

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.0819

刘娅, 汪诗翔, 刘若娟, 等. 2015. La-腐殖酸/Al₂O₃凝胶复合物的制备及其氟吸附性能[J]. 环境科学学报, 35(3): 756-763

Liu Y, Wang S X, Liu R J, et al. 2015. Preparation of La-humic acid / Al₂O₃ gels composite and its adsorption performance for fluoride in aqueous solution[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 35(3): 756-763

La-腐殖酸/Al₂O₃ 凝胶复合物的制备及其氟吸附性能

刘娅¹, 汪诗翔¹, 刘若娟¹, 唐一鸣¹, 刘咏^{1,2,*}

1. 四川师范大学化学与材料科学学院, 成都 610066

2. 四川省高校特种废水处理重点实验室, 成都 610066

收稿日期: 2014-06-05 录用日期: 2014-07-10

摘要:以腐殖酸钠为原料, 采用凝胶聚合法制备 La-腐殖酸/Al₂O₃凝胶复合物(标记为 LHAGC). 用 N₂ 吸附-脱附试验, XRD, SEM, IR 表征吸附剂的结构和形貌, 并通过静态吸附试验探讨了 LHAGC 对水中 F⁻ 的吸附性能以及吸附饱和和 LHAGC 的再生方法. 试验结果表明, LHAGC 对 F⁻ 等温吸附数据与 Langmuir 吸附等温方程拟合较好, 最大吸附容量为 219.30 mg·g⁻¹, 吸附过程符合准 2 级动力学方程, 液膜扩散和颗粒内扩散过程控制着吸附速率; 在 pH 值为 5~11 时, F⁻ 吸附率较高; 当水中 Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻ 或 PO₄³⁻ 以 F⁻ 质量浓度的 15 倍存在时, F⁻ 吸附率仍能达 94% 以上, LHAGC 表现出较强的抗干扰能力. 将 F⁻ 吸附饱和的 LHAGC 用浓度为 10⁻¹ mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液进行脱氟, 再用 AlCl₃ 溶液将脱氟后 LHAGC 表面中和至 pH 值为 5 时所获得的再生吸附剂, 再生率可达 96.08%, 由此表明 LHAGC 的潜在应用前景.

关键词:腐殖酸钠; 凝胶复合物; 水处理; 氟; 吸附

文章编号: 0253-2468(2015)03-756-08 中图分类号: X703 文献标识码: A

Preparation of La-humic acid/Al₂O₃ gels composite and its adsorption performance for fluoride in aqueous solution

LIU Ya¹, WANG Shixiang¹, LIU Ruojuan¹, TANG Yiming¹, LIU Yong^{1,2,*}

1. College of Chemistry and Materials Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610066

2. Key Laboratory of Treatment for Special Wastewater of Sichuan Province Higher Education System, Chengdu 610066

Received 5 June 2014; accepted 10 July 2014

Abstract: A new adsorption material of La-modified humic acid/Al₂O₃ gels composite for adsorption F⁻ was developed and prepared by improved sol-gel and drying process using humic acid sodium and aluminum salt as the raw materials. The phase structure, microstructures and morphology of the materials were characterized by SEM, XRD and IR. The adsorption performance of the materials for F⁻ in aqueous solution and the regeneration of saturated LHAGC were investigated by static adsorption experiment. Our results show that adsorption of LHAGC can be well described by Langmuir adsorption isotherm and the maximum adsorption capacity of 219.30 mg·g⁻¹ was obtained. The adsorption process complies with pseudo-second-order kinetic model and the absorption rate is determined by the liquid film diffusion and the intra-particle diffusion. The optimum fluoride removal efficiency is reached at the range of pH of 5~11. Even if the concentrations of Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻ or PO₄³⁻ reach up to 15 times of F⁻ concentration in aqueous solution, the materials exhibits good stability of absorption performance and the fluoride removal efficiency is higher than 94%. The maximum regeneration rate of 96.08% of the LHAGC can be obtained by optimizing the concentrations of NaOH and AlCl₃ and the pH value of the solution. Our studies show that the present materials have a potential application in the defluorination from contaminated water.

Keywords: humic acid sodium; gels composite; water treatment; fluoride; adsorption

1 引言 (Introduction)

氟广泛被用于电镀、电子、农药、太阳能电池等

工业. 在氟化物的加工、生产和应用过程会产生大量的高浓度含氟废水, 若不经处理排向环境会带来严重的污染, 对人体健康和动植物生长势必将造成威

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No.51173122); 四川省高校特种废水处理重点实验室开放项目 (No.SWWT2014-2); 成都市科技局项目 (No.2014-HM01-00211-SF); 四川省教育厅重点项目 (No.15ZA008)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.511733122), the Key Laboratory of Treatment for Special Wastewater of Sichuan Province Higher Education System (No.SWWT2014-2), the Program of the Technology Bureau of Chengdu (No.2014-HM01-00211-SF) and the Key Projects in Sichuan Province Department of Education (No.15ZA008)

作者简介: 刘娅 (1988—), 女, E-mail: 570481625@qq.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: ly112003@aliyun.com

Biography: LIU Ya (1988—), female, E-mail: 570481625@qq.com; * **Corresponding author**, E-mail: ly112003@aliyun.com

朐(Mahramanlioglu *et al.*, 2002).为保护生态环境和人体健康,我国规定工业废水中氟的最高允许排放浓度为 10 mg·L⁻¹(张超杰和周琪, 2002).为达到此排放标准,许多含氟工业废水采用吸附作为深度处理单元.

吸附剂的选择是吸附法应用效果好坏的关键.根据使用的原料,除氟吸附剂可分为稀土材料,含铝吸附剂,天然高分子吸附剂及其它材料(徐传海, 2009; Zhou *et al.*, 2004).其中,天然有机高分子吸附剂因来源广泛,比表面积大,环境友好正受到越来越多的关注,但其机械强度低,对氟的选择性较差.将天然有机高分子和无机金属化合物以某种方式聚合可形成有机-无机复合材料,这种复合材料兼备两种材料的双重优良特性,从而具有较高的氟吸附效能.如将 Al³⁺、La³⁺、Zr⁴⁺等负载于海藻酸钠、壳聚糖、明胶等天然有机高分子上所获得的吸附剂具有较高的吸附容量(姚瑞华等, 2009; Huo *et al.*, 2011).但是上述天然高分子材料的来源有限,提取方法复杂且价格较高,大面积推广利用较困难.

腐殖酸是土壤和水底沉积物的主要有机成分,自然界的腐殖酸只需用酸碱试剂在温和的条件下就能提取,提取方法简单.它是一种亲水性可逆胶体,具有疏松的“海绵状”结构,使其产生巨大的表面积和表面能.腐殖酸分子中含有羟基、羧基等活性基团,可与水中金属发生离子交换、络合反应及表面吸附作用(刘咏等, 2013).利用腐殖酸独特的物理化学性质,空间结构以及与金属离子的反应特性,可使腐殖酸与无机金属化合物复合,所形成的复合物将赋予腐殖酸新的功能,从而可以根据不同需要制备成各种特殊功能的复合材料.

鉴于此,本文以腐殖酸钠(NaA)作为原料,通过凝胶聚合法制备 La-腐殖酸/Al₂O₃凝胶复合物(简称 LHAGC),将此复合物作为吸附剂,对模拟含氟废水进行吸附试验,研究该复合物的氟吸附性能,为含氟工业废水的吸附处理提供一种新材料和新方法.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 材料

2.1.1 主要试剂 腐殖酸钠 AR 级,氯化铝 AR 级,硝酸镧 AR 级,氟化钠 AR 级.

2.1.2 主要仪器 氟离子选择性电极(PF-1-01,上海仪电科学仪器股份有限公司);pH 计(PHS-3C⁺,

成都世纪方舟科技有限公司);磁力搅拌器(DF-101B,巩义市予华仪器有限责任公司);电子天平(TE124S,赛多利斯科仪器有限公司);调速多用振荡器(SNAA-C,江苏金坛市金城国胜试验仪器厂);离心机(LD4-2A,北京雷勃尔离心机有限公司).

2.1.3 水样 模拟废水由氟化钠和蒸馏水配制而成,其中 F⁻质量浓度为 10~250 mg·L⁻¹.

2.2 吸附剂的制备与表征

2.2.1 LHAGC 的制备 将 3 g 氯化铝溶解于 70 mL 蒸馏水中,加入 60 mL 浓度为 50 g·L⁻¹的硝酸镧溶液,加热至 60 °C,在剧烈搅拌下加入浓度为 30 g·L⁻¹的腐殖酸钠溶液 100 mL,用氢氧化钠和盐酸调节溶液的 pH 值为 7,用电动搅拌器缓慢搅拌 60 min,离心分离(离心速率为 4000 r·min⁻¹),将固体用蒸馏水进行洗涤后在 69 °C 的烘箱中干燥 24 h 即获得 LHAGC 除氟吸附剂.

2.2.2 LHAGC 的表征 用 N₂ 吸附/解吸方法(Micromeritics TriStar Surface Area and Porosity Analyzer,氮吸收装置,美国)对吸附剂的比表面积和孔径分布进行分析;通过扫描电子显微镜(SEM, JSM.5900LV, Hitech, 日本),傅立叶红外光谱仪(FTIR, VERTEX 70, 德国)和 X 射线衍射(XRD, XD-2 型,中国)对 LHAGC 和 NaA 吸附剂进行表征.

2.3 静态吸附试验

将 LHAGC 以一定的投加量处理一定浓度的 F⁻模拟废水,在 25 °C 的恒温振荡器上振荡 6 h,固液分离后取上清液用 F⁻选择电极法测定废水中残余 F⁻浓度(国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会, 1998),根据公式(1)、(2)分别计算 F⁻的吸附量和吸附率:

$$q_e(q_t) = \frac{(c_0 - c)}{m} \times \frac{v}{1000} \quad (1)$$

$$R = \frac{(c_0 - c)}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, q_e 为 F⁻的平衡吸附量(mg·g⁻¹); q_t 为吸附 t 时间时 F⁻的吸附量(mg·g⁻¹); R 为 F⁻吸附率; m 为吸附剂质量(g); c_0, c 分别为吸附前和吸附后 F⁻的浓度(mg·L⁻¹); v 为水样的体积(mL).

2.4 水中 F⁻的分析方法

采用逐级稀释法制备浓度分别为 10⁻¹, 10⁻², 10⁻³, 10⁻⁴ g·L⁻¹的 NaF 标准溶液,逐级稀释时添加适当的 TISAB 溶液,用氟离子选择性电极法测定溶液的电位.结果表明,在所测定范围内 F⁻浓度与电

位之间有良好的线性关系,线性方程: $y = 59.700x - 76.98$,且可决系数 $R^2 = 0.9999$.

3 结果与讨论 (Results and discussion)

3.1 LHAGC 的表征

3.1.1 N_2 吸附-脱附曲线 通过 BET 法计算结果得出 LHAGC 和 NaA 的比表面积、平均孔容、平均孔径分别为 $3.770 \times 10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $7.281 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 3.862 nm 和 $6.319 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $1.228 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 3.887 nm . LHAGC 的 N_2 吸附-脱附曲线如图 1 所示.

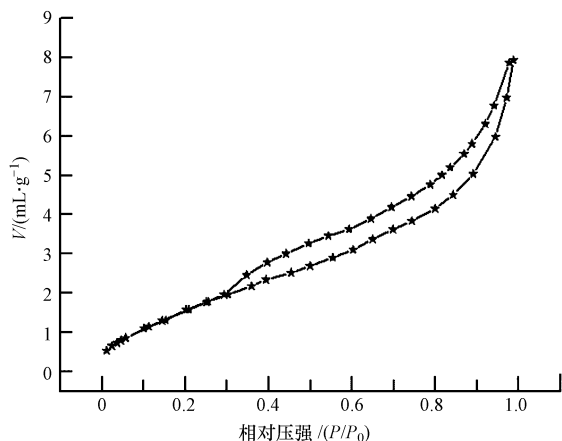


图1 LHAGC 的 N_2 吸附-脱附曲线

Fig.1 N_2 adsorption-desorption isotherms of LHAGC sample

由图 1 可以看出 LHAGC 的 N_2 吸附-脱附曲线属于 IV 型,在 P/P_0 为 0.30~0.99 出现滞后环.说明 LHAGC 具有有序结构,产生滞后环可能是由胶体粒子之间的堆积而产生的毛细凝结现象引起.

3.1.2 LHAGC 成分分析 将 2.2.1 节中制得的 LHAGC 进行称重并对其中铝和镧的质量用 ICP 分析,结果表明,所获得的 LHAGC 共有 4 g,样品中铝和镧的质量分数分别为 15.23% 和 24.08%,原料中铝和镧的转化率分别为 99.99% 和 91.97%.

3.1.3 XRD 分析 LHAGC 和 NaA 的 XRD 谱图如图 2 所示.由图 2 可以看出,NaA 和 LHAGC 谱图中大多数是模糊宽化的弥散峰,表明 NaA 和 LHAGC 中含有部分非晶体结构.在 LHAGC 谱图中, 2θ 为 22.10° 、 24.94° 、 31.77° 、 45.00° 处的衍射峰,与 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 标准谱图 (PDF00-003-0069) 位置和强度基本吻合,由此说明部分镧是以 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶态结构存在.谱图中没有发现铝化合物的衍射峰,可能是因为铝化合物以无定型形态存在于样品中.

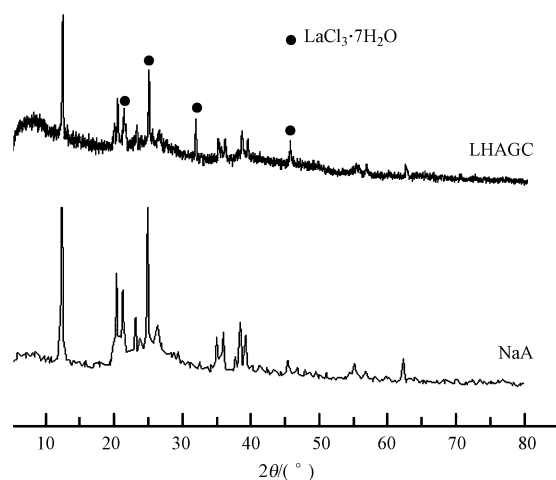


图2 NaA 和 LHAGC 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of NaA and LHAGC

3.1.4 SEM 分析 图 3 为 LHAGC 与 NaA 的扫描电镜图.图 3a 显示的 LHAGC 表面呈现凹凸不平,疏松多孔.而图 3b NaA 表面紧密,光滑,孔隙率不高.这说明凝胶聚合作用能改变腐殖酸钠的形貌,使凝胶复合物疏松多孔,同时比表面积得到进一步的扩大.

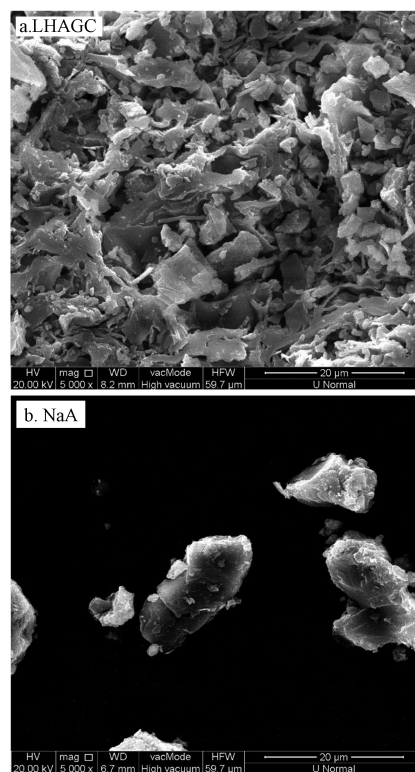


图3 NaA 和 LHAGC 的 SEM 图 ($\times 5000$)

Fig.3 SEM images of LHAGC and NaA ($\times 5000$)

3.1.5 IR 分析 图 4 示出了 3 种原料组成 NaA, $\text{NaA} + \text{AlCl}_3$, $\text{NaA} + \text{AlCl}_3 + \text{La}(\text{NO}_3)_3$ (LHAGC) 分别

制得的吸附剂的 FTIR 谱图.从图 4 可知,NaA 和 NaA+AlCl₃ 为原料的吸附剂的谱图没有明显的变化,Al³⁺ 与 NaA 之间没有共价键和配位键的作用.在 LHAGC 的红外光谱图中,3675 cm⁻¹ (O—H 伸缩振动峰)处的特征峰消失,表明 La³⁺ 与 NaA 上的 O—H 发生了络合反应;在 1424 cm⁻¹ (羧酸盐的对称伸缩振动峰)和 1610 cm⁻¹ (羧酸盐反对称伸缩振动峰)处的特征峰强度减弱,可能是因为发生离子交换所致;在 1012 cm⁻¹ (C—OH 伸缩振动峰)和 872 cm⁻¹ (苯环取代吸收峰)处的特征峰强度增强,可能是因为 La³⁺ 与 NaA 形成了配位键引起的.

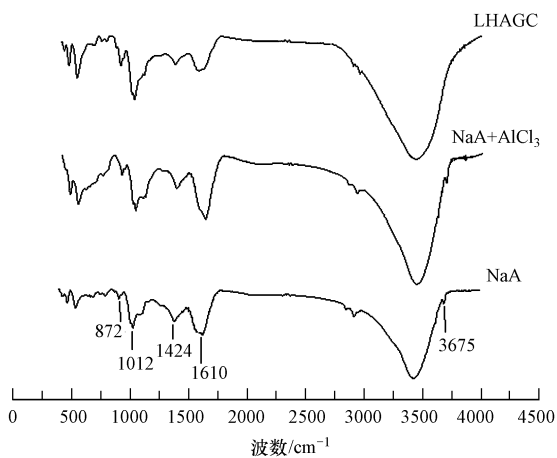


图 4 LHAGC 与 NaA 的 FTIR 光谱

Fig.4 FTIR spectrums of NaA and LHAGC

3.2 LHAGC 的氟吸附性能

3.2.1 吸附等温线 在温度为 25 °C 的条件下, LHAGC 以 10 g·L⁻¹ 的投加量分别处理不同质量浓度的 F⁻ 模拟废水 (12~250 mg·L⁻¹) 进行吸附试验, 所得的吸附等温线如图 5 所示, 将试验数据用

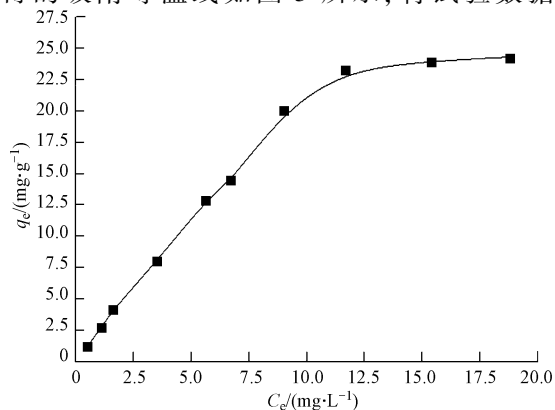


图 5 LHAGC 对 F⁻ 的吸附等温线

Fig.5 Adsorption isotherm of LHAGC for different initial fluoride concentrations

Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型进行处理, 所得的结果如表 1 所示.

由表 1 中可以看出, 在试验质量浓度范围内, Langmuir 等温吸附模型和 Freundlich 等温吸附模型均能较好地拟合 LHAGC 对 F⁻ 的吸附行为, 其中 Langmuir 等温吸附模型拟合效果更好. 用 Langmuir 等温吸附方程计算出的 Q₀ 值为 219.30 mg·g⁻¹, 远远高出目前文献所报道的一些氟吸附剂的饱和吸附容量. 此外, Freundlich 常数 1/n 为 0.94<1, 说明吸附过程为优惠型吸附, 吸附反应较易进行 (贾旭等, 2011; McKay *et al.*, 1998). 这是因为 LHAGC 不仅可以对 F⁻ 进行表面吸附, 又可以利用羟基、羧基对 F⁻ 进行氢键吸附. 此外, LHAGC 含有大量的铝和镧, 可对水中 F⁻ 进行化学吸附, 从而突显出 LHAGC 对 F⁻ 吸附的竞争优势.

表 1 LHAGC 对 F⁻ 吸附等温线模型参数

Table 1 Isotherm model parameters for the adsorption of fluoride on

LHAGC sample					
Langmuir 方程参数			Freundlich 方程参数		
Q ₀	b	R ²	K _F	n	R ²
219.30	0.11	0.9993	2.46	1.06	0.9881

注: Q₀ 是 Langmuir 等温式的吸附容量 (mg·g⁻¹); b 是 Langmuir 等温方程的特征常数; K_F 和 n 分别反映 Freundlich 吸附量的常数和吸附能量位点分布的吸附常数 (Sit, 2001).

3.2.2 吸附动力学 为研究吸附剂对 F⁻ 的吸附行为, 在温度为 25 °C 的条件下, LHAGC 以 10 g·L⁻¹ 的投加量处理初始质量浓度为 20 mg·L⁻¹ 的 F⁻ 模拟废水, 对其吸附过程的动力学进行了测定, 结果如图 6 所示.

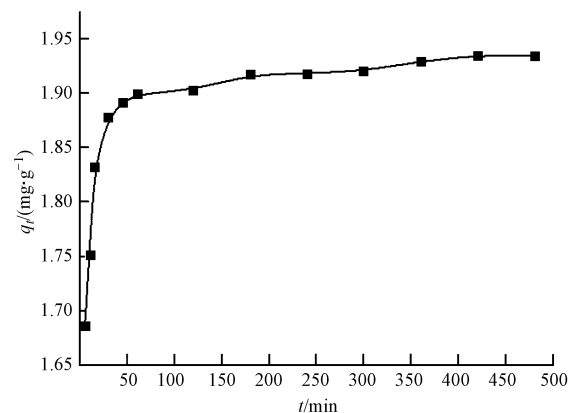


图 6 吸附时间对 F⁻ 吸附容量的影响

Fig.6 Influence of contact time on fluoride adsorption by LHAGC

由图 6 可以看出, 前 50 min LHAGC 对 F⁻ 的吸附速率急剧增加, 此时的吸附量能达饱和和吸附量

97%.当趋于平衡点时,吸附速率减慢.出现这种现象是因为在吸附的初始阶段溶液中的 F^- 浓度高,且 LHAGC 具有大量的活性吸附位点,吸附推动力大,导致吸附速率快.随着溶液中 F^- 浓度降低,同时 LHAGC 的活性吸附位点被占据,吸附推动力减小,因而吸附速率减慢(赵梦华等,2012).

为更进一步了解 LHAGC 对 F^- 的吸附速率控制步骤,将试验数据进行准一级动力学方程,准二级动力学方程和颗粒内扩散方程拟合.

准一级动力学方程和准二级动力学方程表达式为(Ho,2004;Ho and McKay,1999):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303}t \quad (3)$$

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

式中, q_e 和 q_t 分别是吸附平衡与吸附时间为 t (min)时的吸附容量($mg \cdot g^{-1}$). k_1 为准一级动力学模型的吸附速率常数(min^{-1}). k_2 为准二级动力学模型的吸附速率常数($g \cdot min^{-1} \cdot mg^{-1}$).

颗粒扩散速率方程:

$$q_t = K_p t^{0.5} \quad (5)$$

式中, K_p 为颗粒内扩散速率常数($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-0.5}$).

准一级动力学方程与准二级动力学方程的拟合参数见表2.从表2中可以看出拟合的准二级动力学方程的 R^2 达到0.9999,准一级动力学方程的 R^2 仅0.9026.这说明,准二级动力学方程能更好地描述整个吸附过程.而影响准二级动力学的主要因素是化学键的形成(Gupota and Bhattacharyya, 2011; Bai et al., 2011),由此说明 LHAGC 对 F^- 吸附是以化学吸附为主.

表2 LHAGC 吸附 F^- 的吸附动力学模型参数

准一级动力学方程参数		准二级动力学参数	
k_1/min^{-1}	R^2	$k_2/(10^{-3}g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	R^2
0.0086	0.9026	0.39	0.9999

用 q_t 对 $t^{0.5}$ 作图,如果能得到一条通过原点的直线,则说明颗粒内扩散是控制吸附速率的唯一步骤.颗粒扩散速率方程对吸附数据拟合的结果如图7.由图7可知,LHAGC 吸附剂的颗粒内扩散曲线并没有通过原点,说明颗粒内扩散不是吸附速率控制的唯一步骤,即吸附速率受吸附和扩散等多方面的影响(Ayoob et al., 2008).

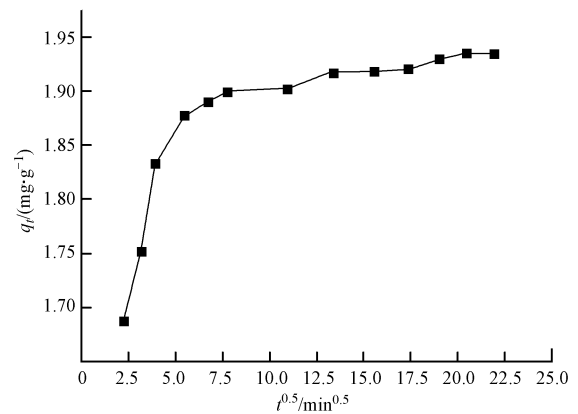


图7 LHAGC 吸附速率的内扩散模型拟合

Fig.7 Fitting curve of intra-particle diffusion modeling for LHAGC adsorption ratio

3.3 影响 LHAGC 氟吸附性能的因素

3.3.1 pH 在不同 pH 条件下,将 LHAGC 以 $10 g \cdot L^{-1}$ 投加量对初始浓度为 $20 mg \cdot L^{-1}$ 的 F^- 模拟废水进行吸附试验,同时为了进一步探讨 LHAGC 对 F^- 的吸附作用机理,对吸附前后的 F^- 溶液 pH 值进行了测定,结果如图8所示.如图8可见,在不同 pH 条件下,LHAGC 对 F^- 的吸附率呈现出不同的变化.当 pH 由 1 增大到 5, F^- 吸附率由 63.87% 增加到 93.03%;当 pH 由 11 增加到 13,吸附率从 84.73% 下降到 14.49%;造成这种现象可能是因为:在较低的 pH 的条件下金属离子溶出,或是 pH 过低,水中的 F^- 倾向于与氢离子生成氟化氢,导致 F^- 不能彻底从水中被去除.随着 pH 的升高,游离的 OH^- 增多,与 F^- 争夺吸附剂表面的吸附位点而导致吸附率降低;或是 pH 升高致使吸附剂表面带上了负电荷,对 F^-

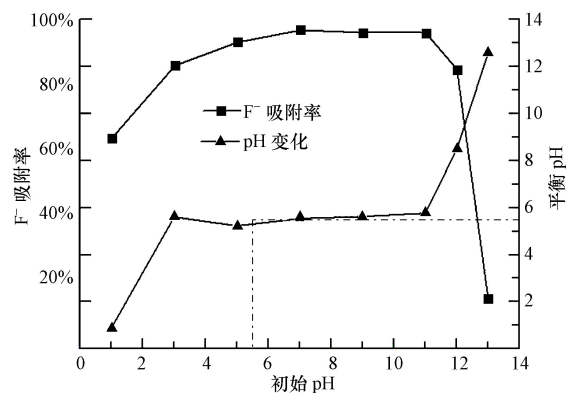


图8 pH 对吸附率的影响以及吸附前后的 pH 变化

Fig.8 Effect of pH on fluoride adsorption efficiency and the variation of pH value of the F^- solution before and after adsorption

的静电吸附作用减弱.当 pH 在 5~11 范围内,吸附率都高于 93%,最高能达到 96.69%.表明 LHAGC 吸附剂适应的 pH 的范围宽泛,体现出潜在的应用价值.

从图 8 观察吸附前后 pH 的变化可知,吸附前 F⁻模拟废水 pH=1,吸附后 pH 基本没变化;吸附前 F⁻模拟废水 pH=3~11,吸附后 pH 基本维持到 5.5 左右,吸附率也相对较高;吸附前 F⁻模拟废水 pH 大于 11 时,吸附后 pH 略有降低.这说明,在 pH 达到 5.5 时,LHAGC 对 H⁺或 OH⁻几乎没有吸附能力.此时,吸附剂稳定层与扩散层的电位也几乎为 0,吸附剂接近 pH 的 zeta 零电位点.表明,LHAGC 的 zeta 零电位点 pH 为 5.5,低于传统吸附剂 γ -Al₂O₃ 的零电位点 9.2, zeta 零电位 pH 的降低,有利于提高吸附剂对阴离子的吸附能力,增加吸附容量.这也可推测,当体系 pH 低于 5.5 时,LHAGC 对 F⁻的吸附以静电吸附或氢键吸附为主,当体系 pH 高于 9 时 LHAGC 主要是表面吸附和化学吸附为主.

3.3.2 共存离子 在工业含氟废水中,往往含有很多其他阴离子,比如:Cl⁻、NO₃⁻、HCO₃⁻、PO₄³⁻和 SO₄²⁻.这些共存离子可能会对吸附剂的吸附除氟性能产生影响.在 F⁻初始浓度为 20 mg·L⁻¹,上述阴离子浓度都为 300 mg·L⁻¹的条件下,LHAGC 的吸附除氟效果结果如图 9 所示.从图 9 可以看出,在试验的浓度范围内,Cl⁻的存在对 F⁻吸附率没有影响.其他共存离子 NO₃⁻、HCO₃⁻、PO₄³⁻和 SO₄²⁻的存在使得对 F⁻吸附率略有下降.其中 NO₃⁻、SO₄²⁻的存在使吸附率下降不到 1%,可以认为对 F⁻的吸附率影响很小;HCO₃⁻和 PO₄³⁻的存在使吸附率下降了 2%,对 F⁻的吸附率产生了一定的负作用.造成这种差异可能是

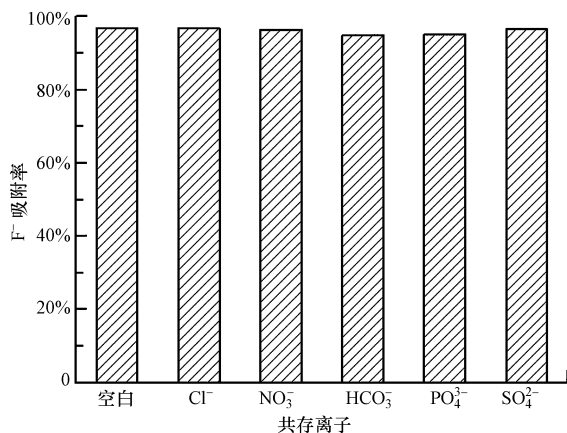


图 9 共存离子对吸附率的影响

Fig.9 Effect of co-existing anions on fluoride adsorption efficiency

因为共存离子 PO₄³⁻与铝具有一定的亲和力,它会与 F⁻竞争结合 LHAGC 吸附剂表面的吸附位点;HCO₃⁻的加入可促使水中 OH⁻增加,OH⁻与 F⁻发生了竞争吸附.即使如此,HCO₃⁻或 PO₄³⁻以 F⁻质量浓度的 15 倍存在时,F⁻吸附率仍能达到 94%以上,从而表明 LHAGC 抗干扰能力强,在处理含氟废水中的应用具有非常乐观的应用前景.

3.4 吸附剂的再生

一种具有竞争力的吸附剂除了吸附容量高外,还应具有重复利用性.分别取 1 g 吸附有 F⁻的 LHAGC 固体(吸附量为 201.5 mg·g⁻¹),分别用不同浓度的 NaOH 再生溶液 50 mL 浸泡 6 h,分别测定再生溶液中 F⁻浓度,计算脱氟率结果如表 3 所示.

表 3 再生剂对 LHAGC 脱氟效果的影响

Table 3 Effects of desorption reagent on desorption of F⁻ from LHAGC

再生剂	再生剂浓度/ (mol·L ⁻¹)	脱氟率
NaOH	10 ^{-0.2}	83.87%
	10 ^{-0.5}	80.23%
	10 ⁻¹	84.02%
	10 ⁻²	28.53%
	10 ⁻³	17.95%

由表 3 可以看出,用浓度为 10⁻¹ mol·L⁻¹的 NaOH 溶液作为脱氟试剂,脱附效果最好,当 NaOH 溶液浓度超过 10⁻¹ mol·L⁻¹时,会有腐殖酸钠析出,此时溶液呈黄棕色,不利于吸附剂的回收利用.因此,选择浓度为 10⁻¹ mol·L⁻¹的 NaOH 溶液作为脱氟试剂.试验时发现,若用经过 10⁻¹ mol·L⁻¹ NaOH 溶液浸泡脱氟后的 LHAGC 重新除氟,几乎没有除氟效果,原因在于脱氟后的 LHAGC 表面残留有大量 OH⁻,重新除氟时,虽然部分 OH⁻返回溶液中,但大部分都存留于吸附剂表面,阻碍了 F⁻的重新吸附.因此,吸附剂表面 pH 成为再生是否有效的关键.笔者用 AlCl₃作为 pH 调节剂,将脱氟后的吸附剂表面 pH 值调节到合适的数值,保证再生后吸附剂的除氟能力.

取 6 g 吸附饱和的 LHAGC 湿颗粒,于 100 mL 10⁻¹ mol·L⁻¹ NaOH 水溶液浸泡 6 h,滤出颗粒,投加到 100 mL 蒸馏水中,用 AlCl₃调节水中的 pH,当水中 pH 分别稳定为 1、3、5、7、9、11 时,滤出颗粒,烘干后进行除氟试验,试验结果见图 10.从图 10 可以看出,当再生液的 pH 为 5 时,再生吸附剂对初始浓度为 25 mg·L⁻¹的含氟废水 F⁻吸附率为 96.08%,而

pH 过低或过高时,再生吸附剂的除氟能力都急剧降低.原因在于,当再生吸附剂表面 pH 过低 (<5),重新除氟时,再生吸附剂上的金属离子会溶出,导致除氟效果降低;而当 pH 过高 (>5)时,再生吸附剂表面被大量 OH^- 占据, F^- 与 OH^- 竞争位点而导致除氟效果变差;当再生吸附剂表面 pH 为 5 时,一方面 AlCl_3 中的铝易水解沉积在再生吸附剂表面,增加了除氟能力;另一方面,在此种情况下,再生吸附剂表面的 OH^- 含量不高,对 F^- 的竞争不强, F^- 易于从水中扩散到再生吸附剂表面进行吸附,产生了较好的除氟效果.由此可以得出,吸附饱和的 LHAGC 经浓度为 $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液脱氟后,重新置于蒸馏水中,用 AlCl_3 稳定混合液 pH 到 5,过滤,烘干后可以得到较好的再生效果.

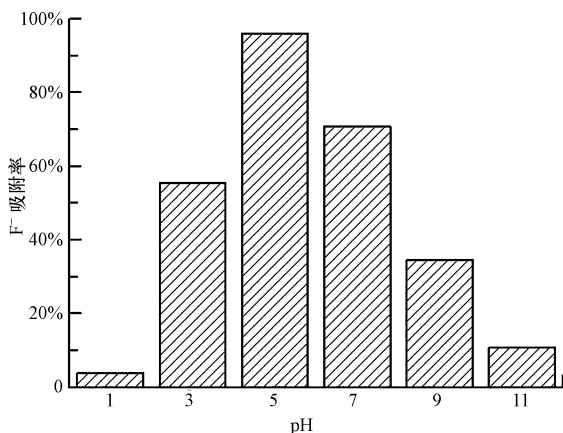


图 10 再生过程中 pH 对 LHAGC 再生除氟效果的影响

Fig.10 Effect of pH on the fluoride adsorption efficiency of LHAGC during the regeneration process

为探讨再生过程中吸附剂的损失和耐用性,设计了如下试验.取 10 g LHAGC 干颗粒,放入含氟模拟废水中吸附至饱和后,将湿颗粒于 200 mL $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 水溶液浸泡 6 h,滤出颗粒,将滤出颗粒平均分为两份,其中 1 份直接烘干后称重,另

1 份颗粒投加到 100 mL 蒸馏水中,用 AlCl_3 调节水中的 pH 为 5,滤出,烘干后称重.经计算,其损失率分别为 10% 和 6%.可以看出,再生过程中经 AlCl_3 调节 pH 后的吸附剂损失率较低,是因为部分铝发生水解并附着在吸附剂的表面,增加了吸附剂的质量.

将吸附饱和的 LHAGC 颗粒按上面的再生方法再生后对初始浓度为 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ F^- 模拟废水进行吸附试验,重复使用 5 次,其 F^- 吸附率分别为 96.08%、92.98%、88.14%、73.97%、68.50%.由此可以得出, LHAGC 在重复使用 5 次后,仍能保持初始浓度为 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的含氟废水降至 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下,表明 LHAGC 吸附 F^- 的效果稳定.

3.5 LHAGC 吸附剂的形成机理初步分析

前面对 LHAGC 通过 IR、XRD 及 SEM 表征结果可以初步推测出 LHAGC 吸附剂的形成机理.原理示意图见图 11.

腐殖酸钠溶液是一种亲水性的胶体,当加入到 pH 较低的 Al^{3+} 、 La^{3+} 溶液中时,一方面 La^{3+} 通过腐殖酸上的羧基,羟基形成配位键而交联,让腐殖酸产生胶凝而聚集;另一方面,溶液中的 Al^{3+} 不断发生水解,缩聚反应, Al^{3+} 水解时产生的质子不断与腐殖酸分子上的羧基、羟基结合,促进铝盐水解聚合,同时也加剧了腐殖酸的胶凝,铝盐的水解缩聚产物与胶凝的腐殖酸共同聚集,在一定的条件下生成 La-腐殖酸/ Al_2O_3 凝胶复合体.如图所示.由前面 IR 图可知, La^{3+} 主要通过形成配位键与腐殖酸钠结合,而 Al^{3+} 与腐殖酸钠之间看不出共价键和配位键的作用,可能是通过分子间的氢键作用, π - π 堆积作用,给体-受体相互作用,疏水作用等结合的,虽然单个非共价键的键能较小,结合常数较低,但是这些分子间弱相互作用力可在一定条件下发生加合与协同作用,形成有一定方向性和选择性的强作用力(沈家胞和孙俊奇,2004),足以使得腐殖酸与 Al_2O_3 之间结合很牢固,这使得 LHAGC 具有较高的水稳定性.

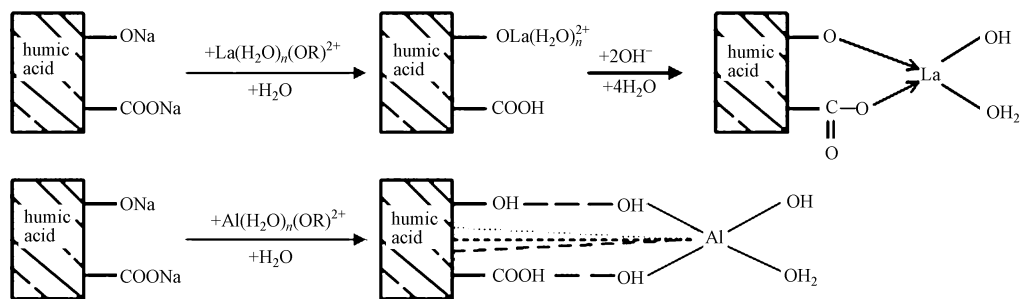


图 11 La-腐殖酸/ Al_2O_3 凝胶复合体形成的化学原理示意图

Fig.11 Chemical mechanism about the formation of La-Humic Acid / Al_2O_3 gels complex

4 结论(Conclusions)

1)相对于 NaA 而言,所制备的 LHAGC 具有更高的孔隙率,更大的比表面积. LHAGC 中铝主要以无定型的形态存在,在胶体聚合时 La³⁺ 不仅与 NaA 形成了配位键分子和离子交换,还与 NaA 中的一OH发生了络合反应.

2)所制备的 LHAGC 对水中 F⁻ 的吸附过程可用 Langmuir 等温方程和准二级动力学方程描述,用 Langmuir 等温方程计算出的最大吸附量为 219.30 mg·g⁻¹, F⁻ 在 LHAGC 上的吸附主要体现出化学吸附行为, LHAGC 对 F⁻ 的吸附过程复杂,颗粒内扩散可以控制吸附速率,但内扩散并非唯一的控制步骤, LHAGC 对 F⁻ 吸附过程还会受其它动力学过程的影响.

3)所制备的 LHAGC 用于水中 F⁻ 的吸附处理时,其适宜的 pH 值为 5~11,水溶液中 SO₄²⁻、NO₃⁻ 和 Cl⁻ 对 F⁻ 的去除没有影响,而 HCO₃⁻ 或 PO₄³⁻ 的存在使得 F⁻ 的吸附率略微下降.

4)吸附饱和的 LHAGC 在用 10⁻¹ mol·L⁻¹ NaOH 水溶液脱氟后,重新置于蒸馏水中,用 AlCl₃ 稳定混合液 pH 到 5,过滤.烘干后可以得到较好的再生效果.重复使用 5 次后,仍能将浓度为 25 mg·L⁻¹ F⁻ 模拟废水降至 10 mg·L⁻¹ 以下,突显出 LHAGC 稳定的吸附 F⁻ 效果.

责任作者简介:刘咏(1975—),女,教授,博士.研究方向:环境材料与水污染防治技术.E-mail:ly112003@aliyun.com.

参考文献(References):

Ayoub S, Gupta A K, Bhakat P B, *et al.* 2008. Investigations on the kinetics and mechanisms of sorptive removal of fluoride from water using alumina cement granules [J]. *Chemical Engineering Journal*, 14(1/3): 6-14

Bai J R, Wang Q, Qin H, *et al.* 2011. Kinetics and thermodynamics of adsorption of heavy metal ions onto fly ash from oil shale[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 39(5): 378-384

国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 1998. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社. 296-300

Gupta S S, Bhattacharyya K G. 2011. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: a review [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 162(1/2): 39-58

Ho Y S, McKay G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. *Process Biochemistry*, 34(5): 451-465

Ho Y S. 2004. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions [J]. *Scientometrics*, 59(1): 171-177

Huo Y K, Ding W M, Huang X, *et al.* 2011. Fluoride removal by lanthanum alginate bead: adsorbent characterization and adsorption mechanism[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19(3): 360-370

贾旭, 彭新晶, 张凤君, 等. 2011. 改性黏土除氟剂的吸附作用及其动力学研究[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 42(5): 1482-1488

刘咏, 刘娅, 洪利, 等. 2013. 金属离子-腐殖酸复合凝胶的制备及其对氟吸附研究[J]. *四川大学学报(工程科学版)*, 45(6): 188-195

Mahramanlioglu M, Kizilcikli I, Bicer I O. 2002. Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 115(1): 41-47

McKay G, Blair H S, Gardner J R. 1982. Adsorption of dyes on chitin. I. Equilibrium studies[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 27(8): 3043-3057

沈家胞, 孙俊奇. 2004. 超分子科学研究进展[J]. *中国科学院院刊*, 19(6): 420-424

Sit A D. 2001. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent /water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review [J]. *Journal of Physical Chemical Reference Data*, 30(1): 187-439

徐传海. 2009. 含氟废水治理技术研究进展[J]. *石化技术*, 16(2): 57-60

姚瑞华, 孟范平, 张龙军, 等. 2009. 负载金属镧的壳聚糖对氟离子的吸附动力学[J]. *离子交换与吸附*, 25(4): 319-326

张超杰, 周琪. 2002. 含氟水治理研究进展[J]. *给水排水*, 28(12): 26-29

赵梦华, 霍亚坤, 丁文明, 等. 2012. 铁-镧复合氧化物颗粒吸附剂除氟特性的研究[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 39(6): 90-94

Zhou Y M, Yu C X, Shan Y. 2004. Adsorption of fluoride from aqueous solution on La³⁺-impregnated cross-linked gelatin [J]. *Separation and Purification Technology*, 36(2): 89-94