

焙烧态钙铝类水滑石的制备及其对氟的吸附性能研究^①

肖佳俊, 申湘兵, 章聪华, 韦玉红, 彭商权, 颜文斌

(吉首大学 化学化工学院, 湖南 吉首 416000)

摘要: 以四水硝酸钙和九水硝酸铝为原料、尿素为沉淀剂, 利用微波加热、水热合成法制备了前驱体 Ca-Al-LDHs, 焙烧后得到钙铝类水滑石 (Ca-Al-LDOs), 并将其用于吸附废水中氟离子。结果表明, Ca-Al-LDOs 具有明显的类水滑石层状结构; 吸附材料在 pH=2、F⁻ 初始浓度 500 mg/g、吸附时间 180 min、吸附剂添加量 2.5 g/L 条件下, 吸附容量达到 173.9 mg/g, 氟去除率达到 92.01%; 其吸附行为符合 Freundlich 等温吸附模型和准二级动力学方程; 吸附剂经脱附溶液处理后可再生重复利用, 8 次循环再生后, 除氟率依旧能达到 68.92%。

关键词: 钙铝类水滑石; 氟化物; 水热合成法; 工业废水; 废水处理; 吸附剂; 氟

中图分类号: X703

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.04.028

文章编号: 0253-6099(2023)04-0131-04

Preparation of Calcined Calcium Aluminum Hydroxalite and Its Adsorption Performance for Fluorine

XIAO Jiajun, SHEN Xiangbing, ZHANG Conghua, WEI Yuhong, PENG Shangquan, YAN Wenbin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, Hunan, China)

Abstract: With $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ as raw materials and urea as precipitant, a precursor Ca-Al-LDHs was prepared by microwave heating and hydrothermal synthesis. A product of Ca-Al hydroxalite (Ca-Al-LDOs) was obtained after roasting, and it was used to adsorb fluorine in wastewater. It is found that Ca-Al-LDOs are of typical layered structure similar to hydroxalite. With pH of 2, initial concentration of F⁻ ion at 500 mg/g, adsorbent dosage of 2.5 g/L and reaction time of 180 min, the adsorption capacity reaches 173.9 mg/g and the removal rate of fluorine reaches 92.01%. It is found that the process of adsorption conforms to the Freundlich adsorption isotherm mode, and its kinetics conforms to the quasi-second-order kinetic model. The adsorbent Ca-Al-LDOs can be reused after desorption, with defluorination rate keeping at 68.92% after 8 cycles of regeneration.

Key words: Ca-Al hydroxalite; fluoride; hydrothermal synthesis; industrial wastewater; wastewater treatment; adsorbent; fluorine

含氟废水主要来自冶金和氟化工生产等领域^[1-3]。含氟废水需要深度处理才能达到我国 GB 31573—2015《无机化学工业污染物排放标准》的要求。目前处理含氟废水的方法有沉淀法、电化学法、离子交换法、膜分离法和吸附法等^[4-6]。吸附法具有选择性高、适用范围广、材料成本低和可再生性等优点^[7]。

层状氢氧化物(LDHs)具有特殊的层间结构,具有较大的比表面积,在选择性吸附、催化和分离领域表现出优异的性能。在焙烧过程中存在于 LDHs 层间的阴

离子被去除形成层状氧化物(LDOs),且在吸收阴离子后能重新恢复原有结构^[8]。根据 LDOs 的这一特点,本文采用微波加热,通过水热法制备 Ca-Al-LDHs 前驱体,并进一步焙烧得到 Ca-Al-LDOs,将其作为吸附剂吸附高浓度氟化物。

1 实验

1.1 主要试剂和仪器

主要试剂包括四水硝酸钙(分析纯,西陇科学股

① 收稿日期: 2023-02-28

基金项目: 吉首大学科研项目(Jdy22053)

作者简介: 肖佳俊(1999—),男,湖南娄底人,硕士研究生,主要研究方向为无机材料。

通信作者: 颜文斌(1965—),男,湖南邵阳人,教授,博士,硕士研究生导师,主要研究方向为无机材料。

份有限公司)、九水硝酸铝(分析纯,成都金山化学试剂有限公司)、尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$,分析纯,西陇科学股份有限公司)。实验用水为实验室纯水机自制去离子水。

实验仪器主要有多用途微波化学合成仪(北京祥鹤科技发展有限公司)、pF-2-01 氟离子电极(上海仪电科学仪器股份有限公司)、pHSJ-4A 实验室 pH 计(上海精密科学仪器有限公司)、DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(上海力辰邦西仪器科技有限公司)。

1.2 Ca-Al-LDOs 的制备

按照 $n(\text{Ca}^{2+}) : n(\text{Al}^{3+}) = 3 : 1$, 称取一定量的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 加入 30 mL 超纯水搅拌均匀后加入一定量的 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 置于恒温水浴锅中搅拌 60 min。转移至反应釜内胆中, 于微波反应釜中 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 150°C , 反应 4 h 得到前驱体。将前驱体产品抽滤, 置于鼓风干燥箱中干燥至恒重, 在马弗炉中 400°C 煅烧 120 min, 得到产品 Ca-Al-LDOs。

1.3 吸附氟实验

通过恒温水浴锅控制温度, NaOH 或稀硫酸控制溶液 pH 值。将煅烧得到的 Ca-Al-LDOs 投入到配置好的氟溶液中, 搅拌吸附平衡后过滤, 按照氟离子选择电极法测定溶液电位, 根据绘制的标准曲线计算得出氟离子浓度^[9], 并计算吸附剂吸附容量以及除氟率。

2 结果与讨论

2.1 Ca-Al-LDOs 表征

图 1 为 Ca-Al-LDOs 的 XRD 图谱。从图 1 可以看出, 在实验范围内未发现其他杂质衍射峰, 在 2θ 为 10° 和 20° 左右有类水滑石的特征峰, 在 2θ 为 29.85° , 36.2° , 39.6° 和 47.7° 均观察到 CaCO_3 的特征衍射峰, 且强度较高, 说明产物纯度高且结晶性好。值得注意的是, 并未检测到 Al_2O_3 相关物种, 这说明 Al_2O_3 以无定形或高度分散的形式存在。图 2 为 Ca-Al-LDOs 的 SEM 照片。由图 2 可见, 产物为均匀的片状结构, 表面

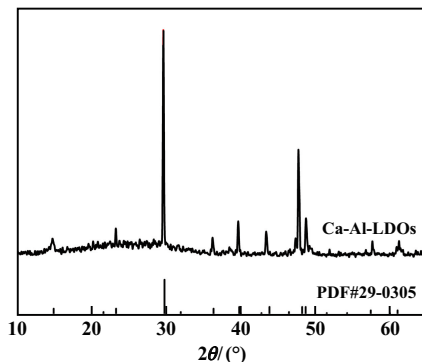


图 1 Ca-Al-LDO 产品 XRD 图谱

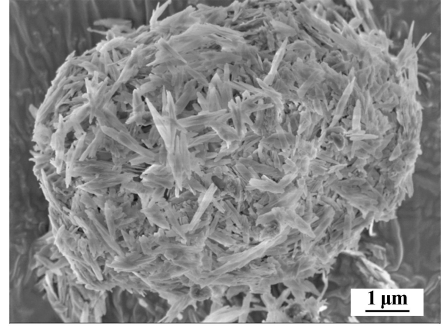


图 2 Ca-Al-LDOs 产品 SEM 照片

较为光滑, 该结构有利于其与水中的阴离子进行交换吸附。

2.2 溶液 pH 值对吸附性能的影响

在 F^- 初始浓度 $500\ \text{mg}/\text{L}$ 、温度 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、吸附剂添加量 $4\ \text{g}/\text{L}$ 、吸附时间 180 min 条件下, 配置不同 pH 值的含氟溶液, 吸附实验结果如图 3 所示。结果表明, 在 pH 值 1~2 时, 除氟率随着 pH 值增加而增加, pH=2 时吸附剂除氟率最高, 达到 91.47%; 此后随着 pH 值增大, 除氟率降低。这是由于在酸性条件下, 溶液中的 F^- 与 H^+ 形成 HF, 破坏吸附剂结构, 使其吸附性能降低; OH^- 浓度变大时, OH^- 与 F^- 产生静电斥力, 形成“吸附竞争”, 降低 F^- 的吸附性能^[10]。为了达到较好的吸附效率, 选择含氟溶液的初始 pH 值为 2。

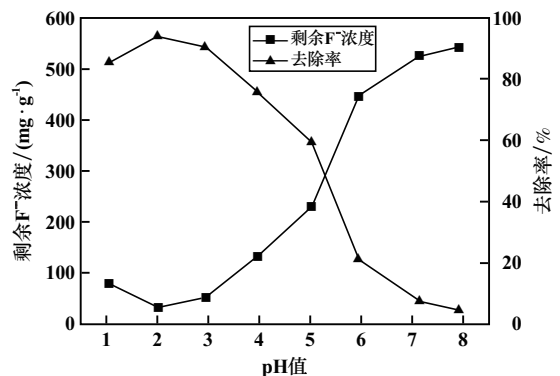


图 3 pH 值对 Ca-Al-LDOs 吸附性能的影响

2.3 吸附剂添加量对吸附性能的影响

溶液 $\text{pH}=2$, 其他条件不变, 吸附剂添加量对吸附性能的影响如图 4 所示。由图 4 可见, 吸附剂添加量 $0.5 \sim 2.5\ \text{g}/\text{L}$ 时, 氟去除率随着吸附剂添加量增加而增加。吸附剂添加量大于 $2.5\ \text{g}/\text{L}$ 以后, 氟去除率变化趋于平缓。这是因为吸附剂用量增加能在溶液中提供更多的吸附位点; 吸附剂过多时, 吸附剂表面会发生“团聚效应”, 导致吸附剂比表面积降低, 吸附路径增长, 吸附效率降低^[11]。故选择吸附剂添加量为 $2.5\ \text{g}/\text{L}$, 此时吸附剂容量达到 $173.9\ \text{mg}/\text{g}$, 氟去除率为 92.01%。

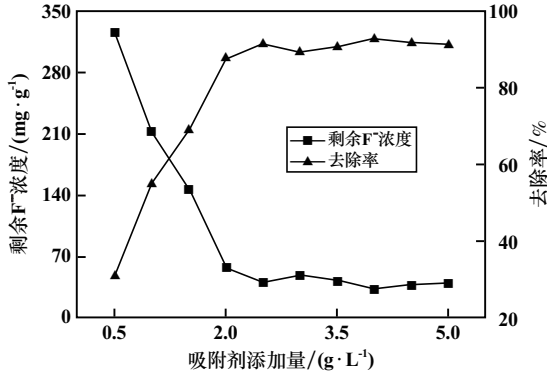


图 4 吸附剂添加量对 Ca-Al-LDOs 吸附性能的影响

2.4 吸附动力学

分别采用准一级动力学模型(式(1))和准二级动力学模型(式(2))拟合不同初始氟离子浓度下吸附剂对 F⁻ 的吸附过程^[12], 拟合结果见表 1。

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

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

式中 q_e 和 q_t 分别为吸附剂平衡吸附量和时间 t 时的吸附量, mg/g; k_1 和 k_2 分别为准一级动力学模型和准二级动力学模型的吸附速率常数。

表 1 吸附动力学拟合结果

氟离子 初始浓度/ (mg · L ⁻¹)	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	q_e / (mg · g ⁻¹)	k_1	R^2	q_e / (mg · g ⁻¹)	k_2	R^2
300	35.24	1.032×10^{-2}	0.937 4	107.5	2.942×10^{-3}	0.999 9
400	37.50	8.732×10^{-3}	0.964 8	147.1	1.572×10^{-3}	1
500	21.23	7.634×10^{-3}	0.245 2	172.4	1.708×10^{-3}	0.999 4

拟合曲线见图 5。由图 5 可知, 吸附过程更加符合准二级动力学方程 ($R^2 > 0.99$), 说明吸附过程主要是化学吸附^[13]。由拟合的动力学模型计算得到最大吸附量为 172.4 mg/g, 与实验得到的饱和吸附量 173.9 mg/g 接近。

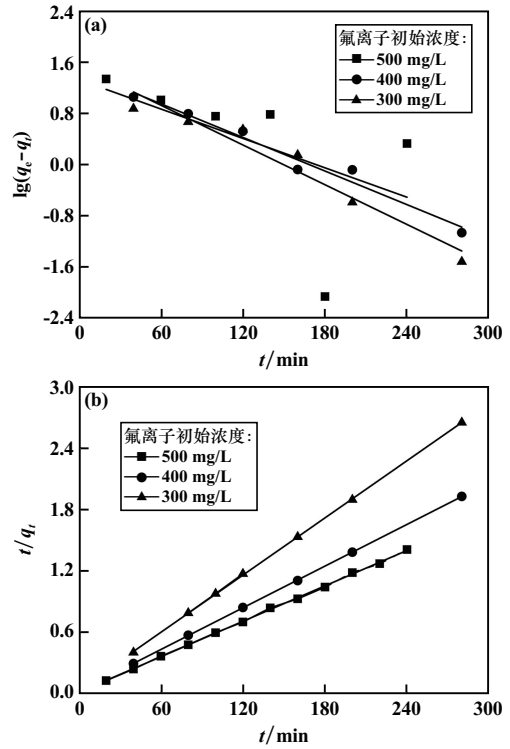
2.5 吸附等温线

在 pH = 2、吸附剂添加量 2.5 g/L 条件下, 采用 Langmuir 模型(式(3))、Freundlich 模型(式(4))^[14] 分别对 25 °C 下不同氟离子初始浓度时的吸附实验进行拟合, 拟合曲线及拟合结果分别见图 6 及表 2。

$$q_e = q_m \frac{K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (3)$$

$$q_e = K_F c_e^n \quad (4)$$

式中 q_e 和 c_e 分别为平衡吸附量和平衡时的氟离子浓度, mg/L; q_m 为饱和吸附量, mg/g; K_L 和 K_F 分别为 Langmuir 模型和 Freundlich 模型的吸附系数; n 为



(a) 准一级动力学模型; (b) 准二级动力学模型

图 5 准一级动力学模型和准二级动力学模型拟合曲线

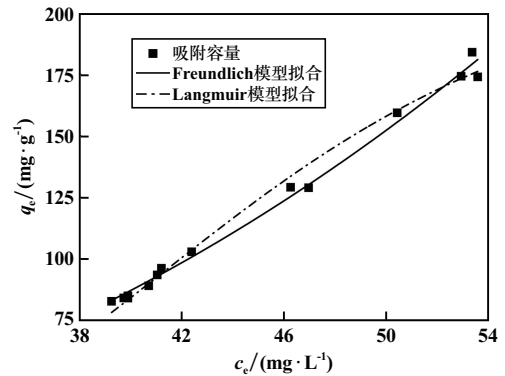


图 6 吸附等温线拟合曲线

表 2 吸附等温线拟合结果

Langmuir 模型			Freundlich 模型		
q_m / (mg · g ⁻¹)	K_L	R^2	$\frac{1}{n}$	K_F	R^2
225.22	-4.035×10^{-4}	0.985 8	0.398 4	0.241 1	0.992 6

Freundlich 模型的吸附强度系数, 一般当 $1/n$ 的值在 0~1 范围内时, 认为吸附较容易进行^[15]。

由图 6 及表 2 可知, Ca-Al-LDOs 符合 Freundlich 模型 ($R^2 > 0.995$), 说明吸附剂对 F⁻ 的去除是发生在非均匀表面的多层吸附行为, 在吸附过程中 F⁻ 会优先与结合能力强的活性位点结合^[16]。表 3 列举了其他材料对 F⁻ 的饱和和吸附容量。显然, Ca-Al-LDOs 对 F⁻ 的

吸附容量高于其他吸附材料。

表3 水滑石吸附材料对氟的饱和吸附容量比较

吸附材料	吸附容量/(mg·g ⁻¹)	参考文献
Ca-Al-LDOs	173.9	
Fe-Al-LDHs	87.09	[8]
Mg-Ca-Al-LDHs	21.66	[17]
TiO ₂ -Ca	22.51	[18]
Ca-Al 复合材料	71.42	[19]
MIL-96(Al)	42.19	[20]

2.6 Ca-Al-LDOs 的循环利用

吸附剂的循环再生是评判吸附剂性能的重要指标。选取 0.5 mol/L 的 NaOH+0.5 mol/L Na₂CO₃ 溶液作为脱附剂,经脱附处理后的材料进行重复吸附实验,其吸附效果如图 7 所示。结果表明,Ca-Al-LDOs 经过 8 次循环后,吸附剂的吸附性能虽然略有下降,但对氟离子仍保持 68.92% 的去除率。通过脱附溶液洗涤后,Ca-Al-LDOs 能很好地恢复结构并重复利用。

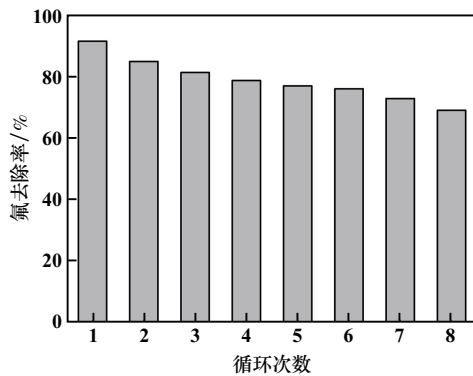


图7 Ca-Al-LDOs 再生循环次数对氟去除率的影响

3 结 论

1) 采用微波加热、水热合成法制备出纯度高且晶型好的前驱体 Ca-Al-LDHs,焙烧后得到吸附剂 Ca-Al-LDOs。在 pH=2、F⁻ 初始浓度 500 mg/L、吸附时间 180 min、吸附剂添加量 2.5 g/L 时,吸附剂的吸附容量达到 173.9 mg/g、氟去除率达到 92.01%。

2) Ca-Al-LDOs 对 F⁻ 的等温吸附线符合 Freundlich 模型,吸附过程符合准二级动力学模型。

3) 吸附剂经过 8 次再生循环后,对氟的去除率仍达 68.92%,是一种有望用于去除工业废水中氟离子的吸附材料。

参考文献:

[1] 龙伟,杨建广,唐施阳,等.用高比表面针铁矿吸附氟的试验研

究[J].湿法冶金,2022,41(1):61-67.

- [2] 任锦霞.高氟废水除氟实验研究[D].西安:西安建筑科技大学环境与市政工程学院,2004.
- [3] 欧阳石保,湛志新,陈若葵,等.用氢氧化铝从高氟废水中去除氟[J].湿法冶金,2021,40(3):245-248.
- [4] 田野,康泽双,刘中凯,等.用微波改性赤泥从废水中吸附去除氟离子试验研究[J].湿法冶金,2022,41(5):465-470.
- [5] 蒯杰,赵宇.含氟工业废水处理技术现状[J].资源节约与环保,2020(6):105-106.
- [6] LI X L, YU X W, LIU L, et al. Preparation, characterization serpentine-loaded hydroxyapatite and its simultaneous removal performance for fluoride, iron and manganese[J]. RSC Advances, 2021,11(27):16201-16215.
- [7] 朱朝菊,向文军,罗和青,等.铝掺杂针铁矿的制备、表征及吸附氟的特性[J].无机化学学报,2017,33(12):2215-2224.
- [8] 丁晨风,徐方文,刘飞,等.铁铝层状双氢氧化物的制备和水中除氟的研究[J].环境与发展,2019,31(11):90-93.
- [9] 尹朝旺,颜文斌.超重力法制备高分散性镁铝水滑石及其对铀酰离子的吸附性能[J].矿冶工程,2021,41(5):124-128.
- [10] 魏世勇,王锐,牛鹏举,等.氧化铁改性蛭石的制备、表征及吸附氟的特性(英文)[J].无机化学学报,2016,32(9):1619-1628.
- [11] 李秀玲,莫焱玲,关虹,等.锆-铈@凹凸棒土复合吸附剂的制备及其除磷性能试验研究[J].湿法冶金,2022,41(5):444-451.
- [12] 王梳桐,赵云良,陈立才,等.预浓缩强化江汉盆地卤水吸附提锂的研究[J].矿冶工程,2023,43(1):105-109.
- [13] 党睿,郭伟,马向荣,等.花状 Ni-Fe-LDHs 的制备及其循环利用吸附氟离子的性能研究[J].化工新型材料,2022,50(8):152-156.
- [14] 孟成奇,魏建宏,罗琳,等.铁铝复合材料对水中三价砷的去除效果研究[J].矿冶工程,2017,37(2):84-87.
- [15] 朱晖.AI-MOF 吸附材料的制备及其去除水中氟离子的研究[D].镇江:江苏科技大学环境与化学工程学院,2021.
- [16] 苟晓琴,韩海生,孙伟,等.氟离子在脱硫石膏表面的吸附转化行为及高浓度含氟废水净化技术[J].矿冶工程,2019,39(2):97-101.
- [17] LV T F, MA W, XIN G, et al. Physicochemical characterization and sorption behavior of Mg-Ca-Al(NO₃)₂ hydroxalite-like compounds toward removal of fluoride from protein solutions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012,237-238:121-132.
- [18] 冯江涛,张娟涛,闫炫冶,等.钙镁离子改性 TiO₂ 对水中氟离子的吸附行为[J].西安交通大学学报,2022,56(11):49-61.
- [19] Yogendra Singh Solanki, Madhu Agarwal, Karishma Maheshwari, et al. Removal of fluoride from water by using a coagulant (inorganic polymeric coagulant)[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021,28:3897-3905.
- [20] WANG X G, ZHU H, SUN T S, et al. Synthesis and Study of an Efficient Metal-Organic Framework Adsorbent (MIL-96(Al)) for Fluoride Removal from Water[J]. Journal of Nanomaterials, 2019:3128179.

引用本文:肖佳俊,申湘兵,章聪华,等.焙烧态钙铝类水滑石的制备及其对氟的吸附性能研究[J].矿冶工程,2023,43(4):131-134.