使用MOF作为载体,负载或功能化某些吸附性能或稳定性差的材料,以此来提高吸附性能.如ZENG等^[37]制备了一种具有高再生能力和防污能力的新型MOF负载碳纤维膜[UiO-66-(OH)₂@Fe₂O₃@CF₂膜],可有效去除富藻水中的磷酸盐,且该混合膜对磷酸盐具有良好的选择性吸附能力.LIU等^[38]采用金属有机骨架UiO-66对以Fe₃O₄为核心、碳为壳的磁性核壳复合材料(MFC)进行了功能化,合成MFC@UiO-66复合材料,该吸附剂在外加磁场作用下可在短时间内实现与水分离,并显示出对磷酸盐高选择性吸附特性,并且易于使用NaOH溶液进行再生,经多次循环后仍保持稳定的磷酸盐吸附性能.

此外,LI等^[39]发现通过在层次化多孔金属有机骨架(HP-MOFs)中引入缺陷的方式也可以显著提高其磷酸盐吸附性能.他们通过控制HP-UiO-66(Zr)中缺陷的类型和数量来微调其磷酸盐吸附性能.通过采用不同链长的单羧酸作为模板分子,制备了一系列富含缺陷的HP-UiO-66(Zr)衍生物.与原始的UiO-66(Zr)相比,通过改性制备出具有缺陷的HP-UiO-66(Zr)具有更高的吸附容量和更快的吸附速率.这是因为缺陷不仅提供了额外的吸附位点,还降低了HP-UiO-66(Zr)与磷酸盐之间的吸附能.

综上,选择锆基MOFs的主要原因是其优异的稳定性.由于锆基吸附剂(如无定形氧化锆纳米颗粒和锆固定化纳米碳)对磷具有很强的亲和力,因此含有锆的多孔晶体材料可以提供更大的接触面积和更活跃的吸附位点,从而提供更好的磷吸附性能.

2.4 锆改性粘土

粘土矿物,包括膨润土、沸石、硅藻土、高岭土、累托石和高岭土等,是一种储量丰富且成本低廉的材料,具有作为吸附剂的巨大潜力.然而它们的吸附性能通常较低.研究表明通过锆元素改性可显著提升这些粘土矿物对磷酸盐的去除性能(表3).

HUO等^[40]选择高岭土、蒙脱土和蛭石作为三种

具有代表性的天然粘土进行Zr改性,并研究了粘土的结构和膨胀性能对磷酸盐吸附的影响.其中,Zr改性蒙脱土表现出最快的磷酸盐的吸附动力学和最高的磷酸盐的吸附能力,这归因于蒙脱土良好的膨胀特性,有利于Zr物种的均匀插层,产生更多的磷酸盐吸附位点.此外,在各种水化学条件下,所有改性粘土都表现出良好的磷酸盐吸附性能.ZOU等^[41]研究了锆(Zr)改性钙蒙脱土(Zr-CaMs)对磷酸盐的吸附性能.结果表明Zr被成功地引入到原始CaM的表面和层间结构中,并增加了比表面积.该材料的吸附等温线服从Langmuir非线性模型,最大理论磷酸盐吸附量为22.37 mg·g⁻¹,表明Zr-CaMs是一种有应用前景的吸附剂,可用于处理地表水中的磷酸盐污染物.

此外,混合金属柱型粘土矿物比单一金属柱型粘土矿物具有更好的磷酸盐吸附能力.例如,HUANG等^[42]将Zr⁴⁺和Zr⁴⁺/Al³⁺多羟基阳离子插入天然蒙脱土(Mt)的层间,制备了锆柱蒙脱土(Zr-Mt)和锆/铝柱蒙脱土(Zr/Al-Mt).与未改性的Mt相比,Zr-Mt和Zr/Al-Mt拥有更大的比表面积和孔体积,其中Zr/Al-Mt在磷酸盐吸附能力和速率上的改善尤为显著.

虽然膨润土因其高阳离子交换容量(CEC)而对阳离子具有优异的亲和力,但对磷酸盐等阴离子的吸附性能较低.因此,有必要对原料膨润土进行改性,以提高其对磷酸盐的吸附能力.LIN等^[43]合成了锆改性膨润土、Na⁺预处理锆改性膨润土和Ca²⁺预处理锆改性膨润土三种吸附材料,并对比研究了它们的吸附磷酸盐的性能和机理.研究表明:经过Na⁺预处理后,锆改性膨润土对磷酸盐的吸附能力下降,Ca²⁺预处理后,膨润土对磷酸盐的吸附能力提高.尽管Na⁺和Ca²⁺对膨润土的预处理并没有改变锆改性膨润土与磷酸盐间的配位类型,但Na⁺预处理导致锆改性膨润土的比表面积和交换性Ca含量的降低,而Ca²⁺预处理则因交换性Ca含量增加而提高了锆改性膨润土对磷酸盐的吸附能力.

综上,粘土基材料由于成本低、天然丰度高、无毒、化学和机械稳定性及与天然土壤/沉积物的相容性,在处理磷酸盐方面受到越来越多的关注,其缺点之一是吸附性能包括速率和容量,还远远不令人满意;因此,大量的研究工作有助于改进.

2.5 锆改性其它吸附剂

除了上述常规的材料类型,新型锆改性合成材料也能够有效去除废水中的磷酸盐(表3).

WAN 等^[44]合成了一种新型负载锆的磁性壳聚糖/聚乙烯醇互穿网络(IPN)水凝胶,该水凝胶对 P 的吸附表现出选择性,其最大吸附容量较其他吸附剂更为优异.解吸和再生实验结果表明:水凝胶的吸附能力相对稳定,吸附机理主要涉及球内配合物形成和配体交换过程.SHAN 等^[45]采用原位交联法合成了锆交联氧化石墨烯/海藻酸盐(Zr-GO/Alg)气凝胶珠,并在不同条件下测试了其在水体的磷酸盐吸附性能.结果表明:此复合微珠具有丰富的孔隙和增强的结构稳定性,其磷酸盐最大吸附量为 $189.06 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,还具有初期吸附速度快、易于分离的特点,是一种有前景广阔的的环境友好型污水磷酸盐吸附材料.JIANG 等^[46]将 Zr(IV)离子与化学共沉淀法合成的 Fe_3O_4 -EDTA 纳米复合材料(NPs)简单混合,制备了 Fe_3O_4 乙二胺四乙酸(EDTA)@Zr(IV)纳米复合材料.基于固定化 Zr(IV)离子对有机磷中磷酸基团的高亲和力,该复合材料能有效捕获磷酸根.TANG 等^[47]采用接枝后法制备了 ZrO_2 功能化的 SBA-15 样品,研究表明 ZrO_2 加入显著提高了材料对磷酸盐的吸附.

另外,利用离子交换树脂负载 Zr 物种纳米复合材料同样表现出了高吸附量和快速去除率的优势.此类纳米复合材料通过将 Zr 氧化物纳米颗粒嵌入阴离子交换树脂的内部孔中来合成,复合材料具有两种类型的吸附位点,即铵离子静电吸引和负载 Zr 金属的特异吸附.铵基可以通过库仑力的作用与磷酸基结合,从而促进磷酸盐在纳米复合材料中的预富集和渗透.负载的 Zr 金属氢氧化物纳米颗粒主要通过内部络合作用特异性吸附磷酸盐.例如, XU 等^[48]将水合氧化锆嵌入阴离子交换树脂(D280)中制备磷吸附材料(D280-Zr).D280-Zr 上的表面羟基发挥了重要作用.经过 6 次循环再生,吸附效率仍在 80% 以上.经 D280-Zr 填料床柱处理后的出水,其磷含量可满足中国污水 A 类排放标准(即 $P < 0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

综上,许多的合成材料可以通过锆改性来增强对水中磷酸盐的去除,因此,锆改性吸附剂的研究前景非常广泛.

3 锆改性吸附剂去除磷酸盐的影响因素

3.1 pH

溶液 pH 在磷酸盐吸附过程中起着至关重要的

作用,pH 不仅影响磷酸盐离子(PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 和 H_2PO_4^-)在水溶液中的形态变化,还直接影响吸附剂表面电荷性质.磷酸盐在不同 pH 条件下的主要存在形态为: H_2PO_4^- ($2.1 < \text{pH} < 7.2$)、 HPO_4^{2-} ($7.2 < \text{pH} < 12.3$)和 PO_4^{3-} ($\text{pH} > 12.3$).吸附剂的表面电荷与 pH 值有关^[49],当 pH 值高于其等电点(pH_{pzc})时,吸附剂表面带负电,对阴离子产生排斥作用;当 pH 低于 pH_{pzc} 时,表面电荷为正,对阴离子具有静电吸引力.pH 对吸附剂去除磷酸盐的影响如表 4 所示,由表 4 可知:大多数吸附剂在酸性条件下对磷酸盐表现出较高的吸附能力,在中性和碱性条件下对磷酸盐的吸附急剧下降.在低 pH 条件下,由于质子化羟基(OH_2^+)使吸附剂表面带正电,因此通过静电引力能有效地吸附阴离子磷酸盐,提高了磷酸盐的吸附量.然而随着溶液碱度的增加,吸附剂表面发生去质子化反应,导致吸附剂带负电荷,与同样带负电荷的磷酸盐离子之间产生更大的库仑排斥效应,不利于磷酸盐的吸收;同时,在较高的 pH 值下,氢氧根离子浓度较高,它们会与磷酸盐通过离子交换竞争吸附点位,进一步抑制了磷酸盐的吸附.

3.2 磷酸盐浓度

磷酸盐吸附量通常在研究的初始浓度范围内随着磷初始浓度的增加而增加,这是因为更高的磷酸盐浓度可以提供更高的驱动力克服固液界面间的传质阻力.通过在恒定温度下对吸附剂吸附不同浓度磷酸盐的数据进行拟合,可得到吸附等温线以揭示吸附规律.常见的吸附等温线模型包括 Langmuir 吸附模型和 Freundlich 吸附等温线模型.其中 Langmuir 模型建立在吸附剂表面均匀且吸附过程最终形成单分子层覆盖的假设基础上,各吸附位点的吸附能一致.相反, Freundlich 模型则适用于描述多分子层吸附以及非均相吸附体系.实验结果表明:大部分吸附剂对磷酸盐的吸附行为符合 Langmuir 模型(表 5),说明这些材料对磷酸盐的吸附是单分子层吸附;然而,对于锆改性碳材料而言,由于其内在结构的异质性特点,对磷酸盐的吸附更遵循 Freundlich 模型(表 5),说明此类材料上的吸附过程可能涉及多层吸附物的形成.

3.3 共存离子

吸附选择性是影响去除率的重要因素.常见阴离子如 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 在水中普遍存在,它们可能与磷酸盐竞争吸附剂上的活性位点.通常情况下,这些共存的阴离子对磷酸盐的吸附性能影响较小或不明显^[12](如表 6 所示).但高浓度的 SO_4^{2-} 会导致磷

表 4 pH 对吸附剂去除磷酸盐的影响
Tab. 4 Effect of pH on phosphate removal by adsorbents

吸附剂	检测 pH 范围	最高吸附 pH 值	最低吸附 pH 值	参考文献
SP-Zr-La	2.0~11.0	3.0	11.0	[24]
Zr-Fe oxide	1.5~10.0	1.5	10.0	[16]
Mg/Zr/CNBC	1.0~13.0	1.0	13.0	[30]
Zr/Al-Mt	3.0~10.0	3.0	10.0	[42]
am-Zr/MgFe-LDH	4.0~10.0	4.0	10.0	[21]
Mg(OH) ₂ /ZrO ₂	4.0~10.0	4.0	10.0	[20]
Fe/Zr-Bead	2.0~12.0	2.0	12.0	[25]
Fe-Zr-La tri-metal oxide	2.0~11.0	2.0~7.0	11.0	[23]
La-Zr-Zn ternary oxide	4.0~11.0	4.0~9.0	11.0	[29]
MFC@ZrO ₂	2.0~11.0	2.0	11.0	[31]
MIL-101@Zr(DS)	3.0~12.0	3.0	12.0	[51]
MFC@UiO-66	3.0~12.0	3.0	12.0	[38]
Zr-loaded magnetic CS/PVA hydrogel	2.0~11.0	5.0	11.0	[44]
Zr-modified calcium-montmorillonite	4.0~10.0	4.0	10.0	[41]
NH-SA-Zr-bentonite	3.0~9.0	3.0	9.0	[50]

表 5 磷酸盐浓度对吸附剂去除磷酸盐的影响
Tab. 5 Effect of phosphate concentration on phosphate removal

吸附剂	pH	磷酸盐浓度/(mg·L ⁻¹)	吸附剂投加量/(g·L ⁻¹)	等温线类型	参考文献
Mg/Zr/CNBC	1	10~50		Freundlich	[30]
Zr/Al-Mt	3	20~50	2	Langmuir	[42]
Zr/La-BTC	4	1~200	1	Langmuir	[35]
Fe-Zr-La tri-metal oxide	6	5~100	0.4~0.6	Langmuir	[23]
UiO-66-(OH) ₂ @Fe ₂ O ₃ @CFs	7	0~300	1	Langmuir	[37]
MFC@UiO-66	6.5	2~50	1	Langmuir	[38]
Zr fumarate	5.5~6.0	5~25	0.1~1.0	Langmuir	[36]
Zr-modified Ca ²⁺ -pretreated bentonites	7	2~35	1	Langmuir	[43]
Zr-modified carbon nanotube	7	5~50	1	Freundlich	[33]
Zr-GO/Alg	6.5	2~150	0.2	Freundlich	[45]

表 6 共存离子对吸附剂去除磷酸盐的影响
Tab. 6 Effect of coexisting ions on phosphate removal by adsorbents

吸附剂	共存离子	共存离子与磷酸盐的浓度比	共存离子的影响 (对 P 的吸附增强或抑制或影响小)	参考文献
Zr/Zn modified ceramsite	Ca ²⁺ 、Mg ²⁺	2~8	增强	[53]
SP-Zr-La	HCO ₃ ⁻	0.5~20	抑制	[24]
Zr-Fe oxide	HCO ₃ ⁻	0~5	抑制	[16]
am-Zr/MgFe-LDH	HCO ₃ ⁻		抑制	[21]
magnetite core/zirconia shell	SiO ₄ ²⁻ 、CO ₃ ²⁻	6	抑制	[26]
ZrO ₂ @Fe ₃ O ₄	Cl ⁻ 、NO ₃ ⁻ 、SO ₄ ²⁻	1~100	影响小	[27]
Zr/La bimetallic hydroxide fibers	HCO ₃ ⁻ 、F ⁻	0~10	抑制	[52]
Fe-Zr-La tri-metal oxide	Cl ⁻ 、NO ₃ ⁻ 、HCO ₃ ⁻	0.5~5	影响小	[23]
La-Zr-Zn ternary oxide	Cl ⁻ 、NO ₃ ⁻	1~100	影响小	[29]
MIL-101@Zr(DS)	Cl ⁻ 、NO ₃ ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 、HCO ₃ ⁻ 、HA	5~80 5~80 0.5~5	抑制(浓度比为 40 时) 抑制 抑制	[51]
UiO-66-(OH) ₂ @Fe ₂ O ₃ @CFs	NO ₃ ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 、CO ₃ ²⁻	5~10	影响小	[37]
MFC@UiO-66	Cl ⁻ 、NO ₃ ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 、HA	5~80 0.5~5	影响小 影响小	[38]
NH-SA-Zr-bentonite	HCO ₃ ⁻ 、F ⁻	5~500	抑制	[50]

酸盐吸附量下降,这是因为与其他阴离子相比, SO_4^{2-} 与吸附剂的结合能力较强,占据了更多的吸附活性位点.此外,空间结构因素也可能起到一定作用,磷酸盐和 SO_4^{2-} 的空间结构均为四面体,这种几何形状可能导致二者更容易与材料结合.

共存离子的浓度或溶液的离子强度会影响磷酸盐的吸附.当磷酸盐通过形成球内配合物被吸附时,吸附剂对磷酸盐的吸附不随离子强度的增加而改变,甚至可能随着离子强度增大而增强;然而,若磷酸盐以形成外球表面配合物的形式吸附,则吸附剂对磷酸盐的吸附随离子强度的增加而减少.

共存阴离子干扰磷酸盐吸附过程主要体现在两个方面:首先,某些共存阴离子的存在可能提高了溶液的pH值,不利于磷酸盐的吸附;其次,与吸附剂具有强配位能力的共存阴离子进入溶液后,可能占据了吸附剂表面的活性位点,削弱磷酸盐的吸附效果.例如, HCO_3^- 会影响磷酸盐的吸附,降低除磷效率,原因可能是 HCO_3^- 增加了水溶液的pH值,降低了材料与磷之间的静电吸引力,此外 HCO_3^- 占据了原本可吸附磷酸盐的吸附位点,导致材料的吸附能力下降.同样, F^- 的存在也会对磷酸盐吸附过程产生了不利影响.固有电负性较强的 F^- 离子容易占

据质子化吸附剂表面,对磷酸盐吸附过程产生明显的负面影响. F^- 和吸附剂的结合与磷酸盐相似, F^- 离子的存在对磷酸盐吸附过程具有明显的竞争作用^[52].

共存阳离子如 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的存在会增强对P的去除,而 Na^+ , K^+ 和 NH_4^+ 则没有显著影响.这是由于游离 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对阴离子具有很强的亲和力,可以与磷酸盐形成低 K_{sp} 值的Ca/Mg-P沉淀, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 可以独立沉淀和结晶P,从而提高P的去除率.

值得注意的是,腐植酸在天然水中普遍存在,能够与 ZrO_2 形成络合物,因此,水中腐植酸的存在可能会影响磷酸盐的吸附^[51].

3.4 温度

温度在吸附过程中扮演重要角色.通常温度的升高会引起吸附剂孔隙大小的变化和吸附剂表面的活化,从而增加吸附^[14].研究表明大多数吸附剂对磷酸盐的吸附量随着温度的升高而增加,表明这些吸附剂对磷酸盐的吸附是吸热反应机制^[24].

表7列举了部分除磷吸附剂的热力学参数,由此可知:在所有考察的温度条件下,计算得到的吉布斯自由能变化(ΔG°)均为负值,表明磷酸盐在吸附剂上的吸附是一个自发的过程.当温度升高时, ΔG° 的数值降低,表明在较高温度下吸附过程的自

表7 温度对吸附剂去除磷酸盐的影响

Tab. 7 Effect of temperature on removal of phosphate by adsorbent

吸附剂	检测温度范围/°C	最高吸附时温度值/°C	热力学参数	参考文献
SP-Zr-La	15~45	45		[24]
$\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{ZrO}_2$	15~35	35	ΔG° : -37.0 kJ·mol ⁻¹ (在 15 °C)	[20]
			ΔH° : 13.4 kJ·mol ⁻¹	
			ΔS° : 0.175 kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	
Zr-Fe oxide	20~40	40	ΔG° : -0.878 kJ·mol ⁻¹ (在 20 °C)	[16]
			ΔH° : 9.147 kJ·mol ⁻¹	
			ΔS° : 0.034 kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	
Zr/Al-Mt	25~35	35	ΔG° : -5.91 kJ·mol ⁻¹ (在 30 °C)	[42]
			ΔH° : 17.64 kJ·mol ⁻¹	
			ΔS° : 0.078 kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	
am-Zr/MgFe-LDH	17~51	51	ΔG° : -19.81 kJ·mol ⁻¹ (在 17 °C)	[21]
			ΔH° : 24.54 kJ·mol ⁻¹	
			ΔS° : 0.078 kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	
La-Zr-D201	15~45	45	ΔG° : -0.593 kJ·mol ⁻¹ (在 25 °C)	[28]
			ΔH° : 19.671 kJ·mol ⁻¹	
			ΔS° : 0.026 kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	
Fe-Zr-La tri-metal oxide	4~40	40	ΔG° : -3.830 kJ·mol ⁻¹ (在 4 °C)	[23]
			ΔH° : 125.7 kJ·mol ⁻¹	
			ΔS° : 0.026 kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	
Zr-modified carbon nanotube	20~40	40	ΔG° : -1.31 kJ·mol ⁻¹ (在 20 °C)	[33]
			ΔH° : 50.3 kJ·mol ⁻¹	
			ΔS° : 0.176 kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	

发性增加.此外,焓变(ΔH°)为正值,证实了吸附过程的吸热性质.实验结果还显示磷酸盐吸附量随温度的升高而增大,与此同时熵变(ΔS°)也为正值,表明磷酸盐离子与吸附剂之间具有良好的亲和力,并且吸附过程中固液界面处分子排列的混乱度或随机性增加.

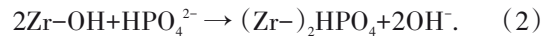
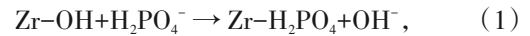
4 锆改性吸附剂去除磷酸盐的机制

吸附剂对磷酸盐的吸附性能,可以从其吸附等温线、动力学特性及共存离子的影响等方面进行宏观描述,但这些研究并未深入到分子层面以揭示吸附作用的具体微观机制.针对锆改性吸附剂对磷酸盐的去除效能,目前主要归纳为以下四个关键机制.

4.1 配体交换

锆改性后的吸附剂表面可能形成具有高活性的锆羟基(Zr-OH)或其他活性位点,与磷酸根离子发生交换,即磷酸根阴离子通过共价化学键与金属水合氧化物表面的金属阳离子结合,从而释放原先

附着于金属离子上的 $-\text{OH}^{[23]}$.以 H_2PO_4^- 为例,可表示为式(1)和(2):



4.2 Lewis 酸碱相互作用

在低pH值条件下,由于溶液中过剩的氢离子,金属活性位点被质子化并表现为弱酸(路易斯酸),作为电子接受体;磷酸根阴离子则表现为弱碱(路易斯碱),作为电子供体.而在碱性pH条件下,金属活性位点去质子化并带负电荷而成为弱碱(路易斯碱),而磷酸根阴离子成为弱酸(路易斯酸).这意味着金属活性位点与磷酸根阴离子之间存在电子给体-受体即路易斯酸-碱相互作用(见图1).另外,在路易斯酸-碱相互作用机制中,金属活性位点可能与磷酸盐中的氧阴离子形成M—O配位键.当一个磷酸分子接近金属中心时,簇表面会释放一个 H_2O 分子,通过路易斯酸碱相互作用可以形成单齿配合物.这个单齿配合物可能会继续与未反应的相邻 $-\text{H}_2\text{O}/-\text{OH}$ 物种反应,进而形成双齿配合物^[53],如图1所示.

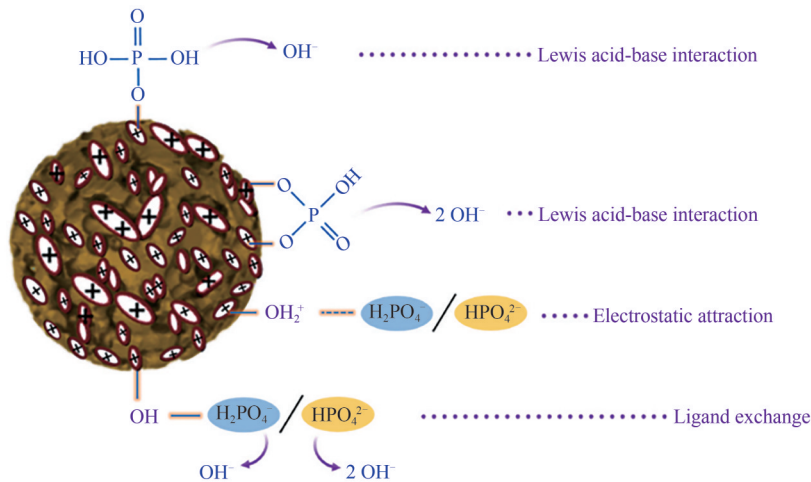
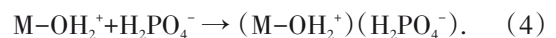


图1 吸附磷酸盐的联合机理示意图^[53]

Fig. 1 Schematic diagram of the combined mechanism of phosphate adsorption^[53]

4.3 静电作用

根据配体交换原理,磷酸盐吸附后溶液pH值升高.在酸性条件下,磷酸盐吸附后溶液pH增大;而在碱性条件下,磷酸盐吸附后溶液pH值降低,这表明配体交换可能不是唯一的除磷机制.同时,静电相互作用也可归因于磷酸盐吸附.当 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时,吸附剂表面以 M-OH_2^+ 的形式质子化带正电,可通过静电吸引增强对磷酸盐的吸附;当 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时,表面以 M-O^- 形式脱质子带负电,可抑制静电斥力对磷酸盐的吸附^[29].以 H_2PO_4^- 为例,静电吸引可表示为式(3)和(4):

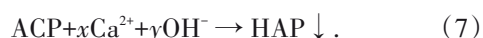
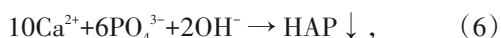
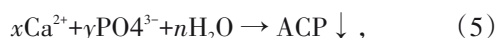


4.4 表面沉积

当磷酸盐沉淀物在溶液中的离子积超过其溶度积常数时,可能会生成磷酸盐的沉淀.含有钙、锌、铝和镁等金属成分的吸附剂上容易形成磷酸盐化合物的表面沉淀.此过程是快速的、不容易逆转的.

钙是很多吸附剂材料的重要成分.对于含有大量可溶性钙盐和高pH值的含磷废水,可以通过形成磷酸钙(ACP)甚至羟基磷灰石(HAP)直接去

除^[54]. 在 pH>7 的水溶液中, Ca²⁺ 倾向于与磷酸盐发生共沉淀形成 Ca-P 复合物, 此类沉淀通常以细小颗粒和/或胶体的形式存在. 无定形磷酸钙沉淀(ACP)最初是由于 OH⁻ 的释放(pH 为 8~14)而形成的, 随着 Ca-P 沉积的增加和 OH⁻ 在碱性再生过程中的进一步浓缩, ACP 逐渐转化为 HAP 晶体, 可表示为式(5)和(7):



5 总结与展望

锆因其通过路易斯酸碱相互作用和内球络合作用对磷酸盐具有优异的结合能力, 加之其在碱性条件下易于再生、环境兼容性好、在广泛 pH 范围内的低溶解度以及良好的抗氧化性能, 成为一种极具潜力的除磷吸附剂. 当前已有大量研究通过锆改性吸附材料以增强其对磷酸盐的吸附性能, 并系统研究了不同影响因素下磷酸盐的去除效果与机制. 然而, 该领域仍有诸多挑战亟待深入探索, 未来的研究可以从以下四个方向进行:

(1) 材料创新与优化: 开发新型锆基复合吸附材料, 旨在设计具有更大比表面积和孔隙体积的结构, 显著提高对阴离子磷酸盐的吸附速率与容量; 同时, 简化合成工艺流程、降低成本并减轻对后续环境的影响是推进磷酸盐吸附剂实际应用的关键要素;

(2) 构效关系解析: 深入研究复合材料各组成部分对磷酸盐吸附与去除机制的具体贡献, 建立全面且精确的构效关系模型;

(3) 吸附剂循环利用技术研究: 针对吸附剂使用后的有效分离与回收再利用问题进行攻关, 尤其是纳米级颗粒吸附剂因其分离难度大、循环使用性能受限, 限制了其实用化进程, 因此需要寻求更为高效的分离与再生方法;

(4) 实际环境条件下的性能评估: 现有研究主要集中在常规条件下的磷污染物去除, 但在中度或极端环境条件(如氧化还原条件变化、温度波动和不同的 pH 值)下, 吸附材料的稳定性与实用性研究相对匮乏. 鉴于复杂废水体系的实际处理需求, 深入探究此类条件下复合吸附剂对磷酸盐的有效去除效果至关重要.

参 考 文 献

- [1] 付涛, 党浩铭, 梁海含, 等. 珠江口氮磷、重金属的分布及水环境安全评价[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2023, 42(2): 157-165.
- [2] VAN VUUREN D P, BOUWMAN A F, BEUSEN A H W. Phosphorus demand for the 1970-2100 period: A scenario analysis of resource depletion [J]. *Global Environmental Change*, 2010, 20(3): 428-439.
- [3] BARCA C, GÉRENTE C, MEYER D, et al. Phosphate removal from synthetic and real wastewater using steel slags produced in Europe [J]. *Water Research*, 2012, 46(7): 2376-2384.
- [4] RAY J, JANA S, TRIPATHY T. Synthesis of dipolar grafted hydroxyethyl cellulose and its application for the removal of phosphate ion from aqueous medium by adsorption [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 109: 492-506.
- [5] YE Y Y, NGO H H, GUO W S, et al. Insight into biological phosphate recovery from sewage [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 218: 874-881.
- [6] LUO X G, LIU C, YUAN J, et al. Interfacial solid-phase chemical modification with mannich reaction and Fe(III) chelation for designing lignin-based spherical nanoparticle adsorbents for highly efficient removal of low concentration phosphate from water [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(8): 6539-6547.
- [7] OGUZ E. Removal of phosphate from aqueous solution with blast furnace slag [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 114(1/3): 131-137.
- [8] SOUSA V S, RIBAU TEIXEIRA M. Metal-based engineered nanoparticles in the drinking water treatment systems: A critical review [J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 707: 136077.
- [9] BACELO H, PINTOR A M A, SANTOS S C R, et al. Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122566.
- [10] LIN J W, ZHAN Y H, WANG H, et al. Effect of calcium ion on phosphate adsorption onto hydrous zirconium oxide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 309: 118-129.
- [11] 朱锦琦, 刘涛, 芮婷苇, 等. 锆基吸附剂去除水体磷酸盐的研究进展 [J]. *山东化工*, 2023, 52(9): 103-107, 110.
- [12] SU Y, CUI H, LI Q, et al. Strong adsorption of phosphate by amorphous zirconium oxide nanoparticles [J]. *Water Research*, 2013, 47(14): 5018-5026.

- [13] LIU H L, SUN X F, YIN C Q, et al. Removal of phosphate by mesoporous ZrO_2 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(2/3): 616-622.
- [14] JOHIR M A H, PRADHAN M, LOGANATHAN P, et al. Phosphate adsorption from wastewater using zirconium (IV) hydroxide: Kinetics, thermodynamics and membrane filtration adsorption hybrid system studies[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 167: 167-174.
- [15] LONG F, GONG J L, ZENG G M, et al. Removal of phosphate from aqueous solution by magnetic Fe-Zr binary oxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171(2): 448-455.
- [16] ZHANG C, LI Y Q, WANG F H, et al. Performance of magnetic zirconium-iron oxide nanoparticle in the removal of phosphate from aqueous solution[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 396: 1783-1792.
- [17] WANG Z, FANG W K, XING M C, et al. A bench-scale study on the removal and recovery of phosphate by hydrous zirconia-coated magnetite nanoparticles [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, 424: 213-220.
- [18] GUAN T, KUANG Y, LI X D, et al. The recovery of phosphorus from source-separated urine by repeatedly usable magnetic $Fe_3O_4@ZrO_2$ nanoparticles under acidic conditions [J]. *Environment International*, 2020, 134: 105322.
- [19] SU Y, YANG W Y, SUN W Z, et al. Synthesis of mesoporous cerium-zirconium binary oxide nanoadsorbents by a solvothermal process and their effective adsorption of phosphate from water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 268: 270-279.
- [20] LIN J W, HE S Q, WANG X X, et al. Removal of phosphate from aqueous solution by a novel $Mg(OH)_2/ZrO_2$ composite: Adsorption behavior and mechanism[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 561: 301-314.
- [21] NURYADIN A, IMAI T, KANNO A, et al. Phosphate adsorption and desorption on two-stage synthesized amorphous- $ZrO_2/Mg-Fe$ layered double hydroxide composite [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 266: 124559.
- [22] SCHNEIDER M, DRENKOVA-TUHTAN A, SZCZERBA W, et al. Nanostructured $ZnFeZr$ oxyhydroxide precipitate as efficient phosphate adsorber in waste water: Understanding the role of different material-building-blocks[J]. *Environmental Science: Nano*, 2017, 4(1): 180-190.
- [23] LIU B, LOU S C, ZENG Y, et al. High-efficiency adsorption of phosphate by Fe-Zr-La tri-metal oxide composite from aqueous media: Performance and mechanism [J]. *Advanced Powder Technology*, 2021, 32(12): 4587-4598.
- [24] DU W Y, LI Y R, XU X, et al. Selective removal of phosphate by dual Zr and La hydroxide/cellulose-based bio-composites [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 533: 692-699.
- [25] ZHANG Y Z, LI Y G, CHEN Z G, et al. Preparation of Fe/Zr bimetallic oxide beads and its performance and mechanism for advanced treatment of actual phosphorus-containing wastewater [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 55: 104186.
- [26] WANG Z, XING M C, FANG W K, et al. One-step synthesis of magnetite core/zirconia shell nanocomposite for high efficiency removal of phosphate from water [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 366: 67-77.
- [27] FANG L P, WU B L, LO I M C. Fabrication of silica-free superparamagnetic $ZrO_2@Fe_3O_4$ with enhanced phosphate recovery from sewage: Performance and adsorption mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 319: 258-267.
- [28] DU Y, WANG X, NIE G Z, et al. Enhanced phosphate removal by using La-Zr binary metal oxide nanoparticles confined in millimeter-sized anion exchanger [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 580: 234-244.
- [29] WEI T, ZHANG G M, LONG Z Q, et al. Advanced phosphate removal by La-Zr-Zn ternary oxide: Performance and mechanism [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 817: 152745.
- [30] GEMEDA B S, TSEGAYE B A, YITAYAL A W, et al. Mg/Zr modified nanobiochar from spent coffee grounds for phosphate recovery and its application as a phosphorous release fertilizer [J]. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2023, 19: 100766.
- [31] WANG W J, ZHANG H P, ZHANG L, et al. Adsorptive removal of phosphate by magnetic $Fe_3O_4@C@ZrO_2$ [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 469: 100-106.
- [32] XIONG W P, TONG J, YANG Z H, et al. Adsorption of phosphate from aqueous solution using iron-zirconium modified activated carbon nanofiber: Performance and mechanism [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 493: 17-23.
- [33] GU Y F, YANG M M, WANG W L, et al. Phosphate adsorption from solution by zirconium-loaded carbon nanotubes in batch mode [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2019, 64(6): 2849-2858.

- [34] LIN K Y A, CHEN S Y, JOCHEMS A P. Zirconium-based metal organic frameworks: Highly selective adsorbents for removal of phosphate from water and urine [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, 160: 168-176.
- [35] KONG L C, ZHANG J, WANG Y, et al. Bowknot-like Zr/La bimetallic organic frameworks for enhanced arsenate and phosphate removal: Combined experimental and DFT studies [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 614: 47-57.
- [36] ÖZÇELİK G, ÇAVUŞOĞLU F C, ÖZKARAYDINOĞLU Ş, et al. Enhanced & effective phosphate recovery from water by indium fumarate & zirconium fumarate metal-organic frameworks: Synthesis, characterization, adsorption, kinetic and isotherm studies [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2022, 29: 101719.
- [37] ZENG S, LIU Y S, WANG Y M, et al. Photo-Fenton self-cleaning carbon fibers membrane supported with Zr-MOF@Fe₂O₃ for effective phosphate removal from algae-rich water [J]. *Chemosphere*, 2023, 323: 138175.
- [38] LIU T, ZHENG S R, YANG L Y. Magnetic zirconium-based metal-organic frameworks for selective phosphate adsorption from water [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 552: 134-141.
- [39] LI M H, LIU Y B, LI F, et al. Defect-rich hierarchical porous UiO-66 (Zr) for tunable phosphate removal [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55 (19): 13209-13218.
- [40] HUO J W, MIN X P, WANG Y. Zirconium-modified natural clays for phosphate removal: Effect of clay minerals [J]. *Environmental Research*, 2021, 194: 110685.
- [41] ZOU Y, ZHANG R, WANG L, et al. Strong adsorption of phosphate from aqueous solution by zirconium-loaded Ca-montmorillonite [J]. *Applied Clay Science*, 2020, 192: 105638.
- [42] HUANG W Y, CHEN J, HE F, et al. Effective phosphate adsorption by Zr/Al-pillared montmorillonite: Insight into equilibrium, kinetics and thermodynamics [J]. *Applied Clay Science*, 2015, 104: 252-260.
- [43] LIN J W, JIANG B H, ZHAN Y H. Effect of pre-treatment of bentonite with sodium and calcium ions on phosphate adsorption onto zirconium-modified bentonite [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 217: 183-195.
- [44] WAN J, ZHU C, HU J, et al. Zirconium-loaded magnetic interpenetrating network chitosan/poly (vinyl alcohol) hydrogels for phosphorus recovery from the aquatic environment [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 423: 484-491.
- [45] SHAN S, TANG H, ZHAO Y, et al. Highly porous zirconium-crosslinked graphene oxide/alginate aerogel beads for enhanced phosphate removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 779-789.
- [46] JIANG L, HUANG T J, FENG S, et al. Zirconium(IV) functionalized magnetic nanocomposites for extraction of organophosphorus pesticides from environmental water samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1456: 49-57.
- [47] TANG Y Q, ZONG E M, WAN H Q, et al. Zirconia functionalized SBA-15 as effective adsorbent for phosphate removal [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 155: 192-200.
- [48] XU H, ZENG W, LI S, et al. Hydrated zirconia-loaded resin for adsorptive removal of phosphate from wastewater [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 600: 124909.
- [49] GU Y, XIE D H, MA Y, et al. Size modulation of zirconium-based metal organic frameworks for highly efficient phosphate remediation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(37): 32151-32160.
- [50] XI H, LI Q Q, YANG Y, et al. Highly effective removal of phosphate from complex water environment with porous Zr-bentonite alginate hydrogel beads: Facile synthesis and adsorption behavior study [J]. *Applied Clay Science*, 2021, 201: 105919.
- [51] LIU T, FENG J K, WAN Y Q, et al. ZrO₂ nanoparticles confined in metal organic frameworks for highly effective adsorption of phosphate [J]. *Chemosphere*, 2018, 210: 907-916.
- [52] DONG Q, WANG Y P, CHOW Y T, et al. Efficient removal of phosphate from aqueous solution by mesoporous Zr/La hydroxide fibers prepared with high-pressure steam heat treatment [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106697.
- [53] YANG J, LU Y Y, ELTOHAMY K M, et al. Zr/Zn nanocomposites modified ceramsite enhances phosphorus removal from agricultural drainage water [J]. *Chemosphere*, 2023, 340: 139852.
- [54] ZHANG Y Y, SHE X W, GAO X, et al. Unexpected favorable role of Ca²⁺ in phosphate removal by using nanosized ferric oxides confined in porous polystyrene beads [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(1): 365-372.