

磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ 复合材料的制备 及其对 La^{3+} 的吸附性能

刘翠莹¹, 彭陈亮^{1,2*}, 王观石^{1,2}, 秦磊^{1,2}, 杨洋¹

(1. 江西理工大学 土木与测绘工程学院, 江西 赣州 341000; 2. 河流源头水生态保护江西省实验室, 江西 赣州 341000)

摘要: 通过水热法制备了 Fe_3O_4 纳米颗粒, 再以正丙醇锆为锆源、磷酸二氢钠为磷源, 通过溶胶-凝胶法制备了磁性磷酸锆复合材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ 。通过 SEM、XRD、振动样品磁强计 (VSM) 和 FTIR 对其进行了表征, 分析了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ 对矿山尾水中 La^{3+} 的吸附性能, 考察了溶液初始 pH、吸附时间、温度、 La^{3+} 质量浓度和杂质离子共存对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ 吸附 La^{3+} 的影响, 并探究吸附等温特性和吸附动力学特性, 考察了其吸附-解吸的循环利用性能。结果表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ 具有介孔结构, 主要孔径为 5 nm, 比表面积为 $3.6 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔体积为 $0.011 \text{ cm}^3/\text{g}$; $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ 的外壳 ZrP 主要以无定形结构存在, 具有超顺磁性, 饱和磁化强度为 14.18 emu/g ; $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ 对 La^{3+} 的吸附平衡时间为 5 h, 在酸性条件下仍具有良好的吸附性, 较佳吸附 pH 为 4.1~8.0; $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ 对 La^{3+} 的吸附符合伪一级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型, 颗粒内扩散不是唯一的速率控制步骤, 30 °C 下饱和吸附量为 169.14 mg/g ; $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ 对 La^{3+} 的吸附过程为自发、吸热过程; La^{3+} 通过与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ 表面的 H^+ 和 Na^+ 的离子交换作用, 以及与 P—O 基团的配位作用发生吸附; Na^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ 吸附 La^{3+} 的影响较小, 但 Al^{3+} 的共存会明显降低 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ 对 La^{3+} 的吸附性能; 经 5 次吸附-解吸过程, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ 吸附 La^{3+} 的吸附率约为 70%。

关键词: 磁性; 磷酸锆; 吸附; 镧离子; 再生; 功能材料

中图分类号: TD865; TQ424 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 11-2425-11

Preparation of magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ composites and its La^{3+} adsorption performance

LIU Cuiying¹, PENG Chenliang^{1,2*}, WANG Guanshi^{1,2}, QIN Lei^{1,2}, YANG Yang¹

(1. School of Civil and Surveying & Mapping Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China; 2. Jiangxi Provincial Key Laboratory of Water Ecological Conservation in Headwater Regions, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: Magnetic zirconium phosphate composites $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ was synthesized, via sol-gel method, from hydrothermally prepared Fe_3O_4 nanoparticles, zirconium *n*-propanol and sodium dihydrogen phosphate, characterized by SEM, XRD, VSM and FTIR, and evaluated for its La^{3+} adsorption performance in mine tailwater. The effects of solution initial pH, adsorption time, temperature, La^{3+} mass concentration and co-existent impurity ions on the adsorption of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ for La^{3+} were investigated, with the adsorption isotherm and adsorption kinetics characteristics analyzed, and the adsorption as well as desorption recycling properties discussed. The results indicated that $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ exhibited a mesoporous structure with a primary pore size of 5 nm, a specific surface area of $3.6 \text{ m}^2/\text{g}$, and a pore volume of $0.011 \text{ cm}^3/\text{g}$, and possessed excellent superparamagnetic properties, with the shell ZrP mainly existing in an

收稿日期: 2024-11-19; 定用日期: 2024-12-25; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240874

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52004108); 江西省双千计划项目 (jxsq2023201013); 江西理工大学清江青年英才支持计划项目 (JXUSTQJYX2020009); 河流源头水生态保护江西省重点实验室资助项目 (2023SSY02031)

作者简介: 刘翠莹 (1999—), 女, 硕士生, E-mail: 3221056657@qq.com。联系人: 彭陈亮 (1988—), 男, 副教授, E-mail: pengchenliang@jxust.edu.cn。

amorphous structure and a saturation magnetization of 14.18 emu/g. The $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ showed an La^{3+} adsorption equilibrium time of 5 h, and maintained good adsorption performance under acidic conditions, with the optimal adsorption pH of 4.1~8.0. The pseudo-first-order kinetic model and the Langmuir isotherm model fitted the experimental data well, with a saturation adsorption capacity of 169.14 mg/g at 30 °C. Additionally, the adsorption process of La^{3+} by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ was a spontaneous and endothermic process. The adsorption of La^{3+} occurred through ion exchange with H^+ and Na^+ on the material surface, as well as coordination with P—O groups. Ions of Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} displayed little effect on but the coexistence of Al^{3+} significantly reduced the adsorption of La^{3+} by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$. The adsorbent showed good reusability, maintaining an adsorption rate of ~70% after five adsorption-desorption cycles.

Key words: magnetism; zirconium phosphate; adsorption; lanthanum ions; regeneration; functional materials

离子型稀土矿富含高新技术所需的中重稀土元素, 是中国的战略资源。目前, 离子型稀土矿开采主要采用原地浸矿工艺^[1]。该工艺不开挖矿体, 直接往山体注入浸矿剂。但是该工艺作用下的矿体在闭矿后较长时间内会流出大量低含量稀土尾水。尾水呈弱酸性 (pH=3~6), 含有铵、碱金属、碱土金属等杂质离子^[2]。尾水中的稀土不仅是宝贵的资源, 也是环境危害因素, 因此, 需要对尾水中的稀土元素进行富集回收处理。目前, 低含量稀土尾水中稀土的回收方法主要包括分级结晶法、分步沉淀法和溶剂萃取法等^[3-4]。其中, 分级结晶法和分步沉淀法流程长、选择性差, 目前已很少使用^[5-6]。溶剂萃取法效果稳定、萃取量大, 但会产生大量含氮、磷的有机废水, 且对低含量稀土萃取率低^[7]。比较而言, 吸附法具有环境友好、操作简单、可重复利用等优点^[8-9], 已用于废水中重金属离子的去除和稀土离子的回收^[10-12]。

磷酸锆 (ZrP) 是一种四价金属磷酸盐, 具有较高的吸附性、热稳定性、耐酸和耐辐射性等, 对去除水溶液中放射性核素、重金属离子和富集稀土离子具有很大优势^[13-15]。PAN 等^[16]制备了无定形 ZrP, 并探索了其对水溶液中重金属离子 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附行为, 显示出良好的去除能力。CHENG 等^[17]采用固态化学法制备 γ -ZrP, 发现其在 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Sr^{2+} 等杂质离子存在下, 对放射性核素 Cs^+ 具有较高的选择性。AVDIBEGOVIĆ 等^[18]制备了无定形和晶型 α -磷酸锆, 并研究了其对 Sc^{3+} 的分离能力, 考察了其在 Fe^{3+} 存在下对 Sc^{3+} 的吸附选择性。然而, ZrP 的粉末形态会造成固液分离困难。如果以具有超顺磁性的 Fe_3O_4 作为核, 以具有吸附性的 ZrP 作为壳, 制备具有核壳结构的磁性磷酸锆复合材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$, 将解决 ZrP 应用时难以固液分离的问题。合成 ZrP 最常见的方式是以氯化锆为锆源, 以磷酸为磷源, 易导致两方面的问题: 一方面, 四价锆与磷酸反应过快, 导致 ZrP 难以以壳的形式负载在 Fe_3O_4 上; 另一方面, 高浓度磷酸会溶解磁核

Fe_3O_4 。本课题组曾以钛的醇盐为钛源、磷酸盐为磷源, 发现可以解决以上两个问题, 成功制备了磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiP}$ ^[19]。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ 的制备可以借鉴此思路。

本文拟通过水热法制备 Fe_3O_4 纳米颗粒, 再以正丙醇锆为锆源、磷酸二氢钠为磷源, 通过溶胶-凝胶法制备磁性磷酸锆复合材料 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$), 利用 SEM、XRD、VSM 等对材料的结构和性质进行表征。以尾水中主要稀土离子 La^{3+} 为稀土元素代表, 考察溶液初始 pH、吸附时间、温度、 La^{3+} 质量浓度和杂质离子共存对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ 吸附 La^{3+} 的影响, 并研究吸附等温和吸附动力学特性。采用 FTIR 和 XPS 协助探究吸附机理。开展吸附-解吸-再生循环实验, 测试材料的循环利用性。以期为废水中重金属离子的去除和稀土离子的回收工艺提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、二水合柠檬酸钠 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、无水磷酸二氢钠 (NaH_2PO_4)、正丙醇锆 ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Zr}$), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 无水乙酸钠 (CH_3COONa)、乙二醇 (EG)、无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、乙酸 (CH_3COOH)、氯化铵 (NH_4Cl)、无水氯化钙 (CaCl_2)、六水合氯化镁 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水合氯化铝 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水合硝酸镧 [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], 国药集团化学试剂有限公司; 氯化钠 (NaCl)、氢氧化钠 (NaOH)、盐酸 (质量分数 37%), 西陇科学股份有限公司; 偶氮胂 III (质量分数 >95.0%), 上海麦克林生化科技股份有限公司。所用化学试剂均为分析纯, 实验用水均为去离子水, 自制。

MIRA LMS 型扫描电子显微镜 (SEM), 捷克 Tescan 公司; D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD), 德国 Bruker 公司; Nicolet iS5 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、K-Alpha 型 X 射线电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; EVO 型全自动比表面及孔隙度分析仪 (BET), 美国 Quantachrome 公

司; 7404 型振动样品磁强计 (VSM), 美国 LakeShore 公司; 5900 型电子耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES), 美国 Agilent 公司; UV-5100 型紫外-可见分光光度计 (UV-Vis), 上海元析仪器有限公司。

1.2 Fe₃O₄@ZrP 制备

采用水热法制备 Fe₃O₄^[20]。首先, 室温下将 1.95 g (7.20 mmol) FeCl₃·6H₂O 加入到装有 60 mL 乙二醇的烧杯中, 磁力搅拌至完全溶解, 然后依次加入 3.60 g (43.90 mmol) 乙酸钠、0.60 g (2.00 mmol) 柠檬酸钠, 继续搅拌 30 min。将上述混合溶液转移到 100 mL 聚四氟乙烯反应釜中, 于 200 °C 下反应 10 h, 冷却至室温, 用磁铁分离黑色产物, 用无水乙醇洗涤 3 次, 于 60 °C 下真空干燥 8 h, 得到约 0.5 g 粉末状产物, 记为 Fe₃O₄。

采用溶胶-凝胶法制备 Fe₃O₄@ZrP。首先, 将 0.30 g Fe₃O₄ 加入到 50 mL 无水乙醇中超声分散 10 min。室温下, 在转速为 300 r/min 的机械搅拌下逐滴加入 1 mL 正丙醇锆, 搅拌 10 min, 随后逐滴加入 10 mL 浓度 1 mol/L 的 NaH₂PO₄ 水溶液, 继续搅拌 3 h。反应完成后, 用磁铁分离产物, 用去离子水洗涤 3 次, 于 60 °C 下真空干燥 6 h, 得到约 0.5 g 粉末状产物, 记为 Fe₃O₄@ZrP。

Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄@ZrP 的制备示意图如图 1 所示。

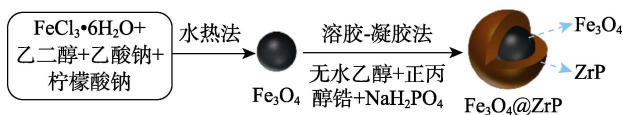


图 1 Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄@ZrP 的制备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation of Fe₃O₄ and Fe₃O₄@ZrP

1.3 表征与测试

SEM 测试: 样品喷金, 低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 20 μA, 电子加速电压 200~30000 V。XRD 测试: 靶材 Cu, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, K_α 射线, λ=0.1541 nm, 扫描速率 2 (°)/min, 扫描范围 10°~70°。FTIR 测试: 采用 KBr 压片法, 波数范围 4000~400 cm⁻¹, 分辨率 4 cm⁻¹, 扫描次数 32 次。XPS 测试: Al K_α 为射线源, 并以 C 1s (284.8 eV) 为基准对数据进行校正, 束斑 400 μm, 工作电压 12 kV。BET 测试: 采用 BET-BJH 的 N₂ 吸附-脱附等温线法测定样品比表面积、孔体积及孔径分布, 脱气温度 110 °C, 脱气时间 8 h。VSM 测试: 室温, 磁场范围±2 T。ICP-OES 测试: 取 20 mL 稀土尾水溶液经 0.45 μm 滤膜过滤, 稀释一定倍数, 测定实际尾水中吸附前后溶液中金属离子 (Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Al³⁺ 和 La³⁺) 的质量浓度。铵离子测定: 采用纳氏试剂分光光度法进行测定。

1.4 吸附实验

将 20 mg 吸附剂加入到 50 mL 碘量瓶中, 再加入 20 mL 一定质量浓度的 La(NO₃)₃ 水溶液, 放入振荡器中, 在 25 °C、180 r/min 下振荡一段时间后, 用磁铁固液分离。取上清液, 采用分光光度法-偶氮胂 III 显色原理, 在波长 655 nm 处通过 UV-Vis 测定 La³⁺ 的吸光度。根据 La³⁺ 质量浓度 (x, mg/L) - 吸光度 (y) 标准曲线拟合方程 y=0.0048x (R²=0.9986), 计算得到测定溶液吸光度对应的 La³⁺ 的质量浓度。再根据式 (1)~(4) 计算吸附剂的平衡吸附量 (Q_e, mg/g)、吸附率 (q_A, %)、解吸率 (q_D, %) 和离子选择系数 (K_d)。

$$Q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_t) \times V}{m} \quad (1)$$

$$q_A / \% = \left(\frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

$$q_D / \% = \left(\frac{\rho_j}{\rho_0 - \rho_t} \right) \times 100 \quad (3)$$

$$K_d = \left(\frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_t} \right) \times \frac{V}{m} \quad (4)$$

式中: Q_e 为单位质量吸附剂在吸附平衡时对 La³⁺ 的吸附量, mg/g; ρ₀、ρ_t 和 ρ_j 分别为溶液中 La³⁺ 初始质量浓度、吸附 t 时溶液中 La³⁺ 质量浓度、解吸后上清液中 La³⁺ 质量浓度, mg/L; V 为溶液总体积, L; m 为吸附剂质量, g。

1.5 单因素实验

按照 1.4 节步骤, La³⁺ 溶液初始质量浓度 200 mg/L、吸附时间 5 h, 使用浓度为 0.1 mol/L 的盐酸和 NaOH 水溶液调节体系的 pH, 考察溶液不同初始 pH (分别为 2.1、3.0、4.1、5.1、6.1、7.1、8.0) 对 Q_e 的影响。

按照 1.4 节步骤, La³⁺ 溶液初始质量浓度 200 mg/L、pH=5.5, 考察不同吸附时间 (分别为 0、1、5、10、30、60、120、180、240、300、360、480、600、900 min) 对 Q_e 的影响。

按照 1.4 节步骤, 吸附时间 5 h、pH=5.5, 考察不同溶液初始质量浓度 (分别为 10、30、50、100、200、300、400、500、600、700 mg/L) 对 Q_e 的影响。

按照 1.4 节步骤, La³⁺ 溶液初始质量浓度 10~700 mg/L、吸附时间 5 h、pH=5.5, 考察不同吸附温度 (30、45、60 °C) 对 Q_e 的影响。

按照 1.4 节步骤, La³⁺ 溶液初始质量浓度 139 mg/L、吸附时间 5 h, 考察不同 n(La³⁺): n(X) (分别为 1:0.2、1:0.4、1:0.6、1:0.8、1:1.0) 对 Q_e 的影响, 其中, X 为 Na⁺、NH₄⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Al³⁺。采用六水合硝酸镧分别与氯化钠、氯化铵、六水合氯化镁、无水氯化钙和六水合氯化铝混合配制含杂质离子的二元混合溶液 (即模拟稀土尾水)。

1.6 循环利用实验

按 1.4 节进行吸附实验, 实验结束后, 取 20 mL 浓度 0.3 mol/L 的盐酸对吸附平衡后的 Fe₃O₄@ZrP 解吸 1 h, 用磁铁固液分离, 测试上清液的吸光度, 通过 La³⁺ 质量浓度-吸光度标准曲线拟合方程得到溶液中 La³⁺ 的质量浓度, 根据式 (3) 计算解吸率。解吸后的 Fe₃O₄@ZrP 在 20 mL 浓度 1 mol/L 的 NaH₂PO₄ 溶液再生 2 h, 随后用磁铁进行固液分离, 将吸附剂于 60 °C 下干燥 1 h, 得到吸附剂, 用于下一次实验。重复上述实验步骤 5 次。

1.7 吸附理论模型

1.7.1 吸附动力学模型

为了研究吸附速率的决定步骤, 应用伪一级动力学模型 [式 (5)]^[21]、伪二级动力学模型 [式 (6)]^[22]、Elovich 动力学模型 [式 (7)]^[23] 和 Webber-Morris 颗粒内扩散模型 [式 (8)]^[24] 对吸附实验数据进行拟合。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (5)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (6)$$

$$Q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \quad (7)$$

$$Q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (8)$$

式中: Q_e 和 Q_t 分别为吸附剂在平衡状态和时间 t (min) 时对 La³⁺ 的吸附量, mg/g; k_1 和 k_2 分别为伪一级和伪二级动力学方程吸附速率常数, min⁻¹ 和 g/(mg·min); a 为初始速率常数, mg/(g·min); b 为任意一次实验的解吸常数, g/mg; k_{id} 表示颗粒内扩散模型的速率常数, mg/(g·min^{1/2}); C 表示与边界层厚度有关的常数, mg/g。

1.7.2 吸附等温线模型

为了研究吸附质与吸附剂表面之间的相互作用力, 采用 Langmuir 等温吸附模型 [式 (9)]^[25] 和 Freundlich 吸附等温模型 [式 (10)]^[26] 对吸附实验数据进行拟合。

$$\frac{\rho_e}{Q_e} = \frac{\rho_e}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L} \quad (9)$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln \rho_e \quad (10)$$

式中: Q_e 和 Q_m 分别为吸附平衡时 La³⁺ 的吸附量及吸附剂的最大吸附量, mg/g; ρ_e 为吸附平衡后 La³⁺ 的质量浓度, mg/L; K_L 为 Langmuir 平衡常数, L/mg; K_F 为 Freundlich 平衡常数, (mg/g)(L/mg)^{1/n}; n 为 Freundlich 吸附常数。

对于 Langmuir 方程的进一步分析, 可以通过式 (11) 评估无量纲常数 (R_L)。

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \rho_0} \quad (11)$$

式中: ρ_0 表示溶液中 La³⁺ 初始质量浓度, mg/L。当

$R_L=0$, 为不可逆吸附; 当 $0 < R_L < 1$, 为有利吸附; 当 $R_L=1$, 为线性吸附; 当 $R_L > 1$, 为不利吸附。

1.7.3 吸附热力学参数

吸附热力学参数如式 (12) ~ (14) 所示。

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_T \quad (12)$$

$$\ln K_T = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (13)$$

$$K_T = 55.5 \times 1000 \times 138.91 \times K_L \quad (14)$$

式中: ΔG^0 为标准吉布斯自由能的变化, kJ/mol; R 为气体摩尔常数, 8.3144 J/(mol·K); T 为绝对气温, K; ΔS^0 为吸附标准熵变值, J/(mol·K); ΔH^0 为吸附标准焓变值, kJ/mol; K_T 是利用 Langmuir 常数 K_L 由式 (13) 计算得到的无量纲参数; 因子 55.5 表示每升纯水的摩尔数; 138.91 是 La 的摩尔质量, g/mol^[27]。

2 结果与讨论

2.1 结构表征结果

2.1.1 SEM 和 EDS 分析

图 2 为 Fe₃O₄、Fe₃O₄@ZrP 的 SEM 图和 EDS 能谱。从图 2 可以看出, Fe₃O₄ 表面粗糙, 由粒径约为 280 nm 的球形纳米 Fe₃O₄ 颗粒组成, 且颗粒分布均匀 (图 2a)。Fe₃O₄@ZrP 则是由 ZrP 包裹 Fe₃O₄ 颗粒而成的团聚体 (图 2b), ZrP 将数个 Fe₃O₄ 纳米颗粒包裹在一起, 保护了磁核不被酸溶解破坏, 但在一定程度上降低了复合材料的比表面积。根据 EDS 能谱 (图 2c), Fe₃O₄@ZrP 除了含有 Fe 和 O 元素外, 新引入了 Zr 和 P 元素, Fe、O、Zr 和 P 元素的质量分数分别为 21.48%、35.33%、28.40% 和 14.78%。

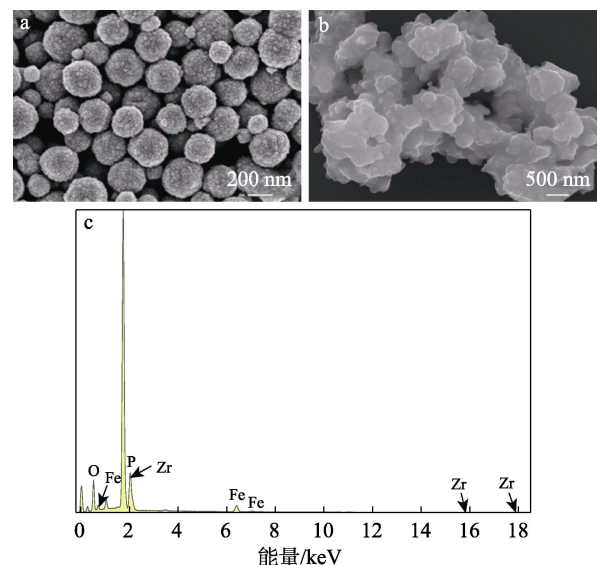


图 2 Fe₃O₄ (a)、Fe₃O₄@ZrP (b) 的 SEM 图和 Fe₃O₄@ZrP 的 EDS 能谱 (c)

Fig. 2 SEM images of Fe₃O₄ (a) and Fe₃O₄@ZrP (b), as well as EDS spectrum of Fe₃O₄@ZrP (c)

2.1.2 XRD 分析

图 3a 为 Fe₃O₄、Fe₃O₄@ZrP 的 XRD 谱图。从图 3a 可以看出, Fe₃O₄ 在 $2\theta=30.1^\circ$ 、 35.6° 、 43.3° 、 53.9° 、 62.7° 处均出现了衍射特征峰, 与磁铁矿标准衍射卡 (JCPDS No. 96-900-9769) 对比, 发现这些衍射峰分别对应于 Fe₃O₄ 的 (220)、(311)、(400)、(422) 和 (440) 晶面, 属于立方尖晶石结构^[28]。在 $2\theta=35.6^\circ$ 处高而尖锐的衍射峰表明, Fe₃O₄ 具有很高的结晶度。Fe₃O₄@ZrP 吸附 La³⁺ 前后的 XRD 谱图与 Fe₃O₄ 基本一致, 没有 ZrP 的特征衍射峰, 这表明 ZrP 为无定形结构, 同时说明在制备 Fe₃O₄@ZrP 过程中, Fe₃O₄ 的晶体结构没有被破坏。

2.1.3 VSM 分析

图 3b 为 Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄@ZrP 的磁滞回线。从图 3b 可以看出, Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄@ZrP 的饱和磁化强度分别为 64.42、14.18 emu/g, 矫顽力和剩磁几乎为 0, 均表现出超顺磁性。Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄@ZrP 在无磁场作用时不会因磁性而团聚, 而在外加磁场下可因磁性快速团聚而实现固液分离 (插图)。由于 ZrP 的包裹, Fe₃O₄ 的体积占比减小, 吸附剂 Fe₃O₄@ZrP 饱和磁化强度有所降低, 但是在外加磁场作用下, Fe₃O₄@ZrP 仍能够实现快速固液分离, 满足实际应用中 对固液分离效率的要求。

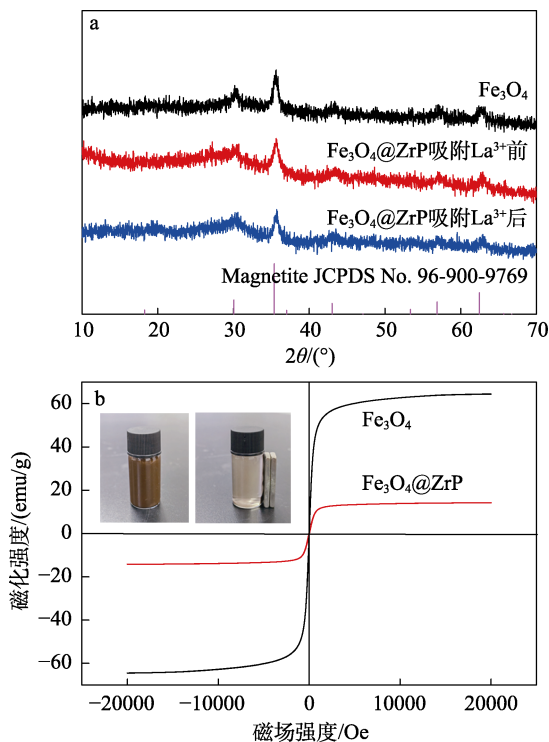


图 3 Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄@ZrP 的 XRD 谱图 (a) 和 VSM 图 (b) (插图 为 Fe₃O₄@ZrP 磁分离前后对比图)
Fig. 3 XRD (a) and VSM (b) patterns of Fe₃O₄ and Fe₃O₄@ZrP (Inset shows Fe₃O₄@ZrP before and after magnetic separation)

2.1.4 BET-BJH 分析

图 4 为 Fe₃O₄@ZrP 的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线。

从图 4 可以看出, Fe₃O₄@ZrP 的比表面积为 3.6 m²/g, 孔体积为 0.011 cm³/g。Fe₃O₄@ZrP 的 N₂ 吸-脱附等温线属于 IUPAC 分类中的 IV 型等温线, 在 $p/p_0 = 0.5 \sim 1.0$ 可以观察到明显的滞后环 (图 4a), 属于 H3 型滞后环, 表明 Fe₃O₄@ZrP 具有介孔结构^[29-30]。Fe₃O₄@ZrP 的孔径主要分布在介孔区域, 主要孔径为 5 nm (图 4b), 其介孔结构的存在有助于对稀土元素 La³⁺ 的吸附。

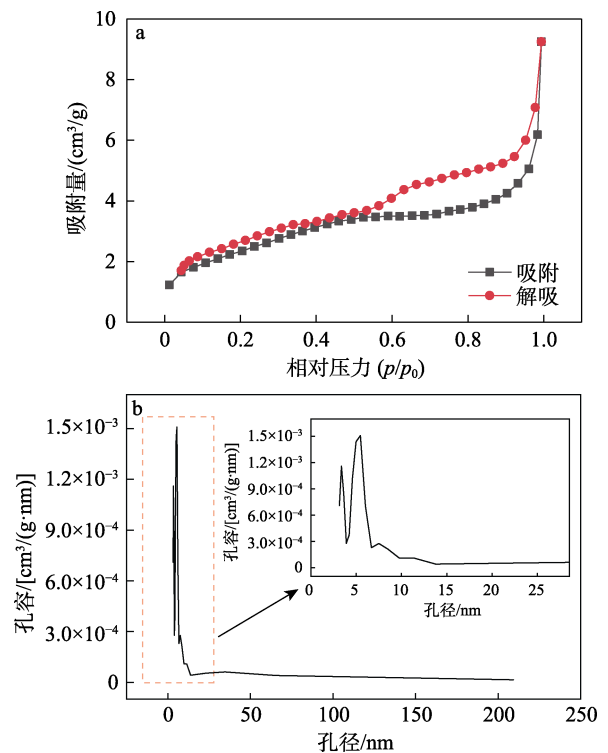


图 4 Fe₃O₄@ZrP 的 N₂ 吸附-解吸等温线 (a) 和孔径分布曲线 (插图 为局部放大图) (b)

Fig. 4 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curve (Inset shows partial enlargement) (b) of Fe₃O₄@ZrP

2.2 单因素影响实验结果与分析

2.2.1 溶液初始 pH 的影响

图 5 为溶液初始 pH 对 Fe₃O₄@ZrP 吸附 La³⁺ 的影响和吸附前后溶液的 pH 变化。

溶液初始 pH 是影响 La³⁺ 吸附的关键因素, 通过改变材料表面官能团性质及水溶液中 La³⁺ 形态, 从而影响吸附效果^[31]。从图 5a 可以看出, 初始 pH 对吸附剂的吸附量影响较大。随着初始 pH (2.1~8.0) 的升高, Fe₃O₄@ZrP 对 La³⁺ 吸附量呈现先急速上升后平稳的趋势。当 pH=2.1 时, Fe₃O₄@ZrP 对 La³⁺ 吸附量较低, 仅为 49.58 mg/g。这是因为, 在强酸条件下, H⁺ 会与 La³⁺ 竞争 Fe₃O₄@ZrP 表面的吸附位

点,而较高质量浓度的 H^+ 比 La^{3+} 更容易与磷酸基团结合,使磷酸基团质子化, $Fe_3O_4@ZrP$ 表面带正电荷,排斥带正电荷的 La^{3+} [32]。随着初始 pH 的增大, $Fe_3O_4@ZrP$ 表面逐渐去质子化,其表面负电性增强,对带正电荷 La^{3+} 吸引力增强,吸附量逐渐增大[33]。当 $pH=3.0$ 时,吸附量为 116.58 mg/g ,呈现较高的吸附性。当 $pH=4.1\sim 8.0$ 时,吸附达到平衡,饱和吸附量维持在 $132.83\sim 138.99\text{ mg/g}$,吸附性能较好。当 $pH>3.0$ 后, $Fe_3O_4@ZrP$ 对 La^{3+} 较高的吸附量表明, $Fe_3O_4@ZrP$ 适合离子型稀土矿山尾水的弱酸环境,对 La^{3+} 的吸附具有抗酸性。

从图 5b 可以看出,当初始 $pH<4.1$ 时,溶液中 H^+ 与 La^{3+} 发生竞争吸附, $Fe_3O_4@ZrP$ 既吸附 La^{3+} 也吸附 H^+ ,导致吸附平衡时 pH 升高。需要注意的是,当初始 $pH=2.1$ 时,由于 H^+ 过多,被 $Fe_3O_4@ZrP$ 吸附的 H^+ 与原溶液相比微乎其微,吸附平衡时 pH 没有明显变化。当初始 $pH>4.1$ 后,吸附平衡时 pH 稳定在 3.8 左右。这可能是因为, $Fe_3O_4@ZrP$ 的磷酸基团上 $-OH$ 的 H^+ 参与到吸附过程中,与溶液中 La^{3+} 发生离子交换,导致吸附后 pH 降低。

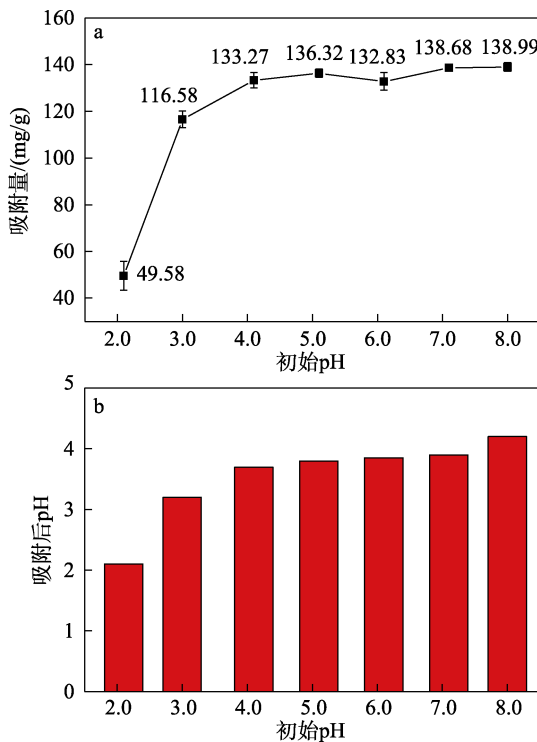


图 5 溶液初始 pH 对 $Fe_3O_4@ZrP$ 吸附 La^{3+} 的影响 (a) 及吸附后溶液 pH 的变化 (b)

Fig. 5 Effect of solution initial pH on adsorption of La^{3+} by $Fe_3O_4@ZrP$ (a) and pH changes after adsorption (b)

表 1 为不同初始 pH 下 $Fe_3O_4@ZrP$ 吸附 La^{3+} 后上清液离子质量浓度。吸附前 Na^+ 质量浓度为 0, 吸附后 Na^+ 质量浓度增加, 说明 Na^+ 也与 La^{3+} 发生离子交换。在 $pH=2.1\sim 3.0$ 时, 仅观察到少量 Fe^{3+} 和 Zr^{4+} 溶出, 表

明 $Fe_3O_4@ZrP$ 在酸性条件下也具有良好的稳定性。

表 1 不同初始 pH 下 $Fe_3O_4@ZrP$ 吸附 La^{3+} 后上清液离子质量浓度

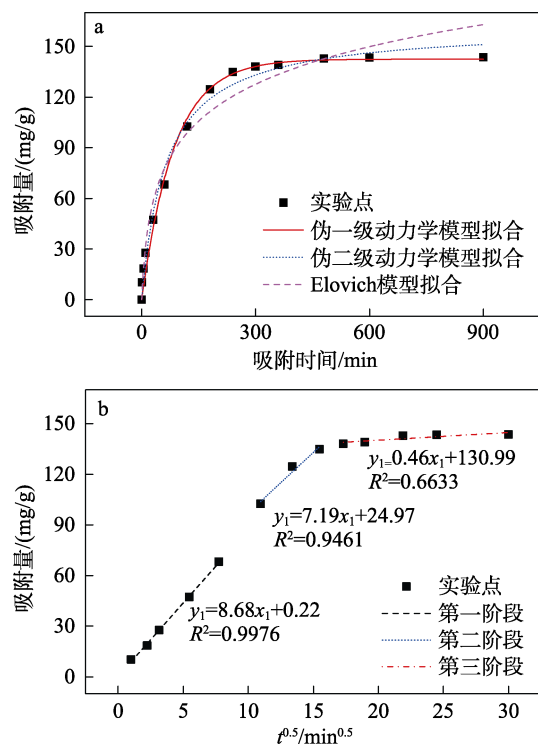
Table 1 Ion mass concentration of the supernatant after La^{3+} adsorption by $Fe_3O_4@ZrP$ at different initial pH

初始 pH	上清液离子质量浓度/(mg/L)			
	Fe^{3+}	Zr^{4+}	Na^+	La^{3+}
2.1	2.10	0.14	63.7	153.92
3.0	0.85	0.10	63.3	82.50
4.1	0.26	<0.10	62.8	65.13
5.1	0.15	<0.10	69.3	59.57
6.1	0.14	<0.10	61.2	65.96
7.1	0.11	<0.10	65.2	57.45
8.0	0.10	<0.10	63.4	59.57

注: 表中离子质量浓度采用 ICP-OES 法测定。

2.2.2 吸附时间的影响

图 6 为 $Fe_3O_4@ZrP$ 对 La^{3+} (初始质量浓度 200 mg/L) 的吸附动力学拟合结果。相关拟合参数列于表 2。



a—吸附动力学模型; b—Webber-Morris 颗粒内扩散模型

图 6 $Fe_3O_4@ZrP$ 对 La^{3+} 的吸附动力学拟合曲线
Fig. 6 Kinetic fitting curves of La^{3+} adsorption by $Fe_3O_4@ZrP$

从图 6a 可以看出, 随着吸附时间的增加, $Fe_3O_4@ZrP$ 对 La^{3+} 的吸附量逐渐增加直至趋于平衡。这是因为, $Fe_3O_4@ZrP$ 表面存在大量的吸附位点, 反应初期吸附速率最快, 随着吸附位点逐渐被 La^{3+} 占据, 吸附位点减少, 吸附速率逐渐减小; 当吸附时间为 5 h 时, 吸附基本达到平衡。

表 2 Fe₃O₄@ZrP 吸附 La³⁺ 的动力学模型拟合参数
Table 2 Kinetic model fitting parameters for La³⁺ adsorption by Fe₃O₄@ZrP

$\rho_0/(mg/L)$	伪一级动力学模型			伪二级动力学模型			Elovich 模型		
	k_1/min^{-1}	$Q_e/(mg/g)$	R^2	$k_2/[g/(mg \cdot min)]$	$Q_e/(mg/g)$	R^2	$a/[mg/(g \cdot min)]$	$b/(g/mg)$	R^2
200	0.01173	142.35	0.9900	9.49×10^{-5}	161.96	0.9889	5.38	0.031	0.9693

经伪一级动力学、伪二级动力学、Elovich 模型对实验数据进行拟合后发现, 伪一级动力学模型较伪二级动力学模型和 Elovich 模型能够更好地描述 Fe₃O₄@ZrP 对 La³⁺ 的吸附过程, 其决定系数 (R^2) > 0.99 (表 2), 表明 Fe₃O₄@ZrP 对 La³⁺ 的吸附速率受扩散影响大^[34]。

从图 6b 的实验数据 Webber-Morris 颗粒内扩散模型拟合结果可以看出, 吸附过程可以分为 3 个阶段: 第一阶段为液膜扩散, 该过程在吸附剂转移到吸附质溶液之后瞬间发生, 由于初始阶段 La³⁺ 的质量浓度差较大, Fe₃O₄@ZrP 表面活性位点多, 此时吸附速率最大, k_{id} 值 (8.68) 最大; 第二阶段为颗粒内扩散, La³⁺ 向 Fe₃O₄@ZrP 孔隙内扩散, 内部 La³⁺ 质量浓度不断增加, 大量吸附位点被占据, 吸附速率减小, k_{id} 值减小; 随着 Fe₃O₄@ZrP 表面的活性位点吸附 La³⁺ 趋于饱和, 吸附速率逐渐趋向于 0, k_{id} 值为 0.46, 降至最小, 吸附达到平衡阶段 (第三阶段)。3 个阶段的 3 条拟合曲线的反向延长线都没有经过原点, 说明颗粒内扩散不是唯一的速率控制步骤, 可能存在其他影响吸附速率的因素^[35]。

2.2.3 La³⁺ 初始质量浓度的影响

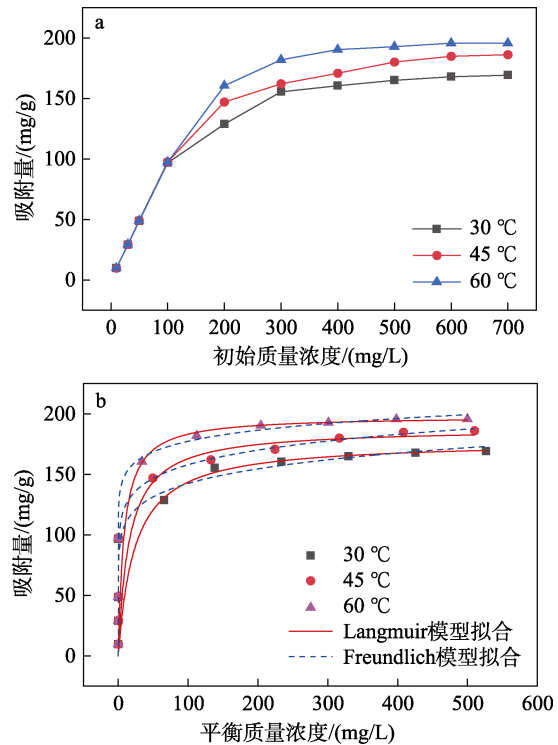
图 7 为不同温度下, La³⁺ 初始质量浓度对 Fe₃O₄@ZrP 吸附 La³⁺ 的影响, 并通过 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合实验结果, 相关参数列于表 3、表 4。

从图 7a 可以看出, 不同温度 (30、45、60 °C) 下, 随着 La³⁺ 初始质量浓度从 10 mg/L 增大到 700 mg/L, Fe₃O₄@ZrP 对 La³⁺ 的吸附量逐渐增加; 当 La³⁺ 初始质量浓度为 400 mg/L 时接近吸附饱和; 当 La³⁺ 初始质量浓度为 700 mg/L, 在 30、45、60 °C 下饱和和吸附量分别为 169.14、186.07、195.60 mg/g。

表 4 不同温度下的 R_L 计算值
Table 4 Calculated R_L values at different temperatures

$\theta/^\circ C$	溶液初始质量浓度/(mg/L)									
	10	30	50	100	200	300	400	500	600	700
30	0.699	0.437	0.317	0.189	0.104	0.072	0.055	0.044	0.037	0.032
45	0.606	0.339	0.235	0.133	0.071	0.049	0.037	0.030	0.025	0.022
60	0.450	0.215	0.141	0.076	0.039	0.027	0.020	0.016	0.013	0.012

从图 7b 可以看出, 不同温度 (30、45、60 °C) 下, Langmuir 吸附等温模型决定系数 ($R^2=0.978、0.886、$



a—吸附实验结果; b—吸附等温线模型拟合线

图 7 不同温度下, La³⁺ 初始质量浓度对 Fe₃O₄@ZrP 吸附 La³⁺ 的影响

Fig. 7 Effect of initial La³⁺ mass concentration on adsorption of La³⁺ by Fe₃O₄@ZrP at different temperatures

表 3 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters of Langmuir and Freundlich models

$\theta/^\circ C$	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$K_L/(L/mg)$	$Q_m/(mg/g)$	R^2	$K_F/[(mg/g)(L/mg)^{1/n}]$	$1/n$	R^2
30	0.043	177.25	0.978	83.09	0.117	0.594
45	0.065	188.02	0.886	96.83	0.106	0.664
60	0.122	198.09	0.984	126.81	0.072	0.722

0.984) 大于 Freundlich 吸附等温模型决定系数 ($R^2=0.594、0.664、0.722$) (表 3), 说明 Fe₃O₄@ZrP 对

La³⁺的吸附过程更符合 Langmuir 模型,即吸附过程为单分子层吸附^[36]。另外, Freundlich 模型拟合参数 1/n 在 0~1 之间,说明 Fe₃O₄@ZrP 吸附 La³⁺是有利的^[37]。通过式 (11) 计算 Langmuir 模型的无量纲常数 (R_L) 也可以判断吸附是否有利。在 La³⁺初始质量浓度为 10~700 mg/L 和吸附温度为 30~60 °C 范围内, R_L 值 (表 4) 均在 0~1 之间,说明 Fe₃O₄@ZrP 对 La³⁺的吸附是有利的。

2.2.4 温度的影响

表 5 为 Fe₃O₄@ZrP 吸附 La³⁺的 ΔG⁰、ΔS⁰ 和 ΔH⁰ 等热力学参数。

表 5 Fe₃O₄@ZrP 吸附 La³⁺的热力学参数

Table 5 Thermodynamic parameters for adsorption of La³⁺ onto Fe₃O₄@ZrP

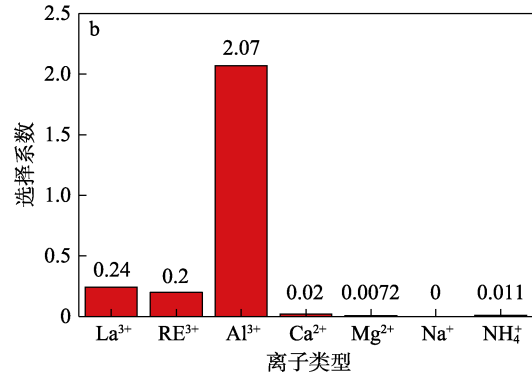
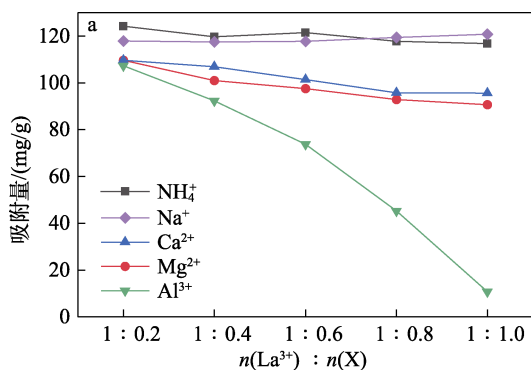
T/K	ΔG ⁰ /(kJ/mol)	ΔS ⁰ /[J/(mol·K)]	ΔH ⁰ /(kJ/mol)	R ²
303	-32.02	201.19	29.04	0.957
318	-34.70			
333	-38.08			

从表 5 可以看出,不同热力学温度 (303、318、333 K) 下的 ΔG⁰ 都是负值,表明 Fe₃O₄@ZrP 对 La³⁺ 的吸附过程是自发进行的,且随着吸附温度的升高,ΔG⁰ 逐渐降低,说明吸附过程的自发程度逐渐增加; ΔH⁰>0,说明该吸附过程是一个吸热过程,升温会促进 La³⁺ 的吸附; ΔS⁰>0,说明 La³⁺ 在 Fe₃O₄@ZrP 表面的吸附是一个熵增过程,这是因为,La³⁺ 在固液界面处离子有序吸附产生的熵减量小于 La³⁺ 吸附时对 Fe₃O₄@ZrP 表面有序水化层破坏产生的熵增量^[38]。

2.2.5 杂质离子的影响

图 8a 为不同杂质离子对 Fe₃O₄@ZrP 吸附 La³⁺ 的影响。

实际矿山稀土尾水中,除了稀土离子外,通常还含有其他杂质离子,如 Al³⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、NH₄⁺ 等。从图 8a 可以看出,随着杂质离子占比的增加, Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺ 和 NH₄⁺ 对 Fe₃O₄@ZrP 吸附 La³⁺ 的影响较小, La³⁺ 吸附量保持在 100~120 mg/g 范围内。而 Al³⁺ 的存在会严重影响 La³⁺ 在 Fe₃O₄@ZrP 上的吸附。当 n(La³⁺) : n(Al³⁺) = 1 : 1.0 时, La³⁺ 的吸附量仅为 10.79 mg/g。



a—模拟稀土尾水; b—实际稀土尾水; RE³⁺代表所有稀土离子,下同

图 8 杂质离子对 Fe₃O₄@ZrP 吸附 La³⁺ 的影响

Fig. 8 Effect of impurity ions on adsorption of La³⁺ by Fe₃O₄@ZrP

表 6 为 Fe₃O₄@ZrP 对福建某稀土矿山实际矿山尾水吸附前后离子质量浓度的变化结果。通过公式 (4) 计算了 Fe₃O₄@ZrP 对实际矿山尾水中稀土离子的选择系数 (K_d), 结果如图 8b 所示。由于吸附时 Na⁺ 的解吸导致其质量浓度增加, Na⁺ 不纳入计算。由图 8b 可以看出, Al³⁺ 的选择系数最大, 进一步说明 Al³⁺ 的存在严重影响 Fe₃O₄@ZrP 对稀土离子的吸附。

表 6 实际稀土矿山尾水吸附前后离子质量浓度变化

Table 6 Changes in ion mass concentrations before and after adsorption in actual rare earth mine tailwater

	离子质量浓度/(mg/L)						
	La ³⁺	RE ³⁺	Al ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺
吸附前	18.96	78.98	9.77	148.00	55.40	37.70	497.11
吸附后	15.20	62.65	3.15	145.00	55.00	102.50	491.38

2.3 吸附机理分析

图 9 为吸附 La³⁺ 前后 Fe₃O₄@ZrP 表面的 FTIR 谱图。

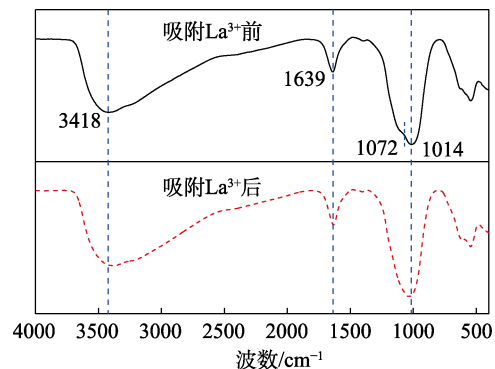


图 9 吸附 La³⁺ 前后 Fe₃O₄@ZrP 表面的 FTIR 谱图

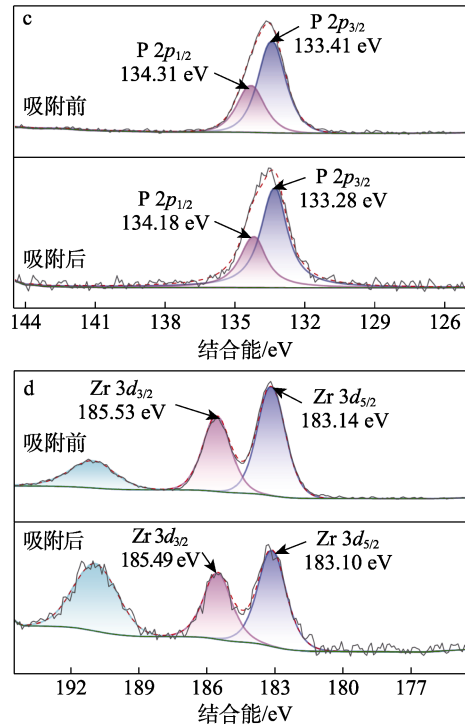
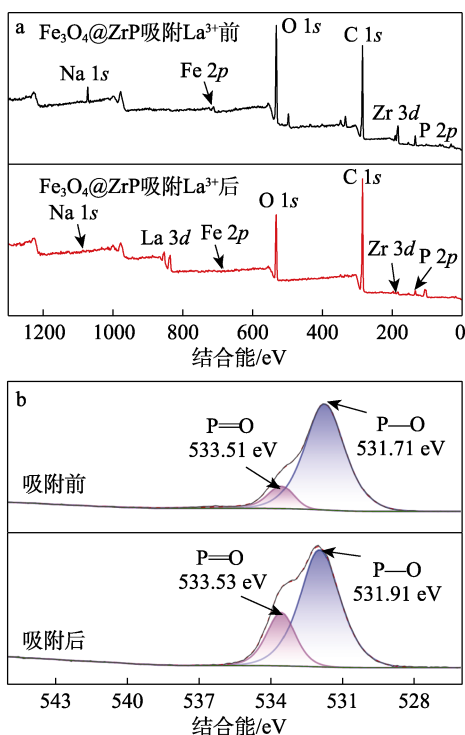
Fig. 9 FTIR spectra of Fe₃O₄@ZrP surface before and after La³⁺ adsorption

从图 9 可以看出, Fe₃O₄@ZrP 吸附 La³⁺ 前, 3418 cm⁻¹ 处的宽峰归结于水分子中自由—OH 基团的对称拉伸振动^[39]; 1639 cm⁻¹ 处有明显的吸收峰, 表示 Fe₃O₄@ZrP 表面—OH 基团的拉伸振动; 1072 cm⁻¹ 处的吸收峰对应 PO₄³⁻ 的振动^[40]; 1014 cm⁻¹ 处的吸收峰对应 P—OH 键的振动; 而在 600~610 cm⁻¹ 处的吸收峰归因于 Zr—O 的振动^[41]。Fe₃O₄@ZrP 吸附 La³⁺ 后, 位于 1639 cm⁻¹ 处的吸收峰向 1633 cm⁻¹ 的低波数方向移动, 说明 Fe₃O₄@ZrP 表面—OH 基团中的 H⁺ 与 La³⁺ 发生了离子交换; 位于 1072 cm⁻¹ 处的峰值消失, 可能是 PO₄³⁻ 基团与 La³⁺ 发生配位形成内球配合物后从凝胶骨架上脱落^[42]; 而位于 1014 cm⁻¹ 处的吸收峰向 1035 cm⁻¹ 的高波数方向移动, 可能是 La³⁺ 与 Fe₃O₄@ZrP 表面的磷酸基团中的羟基形成 P—O—La 的形式; 此外, 600~610 cm⁻¹ 处的吸收峰向高频方向移动, 可能是 La³⁺ 与 Fe₃O₄@ZrP 表面 Zr—O 结合形成了 Zr—O—La 形式的内球配合物^[43]。

从图 3a 的 Fe₃O₄@ZrP 吸附 La³⁺ 前后的 XRD 谱图可以看出, 在 2θ = 20°~60° 内的宽峰表明材料为无定形结构。吸附前后衍射峰位置大致相同, 且没有其他衍射峰出现, 表明 Fe₃O₄@ZrP 在吸附过程中具有良好的稳定性。

图 10 为 Fe₃O₄@ZrP 吸附 La³⁺ 前后的 XPS 谱图。

从图 10a 的 XPS 全谱可以看出, 相比吸附前, Fe₃O₄@ZrP 吸附 La³⁺ 后出现了明显的 La 3d 结合能特征峰, 表明发生了 Fe₃O₄@ZrP 对 La³⁺ 的吸附。另外, 吸附前属于 Na 1s 的特征峰在吸附后消失, 这可能是因为, 吸附过程中, Na⁺ 参与了离子交换反应, 被 La³⁺ 置换。



a—XPS 全谱; b—O 1s 高分辨 XPS 谱图; c—P 2p 高分辨 XPS 谱图; d—Zr 3d 高分辨 XPS 谱图

图 10 Fe₃O₄@ZrP 吸附 La³⁺ 前后的 XPS 谱图
Fig. 10 XPS spectra of Fe₃O₄@ZrP before and after La³⁺ adsorption

从图 10b 的 O 1s 高分辨谱图可以看出, Fe₃O₄@ZrP 吸附 La³⁺ 前结合能 531.71、533.51 eV 处分别对应 P—O 及 P=O; 吸附后可以观察到 P—O 及 P=O 的结合能向高值 531.91 和 533.53 eV 处移动, 表明 P—O 和 P=O 参与了反应, 磷酸基团中的 H⁺ 与 La³⁺ 发生了离子交换。

从图 10c 的 P 2p 高分辨谱图可以看出, P 2p_{3/2} 结合能 133.41 eV 对应于 HPO₄²⁻ 基团; 而 P 2p_{1/2} 结合能 134.31 eV 对应于 H₂PO₄⁻ 基团^[44]; 在结合能 133.38 eV 处没有出现峰, 这是 P 五价氧化态 (P⁵⁺) 对应的特征峰, 结合 O 1s 高分辨率谱图, 说明 Fe₃O₄@ZrP 中存在 Zr—O—P 形式的化学键^[45]。吸附后 P 2p_{3/2} 及 P 2p_{1/2} 处的结合能往低值 133.28 和 134.18 eV 处移动, 说明 La³⁺ 与磷酸基团中的 H⁺ 或 Na⁺ 发生了离子交换, 形成了 P—O—La 形式的配合物。

从图 10d 的 Zr 3d 的高分辨谱图可以看出, 结合能 183.14 eV 处的 Zr 3d_{5/2} 及结合能 185.53 eV 处的 Zr 3d_{3/2} 两个峰组成为 Zr⁴⁺ 的典型特征, 表明 Fe₃O₄@ZrP 中存在的 Zr 大部分是以 Zr⁴⁺ 形式与 O 进行八面体配位^[46]。吸附后 Zr 3d_{5/2} 和 Zr 3d_{3/2} 结合能降低, 表明 Fe₃O₄@ZrP 中的 Zr—OH 或 Zr—O—Na 与 La³⁺ 发生了离子交换, 形成了 Zr—O—La 形式的配合物。

2.4 循环利用性能分析

图 11 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ 对 La^{3+} 的吸附-解吸循环 5 次结果。

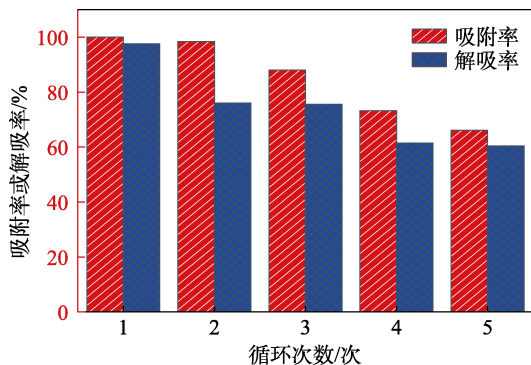


图 11 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ 对 La^{3+} 的吸附-解吸循环性能

Fig. 11 Adsorption-desorption cycling performance of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ for La^{3+}

从图 11 可以看出,随着循环次数的增加, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ 对 La^{3+} 的吸附率和解吸率均有所下降。可能原因是, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ 用量较少 (20 mg), 吸附-解吸过程难免造成其损耗,解吸剂盐酸未能完全解吸 La^{3+} , 使吸附位点被占据,从而导致 La^{3+} 不能被充分吸附。但经 5 次吸附-解吸后, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ 对 La^{3+} 的吸附率仍能达到约 70%, 说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ 有良好的重复利用性能。

表 7 对比了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ 与已发表文献中吸附剂的 La^{3+} 吸附性能。可以看出,与其他吸附剂相比, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ 对 La^{3+} 的吸附具有较高的吸附量。

表 7 不同吸附剂对 La^{3+} 吸附性能对比

Table 7 Comparison of La^{3+} adsorption performance by different adsorbents

吸附剂	pH	温度/ °C	最大吸附量/ (mg/g)	参考 文献
p-CNC(尿素)/MWCNT ^①	4.0	25	118.49	[35]
榴莲果皮生物吸附剂	5.0	30	71.00	[47]
CL-Zn/Al LDH ^②	7.0	25	92.51	[48]
SnO ₂ -TiO ₂ NCs ^③	5.0	25	65.60	[49]
活性炭	3.5	30	175.40	[50]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$	5.5	30	169.14	本文

①p-CNC 为磷酸化纤维素纳米晶体, MWCNT 为多壁碳纳米管; ②CL 为纤维素, LDH 为层状双氢氧化物; ③NCs 为纳米复合材料。

3 结论

(1) 采用水热法和溶胶-凝胶法制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$, 比表面积为 $3.6 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔体积为 $0.011 \text{ cm}^3/\text{g}$, 其表现出介孔结构。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ 的外壳 ZrP 主要以无定形形式存在, 具有良好的超顺磁性, 饱和磁化

强度为 14.18 emu/g 。

(2) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ 在酸性条件下具有良好的吸附性, 最佳 pH 范围为 4.1~8.0; $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ 对 La^{3+} 吸附在 5 h 可达到平衡, 伪一级动力学更能准确描述 La^{3+} 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ 上的吸附; Webber-Morris 颗粒内扩散模型拟合结果表明, 颗粒内扩散不是唯一的速率控制步骤, 可能存在其他影响吸附速率的因素。

(3) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ 吸附 La^{3+} 的热力学过程符合 Langmuir 模型, 在 303 K 下的最大吸附量为 169.14 mg/g ; 吸附反应是自发、吸热过程。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ 吸附 La^{3+} 的机理为: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ 表面的磷酸盐基团和表面羟基的 H^+ 或 Na^+ 与 La^{3+} 发生离子交换, 吸附的 La^{3+} 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ 表面形成 $\text{P}-\text{O}-\text{La}$ 和 $\text{Zr}-\text{O}-\text{La}$ 形式的配合物。

(4) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ 有良好的重复利用性能, 经 5 次吸附-解吸后, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ 对 La^{3+} 的吸附率仍能达到约 70%。

(5) 一价阳离子 (Na^+ , NH_4^+) 和二价阳离子 (Ca^{2+} , Mg^{2+}) 对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ 吸附 La^{3+} 的影响较小, 但三价阳离子 Al^{3+} 的共存会明显降低 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ 对 La^{3+} 的吸附性能。

本文制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ 具有磁分离能力, 可以应用在矿山尾水处理中。后续还需进一步研究如何在 Al^{3+} 共存的条件下, 提升 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrP}$ 对 La^{3+} 的吸附选择性。

参考文献:

- ZHOU X W (周晓文), WEN D X (温德新), LUO X P (罗仙平), *et al.* The status quo and development trend of the extraction technology of ion-absorbed rare earth in southern China[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering (有色金属科学与工程)*, 2012, 3(6): 81-85.
- SHEN Z (沈州), LUO X P (罗仙平), ZHOU D (周丹), *et al.* Adsorption characteristics of biochar to ammonia nitrogen in rare earth ionic mine waste[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths (中国稀土学报)*, 2021, 39(6): 916-926.
- MERROUNE A, BRAHIM J A, ACHIOU B, *et al.* Closed-loop purification process of industrial phosphoric acid: Selective recovery of heavy metals and rare earth elements *via* solvent extraction[J]. *Desalination*, 2024, 580: 117515.
- GE X K, XIE M, CHEN G, *et al.* Minerals recovery from a rare earth extraction wastewater by a combined chemical precipitation and membrane distillation process[J]. *Separation & Purification Technology*, 2023, 308: 122809.
- XU X F (许晓芳), TAN Q Y (谭全银), LIU L L (刘丽丽), *et al.* A review on development and prospect of rare earth elements separation and purification technologies[J]. *Environmental Pollution & Control (环境污染与防治)*, 2019, 41(7): 844-851.
- ABREU D R, MORAIS A C. Purification of rare earth elements from monazite sulphuric acid leach liquor and the production of high-purity ceric oxide[J]. *Minerals Engineering*, 2010, 23(6): 536-540.
- ZHANG X K, ZHOU K G, CHEN W, *et al.* Recovery of iron and rare earth elements from red mud through an acid leaching-stepwise extraction approach[J]. *Journal of Central South University*, 2019, 26(2): 458-466.
- ZHU Y F, ZHENG Y, WANG A Q. A simple approach to fabricate granular adsorbent for adsorption of rare elements[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015, 72: 410-420.
- ZHAO F P, REPO E, MENG Y, *et al.* An EDTA- β -cyclodextrin material for the adsorption of rare earth elements and its application

- in preconcentration of rare earth elements in seawater[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 465: 215-224.
- [10] LIU J, ZENG L Q, LIAO S, *et al.* Highly efficient enrichment and adsorption of rare earth ions [yttrium(III)] by recyclable magnetic nitrogen functionalized mesoporous expanded perlite[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(10): 2849-2853.
- [11] ZHANG C H (章昌华), GUO M (郭明), TU W P (涂伟萍), *et al.* Adsorption characteristics of PAMAM grafted rice straw for Nd³⁺, Sm³⁺ and La³⁺[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(3): 584-589, 597.
- [12] ZHONG Y H (钟宜航), PENG C L (彭陈亮), WANG G S (王观石), *et al.* Adsorption characteristics and mechanism of Y³⁺ by montmorillonite[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths (中国稀土学报)*, 2019, 37(6): 713-723.
- [13] JIANG P J, PAN B J, PAN B C, *et al.* A comparative study on lead sorption by amorphous and crystalline zirconium phosphates[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 322(1): 108-112.
- [14] CHENG Y, CHUI S S Y, WANG X D T, *et al.* One-pot synthesis of layered disodium zirconium phosphate: Crystal structure and application in the remediation of heavy-metal-contaminated wastewater[J]. *Inorganic Chemistry*, 2019, 58(19): 13020-13029.
- [15] XU J H, KOIVULA R, ZHANG W Z, *et al.* Separation of cobalt, neodymium and dysprosium using amorphous zirconium phosphate[J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 175: 170-178.
- [16] PAN B C, ZHANG Q R, DU W, *et al.* Selective heavy metals removal from waters by amorphous zirconium phosphate: Behavior and mechanism[J]. *Water Research*, 2007, 41(14): 3103-3111.
- [17] CHENG Y, WANG X D T, JAENICKE S, *et al.* Mechanochemistry-based synthesis of highly crystalline gamma-zirconium phosphate for selective ion exchange[J]. *Inorganic Chemistry*, 2018, 57(8): 4370-4378.
- [18] AVDIBEGOVIĆ D, ZHANG W, XU J, *et al.* Selective ion-exchange separation of scandium(III) over iron(III) by crystalline α -zirconium phosphate platelets under acidic conditions[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 215: 81-90.
- [19] SHAO X S (邵相森), PENG C L (彭陈亮), WANG G S (王观石), *et al.* Study on the adsorption of rare earth La³⁺ by magnetic nanotitanium phosphate[J/OL]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths (中国稀土学报)*, 2024, 1-18 [2024-11-05]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2365.tg.20240722.1003.002>.
- [20] LIU J, SUN Z K, DENG Y H, *et al.* Highly water-dispersible biocompatible magnetite particles with low cytotoxicity stabilized by citrate groups[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(32): 5875-5879.
- [21] WANG F C, ZHAO J M, PAN F, *et al.* Adsorption properties toward trivalent rare earths by alginate beads doping with silica[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(9): 3453-3461.
- [22] HO Y S, MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. *Process Biochemistry*, 1999, 34(5): 451-465.
- [23] CHIEN S H, CLAYTON W R. Application of elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1980, 44(2): 265-268.
- [24] ZHAO M H, XU Y, ZHANG C H S, *et al.* New trends in removing heavy metals from wastewater[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2016, 100(15): 6509-6518.
- [25] CAO H L, WU X S, SYED-HASSAN A S S, *et al.* Characteristics and mechanisms of phosphorous adsorption by rape straw-derived biochar functionalized with calcium from eggshell[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 318: 124063.
- [26] TANG Y J, YANG R, MA D, *et al.* Removal of methyl orange from aqueous solution by adsorption onto a hydrogel composite[J]. *Polymers and Polymer Composites*, 2018, 26(2): 161-168.
- [27] TRAN H N, YOU S J, HOSSEINI-BANDEGHARAEI A, *et al.* Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review[J]. *Water Research*, 2017, 120: 88-116.
- [28] WU Q H, CHEN M, CHEN K Y, *et al.* Fe₃O₄-based core/shell nanocomposites for high-performance electrochemical supercapacitors[J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(3): 1572-1580.
- [29] WANG Z K (王忠凯), JI J R (季军荣), TANG R (汤睿), *et al.* Preparation of dual organic modified magnetic bentonite for Cu(II) and Zn(II) adsorption[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities (高校化学工程学报)*, 2022, 36(2): 276-286.
- [30] HE Y S (何余生), LI Z (李忠), XI H X (奚红霞), *et al.* Research progress of gas-solid adsorption isotherms[J]. *Ion Exchange and Adsorption (离子交换与吸附)*, 2004(4): 376-384.
- [31] ZOU C L (邹成龙), XU Z W (徐志威), NIE F H (聂发辉), *et al.* Preparation of Fe₃O₄@SA/GO gel ball and its adsorption performance towards methylene blue[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering (环境工程学报)*, 2022, 16(1): 121-132.
- [32] LI Z T, WANG L, MENG J, *et al.* Zeolite supported nanoscale zero valent iron: New findings on simultaneous adsorption of Cd(II), Pb(II), and As(III) in aqueous solution and soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 344: 1-11.
- [33] WANG L (王莉), LI L (李亮), YANG Y M (杨幼明). Study on the effect of electrolyte solution on the ions adsorption on the surface of ionic type rare earth ore[J]. *Chinese Rare Earths (稀土)*, 2021, 42(6): 49-56.
- [34] CAO G L, WU X S, SYED-HASSAN S S A, *et al.* Characteristics and mechanisms of phosphorous adsorption by rape straw-derived biochar functionalized with calcium from eggshell[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 318: 124063.
- [35] ZHANG Y, ZHENG X D, BIAN T T, *et al.* Phosphorylated-CNC/MWCNT thin films-toward efficient adsorption of rare earth La(III)[J]. *Cellulose*, 2020, 27(6): 3379-3390.
- [36] PENG X Q, MO S Q, LI R N, *et al.* Effective removal of the rare earth element dysprosium from wastewater with polyurethane sponge-supported graphene oxide-titanium phosphate[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2021, 19: 719-728.
- [37] DWIVEDI P C, SAHU J, MOHANTY C, *et al.* Column performance of granular activated carbon packed bed for Pb(II) removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 156(1): 596-603.
- [38] ZHENG J H (郑嘉辉), PENG C L (彭陈亮), WANG G S (王观石), *et al.* Preparation of fibrous magnetic titania composites and their adsorption behavior for La³⁺[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料学报)*, 2023, 40(5): 2804-2817.
- [39] WANG Z X, HOU Y B. Study of surface acid properties of titanium phosphate by infrared spectroscopy[J]. *Journal of Catalysis*, 1992, (2): 148-151.
- [40] EKATERINA V B, XIANG O, DMITRI G M, *et al.* Cobalt phosphonates: An unusual polymeric cobalt phosphonate containing a clathrated phosphonate anion and a layered bisphosphonate[J]. *Inorganic Chemistry*, 2003, 42(22): 7046-7051.
- [41] XU X (徐翔), ZHOU B (周斌), SHEN J (沈军), *et al.* The research of microstructure on ZRO, photosensitive gels film by uv exposure[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2005(9): 126-127, 130.
- [42] JIA Z Y, ZENG W, XU H H, *et al.* Adsorption removal and reuse of phosphate from wastewater using a novel adsorbent of lanthanum-modified platanus biochar[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, 140: 221-232.
- [43] JIA K, PAN B C, ZHANG Q R, *et al.* Adsorption of Pb²⁺, Zn²⁺, and Cd²⁺ from waters by amorphous titanium phosphate[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 318(2): 160-166.
- [44] WANG Q F, ZHONG L, SUN J Q, *et al.* A facile layer-by-layer adsorption and reaction method to the preparation of titanium phosphate ultrathin films[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(13): 3563-3569.
- [45] KIM Y Y, KIM H C, LEEC J, *et al.* Morphological change and photocatalytic activity of titanium phosphates[J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 2017, 338: 146-151.
- [46] MIAO Z C, LI Z B, LIANG M F, *et al.* Ordered mesoporous titanium phosphate material: A highly efficient, robust and reusable solid acid catalyst for acetalization of glycerol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122594.
- [47] ENY K, ANWAR U, FADLI A S, *et al.* Simultaneous adsorption of lanthanum and yttrium from aqueous solution by durian rind biosorbent[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2019, 191(8): 488.
- [48] SIDRA I, VARSHA S, MIKA S. Synthesis and application of LDH intercalated cellulose nanocomposite for separation of rare earth elements (REEs)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 309: 130-139.
- [49] RAHMAN M M, KHAN S B, MARWANI H M, *et al.* SnO₂-TiO₂ nanocomposites as new adsorbent for efficient removal of La(III) ions from aqueous solutions[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, 45(4): 1964-1974.
- [50] AWWAD N S, GAD H M H, AHMAD M I, *et al.* Sorption of lanthanum and erbium from aqueous solution by activated carbon prepared from rice husk[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2010, 81(2): 593-599.