

纤维状磁性二氧化钛复合材料的制备及其对 La^{3+} 的吸附行为

郑嘉辉 彭陈亮 王观石 罗进 秦磊

Preparation of fibrous magnetic titania composites and their adsorption behavior for La^{3+}

ZHENG Jiahui, PENG Chenliang, WANG Guanshi, LUO Jin, QIN Lei

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220729.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

磁性复合凝胶球对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附特性与机制

Adsorption characteristics and mechanism of $\text{Pb}(\text{II})$ on magnetic composite gel spheres

复合材料学报. 2021, 38(6): 1929–1938 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200924.001>

纳米 Fe_3O_4 /黑曲霉磁性微球对 $\text{U}(\text{VI})$ 的吸附性能及机制

Adsorption characteristic and mechanism of Uranium (VI) by nano Fe_3O_4 /Aspergillus niger magnetic microspheres

复合材料学报. 2017, 34(12): 2826–2833 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170303.003>

磁性介孔 TiO_2 /氧化石墨烯复合材料的制备及其对 $\text{U}(\text{VI})$ 的吸附

Preparation of magnetic mesoporous TiO_2 /graphene oxide composites and their adsorption for $\text{U}(\text{VI})$

复合材料学报. 2019, 36(9): 2176–2186 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181220.002>

壳聚糖功能化磁性氧化石墨烯复合材料的制备及对甲基橙的吸附

Synthesis of chitosan functionalized magnetic graphene oxide composite and adsorption on methyl orange

复合材料学报. 2021, 38(4): 1262–1271 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200723.003>

稀土改性对玄武岩纤维增强氰酸酯树脂复合材料性能的影响

Effect of rare earth modified basalt fiber on properties of basalt fiber reinforced cyanate resin composites

复合材料学报. 2019, 36(3): 611–616 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180911.002>

稀土改性剂对玻璃纤维- SiO_2 /聚四氟乙烯复合材料性能的影响

Effect of rare earth modifier on properties of glass fiber- SiO_2 /polytetrafluoroethylene composites

复合材料学报. 2018, 35(6): 1428–1435 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170905.006>



扫码关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20220729.001

纤维状磁性二氧化钛复合材料的制备及其对 La³⁺ 的吸附行为



分享本文

郑嘉辉¹, 彭陈亮^{*1,2}, 王观石^{1,2}, 罗进¹, 秦磊^{1,2}

(1. 江西理工大学 土木与测绘工程学院, 赣州 341000; 2. 江西理工大学 江西省环境岩土与工程灾害控制重点实验室, 赣州 341000)

摘要: 为富集回收低浓度矿山尾水中稀土资源, 采用溶胶-凝胶法和水热法制备了纤维状外壳的磁性二氧化钛复合材料 Fe₃O₄@fTiO₂, 利用 SEM、TEM、XPS、FTIR 和 XRD 对材料进行表征, 考察了 Fe₃O₄@fTiO₂ 对稀土 La³⁺ 的吸附行为。结果表明: Fe₃O₄@fTiO₂ 是外壳为纤维状的核壳结构磁性复合材料; 吸附剂具有良好的超顺磁性, 饱和磁化强度高达 30.81 emu·g⁻¹; 在 15℃、pH=5 的酸性条件下, Fe₃O₄@fTiO₂ 对稀土 La³⁺ 在 15 min 内达到吸附平衡, 且符合伪一级动力学模型; Langmuir 等温吸附模型能较好地描述吸附 La³⁺ 过程, 理论吸附容量为 142.88 mg·g⁻¹; Fe₃O₄@fTiO₂ 在 NaOH 的再生下循环利用 5 次时的吸附量为 110 mg·g⁻¹, 是首次吸附容量的 73.8%, 表现出良好的循环利用性。

关键词: 纤维状; 磁性; 二氧化钛; 吸附; 稀土

中图分类号: TB331; X52 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2023)05-2804-14

Preparation of fibrous magnetic titania composites and their adsorption behavior for La³⁺

ZHENG Jiahui¹, PENG Chenliang^{*1,2}, WANG Guanshi^{1,2}, LUO Jin¹, QIN Lei^{1,2}

(1. School of Civil and Surveying & Mapping Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China; 2. Jiangxi Provincial Key Laboratory of Environmental Geotechnical and Engineering Disaster Control, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: In order to enrich and recover rare earth resources in low-concentration mine tail water, a fibrous shell magnetic titanium dioxide composite Fe₃O₄@fTiO₂ was prepared by using sol-gel method and hydrothermal methods. The material was analyzed by SEM, TEM, XPS, FTIR and XRD. The adsorption behavior of Fe₃O₄@fTiO₂ for rare earth La³⁺ was investigated. The results show that Fe₃O₄@fTiO₂ is a core-shell magnetic composite with a fibrous shell. The adsorbent has good superparamagnetic properties, and the saturation magnetization is as high as 30.81 emu·g⁻¹. At pH=5 and 15℃, Fe₃O₄@fTiO₂ reaches the adsorption equilibrium for rare earth La³⁺ within 15 min, and conforms to the pseudo-first-order kinetic model. The Langmuir isotherm adsorption model can describe the adsorption process of La³⁺ well, with the theoretical adsorption capacity of 142.88 mg·g⁻¹. With NaOH solution as the regeneration reagent, the adsorption capacity of Fe₃O₄@fTiO₂ is 110 mg·g⁻¹ after cyclic adsorption/desorption for 5 times, which is 73.8% of the initial value, showing the good cyclic utilization.

Keywords: fibrous; magnetic; titanium dioxide; adsorption; rare earth

稀土作为新兴产业发展不可或缺金属材料, 稀土元素呈离子态吸附于黏土矿物上, 开采工艺其战略价值越来越受到重视^[1-2]。离子型稀土矿中 多为原地浸矿工艺^[3], 该工艺一般在稀土母液浓

收稿日期: 2022-05-16; 修回日期: 2022-07-04; 录用日期: 2022-07-08; 网络首发时间: 2022-08-01 08:55:57
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220729.001>
基金项目: 国家自然科学基金 (52004108; 52164008); 江西理工大学清江青年英才支持计划项目 (JXUSTQJYX2020009); 江西省高等学校井冈山学者特聘教授岗位资助项目; 江西省离子型稀土资源绿色开发与高值利用国家重点实验室培育计划 (20194 AFD44003); 江西省研究生创新专项资金项目 (YC2021-S558)
Natural Science Foundation of China (52004108; 52164008); Program of Qingjiang Excellent Young Talents, Jiangxi University of Science and Technology (JXUSTQJYX2020009); Distinguished Professor Program of Jinggang Scholars in Institutions of Higher Learning, Jiangxi Province; Cultivation Project of the State key Laboratory of Green Development and High-value Utilization of Ionic Rare Earth Resources in Jiangxi Province (20194 AFD44003); Jiangxi Province Postgraduate Innovation Special Fund Project (YC2021-S558)
通信作者: 彭陈亮, 博士, 讲师, 硕士生导师, 研究方向为离子型稀土绿色提取 E-mail: pengchenliang@jxust.edu.cn
引用格式: 郑嘉辉, 彭陈亮, 王观石, 等. 纤维状磁性二氧化钛复合材料的制备及其对 La³⁺ 的吸附行为 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(5): 2804-2817.
ZHENG Jiahui, PENG Chenliang, WANG Guanshi, et al. Preparation of fibrous magnetic titania composites and their adsorption behavior for La³⁺ [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(5): 2804-2817(in Chinese).

度小于 0.1 g/L 时闭矿并停止收集母液。受雨水淋滤的影响,在闭矿后的较长时间内矿山仍会流出大量的低浓度稀土尾水。据统计,开采 1 吨离子型稀土可产生 150~250 m³ 低浓度尾水^[4]。如果稀土由于这些低浓度稀土尾水得不到有效处理,将造成稀土资源浪费和环境污染,制约离子型稀土绿色提取的可持续发展。

对于现行的低浓度稀土的富集回收技术而言,化学沉淀^[5]和萃取法^[6]成本较高且效果不佳。相比较,吸附法^[7]有着反应快速、吸附容量高、廉价和可再生等优点,但关键是高效吸附剂的开发。纳米材料由于比表面积大、表面活性高、制备简单等特性在水处理领域凸显出巨大的潜力^[8]。其中纳米 TiO₂ 由于具有强生物相容性、高比表面积和较窄的孔径分布,对降解污水中有机物和去除重金属元素有着巨大优势^[9-10],但由于难以固液分离,易造成二次污染等问题。近年来,磁性纳米复合材料的兴起就很好解决了这些问题^[11]。目前有不少关于磁性二氧化钛纳米复合材料用于水处理的报道,如王子帅等^[12]采用溶胶-凝胶法、水热法和煅烧法将超顺磁性 Fe₃O₄ 与 TiO₂ 复合,使材料同时具备快速回收与可见光响应能力,对 Cr⁴⁺ 的去除率达到 99.85%。王耀强等^[13]制备出具有高选择性的海胆状 Fe₃O₄@TiO₂,对 Pb²⁺ 的最大饱和吸附容量高达 458.72 mg·g⁻¹。Ma 等^[14]制备了核壳结构的磁性介孔 Fe₃O₄@mTiO₂ 微球,对磷酸肽具有高效选择性,且吸附容量达 225 mg·g⁻¹。然而,磁性多孔结构的二氧化钛纳米复合材料的研究及其用于稀土尾水中稀土吸附回收的研究报道较少。

本文先采用溶剂热法制备磁性 Fe₃O₄,然后采用溶胶凝胶法将制备出核壳结构的 Fe₃O₄@TiO₂,最后在 NaOH 溶液中水热处理使壳层生长出纤维状 TiO₂,制备出纤维状外壳的磁性二氧化钛复合材料 Fe₃O₄@fTiO₂,以提高表面吸附位点数量。利用 SEM、TEM、XPS、FTIR 和 XRD 对材料进行表征,研究材料对稀土 La³⁺ 的吸附、再生行为和吸附机制,为其在低浓度稀土矿山尾水的应用提供理论参考。

1 实验部分

1.1 原材料

磷酸四丁酯 (TBOT)、C₂H₅OH、柠檬酸钠 (C₆H₅Na₃O₇)、乙酸钠 (CH₃COONa)、乙二醇 (EG)、

FeCl₃·6H₂O、乙腈 (C₂H₃N)、NaOH、HCl、La(NO₃)₃·6H₂O、无水乙酸 (CH₃COOH)、偶氮胂Ⅲ等,均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;实验所用水均为去离子水。

1.2 Fe₃O₄@fTiO₂ 的制备

首先采用溶剂热法制备磁性纳米粒子,然后采用溶胶-凝胶法制备 Fe₃O₄@TiO₂,最后在 NaOH 作用下进行水热处理制得纤维状外壳的 Fe₃O₄@fTiO₂。

(1) 磁性纳米 Fe₃O₄ 的制备^[15]: 将 1.95 g 的 FeCl₃·6H₂O、3.6 g 乙酸钠和 0.6 g 的柠檬酸钠加入到烧杯,使其搅拌至完全溶解。将反应溶液转移到 100 mL 聚四氟乙烯反应釜中,200℃ 下反应 8 h,待反应釜完全冷却后,用磁铁分离黑色产物,并用无水乙醇和去离子水各清洗 3 次,然后 60℃ 下干燥保存。

(2) 核壳结构 Fe₃O₄@TiO₂ 的制备^[16]: 将 50 mg Fe₃O₄ 纳米粒子分散到 80 mL 乙醇和 30 mL 乙腈的溶剂中,采用超声波辅助分散 30 min,然后在室温下加入 1 mL 的氨水并继续超声 10 min,最后在机械搅拌条件下缓慢逐步滴加 1 mL 的钛酸四丁酯到上述悬浮液中,在 60℃ 下持续搅拌 6 h,最后用磁铁进行分离,并用乙醇和乙腈清洗 3 次,60℃ 下干燥保存。

(3) 纤维状外壳的 Fe₃O₄@fTiO₂ 的制备: 将步骤 (2) 中制备的磁性 Fe₃O₄@TiO₂ 分散于 1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液中,在高压反应釜中 140℃ 水热 2 h,冷却至室温后磁分离回收,洗涤至中性后,60℃ 干燥过夜。

1.3 Fe₃O₄@fTiO₂ 的表征分析

采用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-5600 LV 型,日本电子光学公司)、高分辨透射电子显微镜 (TEM, JSM-2100 型,日本电子光学公司) 对材料的形貌特征进行分析。采用 X 射线衍射仪 (XRD, BRUKER 型,德国 Netzsch 公司) 对材料的晶体结构进行分析。采用全自动比表面及孔隙度分析仪 (Autosorb-IQ-MP 型,美国康塔公司) 对材料的比表面积和孔径分布进行分析。采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, Nicolet 6700 型,美国 Thermo Fisher 公司) 对材料表面所含的官能团进行分析。采用 X 射线光电子能谱 (XPS, ESCALAB-250 型,美国 THERMO 公司) 对材料吸附 La³⁺ 前后的表面元素变化进行分析。采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, 5900 型,美国 Agilent 公司) 测定材料组分 Fe、Ti 和 Na 的溶出量。

1.4 稀土 La³⁺的吸附试验

分别采用 10 mL 不同浓度的 La(NO₃)₃ 溶液置于 50 mL 碘量瓶中, 用 0.1 mol·L⁻¹ 的 HNO₃ 和 NaOH 调节 pH。加入 10 mg 的 Fe₃O₄@fTiO₂, 先超声分散 5 min, 再在转速为 150 r·min⁻¹ 的恒温振荡器中振荡吸附 1 h, 最后用磁铁进行固液分离。采用偶氮胂 III 分光光度法 (UV-5100 型紫外可见分光光度计, 中国元析) 测定上清液中 La³⁺ 浓度。按下式计算^[17] Fe₃O₄@fTiO₂ 对 La³⁺ 的吸附容量 Q_e(mmol/g) 和吸附率 R_e(%)。

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$R_e(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: C₀ 是溶液中初始 La³⁺ 浓度 (mmol·L⁻¹); C_e 为溶液中平衡时 La³⁺ 浓度; V 为溶液的体积 (L); m 为吸附剂 Fe₃O₄@fTiO₂ 颗粒的质量 (g)。

考察接触时间 *t* 对吸附的影响时, 接触时间选取 0.5、1、2、3、4、5、10、20、30、60、120 和 180 min; 考察溶液 pH 的影响时, pH 选取 1.6、2、3、4、5、6、7 和 8; 考察初始浓度的影响时, 初始浓度选择 10、20、30、40、100、150、200、300、400、500、600、700、900 和 1 100 mg·L⁻¹; 考察温度 *T* 的影响时, 温度选择 288 K、303 K 和 333 K。

在 La³⁺ 的选择性吸附实验中, 干扰离子为 NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺、Al³⁺, 浓度比为 1:0.2、1:0.4、1:0.6、1:0.8 和 1:1。将浓度为 100 mg·L⁻¹ 的 La³⁺ 溶液分别与不同浓度的杂质离子溶液混合, 并且调节 pH 为 5, 然后各加入一定量的 Fe₃O₄@fTiO₂, 恒温 30℃ 反应 60 min, 同时用只含 La³⁺ 的溶液作为对照组。

1.5 吸附模型

(1) 吸附动力学模型

研究 Fe₃O₄@fTiO₂ 对 La³⁺ 的动力学特性, 采用伪一级动力学^[18]、伪二级动力学模型^[19] 和颗粒内扩散模型^[20] 对吸附 La³⁺ 的过程进行拟合分析。各模型表达式如下:

伪一级动力学模型:

$$(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

伪二级动力学模型:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{2k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

Weber-Morris 粒子扩散模型:

$$q_t = k_{ip} t^{1/2} + C \quad (5)$$

式中: *t* 为吸附时间 (min); q_e 为单位吸附剂的平衡吸附量 (mg·g⁻¹); q_t 为吸附 *t* 分钟后吸附剂的实际吸附量 (mg·g⁻¹); k₁ 为伪一级反应吸附常数 (min⁻¹); k₂ 为伪二级反应吸附常数 (min⁻¹); k_{ip} 为内扩散率常数 (mg·min^{1/2}·g⁻¹); C 为与边界厚度有关的常数 (mg·g⁻¹)。

(2) 吸附热力学模型

吸附剂对吸附质的吸附性能往往采用吸附等温线表示, 它直接反应吸附质在吸附剂和溶液之间的分配关系, 是评价吸附机制的有效方法。采用 Langmuir^[21] 和 Freundlich^[22] 吸附等温线模型对吸附实验数据进行线性拟合, 模型表达式如下:

Langmuir 等温吸附模型:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{c_e Q_e K_L} + \frac{1}{Q_m} \quad (6)$$

Freundlich 等温吸附模型:

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (7)$$

式中: Q_e 为单位质量吸附剂的平衡吸附量; c_e 为吸附平衡后溶液中 La³⁺ 的浓度 (mg·L⁻¹); Q_m 为最大吸附容量 (mg·g⁻¹); K_L 为 Langmuir 吸附平衡常数; K_f 为 Freundlich 吸附系数; *n* 为吸附常数。

Langmuir 方程的基本特征可以表示一个无量纲系数 R_L:

$$R_L = \frac{1}{1 + C_0 K_L} \quad (8)$$

根据 R_L 可以确定等温线的类型: 0 < R_L < 1, 吸附为有利吸附; R_L > 1, 吸附为不利吸附; R_L = 1 为线性吸附; R_L = 0 为不可逆吸附。

(3) 吸附热力学参数

根据 La³⁺ 在 288 K、303 K 和 333 K 下的吸附等温曲线和 Van't Hoff 计算热力学参数^[23]:

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K_T \quad (9)$$

$$\ln K_T = \frac{\Delta S^\theta}{R} - \frac{\Delta H^\theta}{RT} \quad (10)$$

$$K_T = 55.5 \times 1000 \times 138.91 K_L \quad (11)$$

其中: ΔG^θ 为吉布斯自由能的变化 (kJ·mol⁻¹); ΔS^θ 和 ΔH^θ 分别为吸附反应的熵变 (kJ·(mol·K)⁻¹) 和焓变 (kJ·mol⁻¹); R 为通用气体常数, 8.3144 J·(mol·K)⁻¹; T 为绝对温度 (K); 因子 55.5 是每升纯水的摩尔数 (1 000 g·L⁻¹ 除以 18 g·mol⁻¹); 138.91 g·mol⁻¹ 是

La(溶质)的摩尔质量； K_T 是利用Langmuir常数 K_L 由式(11)计算得到的无量纲参数。

1.6 Fe₃O₄@fTiO₂ 的循环利用

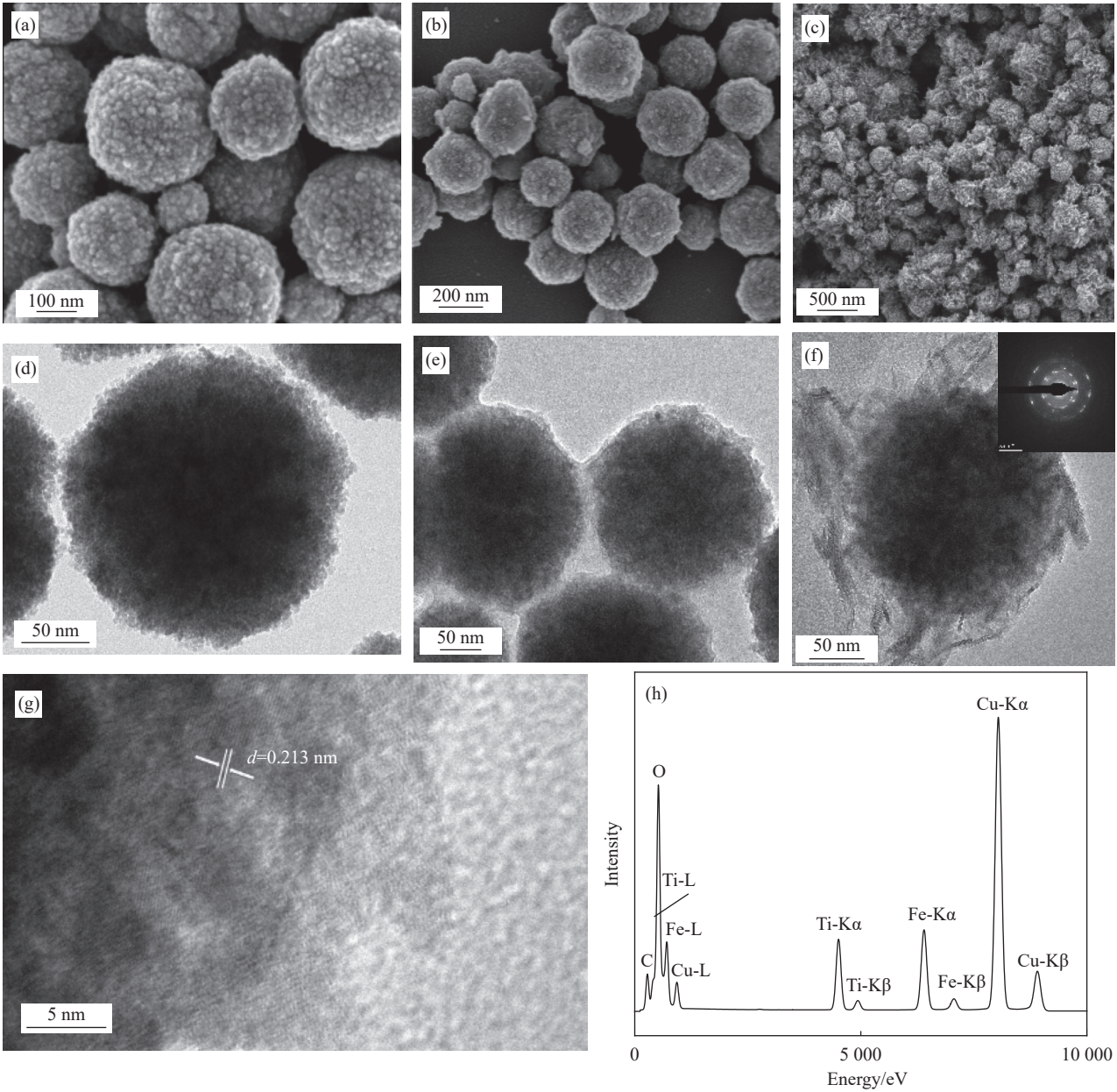
为考察Fe₃O₄@fTiO₂的循环利用性能，取10 mL浓度为0.05 mol·L⁻¹的HCl对吸附平衡后的Fe₃O₄@fTiO₂解吸处理60 min，再用20 mL浓度为0.5 mol·L⁻¹的NaOH溶液对Fe₃O₄@fTiO₂再生处理120 min，循环吸附/解吸5次，测定循环后

Fe₃O₄@fTiO₂的吸附量。

2 结果与分析

2.1 Fe₃O₄@fTiO₂ 微观形貌与结构

采用SEM和TEM表征Fe₃O₄、Fe₃O₄@TiO₂和Fe₃O₄@fTiO₂的形貌和微观结构，如图1所示。通过SEM图像可以明显看出Fe₃O₄颗粒呈均匀的球体结构(图1(a))，表面粗糙，平均直径在280 nm



d —Interlayer spacing

图1 Fe₃O₄((a), (d))、Fe₃O₄@TiO₂((b), (e))和Fe₃O₄@fTiO₂((c), (f))的SEM及TEM图像；(g) Fe₃O₄@fTiO₂的HRTEM图像；(h) Fe₃O₄@fTiO₂的EDS图谱

Fig. 1 SEM and TEM images of Fe₃O₄((a), (d)), Fe₃O₄@TiO₂((b), (e)) and Fe₃O₄@fTiO₂((c), (f)); (g) HRTEM image of Fe₃O₄@fTiO₂; (h) EDS pattern of Fe₃O₄@fTiO₂

左右。经过 TiO_2 层包裹后, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 表面粗糙度减小(图 1(b)), 对照 TEM 图像(图 1(e)) 可发现其呈现一定的核壳结构, 其中内部深色部分是 Fe_3O_4 核, 外部浅色部分为 TiO_2 壳层, TiO_2 层平均厚度在 10 nm 左右。通过高分辨率透射电镜图(HRTEM)可获得更详细的颗粒结构信息。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{fTiO}_2$ 的 HRTEM 图像如图 1(g) 所示, 负载的 TiO_2 层为晶体结构, 且层间距 $d=0.213$ nm。在 NaOH 处理过后, 表面可观察到纤维状 TiO_2 分布在 Fe_3O_4 内核周围(图 1(f)), 纤维状 TiO_2 层的厚度为 50 nm 左右, 这种纤维结构极大地增加吸附剂的比表面积, 可提供更多的吸附位点^[12]。图 1(h) 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{fTiO}_2$ 在表面壳层位置处的 EDS 图, 出现 C、Ti、Fe、O、Cu 的对应峰, 其中含有 Cu 元素峰是由于采用 Cu 靶, 结合形貌上特征判断成功地制备了纤维状外壳的磁性二氧化钛复合材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{fTiO}_2$ 。

图 2 为 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{fTiO}_2$ 的 XRD 图谱。 Fe_3O_4 的 XRD 图谱与磁铁矿的标准图谱一致, 呈现的特征峰为 $35.3^\circ(311)$ 、 $62.6^\circ(440)$, 属于立方尖晶石结构^[24-25], 未见杂质峰; 在 35.3° 的强而尖锐的衍射峰表明 Fe_3O_4 具有很高的结晶度。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 的 XRD 图谱没有 TiO_2 的特征峰, 表明 TiO_2 为无定形结构, 结合图 1(f) 中的 SAED 图也可说明采用溶胶凝胶法包裹的 TiO_2 层是无定形的。从 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{fTiO}_2$ 的 XRD 图谱中也可以看到少量的锐钛矿^[26] 所特有的特征峰, 在 $2\theta=37.7^\circ(101)$ 、 $53.7^\circ(105)$ 和 $62.9^\circ(204)$, XRD 图谱分析表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{fTiO}_2$ 材料的 Fe_3O_4 核具有较高的结晶度, 为立方尖晶石型, TiO_2 壳层多以无定形的结构存

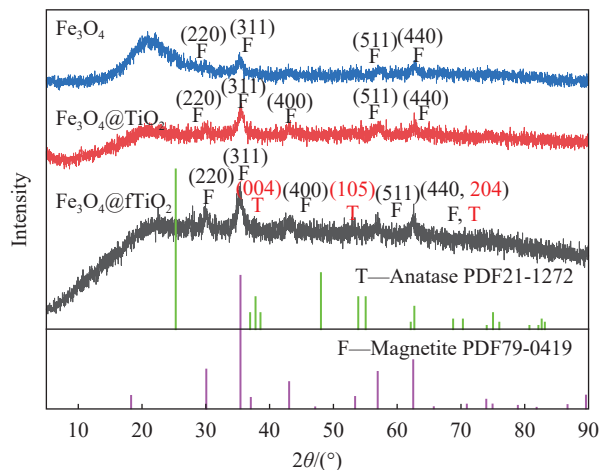


图 2 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{fTiO}_2$ 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{fTiO}_2$

在, 推断是由于钛酸四丁酯在内核表面进行原位水解反应, 形成非晶质水合氧化钛粒子($\text{Ti}(\text{OH})_4$ 纳米复合物)。除了锐钛矿型 TiO_2 和 Fe_3O_4 立方相的衍射峰, 并没有观察到其他第三相的衍射峰, 表明 Fe_3O_4 核和 TiO_2 壳在界面上没有发生固相反应。结合 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{fTiO}_2$ 循环 5 次前后 XRD 图谱(图 3), 可以清晰地观察到吸附剂循环 5 次后中并未出现其他杂峰, 并且磁铁矿特征峰清晰可见, 具有较好的结构稳定性。

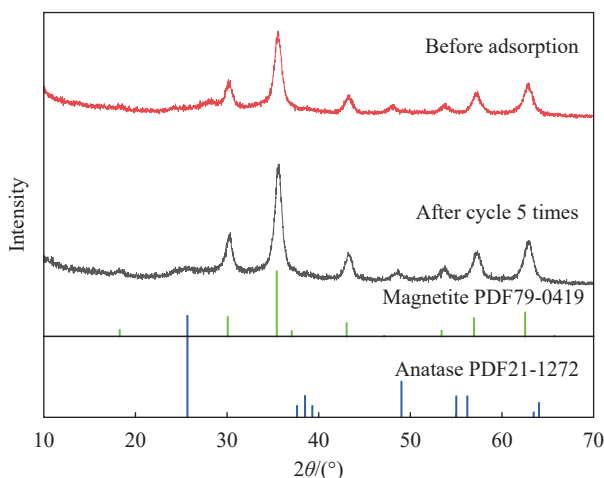


图 3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{fTiO}_2$ 循环 5 次前后 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{fTiO}_2$ before and after cycles 5 times

图 4 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{fTiO}_2$ 的氮气吸脱附等温线。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{fTiO}_2$ 的吸附等温线符合 IUPAC 分类中的 IV 型等温线^[27], 在 0.4~1.0 的相对压强范围内可以明显观察到 H3 型滞后环, 这是 N_2 在介孔中产生的毛细凝聚现象^[28-29] 所引起的, 可以证实合成的样品具有介孔结构。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{fTiO}_2$ 吸附剂的比表面积分别为 $72.12 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $86.81 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 平均孔径为 8.46 nm 和 8.75 nm, 比表面积增大了 20%。从吸附剂的孔径分布图(图 4(b)) 可以看出, 吸附剂的孔径相对较复杂, 大部分孔径分布在 3~40 nm 之间, 经过 NaOH 处理后增大了 2~20 nm 的介孔结构。介孔结构为材料表面提供大量的吸附位点, 从而促进稀土离子的吸附。

采用红外光谱对吸附前后的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{fTiO}_2$ 分别进行表征, 结果如图 5 所示。吸附 La^{3+} 前, 在 3373 cm^{-1} 处左右的宽频带为结晶水—OH 基团的收缩振动峰; 1630 cm^{-1} 处含有明显的吸收峰, 对应的 Ti—OH 的伸缩振动峰^[29]; 位于 1405 cm^{-1} 为 Ti—O—Fe 桥氧结构的 Fe—O 振动吸收峰^[30]。在 640 cm^{-1} 和 551 cm^{-1} 处分别是 Ti—O—Ti 的伸缩振

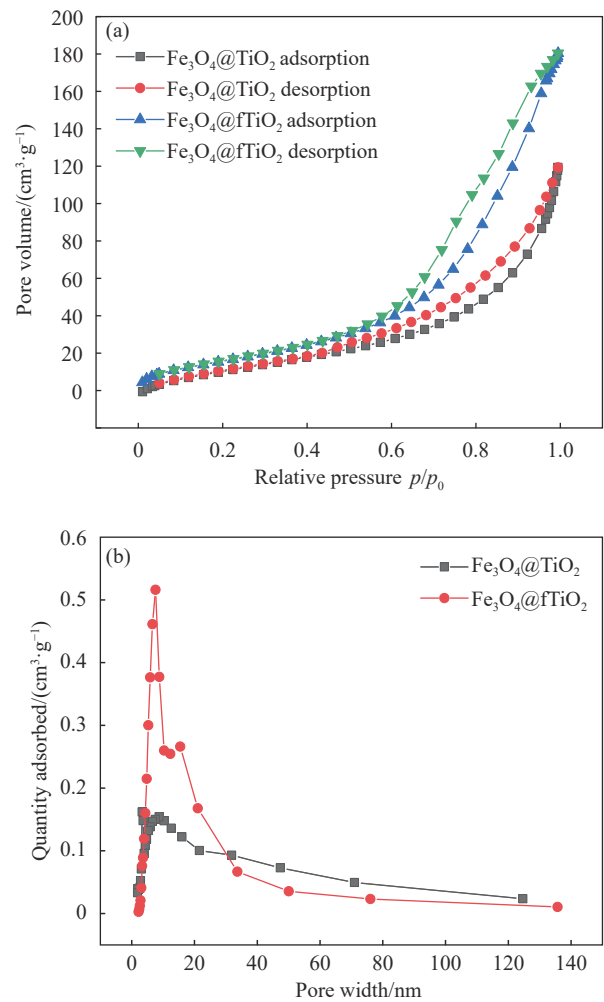


图4 Fe₃O₄@fTiO₂ 的 N₂ 吸附解吸等温线 (a) 及孔径分布曲线 (b)

Fig. 4 N₂ adsorption and desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of Fe₃O₄@fTiO₂

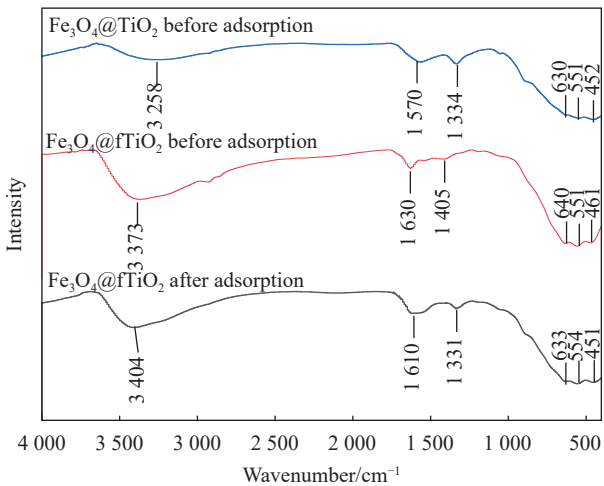


图5 Fe₃O₄@fTiO₂ 吸附 La³⁺ 前后的红外图谱

Fig. 5 Infrared spectroscopy of Fe₃O₄@fTiO₂ before and after adsorption of La³⁺

动峰和 Fe—O 振动。另外由于 TiO₂ 的包裹, 光谱中 3 373 cm⁻¹ 的峰较宽, 属于非静态化合物的典型特征^[31]。值得注意的是吸附 La³⁺ 后, 1 630 cm⁻¹ 的吸收峰向 1 610 cm⁻¹ 的低频方向移动, 表明 Ti—OH 键中 H⁺ 与 La³⁺ 发生离子交换反应^[32]。同时结合图 5 中 Fe₃O₄@TiO₂ 和 Fe₃O₄@fTiO₂ 的红外图谱, 在 1 570 cm⁻¹ 和 1 334 cm⁻¹ 处的吸收峰向高频方向移动, 表明 NaOH 处理后使得材料表面—OH 环境发生改变^[13]。

图 6 为 Fe₃O₄、Fe₃O₄@TiO₂ 和 Fe₃O₄@fTiO₂ 在室温下的磁滞回线图, 其饱和磁化强度分别为 64.32 emu·g⁻¹、35.52 emu·g⁻¹ 和 30.82 emu·g⁻¹, 表现出超顺磁现象, 且具有较小的磁滞、剩磁和矫顽力。随着 TiO₂ 层的包裹, Fe₃O₄ 体积占比降低导致饱和磁化强度降低。但 Fe₃O₄@fTiO₂ 仍具有 30.82 emu·g⁻¹ 饱和磁化强度, 在外加磁场作用下容易实现磁分离。在外加磁场的作用下, 材料在 30 s 内实现固液分离, 使溶液清澈透明 (材料回收率可达到 99% 以上)。吸附剂所具有的超顺磁性, 使其在稀土的尾水处理领域有着较大的优势^[33]。

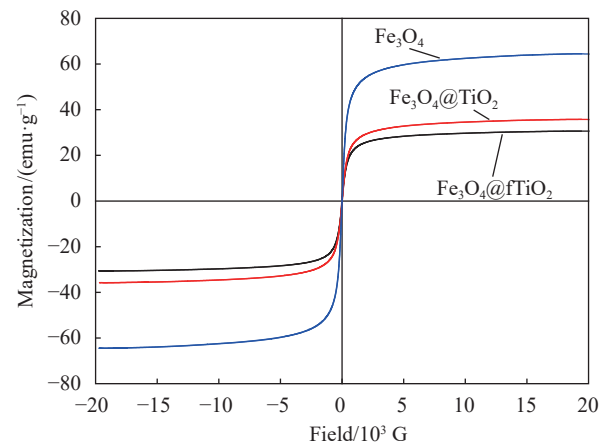


图6 Fe₃O₄、Fe₃O₄@TiO₂ 和 Fe₃O₄@fTiO₂ 的磁滞回线

Fig. 6 Hysteresis loops of Fe₃O₄, Fe₃O₄@TiO₂ and Fe₃O₄@fTiO₂

2.2 Fe₃O₄@fTiO₂ 对稀土 La³⁺ 的吸附行为

在 15℃、pH=5 的条件下, 采用初始浓度为 20、50、100、150 mg/L 的 La(NO₃)₃ 对 Fe₃O₄、Fe₃O₄@TiO₂ 和 Fe₃O₄@fTiO₂ 进行吸附研究。结果如图 7 所示。在 La³⁺ 为 100 mg·L⁻¹ 浓度下, Fe₃O₄ 对 La³⁺ 的吸附容量在 16.5 mg·g⁻¹, 通过表面包裹 TiO₂ 层后吸附容量增大到 29.2 mg·g⁻¹, 经过 NaOH 处理后的 Fe₃O₄@fTiO₂ 吸附容量高达 108 mg·g⁻¹。结合 SEM 及 BET 表征结果分析, 纤维状结构及介孔结构增加了材料的比表面积, 同时提供大量的活

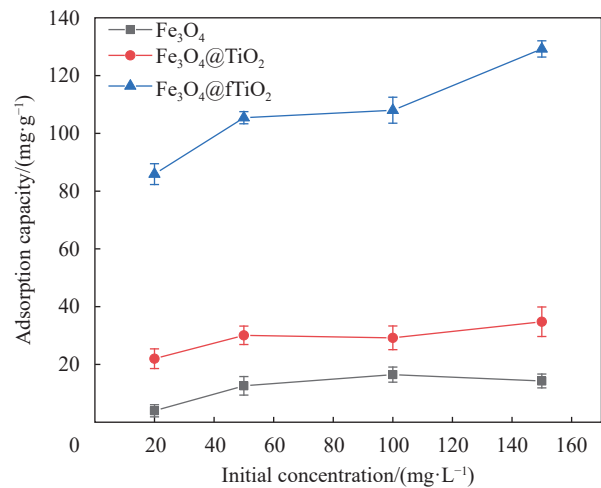


图7 Fe₃O₄、Fe₃O₄@TiO₂ 和 Fe₃O₄@fTiO₂ 对 La³⁺ 的吸附效果
Fig. 7 Adsorption effect of Fe₃O₄, Fe₃O₄@TiO₂ and Fe₃O₄@fTiO₂ on La³⁺

性吸附位点，从而使得吸附容量显著提升。

为了评估 La³⁺在 Fe₃O₄@fTiO₂ 上吸附所需要的吸附平衡时间和探究吸附过程中的动力学特性，考察 La³⁺在 Fe₃O₄@fTiO₂ 上吸附量随接触时间变化的关系，结果如图 8 所示。在吸附过程的前 5 min 内，Fe₃O₄@fTiO₂ 对 La³⁺的吸附量随时间快速上升，对 La³⁺的吸附率达到了 68%。这主要是由于材料表面的纤维状结构含有大量的吸附位点，吸附位点被 La³⁺快速占据。在吸附时间为 15 min 时达到了吸附平衡，此时的吸附率为 92%。

动力学参数如表 1 所示。伪一级动力学模型和伪二级动力学模型的相关系数 R² 分别为 0.957 和 0.912。伪一级动力学模型能够更好的描述 Fe₃O₄@fTiO₂ 对 La³⁺的动力学吸附过程，这说明 Fe₃O₄@fTiO₂ 对 La³⁺的吸附速率受扩散的影响大，

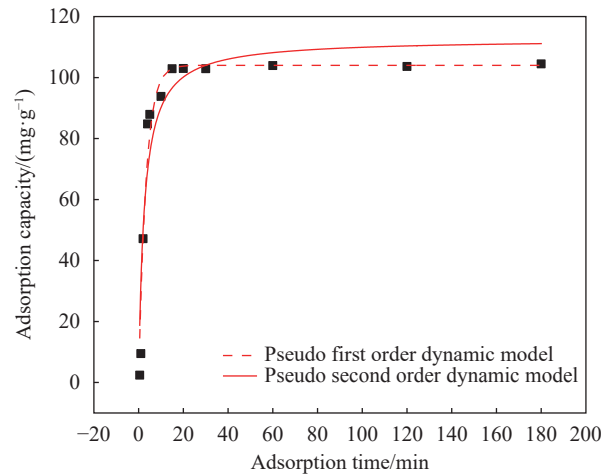


图8 Fe₃O₄@fTiO₂ 吸附 La³⁺ 的动力学模型拟合曲线
Fig. 8 Kinetic model fitting curve of Fe₃O₄@fTiO₂ adsorption of La³⁺

而受电子转移和离子交换等化学吸附的影响较小。

为了进一步研究固液吸附的动力学过程，采用 W-M 内扩散模型^[20] 来分析 Fe₃O₄@fTiO₂ 吸附 La³⁺控制步骤，计算吸附剂的颗粒内扩散速率常数，拟合结果如图 9 所示，拟合参数如表 2。由图 9 可见，吸附过程可分为 3 个阶段：第一阶段表示为 La³⁺在 Fe₃O₄@fTiO₂ 表面边界层迅速扩散^[34]；第二阶段则表示为颗粒的内扩散过程，这时 Fe₃O₄@fTiO₂ 表面的活性位点被 La³⁺迅速占据，由于 Fe₃O₄@fTiO₂ 是介孔材料，含有大量的孔隙，La³⁺逐渐向颗粒内部扩散，占据内部的活性位点；随着 Fe₃O₄@fTiO₂ 的吸附位点被完全占据，吸附速率逐渐趋向于 0，吸附达到平衡阶段(第三阶段)。颗粒内扩散模型能很好地拟合 Fe₃O₄@fTiO₂ 对 La³⁺的吸附，颗粒内扩散是 Fe₃O₄@fTiO₂ 吸附 La³⁺的限速步骤之一。

溶液 pH 的改变对于吸附剂表面官能团的性质及水溶液中稀土离子的存在形式具有较大影响。在 15℃，pH 分别为 1.6、2、3、4、5、6、7、8 的条件下，用 10 mg 的 Fe₃O₄@fTiO₂ 吸附 10 mL

表 1 Fe₃O₄@fTiO₂ 吸附 La³⁺动力学模型的拟合参数
Table 1 Fitting parameters for kinetic models of La³⁺ adsorption onto Fe₃O₄@fTiO₂

Model	<i>k</i> /min ⁻¹	<i>q_e</i> /(mg·g ⁻¹)	<i>R</i> ²
Pseudo-first-order	0.3036	104.001	0.957
Pseudo-second-order	0.0036	112.663	0.912

Notes: *k*—Pseudo-first-order kinetic and Pseudo-second-order kinetic constants; *R*²—Correlation coefficient.

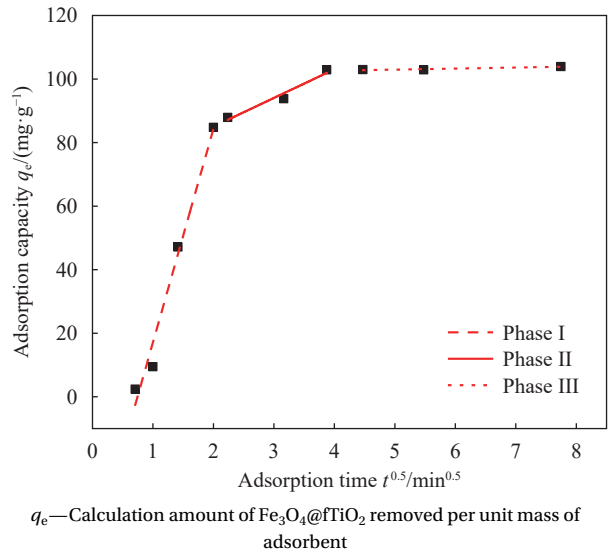


图9 Fe₃O₄@fTiO₂ 吸附 La³⁺ 的 Weber-Morris 粒子扩散模型拟合曲线
Fig. 9 Fitting curve of Weber-Morris particle diffusion model for Fe₃O₄@fTiO₂ adsorption of La³⁺

表 2 Fe₃O₄@fTiO₂ 吸附 La³⁺颗粒的内扩散模型的拟合参数

Table 2 Intra-particle diffusion model parameters of adsorption La ³⁺ on Fe ₃ O ₄ @fTiO ₂			
Model	Parameter		
	$k_{id}/(\text{mg}\cdot\text{min}^{1/2}\cdot\text{g}^{-1})$	$c_{id}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
Boundary layer diffusion stage	67.12	-49.99	0.980
Intragranular diffusion stage	9.01	67.01	0.962
Equilibrium stage	0.33	101.30	0.870

Notes: k_{id} —Intraparticle diffusion rate constant; c_{id} —Constant related to boundary layer thickness.

300 mg·L⁻¹ 的 La(NO₃)₃ 溶液，如 图 10 所示。当 pH 小于 2 时，吸附量仅为 40 mg·g⁻¹，这是由于—OH 在强酸性条件下发生了质子化反应(=MOH+H⁺↔=MOH₂⁺)，从而溶液中的金属阳离子和质子化后带正电荷的吸附剂之间产生静电斥力^[35]。随着 pH 值的增加，吸附剂对 La³⁺吸附量增大，在 pH=5 时达到 150 mg·g⁻¹，然后趋于平稳。这表明随着 pH 的增加，La³⁺会与水分子络合形成水合离子 [La(OH)⁺]^[13]，这种稳定存在的 La(OH)⁺更容易与吸附剂表面的—OH 配位结合。此外，由于吸附剂表面去质子化，使负电性增强，从而与金属离子的静电引力增强^[36]。当 pH 值为 8~9 时，由于 La³⁺在 pH=7.8 时会发生沉淀反应，产生 La(OH)₃ 使吸附量再次提高，因此选择 pH 在 5 为最佳 pH。实际稀土尾水溶液的 pH 为 3~5 左右^[37]，吸附剂在 pH=3 时，吸附容量保持在 100 mg·g⁻¹，表明 Fe₃O₄@fTiO₂ 吸附剂在实际稀土尾水的酸性条件下仍具有良好的吸附性。

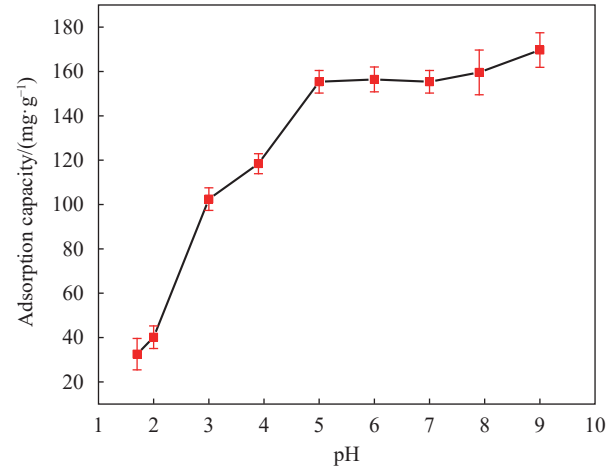


图 10 溶液 pH 对 La³⁺在 Fe₃O₄@fTiO₂ 上吸附的影响
Fig. 10 Effect of pH on La³⁺ adsorption by Fe₃O₄@fTiO₂

采用 30 mg Fe₃O₄@fTiO₂ 对 30 mL 300 mg·L⁻¹ 的 La(NO₃)₃ 进行吸附，通过 HCl 调节 pH 为 2、4、

6，研究吸附剂的化学稳定性。不同 pH 下 Fe₃O₄@fTiO₂ 吸附 La³⁺后的 SEM 图像如图 11 所示。可以看到，反应前吸附剂表面含有大量的纤维状疏松结构，比表面积大。当 pH=2 时，吸附剂颗粒出现团聚现象，同时出现少量 Fe³⁺和 Ti⁴⁺的溶出(表 3)，这说明在极酸性条件下 Fe₃O₄@fTiO₂ 有少许的溶解。在 pH 为 4 和 6 时，未检测到 Fe³⁺的溶出，且 Ti⁴⁺溶出浓度降低，这表明吸附剂的核壳结构未发生破坏，在较酸性溶液下具备良好的化学稳定性。

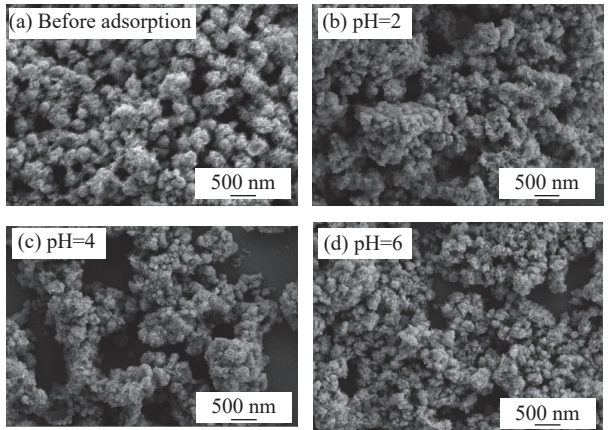


图 11 不同 pH 下 Fe₃O₄@fTiO₂ 吸附 La³⁺后的 SEM 图像
Fig. 11 SEM images of Fe₃O₄@fTiO₂ after La³⁺ adsorption at different pH

表 3 Fe₃O₄@fTiO₂ 在不同 pH 下上清液的离子组分
Table 3 Ionic components of supernatants of Fe₃O₄@fTiO₂ at different pH

pH	mg/L			
	Fe	Ti	Na	La
2	0.93	1.72	25.40	259.82
4	—	0.12	48.50	181.58
6	—	0.13	44.50	143.58

2.3 Fe₃O₄@fTiO₂ 对 La³⁺吸附等温模型分析

Fe₃O₄@fTiO₂ 对 La³⁺的吸附等温线模型拟合曲线如图 12 所示，参照式 (6)~(8)。吸附等温模型拟合结果如 表 4 所示，Langmuir 模型拟合度 (R²=0.979) 比 Freundlich 拟合度 (R²=0.937) 更大，该吸附反应更符合单分子层吸附理论^[38]。La³⁺在 Fe₃O₄@fTiO₂ 上的理论最大吸附容量 q_m 为 142.88 mg·g⁻¹，吸附常数 K_L 为 0.01846。在不同初始浓度下 R_L 值在 0.0279~0.896 范围内，这说明表面 La³⁺在 Fe₃O₄@fTiO₂ 上吸附是有利进行的。此外，根据 Freundlich 模型拟合参数 n 的值为 3.276， n 值范围在 1~10 内也表明该吸附过程是有利进行。

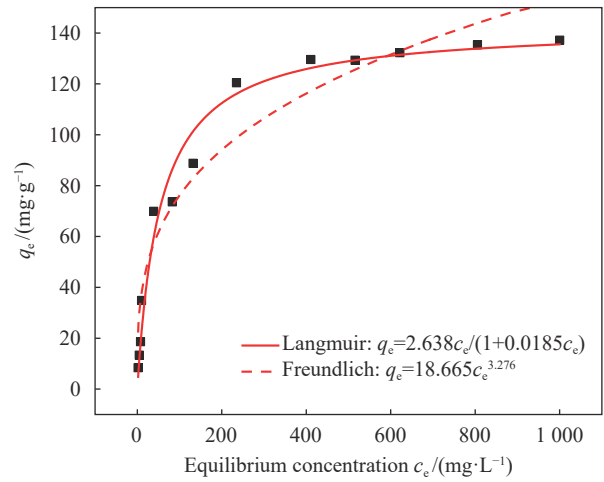


图 12 Fe₃O₄@fTiO₂ 对 La³⁺ 的吸附等温线模型拟合曲线
Fig. 12 Fitting curve of adsorption isotherm model of Fe₃O₄@fTiO₂ for La³⁺

表 4 Fe₃O₄@fTiO₂ 吸附 La³⁺ 等温线模型的拟合参数

Langmuir			Freundlich		
K_L/min^{-1}	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	$K_f/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	n	R^2
0.01846	142.88	0.979	18.6652	3.276	0.937

Notes: K_L —Langmuir coefficient of distribution of the adsorption; q_m —Langmuir adsorption maximum; K_f —Freundlich coefficient of distribution of the adsorption; n —Freundlich constant related to adsorption strength.

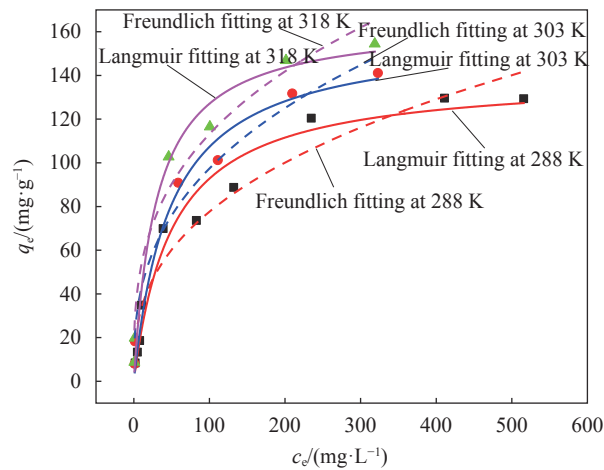


图 13 不同温度下 Fe₃O₄@fTiO₂ 吸附 La³⁺ 的吸附等温线模型拟合曲线
Fig. 13 Fitting curve of adsorption isotherm model of Fe₃O₄@fTiO₂ adsorption La³⁺ at different temperatures

2.4 Fe₃O₄@fTiO₂ 对 La³⁺ 吸附前后 XPS 分析

图 14 为 Fe₃O₄@fTiO₂ 对 La³⁺ 吸附前后的全谱图，吸附前含有 Na1s、NaKL1、O1s、Ti2p、C1s 和 Fe2p 的能谱峰，结合表 5 可以清晰的看到核壳材料的表面元素主要为 C、O、Ti，其中 Fe 原子含量较低，是由于 TiO₂ 层包裹完全^[39]，使壳层表

K_f 值为 18.6652，表明 Fe₃O₄@fTiO₂ 对 La³⁺ 有较强的吸附能力。

不同温度下 Fe₃O₄@fTiO₂ 吸附 La³⁺ 的吸附等温线模型拟合曲线如图 13 所示，参照式 (9)~式 (11)，其中计算的 K_T 、 ΔG^0 、 ΔS^0 和 ΔH^0 值给出在表 5 中。吉布斯自由能变 ΔG^0 为负值，表明 La³⁺ 在 Fe₃O₄@fTiO₂ 上的吸附是自发进行的。焓变 ΔH^0 为 14.88 kJ·mol⁻¹，该正值表明 La³⁺ 在 Fe₃O₄@fTiO₂ 上的吸附是吸热反应，升高温度会促进 La³⁺ 的吸附。熵变 ΔS^0 为 149.82 J·mol⁻¹·K⁻¹，值为正，表明 La³⁺ 在 Fe₃O₄@fTiO₂ 水固液界面处的吸附是一个熵增过程，由于吸附时稀土离子和矿物表面的有序水化层结构被破坏产生的熵增量大于镧离子在界面吸附时产生的熵减量。

面含有的 Fe 原子的光电电子线较弱。当加入 La(NO₃)₃ 后出现明显的 La³⁺ 的结合能峰位，推断 Fe₃O₄@fTiO₂ 对 La³⁺ 具有一定的吸附性。而吸附前 Na 原子含量较高，吸附后 Na 原子消失，推断是随着离子交换反应的进行一部分 Na⁺ 被 La³⁺ 交换下来，一部分分散在水溶液中以离子的形式存在。

表 5 La³⁺ 在 Fe₃O₄@fTiO₂ 上吸附的热力学参数
Table 5 Thermodynamic parameters of adsorption of La³⁺ on Fe₃O₄@fTiO₂

Temperature T/K	K_T	$\Delta G^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S^0/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
288	1.42×10^5	-28.41		
303	1.59×10^5	-30.18	14.88	149.82
318	2.57×10^5	-32.94		

Notes: K_T —A dimensionless parameter calculated using the Langmuir constant K_L according to equation (11); ΔG^0 —Gibbs free energy; ΔH^0 —Enthalpy; ΔS^0 —Entropy.

图 15 为 Fe₃O₄@fTiO₂ 吸附 La³⁺ 前后的 XPS 图谱。其中将 O1s 的能谱峰拆分为两个峰，其分别为 TiO₂ 的 Ti—O 键及 TiO₂ 表面的羟基 (—OH)^[40]，在 458.57 eV 和 464.24 eV 处的结合能分别对应 Ti2p_{3/2} 和 Ti2p_{1/2} 的能谱峰^[41]，表明 Ti 原子均

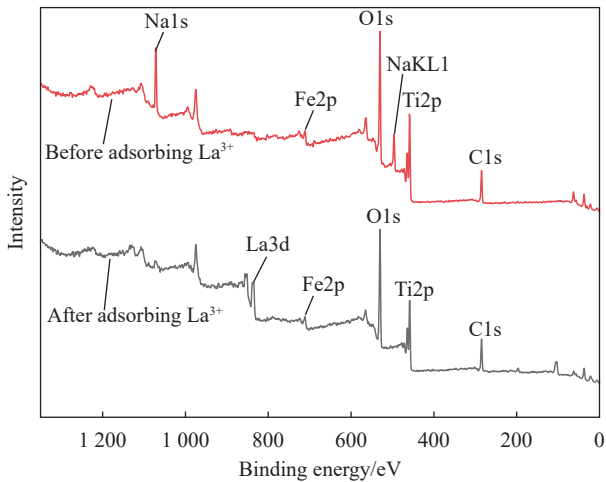


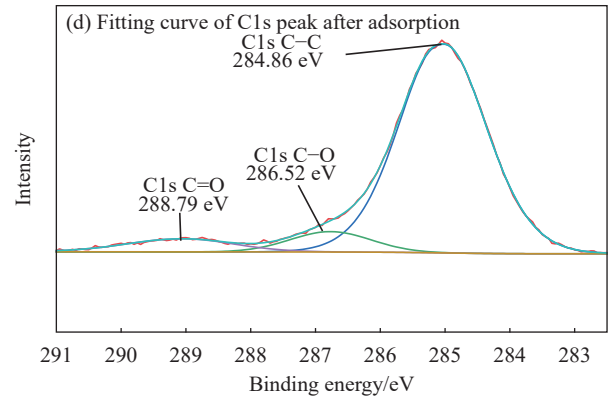
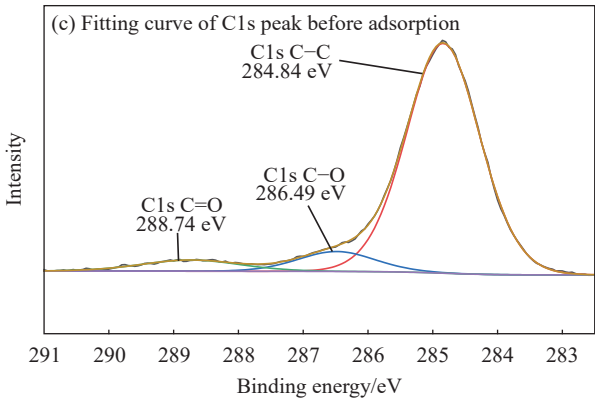
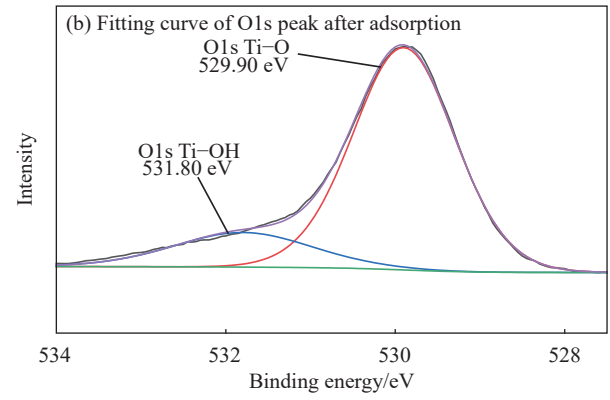
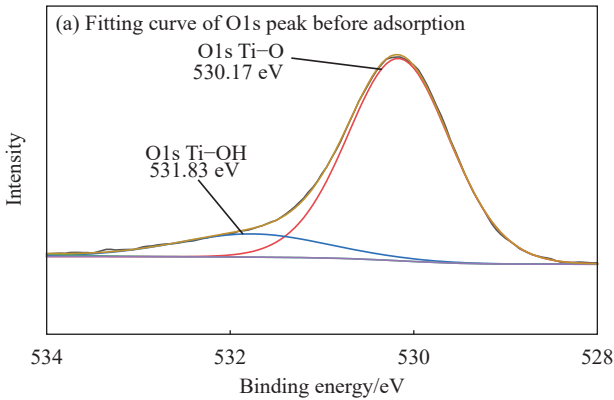
图 14 Fe₃O₄@fTiO₂ 吸附 La³⁺前后的全谱图

Fig. 14 Fe₃O₄@fTiO₂ full spectrum before and after adsorption of La³⁺

为 +4 价。另外吸附 La³⁺后，出现 La3d_{3/2} 和 La3d_{5/2} 也证明吸附剂成功吸附了 La³⁺。随着吸附反应的进行，各个化学键的结合能位置也随之发生改变，如 530.17 eV→529.9 eV、531.83 eV→531.80 eV、284.84 eV→284.86 eV、286.49 eV→286.52 eV、288.74 eV→288.79 eV、464.24 eV→464.06 eV、458.57 eV→458.37 eV。随着化学键的结

合能发生变化及含氧官能团的相对含量(表 6) 发生改变，可以进一步说明 La³⁺被 Fe₃O₄@fTiO₂ 吸附到表面，并且表面官能团参与了反应。综合红外光谱中含氧吸收峰发生的偏移，推断吸附剂表面的—OH 与 La³⁺配位结合，以离子交换^[42]的形式去除 La³⁺。

在实际低浓度稀土尾水中通常含有 Al³⁺、NH₄⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 等杂质离子，实验将 La³⁺与杂质离子以不同浓度比共存在的情况下，研究 Fe₃O₄@fTiO₂ 吸附 La³⁺的影响。在温度为 15℃，La³⁺初始浓度为 100 mg·L⁻¹，反应时间 60 min 的条件下，不同浓度比下 NH₄⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Al³⁺对 Fe₃O₄@fTiO₂ 吸附 La³⁺的影响如图 16 所示。可知随着杂质离子的浓度不断增加，Al³⁺对 Fe₃O₄@fTiO₂ 吸附 La³⁺的影响最大，当浓度比为 1 : 1 时，吸附量仅为 5 mg·g⁻¹，说明 Al³⁺与吸附剂表面的活性位点结合能力较强，Yu 等^[43] 和胡振宇等^[44] 研究了 Al³⁺对 La³⁺和 Y³⁺吸附行为的影响，其中 Al³⁺占据大量的吸附活性位点，从而降低了 La³⁺的吸附；而 NH₄⁺、Ca²⁺、Mg²⁺对 La³⁺的吸附有抑制作用，但吸附量下降均小于 10%，因此这些离子对 La³⁺的吸附影响较小。



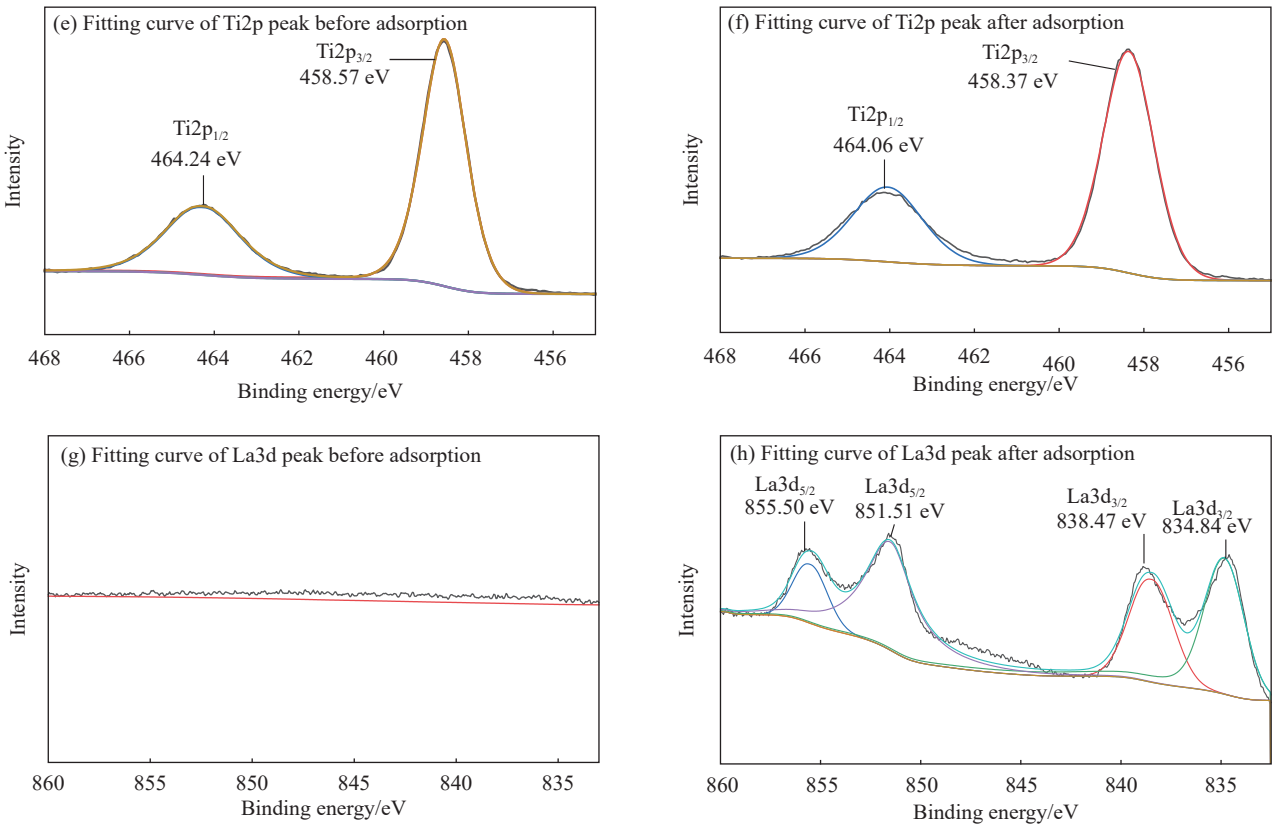


图 15 Fe₃O₄@fTiO₂ 吸附 La³⁺前后的 XPS 图谱

Fig. 15 XPS spectrum of Fe₃O₄@fTiO₂ before and after La³⁺ adsorption

表 6 Fe₃O₄@fTiO₂ 吸附 La³⁺前后表面元素的原子分数参数

Table 6 Atomic fraction of elements on the surface of Fe₃O₄@fTiO₂ before and after La³⁺ adsorption

Element	La/at%	Ti/at%	O/at%	C/at%	Fe/at%	Na/at%
Before adsorption	0.00	16.60	41.30	26.04	4.00	12.07
After adsorption	2.79	17.34	44.54	31.84	3.49	0.00

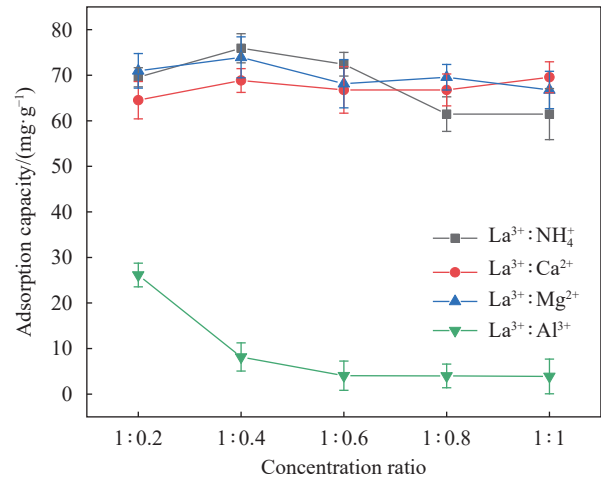


图 16 杂质离子对 Fe₃O₄@fTiO₂ 吸附稀土 La³⁺性能的影响

Fig. 16 Effects of impurity ions on the adsorption of rare earth La³⁺ by Fe₃O₄@fTiO₂

2.5 Fe₃O₄@fTiO₂ 材料的循环利用

在实际工程中，吸附剂的可重复使用可以提高工程的绿色环保。Fe₃O₄@fTiO₂ 对 La³⁺循环吸附/解吸 5 次的结果如图 17 所示，随着循环次数的增加，Fe₃O₄@fTiO₂ 对 La³⁺循环吸附性能逐渐降低，降低的主要原因是由于吸附剂的用量少，在实验过程中不可避免会造成材料的损耗，在解吸的过程中吸附位点有着少许的脱落及解吸的过程中 La³⁺未被解吸完全导致 La³⁺堵塞吸附剂表面的介孔结构和吸附位点。但 Fe₃O₄@fTiO₂ 对 La³⁺循环吸附 5 次后吸附容量还能达到 110 mg·g⁻¹ 以上(首次吸附容量的 73.8%)，证明 Fe₃O₄@fTiO₂ 有着良好的循环利用性能。结合表 7 可知，Fe₃O₄@fTiO₂ 对 La³⁺的最大吸附量明显高于其他吸附材料，并且反应速度快、无污染和具有磁性，这使得 Fe₃O₄@fTiO₂

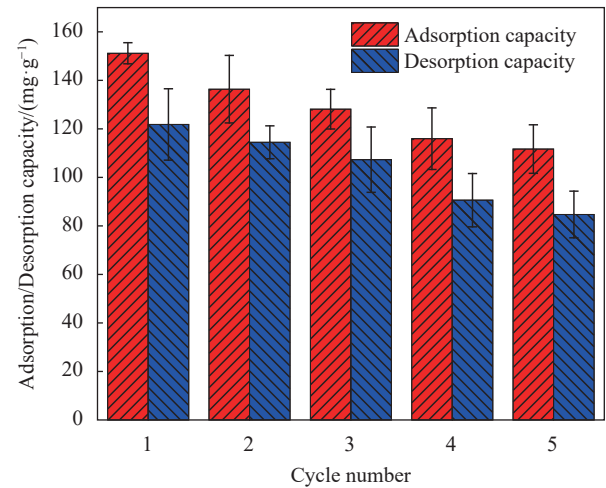


图 17 Fe₃O₄@fTiO₂ 对 La³⁺循环吸附/解吸 5 次的结果对比
Fig. 17 Comparisons of results for 5 cycles of La³⁺ adsorption/desorption by Fe₃O₄@fTiO₂

表 7 不同吸附剂对 La³⁺吸附能力的比较
Table 7 Comparison of La³⁺ adsorption capacity among different adsorbents

Materials	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	t/min	pH	Ref.
PAMAM	50.12	240	7	[45]
LA-IIP	62.80	30	4	[46]
ZnO NPs	58.80	70	5	[47]
SnO ₂ -TiO ₂ NPs	65.60	60	5	[48]
Activated carbon	175.40	60	3.5	[49]
Fe ₃ O ₄ @fTiO ₂	142.90	15	5	This work

Notes: t —Reaction time; PAMAM—Straw grafted with polyamide amine dendritic macromolecules; LA-IIP—Novel La(III) imprinted polymers; NPs—Nanocomposite.

在尾水处理领域具有一定的竞争力。

3 结论

(1)采用水热法和溶胶-凝胶法制备了 Fe₃O₄@TiO₂，并通过 NaOH 处理得到了核壳结构的磁性二氧化钛吸附剂 Fe₃O₄@fTiO₂，其外壳呈现纤维状结构。Fe₃O₄@fTiO₂ 的 TiO₂ 壳层多以无定形的结构存在，同时含有少量的锐钛矿晶型。吸附剂具有良好的超顺磁性，饱和和磁化强度高达 30.81 emu·g⁻¹；具有介孔结构，平均孔径为 8.46 nm，比表面积为 70.56 m²·g⁻¹。

(2)通过批量实验对水溶液中的 La³⁺进行吸附，Fe₃O₄@fTiO₂ 在 pH=3 时仍能有效吸附，吸附容量达到 100 mg·g⁻¹ 以上，适用于弱酸性的稀土矿山尾水。

(3) Fe₃O₄@fTiO₂ 吸附 La³⁺ 在 15 min 达到了吸附平衡，符合伪一级吸附动力学方程模型。吸附

等温过程符合 Langmuir 模型，其最大吸附容量为 142.88 mg·g⁻¹。Fe₃O₄@fTiO₂ 主要通过表面—OH 官能团的离子交换作用吸附稀土 La³⁺。

(4)除了 Al³⁺，其他杂质离子 NH₄⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 对 La³⁺ 的吸附影响较小。Fe₃O₄@fTiO₂ 循环吸附/解吸 5 次后，吸附容量还能达到 110 mg·g⁻¹ 以上(首次吸附容量的 73.8%)，具有较高的循环利用性。

参考文献：

[1] 程建忠,车丽萍. 中国稀土资源开采现状及发展趋势[J]. 稀土, 2010, 31(2): 65-69, 85.
CHENG Jianzhong, CHE Liping. The current situation and development trend of rare earth resource extraction in China[J]. Chinese Rare Earths, 2010, 31(2): 65-69, 85(in Chinese).
[2] 池汝安,刘雪梅. 风化壳淋积型稀土矿开发的现状及展望[J]. 中国稀土学报, 2019, 37(2): 129-140.
CHI Ru'an, LIU Xuemei. Prospect and development of weathered crust elution-deposited rare earth ore[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2019, 37(2): 129-140(in Chinese).
[3] 邓国庆,杨幼明. 离子型稀土矿开采提取工艺发展述评[J]. 稀土, 2016, 37(3): 129-133.
DENG Gouqing, YANG Youming. A review of the mining technologies of ion-absorbed rare earth mineral[J]. Chinese Rare Earths, 2016, 37(3): 129-133(in Chinese).
[4] 秦磊,胡世丽,宋晨曦,等. 离子型稀土尾矿的氨氮淋洗去除[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(5): 1395-1404.
QIN Lei, HU Shili, SONG Chenxi, et al. Removal of ammonia nitrogen from ion type tailings[J]. The Chineses Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(5): 1395-1404(in Chinese).
[5] 高国华,赖富国,徐耗祥,等. 氧化钙沉淀富集低浓度硫酸稀土溶液中稀土的研究[J]. 稀有金属, 2019, 43(4): 409-419.
GAO Guohua, LAI Fuguo, XU Haoxiang, et al. Enrichment of rare earth from low concentration rare earth sulfate solution by calcium oxide precipitation[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2019, 43(4): 409-419(in Chinese).
[6] 徐光宪,高松,李标国,等. 稀土萃取分离工艺研究新进展[J]. 中国稀土学报, 1993(3): 193-198.
XU Guangxian, GAO Song, LI Biaoguo, et al. Research progress of rare earth extraction and separation technology[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 1993(3): 193-198(in Chinese).
[7] 钟宜航,彭陈亮,王观石,等. 蒙脱石对 Y³⁺ 的吸附特性及机制研究[J]. 中国稀土学报, 2019, 37(6): 713-723.
ZHONG Yihang, PENG Chenliang, WANG Guanshi, et al. Adsorption characteristics and mechanism of Y³⁺ by montmorillonite[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2019, 37(6): 713-723(in Chinese).

- [8] 陈灿, 杨黎彬, 周雪飞. 纳米材料在水环境中对微藻毒性的效应及机理研究进展[J]. 净水技术, 2022, 41(5): 5-13.
CHEN Can, YANG Libin, ZHOU Xuefei. Research progress of the effect and mechanism of nanomaterials on microalgae toxicity in water environment[J]. Water Purification Technology, 2022, 41(5): 5-13(in Chinese).
- [9] 任家丰, 陆晓赞, 徐珂凡, 等. 自掺杂TiO₂纳米材料在能源和环境领域的应用进展[J]. 化工新型材料, 2022, 50(2): 15-19.
REN Jiafeng, LU Xiaoyun, XU Kefan, et al. Application progress on self-doped TiO₂ nanomaterial in the fields of energy and environment[J]. New Chemical Materials, 2022, 50(2): 15-19(in Chinese).
- [10] KHIN M M, NAIR A S, BABU V J, et al. A review on nanomaterials for environmental remediation[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(8): 8075-8109.
- [11] LIU X, HU Q, FANG Z, et al. Magnetic chitosan nanocomposites: A useful recyclable tool for heavy metal ion removal[J]. Langmuir, 2009, 25(1): 3-8.
- [12] 王子帅, 王耀强, 肖刚, 等. 磁性纳米Fe₃O₄@TiO₂可见光下光催化还原Cr(VI)[J]. 化工学报, 2019, 70(10): 4062-4071.
WANG Zishuai, WANG Yaoqiang, XIAO Gang, et al. Photocatalytic reduction of Cr(VI) by magnetic nanomaterial Fe₃O₄@TiO₂ under visible light[J]. CIESC Journal, 2019, 70(10): 4062-4071(in Chinese).
- [13] 王耀强, 赵怡琳, 李玲慧, 等. 海胆状Fe₃O₄@TiO₂磁性纳米介质对Pb²⁺的选择吸附特性[J]. 化工学报, 2018, 69(1): 446-454.
WANG Yaoqiang, ZHAO Yilin, LI Linghui, et al. Selective adsorption of Pb²⁺ by sea urchin magnetic nano-Fe₃O₄@TiO₂[J]. CIESC Journal, 2018, 69(1): 446-454(in Chinese).
- [14] MA W F, ZHANG Y, LI L L, et al. Tailor-made magnetic Fe₃O₄@mTiO₂ microspheres with a tunable mesoporous anatase shell for highly selective and effective enrichment of phosphopeptides[J]. ACS Nano, 2012, 6(4): 3179-3188.
- [15] DENG H, LI X, PENG Q, et al. Monodisperse magnetic single-crystal ferrite microspheres[J]. Angewandte Chemie, 2005, 117(18): 2842-2845.
- [16] ZHU Y, YONEDA K, KANAMORI K, et al. Hierarchically porous titanium phosphate monoliths and their crystallization behavior in ethylene glycol[J]. New Journal of Chemistry, 2016, 40(5): 4153-4159.
- [17] MAHMOUD M E, NABIL G M, KHALIFA M A, et al. Effective removal of crystal violet and methylene blue dyes from water by surface functionalized zirconium silicate nanocomposite[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019, 7(2): 103009.
- [18] WANG F, ZHAO J, 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.
- [19] MALLAKPOUR S, TABESH F. Tragacanth gum based hydrogel nanocomposites for the adsorption of methylene blue: Comparison of linear and non-linear forms of different adsorption isotherm and kinetics models[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 133: 754-766.
- [20] ZHAO M H, XU Y, ZHANG C S, et al. New trends in removing heavy metals from wastewater[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2016, 100(15): 6509-6518.
- [21] CAO H, WU X, SYED-HASSAN S S A, et al. Characteristics and mechanisms of phosphorous adsorption by rape straw-derived biochar functionalized with calcium from egg-shell[J]. Bioresource Technology, 2020, 318: 124063.
- [22] TANG Y J, YANG R, MA D, et al. Removal of methyl orange from aqueous solution by adsorption onto a hydrogel composite[J]. Polymers & Polymer Composites, 2018, 26(2): 161-168.
- [23] SONG Z, LIAN F, YU Z, et al. Synthesis and characterization of a novel MnO_x-loaded biochar and its adsorption properties for Cu²⁺ in aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 242: 36-42.
- [24] PARK J O, RHEE K Y, PARK S J. Silane treatment of Fe₃O₄ and its effect on the magnetic and wear properties of Fe₃O₄/epoxy nanocomposites[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(23): 6945-6950.
- [25] 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.
- [26] TAN L C, ZHANG X F, LIU Q, et al. Synthesis of Fe₃O₄@TiO₂ core-shell magnetic composites for highly efficient sorption of uranium (VI)[J]. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 2015, 469: 279-286.
- [27] ALQADAMI A A, KHAN M A, OTERO M, et al. A magnetic nanocomposite produced from camel bones for an efficient adsorption of toxic metals from water[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 178: 293-304.
- [28] 高立波, 张强, 李俊漾, 等. Fe₃O₄@SiO₂/TiO₂核壳结构纳米颗粒降解TNT溶液[J]. 环境工程学报, 2014, 8(6): 2413-2416.
GAO Libo, ZHANG Qiang, LI Junyang, et al. Degradation of TNT waste solution by Fe₃O₄@SiO₂/TiO₂ magnetic core-shell nanoparticles[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(6): 2413-2416(in Chinese).
- [29] ZHANG Z, FANG Y, ZHUO L, et al. Reduced graphene oxide wrapped Fe₃O₄@TiO₂ yolk-shell nanostructures as a magnetic recyclable photocatalytic antibacterial agent[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 904: 164001.
- [30] 宋海南, 李国喜, 周建庆, 等. Fe₃O₄/TiO₂磁性催化剂的制备及在污水处理中的应用[J]. 分子催化, 2011, 25(6): 557-562.
SONG Hainan, LI Guoxi, ZHOU Jianqing, et al. Preparation of Fe₃O₄/TiO₂ magnetic catalyst and application in sewage treatment[J]. Journal of Molecular Catalysis, 2011, 25(6): 557-562(in Chinese).

- [31] LIU Z, FENG Y, LI H. Application of titanium phosphate prepared from acidic titanium dioxide wastewater to remove cerium(III) in aqueous solution[J]. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 630: 127613.
- [32] 张玲, 乌东北, 朱宝辉, 等. 磁性海藻酸钙-壳聚糖凝胶珠吸附 La³⁺性能研究[J]. *分析化学*, 2010, 38(12): 1732-1736.
- ZHANG Ling, WU Dongbei, ZHU Baohui, et al. Adsorption properties of magnetic Ca-alginate-chitosan gel bead for La³⁺ ions[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2010, 38(12): 1732-1736(in Chinese).
- [33] 唐林旺, 陆柳鲜, 李雪蓉, 等. 低浓度稀土废水资源回收技术研究进展[J]. *现代矿业*, 2021, 37(7): 97-102.
- TANG Linwang, LU Liuxian, LI Xuerong, et al. Research progress and prospect of recovery technology applied in low concentration rare earth wastewater resource[J]. *Modern Mining*, 2021, 37(7): 97-102(in Chinese).
- [34] 邹成龙, 徐志威, 聂发辉, 等. Fe₃O₄@SA/GO凝胶球的制备及对亚甲基蓝的吸附性能[J]. *环境工程学报*, 2022, 16(1): 121-132.
- ZOU Chenglong, XU Zhiwei, NIE Fahui, et al. Preparation of Fe₃O₄@SA/GO gel ball and its adsorption performance towards methylene blue[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2022, 16(1): 121-132(in Chinese).
- [35] 王忠凯, 季军荣, 汤睿, 等. 双有机改性磁性膨润土对Cu(II)和Zn(II)的吸附研究[J]. *高校化学工程学报*, 2022, 36(2): 276-286.
- WANG Zhongkai, JI Junrong, TANG Rui, et al. Preparation of dual organic modified magnetic bentonite for Cu(II) and Zn(II) adsorption[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2022, 36(2): 276-286(in Chinese).
- [36] 王莉, 李亮, 杨幼明. 电解质溶液对离子型稀土矿表面离子吸附的影响研究[J]. *稀土*, 2021, 42(6): 49-56.
- WANG Li, LI Liang, YANG Youming. Study on the effect of electrolyte solution on the ions adsorption on the surface of ionic type rare earth ore[J]. *Chinese Rare Earths*, 2021, 42(6): 49-56(in Chinese).
- [37] 沈州, 罗仙平, 周丹, 等. 生物炭对离子型稀土矿山尾水中氨氮的吸附特性研究[J]. *中国稀土学报*, 2021, 39(6): 916-926.
- SHEN Zhou, LUO Xianping, ZHOU Dan, et al. Study on the adsorption characteristics of biochar on ammonia nitrogen in tailwater of ionic rare earth mines[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2021, 39(6): 916-926(in Chinese).
- [38] SARUCHI, KUMAR V. Adsorption kinetics and isotherms for the removal of rhodamine B dye and Pb²⁺ ions from aqueous solutions by a hybrid ion-exchanger[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2019, 12(3): 316-329.
- [39] 李玲慧. Fe₃O₄@TiO₂磁性纳米粒子的制备及吸附重金属性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- LI Linghui. Preparation of Fe₃O₄@TiO₂ magnetic nanoparticles and study on the adsorption of heavy metals[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017(in Chinese).
- [40] 查汝华. 不同形貌纳米氧化物的制备及性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2015.
- ZHA Ruhua. Preparation and properties of nano-oxides with different morphologies[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2015(in Chinese).
- [41] HE Z, XU X, SONG S, et al. A visible light-driven titanium dioxide photocatalyst codoped with lanthanum and iodine: An application in the degradation of oxalic acid[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(42): 16431-16437.
- [42] 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.
- [43] YU B Z, HU Z Y, ZHOU F, et al. Lanthanum(III) and Yttrium(III) adsorption on montmorillonite: The role of aluminum ion in solution and minerals[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2020, 41(2): 107-116.
- [44] 胡振宇, 余秉哲, 冯健, 等. 高岭土在La-Al和Y-Al二元体系中的吸附特性[J]. *矿冶工程*, 2018, 38(5): 87-91.
- HU Zhenyu, YU Bingzhe, FENG Jian, et al. Adsorption characteristics of Kaoline in La-Al and Y-Al system[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2018, 38(5): 87-91(in Chinese).
- [45] 章昌华, 郭明, 涂伟萍, 等. PAMAM接枝稻草对Nd³⁺、Sm³⁺、La³⁺的吸附特性[J]. *精细化工*, 2020, 37(3): 584-589, 597.
- ZHANG Changhua, GUO Ming, TU Weiping, et al. Adsorption characteristics of PAMAM grafted rice straw for Nd³⁺, Sm³⁺ and La³⁺[J]. *Fine Chemicals*, 2020, 37(3): 584-589, 597(in Chinese).
- [46] NI C Q, LIU Q M, REN Z, et al. Selective removal and recovery of La(III) using a phosphonic-based ion imprinted polymer: Adsorption performance, regeneration, and mechanism[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106701.
- [47] ZHENG X, WU D, SU T, et al. Magnetic nanocomposite hydrogel prepared by ZnO-initiated photopolymerization for La(III) adsorption[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(22): 19840-19849.
- [48] 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.
- [49] 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.