

La-Fe改性蛭石对水中磷酸盐的高效去除：吸附行为及内在机制

李铃 莫创荣 邓冬祝 廖丹伶 曹传麒 许雪棠

Performance and mechanism of La-Fe modified vermiculite adsorbent for efficient phosphorus removal

LI Ling, MO Chuangrong, DENG Dongzhu, LIAO Danling, CAO Chuanqi, XU Xuetang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240022.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

改性凹凸棒土吸附剂去除水中的Cr(VI)

Removal of Cr(VI) from water by modified attapulgite adsorbent

复合材料学报. 2020, 37(8): 2029–2035 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200103.001>

水合氧化铁负载量对丙烯酸树脂基复合吸附剂的结构及除磷影响

Effect of hydrated ferric oxide loadings on structure and phosphate adsorption of acrylic polymer-supported composite adsorbents

复合材料学报. 2021, 38(8): 2595–2604 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201019.002>

氨基磷酸螯合树脂(D418)高效去除Cu(II)的性能与机制

Performance and mechanism of the amino methylene phosphonic acid chelating resin (D418) for the efficient removal of Cu(II)

复合材料学报. 2021, 38(4): 1128–1138 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200805.003>

MnCl₂-NaOH改性硅藻精土吸附剂的制备及其对As(V)的吸附机制

Preparation of MnCl₂-NaOH modified diatomite adsorbent and adsorption mechanism of As(V)

复合材料学报. 2017, 34(12): 2834–2840 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170314.003>

Ce改性金属有机骨架材料对氟的吸附

Adsorption of Ce modified metal organic framework to fluorine

复合材料学报. 2020, 37(10): 2636–2644 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200225.003>

聚乙烯亚胺改性磁性酵母复合材料去除铀(VI)的性能

Adsorption properties of polyethyleneimine modified magnetic yeast composites for uranium (VI)

复合材料学报. 2021, 38(9): 3073–3083 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201112.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

La-Fe 改性蛭石对水中磷酸盐的高效去除： 吸附行为及内在机制



分享本文

李铃¹, 莫创荣^{*1}, 邓冬祝¹, 廖丹伶¹, 曹传麒¹, 许雪棠²

(1. 广西大学 资源环境与材料学院, 南宁 530000; 2. 广西大学 化学化工学院, 南宁 530000)

摘要: 蛭石 (VE) 作为吸附剂具有很强的吸附性及离子交换能力, 价格低廉、丰富易得, 对环境无害。近年来, 许多关于蛭石吸附的研究获得报道, 但由于疏水性弱且缺乏活性位点使其在磷酸盐吸附方面表现不佳。本文制备了 La-Fe 双金属改性蛭石提升对磷酸盐的吸附性能。结果表明: La、Fe 原子比为 1 : 2 时改性蛭石 (La-Fe/VE-2) 具有优异的磷吸附能力, 最大吸附容量为 185.09 mg P/g, 且在 pH=3~9 的范围内能实现高效吸附。La-Fe/VE-2 具有较强的抗阴离子干扰性能, 在中低浓度磷酸盐溶液 (50~100 mg P/L) 条件下仍然保持较高的吸附率 (>90%)。材料表征结果显示, La 和 Fe 成功负载在蛭石上, 静电吸附和配体交换是主要吸附机制。综上所述, 双金属改性蛭石对磷酸盐亲和力强, 是一种很有前途的除磷吸附剂。

关键词: 蛭石; 镧; 磷酸盐; 吸附; 改性材料

中图分类号: X524; TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2024)10-5412-11

Performance and mechanism of La-Fe modified vermiculite adsorbent for efficient phosphorus removal

LI Ling¹, MO Chuangrong^{*1}, DENG Dongzhu¹, LIAO Danling¹, CAO Chuanqi¹, XU Xuetang²

(1. School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530000, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530000, China)

Abstract: Vermiculite (VE) as an adsorbent had strong adsorption and the capability of ion exchange, which was inexpensive, abundant, available and environmental friendly. In recent years, many studies on vermiculite adsorption have been reported, but the weak hydrophobicity and lack of active sites made it perform poorly in phosphate adsorption. In this paper, La-Fe bimetallic modified vermiculite (La-Fe/VE) was prepared to enhance the adsorption performance of phosphate. The results shows that vermiculite at the atomic ratio of La and Fe of 1 : 2 (La-Fe/VE-2) has excellent phosphorus adsorption capacity with a maximum adsorption capacity of 185.09 mg P/g and it can achieve highly efficient adsorption in the pH range of 3 to 9. La-Fe/VE-2 has highly resistant to interference from anions, and maintains high adsorption rate (>90%) at low and medium concentrations of phosphates (50~100 mg P/L). Characterization analyses of the materials conclusively establishes the successful deposition of La and Fe onto the vermiculite substrate. The primary adsorption mechanisms are identifies as electrostatic attraction and ligand exchange. In summary, bimetallic-modified vermiculite has a pronounced affinity for phosphate and is a promising adsorbent for phosphorus removal.

Keywords: vermiculite; lanthanum; phosphate; adsorption; modified materials

磷是一种重要的化学元素, 它不仅广泛应用 微生物繁殖的重要营养物质。然而, 过量的磷排
于人类的生产和生活中, 同时还是动植物生长和 入水体中会导致富营养化, 使有害藻类异常繁殖,

收稿日期: 2023-11-06; 修回日期: 2023-12-26; 录用日期: 2024-01-12; 网络首发时间: 2024-01-23 16:04:52

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240022.003>

基金项目: 国家自然科学基金 (22065003)

National Natural Science Foundation of China (22065003)

通信作者: 莫创荣, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为高级氧化 E-mail: mochuangrong@163.com

引用格式: 李铃, 莫创荣, 邓冬祝, 等. La-Fe 改性蛭石对水中磷酸盐的高效去除: 吸附行为及内在机制 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(10): 5412-5422.

LI Ling, MO Chuangrong, DENG Dongzhu, et al. Performance and mechanism of La-Fe modified vermiculite adsorbent for efficient phosphorus removal[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(10): 5412-5422(in Chinese).

溶解氧含量明显下降,水质持续恶化,对野生动物和人类构成威胁^[1-2]。因此,人们一直致力于研发高效、低成本的技术来控制 and 降低水中磷的浓度。目前,除磷的主要方法有化学沉淀法^[3]、电渗析法^[4]、膜分离法^[5]、吸附法^[6]和生物法^[3]。其中,吸附法因具有分离效率高、运行成本低、操作简单、环保等优点,被认为是实际应用中最有效的除磷方法之一^[6]。

为了找到令人满意的除磷材料,人们已经探索了许多原材料。目前,用于吸附磷酸盐的吸附剂主要有粉煤灰、天然矿物质、生物炭、金属氧化物、金属有机骨架(MOFs)^[7-8]等。蛭石是一种层状结构的水合镁铝硅酸盐粘土矿物,具有很强的离子交换能力及吸附性能,且含量丰富,价格低廉易获得,对环境无害^[9]。蛭石的一切化学反应始于表面或界面,反应的机制为矿物表面的活性位点或表面功能基与介质中的离子或分子发生吸附、溶解、络合以及催化等反应^[10]。目前,关于蛭石类作为吸附剂的研究主要是对水体中的重金属的吸附性能的研究,而利用蛭石除磷的研究则鲜见报道。

原蛭石作为除磷的吸附剂,其疏水性弱且缺乏活性位点在很大程度上限制了其对磷的亲合力^[11],有研究表明金属掺杂可以提高蛭石对磷的亲合力。在可用元素中,镧是一种环境友好型稀土材料,结合磷酸根的能力强,能稳定存在于沉积物中,对水生生物影响不大^[12]。由于镧基吸附剂可以为磷酸根提供选择性的配位位点,已有许多学者将镧与不同的材料结合,制备了多种新型的除磷吸附剂。近年来,有研究报道,不同金属之间的协同效应可以弥补单一金属的缺陷,多金属修饰能为负载磷酸根提供更丰富的活性位点。例如,Liu等^[13]制备的Fe-Zr-La三金属氧化物(FZLO)复合材料对高浓度下的磷酸盐在宽pH范围内吸附效果较好,最高吸附容量可达101.0 mg/g。Yuan等^[14]报道了La-Ca/Fe-层状双金属氢氧化物(LDH)的磷

酸盐吸附量比Ca/Fe-LDH的吸附量高11.4%。李含等^[15]采用共沉淀法制备出能同步吸附酸性废水中的磷酸盐和氟的Ce-La双金属氧化物纳米吸附剂(CLBOs),最大磷、氟吸附量分别可达59.14、19.25 mg/g。刘晨阳等^[16]报道了一种去除水中磷酸盐的Fe₃O₄负载非晶态(碳酸)氧化锆复合材料(MZCO),在前120 min的吸附量可以达到该饱和吸附量的87.2%。徐硕等^[17]通过镧铝复合溶液改性后的膨润土对磷酸盐的特异性吸附能力显著增强,镧铝摩尔比为1:4时该吸附剂的吸附速率最快,饱和吸附量达10.34 mg/g。但是这些吸附剂的制备需要经历一个复杂的过程,并且吸附量仍然无法达到一个满意的效果,同时吸附时间较长。因此,这些吸附剂离实际应用仍然有很长的距离。

尽管负载磷酸根的活性位点是由La提供的,但据报道,在La化合物中Fe的参与能够优化La的电子结构,使La的活性位点被高效利用和快速吸附磷^[18-19]。在此背景下,本文利用La和Fe修饰蛭石,采用共沉淀法制备双金属复合材料La-Fe/蛭石(VE)。探究不同原子比的La-Fe/VE的制备及吸附剂的优化;考察时间、pH、吸附质浓度和共存离子等因素对磷酸盐吸附的影响;用动力学模型和吸附等温线模型描述了吸附特性。最后,通过XPS、FTIR、SEM-EDS等表征方法的综合分析,探讨了La-Fe/VE-2磷酸盐吸附的机制。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

硝酸镧水合物(La(NO₃)₃·6H₂O),上海麦克林生化科技股份有限公司;氯化铁(FeCl₃)、磷酸二氢钾(KH₂PO₄),广东光华科技股份有限公司;以上均为分析级。原蛭石购自中国河北灵寿县工厂,该蛭石的粒度为0.014 mm,阳离子交换容量为80~150 meq/100 g^[10],化学成分见表1。用超纯水溶解试剂制备磷酸盐溶液,根据溶液中P元素的含量计算磷酸盐浓度。

表 1 蛭石化学成分
Table 1 Chemical composition of vermiculite

Oxide	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	MgO	CaO	MnO	P ₂ O ₅	H ₂ O
Content/wt%	37.46	14.19	1.83	0.25	13.07	0.8	1.51	11.42	3.47	0.14	0.043	7.00

1.2 La-Fe 改性蛭石的制备

本文采用共沉淀法制备了La-Fe改性蛭石。将蛭石粉末(2.0 g)完全浸入50 mL去离子水中连续搅

拌1 h,确保蛭石粉末分散均匀。然后,将0.2872 g La(NO₃)₃·6H₂O和不同量的FeCl₃·6H₂O以不同La、Fe原子比(La/Fe=1:1、1:2、1:3、1:5)加入

上述溶液中，搅拌 2 h，使金属离子与蛭石颗粒充分接触后，将 1 mol/L NaOH 溶液缓慢滴入上述悬浮液中，直至体系 $8 < \text{pH} < 9$ 即可。继续搅拌 3 h，使金属沉淀充分，并加载在蛭石表面，然后将得到的沉淀物从本体溶液中分离出来，用乙醇和超纯水多次冲洗，干燥后供后续使用。根据不同的 La、Fe 原子比 (分别为 La/Fe=1 : 1、1 : 2、1 : 3、1 : 5)，将制备的复合材料按顺序分别命名为 La-Fe/VE-1、La-Fe/VE-2、La-Fe/VE-3 和 La-Fe/VE-5，样品命名具体见表 2。

表 2 La-Fe/VE 复合材料的命名
Table 2 Naming of La-Fe/VE composites

Sample	Atomic ratio of La and Fe
La-Fe/VE-1	1 : 1
La-Fe/VE-2	1 : 2
La-Fe/VE-3	1 : 3
La-Fe/VE-5	1 : 4
La-Fe/VE-2-P	1 : 2 (After phosphate adsorption)

1.3 测试表征

利用 SEM-EDS (SU5000，日本 HITACHI 公司) 观察了材料的表面形貌，并比较了吸附前后元素的变化。采用傅里叶红外光谱 (FTIR，Thermo Scientific iN10，美国赛默飞世尔公司) 测定了材料吸附前后表面官能团，采用 X 射线衍射仪 (XRD，Rigaku D/MAX 2500V，日本理学公司) 检测了晶体学信息。此外，利用 X 射线光电子能谱 (XPS，Thermo Scientific K-Alpha，美国赛默飞世尔公司) 研究了材料的元素结合能。Zeta 电位分析仪 (Zetasizer Nano ZS90，美国布鲁克公司) 对吸附磷前后的 Zeta 电位进行了分析。采用 BET (Micromeritics Tristar 3000，美国麦克仪器公司) 分析材料的孔径分布。

1.4 磷吸附实验

通过批量吸附实验评价合成样品的磷吸附性能。一般，将 0.1 g 复合材料放入 100 mL 浓度 50 mg P/L 磷酸盐溶液中，在 $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 条件下振荡 2 h。上述条件考察 La/Fe 比对磷酸盐捕获的影响，优化得到吸附性能最佳的样品，并用于后续研究。在相同初始浓度下，考察吸附剂投加量 (0.1~0.5 g)、溶液初始浓度 (50~200 mg P/L) 以及溶液初始温度对吸附性能的影响。在 $\text{pH}=2\sim12$ 的范围内，评估了初始 pH 对磷酸盐捕获的作用，并评估了不同阴离子浓度 (0、5、10 和 20 mmol/L) 下常见阴离子 (Cl^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 F^-) 的

潜在干扰。在 50 mg P/L 浓度下进行了循环实验。吸附动力学在 $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 、反应时间为 0~120 min、初始磷酸盐浓度为 50 mg P/L 条件下进行，吸附等温线实验的磷酸盐浓度为 0~500 mg P/L。本实验采用钼锑抗分光光度法测定溶液中磷的含量。本实验中使用的所有磷酸盐浓度都是基于 P 元素计算的，吸附实验用平均值重复 3 次，用于数据分析。

2 结果与讨论

2.1 La-Fe/VE 复合材料的吸附性能与行为

2.1.1 La/Fe 原子比对磷酸盐吸附能力的影响
为了获得最佳的吸附剂，制备了不同 La 与 Fe 原子比 (1 : 1、1 : 2、1 : 3、1 : 5) 的样品。对不同比例的样品进行了磷酸盐去除效果的评估，如图 1(a) 所示，可以看出，未改性蛭石的吸附性能较低，主要是由于蛭石吸附位点有限。经过改性，分别引入 La、Fe 亲磷酸根的活性位点后，其吸附性能有所提高，然而经过 La 改性蛭石 (La/VE)

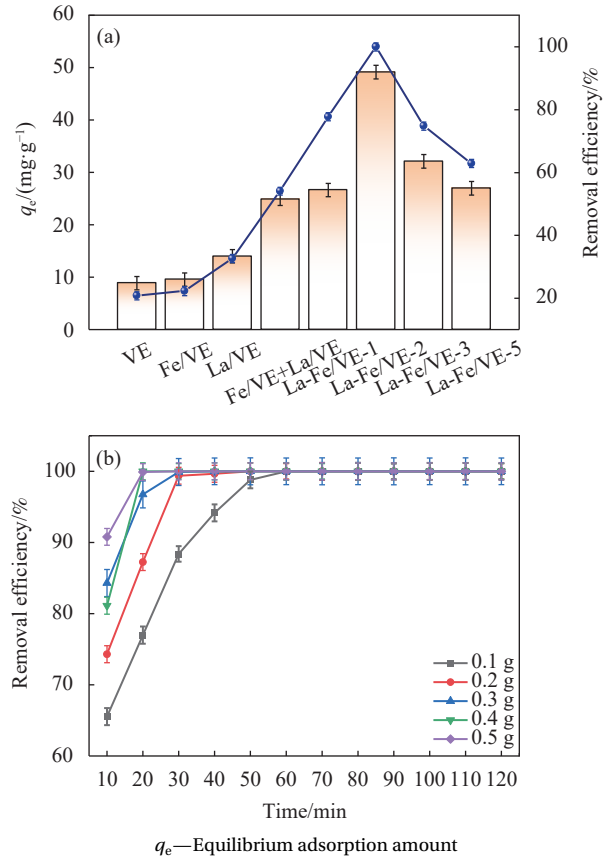


图 1 (a) 不同样品的吸附性能; (b) La/Fe 原子比为 1 : 2 时改性蛭石 (La-Fe/VE-2) 剂量对吸附性能的影响
Fig. 1 (a) Adsorption capacity of different samples; (b) Effect of vermiculite (VE) at the atomic ratio of La and Fe of 1 : 2 (La-Fe/VE-2) dosage on adsorption performance

和 Fe 改性蛭石 (Fe/VE) 吸附位点仍然有限。将 La/VE 与 Fe/VE 物理混合吸附之后, 吸附性能有所提高, 但吸附效果仍不理想。经过双金属改性后样品则表现出优异的吸附性能。La 是纳米稀土材料, 投加过量易引起团聚堵塞孔隙, 使吸附位点无法充分暴露^[20]。故在合成过程中保持 La 原子比为 1 不变, 通过改变 Fe 的原子比对材料进行了优化。随着不同 La、Fe 掺杂比例的提高, 样品的吸附容量和去除率逐渐增高, 当 La/Fe=1 : 2 时 (La-Fe/VE-2), 样品的吸附容量 (49.96 mg P/g) 和去除率 (99.23%) 达到最大值。当 La、Fe 掺杂量再提高, 样品的吸附容量和吸附性能却逐渐下降。磷酸盐去除率先升高后降低, 这可能是由于过多的金属 (水合) 氧化物负载可能引起相当大的自凝聚, 从而减少其可用的吸附位。La-Fe/VE-2 比原料蛭石的吸附容量 (9.48 mg P/g) 提高了 5 倍左右, 而其他样品只比原料蛭石的吸附容量提高了 3 倍左右。因此, 当 La/Fe=1 : 2 掺杂量时, 样品吸附性能最好, 之后实验采用 La-Fe/VE-2 样品进行。

如图 1(b) 所示, La-Fe/VE-2 的投加量从 0.1 g 增加到 0.5 g 时, 磷酸盐去除率随着吸附时间的增加而上升。投加的剂量对磷酸盐吸附时间有显著影响, 随着投加量的增加, 达到最大去除率的时

间从 60 min 逐渐减少到 30 min。综合以上结果, 在初始磷酸盐浓度为 50 mg P/L 的条件下, 投加剂量从 0.1 g 到 0.5 g 的 La-Fe/VE-2 后磷酸盐去除率都可达到 99.9%, 磷酸盐剩余浓度在 0.48~0.01 mg P/L, 达到排放废水中磷酸盐浓度的标准 (GB/T 8978—1996)^[21]。综合吸附时间和经济性考虑, 选择 0.1 g 的投加量继续下面的实验。本文对 La-Fe/VE-2 复合材料进行了以下性能评估。

2.1.2 不同因素的影响

不同初始溶液浓度对 La-Fe/VE-2 吸附影响如图 2(a) 所示。在磷酸盐溶液初始溶度分别为 50 mg P/L、100 mg P/L、200 mg P/L 条件下, La-Fe/VE-2 的吸附容量在前 40 min 内急剧上升, 在 60~90 min 吸附趋于平衡。最后达到最大吸附容量分别为 49.81 mg P/g、99.50 mg P/g、122.34 mg P/g。因此, 磷酸盐初始浓度在低于 100 mg P/L 时, La-Fe/VE-2 的吸附率都能达到 99% 以上, 低于此浓度的磷酸盐溶液对 La-Fe/VE-2 的吸附不产生影响。说明该吸附剂对多数浓度下的磷酸盐溶液具有适应性, 在实际水体的应用中具有潜力。

图 2(b) 探究了不同温度对磷酸盐溶液吸附的影响。可以看出, 温度对 La-Fe/VE-2 的吸附有显著性的影响, 随着温度的提高达到最大吸附容量

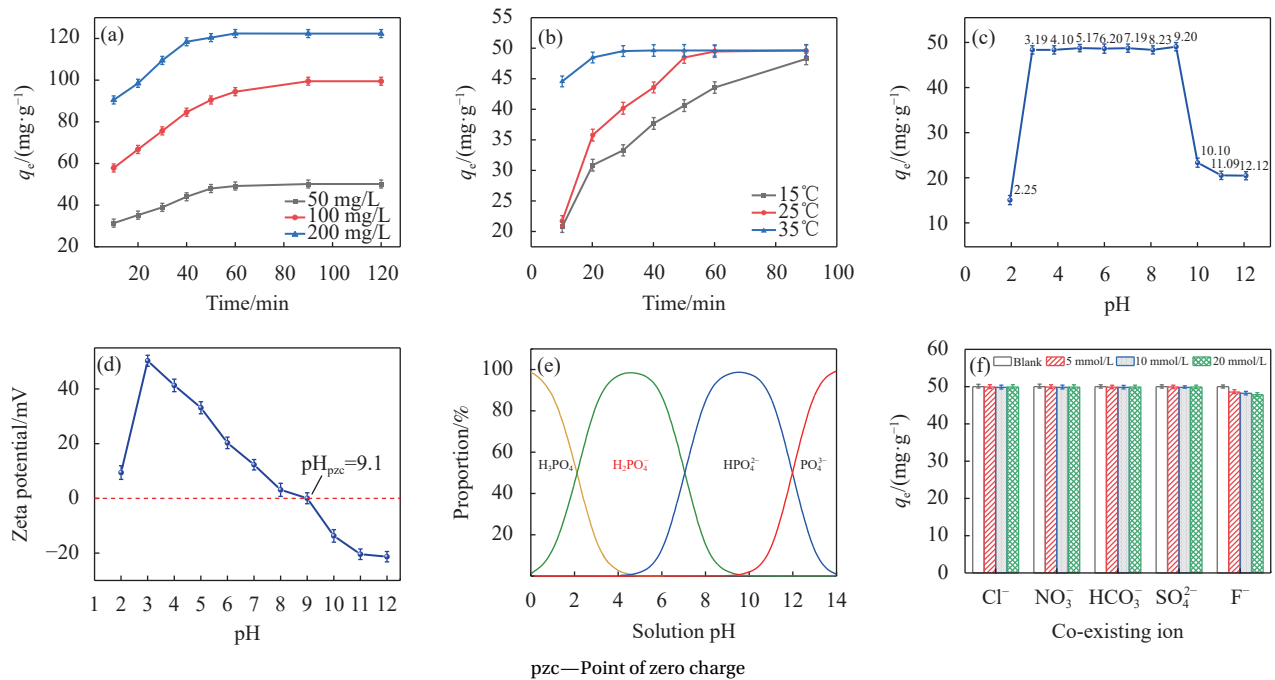


图2 初始溶液 (a)、温度 (b)、pH 值 (c) 对磷酸盐吸附的影响; (d) La-Fe/VE-2 样品的 Zeta 电位分析; (e) 磷酸盐在不同 pH 下的主要形态分布; (f) 共存离子对磷酸盐吸附的影响

Fig. 2 Effect of initial solution (a), temperature (b), pH (c) on phosphate adsorption; (d) Zeta potential analysis of La-Fe/VE-2 sample; (e) Distribution of phosphate species at different pH; (f) Effect of co-existing ions on phosphate adsorption

的时间急剧减少。在 35℃ 条件下, 吸附剂在 30 min 就达到了最大吸附容量, 在 30 min 之后开始趋于平衡。比 15℃ 和 25℃ 条件下达到最大吸附容量和吸附平衡所花的时间减少了一半以上。这是由于温度升高, 离子运动剧烈, 磷酸盐与 La-Fe/VE-2 的碰撞频率增加, 从而使吸附效率提高。

先前的研究曾报道磷酸盐溶液的 pH 值对吸附有着影响显著。本文在 pH=2~12 范围内评估了磷酸盐的吸附性能。当 pH=2~3 时, La-Fe/VE-2 对磷酸盐的吸附量迅速增加, 在 pH=3~9 时, 吸附量保持较高, 吸附率均在 99% 以上。当 pH > 9 时, 磷酸盐吸附性能急剧下降。这一结果说明, 在酸性和中性条件下 La-Fe/VE-2 对磷酸盐的吸附性能令人满意 (图 2(c))。这一研究趋势在以往报道中也有同样的情况。

溶液的 pH 对材料可电离物质的存在形式和表面电荷具有调节作用。当 pH=2 时, La-Fe/VE-2 的吸附量较低, 是由于此时溶液中磷酸盐主要以不带电荷的 H_3PO_4 形式存在 (图 2(e))^[22], 不利于吸附。同时, 在强酸条件下负载在 La-Fe/VE-2 上的 La 会发生溶解^[23], 这会进一步导致其吸附性能降低。在 pH=3~9 时, 较多的 H^+ 使得 La-Fe/VE-2 表面的 $-\text{OH}$ 质子化^[24], 形成 $-\text{OH}_2^+$, 因此对只带一个负电荷的 H_2PO_4^- 静电吸引作用较强, 此时吸附效果好。pH 继续升高, 吸附剂表面脱质子化, 静电斥力使吸附率变低。同时, 溶液中大量 OH^- 与 HPO_4^{2-} 竞争吸附位点, 这也让吸附性能进一步降低。根据 Zeta 电位图 (图 2(d)), 可以观察到 pH_{pzc} (pzc 为零电荷点)=9.1, 说明 pH<9 时 La-Fe/VE-2 表面带正电荷。这一结果进一步印证了在 pH=3~9 条件下, 磷酸盐捕获量达到最大 (49.7 mg P/g), 但当 pH>9, 磷酸盐捕获急剧恶化。此外, 在 pH=3~6 时, 磷酸盐的主要形态为 H_2PO_4^- , 由于其吸附能较低, 易于吸附^[25]。综上所述, La-Fe/VE-2 在酸性和中性条件下均具有较好的磷酸盐吸附性能, 在上述 pH(3~9) 范围内均能保持稳定的除磷性能和较高的除磷能力, 可以满足大多数含磷废水的 pH 处理条件。

为了评价制备材料在实际水体中的应用潜力, 研究了干扰阴离子对除磷的影响。本文选取了实际水体中常见的带负电荷阴离子 (Cl^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 F^-), 结果如图 2(f) 所示。可以观察到, 在 5 mmol/L、10 mmol/L 和 20 mmol/L 条

件下 Cl^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 对磷酸盐的吸附几乎不产生影响。只有 F^- 离子随着浓度的增加, 磷酸盐捕获逐渐减少, 在 20 mmol/L 条件下最大磷酸盐捕获损失量达到 4.36%, 这是由于干扰阴离子与磷酸盐竞争占据金属活性位点^[24]。总体来说, La-Fe/VE-2 复合材料对磷酸盐表现出令人满意的选择性, 超过 95% 的吸附容量能够在干扰阴离子中共存。总体结果表明, 在干扰阴离子存在的情况下, La-Fe/VE-2 可以稳定地捕获磷酸盐, 具有在复杂环境水体中的实际应用潜力。

2.1.3 循环实验

为了评估再生能力, 将吸附实验后的 La-Fe/VE-2 吸附剂从磷酸盐溶液中进行分离, 然后用 1 mol/L NaOH 溶剂进行解吸。为了评估 La-Fe/VE-2 的再循环性能, 进行了 5 次连续的吸附-解吸实验, 结果如图 3 所示。经过前 3 次吸附-解吸循环后, La-Fe/VE-2 吸附剂对磷酸盐的吸附率保持在 90.89% 以上, 之后吸附剂对磷酸盐的吸附能力逐渐衰减。经过 5 次循环后, La-Fe/VE-2 的最终磷酸盐去除率为 83.49%, 仍具有较高的去除率。表明 La-Fe/VE-2 可以有效回收利用, 具有较好的应用前景。

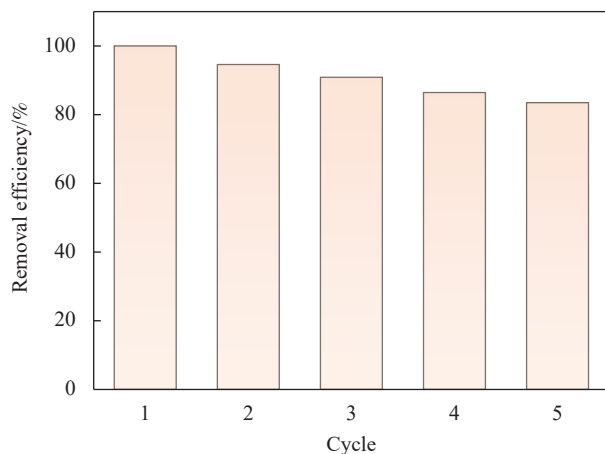


图 3 La-Fe/VE-2 在 50 mg P/L 溶液中 5 次吸附-解吸的去除率

Fig. 3 Removal efficiency of La-Fe/VE-2 in 50 mg P/L solution in five adsorption-desorption cycles

2.1.4 磷酸盐吸附动力学

动力学研究是研究反应路径和吸附机制的重要方法。采用拟一级动力学、拟二级动力学模型和粒子内扩散模型来拟合吸附实验数据, 如图 4、表 3、表 4 所示。方程分别如下:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

(2)

$$q_t = k_{di} t^{\frac{1}{2}} + C$$

(3)

式中： q_t 和 q_e 分别为磷酸盐的 t 时刻的吸附量 (mg/g) 和吸附平衡的吸附量 (mg/g)； k_1 和 k_2 分别为拟一级吸附和拟二级吸附动力学模型的吸附速率常数 (min^{-1} ； $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)； k_{di} 为颗粒内扩散速率常数 ($\text{mg}\cdot\text{min}^{0.5}/\text{g}$)； C 为与吸附剂表面粘结层厚度有关的系数。

如图 4(a) 所示，La-Fe/VE-2 的吸附速率在前 50 min 较快，在 60~120 min 时达到吸附平衡。意味着材料表面的各种活性位点在 60 min 之内快速吸附，吸附平衡之后表面的活性位点几乎被占据。其动力学参数如表 3 所示。根据拟合的决定系数

R^2 拟二级动力学模型较好地描述了 La-Fe/VE-2 ($R^2=0.995$) 的吸附过程，表明吸附过程主要为化学吸附。同时引入粒子内扩散模型进一步确定了整个过程的速率控制步骤。图 4(b) 为 q_e 与 $t^{1/2}$ 的三线性关系，表明 La-Fe/VE-2 吸附剂对磷酸盐的吸附过程分为 3 个阶段。第一个阶段发生在最初的 30 min，磷酸盐从溶液中迅速扩散到吸附剂的外表面，然后快速占据易于接近的吸附位点。之后，少量磷酸盐离子从溶液或外表面转移到内部吸附位点，这一阶段持续约 20 min。随着静电斥力和传质阻力的增强，吸附速率有显著降低的趋势。最终，吸收剂的所有吸附位点被占据，吸附过程接近平衡。由于 q_e 与 $t^{1/2}$ 的拟合直线未穿过原点，说明 La-Fe/VE-2 上的磷酸盐负载不完全由传质决定^[26]。

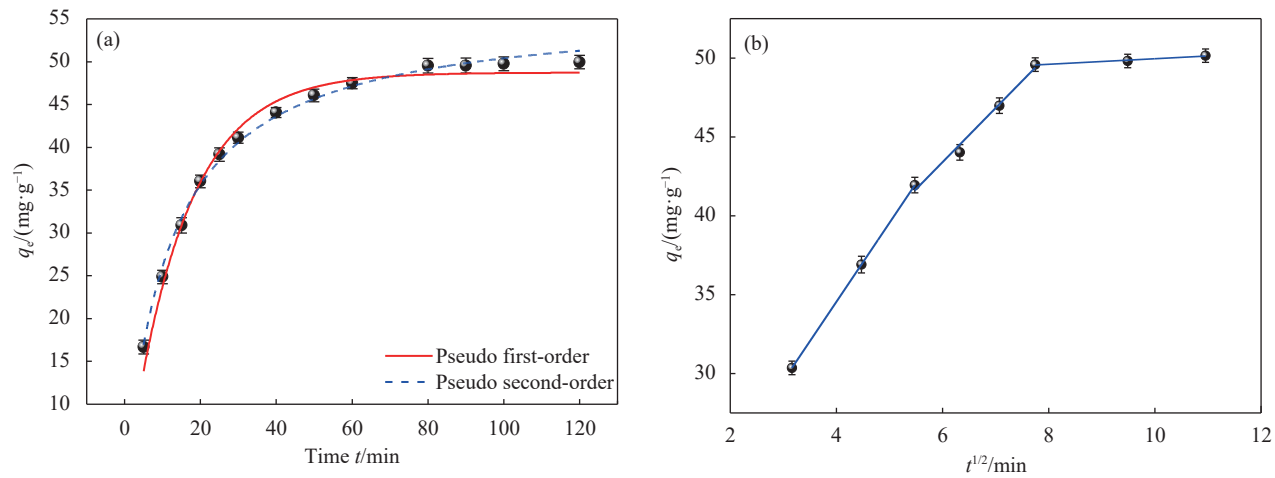


图 4 La-Fe/VE-2 吸附磷酸盐: (a) 拟一级和拟二级模型; (b) 粒子内模型

Fig. 4 La-Fe/VE-2 adsorption of phosphate: (a) Pseudo-first and second-order model; (b) Intraparticle model

表 3 La-Fe/VE-2 上磷酸盐吸附的动力学参数
Table 3 Kinetic parameters of phosphate adsorption on La-Fe/VE-2

Kinetic equations	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k_1/k_2	R^2
Pseudo first-order	48.73	0.0668	0.985
Pseudo second-order	56.23	0.0015	0.995

Notes: q_e —Phosphate adsorption capacity inequilibrium; k_1 —Seudo-first-order kinetic con stant (min^{-1}); k_2 —Pseudo-second-order kinetic constant ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$); R^2 —Determination coefficient.

表 4 La-Fe/VE-2 粒子内扩散方程参数
Table 4 Parameters of the intra-particle diffusion equation for La-Fe/VE-2

k_{d1}	R^2	k_{d2}	R^2	k_{d3}	R^2
5.01	0.99	3.43	0.98	0.18	0.98

Note: k_{d1} , k_{d2} , k_{d3} —Phase I, phase II, phase III intra-particle diffusion rate constant ($\text{mg}\cdot\text{min}^{0.5}/\text{g}$).

2.1.5 磷酸盐吸附等温线

吸附等温线描述了吸附剂在不同初始浓度水平下的吸附能力。为了进一步了解内部吸附机制，采用 Langmuir 和 Freundlich 模型对实验数据进行拟合，如图 5 所示。方程分别如下：

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

(4)

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

(5)

式中： C_e 为磷酸盐的平衡浓度 (mg/g)； q_m 为磷酸盐的最大吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)； K_L 和 K_F 分别为 Langmuir 和 Freundlich 模型的吸附平衡常数 ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ； $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{-1/n}$)； n 为 Freundlich 模型的线性指数。

如图 5 所示，La-Fe/VE-2 对磷酸盐的吸附能

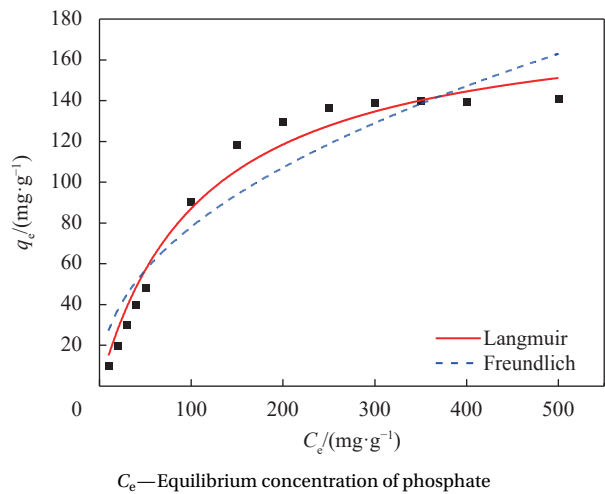


图5 La-Fe/VE-2 吸附磷酸盐的 Langmuir 和 Freundlich 模型
Fig. 5 Langmuir model and Freundlich model for phosphate adsorption by La-Fe/VE-2

力随着溶液初始浓度的增加而增加，最终趋于平稳。此外，La-Fe/VE-2 对中低浓度 (5~100 mg P/L) 具有优异的吸附性能，去除率可超过 90%。结果表明，La-Fe/VE-2 处理中低浓度含磷废水具有很大的潜力。根据相应的参数如表 5 所示，Langmuir 模型的 R^2 高于 Freundlich 模型，这表明 Langmuir 模型更能描述 La-Fe/VE-2 的吸附行为，La-Fe/VE-2 是一个均匀的单层吸附过程，磷酸盐在吸附剂上分布均匀^[27]。La-Fe/VE-2 在 25℃ 时的最大磷酸盐吸附容量达到 185.09 mg P/g (Langmuir 模型)，与其他同类吸附剂相比相对较高(表 6)，表明 La-Fe/VE-2 具有吸附磷酸盐的优势。

2.2 La-Fe/VE 复合材料的吸附剂特征

2.2.1 微观形貌和 BET 分析

图 6 为 VE、La-Fe/VE-2 的 SEM 图像。VE 的微观形态结构呈现出典型的不规则的片状，表面较为光滑，这之前报道的观察结果一致^[33]。经

表 5 La-Fe/VE-2 的 Langmuir 和 Freundlich 拟合参数
Table 5 Langmuir and Freundlich fitting parameters for La-Fe/VE-2

Langmuir			Freundlich		
$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	$K_F/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$1/n$	R^2
185.09	0.0089	0.977	9.53	0.456	0.907

Notes: q_m —Maximum adsorption capacity; K_L —Adsorption equilibrium constants of Langmuir; K_F —Freundlich Adsorption equilibrium constant; n —Constant related to the adsorption capacity and affinity.

过双金属改性后，La-Fe/VE-2 的表面出现了大量不规则的褶皱状突起，呈现复杂致密的层状结构，可清晰见到少量微孔，这种结构有利于其对磷酸盐的吸附。在磷酸盐溶液接触之后，其表面出现了絮状沉淀。结合 EDS 结果，确认磷酸盐在其表面成功负载。另外，在制备好的 La-Fe/VE-2 样品上，La 和 Fe 元素的负载量分别为 1.88wt% 和 3.67wt%，实际 La、Fe 原子比为 0.51。

采用 N_2 吸附-脱附等温线法研究了 La-Fe/VE-2 复合材料的 BET 比表面积和孔隙分布，如图 7 所示。可以看出，La-Fe/VE-2 对 N_2 的吸附表现出典型的 IV 型等温线，吸附量缓慢增加， N_2 分子以单层到多层的形式吸附在介孔的内表面。 H_3 型滞回线开始于相对压强 $p/p_0>0.4$ ，表明 La-Fe/VE-2 颗粒中以裂隙状孔隙为主，孔隙结构不规则。从孔径分布图中可以看出 La-Fe/VE-2 为典型介孔结构。且 La-Fe/VE-2 平均孔径为 5.6223 nm，比表面积为 34.7556 m^2/g ，孔隙体积为 0.049897 cm^3/g 。

2.2.2 结晶性能分析

图 8(a) 为 VE、La-Fe/VE-2 材料和吸附磷酸盐后的 La-Fe/VE-2-P 材料的 XRD 图谱。原蛭石主要由石英 (QZ) 和蛭石 (VE) 相组成，出现的杂峰是 VE 存在一些杂质。经过改性后，属于蛭石结构的峰明显减弱，出现了一系列新峰。从图中可以观

表 6 制备的 La-Fe/VE-2 与其他材料的性能比较
Table 6 Performance comparison of prepared La-Fe/VE-2 with other materials

Material	Adsorption capacity/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	pH	Temperature/℃	Ref.
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{La-MOF}$	58.70	5-7	25	[28]
Lanthanum modified natural zeolite (LZ)	122.70	6	25	[29]
Lanthanum-modified magnetic zeolite (LMZ)	109.17			
La/Fe engineered bentonite (LFB)	82.02	2-6	20	[19]
$\text{NaLa}(\text{CO}_3)_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composites (MLC)	77.85	4-11	25	[27]
La/bi-hydroxyl double salts (HDS)	168.12	2-12	25	[30]
La-incorporated ternary (hydr)oxides nanocomposite (MALZ)	80.80	4-10	25	[25]
Lanthanum/aluminum engineered bentonite (LAB)	93.61	3-6	25	[31]
$\text{La}(\text{OH})_3$ -modified exfoliated vermiculites	79.60	3-7	25	[32]
Le/Fe bimetallic-modified vermiculite (LFV)	185.09	3-9	25	This work

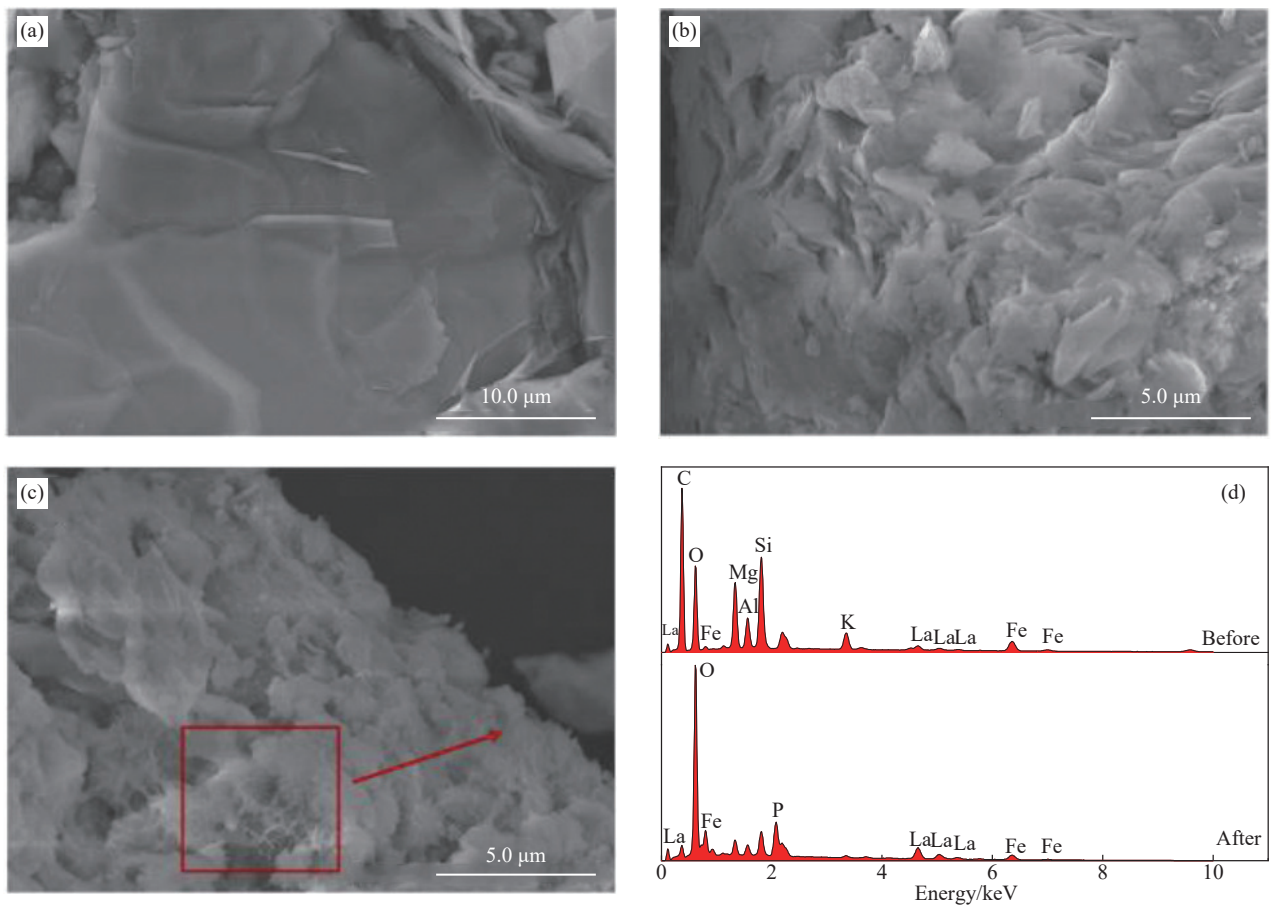


图 6 (a) VE 的 SEM 图像; ((b), (c)) La-Fe/VE-2 的 SEM 图像; (d) La-Fe/VE-2 磷酸盐吸附前后的 EDS 图谱

Fig. 6 (a) SEM image of VE; ((b), (c)) SEM images of La-Fe/VE-2; (d) EDS spectra of La-Fe/VE-2 before and after phosphate adsorption

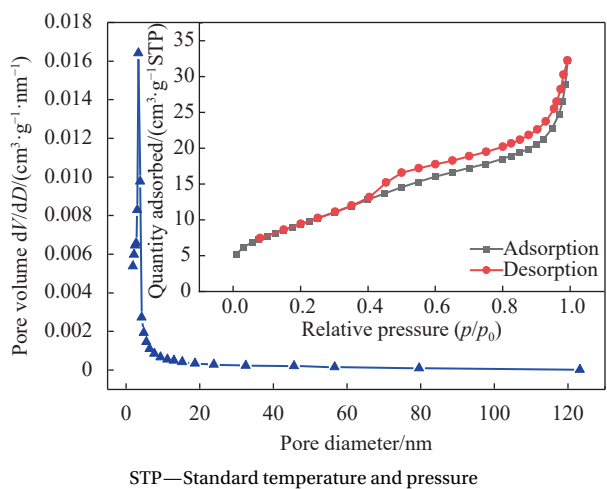


图 7 La-Fe/VE-2 的 N₂ 吸附-解吸等温线及其 BET 分析得出的粒度分布

Fig. 7 N₂ adsorption-desorption isotherm of La-Fe/VE-2 composite and its particle size distribution derived from BET analysis

察到, Fe/VE 在 $2\theta=27.769^\circ$ 、 30.378° 处有两个衍射峰, 分别对应 (301)、(220) 面, 与 FeOOH 晶体的标准卡一致 (JCPDS No.26-0792)^[34]。La 改性后, La-Fe/VE-2 开始出现属于 LaOOH(PDF#19-0656) 的衍

射峰 29.355° , 该峰位为 (002) 面。表明 La 和 Fe 已经成功负载到 VE 上。与吸附前相比, La-Fe/VE-2-P 的 XRD 图谱特征峰的位置和强度发生了变化, 表明晶体形态和尺寸都发生了变化。磷酸盐吸附后, 属于 FeOOH 和 LaOOH 峰强度急剧下降。位于的 19.894° 、 25.089° 、 31.159° 的新峰, 分别对应于 $\text{LaPO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (PDF#46-1439) 化合物的 (101)、(110) 和 (102) 平面的反射^[35]。

2.2.3 官能团分析

图 8(b) 为 VE、La-Fe/VE-2 和 La-Fe/VE-2-P 的 FTIR 图谱。在 VE 的图谱中, 在 $3\,435.514\text{ cm}^{-1}$ 宽幅处的峰值是吸附水—OH 的拉伸振动^[36]。 $1\,637.366\text{ cm}^{-1}$ 宽带的峰值则归属于吸附水—OH 的弯曲振动^[37]。位于 $1\,010.033\text{ cm}^{-1}$ 处获得的高强度吸收主峰代表 Si—O 和 Al—O 的拉伸振动^[38]。在 448.500 cm^{-1} 和 672.700 cm^{-1} 处分别为 Al—O—Si 和 Si—O—Si 的拉伸振动, 这属于蛭石的特征峰。观察 La-Fe/VE-2 图谱可以看到在 448.500 cm^{-1} 和 672.700 cm^{-1} 处的峰无明显变化, 说明蛭石的结构

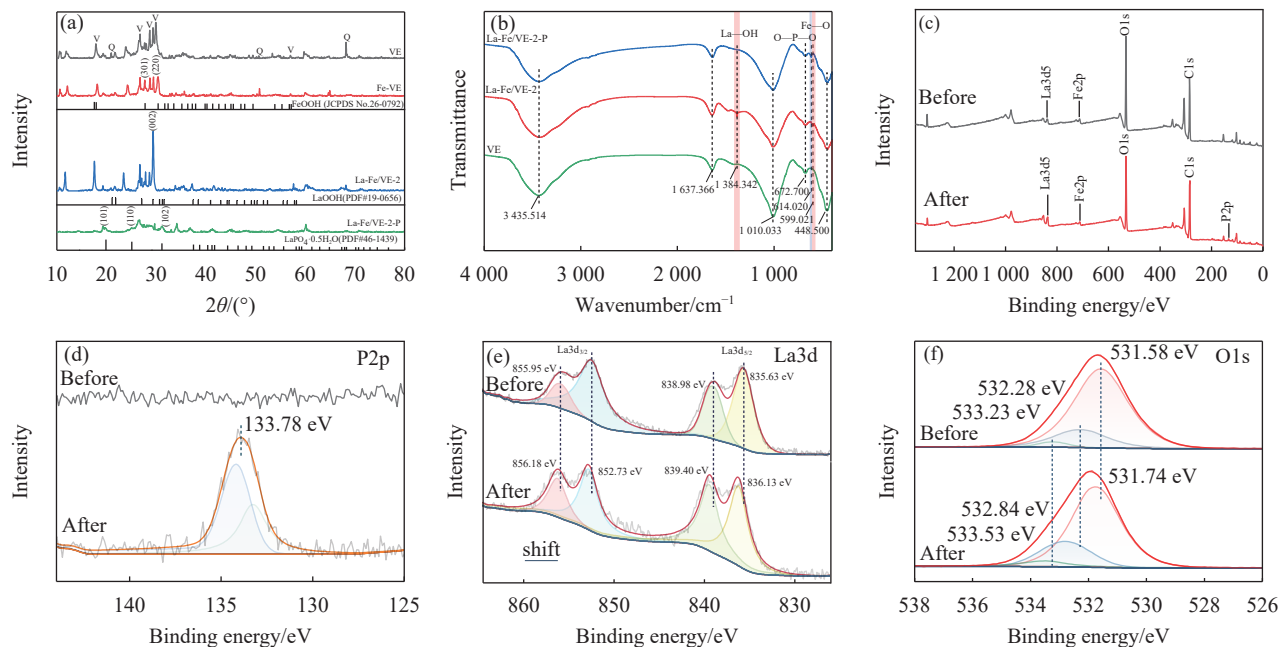


图 8 (a) VE、Fe-VE、La-Fe/VE-2、La-Fe/VE-2-P 的 XRD 图谱; (b) VE、La-Fe/VE-2、La-Fe/VE-2-P 的 FTIR 图谱; La-Fe/VE-2 和 La-Fe/VE-2-P 的 XPS 图谱: (c) 宽扫描; (d) P2p; (e) La3d_{5/2}; (f) O1s

Fig. 8 (a) XRD patterns of VE, Fe-VE, La-Fe/VE-2, La-Fe/VE-2-P; (b) FTIR spectra of VE, La-Fe/VE-2, La-Fe/VE-2-P; XPS spectra of La-Fe/VE-2 and La-Fe/VE-2-P; (c) Wide scan; (d) P2p; (e) La3d_{5/2}; (f) O1s

在改性过程中未被破坏。同时，1 384.342 cm⁻¹ 处附近的峰代表 La—OH 的振动^[28]。599.021 cm⁻¹ 处为 Fe—O 的特征峰^[2]。说明 La、Fe 成功负载在 VE 上。磷酸盐负载后，La—OH 与 Fe—O 的特征峰消失，在 614.020 cm⁻¹ 处出现了属于 O—P—O 特征振动峰，证实磷酸盐通过配体交换在 La-Fe/VE-2 上的负载，形成 La—O—P、Fe—P 配合物^[31]。

2.2.4 XPS 分析

为了进一步探讨磷酸盐的吸附机制，对吸附磷酸盐后的 XPS 光谱进行分析。全谱扫描提供了元素组成的全尺寸图像，检测到 La 和 Fe 成功负载到 VE 上(图 8(c))。吸附后，在光谱中发现 P2p 的信号，证明制备的 La-Fe/VE-2 成功吸附了磷酸盐。图 8(d) 中磷的 P2p 特征峰出现在 133.78 eV，与标准的 KH₂PO₄ 的结合能(134.0 eV)^[39] 相比，结合能向低电位偏移。P 的结合能的降低表明磷酸盐和 La-Fe/VE-2 形成强化学键，促进 LaPO₄ 的形成。La-Fe/VE-2 的 La3d 光谱在 La3d_{5/2}=835.63 eV、838.98 eV 和 La3d_{3/2}=852.58 eV、855.95 eV 处各有两组峰(图 8(e))。在磷酸盐加载后，La3d_{5/2} 和 La3d_{3/2} 光谱向高电位偏移，出现了新峰。同样，在之前的报道中也发现了这种能量转移，La3d 的价带的电子转移，说明发生络合作用并且形成了 La—O—P 内球配合物^[40]。在 O1s 精细光谱中观察

到(图 8(f))，吸附前后含氧官能团的结合能发生了变化，这说明含氧官能团参与了反应。吸附后 La—OH (531.74 eV) 处的结合能减小，含量从 79.30at% 降低到 72.35at%，这可能是磷酸盐离子取代—OH，与金属活性位点络合而导致的^[41]。

2.3 La-Fe/VE 复合材料的磷酸盐吸附机制

在吸附过程中，磷酸盐吸附总体分为以下几步，首先先过静电引力的驱动向 La-Fe/VE-2 的表面靠近。通过静电吸附，使磷酸盐接近材料的金属活性位点，从而能更充分的相互作用。根据上述可知，La-Fe/VE-2 样品的 pH_{zpc} 值为 9.1，说明在 pH 值低于该临界值时，La-Fe/VE-2 表面处于正电荷状态，此时有利于吸引带负电荷的 H₂PO₄⁻。在酸性条件下，La-Fe/VE-2 表面质子化，加速静电引力吸附带负电荷的 H₂PO₄⁻。吸附过后，观察到 KH₂PO₄ 结合能降低，说明通过配体交换进行了球内络合作用。

同时，结合 XRD 与 FTIR 了解到，La/Fe 的加入增加了 La-Fe/VE-2 的比表面积，暴露出更多的活性位点。在吸附过程中，金属物质的特征峰脱落与 LaPO₄ 级 La—O—P 的出现说明金属活性位点上的羟基与磷酸盐进行配体交换，形成内配体配合物。因此，静电吸引和通过配体交换的内球络合作用是磷酸盐去除的主要机制。

3 结论

(1) 以蛭石 (VE) 为载体, 通过共沉淀法制备了 La/Fe 双金属修饰蛭石的吸附剂, 当 La/Fe 原子比为 1 : 2 时的复合材料 La-Fe/VE-2 吸附性最好。

(2) La-Fe/VE-2 对 50~150 mg P/L 磷酸盐溶液表现出优异的吸附性能, 去除率达到 99% 以上。La-Fe/VE-2 复合材料在具有较强的 pH 适应性。在 pH=3~9 时吸附性能良好, 且在竞争阴离子与有机物共存的情况下仍能稳定的捕磷 (容量损失小于 5%)。并且在循环 5 次后, 磷酸盐的去除率仍保持在 83.49% 以上。

(3) La-Fe/VE-2 吸附剂的吸附动力学可以用拟二级模型描述, 表明化学吸附是主要的结合力。等温线研究表明 Langmuir 方程能较好地描述磷酸盐在 La-Fe/VE-2 上的吸附行为。表征分析证实, 蛭石成功负载 La 和 Fe, 吸附机制为静电吸引和配体交换的内球络合作用。

参考文献:

[1] LÜRLING M, MACKAY E, REITZEL K, et al. Editorial—A critical perspective on geo-engineering for eutrophication management in lakes[J]. *Water Research*, 2016, 97: 1-10.

[2] YOU K, YANG W, SONG P, et al. Lanthanum-modified magnetic oyster shell and its use for enhancing phosphate removal from water[J]. *Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects*, 2022, 633: 127897.

[3] SHANG Y, GUO K, JIANG P, et al. Adsorption of phosphate by the cellulose-based biomaterial and its sustained release of laden phosphate in aqueous solution and soil[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 109: 524-534.

[4] LIU X, ZHANG L. Removal of phosphate anions using the modified chitosan beads: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism studies[J]. *Powder Technology*, 2015, 277: 112-119.

[5] KOH K Y, ZHANG S, PAUL C J. Hydrothermally synthesized lanthanum carbonate nanorod for adsorption of phosphorus: Material synthesis and optimization, and demonstration of excellent performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122153.

[6] HUANG W, ZHANG Y, LI D. Adsorptive removal of phosphate from water using mesoporous materials: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 193: 470-482.

[7] HAGHSERESHT F, WANG S, DO D D. A novel lanthanum-modified bentonite, phoslock, for phosphate removal from wastewaters[J]. *Applied Clay Science*, 2009, 46(4): 369-375.

[8] LIU M, LI S, TANG N, et al. Highly efficient capture of phos-

phate from water via cerium-doped metal-organic frameworks[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 265: 121782.

[9] BUGARČIĆ M, LOPIČIĆ Z, ŠOŠTARIĆ T, et al. Vermiculite enriched by Fe(III) oxides as a novel adsorbent for toxic metals removal[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(5): 106020.

[10] 苏小丽. 河北灵寿蛭石的结构与表面性质调控及其反应机理 [D]. 广州: 中国科学院大学 (中国科学院广州地球化学研究所), 2019.

SU Xiaoli. Modification on structure and surface property of vermiculite from Linshou Hebei and the mechanism involved[D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2019(in Chinese).

[11] HAN L, WANG T, GONG J, et al. Multi-hydroxyl containing organo-vermiculites for enhanced adsorption of coexisting methyl blue and Pb(II) and their adsorption mechanisms[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 650: 129542.

[12] FANG L, WU B, CHAN J K M, et al. Lanthanum oxide nanorods for enhanced phosphate removal from sewage: A response surface methodology study[J]. *Chemosphere*, 2018, 192: 209-216.

[13] LIU B, LOU S, ZENG Y, et al. High-efficiency adsorption of phosphate by Fe-Zr-La tri-metal oxide composite from aqueous media: Performance and mechanism[J]. *Advanced Powder Technology*, 2021, 32(12): 4587-4598.

[14] YUAN M, QIU S, LI M, et al. Enhancing phosphate removal performance in water using La-Ca/Fe-LDH: La loading alleviates ineffective stacking of laminates and increases the number of active adsorption sites[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 388: 135857.

[15] 李含, 赵雨, 陈嘉超, 等. Ce-La 双金属氧化物同步去除酸性废水中磷酸盐和氟的性能与机理 [J]. *中国环境科学*, 2023, 43(10): 5148-5156.

LI Han, ZHAO Yu, CHEN Jiachao, et al. Simultaneous removal of phosphate and fluoride from acid wastewater by Ce-La bimetal oxides: Performance and mechanism[J]. *China Environmental Science*, 2023, 43(10): 5148-5156(in Chinese).

[16] 刘晨阳, 王毅力, 李小林, 等. Fe₃O₄ 负载非晶态 (碳酸) 氧化锆复合材料对磷的吸附性能及机理 [J]. *环境工程学报*, 2022, 16(4): 1133-1144.

LIU Chenyang, WANG Yili, LI Xiaolin, et al. Fe₃O₄ loaded amorphous zirconium (carbonate) oxides composite for phosphate adsorption: Performance, mechanism and treatment effect in real wastewater[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2022, 16(4): 1133-1144(in Chinese).

[17] 徐硕, 夏夜, 邹本东, 等. 铜铝复合改性膨润土的制备及其对磷酸盐吸附性能的研究 [J]. *稀土*, 2023, 44(1): 198-206.

XU Shuo, XIA Ye, ZOU Bendong, et al. Preparation and

- phosphate adsorption performance of lanthanum aluminum composite modified bentonite[J]. *Chinese Rare Earths*, 2023, 44(1): 198-206(in Chinese).
- [18] YU J, XIANG C, ZHANG G, et al. Activation of lattice oxygen in LaFe (oxy)hydroxides for efficient phosphorus removal[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(15): 9073-9080.
 - [19] WANG B, ZHANG H, HU X, et al. Efficient phosphate elimination from aqueous media by La/Fe bimetallic modified bentonite: Adsorption behavior and inner mechanism[J]. *Chemosphere*, 2023, 312: 137149.
 - [20] TANG N, NIU C, LI X, et al. Efficient removal of Cd²⁺ and Pb²⁺ from aqueous solution with amino- and thiol-functionalized activated carbon: Isotherm and kinetics modeling[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 635: 1331-1344.
 - [21] 中华人民共和国生态环境部. 污水综合排放标准: GB/T 8978—1996[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Integrated wastewater discharge standard: GB/T 8978—1996[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 1997(in Chinese).
 - [22] CHUBAR N I, KANIBOLOTSKY V A, STRELKO V V, et al. Adsorption of phosphate ions on novel inorganic ion exchangers[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, 255(1-3): 55-63.
 - [23] XIE J, WANG Z, LU S, et al. Removal and recovery of phosphate from water by lanthanum hydroxide materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 254: 163-170.
 - [24] LIU J, ZHOU Q, CHEN J, et al. Phosphate adsorption on hydroxyl-iron-lanthanum doped activated carbon fiber[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 215-216: 859-867.
 - [25] SHI W, FU Y, JIANG W, et al. Enhanced phosphate removal by zeolite loaded with Mg-Al-La ternary (hydr)oxides from aqueous solutions: Performance and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 33-44.
 - [26] ZHANG W, OU J, WANG B, et al. Efficient heavy metal removal from water by alginate-based porous nanocomposite hydrogels: The enhanced removal mechanism and influencing factor insight[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 418: 126358.
 - [27] HAO H, WANG Y, SHI B. NaLa(CO₃)₂ hybridized with Fe₃O₄ for efficient phosphate removal: Synthesis and adsorption mechanistic study[J]. *Water Research*, 2019, 155: 1-11.
 - [28] HE Q, ZHAO H, TENG Z, et al. Efficient recovery of phosphate by Fe₃O₄/La-MOF: An insight of adsorption performance and mechanism from electrochemical properties[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 314: 123529.
 - [29] LUO Q, WEI J, GUO Z, et al. Adsorption and immobilization of phosphorus from water and sediments using a lanthanum-modified natural zeolite: Performance, mechanism and effect[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 329: 125187.
 - [30] LU B, WANG G, ZHAO L, et al. Bimetallic capture sites on porous La/Bi hydroxyl double salts for efficient phosphate adsorption: Multiple active centers and excellent selective properties[J]. *Chemosphere*, 2023, 344: 140304.
 - [31] WANG B, ZHANG H, XU Z, et al. La/Al engineered bentonite composite for efficient phosphate separation from aqueous media: Preparation optimization, adsorptive behavior and mechanism insight[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 290: 120894.
 - [32] HUANG W, LI D, LIU Z, et al. Kinetics, isotherm, thermodynamic, and adsorption mechanism studies of La(OH)₃-modified exfoliated vermiculites as highly efficient phosphate adsorbents[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 236: 191-201.
 - [33] CHEN M, GUO Q, PEI F, et al. The role of Fe(III) in enhancement of interaction between chitosan and vermiculite for synergistic co-removal of Cr(VI) and Cd(II)[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 606: 125356.
 - [34] WANG G, YUE X, ZHANG S, et al. La(III) loaded Fe(III) cross-linked chitosan composites for efficient removal of phosphate from wastewater: Performance and mechanisms[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 379: 134833.
 - [35] QIU H, LIANG C, YU J, et al. Preferable phosphate sequestration by nano-La(III) (hydr)oxides modified wheat straw with excellent properties in regeneration[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 315: 345-354.
 - [36] HE Y, LIN H, DONG Y, et al. Simultaneous removal of ammonium and phosphate by alkaline-activated and lanthanum-impregnated zeolite[J]. *Chemosphere*, 2016, 164: 387-395.
 - [37] REN S, HUANG S, LIU B. Enhanced removal of ammonia nitrogen from rare earth wastewater by NaCl modified vermiculite: Performance and mechanism[J]. *Chemosphere*, 2022, 302: 134742.
 - [38] AKALIN H A, HIÇSÖNMEZ Ü, YILMAZ H, et al. Removal of cesium from aqueous solution by adsorption onto sivas-yıldızeli (Türkiye) vermiculite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies[J]. *Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry*, 2018, 5(1): 85-116.
 - [39] KONG L, TIAN Y, PANG Z, et al. Needle-like Mg-La bimetal oxide nanocomposites derived from periclase and lanthanum for cost-effective phosphate and fluoride removal: Characterization, performance and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122963.
 - [40] AKRAM M, GAO B, PAN J, et al. Enhanced removal of phosphate using pomegranate peel-modified nickel-lanthanum hydroxide[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 809: 151181.
 - [41] ZHAO Y, SHAN X, AN Q, et al. Interfacial integration of zirconium components with amino-modified lignin for selective and efficient phosphate capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 398: 125561.