

锆镧双金属 MOF 对水体中磷酸盐和氟离子同步吸附的机理研究

陈彩玉, 郭波*, 王瑞麟, 朱庆宇, 程远洋, 熊武
(太原理工大学环境与生态学院, 山西 晋中 030600)

摘要:采用快速简便的电沉积法制备了锆镧双金属 MOF (Zr/La-MOF), 并用于单独和同步吸附水中的磷酸盐和氟离子。结果显示, 单独吸附时, Zr/La-MOF 投加量为 1 g/L, 反应 60 min 后, 磷酸盐和氟离子的去除率分别为 97.58% 和 90.91%; 同步吸附时, 投加量为 2 g/L, 反应 60 min 后, 磷酸盐和氟离子的去除率均高于 95%。利用扫描电子显微镜 (SEM)、比表面积检测法 (BET)、X 射线衍射 (XRD) 和傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 等方法对吸附剂进行表征, 结果表明 Zr/La-MOF 具有多级介孔结构 (比表面积 174.79 m²/g), 其主要的吸附机理是磷酸盐或氟离子与 Zr/La-OH 之间的配体交换。Zr/La-MOF 吸附磷酸盐和氟离子符合 Langmuir 等温线模型, 计算得到对磷酸盐和氟离子的最大吸附量分别为 444.1 mg P/g (以 P 计) 和 78.7 mg F/g (以 F 计); 准二级动力学模型能更好描述 Zr/La-MOF 吸附磷酸盐和氟离子的行为, 表明该过程以化学吸附为主。

关键词:双金属 MOF 吸附剂; 电沉积; 吸附; 磷酸盐; 氟离子

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)10-0193-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.10.031

Study on simultaneous adsorption mechanism of zirconium-lanthanum bimetallic MOF on phosphate and fluorine ions in water

CHEN Cai-yu, GUO Bo*, WANG Rui-lin, ZHU Qing-yu, CHENG Yuan-yang, XIONG Wu
(College of Environment and Ecology, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China)

Abstract: Zirconium-lanthanum bimetallic MOF (Zr/La-MOF) is prepared via a rapid convenient electrodeposition method, and used for the individual or synchronous adsorption of phosphate and fluorine ions in water. The results show that the removal rates of phosphate and fluorine ions are 97.58% and 90.91%, respectively during individual adsorption process with a Zr/La-MOF dosage of 1 g/L and a reaction time of 60 min. In the synchronous adsorption process, the removal rates of phosphate and fluorine ions both exceed 95% when the dosage of Zr/La-MOF is 2 g/L, and the reaction lasts for 60 min. Zr/La-MOF adsorbent is characterized by means of SEM, BET, XRD, FT-IR, etc. It is indicated that Zr/La-MOF has a multi-level mesoporous structure, with a specific surface area of 174.79 m²/g, and its main adsorption mechanism is ligand exchange between phosphate or fluorine ions and Zr/La-OH. The adsorption of phosphate and fluorine ions by Zr/La-MOF conforms to Langmuir isotherm model, and the maximum adsorption capacities calculated are 444.1 mg P/g and 78.7 mg F/g, respectively. The pseudo second order kinetic model can better describe the adsorption behavior of phosphate and fluorine ions by Zr/La-MOF, indicating that this process is mainly dominated by chemical adsorption.

Key words: bimetallic MOF adsorbent; electrochemical deposition; adsorption; phosphate; fluorine ion

磷是生物生长必不可少的元素, 但过量的磷会引发水体富营养化, 从而破坏生态系统^[1]。氟也是人体必需的微量元素之一, 而过量的氟会损害骨骼、牙齿、内分泌及神经系统^[2]。半导体制造中会采用氟化氢对硅片进行清洁, 并使用磷酸对特定材料进行蚀刻^[3], 因此同时去除该行业废水中的磷酸盐和氟离子十分必要。

目前除磷或除氟技术有离子交换法^[4]、膜基工艺^[5]和吸附除氟^[6]等, 其中吸附法因其选择性高、

成本低和吸附能力强而受到青睐^[7]。已有研究显示镧基材料对磷酸盐有较高亲和力和选择性^[8], 如 Jing 等^[9]制备的镧基氢氧化物对磷酸盐的最大吸附容量可达 163.6 mg P/g; 锆基吸附剂对氟的亲和力强, 成本相对低廉^[10-11], 如 Dou 等^[11]制备的含水氧化锆对氟化物的最大吸附容量可达 68 mg F/g; Yang 等^[12]制备的 PVA/CMC-Zr-Ce 膜对氟化物的最大吸附容量可达 67.25 mg F/g。MOF 作为一种多孔结晶材料, 因其具有极高比表面积、能提供大量吸附

收稿日期: 2025-01-20; 修回日期: 2025-08-10

基金项目: 山西省基础研究计划 (202403021211220)

作者简介: 陈彩玉 (2000-), 女, 硕士生, 研究方向为水污染控制, 1242924658@qq.com; 郭波 (1968-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为水污染控制, 通讯联系人, 1226055501@qq.com。

位点,所以被广泛应用在吸附领域(如吸附磷酸盐^[13]、氟离子^[14]、As(V)^[1]等)。双金属 MOF 往往具有对多种物质的协同吸附能力^[15],且通常比单金属 MOF 具有更好的结构稳定性^[16]。

本研究选用锆和镧盐作为金属前驱体,借助错提升 MOF 材料的稳定性^[17],丁二酸作为有机配体,与传统溶剂热法相比,借助反应釜制备 MOF 材料,选用电沉积法^[18]仅需 30 min 制备 Zr/La-MOF 吸附剂,更快捷简便。实验探究不同 pH 和不同浓度共存离子影响下,Zr/La-MOF 单独去除水中的磷酸盐和氟离子的行为,并研究其等温吸附和动力学过程;运用扫描电子显微镜(SEM)、比表面积检测法(BET)、X 射线衍射(XRD)和傅里叶变换红外光谱(FT-IR)研究其吸附过程原理;还对不同初始浓度和不同初始 pH 条件下同步去除磷酸盐和氟离子进行了研究,为实际应用提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

ZrOCl₂·8H₂O、LaCl₃·8H₂O、丁二酸、二甲基甲酰胺(DMF,99.5%)、磷酸二氢钾和氟化钠,均为分析纯。

采用 SEM(JSM-6700,JEOL,日本)、BET(ASAP-2460,Micromeritics,美国)、XRD(D8 Advance,Bruker,德国)和 FT-IR(Nicolet iS10,Perkin Elmer,美国)等手段对吸附剂形貌特征、孔隙结构和官能团组成等关键参数进行表征;采用紫外-可见光分光光度计(UV-1700,岛津,日本)测定总磷浓度,采用 pH 计(PHS-3C,上海仪电科学仪器股份有限公司)及氟离子复合电极(PF-202,上海仪电科学仪器股份有限公司)测定氟离子浓度。

1.2 吸附剂的制备

Zr/La-MOF 材料的制备:量取各 20 mmol 的 ZrOCl₂·8H₂O 与 LaCl₃·8H₂O 溶于 300 mL DMF 中,超声 10 min;取 20 mmol 的丁二酸溶于 200 mL 超纯水;混合二者作为电沉积液^[19]。以 5 cm×5 cm 的不锈钢板为阴极、石墨板为阳极,在 25℃、0.15 A/cm 的电流密度下将电极板浸入电沉积液电沉积 30 min,用超纯水冲洗阴极 3 次后,将沉积物置于 80℃ 的条件下干燥 8 h,得到 Zr/La-MOF 样品。

1.3 吸附实验

单独去除实验是在含有 100 mg P/L(以 P 计)或 40 mg F/L(以 F 计)的水中,投加 1 g/L 的 Zr/La-MOF;同步去除实验是在含有 25~100 mg P/L 和

15~40 mg F/L 的水中,加入 2 g/L Zr/La-MOF。吸附实验均在水浴振荡器内进行(设定工作参数为 298 K,160 r/min)。吸附完成后,水样经 0.45 μm 水系滤膜过滤,分别采用钼酸铵分光光度法和离子选择电极法测量磷酸盐和氟离子浓度,重复测量 3 次取平均值。

2 结果与讨论

2.1 表征结果与分析

2.1.1 SEM 及能量色散 X 射线光谱(EDS)分析

图 1 为除磷除氟前后 Zr/La-MOF 的 SEM 表征结果。如图 1(a)所示,新鲜 Zr/La-MOF 具有由分布均匀的纳米颗粒交联形成的多孔道结构,这与 Tong 等^[20]制备的锆基 MOF 材料结构相似;如图 1(b)所示,除磷后的 Zr/La-MOF(Zr/La-MOF+P)内部的孔隙有堵塞,纳米颗粒结合成块状;如图 1(c)所示,除氟后的 Zr/La-MOF(Zr/La-MOF+F)表面有许多不规则团聚颗粒;如图 1(d)所示,同步除磷除氟后的 Zr/La-MOF(Zr/La-MOF+P+F)表面的纳米颗粒形成了更大团块。为探究 Zr/La-MOF+P+F 所含元素及其分布情况,对 Zr/La-MOF+P+F 进行 EDS 测试,结果见图 2,可以看出,元素 Zr、La 在样

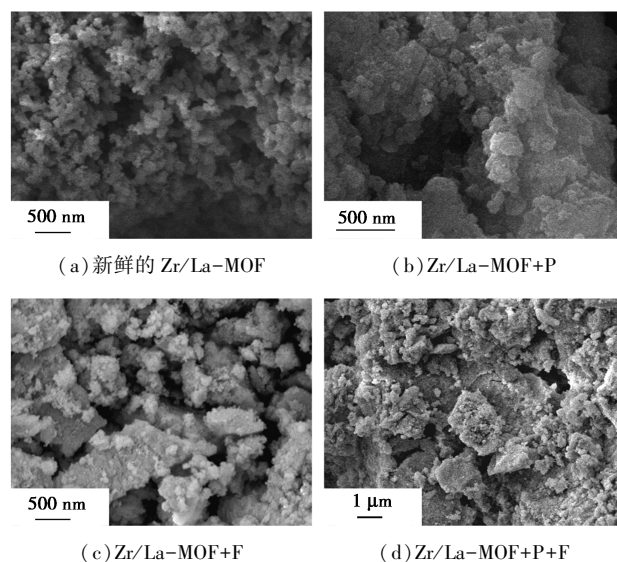
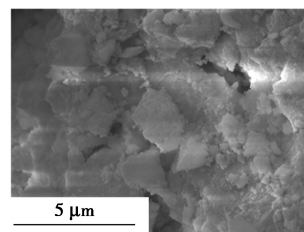


图 1 除磷除氟前后的 Zr/La-MOF 的 SEM 图



(a)元素分布总图

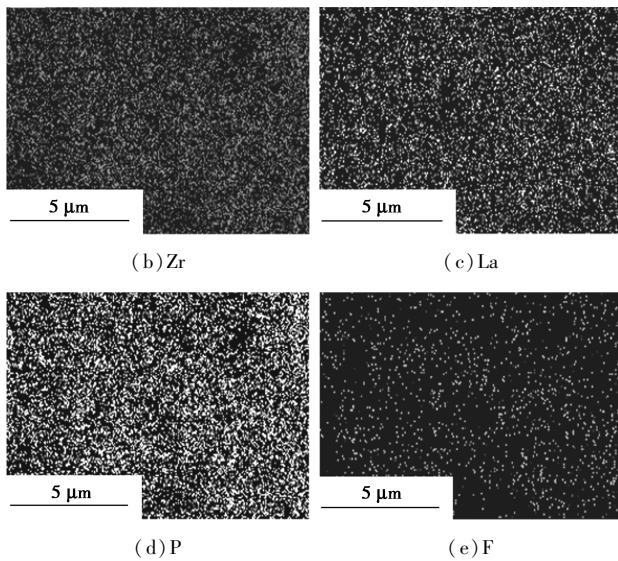
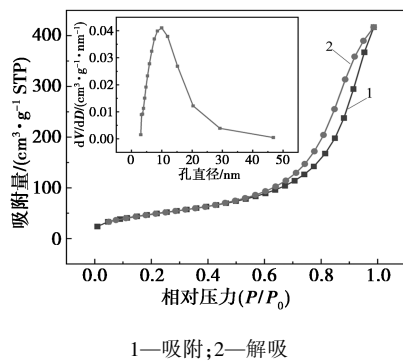


图 2 同步除磷除氟后的 Zr/La-MOF 的 EDS 图

品中均匀分布, 样品对 P 及 F 的吸附也是均匀的, 这说明材料具有均一性。

2.1.2 BET 分析

Zr/La-MOF 的比表面积为 $174.79 \text{ m}^2/\text{g}$ 、孔体积为 $0.645 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。N₂ 吸附和解吸等温线呈现为 IV 型等温线以及 H1 型滞后环 (图 3), 当 Zr/La-MOF 的吸附/脱附滞后环发生在相对压力 P/P_0 为 0.8 左右, 说明 Zr/La-MOF 中存在的孔主要是由纳米颗粒堆积形成的介孔, 其平均孔直径为 11.50 nm, 且大多在 5~20 nm 范围内, 如图 3 中的插图所示。由于磷酸根与氟离子的直径介于 0.15~0.3 nm, 与 Zr/La-MOF 的孔道结构尺寸相匹配, 因此它们在 Zr/La-MOF 的孔道中具有良好的扩散性, 能够高效地在材料内部迁移。Zr/La-MOF 的高比表面积和特殊的孔径结构使其具有优良的吸附选择性和吸附能力。

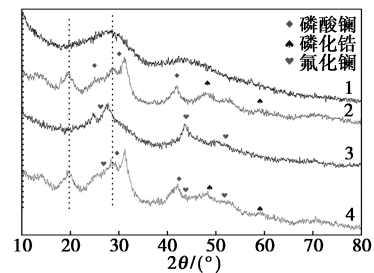
图 3 N₂ 吸附-解吸曲线

(插图: Zr/La-MOF 的 BJH 模型拟合的孔径分布)

2.1.3 XRD、FT-IR 分析

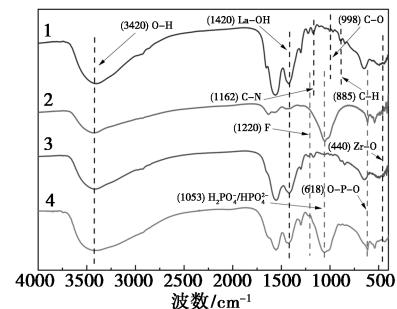
图 4(a) 和图 4(b) 分别为 Zr/La-MOF 吸附前

后的 XRD 和 FT-IR 谱图。如图 4(a) 所示, Zr/La-MOF 吸附前后在 19.71° 与 28.65° 处的衍射峰与 La 相关^[21], 在 10.2° 处的衍射峰与 Zr-MOF 高度对应^[22-23]。Zr/La-MOF+P 与 Zr/La-MOF+P+F 在 25.05° 、 30.30° 和 42.01° 处均出现明显特征峰, 判断为磷酸镧 (LaPO_4)^[24] 在 43.75° 、 48.41° 和 59.22° 均出现新衍射峰, 推测为磷化锆的特征峰。Zr/La-MOF+F 与 Zr/La-MOF+P+F 在 26.27° 、 43.75° 和 51.84° 处出现新衍射峰, 可能是氟化镧。



1—Zr/La-MOF; 2—Zr/La-MOF+P; 3—Zr/La-MOF+F;
4—Zr/La-MOF+P+F

(a) XRD 图谱



1—Zr/La-MOF; 2—Zr/La-MOF+P; 3—Zr/La-MOF+F;
4—Zr/La-MOF+P+F

(b) FT-IR 图谱

图 4 除磷除氟前后的 Zr/La-MOF 的 XRD 和 FT-IR 图谱

如图 4(b) 所示, Zr/La-MOF 在 998 cm^{-1} 和 1162 cm^{-1} 处存在的弱吸收峰, 分别对应 DMF 中 C—O 和 C—N 的伸缩振动; Zr/La-MOF+P 与 Zr/La-MOF+P+F 在 620 cm^{-1} 处出现 O—P—O 的弯曲振动峰^[21], 在 1053 cm^{-1} 处出现了一个宽且强度较高的吸收峰, 该峰可能是 Zr/La-MOF+P 上 PO_4^{3-} 基团的 P 的不对称伸缩振动^[25], 这些峰的出现显示磷酸盐与吸附剂存在化学键合作用, 磷酸盐被成功吸附, Zr/La-MOF+F 与 Zr/La-MOF+P+F 在 1220 cm^{-1} 的小峰可能为 C—F 键的伸缩振动^[26], 由此推断 Zr/La-MOF 表面的羟基与磷酸盐或氟离子之间发生了配体交换; Zr/La-MOF 吸附前后出现的峰在

3 420 cm^{-1} 对应丁二酸中 O—H 的伸缩振动, 在 1 420 cm^{-1} 对应 La—OH 的振动, 并在 440 cm^{-1} 处观察到了 Zr—O 的振动峰^[27], 这表明丁二酸的羧基与锆离子之间发生配位反应, 同时吸附后的 La—OH 和 Zr—O 的伸缩振动依旧明显, 这说明样品结构较稳定。

2.2 Zr/La-MOF 去除磷酸盐和氟离子的影响因素

2.2.1 初始 pH

初始 pH 对 Zr/La-MOF 吸附磷酸盐和氟离子的影响分别见图 5(a) 和图 5(b)。由图 5(b) 中的插图可知, Zr/La-MOF 的等电点为 6.83。由图 5(a) 可知, 当 $\text{pH}=3.0\sim 7.0$ 时, Zr/La-MOF 对磷酸盐的去除率均高于 97.58%, 这是由于当 $\text{pH}<6.83$ 时, 处于正电状态的材料表面可以与呈负电状态的磷酸根离子(主要是 H_2PO_4^- ^[28] 和 HPO_4^{2-} ^[29]) 产生静电吸附, 此时磷酸盐的去除机制不仅有配体交换(表征显示的结果)还包括静电吸附; 而当 $\text{pH}>7.0$ 时, 随 pH 增大, Zr/La-MOF 对磷酸盐的去除率显著下降, 这是由于当 $\text{pH}>6.83$ 时, 材料表面带负电, 静电吸附不再起作用, 当 $\text{pH}=9$ 时, 磷酸盐的去除率仍可达 86.78%, 说明 Zr/La-MOF 去除磷酸盐的主要机制是配体交换; 当 $\text{pH}=11$ 时, 磷酸盐去除率较低(68.12%), 这是因为碱性环境下, Zr/La-MOF 表

面存在的过量负电荷与磷酸根互斥, 且过多的 OH^- 占据活性位点, 造成磷酸盐去除率的快速降低。当初始 $\text{pH}=5.0\sim 7.0$ 时, 处理后溶液的最终 $\text{pH}=6.3\sim 7.5$, 近中性, 有利于后续处置。同样地, 随初始 pH 增大, Zr/La-MOF 对氟离子的去除率下降, 但影响程度较小, 如图 5(b) 所示。 $\text{pH}=3.0\sim 9.0$ 的范围内去除率均保持在 90.91% 以上, 即使 $\text{pH}=11$ 时, 其去除率仍可达 87.96%。经分析, 氟离子的去除机制与磷酸盐相似, 当初始 $\text{pH}<6.83$ 时, 氟离子的去除机制包括静电吸附和配体交换, 初始 $\text{pH}>6.83$ 时, 氟离子的去除机制主要是配体交换; 当初始 $\text{pH}=3.0\sim 11.0$ 时, 最终溶液 pH 为 6.6~7.6 之间, 有利于废水后续处置。

2.2.2 共存阴离子

为研究共存阴离子对吸附磷酸盐和氟离子的影响, 使用不同浓度的 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 溶液进行吸附实验。如图 6(a) 所示, Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 对除磷基本无影响, CO_3^{2-} 对除磷影响明显, 原因在于 CO_3^{2-} 水解生成 OH^- , 使得溶液 pH 上升, 造成去除率降低, 且 CO_3^{2-} 浓度的增加会加剧其影响, 即使在 80 mg/L CO_3^{2-} 干扰下, 磷酸盐去除率仍高于 85.66%。由图 6(b) 可知, Cl^- 对除氟基本无影响, 而 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 对除氟影响较大, 在 HCO_3^- (80 mg/L) 的影响下, 氟离子的去除率仍保持在 82.21%。综上可知, Zr/La-MOF 对磷酸盐和氟离子的吸附具有一定的选择性, 共存阴离子影响较小。

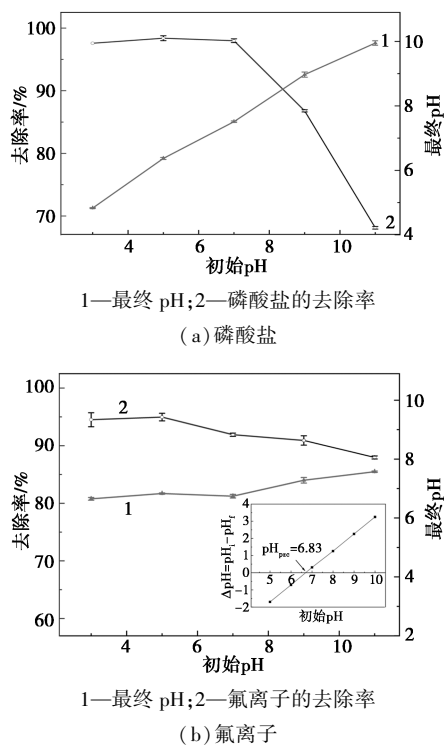
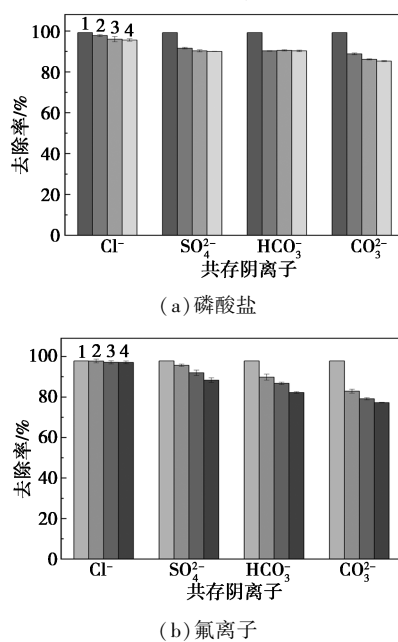


图 5 溶液 pH 对 Zr/La-MOF 除磷除氟的影响
(插图: Zr/La-MOF 等电点)

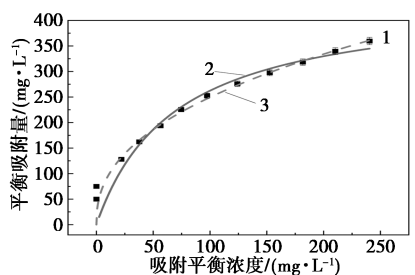


1—0 mg/g ; 2—20 mg/g ; 3—50 mg/g ; 4—80 mg/g

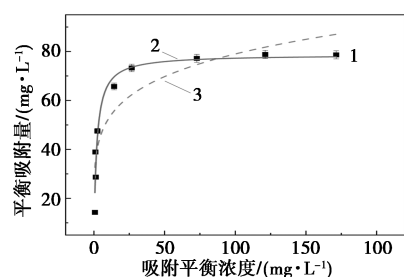
图 6 共存阴离子对 Zr/La-MOF 除磷除氟的影响

2.3 吸附等温线

运用 Langmuir 和 Freundlich 模型对不同平衡浓度下磷酸盐或氟离子的吸附量进行拟合, 所得等温线如图 7 所示。分析得出, 随着磷酸盐[见图 7(a)]或氟离子[见图 7(b)]平衡浓度的增加, 其与吸附剂表面碰撞增加, 传质驱动力增强, 促使 Zr/La-MOF 对其吸附量增多。Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模拟 Zr/La-MOF 除磷除氟的过程, 结果见表 1。可知: Langmuir 等温线可以较好地模拟 Zr/La-MOF 对磷酸盐 ($R_L^2 = 0.979$) 和氟离子 ($R_L^2 = 0.950$) 的吸附行为, 说明此吸附属于单层吸附^[30], Langmuir 模型计算得出的最大理论吸附量分别为 444.1 P mg/g 和 78.7 F mg/g, 与表 2 和表 3 中其他吸附剂相比, Zr/La-MOF 吸附磷酸盐和氟离子效果更好, 这主要是因为 Zr/La-MOF 有较大的比表面积和其表面存在的众多活性位点。



1—磷酸盐吸附量; 2—Langmuir; 3—Freundlich
(a) 磷酸盐



1—氟离子吸附量; 2—Langmuir; 3—Freundlich
(b) 氟离子

图 7 Zr/La-MOF 吸附磷酸盐和氟离子的吸附等温线

表 1 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线拟合结果

模型	指标	目标污染物	
		磷酸盐	氟离子
Langmuir	$Q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	444.1	78.7
	$K_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	0.01443	0.53742
	R^2	0.979	0.950
Freundlich	$K_f / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	45.9	34.5
	$1/n$	0.421	0.180
	R^2	0.922	0.814

表 2 各种吸附剂对磷酸盐吸附的比较

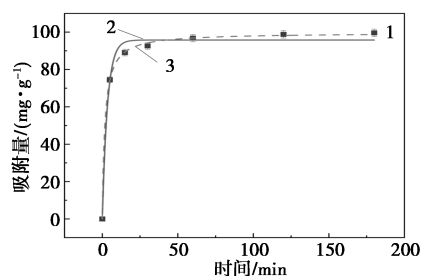
吸附剂	反应条件 (pH; 温度; 反应时间; 材料投加量)	$Q_{\max} / (\text{mg P} \cdot \text{g}^{-1})$
CS-Ce-MOF	$T = 298 \text{ K}; t = 18 \text{ h}; 0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	146.80
LC	$\text{pH} = 5.0; t = 24 \text{ h}; 0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	101.88
Zr-asp MOF	$T = 298 \text{ K}; t = 24 \text{ h}; 0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	88.30
PCNs@PCP-La	$T = 298 \text{ K}; t = 24 \text{ h}; 0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	56.02
Mag@Fh-La	$\text{pH} = 6.28; T = 298 \text{ K}; t = 24 \text{ h}; 1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	44.80
La-mof GO membrane	$T = 318 \text{ K}; t = 24 \text{ h}; 1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	139.51
Zr/La-MOF	$T = 298 \text{ K}; t = 12 \text{ h}; 1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	444.10

表 3 各种吸附剂对氟离子吸附的比较

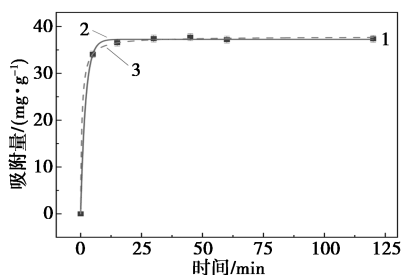
吸附剂	反应条件 (pH; 温度; 反应时间; 材料投加量)	$Q_{\max} / (\text{mg F} \cdot \text{g}^{-1})$
AINC	$T = 298 \text{ K}; 1.2 \text{ V}$	76.28
N-Al ₂ O ₃	$T = 303 \text{ K}; t = 8 \text{ h}; 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	45.00
Ce-modified RM	$T = 298 \text{ K}; t = 1.5 \text{ h}; 2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	14.74
Mg/Al-CO ₃ LDHs	$\text{pH} = 6.0; T = 303 \text{ K}$	27.03
Zr/La-MOF	$\text{pH} = 5.0; T = 298 \text{ K}; t = 2 \text{ h}; 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	78.70

2.4 吸附动力学

运用准一级和准二级动力学模型, 对 Zr/La-MOF 吸附磷酸盐和氟离子的吸附量随时间变化情况拟合, 结果分别见图 8(a) 和图 8(b)。如图 8(a) 所示, 磷酸盐的吸附过程可分为 2 个阶段, 首先, 在反应的前 20 min 内, 磷酸盐在材料表面被迅速吸附, 材料表面的活性位点饱和后, 吸附进入第 2 阶段, 随着磷酸盐向材料内部扩散的阻力增加, 吸附速率降低, 反应约 120 min 达到平衡状态。如图 8(b) 所示, 在氟离子的吸附过程中, 前 10 min 内吸附速率迅速上升, 此后吸附速率变慢, 在 30 min 左右达到平衡状态。从准一级和准二级动力学模型的拟合动力学参数(表 4) 可以看出, Zr/La-MOF 对磷酸盐和氟离子的吸附均能被准二级动力学模型更好地描述, 这表明吸附过程主要基于化学吸附。



1—磷酸盐吸附量; 2—准一级动力学拟合; 3—准二级动力学拟合
(a) 磷酸盐



1—氟离子吸附量;2—准一级动力学拟合;3—准二级动力学拟合
(b) 氟离子

图 8 Zr/La-MOF 吸附磷酸盐和氟离子的动力学拟合

表 4 Zr/La-MOF 吸附磷酸盐和氟离子的动力学参数

模型	指标	目标污染物	
		磷酸盐	氟离子
准一级动力学	$Q_e, \text{cal}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	95.77	37.26
	$K_1 \times 10^{-2}/(\text{min}^{-1})$	29.28	48.97
	R_1^2	0.9897	0.9992
准二级动力学	$Q_e, \text{cal}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	99.65	37.83
	$K_2 \times 10^{-3}/(\text{min}^{-1})$	58.00	48.68
	R_2^2	0.9994	0.9996

2.5 同步去除磷酸盐和氟离子及其机理分析

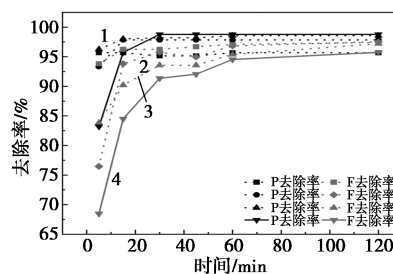
2.5.1 同步去除不同初始浓度的磷酸盐和氟离子

在 298 K、不调 pH、Zr/La-MOF 投加量为 2 g/L 的条件下,对 Zr/La-MOF 同步去除磷酸盐和氟离子进行研究,结果见图 9。在水中初始浓度为 25~100 mg P/L 和 40 mg F/L 区间内,随 P 浓度的增加,F 的去除率由 97.53% (初始 25 mg P/L) 降至 95.72% (初始 100 mg P/L),见图 9(a)。磷酸盐的存在对氟离子的去除略有影响,但均高于单独吸附时的去除率 92.5%,这可能与磷酸盐溶于水形成的弱酸环境有利于氟离子的吸附有关。此外,同步去除磷酸盐和氟离子,约 30 min 达到吸附平衡,比单独吸附磷酸盐(120 min)能更快达到吸附平衡;且相较于氟离子,磷酸盐的吸附速率更快,吸附容量也更高,这表明磷酸盐与氟离子同时存在时,Zr/La-MOF 对磷酸盐表现出吸附倾向性,Zr/La-MOF 更快吸附磷酸盐,使得材料表面的活性位点很快被占据,更多活性位点随着磷酸盐浓度的增大而饱和,导致氟离子去除率降低。

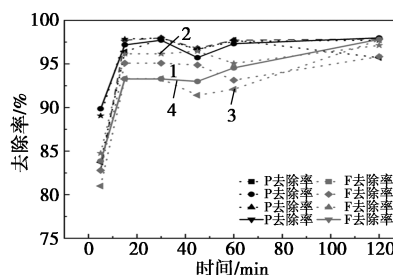
从图 9(b)可以看出,在初始浓度 100 mg P/L 和 15~40 mg F/L 范围内,Zr/La-MOF 对磷酸盐和氟离子的吸附量在反应起始时迅速增加,约 60 min 时达到平衡状态,磷酸盐和氟离子的去除率分别达到 95.72% 和 95.84%,氟离子的存在对磷酸盐的去

除几乎无影响。

综上所述,初始浓度 25~100 mg P/L 和 40 mg F/L 条件下,P 的去除率约为 98%,F 的去除率超过 95%;初始浓度 100 mg P/L 和 15~40 mg F/L 条件下,P 和 F 的去除率均超过 95%,这说明 Zr/La-MOF 是同步去除水中磷酸盐和氟离子的优良吸附剂。



1—P 初始浓度 25 mg/L;2—P 初始浓度 50 mg/L;
3—P 初始浓度 75 mg/L;4—P 初始浓度 100 mg/L
(a) 初始 25~100 mg P/L 和 40 mg F/L

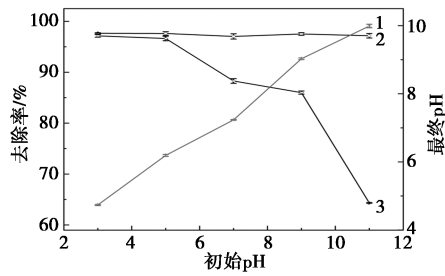


1—F 初始浓度 15 mg/L;2—F 初始浓度 20 mg/L;
3—F 初始浓度 30 mg/L;4—F 初始浓度 40 mg/L
(b) 初始 100 mg P/L 和 15~40 mg F/L

图 9 Zr/La-MOF 同步去除不同初始浓度的磷酸盐和氟离子

2.5.2 同步去除不同初始 pH 的磷酸盐和氟离子

Zr/La-MOF 在不同初始 pH 条件下同步吸附磷酸盐和氟离子的实验结果见图 10。在 pH=3.0~11.0 区间内,Zr/La-MOF 对磷酸盐的去除率始终高于 97.04%;在 pH=3.0~5.0 区间内,Zr/La-MOF 对氟离子的去除率始终保持在 96.63% 以上。当 pH=9.0~11.0 时,同步吸附磷酸盐去除率(97.61%~97.65%)明显高于单独吸附磷酸盐去除率(86.78%~68.12%),而同步吸附氟离子去除率(88.29%~64.32%)明显低于单独吸附氟离子去除率(90.91%~87.96%),这是因为碱性环境中过量的 OH⁻ 会争夺活性位点,且 Zr/La-MOF 优先吸附磷酸盐,使得氟离子去除率明显下降,与去除不同初始浓度的磷酸盐和氟离子研究结论一致。当初始 pH=5.0~7.0 时,处理后溶液的最终 pH=6.2~7.2,近中性,有利于后续处置。



1—最终 pH; 2—磷酸盐的去除率; 3—氟离子的去除率

图 10 溶液 pH 对 Zr/La-MOF 同步除磷除氟的影响

3 结论

(1) 采用快速高效的电沉积法制备的 Zr/La-MOF 具有优异的单独和同步去除磷酸盐与氟离子的能力: 当 pH = 3.0 ~ 7.0 时, 加入 1 g/L 的 Zr/La-MOF, 磷酸盐单独去除率可达 97.58%, 氟离子单独去除率可达 91.91%; 不调节初始 pH, 加入 2 g/L Zr/La-MOF, 同步去除水中磷酸盐(初始 25 ~ 100 mg P/L) 和氟离子(初始 15 ~ 40 mg/L), 其去除率均超过 95%。

(2) Langmuir 等温线能较好地拟合 Zr/La-MOF 对磷酸盐和氟离子的吸附行为, 计算得到的最大吸附量分别为 444.1 mg P/g 和 78.7 mg F/g, 且准二级动力学模型能更好描述 Zr/La-MOF 对磷酸盐或氟离子的吸附行为, 说明该吸附过程主要基于化学吸附。

(3) 表征结果显示: Zr/La-MOF 含有大量多级介孔(比表面积 174.79 m²/g, 孔体积 0.645 cm³/g), 其主要吸附机制为磷酸盐或氟离子与材料表面 Zr/La-OH 之间的配体交换。

参考文献

- [1] Su S, Zhang R, Rao J, *et al.* Fabrication of lanthanum-modified MOF-808 for phosphate and arsenic(V) removal from wastewater [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10: 108527.
- [2] Aliaskari M, Schafer A I. Nitrate, arsenic and fluoride removal by electro-dialysis from brackish groundwater [J]. *Water Research*, 2021, 190: 116683.
- [3] Kumari U, Behera S K, Meikap B C. A novel acid modified alumina adsorbent with enhanced defluoridation property: Kinetics, isotherm study and applicability on industrial wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 365: 868-882.
- [4] Meenakshi S, Viswanathan N. Identification of selective ion-exchange resin for fluoride sorption [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 308(2): 438-450.
- [5] Sim S I, Teow Y H. Integrated membrane-adsorption system as a

sustainable development approach for semiconductor-industry wastewater treatment [J]. *Materials Today Proceedings*, 2022, 10(9): 108527.

- [6] Xu L, Gao X, Li Z, *et al.* Removal of fluoride by nature diatomite from high-fluorine water: An appropriate pretreatment for nanofiltration process [J]. *Desalination*, 2015, 369: 97-104.
- [7] Liu D, Li Y, Liu C, *et al.* Porous Lanthanum-Zirconium phosphate with superior adsorption capability of fluorine for water treatment [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 636: 588-601.
- [8] Liang C, Li Q, Fang Q, *et al.* Mesopore-rich La-based metal organic framework derivatives for phosphorus removal from mariculture tailwater [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 353: 128570.
- [9] Jing X, Zhang J, Li Y, *et al.* Cyanometallate framework templated synthesis of hierarchically porous La(OH)₃ for high-efficient and stable phosphorus removal from tailwater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 465: 142789.
- [10] Dou X, Zhang Y, Wang H, *et al.* Performance of granular zirconium-iron oxide in the removal of fluoride from drinking water [J]. *Water Research*, 2011, 45(12): 3571-3578.
- [11] Dou X, Mohan D, Pittman C, *et al.* Remediating fluoride from water using hydrous zirconium oxide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 198/199: 236-245.
- [12] Yang R, Bai F, Mei L, *et al.* Zirconium-cerium modified polyvinyl alcohol/NaCMC biocomposite film: Synthesis of films through high-speed shear assisted technique and removal fluoride from water [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2024, 339: 122239.
- [13] Gao D, Ji H, Li R, *et al.* Advancing sustainable phosphorus removal and recovery with metal-organic frameworks (MOFs) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 475: 145949.
- [14] Yang Y, Li X, Gu Y, *et al.* Adsorption property of fluoride in water by metal organic framework: Optimization of the process by response surface methodology technique [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2022, 28: 101649.
- [15] Han C, Xie J, Min X. Efficient adsorption H₃AsO₄ and Cr(VI) from strongly acidic solutions by La-Zr bimetallic MOFs: Crystallinity role and mechanism [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(6): 108982.
- [16] An Y, Lv X, Jiang W, *et al.* The stability of MOFs in aqueous solutions—research progress and prospects [J]. *Green Chemical Engineering*, 2024, 5(2): 187-204.
- [17] Du Q, Rao R, Bi F, *et al.* Preparation of modified zirconium-based metal-organic frameworks (Zr-MOFs) supported metals and recent application in environment: A review and perspectives [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2022, 28: 101647.
- [18] Prasetya N, Viswanathan N. MOF-808 and its hollow fibre adsorbents for efficient diclofenac removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417: 129216.
- [19] Salehi S, Ehasani M H, Aghazadeh M, *et al.* Electrodeposition of binderless Ni, Zn-MOF on porous nickel substrate for high-efficiency supercapacitors [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2022, 316: 123549.
- [20] Tong H, He R, Chen G, *et al.* Synthesis of a novel cost-effective double-ligand Zr-based MOF via an inverted modulator strategy towards enhanced adsorption and photodegradation of tetracycline [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 671: 732-741.

(下转第 206 页)

- [6] Zhong Y J, Zhao B C, Lin J, *et al.* Encapsulation of high-temperature inorganic phase change materials using graphite as heat transfer enhancer[J]. *Renewable Energy*, 2019, 133: 240–247.
- [7] Zhuang X, Zhang Y, Cai C, *et al.* Design the magnetic microencapsulated phase change materials with poly(MMA-MAA@n-octadecane modified by Fe_3O_4) [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 1–11.
- [8] Chen X, Gao H Y, Tang Z D, *et al.* Optimization strategies of composite phase change materials for thermal energy storage, transfer, conversion and utilization [J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(12): 4498–4535.
- [9] Muneeshwaran M, Yang C M, Cakmak E, *et al.* Augmentation of pool boiling heat transfer on tube bundles using metal foam[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2024, 236: 121812.
- [10] Ashreet M, Prashant S, Like L. Heat transfer model for moving packed-bed particle-to- CO_2 heat exchangers integrated with metal foams[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2024, 239: 122062.
- [11] Chandora N, Mani A, Advait S. Investigation of heat transfer and pressure drop characteristics in metal-foam filled channels in a plate heat exchanger: A comparative experimental study [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2024, 241: 122368.
- [12] Saxena V, Sharma A, Kothari R, *et al.* Analysis of Li-ion battery under high discharge rate embedded with metal foam phase change composite: A numerical study[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 84(PA): 110752.
- [13] Yang M, Mathew G, Nemati H, *et al.* A novel approach for active cooling of a battery at cell level: Air-cooled mini-channel heat sink, enhanced with intermittent metal foam [J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 81: 110374.
- [14] Yu X K, Tao Y B, Deng Q Q. Experimental study on thermal management of batteries based on the coupling of metal foam-paraffin composite phase change materials and air cooling [J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 84(PB): 110891.
- [15] Makena I M, Shongwe M B. Effects of porosity on the corrosion behaviour of PM-fabricated titanium foams for biomedical applications [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2024, 19(3): 100495.
- [16] Li H M, Fang J D, Yao K J, *et al.* Construction of asymmetric dual-layer polysaccharide-based porous structure on multiple sources for potential application in biomedicine [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 254(P3): 127361.
- [17] Fan J H, Yao X L, Yan Z H, *et al.* Covalent organic framework modified nickel foam adsorbents for dispersive micro-solid phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from Chinese herbal medicines [J]. *Microchemical Journal*, 2023, 195: 109444.
- [18] Tan W C, Saw L H, Thiam H S. Overview of porous media/metal foam application in fuel cells and solar power systems [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 96: 181–197.
- [19] Yu J, Wang Y W, Qi C, *et al.* Photothermal and thermoelectric performance of PCMs doped with nanoparticles and metal foam [J]. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2023, 143: 106712.
- [20] Yao Y P, Wu H Y. Thermal transport process of metal foam/paraffin composite (MFPC) with solid-liquid phase change: An experimental study [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2020, 179: 115668.
- [21] Hu X S, Zhu F, Gong X L. Experimental and numerical study on the thermal behavior of phase change material infiltrated in low porosity metal foam [J]. *Journal of Energy Storage*, 2019, 26: 101005.
- [22] D'Andrea A, Ruggiero L. Melting of PCMs embedded in copper foams: An experimental study [J]. *Materials*, 2021, 14(5): 1195.
- [23] Marcello I, Mauro M, Sauro F, *et al.* Metal foam/PCM melting evolution analysis: Orientation and morphology effects [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2021, 187: 116572.
- [24] Xiao X, Zhang P, Li M. Preparation and thermal characterization of paraffin/metal foam composite phase change material [J]. *Applied Energy*, 2013, 112: 1357–1366. ■
-
- (上接第 199 页)
- [21] Yu Y, Song J, Zhang Z, *et al.* Efficient recovery of phosphate by L-MOFs: An excellent adsorption performance and mechanism [J]. *Progress in Natural Science; Materials International*, 2023, 33(6): 854–863.
- [22] Fan Y, Lu T, Wang X, *et al.* Fabrication of dual-functional Zr-based MOF incorporating amino and sulfoxide derivatives for simultaneous removal and detection of tetracycline antibiotics [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 339: 126676.
- [23] Wang Q, Bai X, Sun S, *et al.* Deep eutectic system based C_3N_4 -Zr composite material for highly efficient removal of fluoride in hydrochloric acid [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 342: 126985.
- [24] Song W, Zhang L, Guo B, *et al.* Quaternized straw supported by $\text{La}(\text{OH})_3$ nanoparticles for highly-selective removal of phosphate in presence of coexisting anions: Synergistic effect and mechanism [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 324: 124500.
- [25] Fu H, Yang Y, Zhu R, *et al.* Superior adsorption of phosphate by ferrihydrite-coated and lanthanum-decorated magnetite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 530: 704–713.
- [26] Guo Q, Li L, Zhao Z, *et al.* Enhanced piezoelectric catalysis of BaTiO_3 by ZVAL for mechanochemical defluorination of PFOA: Promotion of electron transfer [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 465: 133040.
- [27] Khosroshahi N, Doae S, Safarifar V, *et al.* A comprehensive study about functionalization and de-functionalization of MOF-808 as a defect-engineered Zr-MOFs for selective catalytic oxidation [J]. *Heliyon*, 2024, 10(10): e31254.
- [28] Tang Q, Shi C, Shi W, *et al.* Preferable phosphate removal by nano- $\text{La}(\text{III})$ hydroxides modified mesoporous rice husk biochars: Role of the host pore structure and point of zero charge [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 662: 511–520.
- [29] Su Y, Yang W, Sun W, *et al.* Synthesis of mesoporous cerium-zirconium binary oxide nanoadsorbents by a solvothermal process and their effective adsorption of phosphate from water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 268: 270–279.
- [30] Mechat F, Djilani C, Bougdah N, *et al.* Adsorption of methylene blue onto activated carbon prepared under N_2 /microwave radiation supported cobalt: Kinetics, isotherms, and thermodynamics studies [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2023, 284: 288–300. ■