

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023112003

吴倩雯, 蒋龙进, 刘世恒, 等. 铜离子固载腈纶纤维的制备及其对水体磷酸盐的去除[J]. 环境化学, 2024, 43(5): 1743-1754.

WU Qianwen, JIANG Longjin, LIU Shiheng, et al. Preparation of copper ion supported polyacrylonitrile fiber and its removal of phosphate in water[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43(5): 1743-1754.

## 铜离子固载腈纶纤维的制备及其对水体磷酸盐的去除\*

吴倩雯<sup>1,2</sup> 蒋龙进<sup>1</sup> 刘世恒<sup>2</sup> 王少杰<sup>2</sup> 张顺<sup>1</sup> 支玉鑫<sup>2</sup>  
徐刚<sup>1,2</sup>\*\* 熊启中<sup>1,2</sup>\*\* 叶新新<sup>2</sup>

(1. 安徽超越环保科技股份有限公司技术中心, 滁州, 233100; 2. 安徽农业大学资源与环境学院, 农田生态保育与养分资源高效利用安徽省重点实验室, 安徽省绿色磷肥智能制造与高效利用工程研究中心, 合肥, 230036)

**摘要** 为缓解过量磷对水体的富营养化影响, 本研究以聚丙烯腈纤维为原料, 通过胺化、配位反应, 成功制备出一种新型磷酸盐吸附剂(PAN<sub>A</sub>F-Cu), 对水体中过量的磷进行回收再利用, 同时实现对磷的高资源化利用. 扫描电镜(SEM)、元素分析(EA)、X射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱(FT-IR)结果表明, 胺基成功接枝, Cu<sup>2+</sup>在纤维上固载, 并通过Cu—N键与纤维骨架结合. 吸附性能实验表明, PAN<sub>A</sub>F-Cu具广泛的pH适应性, 其中pH在5—8范围吸附能力较高. 通过对实验数据进行模型拟合, 发现PAN<sub>A</sub>F-Cu对磷酸盐的吸附过程更接近于化学吸附, 且PAN<sub>A</sub>F-Cu对磷酸盐的吸附更趋向于均匀的单分子层吸附, 其对磷的最大理论吸附量为49.03 mg·g<sup>-1</sup>. PAN<sub>A</sub>F-Cu最优异的循环能力, 8次吸-脱附循环后, 去除率仍可达到90%以上. 在连续流动实验中发现, 当出水量小于2700 mL时, PAN<sub>A</sub>F-Cu对磷酸盐去除率可维持在99%以上, PAN<sub>A</sub>F-Cu在水体磷酸盐的去除和回收领域拥有良好的应用前景.

**关键词** 腈纶纤维, 吸附, 磷酸盐, Cu-N配位, 农业面源污染.

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

## Preparation of copper ion supported polyacrylonitrile fiber and its removal of phosphate in water

WU Qianwen<sup>1,2</sup> JIANG Longjin<sup>1</sup> LIU Shiheng<sup>2</sup> WANG Shaojie<sup>2</sup> ZHANG Shun<sup>1</sup>  
ZHI Yuxin<sup>2</sup> XU Gang<sup>1,2</sup>\*\* XIONG Qizhong<sup>1,2</sup>\*\* YE Xinxin<sup>2</sup>

(1. Technology Center of Anhui Beyond Environmental Protection Technology Co., Ltd., Chuzhou, 233100, China; 2. Anhui Province Key Lab of Farmland Ecological Conservation and Nutrient Utilization, Anhui Province Engineering and Technology Research Center of Intelligent Manufacture and Efficient Utilization of Green Phosphorus Fertilizer, College of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei, 230036, China)

**Abstract** To alleviate the influence of phosphorus on water eutrophication, It is successfully prepared a new phosphate adsorbent (PAN<sub>A</sub>F-Cu) using polyacrylonitrile fiber as raw material through amination and coordination reaction. It can be recovered and reused excess phosphorus in water and realized high resource utilization of phosphorus. The results of scanning electron

2023年11月20日收稿(Received: November 20, 2023).

\* 国家自然科学基金(22208003), 安徽省研究生创新创业实践项目(2022xcycysj061, 2022xcycysj059), 安徽省科技重大专项(202103a06020012)和安徽超越环保科技股份有限公司技术中心开放基金(2022-KYJJ-3)资助.

**Supported by** National Natural Science Foundation of China (22208003), Innovation and Entrepreneurship Practice Project for Graduate Students of Anhui Province (2022xcycysj061, 2022xcycysj059), Science and Technology Major Project of Anhui Province (202103a06020012) and Anhui Beyond Environmental Protection Technology Co., Ltd. Technology Center Open Fund Project (2022-KYJJ-3).

\*\* 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: gangxu@ahau.edu.cn; qzxiong@ahau.edu.cn

microscopy (SEM), elemental analysis (EA), X-ray diffraction (XRD) and Fourier infrared spectroscopy (FT-IR) were showed that the amine group was successfully grafted on the fiber, and  $\text{Cu}^{2+}$  supported on the fiber skeleton by Cu-N bond. The adsorption performance experiments is showed that the  $\text{PAN}_A\text{F-Cu}$  had a wide range of pH adaptability. The adsorption capacity was higher in the range of pH 5—8. It can be found that the adsorption process of phosphate by  $\text{PAN}_A\text{F-Cu}$  was closer to chemical adsorption through model fitting of the experimental data. The adsorption of phosphate by  $\text{PAN}_A\text{F-Cu}$  was more homogeneous monolayer adsorption. The maximum theoretical adsorption capacity of phosphorus was  $49.02 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . The  $\text{PAN}_A\text{F-Cu}$  was had the best circulation ability. The removal rate can still reach to more than 90% after eight times sorption-desorption cycles. It was found that when the water yield was less than 2700 mL in the continuous flow experiment. The phosphate removal rate of the  $\text{PAN}_A\text{F-Cu}$  could be maintained above 99%. The  $\text{PAN}_A\text{F-Cu}$  will have a good application prospect in the field of phosphate removal and recovery in water bodies.

**Keywords** polyacrylonitrile fiber, adsorption, phosphate, Cu-N coordination, agricultural non-point source pollution.

磷(P)是现代农业和化学工业中广泛使用的重要资源,通常以磷酸盐的形式存在于水溶液中<sup>[1]</sup>.然而,在磷化工的快速发展和过量施用磷肥下导致磷大量向淡水资源转移,水体磷浓度超标,藻类过度生长,引起水体富营养化,造成磷资源损失和环境污染<sup>[2-3]</sup>.此外,磷是一种不可再生资源,由于每年对磷的需求不断增长<sup>[4]</sup>,预计在未来 100—400 年内将完全消耗掉<sup>[5]</sup>.因此,废水中磷的去除和回收对于缓解富营养化染和磷资源危机至关重要<sup>[6]</sup>.

迄今为止,化学沉淀<sup>[7]</sup>、膜分离工艺<sup>[8]</sup>、生物处理<sup>[9]</sup>、阴离子交换<sup>[10]</sup>和吸附<sup>[11]</sup>等多种技术已被证明可以用于去除水体中磷酸盐.而吸附法因其操作简单、效率高成本低、应用方便等优点,吸引了众多研究人员的关注.已经发现多种吸附材料,如水和氧化铁<sup>[12]</sup>、多孔二氧化硅<sup>[13]</sup>和碳基材料<sup>[14]</sup>等,它们具有良好的吸附性,用于去除废水磷酸盐的吸附剂.但相对而言,这些吸附剂多为粉末形式很难在水中回收,这可能会造成二次污染问题<sup>[15]</sup>.并且一些材料存在苛刻的问题制备条件好,成本高,去除能力低,难以分离等缺点.制备高效稳定、绿色环保可循环利用的新型磷酸盐吸附材料吸附和回收水体磷酸盐,这是近年来的研究热点之一<sup>[16]</sup>.

近年来,合成纤维作为催化剂和吸附剂载体受到研究者的广泛关注.其中,腈纶纤维(PANF)含有丰富的氰基和酯基等化学性质活泼的基团,在一定条件下可以进行特定的化学反应,并可以转化为具有多种官能团的新型功能化纤维,是一种优秀的载体材料.腈纶纤维具有成本低、易获得、密度低、柔韧性好等特点,其在大规模机械化加工和环境保护方面也具有一定的优势<sup>[17]</sup>.腈纶纤维可以在一定条件进行灵活改性,构建富含氨基、羟基、羧基、季铵盐等组分<sup>[18]</sup>.例如, Xu 等<sup>[19]</sup>通过简单的化学接枝反应合成了一种可回收的载铁胺化聚丙烯腈纤维( $\text{PAN}_A\text{F-Fe}$ )去除废水中的磷酸盐; Zheng 等<sup>[20]</sup>合成了富含氯离子的功能化聚丙烯腈纤维( $\text{PAN}_A\text{F-Cl}$ ),对废水中磷酸盐的去除率高达 90% 以上,最大吸附容量为  $15.49 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . 丁天琦<sup>[21]</sup>以聚丙烯腈(PAN)作为基体,制备出多孔碳纳米纤维膜,对磷酸盐最大去除量可达  $131 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .

铁、铜、镧等金属和磷酸盐具有较强的结合能力,其在水体磷酸盐的去除获得较多的应用.然而,使用固载铜离子的胺化纤维对水中磷酸盐的吸附尚缺乏研究.本研究以腈纶纤维为原料,将  $\text{Cu}^{2+}$ 固载在胺化改性腈纶纤维表面,制备了新型磷酸盐吸附剂( $\text{PAN}_A\text{F-Cu}$ ),探究了该吸附剂对水体中磷酸盐的吸附性能,为废水中磷的回收提供理论依据.

## 1 实验部分(Experimental section)

### 1.1 试剂与仪器

腈纶纤维(抚顺石化公司,中国),使用前将其剪成长度约 10 cm 备用.实验中所有化学试剂均为国

内市售分析纯试剂,且未进一步纯化.本实验中所用化学试剂:乙二胺、磷酸二氢钾(上海阿拉丁试剂有限公司)、三水合硝酸铜(上海麦克林生化科技股份有限公司);盐酸、硝酸、硫酸(西陇科技有限公司);碳酸钾、氢氧化钠、碳酸氢钠(上海素艺化学试剂有限公司);氯化钾、硫酸钾、硝酸钾、一水合柠檬酸(国药集团化学试剂有限公司)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA,上海苏懿化学试剂有限公司)、氯化钠(上海中试化工有限公司).本研究中的所有实验使用的皆为去离子水.

实验中主要用到的仪器为:集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S),巩义市予华仪器有限责任公司;磁力搅拌器(84-1A),金坛区西城新瑞仪器厂;鼓风干燥箱(DHG-9070A型),常州海博仪器设备有限公司;pH计(FE20-standard),梅特勒-托利多仪器有限公司;循环水式多用真空泵(SHB-III),郑州长城科工贸有限公司;分光光度计(722G),上海仪电分析仪器有限公司.

## 1.2 胺化腈纶纤维的合成

将 600 mg 干燥的腈纶纤维(PANF)、20 mL 乙二胺和 20 mL 去离子水(DI)先在室温条件下混合搅拌,然后加入到高压反应釜中 125℃ 反应 100 min.反应结束后,将纤维从溶液中分离出来,后用 70—80℃ 去离子水反复洗涤,再将纤维置于 60℃ 烘箱中干燥过夜,得到淡黄色的胺化纤维(PAN<sub>A</sub>F),即胺化腈纶纤维.

## 1.3 铜离子固载胺化腈纶纤维的设计合成

准备好 50 mL 10 mmol·L<sup>-1</sup> 的三水合硝酸铜(Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O)配制的硝酸铜溶液,将 50 mg 干燥过夜后的胺化纤维加入到溶液中,室温下搅拌 30 min,过滤后,进一步洗涤,反复冲洗,后将纤维放置在 60℃ 的烘箱中干燥 6 h,即可得到载铜的功能化纤维 PAN<sub>A</sub>F-Cu.

## 1.4 材料的表征

扫描电子显微镜(SEM,德国蔡司 Sigma 300),傅里叶变换红外光谱仪(FTIR,美国 PerkinElmer Spectrum One),全自动元素分析仪(EA,德国 Vario EL Cube),X射线光电子能谱仪(XPS,美国 Thermo Scientific K-Alpha),X射线衍射仪(XRD,德国 Bruker D8 Advance),pH计(METTLER TOLEDO, FE20),可见分光光度计(722G, Shanghai).

## 1.5 铜离子固载腈纶纤维(PAN<sub>A</sub>F-Cu)的表征

利用扫描电子显微镜(SEM)、元素分析(EA)、傅里叶红外光谱仪(FTIR)、X射线衍射光谱(XRD)和能量色散X射线谱仪(XPS)等表征功能化纤维的表面形貌、化学结构及内部晶体结构等,从而根据表征结果检验改性纤维是否初步制备成功.

## 1.6 吸附实验

分别探究不同吸附时间、不同pH值、不同温度以及不同初始磷酸盐浓度下 PAN<sub>A</sub>F-Cu 对磷酸盐的吸附能力.纤维吸附饱和后,用镊子将纤维吸附剂从溶液中分离出来,从剩余溶液中吸取 1 mL 溶液放入 50 mL 容量瓶中,后按钼酸铵分光光度法测定不同条件下待测液中磷酸盐的浓度,测定低浓度磷酸盐时,要先把剩余溶液用 0.22 μm 滤膜过滤,后使用 ICP-OES 测定.所有吸附实验均进行 3 次重复.计算吸附量和吸附率公式如下:

$$\eta = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{W} \quad (2)$$

式中,η为吸附率,%;q<sub>e</sub>为吸附P的量,mg·g<sup>-1</sup>;C<sub>0</sub>和C<sub>e</sub>分别为无机磷初始质量浓度和平衡浓度,mg·L<sup>-1</sup>;V为溶液体积,L;W为吸附剂添加量,g.

## 1.7 吸附动力学

吸附动力学是用来描述吸附剂吸附溶质速率快慢的方式,采用拟一级动力学和拟二级动力学模型探究正在进行的吸附过程,以便讨论其合适的吸附机理.不同动力学模型如下:

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (4)$$

其中,  $q_t$  和  $q_e$  为  $t$  时刻和平衡时的吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )  $K_1$  和  $K_2$  依次为拟一级动力学和拟二级动力学的吸附速率常数.

### 1.8 吸附等温学

吸附等温线是描述在一定温度下吸附剂达到吸附平衡状态时吸附量 ( $q_e$ ) 和吸附质浓度 ( $C_e$ ) 之间关系的曲线, 常见的模型有 Freundlich 模型、Langmuir 模型、Temkin 模型和 D-R 方程, 本文采用 Langmuir 和 Freundlich 模型探究 PAN<sub>A</sub>F-Cu 对无机磷的吸附方式, 拟合方程如下:

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

其中,  $q_m$  为 Langmuir 模型估算的理论最大吸附量,  $K_L$  为 Langmuir 常数,  $K_F$  和  $n$  分别是 Freundlich 常数和均匀性系数.

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 功能化纤维 (PAN<sub>A</sub>F-Cu) 的制备

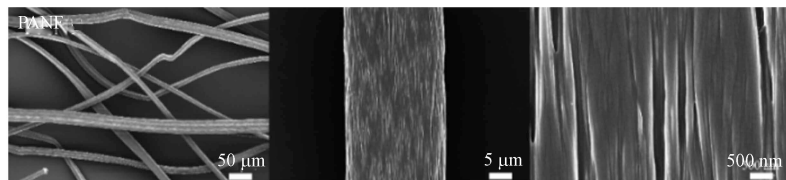
固载铜离子的功能化腈纶纤维 (PAN<sub>A</sub>F-Cu) 的合成由两步法完成, 首先腈纶纤维和乙二胺发生胺化反应, 纤维表面富含伯氨功能基的胺化纤维 (PAN<sub>A</sub>F), 进一步利用氮和铜的配位作用, 成功构建铜离子螯合的胺化纤维 (PAN<sub>A</sub>F-Cu). 胺化纤维的改性程度可以通过增重法来计算, 胺化后的纤维对比腈纶纤维质量增加地较为明显, 增重为 10%, 且纤维颜色也发生了变化, 说明乙二胺被成功接枝到纤维表面. 胺化的程度可以通过控制反应时间或者乙二胺的浓度, 过低的胺化程度不利于铜离子的螯合, 然而过高的胺化程度导致纤维机械强度的下降, 因此本文选择增重为 10% 的 PAN<sub>A</sub>F 作进一步研究.

此外, 本文研究了胺化纤维与不同浓度硝酸铜溶液制备得到的 PAN<sub>A</sub>F-Cu 对磷酸盐的吸附能力, PAN<sub>A</sub>F-Cu 功能化纤维在  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  浓度增加的同时, 其对磷酸盐的去除能力也不断增加, 并且在  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  浓度为  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时达到最高值, 最大吸附量为  $35.29 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . 然而, 随着硝酸铜浓度的继续增加, PAN<sub>A</sub>F-Cu 中铜的含量达到饱和, 导致其对磷酸盐的吸附能力趋势放缓至平衡, 这是因为 PAN<sub>A</sub>F 对铜的固载量是有限的, 表明当铜离子浓度大于  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, PAN<sub>A</sub>F 对铜离子的固载量达到饱和. 因此, 选择浓度为  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的硝酸铜溶液制备 PAN<sub>A</sub>F-Cu.

### 2.2 功能化纤维 (PAN<sub>A</sub>F-Cu) 的表征

#### 2.2.1 纤维微观形貌分析

如图 1 可知, 样品都呈连续完整的纤维状, 表明纤维在改性前后及使用过程中, 其完整性得到了良好的保持, 未遭受到破坏. 放大 2000 倍的电子显微镜图像看到, 随着改性反应的进行, 纤维表面出现了若干裂纹, 可能是因为氨基的进入和增溶作用导致纤维直径增加, 出现裂纹, 在一定程度上增加了纤维的表面积. 放大 20000 倍后, 在胺化反应和螯合  $\text{Cu}^{2+}$  后, 可以清楚地观察到纤维不同程度的变形和溶胀, 纤维表面明显变得粗糙, 同时还被一层颗粒状物所覆盖, 这可能是因为纤维表面的薄膜形成了由若干 Cu-N 配位产生的片晶.



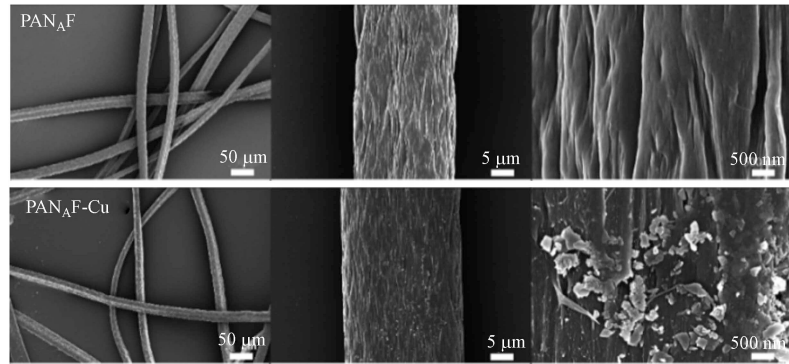


图 1 不同纤维的电镜扫描图

Fig.1 Electron microscopy scans of different fibers

### 2.2.2 纤维表面组分分析

为进一步明确纤维结构,利用傅里叶红外光谱(FTIR)和能谱图<sup>[22]</sup>分析了纤维改性前后的纤维表面组分.图 2(a)显示了每个阶段纤维的 EDS 能谱图,发现与 PAN<sub>A</sub>F 相比, PAN<sub>A</sub>F-Cu 出现了新的 Cu 元素的峰,这表明 Cu<sup>2+</sup>成功的固载到了胺化纤维上.图 2(b)显示了每个阶段纤维的红外光谱, PANF 在 2242 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰和在 1732 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰分别为腈纶纤维第一单体丙烯腈的 C≡N 的伸缩振动和第二单体丙烯酸甲酯的 C=O 伸缩振动<sup>[17]</sup>.由于胺化反应消耗了 PANF 上的氰基,胺化反应后 2242 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰强度下降.此外,由于 PANF 中的 C≡N 在强碱性 EDA 溶液中被水解,与 EDA 中的 NH<sub>2</sub> 基团在 1640 cm<sup>-1</sup> 处形成了酰胺 C=O 双键的伸缩震动峰,说明了胺基基团的成功接枝<sup>[23]</sup>.在胺化改性纤维吸附 Cu<sup>2+</sup>后,在 538 cm<sup>-1</sup> 处新峰的出现,可能归因为 Cu-N 的配位结构,表明 Cu 已被-NH 所固化<sup>[24]</sup>.上述结果表明了胺基的成功接枝,以及 Cu<sup>2+</sup>在纤维上的固载.

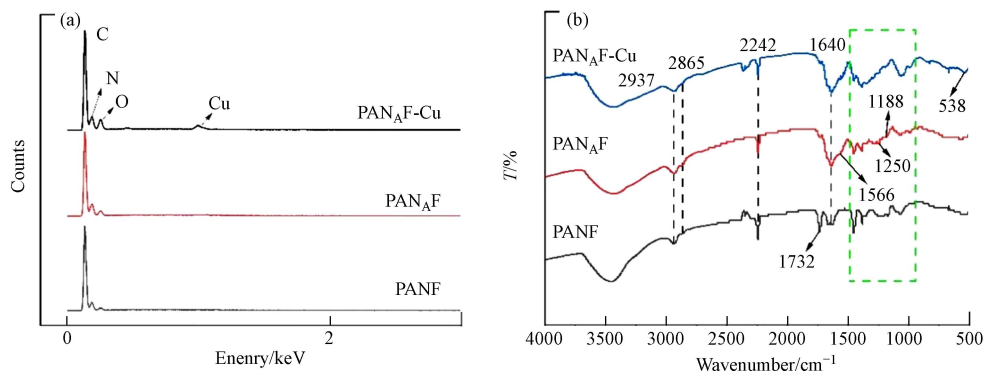


图 2 不同纤维的 EDS 能谱图(a) 和红外光谱图(b)

Fig.2 EDS energy spectrum (a) and infrared spectra (b) of different fibers

### 2.2.3 纤维表面晶体分析

通过 X 射线衍射(XRD)表征了不同纤维的晶体结构.图 3 显示了不同阶段的纤维的 XRD 图像,每个纤维都在  $2\theta$  为 16.5° 处有一个共同的衍射峰,  $2\theta = 28.6^\circ$  处有一个不太强烈的衍射峰,表明 PAN<sub>A</sub>F、PAN<sub>A</sub>F-Cu 和 PAN<sub>A</sub>F-Cu-P 与 PANF 具有相似的特征峰,表明纤维改性后仍保持了腈纶纤维原有的晶体结构,未被破坏,依然保持良好.此外, PAN<sub>A</sub>F、PAN<sub>A</sub>F-Cu 和 PAN<sub>A</sub>F-Cu-P 较弱的衍射峰的强度明显降低,表明聚丙烯腈的聚合物链结构已经被胺分子部分溶解.进一步固载 Cu<sup>2+</sup>后, XRD 光谱中并没有观察到结晶的 Cu,这表明加载在纤维表面的固体 Cu 处于无定形态,并可能通过 Cu—N 键与纤维骨架结合.

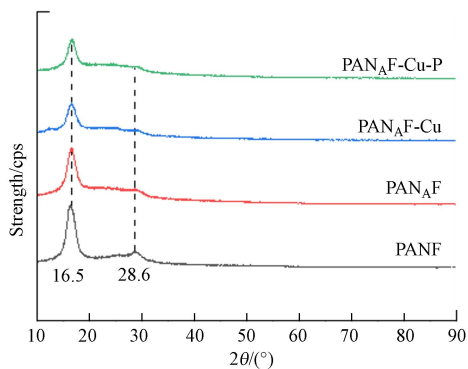


图3 不同纤维的XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of different fibers

#### 2.2.4 纤维元素含量分析

通过元素分析分析了不同阶段纤维的元素组成, 相关数据见表1. 与PANF相比, PAN<sub>A</sub>F中的C含量降低, H含量增加, 因为乙二胺比原始腈纶纤维具有更少的C和更多的H, 表明乙二胺被成功接枝到PANF上. 此外, N的存在也证实了不是所有的C≡N基团都被水解, 参与EDA的官能化, 所以改性过程可能仅发生在表面. 引入Cu元素后, PAN<sub>A</sub>F-Cu中C、H含量的降低表明—NH<sub>2</sub>直接参与了Cu<sup>2+</sup>的吸附. 引入P元素后, 相对于PAN<sub>A</sub>F-Cu, PAN<sub>A</sub>F-Cu-P中N含量的下降表明Cu与N形成配位键, 被封存在纤维上, 以上实验结果证明PAN<sub>A</sub>F-Cu的成功改性.

表1 不同纤维的元素分析数据

Table 1 Elemental analysis data of different fibers

| 样品<br>Sample              | C/%   | H/%  | N/%   |
|---------------------------|-------|------|-------|
| 1 PANF                    | 66.11 | 4.86 | 23.91 |
| 2 PAN <sub>A</sub> F      | 60.30 | 5.89 | 22.77 |
| 3 PAN <sub>A</sub> F-Cu   | 55.28 | 5.49 | 22.57 |
| 4 PAN <sub>A</sub> F-Cu-P | 55.76 | 5.65 | 21.91 |

### 2.3 PAN<sub>A</sub>F-Cu对磷酸盐的吸附性能研究

#### 2.3.1 pH对PAN<sub>A</sub>F-Cu吸附磷性能的影响

pH值是决定吸附效果的关键因素. 图4表明, pH值在3—7时, PAN<sub>A</sub>F-Cu对磷酸盐的吸附量随着pH的升高而迅速增大, 并在pH=7时达到最大值26.99 mg·g<sup>-1</sup>. 聚丙烯腈纤维的氨基的非选择性吸附是以静电作用形式产生的, 因此, 带正电的表面可以增强带负电的磷酸根阴离子的吸附. 其后通过配体的交换让表面负载的Cu<sup>2+</sup>对磷的进行选择性吸附. 在pH值在5—8的条件下, PAN<sub>A</sub>F-Cu对磷酸盐的吸附量都能维持在较好的水平, 吸附量仍能保持到10 mg·g<sup>-1</sup>以上. 表明固载铜离子的胺化改性纤维具有较高且稳定的磷酸盐去除效率.

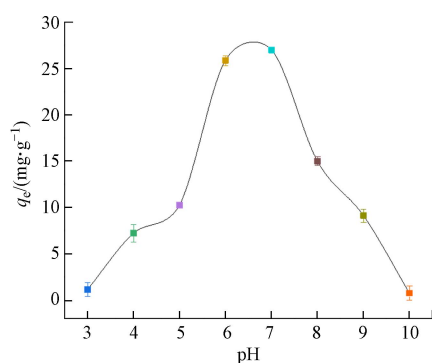


图4 pH值对纤维吸附磷酸盐的影响

Fig.4 Effect of pH value on fiber adsorption of phosphate

### 2.3.2 吸附动力学分析

分别研究了在 288、298、308 K 的 3 种温度条件下,纤维吸附剂随时间改变对磷酸盐的吸附量的变化.3 条曲线的变化趋势大致相同,前 10 分钟内吸附速度较快,随后吸附速率减缓,在 30 min 左右基本达到吸附平衡.这表明,在刚开始吸附阶段,吸附剂表面暴露的大量活性位点可以很迅速地捕获水中的磷酸盐.随着时间的推移,吸附剂的表面吸附活性位点逐渐达到饱和,吸附过程随之减慢.为深入了解 PAN<sub>A</sub>F-Cu 对磷酸盐的吸附过程,分别通过拟一级动力学和拟二级动力学对吸附数据进行拟合.拟合图和动力学参数分别如图 5 和表 2 所示,在 288、298、308 K 等 3 种温度下,拟二级动力学模型的  $R^2$  均高于拟一级动力学模型;而且,用拟二级动力学模型拟合的  $q_e$  值也更贴近于实际的吸附量.因此,该吸附剂对磷酸盐的吸附过程更加倾向于化学吸附<sup>[25]</sup>.

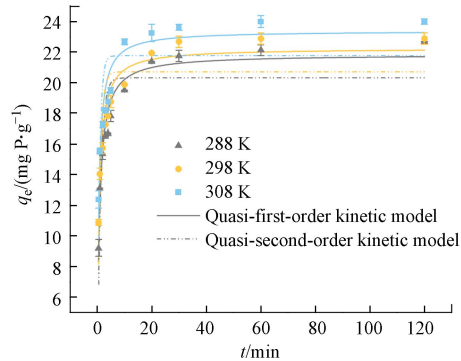


图 5 PAN<sub>A</sub>F-Cu 对磷酸盐的吸附动力学模型

Fig.5 Adsorption kinetic model of phosphate by PAN<sub>A</sub>F-Cu

表 2 PAN<sub>A</sub>F-Cu 对磷酸盐的动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of PAN<sub>A</sub>F-Cu on phosphate

| T/K | 拟一级动力学模型<br>Quasi-first-order kinetic model |                                     |       | 拟二级动力学模型<br>Quasi-second-order kinetic model |                                     |       |
|-----|---|-------------------------------------|-------|--|-------------------------------------|-------|
|     | $K_1/\text{min}$                            | $q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ | $R^2$ | $K_2/\text{min}^{-1}$                        | $q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ | $R^2$ |
| 288 | 0.824                                       | 19.781                              | 0.754 | 0.056  | 21.533                              | 0.952 |
| 298 | 0.999                                       | 20.700                              | 0.688 | 0.066  | 22.237                              | 0.931 |
| 308 | 0.927                                       | 21.754                              | 0.627 | 0.073  | 23.379                              | 0.906 |

### 2.3.3 吸附等温线分析

为了阐明 PAN<sub>A</sub>F-Cu 对磷酸盐的吸附模式和吸附性能,在室温下,对不同初始磷酸盐浓度下进行了吸附等温实验.实验发现,吸附剂对磷酸盐的吸附能力伴随着磷酸盐初始浓度的升高而增强,直至吸附饱和.这可能是因为,在较低的磷酸盐浓度下,磷的配位位点更多,随着磷浓度的提高,活性吸附位点也逐渐达到饱和,吸附量不再升高.利用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型对数据进行拟合,通过拟合得到的图和相关数据分别位于图 6 和表 3.

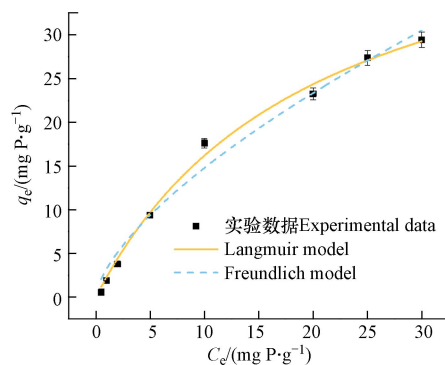


图 6 PAN<sub>A</sub>F-Cu 对磷酸盐的吸附等温线模型

Fig.6 Isothermal model of phosphate adsorption by PAN<sub>A</sub>F-Cu

从表 3 可以看出, Langmuir 模型拟合曲线的回归参数大于 Freundlich 模型, 说明 PAN<sub>A</sub>F-Cu 对磷酸盐的吸附更适用于 Langmuir 模型. 因此, 吸附剂对磷酸盐的吸附更趋向于均匀的单分子层化学吸附. 通过 Langmuir 模型估算 PAN<sub>A</sub>F-Cu 对磷酸盐的最大吸附量为 49.03 mg·g<sup>-1</sup>.

表 3 PAN<sub>A</sub>F-Cu 对磷酸盐的等温学参数

Table 3 Isothermal parameters of PANAF-Cu on phosphate

| Langmuir  |  |       | Freundlich   |       |       |
|---|--|-------|--|-------|-------|
| $q_{e, \text{L}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ | $K_{\text{L}} / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$ | $R^2$ | $K_{\text{F}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n})$ | $1/n$ | $R^2$ |
| 49.026  | 20.258   | 0.995 | 3.242  | 0.659 | 0.982 |

### 2.3.4 共存阴离子影响

为测定 PAN<sub>A</sub>F-Cu 对磷酸盐去除的选择性, 选定硫酸盐、氯化物、硝酸盐和碳酸盐为代表性的共存阴离子. 在浓度为  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的磷酸盐中分别加入同等浓度的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  以及  $\text{SO}_4^{2-}$  等共存离子溶液, 探究 PAN<sub>A</sub>F-Cu 对磷酸盐的吸附能力, 结果见图 7. 结果表明, 4 种共存离子对 PAN<sub>A</sub>F-Cu 吸附磷酸盐的影响如下:  $\text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ . 其中  $\text{NO}_3^-$  对磷酸盐的吸附影响最小.  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  比  $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$  更有竞争力, 可能是因为硫酸盐和碳酸盐作为二价离子具有更高的电荷密度, 比单价阴离子能更迅速地被吸附. 以上实验说明 PAN<sub>A</sub>F-Cu 在实际水体中也能在较多阴离子的影响下具有很好的除磷效果.

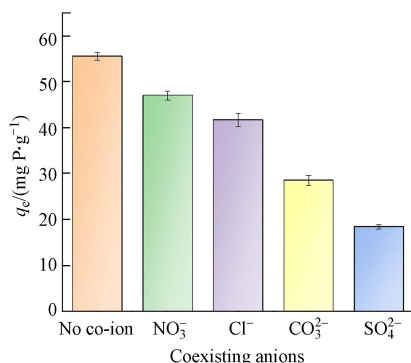


图 7 共存离子对 PAN<sub>A</sub>F-Cu 吸附磷酸盐的影响

Fig.7 Effect of coexisting ions on phosphate adsorption by PAN<sub>A</sub>F-Cu

### 2.3.5 吸附机理

XPS 分析进一步揭示了吸附剂的化学状态和元素组成. 图 8 显示了吸附前后 PAN<sub>A</sub>F-Cu 纤维的 XPS 光谱, 与 PAN<sub>A</sub>F 相比, PAN<sub>A</sub>F-Cu 出现了新的 Cu 元素的峰 (图 8a), 这表明  $\text{Cu}^{2+}$  成功的固载到了胺化纤维上, 吸附后的纤维中出现了一个 133.5 eV 的信号峰, 这是由 P 2p 轨道引起的, 表明磷酸盐被纤维成功捕获 (图 8b).  $\text{Cu}^{2+}$  对磷酸盐吸附的贡献由纤维吸附后 Cu 元素的高分辨率光谱证明 (图 8 c-d), 对比吸附前的纤维, Cu 的高分辨率光谱发现, PAN<sub>A</sub>F-Cu-P 的高分辨率 Cu 2p 光谱被分解成两个峰, 最初位于 934.73 eV 的 Cu—N 键结合能下降到 932.61 eV, 这可以归因于来自磷酸盐的 P 原子为 Cu 提供了额外的电子, 形成了新的 N-Cu-P 配位键, 从而增加了 Cu 元素电子云密度, 降低了结合能, 这证实了改性纤维表面的  $\text{Cu}^{2+}$  通过配位吸收起到了对 P 的固化作用. 即表明络合—配体相互作用是该吸附过程的主要机制<sup>[26]</sup>. 根据 N 的吸附前后的高分辨率光谱 (图 8 e-f) 发现原本位于 400.62 eV 的 —NH<sub>2</sub> (—NH) 键结合能下降到 399.93 eV, 氨基与 Cu 离子形成 Cu-N 的配位结构, 纤维表面的  $\text{Cu}^{2+}$  通过和磷酸盐中 P—O 键作用形成新的 N-Cu-P 配位去除磷酸盐, 该基团的移动表明含氮官能团在 PAN<sub>A</sub>F-Cu 对废水中的磷酸盐的吸附中起着重要作用. 因此根据上述结果, 可以推断 PAN<sub>A</sub>F-Cu 对磷酸盐的有效吸附主要依赖于纤维表面的 Cu-N 配位结构, 从而形成新的 N-Cu-P 配位结构.



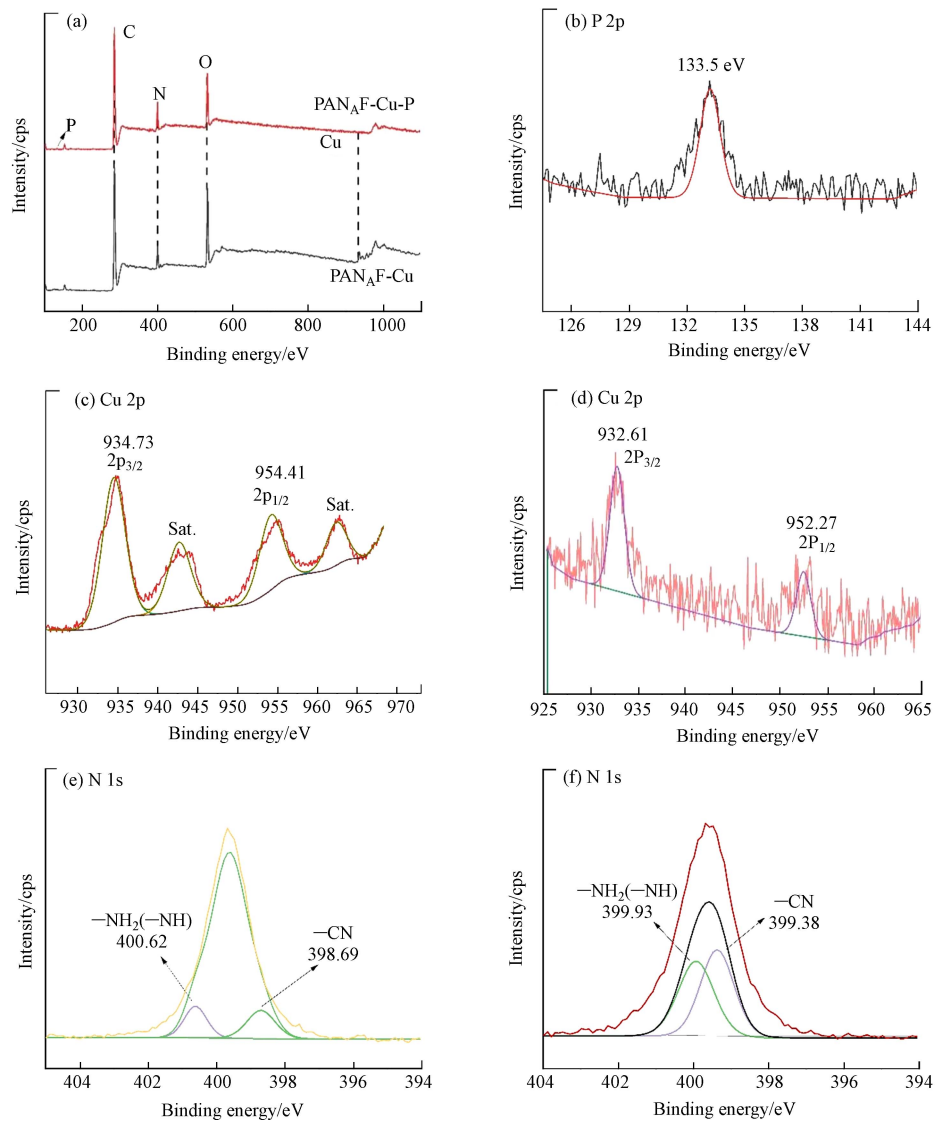


图 8 功能化纤维吸附磷酸盐前后的 XPS 谱图

(a) PAN<sub>A</sub>F-Cu 吸附磷酸盐前后的 XPS 总谱图, (b) P 2p 的高分辨光谱图, (c-d) PAN<sub>A</sub>F-Cu 吸附磷酸盐前、后的 Cu 2p 的高分辨光谱图, (e-f) PAN<sub>A</sub>F-Cu 吸附磷酸盐前、后的 N 1s 的高分辨光谱图

Fig.8 XPS spectra of functionalized fibers before and after phosphate adsorption

(a) XPS survey spectra of PAN<sub>A</sub>F-Cu before and after phosphate adsorption, (b) High resolution XPS spectrum of P2p, (c-d) High resolution XPS spectrum of Cu2p before and after phosphate adsorption, (e-f) High resolution XPS spectrum of N1s before and after phosphate adsorption

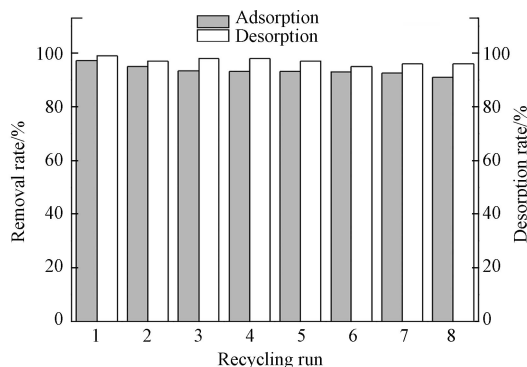
### 2.3.6 循环性能实验

为探究不同解吸剂对磷酸盐的解吸率影响,进行对比实验(表 4),发现 HCl、NaCl、C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>(柠檬酸)和 EDTA(乙二胺四乙酸二钠)对磷酸盐的解吸率分别为 52.50%、2.50%、87.50% 和 97.50%,EDTA 的解吸率最高为 97.5%。从图 9 可以看出,经过 8 次循环后, PAN<sub>A</sub>F-Cu 对磷酸盐的解吸率基本稳定在 90% 以上,相应的解吸率也保持在 95% 以上,表明 PAN<sub>A</sub>F-Cu 具有多重吸附和再生的优良特性。

表 4 不同洗脱液对 PAN<sub>A</sub>F-Cu 吸附磷酸盐后的解吸率

Table 4 Desorption rate of phosphate adsorbed by different eluents to PAN<sub>A</sub>F-Cu

| 洗脱剂<br>Eluent                                | 浓度/(mmol·L <sup>-1</sup> )<br>Concentration | V/mL | T/h | 解吸率/%<br>Desorption rate |
|--|---|------|-----|--------------------------|
| HCl  | 1   | 50   | 1   | 52.5                     |
| NaCl   | 1   | 50   | 1   | 2.5                      |
| C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> | 1   | 50   | 1   | 87.5                     |
| EDTA   | 1   | 50   | 1   | 97.5                     |

图 9 PAN<sub>A</sub>F-Cu 的循环利用Fig.9 Recycling of PAN<sub>A</sub>F-Cu

### 2.3.7 改性纤维在连续流动实验中的应用

用初始浓度为  $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的磷酸盐溶液利用恒流泵以  $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的速率进行连续流动实验. 每隔 50 mL 测试出水中的磷酸盐浓度, 就可以绘制出磷酸盐的穿透曲线, 如图 10 所示. 实验发现, 随着出水量的增加, 出水中的磷酸盐浓度也随之增加. 当出水量小于 2700 mL 时, 磷酸盐去除率维持在 99% 以上, 大于 2700 mL 后, 对硫酸盐的去除率大幅度下降. 这些结果皆说明 PAN<sub>A</sub>F-Cu 在模拟自然水体和流动的水体条件下的具有优异除磷效果.

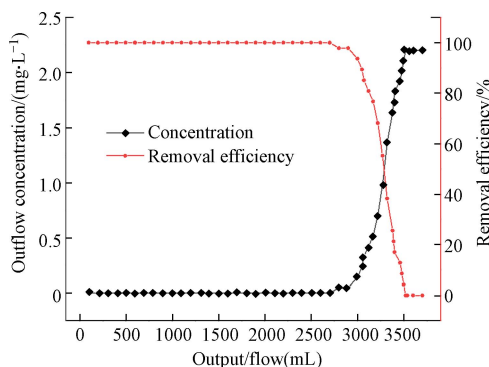


图 10 磷酸盐溶液穿透曲线

Fig.10 Phosphate solution penetration curve

### 2.3.8 PAN<sub>A</sub>F-Cu 在实际废水中除磷性能研究

本研究进一步探究 PAN<sub>A</sub>F-Cu 在实际水体的应用效果, 测试了 PAN<sub>A</sub>F-Cu 对巢湖(自然水体)磷污染水体中对磷的吸附能力. 为了更好地说明问题, 将采集的水样的磷酸盐浓度调整为  $1000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  P. 分别将 0、5、10、20、40、60 mg 的 PAN<sub>A</sub>F-Cu 置于 10 mL 上述水样中搅拌 24h, 利用 ICP 测定剩余磷酸盐浓度, 测定结果见表 5. 实验表明, 当 PAN<sub>A</sub>F-Cu 添加量超过 20 mg 时, 磷酸盐浓度即可降至  $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  以下, 已低于湖泊富营养化的最小磷浓度  $200 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . 可见, 本研究制备得到的少量 PAN<sub>A</sub>F-Cu 在实际水体中也可以有效的降低水体的富营养化程度.

表 5 PAN<sub>A</sub>F-Cu 对磷酸盐的吸附极限测试Table 5 Adsorption limit test of phosphate by PAN<sub>A</sub>F-Cu

| PAN <sub>A</sub> F-Cu 的质量<br>Quality of PAN <sub>A</sub> F-Cu | 体积/mL<br>Volume | 时间/h<br>Time | 磷酸盐浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ P})$<br>Phosphate concentration |
|---|-----------------|--------------|---|
| 0   | 10              | 24           | 1113  |
| 5   | 10              | 24           | 759   |
| 10  | 10              | 24           | 393   |
| 20  | 10              | 24           | 98  |
| 40  | 10              | 24           | 92  |
| 60  | 10              | 24           | 90  |

### 2.3.9 与其他除磷吸附剂的比较

为了评估功能纤维吸附剂的吸附效果, 表 6 列出了近年来报道的一些用于去除废水 P 的吸附剂材料. 值得注意的是, 本工作中合成的铜胺负载纤维可以在较温和的反应条件下就可以获得较高的吸附能力. 此外, 与表中列举的其他吸附剂有限的 P 吸附能力相比, 接枝了 Cu-N 配体结构的功能化纤维表现出了更高的 P 容量和更快的吸附速率. 这可以归因于配位中心的铜离子和  $\text{-NH}_2$  中的 N 原子之间的配位模式所引起的铜离子的高反应性以及形成的 N-Cu-P 之间的独特结合机制. 此外, PAN<sub>A</sub>F-Cu 在循环使用 8 次以后依然能够有效地去除磷酸盐. 总的来说, 与目前报道的磷酸盐选择性吸附材料相比, 本课题中报道的功能纤维吸附剂在常温下具有更高的反应活性和更好的选择性吸附性能.

表 6 与其他除磷吸附剂的比较

Table 6 Comparison with other phosphorus removal adsorbent

| 吸附剂<br>Adsorbent                           | 吸附时间<br>Adsorption time | 最大吸附量( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )<br>Maximum adsorption capacity | 循环次数<br>Number of cycles | 参考文献 |
|--|-------------------------|---|--------------------------|------|
| 黏土-牡蛎壳复合吸附材料                               | 7 d                     | 10  | —                        | [27] |
| 鸟蛤壳粉                                       | 20 min                  | 7.1   | —                        | [28] |
| 掺杂淀粉的磷石膏和磷矿浮选尾矿                            | 60 min                  | 31.28   | —                        | [29] |
| 淀粉包裹的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒         | 90 min                  | 7.73  | 3                        | [30] |
| 磁性淀粉基 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 黏土聚合物(CIONP) | 2 h                     | 3.12  | 3                        | [31] |
| 炼钢渣  | 72 h                    | 10.21   | —                        | [32] |
| 掺杂 $\text{SiO}_2$ 的活性炭                     | 1 h                     | 0.65  | —                        | [33] |
| 固载 $\text{Fe}^{2+}$ 的活性炭                   | 4 h                     | 14.12   | —                        | [34] |
| 固载铜离子的功能化腈纶纤维(PAN <sub>A</sub> F-Cu)       | 24 h                    | 26.99   | 8                        | 本研究  |

## 3 结论(Conclusion)

以聚丙烯腈纤维为原料, 通过胺化改性使得聚丙烯腈纤维表面固载胺基, 在通过胺基与铜的配位作用, 成功合成具有 Cu-N 配位结构的新型吸附剂(PAN<sub>A</sub>F-Cu). 在  $\text{pH}=7$  时达到吸附量最大值  $26.99 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $\text{pH}$  值在 5—8 的条件下, 吸附量仍能保持到  $10 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  以上. 表明固载铜离子的胺化改性纤维具有较高且稳定的磷酸盐去除效率. PAN<sub>A</sub>F-Cu 的吸附过程更符合伪二级动力学吸附模型, 吸附等温学拟合结果更适合 Langmuir 等温模型, 表明 P 在 PAN<sub>A</sub>F-Cu 属单分子层吸附, 在一定温度内, 对磷酸盐的去除效果随着温度升高而增加. 通过吸/脱附循环性能试验, 经过 8 次循环后, PAN<sub>A</sub>F-Cu 对磷酸盐的吸附率基本稳定在 90% 以上, 相应的解吸度效率也保持在 95% 以上, PAN<sub>A</sub>F-Cu 良好的除磷可循环性; 吸附极限试验表明当出水量达到 2700 mL 时, 对磷酸盐的去除率仍达到 99%, 具有较高的实际应用能力. XPS 解析表明, PAN<sub>A</sub>F-Cu 对磷酸盐的吸附机理主要为纤维表面形成新的 N-Cu-P 配位结. PAN<sub>A</sub>F-Cu 对治理磷污染的废水具有很大的应用优势, 是一种高效净化与回收水体磷酸盐的吸附材料.

### 参考文献 (References)

- [1] 葛文书. 钙铝层状双氢氧化物/粉煤灰复合物用于磷吸附 [D]. 大连: 大连理工大学, 2022.  
GE W S. Phosphorus removal by composite of calcium-aluminum layered double hydroxides and fly ash [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2022 (in Chinese).
- [2] 郝强州. 复合金属氧化物掺杂沸石对水中氨氮和磷酸根的吸附特性研究 [D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2022.  
HAO Q Z. Study on the adsorption characteristics of ammonia nitrogen and phosphate in water by zeolite doped with composite metal oxides [D]. Yangling: Northwest A & F University, 2022 (in Chinese).
- [3] 张小宇, 张世熔, 王新月, 等. 镧改性农业废弃秸秆对养殖废水中磷的去除 [J]. 环境化学, 2021, 40(4): 1274-1284.  
ZHANG X Y, ZHANG S R, WANG X Y, et al. Removal of phosphorus from wastewater by lanthanum modified straws [J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(4): 1274-1284 (in Chinese).
- [4] 刘欣. 中国磷循环格局演变及其资源与环境效应 [D]. 南京: 南京大学, 2017.  
LIU X. Dynamics of phosphorus cycling in China and the impacts on resources and the environment [D]. Nanjing: Nanjing University, 2017 (in Chinese).
- [5] SCHOLZ R W, ULRICH A E, EILITTÄ M, et al. Sustainable use of phosphorus: A finite resource [J]. Science of the Total Environment, 2013, 461/462: 799-803.

- [6] 冯鑫,周剑,潘杨. 蓝铁矿法回收生物膜富集的城市污水中的磷[J]. *环境化学*, 2022, 41(5): 1787-1795.  
FENG X, ZHOU J, PAN Y. Vivianite crystallization method to recover phosphorus in municipal sewage enriched by biofilm method[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(5): 1787-1795 (in Chinese).
- [7] LACSON C F Z, LU M C, HUANG Y H. Calcium-based seeded precipitation for simultaneous removal of fluoride and phosphate: Its optimization using BBD-RSM and defluoridation mechanism[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 47: 102658.
- [8] 康为清,时历杰,赵有璟,等. 水处理中膜分离技术的应用[J]. *无机盐工业*, 2014, 46(5): 6-9.  
KANG W Q, SHI L J, ZHAO Y J, et al. Application of membrane separation technique in water treatment[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2014, 46(5): 6-9 (in Chinese).
- [9] SUN S F, GAO M C, WANG Y, et al. Phosphate removal via biological process coupling with hydroxyapatite crystallization in alternating anaerobic/aerobic biofilter reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 326: 124728.
- [10] DONG H, WEI L Z, TARPEH W A. Electro-assisted regeneration of pH-sensitive ion exchangers for sustainable phosphate removal and recovery[J]. *Water Research*, 2020, 184: 116167.
- [11] 韩飞超. 聚苯乙烯球体基水合氧化锰复合材料的研制及其强化除磷性能[D]. 南京: 南京大学, 2014.  
HAN F C. Preparation of polystyrene anion exchanger-based Hydrous manganese oxide nanocomposite for preferable phosphate removal from water[D]. Nanjing: Nanjing University, 2014 (in Chinese).
- [12] LIU Y Q, CHEN Z H, YIN X S, et al. Selective and efficient removal of As(V) and As(III) from water by resin-based hydrated iron oxide[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2023, 1273: 134361.
- [13] CHEN L, LI Y Z, SUN Y B, et al. La(OH)<sub>3</sub> loaded magnetic mesoporous nanospheres with highly efficient phosphate removal properties and superior pH stability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 342-348.
- [14] BRAUN J C A, BORBA C E, GODINHO M, et al. Phosphorus adsorption in Fe-loaded activated carbon: Two-site monolayer equilibrium model and phenomenological kinetic description[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361: 751-763.
- [15] 吴语潇,杨甜,徐武松,等. 极性可调功能化纤维的构建及其对废水磷酸盐的去除[J]. *环境化学*, 2021, 40(12): 3898-3908.  
WU Y X, YANG T, XU W S, et al. The construction of polarity regulable functionalized fibers and its removal of phosphate in wastewater[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(12): 3898-3908 (in Chinese).
- [16] 崔婉莹,艾恒雨,张世豪,等. 改性吸附剂去除废水中磷的应用研究进展[J]. *化工进展*, 2020, 39(10): 4210-4226.  
CUI W Y, AI H Y, ZHANG S H, et al. Research status on application of modified adsorbents in phosphorus removal from wastewater[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39(10): 4210-4226 (in Chinese).
- [17] XU G, CAO J, ZHAO Y, et al. Phosphorylated Polyacrylonitrile Fibers as an Efficient and Greener Acetalization Catalyst[J]. *Chemistry—An Asian Journal*, 2017, 12(19): 2565-2575.
- [18] NATARAJ S K, YANG K S, AMINABHAVI T M. Polyacrylonitrile-based nanofibers—a state-of-the-art review[J]. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37(3): 487-513.
- [19] XU W S, ZHENG W J, WANG F J, et al. Using iron ion-loaded aminated polyacrylonitrile fiber to efficiently remove wastewater phosphate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 403: 126349.
- [20] ZHENG W, WU Q, XU W, et al. Efficient capture of phosphate from wastewater by a recyclable Environmental Science-Water Research & Technology, 2022, 8(3): 607-618.
- [21] 丁天琦. 基于静电纺丝制备聚丙烯基多孔纤维膜及其吸附性能研究[D]. 合肥: 安徽建筑大学, 2023.  
DING T Q. Preparation and adsorption properties of polyacrylonitrile based porous fiber membranes based on electrospinning technique[D]. Hefei: Anhui Jianzhu University, 2023 (in Chinese).
- [22] MEEDS J A, MARTY KRANABETTER J, ZIGG I, et al. Phosphorus deficiencies invoke optimal allocation of exoenzymes by ectomycorrhizas[J]. *The ISME Journal*, 2021, 15: 1478-1489.
- [23] KUANG Y Z, HE H, CHEN S X, et al. Adsorption behavior of CO<sub>2</sub> on amine-functionalized polyacrylonitrile fiber[J]. *Adsorption*, 2019, 25(4): 693-701.
- [24] DANON A, STAIR P C, WEITZ E. FTIR study of CO<sub>2</sub> adsorption on amine-grafted SBA-15: Elucidation of adsorbed species[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(23): 11540-11549.
- [25] LIU R T, CHI L N, WANG X Z, et al. Effective and selective adsorption of phosphate from aqueous solution via trivalent-metals-based amino-MIL-101 MOFs[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 159-168.
- [26] ZHOU S L, HE H, WANG L, et al. The structural design of polyacrylonitrile fibre-based colorimetric sensors and their synergistic interaction mechanism for Cu<sup>2+</sup> detection[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(35): 16806-16821.
- [27] ZHOU Z J, XU Q L, WU Z J, et al. Preparation and characterization of clay-oyster shell composite adsorption material and its application in phosphorus removal from wastewater[J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2023, 32: 101023.
- [28] NAYEEM A, MIZI F, ALI M F, et al. Utilization of cockle shell powder as an adsorbent to remove phosphorus-containing wastewater[J]. *Environmental Research*, 2023, 216: 114514.
- [29] JIANG W, JIANG Y S, LI P Y, et al. Reuse of phosphogypsum and phosphorus ore flotation tailings as adsorbent: The adsorption performance and mechanism of phosphate[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2023, 178: 111313.
- [30] ATNAFU T, LETA S. Plasticized magnetic starch-based Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> clay polymer nanocomposites for phosphate adsorption from aqueous solution[J]. *Heliyon*, 2021, 7(9): e07973.
- [31] 丁程程,潘纲,张美一. 淀粉改性纳米四氧化三铁的制备及其除磷效能的研究[J]. *环境工程学报*, 2011, 5(10): 2167-2172.  
DING C C, PAN G, ZHANG M Y. Study on preparation of starch-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and its phosphate removal properties[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011, 5(10): 2167-2172 (in Chinese).
- [32] VU M T, NGUYEN L N, ABU HASAN JOHIR M, et al. Phosphorus removal from aqueous solution by steel making slag—Mechanisms and performance optimisation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 284: 124753.
- [33] MEHRABI N, SOLEIMANI M, SHARIFIFARD H, et al. Optimization of phosphate removal from drinking water with activated carbon using response surface methodology (RSM)[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(33): 15613-15618.
- [34] WANG Z F, SHI M, LI J H, et al. Influence of moderate pre-oxidation treatment on the physical, chemical and phosphate adsorption properties of iron-containing activated carbon[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(3): 519-528.