

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2024.025



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



## 锰基材料除磷研究综述

翟俊<sup>1,2</sup>, 何文韬<sup>1</sup>, 刘文博<sup>2</sup>

(1. 重庆大学 环境与生态学院, 重庆 400045; 2. 重庆大学溧阳智慧城市研究院, 江苏 常州 213300)

**摘要:**富营养化是一个全球性问题,威胁着饮用水安全乃至整个生态系统平衡。水体中磷(以磷酸盐为主)的过量排放是引起富营养化的重要原因之一,控制水体中磷的浓度,特别是磷酸盐浓度,具有重要意义。锰基材料具有良好的磷酸盐去除潜力,但目前缺乏对其系统性的归纳,是一种没有得到重视的金属基材料。对锰基材料在磷酸盐去除领域的研究已经从单一的锰氧化物发展到混合金属氧化物和氢氧化物、金属-载体复合材料和层状双金属氢氧化物等,同时,电辅助吸附法、等离子体法等新兴方法的出现进一步强化了锰基材料去除磷酸盐的能力。综述了不同锰基材料去除磷酸盐的效果与机理,并对不同锰基材料去除磷酸盐的应用前景进行了评述;从提高 pH<sub>pzc</sub> 或加强静电效应的角度,分析总结了强化锰基材料去除磷酸盐的方法;基于现有研究内容,提出了现有研究的不足之处及未来的发展方向,以期对锰基材料去除磷酸盐的研究提供参考。

**关键词:**磷酸盐;锰基材料;吸附;饮用水;废水处理

**中图分类号:**X703.5      **文献标志码:**A      **文章编号:**2096-6717(2025)03-0218-11

## Review of Mn-based materials for phosphate removal

ZHAI Jun<sup>1,2</sup>, HE Wentao<sup>1</sup>, LIU Wenbo<sup>2</sup>

(1. College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China; 2. Institute for Smart City of Chongqing University in Liyang, Changzhou 213300, Jiangsu, P. R. China)

**Abstract:** Eutrophication is a global issue that threatens drinking water safety and even the entire ecological balance. The excessive discharge of phosphorus (mainly in phosphate) in water is one of the important reasons for eutrophication. Therefore, controlling the concentration of phosphorus in water, especially phosphate concentration, is of great significance. Mn-based materials have good potential for phosphate removal, but existing reviews lack a systematic summary of them, making this metal-based material that has not received enough attention. In fact, research on Mn-based materials in the field of phosphate removal has evolved from single manganese oxides to mixed metal oxides and hydroxides, metal-support composite materials, and layered double hydroxides (LDHs). Meanwhile, the emerging methods such as electro assisted adsorption and plasma further enhance the ability of Mn-based materials to remove phosphates. The present article reviews the effects and mechanisms of phosphate removal using different Mn-based materials, and evaluates the application prospect of phosphate removal using different Mn-based materials. Then, from the perspective of increasing

**收稿日期:**2024-02-02

**基金项目:**重庆市技术创新与应用发展专项(cstc2021jscx-jbgsX0005);国家自然科学基金(52000015)

**作者简介:**翟俊(1977-),男,教授,主要从事废水处理理论与技术研究,E-mail:zhaijun@cqu.edu.cn。

**Received:** 2024-02-02

**Foundation items:** Chongqing Special Project of Technological Innovation and Application Development (No. cstc2021jscx-jbgsX0005); National Natural Science Foundation of China (No. 52000015)

**Author brief:** ZHAI Jun (1977-), professor, main research interests: theory and technology of wastewater treatment, E-mail: zhaijun@cqu.edu.cn.

pHpzc or enhancing electrostatic effects, several methods for enhancing phosphate removal in Mn-based materials are analyzed and summarized. Finally, based on the existing research, the current shortcomings and future development directions are proposed in order to provide a reference for future research on phosphate removal using Mn-based materials.

**Keywords:** phosphate; Mn-based materials; adsorption; drinking water; wastewater treatment

水体中磷的过量排放是引起富营养化的重要原因之一<sup>[1-2]</sup>。研究表明,磷酸盐是磷在水体中存在的主要形式之一,当磷浓度超过 100 μg/L 时,就会引起水体富营养化<sup>[3]</sup>。由水体富营养化造成的藻类大量繁殖会使其分泌的有毒化合物增加并使水体溶解氧水平降低,严重威胁生态系统稳定、饮用水安全和人类健康<sup>[4-5]</sup>。因此,控制水体中磷的浓度具有重要意义。

水体除磷的主要目标是去除水中溶解性的磷酸盐。目前,化学法、生物法和吸附法是用用于水体除磷的主要方法。化学法是通过添加化学物质(如 Fe<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup>)形成不溶性磷酸盐沉淀物,在高效快速除磷的同时会不可避免地产生金属磷酸盐污泥,造成二次污染<sup>[6]</sup>。生物法依赖聚磷菌在厌氧条件下释放磷,在好氧条件下积累磷,但在微量磷酸盐水平上去除效果较差,操作条件要求高且同样会产生剩余污泥<sup>[7-8]</sup>。吸附法是利用吸附剂多孔或比表面积大的特征,将水中磷酸盐进行分离去除的方法。该方法高效便捷,应用广泛。目前,常见的吸附剂包括金属基材料、黏土矿物、碳基材料、多孔硅材料等<sup>[9-12]</sup>。这些材料在应用于除磷时往往需要进行合成或加工改性,以提升其对磷酸盐的吸附效果,生产成本较高。因此,如何获取吸附容量大且价格相对低廉的吸附材料一直是一个难题。

由于吸附能力强、吸附速率快等特点,金属基材料作为磷酸盐吸附剂备受关注。选择兼具价格及效果的金属基材料用于磷酸盐去除应考虑以下问题:1)金属在地壳中的丰度,丰度往往决定产量以及市场价格;2)金属对磷酸盐的亲合力,可用金属磷酸盐沉淀的溶度积常数( $K_{sp}$ )表征。在常见的金属元素中,锰兼具了较高的丰度以及对磷酸盐较高的亲合力(表 1)。此外,锰的掺杂能有效防止材料结晶化,提升材料对磷酸盐的吸附能力<sup>[13]</sup>。其次,锰基材料中的锰具备一定氧化能力,能参与氧化还原反应,例如异化锰还原等可能会使其产生更丰富的微孔和更多的活性位点,同样有利于材料对磷酸盐的吸附<sup>[14-16]</sup>。因此,锰基材料是一种极具潜力的磷酸盐吸附剂。

尽管锰基材料具有良好的磷酸盐去除潜力,但缺乏对其除磷效果和机理的系统性归纳梳理,是一

表 1 不同金属在地壳中的丰度以及对应磷酸盐沉淀的  $pK_{sp}$ <sup>[17]</sup>  
Table 1 The crustal abundance of different metals and  $pK_{sp}$  of their corresponding phosphate precipitation<sup>[17]</sup>

元素	地壳中的丰度/ $10^{-6}$	对应金属磷酸盐 $pK_{sp}$
Al	82 000	20. 01
Fe	63 000	15. 00
Ca	50 000	28. 68
Mg	29 000	23. 98
Mn	950	27. 07
Zr	130	132. 00
Zn	79	32. 04
Cu	68	36. 85
La	34	22. 43

种没有得到重视的金属基材料。事实上,锰基材料在磷酸盐去除领域的研究已经从单一锰氧化物发展到混合金属氧化物和氢氧化物、金属-载体复合材料和层状双金属氢氧化物(LDHs)等。也有一些新兴的方法出现,用于强化锰基材料去除磷酸盐。因此,有必要对锰基材料去除磷酸盐进行系统性综述,以期今后的研究提供参考。笔者综述不同锰基材料去除磷酸盐的效果与机理,并对不同锰基材料去除磷酸盐的应用前景进行评述;从提高 pHpzc 或加强静电效应的角度,分析总结强化锰基材料去除磷酸盐的几种方法;根据现有的研究内容提出目前研究的不足之处以及未来的发展方向。

## 1 不同锰基材料除磷

### 1.1 锰氧化物

MnO<sub>2</sub>是一种典型锰氧化物,包括结晶相和无定型相。而结晶相的 MnO<sub>2</sub>由[MnO<sub>6</sub>]八面体单元组成,根据晶型结构又分为 α-MnO<sub>2</sub>、β-MnO<sub>2</sub>、γ-MnO<sub>2</sub>、ε-MnO<sub>2</sub>、δ-MnO<sub>2</sub> 以及 λ-MnO<sub>2</sub><sup>[18]</sup>。其中 β-MnO<sub>2</sub>、γ-MnO<sub>2</sub>、δ-MnO<sub>2</sub>对磷酸盐的吸附能力分别为 1.5、0.8、0.6 mg/g<sup>[19-21]</sup>。以上吸附数据表明,MnO<sub>2</sub>对磷酸盐有一定去除能力,但与其他金属氧化物相比并不占优势(见表 2),原因可能是 MnO<sub>2</sub>单一的磷酸盐去除方式。研究表明<sup>[22-23]</sup>,MnO<sub>2</sub>主要以静电效应的方式去除磷酸盐,即当溶液 pH 值小于矿物零电荷点(pHpzc)时,溶液中的 H<sup>+</sup>会与材料表面的羟基反应,生成质子化带正电的羟基,从而吸附带负电的磷酸盐(见图 1)。而锰氧化物的 pHpzc 一般在 2~6

之间,使得在中性或碱性条件下锰氧化物对磷酸盐的去除能力较低,因此,水体 pH 值是影响锰矿物去除磷酸盐的重要因素。除 pH 值外,碱性阳离子,如  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  以及过渡金属离子,如  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  被证明能够诱导  $\text{MnO}_2$  对磷酸盐的吸附,而  $\text{SO}_4^{2-}$  则会抑制吸附<sup>[24-26]</sup>。与传统吸附不同的是, $\beta\text{-MnO}_2$  对磷酸盐的吸附能力被认为会随着温度的上升而下降<sup>[27]</sup>。

表 2 不同金属氧化物的磷酸盐去除能力

Table 2 Phosphate removal ability of different metal oxides

金属氧化物	吸附能力/(mg/g)	参考文献
$\beta\text{-MnO}_2$ (合成)	1.5	[21]
$\delta\text{-MnO}_2$ (合成)	0.8	[20]
$\gamma\text{-MnO}_2$ (合成)	0.6	[19]
天然锰矿物	0.4	[32]
水铁矿	21.7	[9]
磁铁矿	18.8	[9]
氧化锆	21.9	[33]
氧化铝	20.9	[34]

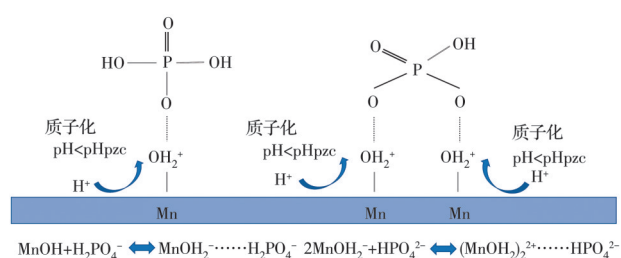


图 1 静电效应去除磷酸盐示意图

Fig. 1 Diagram of phosphate removal through electrostatic attraction

在应用方面,以锰矿物为基质的人工湿地能有效除磷<sup>[28]</sup>。研究表明,锰矿物人工湿地对总磷(TP)的平均去除率可达 65.1%,而不含锰时则为 43.2%<sup>[29]</sup>。对比试验表明,即使与核桃壳或砾石等传统基质相比,锰矿物作为人工湿地基质也具有除磷的优势<sup>[30]</sup>。现有研究把锰矿物人工湿地除磷的机理归因为锰矿物的吸附能力或磷与锰的沉淀。此

外,有研究表明,水钠锰矿还可以通过促进湿地中植物根部对磷的吸收从而强化除磷效果<sup>[31]</sup>。

## 1.2 混合金属氧化物和氢氧化物

与单一组分的金属氧化物相比,不同金属组合而成的混合金属氧化物和氢氧化物可以弥补单一材料的缺点,并改善材料的性能及吸附能力。因此,Fe、Al 和 Zn 等金属已被用于与 Mn 复合,形成二元或三元金属氧化物和氢氧化物,用于磷酸盐去除。

Zhang 等<sup>[35]</sup>通过同步氧化共沉淀法合成了 Fe-Mn 二元金属氧化物,其对磷酸盐的最大吸附能力为 36.0 mg/g,优于无定型 FeOOH 以及锰氧化物。同样,通过氧化共沉淀法合成的 Al-Mn 二元金属氧化物吸附剂的磷酸盐吸附容量可达 59.8 mg/g,是 AlOOH 吸附容量的两倍<sup>[15]</sup>。而三元金属氧化物吸附剂,如 Mn-Zn-Ti 和 Fe-Mn-Zn 对磷酸盐的吸附能力更是高达 151.2、149.2 mg/g<sup>[36-37]</sup>。研究表明,除静电效应外,混合金属氧化物和氢氧化物去除磷酸盐的主要机制为配体交换,即磷酸盐取代吸附剂表面的羟基,与表面的金属阳离子之间形成共价化学键(见图 2)。除了良好的吸附效果,混合金属氧化物和氢氧化物的优势还有高选择性以及一定的重复利用性。研究表明, $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  以及  $\text{SiO}_3^{2-}$  等共存阴离子基本不影响混合金属氧化物和氢氧化物对磷酸盐的去除,而溶解性有机碳(DOC)则有一定影响,总体来说,这类材料对磷酸盐具备较好的选择性吸附能力<sup>[38]</sup>。此外,研究表明,将混合金属氧化物和氢氧化物在 NaOH 溶液中经历多次吸附-解吸附后,其对磷酸盐仍保留 80% 以上的去除效果,证明了材料良好的重复利用性<sup>[39]</sup>。而 pH 值与温度是影响这类材料去除磷酸盐的重要因素。由于材料对磷酸盐的吸附过程属吸热反应以及吸附过程依赖静电效应的机制,材料对磷酸盐的去除效果随体系温度的上升而增加,随体系 pH 值的增加而下降<sup>[40-41]</sup>。

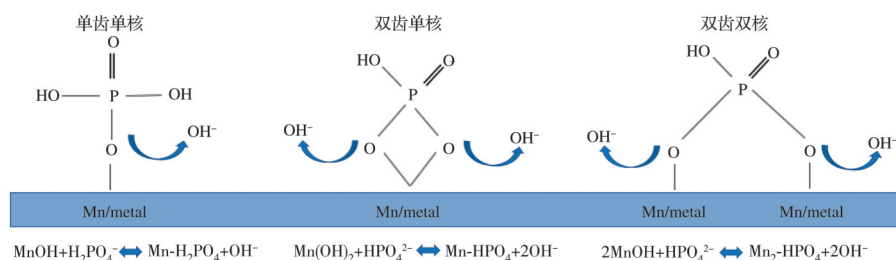


图 2 配体交换去除磷酸盐示意图

Fig. 2 Diagram of phosphate removal through ligand exchange

尽管混合金属氧化物和氢氧化物具有上述优势,但这类吸附剂大多属于纳米材料,其在水体中

容易聚集的特性以及后期难以从水体中分离的缺点限制了它们的应用。解决上述应用问题的主要



方法之一是将材料固化。例如,Du等<sup>[13]</sup>用共沉淀法结合聚乙烯醇(PVA)固化合成了一种颗粒态的Fe-Mn吸附剂,其对磷酸盐的吸附能力为18.4 mg/g,低于前述混合金属氧化物和氢氧化物,但固化后的材料具备了良好的机械强度,得以在实际水体中应用。此外,对材料结构进行微观调控,合成3D分层结构的金属氧化物是解决纳米材料应用问题的另一种思路,其相对较大的微米级颗粒保证了能够通过过滤高效分离或回收材料,最大限度地减少潜在的环境威胁<sup>[19]</sup>。

### 1.3 金属-载体复合材料

将纳米材料装载到具有高机械强度和高比表面积的载体上是解决前述纳米材料应用问题的更常用方法。

#### 1.3.1 离子交换树脂

离子交换树脂具有良好的机械强度以及化学稳定性,可以通过官能团的离子交换去除目标阳离子或阴离子<sup>[42]</sup>。用聚苯乙烯为主体的季铵基阴离子交换树脂固定水合氧化锰(HMO)后,HMO的磷酸盐去除能力从2.5 mg/g上升到了28.0 mg/g<sup>[43]</sup>。这类复合材料主要依赖阴离子树脂的非特异性吸附(离子交换)以及纳米材料的特异性吸附(配体交换)去除磷酸盐,同时,阴离子树脂的正电性还有利于磷酸盐的扩散以及富集(见图3)。此外,这类复合材料还被证明具有良好的选择性和重复利用性<sup>[44]</sup>。高浓度的共存阴离子,如 $\text{SO}_4^{2-}$ 或 $\text{HCO}_3^-$ 以及腐植酸基本不影响其对磷酸盐的去除,且通过NaOH-NaCl溶液吸附-解吸6次后,其磷酸盐吸附能力也基本没有变化。总的来说,以离子交换树脂为载体的复合材料极具使用价值,但成本较高且制备过程复杂,限制了其大规模应用。

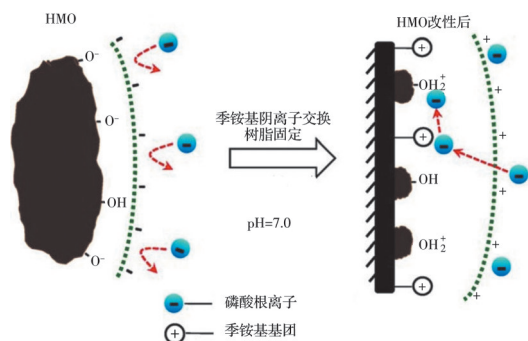


图3 HMO加载到含季铵基树脂前后去除磷酸盐示意图<sup>[43]</sup>

Fig. 3 Diagram of phosphate removal before and after loading HMO onto quaternary ammonium based resin<sup>[43]</sup>

#### 1.3.2 黏土矿物

黏土矿物总量大、价格低且具有较大的比表面积,在环境修复领域应用广泛。黏土矿物,如沸石本

身就对磷酸盐有一定吸附能力(约2.0 mg/g),且具有较大粒径,可以下沉到水体底部,从而吸附上覆水中的磷酸盐,甚至对土壤进行原位修复,因此是一种常用的载体材料<sup>[45-46]</sup>。而黏土矿物作为载体与离子交换树脂不同,不能提升锰基材料的磷酸盐去除能力,而仅起到载体的作用。分别通过Mn-Fe和Mn-Zr-Fe两种金属氧化物改性沸石,改性后沸石的磷酸盐去除能力从3.2 mg/g分别上升到11.8和20.9 mg/g<sup>[47]</sup>。同样,分别用 $\text{KMnO}_4$ 和 $\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4$ 改性陶粒,改性后陶粒的磷酸盐去除能力从1.2 mg/g分别上升到1.5、2.8 mg/g<sup>[45]</sup>。锰基材料与磷酸盐之间的静电效应和配体交换过程是锰基材料-黏土矿物复合材料去除磷酸盐的主要机制。此外,还有研究表明,在富含氨氮的水体中,磷酸锰铵水合氧化物( $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )的形成也是HMO-沸石复合材料去除磷酸盐的途径之一<sup>[48]</sup>。共存阴离子和pH值是影响这类复合材料去除磷酸盐的主要因素, $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{CO}_3^{2-}$ 被认为对磷酸盐吸附有抑制作用,而低pH值以及金属阳离子,如 $\text{Ca}^{2+}$ 则有促进作用<sup>[49]</sup>。尽管这类材料对磷酸盐的吸附效果与混合金属氧化物和氢氧化物相比并不优越,但附着在大粒径的黏土矿物上能够良好解决纳米材料的应用问题,且选择黏土矿物为载体有成本低的优势,更适合在实际工程中应用。

#### 1.3.3 生物炭

生物炭是动植物的生物质在无氧或厌氧条件下通过热解或水热处理而制成的具备多孔结构的碳质材料,近年来作为吸附剂备受关注<sup>[50]</sup>。然而,生物炭表面存在羧酸和酚类化合物,使其呈现负电性,限制了其对磷酸盐的吸附<sup>[51]</sup>。以生物炭为载体一方面解决了纳米材料的应用问题,另一方面也是对生物炭原材料的资源化利用,其成本比黏土矿物更低,也更有应用价值。例如,污泥本身对磷酸盐不呈现去除效果,而通过水热法合成锰铝立方尖晶石-污泥复合材料后,污泥对磷酸盐的吸附能力提升至28.2 mg/g<sup>[52]</sup>。同样,用 $\text{KMnO}_4$ 改性粪便生物炭后,对磷酸盐的去除能力提升为8.4 mg/g<sup>[53]</sup>。研究表明,这类复合材料去除磷酸盐的机制为静电效应、配体交换以及金属与磷酸盐在复合材料表面的沉淀。在应用方面,通过固定床处理实际废水的研究表明,这类复合材料对10.0 mg/g的废水有90%以上的磷酸盐去除效果,说明了良好的实际应用价值<sup>[54]</sup>。此外,盆栽实验表明,载磷后的复合材料可用作土壤肥料,有利于植物的生长、产量的提高以及植物和土壤中磷含量的提高<sup>[55]</sup>。而锰氧化物-生物炭复合材料用作土壤肥料还有助于协同修复被重

金属污染的土壤并防止 As 在植物中的累积(见图 4)<sup>[56]</sup>。因此,将载磷后的锰基材料-生物炭复合材料应用于土壤特别是盐碱地中,将是一种极具应用价值的资源化利用和磷素回收方式<sup>[57]</sup>。在选择生物炭时应着重考虑生物炭的产量以及易获取性。以茶叶或叶片等生物炭为载体具备一定可行性,但与污泥或粪便相比,这类生物炭产量低且受季节影响,难以大规模推广与应用<sup>[51,58]</sup>。有趣的是,有研究表明,与少硅生物炭相比,金属基材料选择富硅生物炭作为载体时对磷酸盐去除效果减弱,但后者载磷后用作土壤肥料更容易实现磷的提取或吸收,有利于磷素的回收<sup>[59]</sup>。

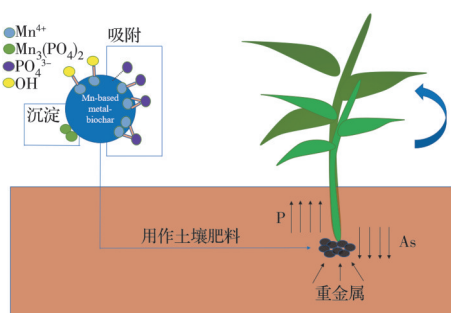


图 4 锰基-生物炭复合材料去除磷酸盐的机理以及作为肥料的应用<sup>[56]</sup>

Fig. 4 Diagram of phosphate removal mechanism of Mn-based biochar composite and their application as fertilizers<sup>[56]</sup>

#### 1.4 层状双金属氢氧化物

层状双金属氢氧化物(LDHs)又称水滑石或类水滑石,是一类具有二维纳米结构的层状材料,主要由带正电的阳离子片层和层间阴离子组成。其通式为 $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^+ [A^{n-}]_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ,其中 $M^{2+}$ 和 $M^{3+}$ 分别为二价和三价金属阳离子,而 $A^{n-}$ 则为 $n$ 价阴离子<sup>[60]</sup>。LDHs 中存在可交换阴离子(如 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 以及 $\text{CO}_3^{2-}$ ),从而产生了与磷酸盐进行离子交换的可能<sup>[61]</sup>。例如,通过共沉淀法合成的 $\text{FeMgMn-Cl-LDH}$ 对磷酸盐的最大吸附容量可达 $34.3 \text{ mg/g}$ <sup>[62]</sup>。研究表明,LDHs 去除磷酸盐的主要机理为静电效应、配体交换以及磷酸盐与层间阴离子之间的离子交换。此外,煅烧后的 LDHs 还会通过“记忆效应”去除磷酸盐,即在结构中插入溶液中的磷酸根,并恢复原本的层状结构<sup>[63]</sup>。除高吸附容量外,LDHs 对磷酸盐还具有高选择性以及高吸附速率,即共存离子对其磷酸盐去除影响较小且能够短时间完成对磷酸盐的吸附<sup>[64-65]</sup>。这类材料的缺点是稳定性较差,在酸性甚至中性条件下可能会溶出金属离子,使得金属与磷酸盐的沉淀( $\text{MPO}_4$ )也是 LDHs 去除磷酸盐的方式之一(见图 5)<sup>[66]</sup>。虽然金

属离子的溶出一定程度上有利于磷酸盐的去除,但不利于材料的稳定以及再生性。因此,合成 LDHs 时应重点考虑此问题。金属阳离子和层间阴离子的选取则被认为是影响 LDHs 稳定性的重要原因。LDHs 稳定性对于二价金属遵循 $\text{Mg} < \text{Mn} < \text{Co} \approx \text{Ni} < \text{Zn}$ 的顺序,对于三价金属遵循 $\text{Al} < \text{Fe}$ 的顺序<sup>[67]</sup>。对于层间阴离子则是 $\text{CO}_3^{2-}$ 优于其他 LDH 层间阴离子(如 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 等),原因可能是结合水分子碳酸根和复合材料表面羟基之间形成了强大的氢键,这种作用力阻碍了二价离子的溢出,提高了材料稳定性<sup>[68]</sup>。此外,有研究表明,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 将 $\text{Mn(II)Fe-CO}_3\text{-LDH}$ 氧化后,生成的 $\text{Mn(IV)Fe-CO}_3\text{-LDH}$ 不仅保持了层状结构,还提高了稳定性,在水体中基本没有 $\text{Mn}^{2+}$ 溶出,这为锰基 LDHs 的应用提供了新的思路<sup>[69]</sup>。而 LDHs 作为一种纳米材料同样面临难以与水体分离的问题。现有解决方法之一是在合成过程中加入 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,使其成为一种磁性材料,应用于水体后最终通过磁过滤器分离<sup>[66]</sup>。用聚丙烯酸酯黏结剂将 LDHs 制作成毫米级颗粒是一种更便捷的方法<sup>[70]</sup>。

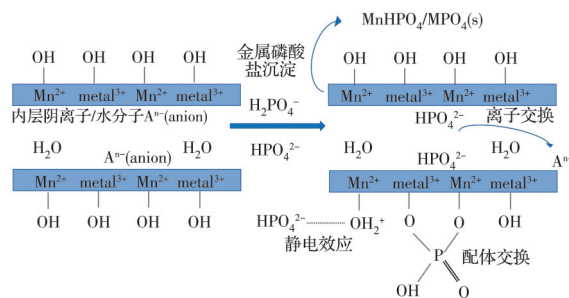


图 5 LDHs 去除磷酸盐的机理图<sup>[66]</sup>

Fig. 5 Diagram of phosphate removal mechanism of LDHs<sup>[66]</sup>

#### 1.5 其他

除上述材料外,还有一些锰基材料用于磷酸盐去除。

##### 1.5.1 金属有机框架材料

金属有机框架材料(MOFs)具有高比表面积和大量的活性位点,是一种相对较新的吸附剂<sup>[71]</sup>。其吸附能力强,但水稳定性较差,即在实际水体中易溶解。对于 Mn-MOF 材料,高温碳化是解决水稳定性的重要方法。在 $500^\circ\text{C}$ 高温中,将 Mn-MOF 材料碳化生成 Mn-MOF-500,碳化后的材料对磷酸盐的去除率从 $93.1\%$ 下降到 $73.4\%$ <sup>[72]</sup>。虽损失了部分磷酸盐去除能力,但碳化后的 Mn-MOF-500 表现出良好的水稳定性,其磷酸盐吸附能力依然高达 $126.7 \text{ mg/g}$ 。研究表明,这类材料去除的 P 以 $\text{PO}_4^{3-}$ 的形式吸附在材料表面。除对磷酸盐具有高



吸附容量外, Mn-MOF-500 对  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{AsO}_3^{3-}$ 、 $\text{AsO}_4^{3-}$  的最大吸附容量分别为 88.46、356.21、146.92、51.28、166.10 mg/g。表明 Mn-MOF 材料是一种使用价值极高的优质吸附剂, 其对阴阳离子均具有较好的吸附效果。

### 1.5.2 零价锰

零价金属材料, 包括零价锰(ZVM)在内, 具有粒径小、表面积大和催化能力强的特点, 近年来作为吸附剂备受关注<sup>[73]</sup>。ZVM 的制备方法是通过  $\text{NaBH}_4$  还原  $\text{MnSO}_4$ , 还原后的材料对磷酸盐的最大吸附容量为 113.7 mg/g<sup>[74]</sup>。研究表明, 配体交换以及在矿物表面生成  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$  表面沉淀是其去除磷酸盐的主要机制。ZVM 还具有较强的选择性吸附能力, 即共存阴离子, 如  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  以及  $\text{Cl}^-$  对其吸附磷酸盐基本没有影响, 是一种优质的磷酸盐吸附剂。然而, 这类材料在反应过程中容易溶解或氧化, 还需进一步研究, 以确定其用于实际污水处理的可行性。

### 1.5.3 锰基废物

锰基废物经适当处理后能以废治废用于磷酸盐去除。例如, 浸出锰结核回收金属后会留下大量残渣, 造成一系列堆放和环境污染问题。而将锰结核残渣经过水洗-过滤-风干后可用于磷酸盐去除, 其最大吸附能力为 0.04 mg/g<sup>[75]</sup>。类似, 以锰矿尾矿为原料, 通过消化-氧化共沉淀法处理后, 其对磷酸盐的最大吸附容量为 26.3 mg/g<sup>[76]</sup>。Li 等<sup>[77]</sup>则以电解锰渣为原料, 通过水热反应合成水合硅酸钙, 其最大磷酸盐吸附容量为 85.5 mg/g。改性锰基废物是一种极具应用价值的资源化利用, 既能得到低成本的磷酸盐吸附剂, 还解决了这些锰基废物堆放和环境污染问题。但对锰基废物资源化利用的研究应重点考虑浸出毒性、稳定性等问题, 确保其不会对环境造成二次污染后再将其应用。

## 2 强化锰基材料除磷

静电效应是锰基材料去除磷酸盐的重要机制, 而锰氧化物作为锰基材料的重要组成成分, 其 pH<sub>pzc</sub> 较低(大多在 2~6 之间), 在中性或碱性条件下对磷酸盐的静电吸引力较弱, 从而影响对磷酸盐的去除效果。

### 2.1 电辅助吸附法

电辅助吸附法的运行模式是将磷酸盐溶液泵入电极并外加正电压, 使电极表面带正电, 从而强化静电效应, 加速和增强电极对带负电磷酸根的吸附过程; 而解吸时则泵入 NaOH 和 NaCl 溶液并外加负电压, 带负电的电极表面与磷酸根产生静电斥

力, 从而加速解吸。这类方法最早在活性炭电极体系中有所运用, 但活性炭电极体系对磷酸盐的去除能力仅为 2.3 mg/g<sup>[78]</sup>。因此, 将导电性能良好的碳基材料与具有较多吸附位点的金属基材料复合是电辅助体系实现高效去除磷酸盐的有效途径。Lai 等<sup>[79]</sup>将含有氧化石墨烯(GO)和 MgMn-LDH 的复合电极材料(GO/MgMn-LDH-300)用于电辅助吸附系统去除磷酸盐(图6), 该体系对磷酸盐的吸附能力达 70.8 mg/g。除高吸附能力外, 电辅助吸附体系还具有解吸功能, 其吸附与解吸速率分别为 0.8、3.6 mg/(g·min), 而普通吸附或解吸过程往往需要几小时甚至几天才能完成。缺点则是共存阴离子对其影响较大, 当  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  浓度增加到 22.5 mmol/L 时, 体系对磷酸盐的去除效果下降 20% 以上<sup>[78]</sup>。选择合适的碳基材料与锰基材料复合是该体系需重点考虑的问题。研究表明, GO 能氧化  $\text{Mn}^{2+}$  为四价, 从而产生更多的活性位点; 而还原石墨烯(rGO)则能提高电化活性, 加速吸附和解吸过程<sup>[80]</sup>。总的来说, 电辅助吸附法是一种兼具吸附能力和效率的优质磷酸盐去除方法, 传统吸附和电化学的巧妙结合对开发更高效的废水除磷技术具有重要意义。

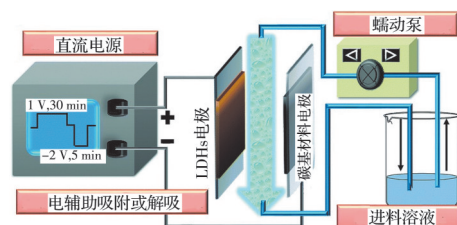


图6 电辅助吸附系统图<sup>[79]</sup>

Fig. 6 Diagram of electric-assisted adsorption system<sup>[79]</sup>

### 2.2 等离子体法

等离子体法是一种可在各材料表面产生大量带电官能团的技术。利用等离子体法在吸附剂表面引入带正电的官能团可强化对带负电物质的吸附。其原理是将气体激发为等离子态后, 相应的正电官能团附着在材料表面, 从而完成对材料表面正电性的修饰<sup>[81]</sup>。整体来说, 这类技术在磷酸盐去除领域研究较少。研究表明, 在  $\text{NH}_3$  存在下运用等离子体法对层状二氧化锰(LMO)进行表面修饰后, 可使其表面附着大量氨基官能团, LMO 的等电荷点位(pH<sub>iep</sub>)从 2.2 增大到 6.6, 磷酸盐吸附能力由 2.6 mg/g 上升到 61.8 mg/g<sup>[82]</sup>。 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  等共存离子对改性后材料去除磷酸盐的影响较大, 当离子浓度超过 0.1 mol/L 时, 材料对磷酸盐的去除能力下降超过 20%。总体而言, 等离子体法是一种能直接提高材料正电性的方法, 可显著提升锰基

材料对磷酸盐的吸附能力,且成本不高,具有较好的应用前景。后续研究可以考虑此方法并做好经济效益评估以及中试研究,确定大规模应用的可行性。

### 2.3 其他方法

除电辅助吸附法和等离子体法外,锰基材料还可与带阳离子基团的载体复合,以提高材料整体的pHpzc或静电效应力。例如,HMO分别与带季铵基阳离子基团和氯甲基中性基团的两种树脂复合后,HMO的pHpzc从6.2分别上升到10.5和8.9<sup>[43]</sup>。此外,还可用表面活化剂直接改性载体的正电性。研究表明,通过醚化剂表面季铵化后,木材对磷酸盐的去除率从6%上升到75%;Ce-Mn二元金属氧化物与季氨化木材复合后,对磷酸盐去除率从90%上升到接近100%<sup>[83]</sup>。因此,与带阳离子基团的载体复合或对载体进行表面正电性改性也是提高锰基材料磷酸盐去除效果的有效方法。

## 3 结论

综述了不同锰基材料去除磷酸盐的效果与机理。其中,由于低pHpzc和单一吸附方式(静电效应),锰氧化物对磷酸盐的去除能力相对较低。而混合金属氧化物和氢氧化物可以弥补单一材料的缺点,从而改善材料吸附性能。但这类吸附剂大多属于纳米材料,在水体中有易聚集和难分离的缺点。常用的解决方法是将其固定在具有高机械强度和高比表面积的载体上。其中,离子交换树脂作为载体对磷酸盐的去除效果较好,但成本过高且制备复杂;黏土矿物成本低,具有较大的粒径,可沉入水体底部进行原位修复,是一种常用的载体材料;而生物炭作为载体是一种资源化利用,其成本更低,且载磷后的复合材料还可用作土壤肥料,进行磷素回收,具有较高应用价值。LDHs则通过静电效应、配体交换、离子交换以及金属与磷酸盐沉淀的方式除磷,其磷酸盐去除效果好且选择性强,但有稳定性差的缺点。采用 $\text{CO}_3^{2-}$ 作为层间阴离子或将LDHs中的二价锰氧化为四价锰是解决锰基LDHs稳定性问题的重要方法。此外,锰基MOF、零价锰等新兴材料也被用于磷酸盐去除,但需要从经济性以及实际水体中的应用效果等角度继续评估其规模化应用的可行性。

从提高pHpzc或加强静电效应的角度综述了强化锰基材料去除磷酸盐的几种方法。其中,电辅助吸附法是在吸附时外加正电压,使锰基材料带正电,从而增强材料与磷酸盐之间的静电效应,以强化对磷酸盐的吸附。该方法不仅能显著增强锰基

材料的除磷能力,还优化了锰基材料的吸附与解吸速率,是一种绿色且高效的方法。等离子体法则是通过激发气体为等离子态,从而将相应的正电官能团修饰在材料表面,直接增大材料的正电性。等离子体法相对便捷且成本较低,但仍需做好经济效益评估以及中试研究,确定规模化应用的可行性。此外,还可从载体材料入手,与带阳离子基团的载体复合或用表面活性剂如醚化剂等改性载体材料的表面正电性,从而增加复合材料整体的pHpzc,以强化对磷酸盐的去除。

尽管取得了上述进展,但锰基材料去除磷酸盐的研究仍需进一步深入和改进:

1)大多数研究都是在实验室水平上进行的静态吸附,而静态吸附的磷酸盐去除效果与实际水体中有较大差异。因此,后续研究有必要扩大规模,进行更多的中试或应用研究。

2)磷素资源的供应同样面临着挑战,因此磷回收也是需要重点考虑的问题。现有研究中,磷素回收的方式大多是通过NaOH溶液进行,但此回收方式成本较高,且回收杂质多。而将载磷材料用作土壤肥料是另一种回收方式,但有回收速度慢的缺点。因此,载磷材料中磷元素的低成本回收也是未来需突破的方向。

3)锰基废物经适当处理后能以废治废用于磷酸盐去除。这不仅解决了堆放与环境污染的问题,还是一种资源化利用,赋予了其去除磷酸盐的使用价值。但现有锰基废物资源化利用的研究缺乏对材料浸出毒性及稳定性等因素的考量,应做好评估机制,避免对环境的二次污染。

4)实际水体去除磷酸盐的过程离不开微生物的作用。锰基材料中的锰可能在微生物的介导下发生锰还原或锰氧化。然而,少有研究涉及微生物与锰矿物协同除磷的机制,这也是未来应该突破的方向。

### 参考文献

- [1] 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.
- [2] 翟俊,翟豪冲,马宏璞,等.多级人工湿地对生活污水中磷素的去除规律[J].中国给水排水,2020,36(21): 75-79.  
ZHAI J, ZHAI H C, MA H P, et al. Mechanism of phosphorus removal from domestic sewage by multi-stage constructed wetland [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(21): 75-79. (in Chinese)

- [3] KUMAR P S, KORVING L, VAN LOOSDRECHT M C M, et al. Adsorption as a technology to achieve ultra-low concentrations of phosphate: Research gaps and economic analysis [J]. *Water Research X*, 2019, 4: 100029.
- [4] HUDNELL H K, JONES C, LABISI B, et al. Freshwater harmful algal bloom (FHAB) suppression with solar powered circulation (SPC) [J]. *Harmful Algae*, 2010, 9(2): 208-217.
- [5] AHMED S, ASHIQ M N, LI D Q, et al. Recent progress on adsorption materials for phosphate removal [J]. *Recent Patents on Nanotechnology*, 2019, 13(1): 3-16.
- [6] RECEPOGLU Y K, GOREN A Y, OROOJI Y, et al. Carbonaceous materials for removal and recovery of phosphate species: Limitations, successes and future improvement [J]. *Chemosphere*, 2022, 287(2): 132177.
- [7] ZHANG P, HE M M, HUO S L, et al. Recent progress in metal-based composites toward adsorptive removal of phosphate: Mechanisms, behaviors, and prospects [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137081.
- [8] 何强, 何璇, 洪毅怡晖, 等. 铁盐辅助生物除磷工艺研究进展[J]. *土木与环境工程学报(中英文)*, 2022, 44(1): 160-167.
- HE Q, HE X, HONG Y Y H, et al. A review of ferric salt dependent phosphorus removal in wastewater [J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2022, 44(1): 160-167. (in Chinese)
- [9] AJMAL Z, MUHMOOD A, USMAN M, et al. Phosphate removal from aqueous solution using iron oxides: Adsorption, desorption and regeneration characteristics [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 528: 145-155.
- [10] 张亦南, 丁佳锋, 张小芳, 等. 铜负载沸石壳聚糖复合吸附剂高效除磷性能研究[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(2): 557-565.
- ZHANG Y N, DING J F, ZHANG X F, et al. Adsorption properties of high efficient lanthanum-loaded zeolite-chitosan composite absorbent for phosphorus removal [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41(2): 557-565. (in Chinese)
- [11] 王润之, 何强, 郭程晨, 等. 稻秆生物炭负载 Fe/Ca 对化粪池中磷的吸附特性[J]. *土木与环境工程学报(中英文)*, 2023, 45(3): 205-214.
- WANG R Z, HE Q, GUO C C, et al. Adsorption capacity of phosphorus in septic tank by rice straw biochar loaded with Fe/Ca [J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2023, 45(3): 205-214. (in Chinese)
- [12] HUANG W Y, YU X, TANG J P, et al. Enhanced adsorption of phosphate by flower-like mesoporous silica spheres loaded with lanthanum [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 217: 225-232.
- [13] DU X L, HAN Q, LI J Q, et al. The behavior of phosphate adsorption and its reactions on the surfaces of Fe-Mn oxide adsorbent [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 76: 167-175.
- [14] LIU W B, XIAO H W, MA H P, et al. Reduction of methane emissions from manganese-rich constructed wetlands: Role of manganese-dependent anaerobic methane oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 387: 123402.
- [15] WU K, LIU T, MA C, et al. The role of Mn oxide doping in phosphate removal by Al-based bimetal oxides: Adsorption behaviors and mechanisms [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(1): 620-630.
- [16] ZHANG G S, QU J H, LIU H J, et al. Removal mechanism of As(III) by a novel Fe-Mn binary oxide adsorbent: Oxidation and sorption [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(13): 4613-4619.
- [17] WU B L, WAN J, ZHANG Y Y, et al. Selective phosphate removal from water and wastewater using sorption: Process fundamentals and removal mechanisms [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(1): 50-66.
- [18] YANG R J, FAN Y Y, YE R Q, et al. MnO<sub>2</sub>-based materials for environmental applications [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(9): e2004862.
- [19] GE X, SONG X Y, MA Y, et al. Fabrication of hierarchical iron-containing MnO<sub>2</sub> hollow microspheres assembled by thickness-tunable nanosheets for efficient phosphate removal [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(38): 14814-14826.
- [20] CHITRAKAR R, TEZUKA S, SONODA A, et al. Adsorption of phosphate from seawater on calcined MgMn-layered double hydroxides [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 290(1): 45-51.
- [21] MUSTAFA S, ZAMAN M I, KHAN S. pH effect on phosphate sorption by crystalline MnO<sub>2</sub> [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 301(2): 370-375.
- [22] KOSMULSKI M. 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.
- [23] CATRS J G, LANGMUIR D. Adsorption of Cu, Pb and Zn by  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>: Applicability of the site binding surface complexation model [J]. *Applied Geochemistry*, 1986, 1(2): 255-264.
- [24] KAWASHIMA M, TAINAKA Y, HORI T, et al. Phosphate adsorption onto hydrous manganese(IV) oxide



- in the presence of divalent cations [J]. *Water Research*, 1986, 20(4): 471-475.
- [25] YAO W S, MILLERO F J. Adsorption of phosphate on manganese dioxide in seawater [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(2): 536-541.
- [26] LI Q Z, POKHAREL R, ZHOU L, et al. Coupled effects of Mn(II), pH and anionic ligands on the reactivity of nanostructured birnessite [J]. *Environmental Science: Nano*, 2020, 7(12): 4022-4031.
- [27] MUSTAFA S, ZAMAN M I, KHAN S. Temperature effect on the mechanism of phosphate anions sorption by  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 141(1): 51-57.
- [28] LI Y G, BAI X Y, DING R N, et al. Removal of phosphorus and ammonium from municipal wastewater treatment plant effluent by manganese ore in a simulated constructed wetland [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(30): 41169-41180.
- [29] YANG Y X, LIU J H, ZHANG N, et al. Influence of application of manganese ore in constructed wetlands on the mechanisms and improvement of nitrogen and phosphorus removal [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 170: 446-452.
- [30] XU G M, LI Y, HOU W H, et al. Effects of substrate type on enhancing pollutant removal performance and reducing greenhouse gas emission in vertical subsurface flow constructed wetland [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 280: 111674.
- [31] CHENG C, ZHANG J, XU J, et al. Enhanced removal of nutrients and diclofenac by birnessite sand vertical flow constructed wetlands [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 46: 102656.
- [32] OUVARD S, SIMONNOT M O, SARDIN M. Reactive behavior of natural manganese oxides toward the adsorption of phosphate and arsenate [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(11): 2785-2791.
- [33] LIN J W, WANG X X, ZHAN Y H. Effect of precipitation pH and coexisting magnesium ion on phosphate adsorption onto hydrous zirconium oxide [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 76: 167-187.
- [34] XIE J, LIN Y, LI C J, et al. Removal and recovery of phosphate from water by activated aluminum oxide and lanthanum oxide [J]. *Powder Technology*, 2015, 269: 351-357.
- [35] ZHANG G S, LIU H J, LIU R P, et al. Removal of phosphate from water by a Fe-Mn binary oxide adsorbent [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 335(2): 168-174.
- [36] KONDALKAR M, FEGADE U, ATTARDE S, et al. Experimental investigation on phosphate adsorption, mechanism and desorption properties of Mn-Zn-Ti oxide trimetal alloy nanocomposite [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2018, 39(11): 1635-1643.
- [37] KONDALKAR M, FEGADE U, ATTARDE S, et al. Phosphate removal, mechanism, and adsorption properties of Fe-Mn-Zn oxide trimetal alloy nanocomposite fabricated via co-precipitation method [J]. *Separation Science and Technology*, 2019, 54(16): 2682-2694.
- [38] LU J B, LIU H J, ZHAO X, et al. Phosphate removal from water using freshly formed Fe-Mn binary oxide: Adsorption behaviors and mechanisms [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 455(1): 11-18.
- [39] XIONG H X, PENG S N, ZHANG D. Phosphate adsorption removal by (La-doping) Mn-Al bimetal oxide composites [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 285: 126195.
- [40] ZHU Y R, YUE X M, XIE F Z. Adsorptive removal of phosphate by a Fe-Mn-La tri-metal composite sorbent: Adsorption capacity, influence factors, and mechanism [J]. *Adsorption Science & Technology*, 2020, 38(7/8): 254-270.
- [41] ABEBE B, TADDESSE A M, KEBEDE T, et al. Fe-Al-Mn ternary oxide nanosorbent: Synthesis, characterization and phosphate sorption property [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(2): 1330-1340.
- [42] YOU X L, VALDERRAMA C, SOLDATOV V, et al. Phosphate recovery from treated municipal wastewater using hybrid anion exchangers containing hydrated ferric oxide nanoparticles [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2018, 93(2): 358-364.
- [43] PAN B C, HAN F C, NIE G Z, et al. New strategy to enhance phosphate removal from water by hydrous manganese oxide [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(9): 5101-5107.
- [44] WANG J, JIANG Y C, XU M S, et al. Resin-based iron-manganese binary oxide for phosphate selective removal [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(2): 4642-4652.
- [45] WU L J, LIU C, HU Y K, et al. Dephosphorization using ceramsites modified by coprecipitation with FeSO<sub>4</sub> and KMnO<sub>4</sub> and high-temperature combustion [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 34: 101162.
- [46] SAKADEVAN K, BAVOR H J. Phosphate adsorption characteristics of soils, slags and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems [J]. *Water Research*, 1998, 32(2): 393-399.
- [47] FENG J W, JIANG L, YUAN B X, et al. Enhanced removal of aqueous phosphorus by Zr-Fe-, Mn-Fe-, and

- Mn-Zr-Fe-modified natural zeolites: Comparison studies and adsorption mechanism [J]. *Environmental Engineering Science*, 2020, 37(8): 572-584.
- [48] GUAYA D A, VALDERRAMA C, FARRAN A, et al. Simultaneous nutrients (N, P) removal by using a hybrid inorganic sorbent impregnated with hydrated manganese oxide [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(2): 1516-1525.
- [49] LIU T, CHANG B, WU K. The performance of phosphate removal using aluminium-manganese bimetal oxide coated zeolite: Batch and dynamic adsorption studies [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(9): 4220-4233.
- [50] LYU H H, ZHANG Q R, SHEN B X. Application of biochar and its composites in catalysis [J]. *Chemosphere*, 2020, 240: 124842.
- [51] YIN Q Q, ZHANG B D, WANG R K, et al. Biochar as an adsorbent for inorganic nitrogen and phosphorus removal from water: A review [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(34): 26297-26309.
- [52] PENG G F, JIANG S Q, WANG Y X, et al. Synthesis of Mn/Al double oxygen biochar from dewatered sludge for enhancing phosphate removal [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 251: 119725.
- [53] HADROUG S, JELLALI S, AZZAZ A A, et al. Valorization of salt post-modified poultry manure biochars for phosphorus recovery from aqueous solutions: Investigations on adsorption properties and involved mechanism [J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2022, 12(10): 4333-4348.
- [54] LIANG M N, QIAO M S, ZHANG Q, et al. Study on the dynamic adsorption and recycling of phosphorus by Fe-Mn oxide/mulberry branch biochar composite adsorbent [J]. *Scientific Reports*, 2024, 14: 1235.
- [55] WANG C W, QIU C, SONG Z G, et al. A novel Ca/Mn-modified biochar recycles P from solution: Mechanisms and phosphate efficiency [J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2022, 24(3): 474-485.
- [56] YU Z H, QIU W W, WANG F, et al. Effects of manganese oxide-modified biochar composites on arsenic speciation and accumulation in an indica rice (*Oryza sativa* L.) cultivar [J]. *Chemosphere*, 2017, 168: 341-349.
- [57] CHE N J, QU J, WANG J Q, et al. Adsorption of phosphate onto agricultural waste biochars with ferrite/manganese modified-ball-milled treatment and its reuse in saline soil [J]. *The Science of the Total Environment*, 2024, 915: 169841.
- [58] AKGÜL G, MADEN T B, DIAZ E, et al. Modification of tea biochar with Mg, Fe, Mn and Al salts for efficient sorption of  $\text{PO}_4^{3-}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  from aqueous solutions [J]. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 2019, 9(1): 57-66.
- [59] SORNHIRAN N, ARAMRAK S, PRAKONGKEP N, et al. Silicate minerals control the potential uses of phosphorus-laden mineral-engineered biochar as phosphorus fertilizers [J]. *Biochar*, 2022, 4(1): 2.
- [60] MISHRA G, DASH B, PANDEY S. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials [J]. *Applied Clay Science*, 2018, 153: 172-186.
- [61] ZHOU J Z, XU Z P, QIAO S Z, et al. Enhanced removal of triphosphate by MgCaFe-Cl-LDH: Synergism of precipitation with intercalation and surface uptake [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 189(1/2): 586-594.
- [62] ZHOU H G, TAN Y L, YANG Y M, et al. Application of FeMgMn layered double hydroxides for phosphate anions adsorptive removal from water [J]. *Applied Clay Science*, 2021, 200: 105903.
- [63] XU Y F, DAI Y C, ZHOU J Z, et al. Removal efficiency of arsenate and phosphate from aqueous solution using layered double hydroxide materials: Intercalation vs. precipitation [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(22): 4684-4691.
- [64] TEZUKA S, CHITRAKAR R, SAKANE K, et al. The synthesis and phosphate adsorptive properties of Mg(II)-Mn(III) layered double hydroxides and their heat-treated materials [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2004, 77(11): 2101-2107.
- [65] GUAYA D A, COBOS H, VALDERRAMA C, et al. Effect of  $\text{Mn}^{2+}/\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  oxy(hydroxide) nanoparticles doping onto Mg-Al-LDH on the phosphate removal capacity from simulated wastewater [J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(20): 3680.
- [66] CHENG X, HUANG X R, WANG X Z, et al. Phosphate adsorption from sewage sludge filtrate using zinc-aluminum layered double hydroxides [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 169(1/2/3): 958-964.
- [67] BOCLAIR J W, BRATERMAN P S. Layered double hydroxide stability. 1. Relative stabilities of layered double hydroxides and their simple counterparts [J]. *Chemistry of Materials*, 1999, 11(2): 298-302.
- [68] SASAI R, SATO H, SUGATA M, et al. Why do carbonate anions have extremely high stability in the interlayer space of layered double hydroxides? Case study of layered double hydroxide consisting of Mg and Al ( $\text{Mg}/\text{Al} = 2$ ) [J]. *Inorganic Chemistry*, 2019, 58(16): 10928-10935.
- [69] LU C Y, QIAN W J, MALLET M, et al. Tuning the stability and phosphate sorption of novel  $\text{Mn}^{II/IV}\text{Fe}^{II/III}$

- layered double hydroxides [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132177.
- [70] KUZAWA K, JUNG Y J, KISO Y, et al. Phosphate removal and recovery with a synthetic hydrotalcite as an adsorbent [J]. Chemosphere, 2006, 62(1): 45-52.
- [71] ZHANG C, QIN Y, KE Z L, et al. Highly efficient and facile removal of As(V) from water by using Pb-MOF with higher stable and fluorescence [J]. Applied Organometallic Chemistry, 2023, 37(5): e7066.
- [72] CHEN Y T, CHEN Z, YUAN L Y, et al. Adsorption of  $\text{PO}_4^{3-}$ , Cd(II), Pb(II), Cu(II), As(III), and As(V) using a carbonised Mn-based metal-organic framework [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2023, 16(8): 104950.
- [73] PANDA A P, ROUT P, JENA K K, et al. Core-shell structured zero-valent manganese (ZVM): A novel nano-adsorbent for efficient removal of As(III) and As(V) from drinking water [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(16): 9933-9947.
- [74] WU Z S, LI X P, LI H S, et al. Facile synthesis of novel tremella-like  $\text{MnO}@ \text{Mn}_2\text{O}_3$  and its exceptional performance on removal of phosphate [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9: 105635.
- [75] PARIDA K M, MALLICK S, MOHAPATRA B K, et al. Studies on manganese-nodule leached residues [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 277(1): 48-54.
- [76] LIU T, WU K, ZENG L H. Removal of phosphorus by a composite metal oxide adsorbent derived from manganese ore tailings [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 217/218: 29-35.
- [77] LI C X, YU Y, LI Q Y, et al. Kinetics and equilibrium studies of phosphate removal from aqueous solution by calcium silicate hydrate synthesized from electrolytic manganese residue [J]. Adsorption Science & Technology, 2019, 37(7/8): 547-565.
- [78] ZHU E H, HONG X T, YE Z L, et al. Influence of various experimental parameters on the capacitive removal of phosphate from aqueous solutions using LDHs/AC composite electrodes [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 215: 454-462.
- [79] LAI Y T, LIU W T, CHEN L J, et al. Electro-assisted selective uptake/release of phosphate using a graphene oxide/MgMn-layered double hydroxide composite [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(8): 3962-3970.
- [80] HONG S P, YOON H, LEE J, et al. Selective phosphate removal using layered double hydroxide/reduced graphene oxide (LDH/rGO) composite electrode in capacitive deionization [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 564: 1-7.
- [81] ZHANG X T, LIU M Y, HAN R P. Adsorption of phosphate on UiO-66-NH<sub>2</sub> prepared by a green synthesis method [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(6): 106672.
- [82] ZHANG H P, SHI J, CHEN S Y, et al. Improving the phosphate adsorption performance of layered manganese oxide by ammonia plasma surface modification [J]. Surfaces and Interfaces, 2022, 34: 102301.
- [83] NAKARMI A, CHANDRASEKHAR K, BOURDO S E, et al. Phosphate removal from wastewater using novel renewable resource-based, cerium/manganese oxide-based nanocomposites [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(29): 36688-36703.

(编辑 王秀玲)