



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202303050

中图分类号 X703

文献标识码 A

于生慧, 王艳, 张元诏, 等. Ca-Fe 基磁性纳米复合材料对水体中磷的结晶回收[J]. 环境工程学报, 2023, 17(9): 2937-2948. [YU Shenghui, WANG Yan, ZHANG Yuanzhao, et al. Crystallization recovery of phosphorus from water by Ca-Fe based magnetic nanocomposites[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(9): 2937-2948.]

Ca-Fe 基磁性纳米复合材料对水体中磷的结晶回收

于生慧[✉], 王艳, 张元诏, 冯馨怡, 郭军康, 张蕾

陕西科技大学环境科学与工程学院, 西安 710021

摘要 人类活动导致大量的不可再生的磷资源流失到水环境中造成水体富营养化, 磷的结晶回收对废水治理、地表水管理和可持续发展具有重要意义。采用微波-冷却-回流和超声的方法制备 Ca-Fe 基磁性纳米复合材料 ($\text{CaCO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$), 通过批量吸附实验法系统探究了体系 pH、接触时间、磷的初始浓度、共存离子等因素对复合材料去除水体中磷的影响规律。结果表明, $\text{CaCO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 纳米磁性复合材料在 $\text{pH}=3.0\sim 6.0$ 内对磷表现出良好的去除效果, 对磷的最大去除容量为 $189.21\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。复合材料对水体中的磷主要通过吸附-结晶耦合机制去除, 在高浓度含磷废水中, 磷以 $\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的形式被回收。综合考虑磁分离的简易性、磷的去除容量和环境友好性, 所制备的 Ca-Fe 基磁性复合材料在磷资源回收领域具有潜在的应用价值。

关键词 方解石; 磁性纳米复合材料; 磷; 吸附; 结晶回收

磷 (P) 是所有动植物生长过程中必需的营养元素, 在自然界中主要以结合态和游离态的形式存在^[1]。当水生生态系统中存在过量的正磷酸盐时, 就会引起水体富营养化而导致水环境质量恶化^[2]。迄今为止, 几乎所有用于农业生产的磷都来自于磷矿的开采。美国地质调查局 (USGS) 报告, 以目前磷矿的开采速度计算, 地球上的磷酸盐储量将在 2051 至 2092 年间耗尽^[3], 磷资源已成为人类发展的限制性因素之一。因而, 对散失到水环境中的磷资源进行有效回收, 控制磷污染的同时缓解磷资源危机, 引起研究者的广泛关注。

目前去除水体中磷的方法主要有化学沉淀、生物处理、吸附技术、膜技术、离子交换、人工湿地和结晶法等^[4-5]。这些处理过程中, 沉淀法和生物处理 (活性污泥法) 会产生大量的污泥, 从而对环境造成二次污染; 此外, 膜工艺经济成本较高^[6]。近年来, 利用结晶法回收水体中的磷引起研究人员的广泛兴趣, 如磷酸钙结晶法、鸟粪石结晶法、蓝铁矿结晶法等^[7]。其中磷酸钙具有多种存在形态, 例如磷酸三钙 (TCP)、羟基磷灰石 (HAP)、磷酸氢钙 (DCPA) 等。HAP 不仅是一种优质的肥料资源, 而且是人体和动物骨骼的主要无机成分^[8], 可用作生物材料, 具有良好的应用前景。DCPD ($\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 在一定条件下可以转化成 HAP^[9]。并且磷酸钙具有磷矿的有效成分, 可在产磷工业体系中加工利用。因此, 通过磷酸钙结晶回收散失到水体中的磷资源被广泛的研究^[10]。然而, 一般来说将含磷产物从水体中直接回收较为困难, 通常需要通过离心、过滤等方式, 一定程度上增加了磷回收的成本。如何实现水体中磷的高效回收已成为一项挑战。磁分离是一种通过借助外部磁场实现物质有效分离的技术, 具有操作简单、反应条件温和、成本低廉等优势, 被广泛应用于污水处理、酶反应工程以及生物医药等领域^[11]。磁性复合材料的应用有助于实现废水中磷资源的结晶回收。

本研究采用微波冷却回流法首先制备多级花球状方解石和纳米四氧化三铁, 进一步通过超声法将纳米磁铁矿与多级结构方解石结合, 形成 Ca-Fe 基磁性纳米复合材料。通过调控初始 pH、反应时间、磷的初始浓

收稿日期: 2023-03-09; 录用日期: 2023-08-11

基金项目: 国家自然科学基金青年资助项目 (41702038); 陕西省自然科学基金 (2019JM-375); 陕西省科技创新团队项目 (2022TD-09); 陕西省重点产业链项目 (2022ZDLNY02-02)

第一作者: 于生慧 (1989—), 男, 博士, 讲师, yu2008hefei@163.com; ✉通信作者

度、固液比、共存离子等单因素系统研究了 Ca-Fe 纳米复合材料对水体中磷的去除效率及影响因素, 阐释 Ca-Fe 纳米复合材料对水体中磷的去除机制。

1 材料与方法

1.1 实验试剂与材料

实验所使用的乙酸钙 ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、尿素 ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)、乙二醇 ($(\text{CH}_2\text{OH})_2$)、氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氯化亚铁 ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠 (NaOH)、磷酸二氢钠 (NaH_2PO_4)、乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 均为分析纯, 购置于国药集团化学试剂有限公司, 实验用水为去离子水。

1.2 Ca-Fe 基磁性纳米复合材料的制备

多级结构方解石的制备。采用前驱体煅烧法制备多级结构方解石^[12-13]: 将 0.53 g (3 mmol) $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 0.18 g (3 mmol) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 分别超声溶解于 25 mL 和 5 mL 乙二醇中, 然后将上述溶液加入到 100 mL 圆底烧瓶中。溶液混合均匀后将圆底烧瓶置于微波化学反应器 (额定输出功率为 800 W) 中, 在 50% 的额定输出功率下反应 10 min, 反应结束后冷却至室温, 将产物用乙醇洗涤 3 次, 然后在 40 °C 下进行真空干燥, 即获得方解石前驱体。将干燥后的前驱体置于马弗炉中, 在 500 °C 空气气氛中煅烧 2 h (升温速率为 5 °C·min⁻¹), 获得多级结构方解石。

纳米四氧化三铁的制备。采用微波辅助法制备纳米磁铁矿^[14]: 将 0.54 g (2 mmol) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.20 g (1 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 超声溶解于 20 mL 乙二醇, 将 0.32 g (8 mmol) 氢氧化钠溶解于 2 mL 去离子水中。然后将上述溶液在 100 mL 圆底烧瓶中充分混匀, 置于微波化学反应器中, 在 80% 的额定输出功率下反应 20 min。反应结束后, 冷却至室温, 用乙醇洗涤后将所得固体在 60 °C 真空条件下干燥, 获得纳米四氧化三铁。

Ca-Fe 基磁性纳米复合材料的制备。采用超声法制备磁性复合材料^[15]: 称取 0.12 g 四氧化三铁和 0.25 g 方解石分别放入 2 个烧杯中, 分别加入 10 mL 乙醇进行超声分散。然后将上述 2 种悬浊液混合、密封, 并在室温下超声 30 min。反应结束后通过离心分离, 在 60 °C 条件下进行真空干燥, 获得 Ca-Fe 纳米磁性复合材料。

通过改变方解石的加入量, 制备具有不同磁铁矿负载率的 Ca-Fe 基复合材料, 将复合材料充分溶解于稀酸溶液后, 利用电感耦合等离子体-原子发射光谱仪 (ICP-AES) 测定 Fe 和 Ca 的含量, 通过计算获得复合材料中 Fe_3O_4 的实际负载率, 具体结果见表 1。在后续实验过程中, 除特别说明外, 所使用的材料均为 C-2。

1.3 Ca-Fe 基纳米磁性复合材料对水体中磷的去除

将磷酸二氢钠 (NaH_2PO_4) 溶解于去离子水配置模拟含磷废水贮备液, 实验过程中所需的含磷废水均通过稀释该贮备液获得。在典型的实验过程中, 取 50 mL 1 mmol·L⁻¹ 的含磷废水于烧杯中, 使用 1 mol·L⁻¹ 的 HCl 和 NaOH 溶液调节含磷废水的初始 pH 后加入 50 mg 吸附剂, 在室温下将烧杯置于恒温摇床中, 以 150 r·min⁻¹ 振荡反应 24 h, 反应结束后取样, 使用 0.22 μm 滤头过滤, 并测定磷的残留浓度。同时对固体样品进行回收、干燥, 以备分析。有关 pH、接触时间、材料用量、不同磷的初始浓度、共存离子 (K^+ 、 Mg^{2+} 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-}) 对复合材料去除磷的影响均采用相似步骤研究。通过钼酸盐分光光度法测定溶液中的磷含量, 所有实验均进行 3 次, 取其平均值。

1.4 分析方法

本研究采用 X 射线衍射仪 (XRD, D/MAX 2600) 测定材料去除磷前后物质的组成; 通过傅里叶红外光谱仪 (FTIR, INVENIO) 对材料表面官能团进行分析; 采用光电子能谱仪 (XPS, ESCALAB 250Xi) 分析材料的元素及价态; 利用场发射扫描电子显微镜 (SEM, Zeiss Gemini 300) 观察样品的形貌特征; 通过比表面积测试仪 (BET, ASAP2460) 测定材料的比表面积和孔径分布; 采用紫外分光光度仪 (T2602S) 测定磷的质量浓度。

表 1 不同材料负载率

样品编号	方解石/g	Fe_3O_4 /g	负载率(Fe_3O_4)/%
C-1	0.125	0.12	41.7
C-2	0.250	0.12	22.4
C-3	0.500	0.12	11.9

2 结果与讨论

2.1 Ca-Fe 基纳米磁性复合材料的表征

图 1(a) 为碳酸钙负载 Fe_3O_4 前后的 XRD 谱图。可见, 29.41° 、 39.40° 、 43.14° 等位置出现的衍射峰为方解石 (JCPDS 05-0586) 的特征峰, 峰型尖锐且强烈, 表明实验所合成的 CaCO_3 (方解石) 具有良好的结晶性。经超声负载处理之后, 除了方解石原有特征峰外, 在 37.07° (222) 处出现了新的特征峰, 为 Fe_3O_4 (JCPDS 85-1436) 的特征衍射峰。此外, 通过 FTIR 对产物进一步分析。如图 1(b) 所示, 在 713 、 876 和 $1\,429\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰归因于方解石中碳酸盐的伸缩振动峰^[16], $1\,795$ 、 $2\,513$ 、 $2\,870$ 、 $2\,978\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为碳酸盐的泛音或组合带^[17]。红外光谱分析结果进一步证实了方解石的存在。负载 Fe_3O_4 之后的复合材料

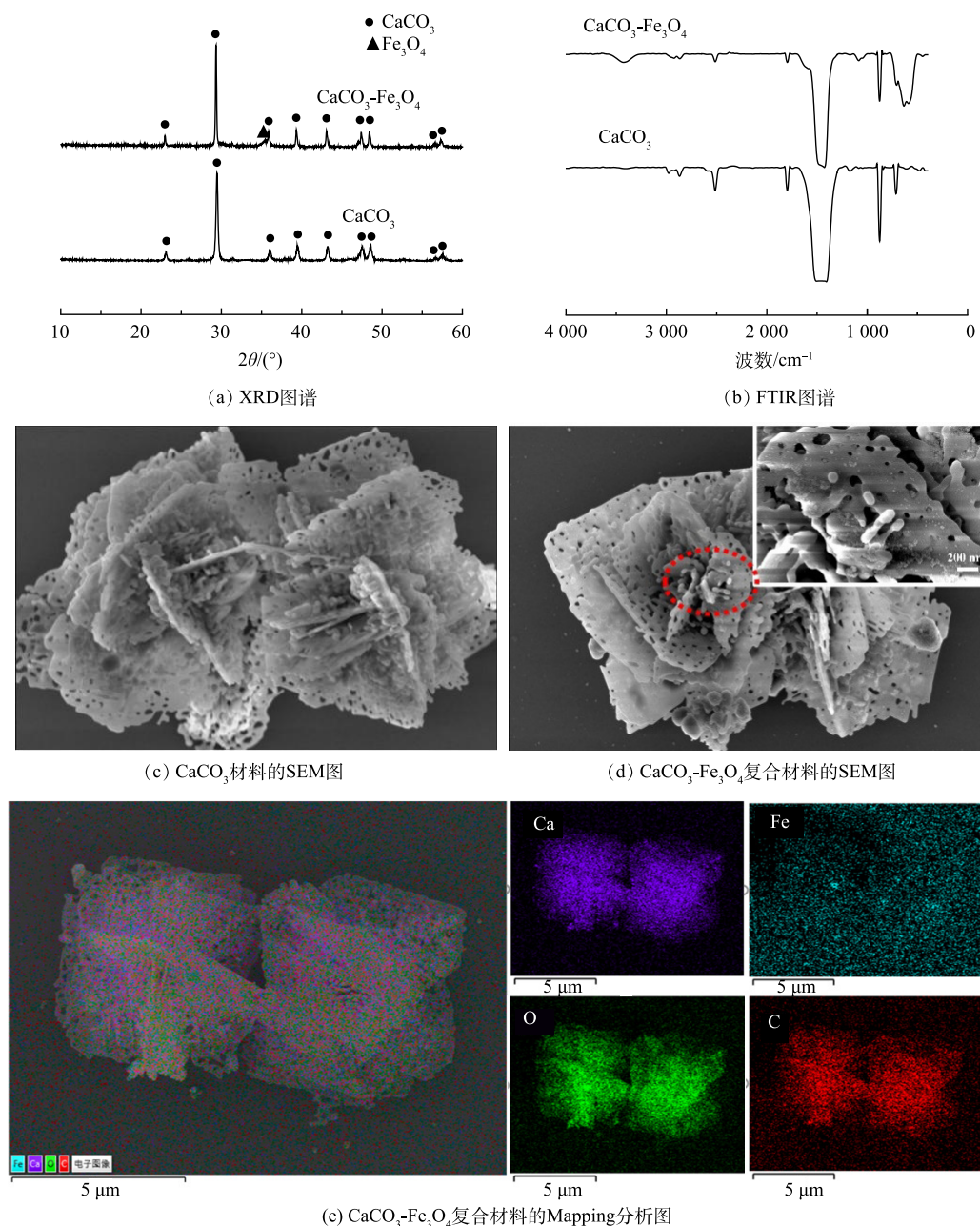


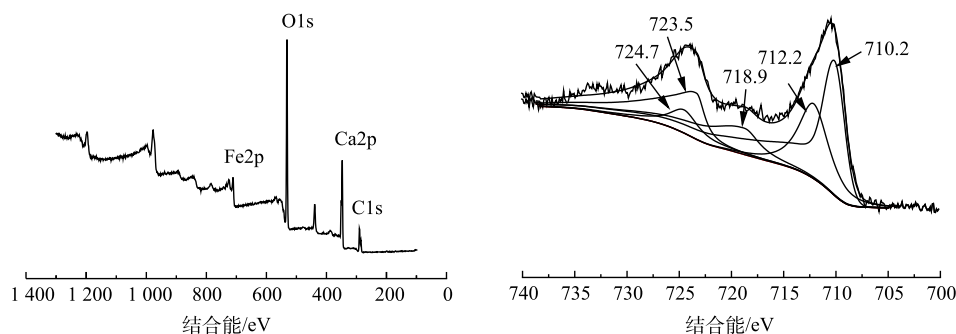
图 1 CaCO_3 多级方解石和 $\text{CaCO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的组成和结构的表征分析

Fig. 1 Characterizations of hierarchically structured CaCO_3 and $\text{CaCO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ composite,

与方解石特征峰相比,主要区别在 590 cm^{-1} 附近出现了 1 个较宽的吸收峰,该吸收峰是由于 Fe_3O_4 的四面体位和八面体位的 Fe-O 键的拉伸振动和扭转振动产生^[18]; 634 cm^{-1} 附近出现的吸收峰归因于—OH 振动峰^[19],在 $3\,430\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,080\text{ cm}^{-1}$ 等吸收峰为水分子^[20]和—OH 官能团的伸缩振动特征峰^[21]。FTIR 表征结果表明,通过超声处理后方解石与磁铁矿形成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CaCO}_3$ 复合材料。

进一步利用 SEM 对所制备的方解石和复合材料进行形貌和结构分析。由图 1(c) 可见,所制备的方解石 CaCO_3 呈现出 $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 的均匀的花球状结构,并且微米结构花球由多孔纳米片相互交叉的纳米片形成。由图 1(d) 可见,在超声引入 Fe_3O_4 后,方解石的花球状结构未发生明显改变,然而在表面发现纳米颗粒的存在,SEM 结果进一步表明通过超声法成功制备出 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CaCO}_3$ 复合材料。图 1(e) 中复合材料的 Mapping 表征结果表明, Ca、Fe、O、C 等元素分布于材料表面,这进一步说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CaCO}_3$ 复合材料的生成。

利用 XPS 分析复合材料元素组成和价态结构。图 2(a) 为 Ca-Fe 基复合材料的 XPS 全谱。由图 2(a) 可见,复合材料含有 Ca、Fe、O、C 元素。图 3(b) 中 Fe2p 的 XPS 分峰图谱表明,在 710.2、712.2、723.5 和 724.7 eV 处出现的峰分别与 Fe^{2+} 的 Fe2p_{3/2}、 Fe^{3+} 的 Fe2p_{3/2}、 Fe^{2+} 的 Fe2p_{1/2} 和 Fe^{3+} 的 Fe2p_{1/2} 的峰值相对应^[22],证明铁的氧化物以 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 混合组成^[23]。Fe2p_{3/2} 的肩峰对 Fe_3O_4 的氧化态非常敏感^[24-25],被用来定性验证铁的存在形态。一般来说,Fe2p_{3/2} 卫星峰的位置比主峰数值高 6 eV,则 Fe 为 +2 价;差值为 8 eV,则 Fe 为 +3 价^[26-27]。所制备的复合材料中 Fe2p_{3/2} 的卫星峰值 (718.9 eV) 与主峰值 (712.2 eV) 之间的差值为 6.7 eV,表明同时存在 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 。因此,XPS 分析结果进一步表明 Fe_3O_4 成功的负载于方解石,形成 Ca-Fe 基纳米复合材料,并且 Fe_3O_4 的形态在超声负载过程中未发显著变化。



(a) $\text{CaCO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的 XPS 全谱

(b) $\text{CaCO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的 Fe2p 图谱

图 2 $\text{CaCO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的 XPS 谱图

Fig. 2 XPS spectra of $\text{CaCO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposite

通过比表面积测定仪对材料的比表面积和孔体积进行分析。如图 3 所示,多级方解石和 $\text{CaCO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的 N_2 吸附-解吸等温线呈现 IV 型结构,复合材料的等温线中能够观测到较为明显的滞后回环,表明复合材料存在内部孔隙^[16]。方解石花球和 $\text{CaCO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的比表面积和孔体积分别为 $7.17\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.02\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $57.79\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.35\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。由于纳米磁铁矿的负载,复合材料的比表面积和孔体积增加,可提供更多的活性位点,有利于污染物的去除。

由图 4(a) 可见, Ca-Fe 基复合材料的磁化强度为 $18.50\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$,复合材料具有良好的顺磁性,能够满足材料使用后进行磁分离的需要。图 4(b) 直观的反映了材料的磁效应,经外加磁铁装置后,材料能够较好地被磁铁吸引。以上结果表明,所制备的 Ca-Fe 基磁性纳米复合材料具备良好的磁分离性能。

2.2 Ca-Fe 基纳米磁性复合材料对水体中磷的去除影响因素

在反应体系中,不同 pH 下 PO_4^{3-} 具有不同的存在形态,同时吸附材料的表面电荷也有所不同。因此,首先探究 pH 对材料去除磷的影响 (磷溶液初始浓度为 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,反应时间 24 h)。如图 5(a) 所示,当 pH 为 3~6 时,复合材料对磷具有较高的去除率,并且随着初始 pH 的升高磷的去除率呈现缓慢降低的趋势;在初始 pH 为 6~8 时,磷的去除率从 77.21% 迅速下降至 31.39%;当 pH 大于 8 时,下降趋势变缓。就反应后 pH 而言,在反应达到平衡后溶液的 pH 较初始 pH 有不同程度的增加,均为碱性。有研究^[28]表明,方解石在不同的 pH 下具有不同的溶解度。在酸性条件下,方解石具有较大的溶解度,当 pH 小于 6.5 时,

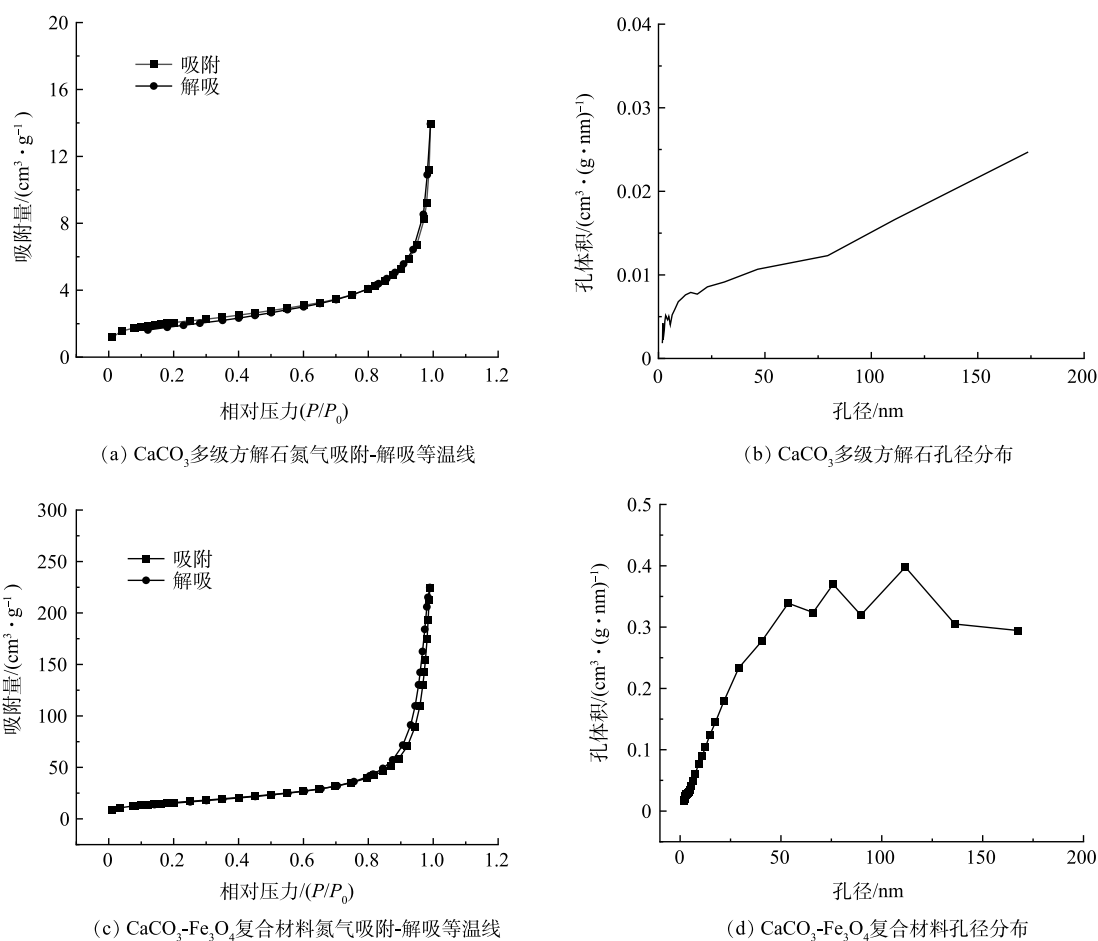


图3 CaCO_3 和 $\text{CaCO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的氮气吸附-解吸等温线和孔径分布曲线

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of CaCO_3 and $\text{CaCO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ composite

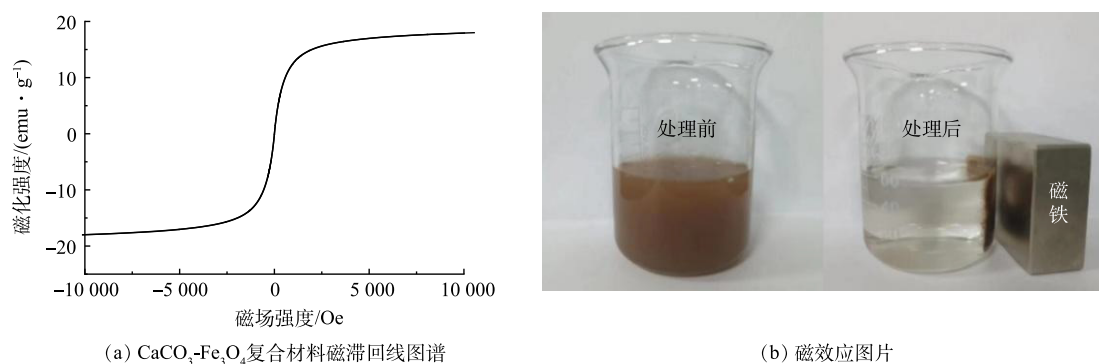


图4 $\text{CaCO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料磁滞回线图谱和磁效应图片

Fig. 4 Magnetic hysteresis loop and magnetic effect of the $\text{CaCO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposites.

超过 50% 的方解石会发生溶解,同时溶液中的磷主要以 H_2PO_4^- 为主, Ca^{2+} 与 H_2PO_4^- 生成沉淀,从而实现水体中磷的有效去除。当 pH 为 6.5~7.5 时,仅有 10%~20% 的方解石发生溶解,方解石主要通过吸附作用实现对磷的去除。在碱性条件下方解石几乎不发生溶解,同时 OH^- 还会与 PO_4^{3-} 产生竞争,从而导致磷的去除率降低。综上所述,在磷去除过程中,方解石在溶解过程中释放出 Ca^{2+} ,通过与磷酸根形成钙的磷酸盐矿物,促进磷的去除;随着 pH 的增大, Ca^{2+} 的释放量减少,导致对体系中磷去除率的降低。

图 5(b) 为花球状方解石和 Ca-Fe 基复合材料对磷的去除率随反应时间的变化 (磷溶液浓度为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,

反应初始 pH 为 5.0)。花球状方解石对磷的去除率随着时间的延长而升高, 反应时间为 1 h, 磷的去除率为 26.7%; 在 1~4 h 内, 去除率几乎保持不变, 呈现出停滞状态; 在 4~24 h, 方解石对磷的除率不断升高, 反应 12 h 后去除容率达到 80.7%。以上结果表明, 方解石对磷的吸附主要发生在反应前 1 h 内, 而后随着反应时间增加, 方解石发生溶解释放的 Ca^{2+} 与磷酸根发生反应, 导致磷的去除率进一步升高。Ca-Fe 基纳米复合材料对磷的去除趋势与花球状方解石规律几乎一致。然而, 在反应进行到 1 h, 复合材料对水体中磷的去除效率明显高于方解石, 12 h 后去除率上升到 86.7%。复合材料对磷的去除率高于方解石花球, 是由于在 Ca-Fe 复合材料形成过程中, Fe 的引入导致复合材料表面形成大量的氧的空位, 从而提高了 Ca-Fe 复合材料表面的电子转移速率, 减低吸附过程中的结合能障碍, 加速了 Ca-Fe 复合材料与磷酸盐的配体交换反应动力学^[29-30]。

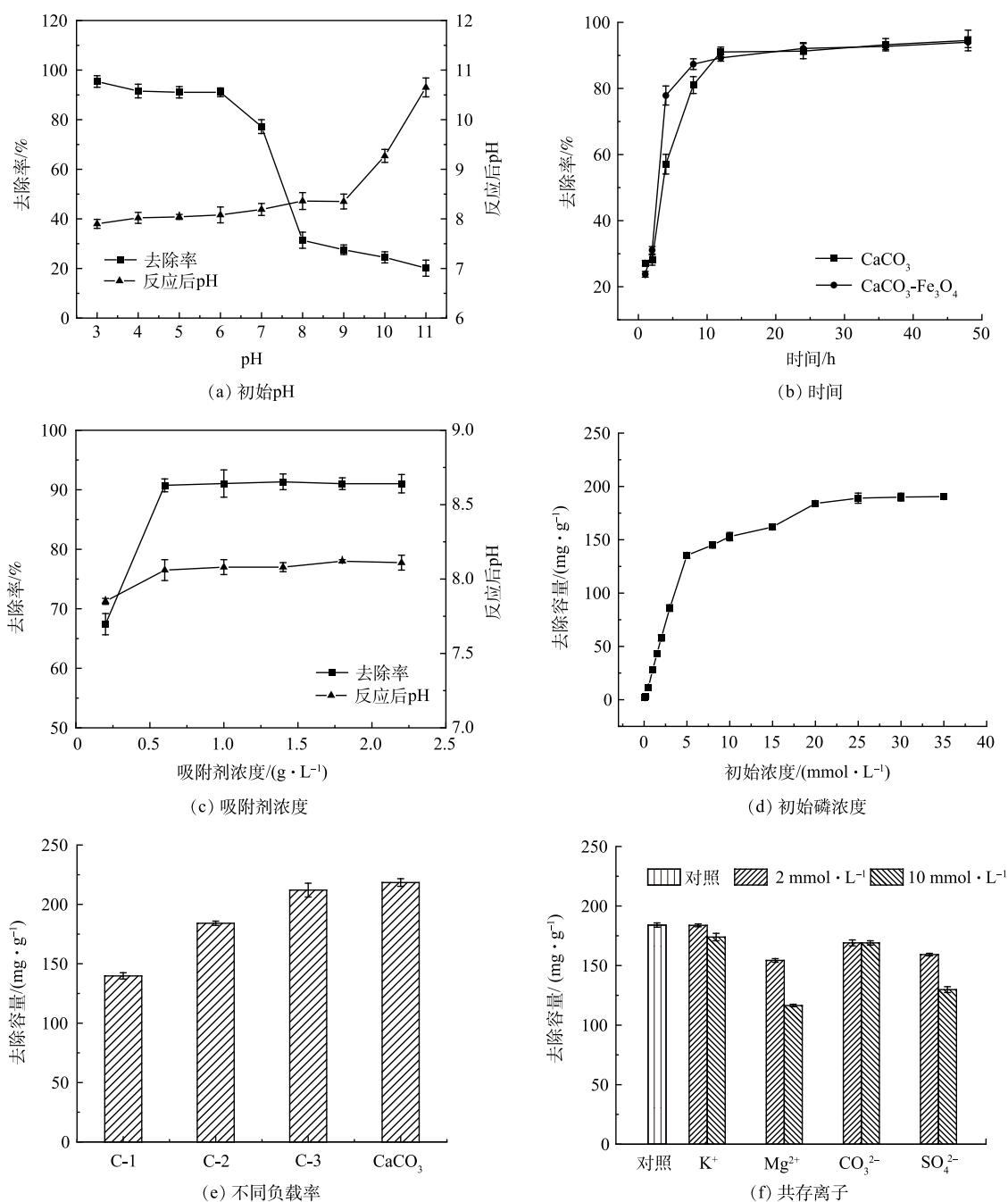


图 5 不同影响因子对复合材料去除磷的影响

Fig. 5 Effects of different factors on the phosphorus removal of nanocomposites

吸附剂用量对水体中磷的去除的规律 (磷溶液浓度为 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应初始 $\text{pH}=5.0$, 反应时间 24 h) 见图 5(c)。随着吸附剂用量的不断增大, 复合材料对磷的去除率明显增大。当吸附剂由 $0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $0.6\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 磷的去除率由 67.4% 增加 90.7% 。随着吸附剂浓度的持续增大, 去除率逐渐达到平衡。这是由于随着吸附剂浓度增加, 更多的方解石发生水解, 提供了更多的活性位点, 同时溶液的 pH 呈现出上升的趋势。为保证获得良好的去除率同时兼顾经济性, 材料的使用剂量在接下来的实验中设定为 $1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

进一步在最佳初始 pH 为 5.0 条件下, 探究了磷的初始浓度对复合材料去除磷的影响。图 5(d) 显示, 在室温条件下, 当初始浓度从 $0.1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增大至 $25.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 复合材料对磷的去除容量从 $2.01\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 迅速增大至 $189.21\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Ca-Fe 基复合材料对磷的去除容量远高于天然方解石的去除容量 ($0.10\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)^[28], 也高于文献所报道的 Ca/Fe 复合材料 ($161.40\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)^[29]、氧化镁负载硅藻土 ($160.94\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)^[31]、镁改性硅酸钙 ($71.05\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)^[32]、氧化镁改性磁性生物炭 ($149.25\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)^[33]、La-Fe 氢氧化物 ($123.46\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)^[34](表 2)。

图 5(e) 为 Ca-Fe 基复合材料中 Fe_3O_4 负载率对磷去除容量的影响 (磷溶液浓度为 $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应初始 $\text{pH}\ 5.0$, 反应时间 24 h)。可以看出, 未负载的花球状纳米方解石对磷表现出了良好的去除性能, 其对磷的去除容量为 $218.43\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。随着复合材料中 Fe_3O_4 负载率的不断增大, 复合材料对水体中磷的去除容量呈现递减的趋势。这是由于随着 Fe_3O_4 负载率的增加, 相同质量复合材料中的方解石的含量减少, 导致复合材料对磷的去除容量降低。以上结果进一步说明方解石组分在复合材料中对磷的去除起到主导作用。

在实际应用中, 水体中通常含有多种共存离子, 因此探究了 K^+ 、 Mg^{2+} 、 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 对复合材料去除磷的影响。由图 5(f) 可见, 在相同反应条件下, 共存离子种类和浓度的不同均会对复合材料除磷的性能产生一定的影响。当磷的初始浓度为 $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, K^+ 对磷的去除影响较为轻微, 然而 Mg^{2+} 对磷的去除产生明显的抑制作用, Mg^{2+} 在 $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 复合材料对磷的去除容量分别下降至 $154.31\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $116.47\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这可能是由于, 体系 pH 随着反应的进行不断升高, Mg^{2+} 发生水解产生氢氧化物吸附于复合材料表面, 产生桥联作用^[35], 从而降低方解石的分散和水解能力, 导致复合材料对磷的去除率降低^[36]。同时发现 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 对体系中磷的去除也存在抑制作用, 并且随着 SO_4^{2-} 浓度的增大, 对磷去除的抑制作用不断增强。 Ca^{2+} 容易与 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 发生沉淀反应, CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 与 $\text{H}_n\text{PO}_4^{(3-n)}$ 形成竞争关系, 抑制了复合材料对 $\text{H}_n\text{PO}_4^{(3-n)}$ 的有效去除。

2.3 Ca-Fe 基纳米磁性复合材料对水体中磷的去除机制

为了进一步阐明 Ca-Fe 基磁性纳米复合材料对磷的去除机制, 通过 XRD、FTIR、SEM、XPS 对复合材料除磷后的产物进行表征。如图 6(a) 所示, XRD 结果表明在磷初始浓度为 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时所获得的产物的物相与原材料相比未发生明显变化。这可能是由于复合材料对低浓度的磷主要以吸附的方式去除。此外, 在反应过程中生成的钙的磷酸盐产物可能以非晶的形式存在, 导致 XRD 无法精确检测。当磷的初始浓度为 $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 产物在 11.68° 、 17.97° 、 23.39° 、 29.25° 等位置均出现了 $\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 09-0077) 的特征峰, 表明在反应过程中体系中的 $\text{H}_n\text{PO}_4^{(3-n)}$ 与 Ca^{2+} 发生化学反应生成 $\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。此外, XRD 图谱中依然可以观测到 Fe_3O_4 的特征峰存在, 说明复合材料中的 Fe_3O_4 在磷的去除过程中未发生明显变化, 并且反应后依然具有磁性, 可通过磁分离技术对产物进行有效回收。结合图 5 中影响因素实验结果推测, Ca-Fe 基复合材料在反应的初始阶段首先通过吸附作用对磷去除。随着反应的进行, 由于复合材料中方解石的特殊花球纳米结构, Ca-Fe 基复合材料中的方解石快速水解释放出大量的 Ca^{2+} , 由图 7(a) 可见, 反应体系中 Ca^{2+} 的质量浓度在反应 30 min 后即可到达 $228.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 与此同时, 方解石的水解消耗了一定的 H^+ , 导致反应体系 pH 逐步升高, 图 7(b) 显示, 反应体系 pH 从初始阶段的 5.0 左右逐步升高到 8.2 左右; 在反应进行 4 h 后体系 pH 大于 7.8 , 此时 $\text{H}_n\text{PO}_4^{(3-n)}$ 主要以 HPO_4^{2-} 的形式存在^[5]。因此, 反应体系中方解石

表 2 不同吸附剂对磷去除性能的比较

Table 2 The phosphorus removal performance of different Mg-based sorbents

材料	初始pH	去除容量/(mg·g ⁻¹)	参考文献
天然方解石	6.5	0.10	29
Ca/Fe复合材料	5.4	161.40	30
氧化镁负载硅藻土	7.0	160.94	32
镁改性硅酸钙	7.0	71.05	33
氧化镁改性磁性生物炭	3.0	149.25	34
La-Fe氢氧化物	7.0	123.46	35
CaCO ₃ -Fe ₃ O ₄	5.0	189.21	本研究

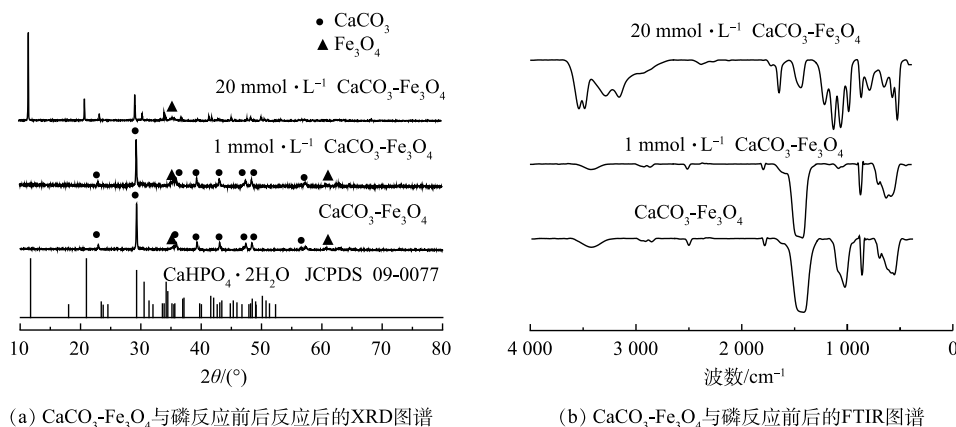


图6 $\text{CaCO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 在不同磷初始浓度下产物的 XRD 和 FTIR 图谱

Fig. 6 Typical XRD patterns and FTIR spectra of $\text{CaCO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposites after the removal of phosphorus at different levels

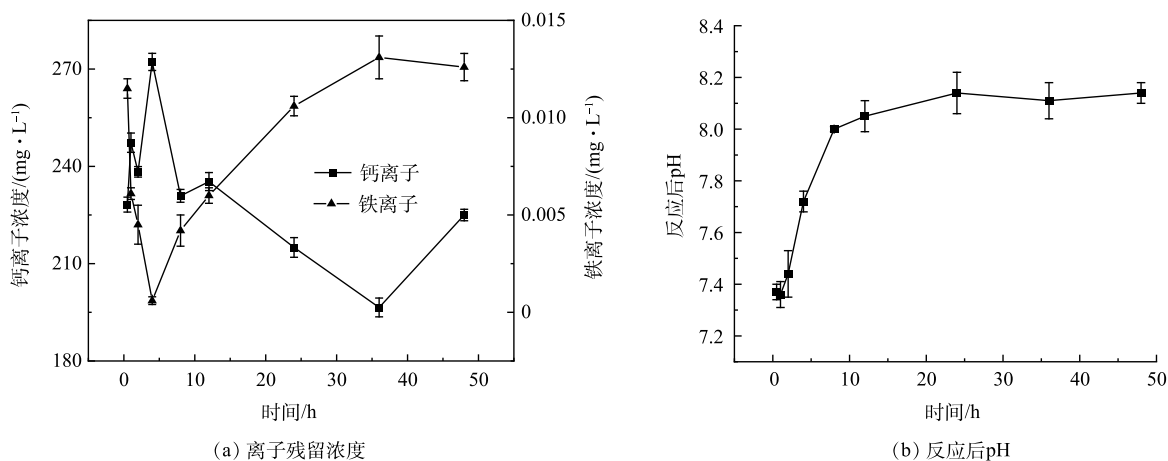


图7 不同时间下反应体系 Ca 与 Fe 离子残留浓度和反应后 pH

Fig. 7 Ca and Fe concentration and pH at different time

所释放的 Ca^{2+} 与 HPO_4^{2-} 反应生成 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (20 °C 时 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的溶度积常数为 4.3×10^{-3}), 复合材料通过结晶-吸附机制实现对磷的有效回收。图 5(a) 显示复合材料对磷的去除在反应 1~4 h 阶段出现停滞, 该现象产生的原因可能是由于在反应 4 h 内体系的 pH 在 7.3~7.5 (图 7(b)), 此时溶液中的 $\text{H}_n\text{PO}_4^{(3-n)-}$ 主要以 H_2PO_4^- 的形式存在^[5], 由于 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 溶解度较大 (20 °C 时 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 的溶度积常数为 1.8), 不易产生结晶, 导致反应停滞。值得注意的是, 反应体系中虽然 Ca^{2+} 释放量较高, 然而 Fe^{3+} 浓度低于 $0.015 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (图 8(b)), 表明在反应过程中 Fe_3O_4 保持稳定, 有利于反应后物质的回收。

在不同磷初始浓度下所得产物的 FTIR 图谱如图 6(b) 所示。在磷初始浓度为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 所得产物在 571 cm^{-1} 和 1037 cm^{-1} 附近出现了新的吸收峰, 为 PO_4^{3-} 的 ν_4 和 ν_3 反对称伸缩振动峰^[37-38]。在磷初始浓度为 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 所得产物在 876 、 1425 cm^{-1} 处 CO_3^{2-} 的吸收峰减弱, 说明方解石在反应过程中发生溶解, CO_3^{2-} 含量降低。此外, FTIR 谱图还显示出标准 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的特征吸收峰^[39-40]。在 $3700 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 内出现了 2 个不同的双峰, 分别位于 3543 、 3489 cm^{-1} 和 3288 、 3163 cm^{-1} 处, 该吸收峰为 2 种结晶水分子的 O—H 伸缩振动^[41]; 同时在 1645 cm^{-1} 处的吸收峰也是由于水分子的 O—H 弯曲振动所产生^[42]。 PO_4^{3-} 的特征吸收峰位于 1150 、 900 附近及 $650 \sim 520 \text{ cm}^{-1}$ ^[43]。此外, 在 1134 cm^{-1} 和 1066 cm^{-1} 处出现了 P=O 的伸缩振动峰; 在 1218 、 871 和 792 cm^{-1} 处的特征峰分别是由 HPO_4^{2-} 的 P—O—H 和 P—OH 的振动引起的^[44-45]; 576 cm^{-1} 和 573 cm^{-1} 处为 (H—O—)P=O 的振动峰^[46]。以上 FTIR 分析结果进一步说明 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的生成。

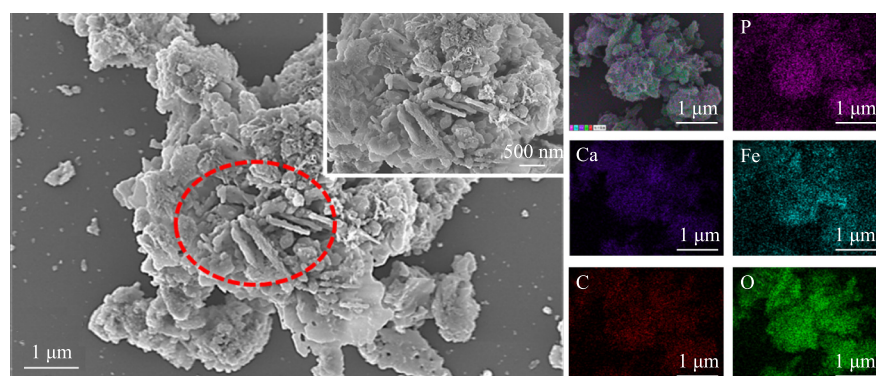
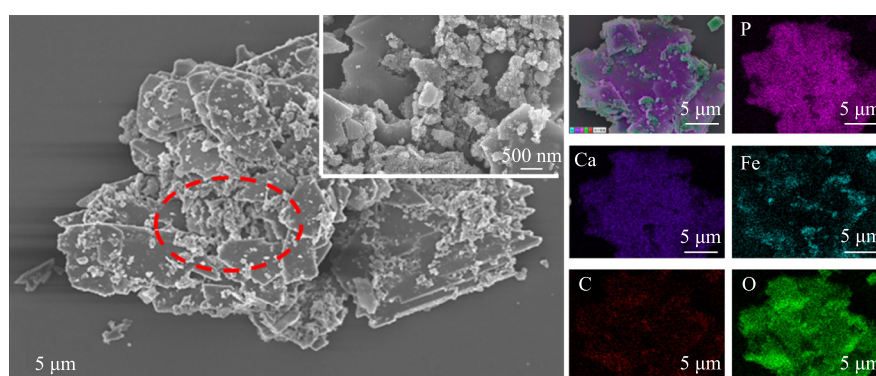
(a) 磷初始浓度为 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下产物的SEM图片和Mapping分析图(b) 磷初始浓度为 $20.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下产物的SEM图片和Mapping分析图

图8 在不同磷初始浓度下产物的SEM图片和Mapping分析图

Fig. 8 SEM images and mapping analyses of $\text{CaCO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposites after the removal of phosphorus at different phosphorus concentrations

产物的SEM和EDS表征结果如图8所示。可见,反应后方解石原有的形貌与初始形貌完全不同。在磷初始浓度为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下,方解石发生水解,原有的花球形貌发生变化,仍保留部分原有骨架。同时,由Mapping表征结果可见磷均匀分布于产物表面,CaPFeCO并且钙与磷元素的比值明显小于1(产物中钙的含量为10.05%,磷的含量为5.05%),说明在该条件下复合材料通过吸附对磷去除。当磷的初始浓度为 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,方解石的原有形貌被完全破坏,出现了由纳米颗粒状构成的块状物质;钙与磷元素的比值接近于1(产物中钙的含量为14.03%,磷的含量为15.49%),表明 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 矿物的生成,该结果与XRD分析结果一致。

利用X射线光电子能谱仪对产物的化学成分以及所涉及元素的化学形貌进行表征分析。由图9(a)可见,XPS全谱中出现了明显的P2p和O1s的特征峰,证明产物中磷发生反应。由图9(b)可见,131.6、133.5和134.4 eV位置出现的3个特征峰分别对应于 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$ [47-48]。其中,133.5 eV处的特征峰最强,表明在生成物中磷主要以 HPO_4^{2-} 的形式存在。由图9(c)可见,在530.9 eV处出现的特征峰为P=O,531.9 eV处的特征峰为P-OH[49]和 CaCO_3 中的C—O[50],529.2 eV处的吸收峰为表面羟基和结合水的O—H[51]。以上结果进一步表明生成物为 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,与XRD和FTIR的分析结果一致。

所制备的Ca-Fe基磁性复合材料对磷的回收机制主要为吸附-结晶耦合。在结晶反应过程中,Ca-Fe基复合材料中方解石通过水解提供 Ca^{2+} ,与磷酸根离子发生结晶反应生成 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,从而实现磷资源的回收。所回收的磷矿物可作为肥料或生物材料被进一步利用。由于所制备的复合材料富有磁性,便于磁性回收,降低在实际应用中的回收成本,同时能够避免二次污染的产生。此外,Ca-Fe基磁性复合材料合成过程中所使用钙源和铁源易于获取,具有较好的经济性。

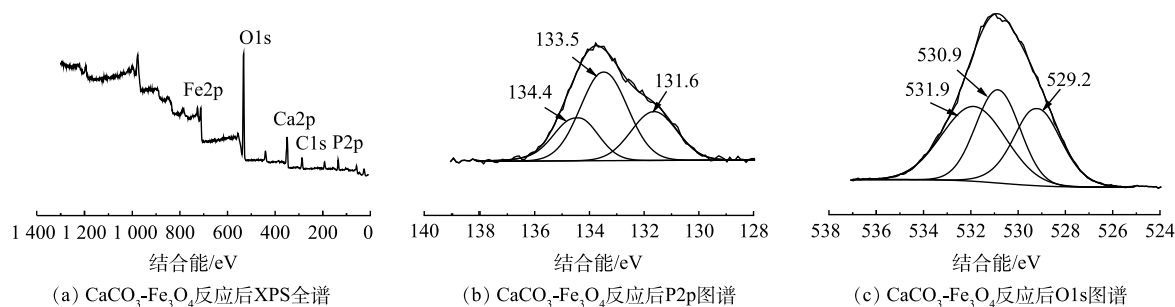


图9 复合材料对磷去除后的XPS图谱

Fig. 9 XPS spectra of nanocomposites after phosphorus removal

3 结论

1) 利用微波-冷却-回流和超声的方法制备 Ca-Fe 基磁性纳米复合材料, 系统研究了复合材料对水体中磷的回收性能, 复合材料在 $\text{pH}=3.0\sim 6.0$ 内对水体中的磷表现出良好的回收效果, 在最佳实验条件下复合材料对磷的最大去除容量为 $189.21 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2) 复合材料中的方解石组分在对磷的去除中起到主导作用。复合材料对低浓度的磷主要通过吸附作用实现有效去除; 对于高浓度的磷, 复合材料通过吸附-结晶耦合的机制实现对水体中磷的有效回收, 产物中磷以 $\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的形式存在。

3) 由于复合材料具有良好的磁性, 在处理含磷废水之后, 可以通过磁分离技术将产物高效回收, 避免产生二次污染, 所制备的复合材料在磷回收领域具有潜在的应用价值。

参考文献

- [1] MAYER B K, BAKER L A, BOYER T H, et al. Total value of phosphorus recovery[J]. *Environmental Science and Technology*, 2016, 50(13): 6606-6620.
- [2] MITROGIANNIS D, PSYCHOYOU M, BAZIOTIS I, et al. Removal of phosphate from aqueous solutions by adsorption onto $\text{Ca}(\text{OH})_2$ treated natural clinoptilolite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 320: 510-522.
- [3] FORREST A L, FATTAH K P, MAVINIC D S, et al. Optimizing struvite production for phosphate recovery in WWTP[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2008, 134(5): 395-402.
- [4] WANG S, WU Y, AN J, et al. Geobacter autogenically secretes fulvic acid to facilitate the dissimilated iron reduction and vivianite recovery[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(17): 10850-10858.
- [5] TAO W, FATTAH K P, HUCHZERMEIER M P. Struvite recovery from anaerobically digested dairy manure: A review of application potential and hindrances[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 169: 46-57.
- [6] FURUYA K, HAFUKA A, KUROIWA M, et al. Development of novel polysulfone membranes with embedded zirconium sulfate-surfactant micelle mesostructure for phosphate recovery from water through membrane filtration[J]. *Water Research*, 2017, 124: 521-526.
- [7] HUANG H, ZHANG D D, LI J, et al. Phosphate recovery from swine wastewater using plant ash in chemical crystallization[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 168: 338-345.
- [8] OBADA D O, OSSENI S A, SINA H, et al. Fabrication of novel kaolin-reinforced hydroxyapatite scaffolds with robust compressive strengths for bone regeneration[J]. *Applied Clay Science*, 2021, 215: 106298.
- [9] SHIH W J, CHEN Y F, WANG M C, et al. Crystal growth and morphology of the nano-sized hydroxyapatite powders synthesized from $\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and CaCO_3 by hydrolysis method[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, 270(1-2): 211-218.
- [10] HERMASSI M, VALDERRAMA C, DOSTA J, et al. Evaluation of hydroxyapatite crystallization in a batch reactor for the valorization of alkaline phosphate concentrates from wastewater treatment plants using calcium chloride[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 267: 142-152.
- [11] 彭珍珍, 黄启同, 甘滔等. 四氧化三铁基复合材料在生物磁分离中的应用[J]. *赣南医学院学报*, 2022, 42(04): 389-395.
- [12] YU S H, LI H, YAO Q Z, et al. Preparation of mesoporous calcite with hierarchical architectures[J]. *Materials Letters*, 2015, 160: 167-170.
- [13] YIN W, LIU M, ZHAO T L, et al. Removal and recovery of silver nanoparticles by hierarchical mesoporous calcite: Performance, mechanism, and sustainable application[J]. *Environmental Research*, 2020, 187: 109699.
- [14] YU S H, LI H, YAO Q Z, et al. Microwave-assisted preparation of sepiolite-supported magnetite nanoparticles and their ability to remove low concentrations of Cr(VI) [J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 84471.
- [15] 天津大学. 一种负载四氧化三铁的SiC泡沫陶瓷及其制备方法和应用: CN201810852660.0[P]. 2021-11-19.
- [16] ZHOU G T, GUAN Y B, YAO Q Z, et al. Biomimetic mineralization of prismatic calcite mesocrystals: Relevance to biomineralization[J]. *Chemical Geology*,

- 2010, 279(3/4): 63-72.
- [17] DLAPA P, BODI M B, MATAIX-SOLERA J, et al. FT-IR spectroscopy reveals that ash water repellency is highly dependent on ash chemical composition[J]. *Catena*, 2013, 108(108): 38-46.
- [18] NAMDURI H, NASRAZADANI S. Quantitative analysis of iron oxides using Fourier transform infrared spectrophotometry[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(9): 2493-2497.
- [19] MA M G, ZHU Y J, CHANG J. Monetite formed in mixed solvents of water and ethylene glycol and its transformation to hydroxyapatite[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(29): 14226-14230.
- [20] NEAGLE W, ROCHESTER C H. Infrared study of the adsorption of water and ammonia on calcium carbonate[J]. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, 1990, 86: 181-183.
- [21] 刘帅朋. 改进型共沉淀法制备四氧化三铁磁粉的工艺优化与表征[D]. 天津: 天津大学, 2018.
- [22] ZHAO K, XU T, CAO J, et al. Fabrication and adsorption properties of multiwall carbon nanotubes-coated/filled by various Fe_3O_4 nanoparticles[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(20): 18802-18810.
- [23] ASUHA S, WAN H L, ZHAO S, et al. Water-soluble, mesoporous Fe_3O_4 : Synthesis, characterization, and properties[J]. *Ceramics International*, 2012, 38(8): 6579-6584.
- [24] LI B, CAO H, SHAO J, et al. Superparamagnetic Fe_3O_4 nanocrystals@graphene composites for energy storage devices[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(13): 5069-5075.
- [25] CHASTAIN J, KING Jr R C. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy[J]. Perkin-Elmer Corporation, 1992, 40: 221.
- [26] MORDINA B, KUMAR R, TIWARI R K, et al. Fe_3O_4 nanoparticles embedded hollow mesoporous carbon nanofibers and polydimethylsiloxane-based nanocomposites as efficient microwave absorber[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(14): 7810-7820.
- [27] MORDINA B, TIWARI R K, SETUA D K, et al. Impact of graphene oxide on the magnetorheological behaviour of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanoparticles filled polyacrylamide hydrogel[J]. *Polymer*, 2016, 97: 258-272.
- [28] 张小梅. 天然菱铁矿和方解石矿物及其改性产物除磷性能研究[D]. 南京: 南京大学, 2022.
- [29] WU D, TIAN S, LONG J, et al. Remarkable phosphate recovery from wastewater by a novel Ca/Fe composite: Synergistic effects of crystal structure and abundant oxygen-vacancies[J]. *Chemosphere*, 2021, 266: 129102.
- [30] XIANG C, JI Q, ZHANG G, et al. In situ creation of oxygen vacancies in porous bimetallic La/Zr sorbent for aqueous phosphate: Hierarchical pores control mass transport and vacancy sites determine interaction[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 54(1): 437-445.
- [31] XIA P, WANG X, WANG X, et al. Struvite crystallization combined adsorption of phosphate and ammonium from aqueous solutions by mesoporous MgO-loaded diatomite[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 506: 220-227.
- [32] SI Q, ZHU Q, XING Z. Simultaneous removal of nitrogen and phosphorus by magnesium-modified calcium silicate core-shell material in water[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 163: 656-664.
- [33] LIU J, JIANG J, AIHEMAITI A, et al. Removal of phosphate from aqueous solution using MgO-modified magnetic biochar derived from anaerobic digestion residue[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 250: 109438.
- [34] YU J, XIANG C, ZHANG G, et al. Activation of lattice oxygen in LaFe (oxy) hydroxides for efficient phosphorus removal[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(15): 9073-9080.
- [35] 方启学. 钙镁对微细矿粒分散稳定性的影响及其机理研究[J]. *国外金属矿选矿*, 1998(6): 42-45.
- [36] 刘忠义. 金属离子对菱锌矿和方解石分散行为的影响研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2019.
- [37] LI J, CAO X, PAN A, et al. Nanoflake-assembled three-dimensional $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode for high performance sodium ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 335: 301-308.
- [38] SHARIF F, TABASSUM S, MUSTAFA W, et al. Bioresorbable antibacterial PCL-PLA-nHA composite membranes for oral and maxillofacial defects[J]. *Polymer Composites*, 2019, 40(4): 1564-1575.
- [39] HIRSCH A, AZURI I, ADDADI L, et al. Infrared absorption spectrum of brushite from first principles[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(9): 2934-2942.
- [40] TORTET L, GAVARRI J R, NIHOUL G, et al. Study of protonic mobility in $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (brushite) and CaHPO_4 (monetite) by infrared spectroscopy and neutron scattering[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1997, 132(1): 6-16.
- [41] PETROV I, ŠOPTRAJANOV B, FUSON N, et al. Infra-red investigation of dicalcium phosphates[J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular Spectroscopy*, 1967, 23(10): 2637-2646.
- [42] JAYASREE R, KUMAR T S S, VENKATESWARI R, et al. Eggshell derived brushite bone cement with minimal inflammatory response and higher osteoconductive potential[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2019, 30(10): 1-14.
- [43] BERRY E E, BADDIEL C B. The infra-red spectrum of dicalcium phosphate dihydrate (brushite)[J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular Spectroscopy*, 1967, 23(7): 2089-2097.
- [44] CASCANI F, CONDRATE SR R A. The vibrational spectra of brushite, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Spectroscopy Letters*, 1979, 12(10): 699-713.
- [45] HAZZAT M E, HAMIDI A E, HALIM M, et al. Complex evolution of phase during the thermal investigation of Brushite-type calcium phosphate $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Materialia*, 2021, 16(4): 101055.
- [46] RAJENDRAN K, DALE K C. Growth and characterization of calcium hydrogen phosphate dihydrate crystals from single diffusion gel technique[J]. *Crystal Research and Technology*, 2010, 45(9): 939-945.
- [47] SONG Y W, SHAN D Y, CHEN R S, et al. A novel phosphate conversion film on Mg-8.8Li alloy[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2009, 203(9): 1107-

- 1113.
- [48] LI S, ZENG W, XU H, et al. Performance investigation of struvite high-efficiency precipitation from wastewater using silicon-doped magnesium oxide[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(13): 15463-15474.
- [49] WEI L, HONG T, LI X, et al. New insights into the adsorption behavior and mechanism of alginic acid onto struvite crystals[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 1074-1082.
- [50] LIU X, ZHONG H, YANG Y, et al. Phosphorus removal from wastewater by waste concrete: influence of P concentration and temperature on the product[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(10): 10766-10777.
- [51] ZHANG Y, SHI J, CHENG C, et al. Hydrothermal growth of $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{HPO}_4)_2$ nano-needles on LaTiO_2N for enhanced water oxidation under visible-light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 232: 268-274.

(责任编辑: 曲娜)

Crystallization recovery of phosphorus from water by Ca-Fe based magnetic nanocomposites

YU Shenghui*, WANG Yan, ZHANG Yuanzhao, FENG Xinyi, GUO Junkang, ZHANG Lei

School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China

*Corresponding author, E-mail: yu2008hefei@163.com

Abstract Human activities induced the loss of non-renewable phosphorus resources into aquatic environment, leading to eutrophication of waterbody. Crystallization recovery of phosphorus is crucial for wastewater treatment, surface water management and sustainable development. In this study, Ca-Fe based magnetic nanocomposites ($\text{CaCO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$) were synthesized by microwave-assisted reflux and ultrasound method. The effects of solution pH, contact time, initial phosphorus concentration, coexisting ions on phosphorus removal by magnetic nanocomposite were systematically examined by the batch adsorption method. The results demonstrated that the phosphate could be effectively recovered from water by $\text{CaCO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposites in the pH range of 3.0~6.0, and the maximum removal capacity of $189.21 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}(\text{P})$. The phosphate was removed via sorption-crystallization coupling mechanism, and in high phosphate concentration effluent, P was harvested in a $\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ form. Considering the easy magnetic separation, high phosphorus removal capacity and environmental friendliness, the prepared Ca-Fe based magnetic composites have potential applications in phosphorus resource recovery.

Keywords calcite; magnetic nanocomposites; phosphorus; sorption; crystallization recovery