

# 镧掺杂纳米材料合成及其高氟选择性吸附特性\*

郑国河 李剑超 卢堂俊 孙洪霞 张晓伟 李晓靖 付格娟

(陕西师范大学旅游与环境学院环境科学系, 陕西, 710062)

**摘 要** 采用共沉淀法制备了镧掺杂的纳米镁铝层状双氢氧化物材料(LDHs), 获得了一类对氟具有选择性的新型吸附材料. 实验表征了 LDHs、其焙烧产物(LDOs)以及吸附氟后的材料(F-LDHs)的微观形态、体相组成等性质的变化. 通过批处理试验和吸附柱试验对其工艺特性及影响因素进行了深入分析. 实验结果表明, 材料经 600°C 焙烧 10 min, 在含  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{SO}_4^{2-}$ , 氟浓度为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的配水中投加  $0.1 \text{ g}$  LDOs 吸附 240 min, 最高除氟率可达 93.53%; 在含  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{SO}_4^{2-}$  的氟溶液中, 镁铝铜 LDOs 吸附氟的容量高于镁铝 LDOs. 吸附柱实验中, 14 h 时出水氟含量小于国家标准 ( $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ); 共存阴离子对材料的除氟干扰强度排序为:  $\text{CO}_3^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ . 材料吸附氟后可用  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  洗脱, 并经 600°C 焙烧 10 min 再生, 再生 4 次后选择性除氟效果稳定.

**关键词** 镧, 掺杂, 纳米材料, 除氟.

目前, 国内外除氟的方法有很多, 主要有: 吸附法、离子交换法、沉淀法、电渗析法、电凝聚法、反渗透法等. 吸附法由于成本低、效果好而被广泛应用. 但常用的吸附材料成本高并且除氟容量低<sup>[1-3]</sup>, 在环境领域中的应用受到限制.

层状氢氧化物(layered double hydroxide, LDHs)因具有表面积高、吸附性能强、离子交换功能优越等特点. 焙烧后的产物(layered double oxides, LDOs)在水溶液中能够吸附去除环境中的无机污染物<sup>[4]</sup>、有机污染物<sup>[5]</sup>、放射性物质<sup>[6]</sup>等, 并可同时恢复重建其结构. 总体说来, 低价阴离子难以交换层间的高价阴离子<sup>[7, 8]</sup>, 因此, 在高价阴离子存在的水环境中, LDHs 的焙烧产物 LDOs 很难选择性去除氟.

稀土金属氧化物对水中的氟离子具有较高的吸附选择性<sup>[9]</sup>. 镧具有稀土金属的典型特点, 能够与大多数非金属元素形成稳定的化合物<sup>[9]</sup>. 有人制备了镧氧化膜硅胶进行除氟实验, 在偏酸性介质中镧的多核羟基化合物易与水中的氟发生络合反应, 形成稳定的氟镧络合物<sup>[10]</sup>.

本实验将镧引入到镁铝 LDH 中, 结合层状氢氧化物的高表面积和对阴离子的强吸附性能, 得到一种高吸附容量和高选择性的新型除氟材料, 为含氟废水、高氟区和城市饮用水的处理提供参考.

## 1 实验部分

### 1.1 LDHs 及其焙烧产物的制备

LDHs 采用共沉淀法中的双滴定法制备<sup>[11, 12]</sup>: A 溶液为  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 和  $\text{LaCl}_3$  ( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 溶液按物质的量之比 3:1:0.1 的混合溶液; B 溶液为  $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaOH}$  和  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的混合溶液. 在一定温度下, 将 B 溶液缓慢滴加到剧烈搅拌的 A 溶液中, 控制最终 pH 值为 9.5. 滴加完毕剧烈搅拌 30 min, 晶化 2 h 后抽滤洗涤, 105°C 烘干, 研磨过 60—80 目筛取中间物, 得到 LDHs. 将 LDHs 在一定温度下焙烧一定时间, 得到相应的焙烧产物, 记为 LDOs. 焙烧产物吸附氟以后记为 F-LDHs. 用同样的方法制取镁铝 LDH 及其焙烧产物备用.

### 1.2 吸附实验

模拟含氟水样: 以  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$  为背景值配置氟浓度为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的含氟废水. 在考察共存阴离子对吸附氟的影响时, 采用含有不同浓度  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  的去离子

2008 年 12 月 23 日收稿.

\* 国家自然科学基金(50309011); 国家级星火计划(2006EA850047); 教育部留学回国人员科研启动基金(08501041585)资助.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

水配制。

吸附柱由透明玻璃管制作,柱内填装吸附剂,高度为 9.5cm,内径为 0.41cm,堆积密度为  $0.28 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。调模拟含氟水样 pH 值为 5—6 之间,以  $0.9 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  的流速过柱,流出液定容,每隔 1h 测定流出液氟浓度,计算除氟率。

### 1.3 材料的再生

先用  $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  氟溶液按固液比为 1:20 饱和和吸附两次,再用  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液按固液比 1:50 振荡洗脱 10h。

### 1.4 分析方法

D/M ax-3c 型全自动衍射仪(日本 Rigaku)对 LDHs 相应金属氧化物 LDOs 及其吸附氟以后的 F-LDHs 进行 X 射线衍射(XRD)分析:测试条件为 Cu K $\alpha$  辐射,最大管电压 60kV,最大管流 80mA,扫描速度  $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ,2 $\theta$  扫描范围  $5^\circ$ — $75^\circ$ 。

电镜扫描采用 Quanta 200 型环境扫描电镜(荷兰 FEI 公司),扫描条件为:环境真空模式下 30kV 时,最大束流 3.5mm。同时用 EDAX 公司能谱仪对材料中元素进行能谱分析,检测元素含量。

采用氟选择电极法(GB5749-85)检测氟。

## 2 结果与讨论

### 2.1 LDHs 及其焙烧产物分析

对 LDHs、LDOs 以及 F-LDHs 进行 X 射线衍射分析,结果见图 1。在 LDHs 曲线中,各衍射峰峰窄且尖,杂峰少且低,表明有良好的结晶度,并且产物出现了 LDH 层状结构所特有的 (003), (006), (009) 和 (110) 等晶面的特征衍射峰,与 Goh<sup>[13]</sup> 和 Lv L<sup>[14]</sup> 研究结果一致。60° 附近出现的双峰曲线表明产物具有理想的层状结构。LDOs 曲线显示,表征 LDH 结构的几个特征峰完全消失,表现为 MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶体的衍射峰。F-LDHs 曲线中部分重现了水滑石层状结构的主衍射峰 (003) 和 (006),表明原有的层状结构得到了部分的恢复,氟离子插入了层间 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 离子的位置,恢复重建其原有的层状结构。由图 1 可见,结构重建后的 F-LDHs 特征峰强度明显小于原有的 LDHs,表明结晶强度明显下降<sup>[13]</sup>。

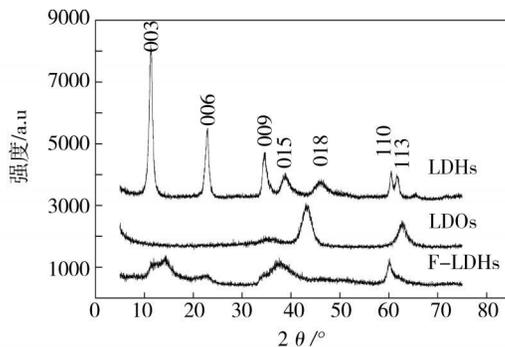


图 1 合成样品的 X 射线衍射图

Fig 1 XRD patterns of the samples

经检测,LDH 中  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  的原子百分数分别为 32.78%, 11.92%, 1.40%,  $\text{Mg}^{2+} : \text{Al}^{3+} : \text{La}^{3+} = 2.75 : 1 : 0.1$ , 原料液中  $\text{Mg}^{2+} : \text{Al}^{3+} : \text{La}^{3+} = 3 : 1 : 0.1$ , LDH 中各金属离子与原料液的配比基本一致,说明各金属离子在合成过程中沉淀比较完全。

图 2 是 LDHs、LDOs 和 F-LDHs 的 ESEM 图。图 2 中,LDHs 颗粒表面呈层片状,颗粒多分散。LDOs 层片状形貌消失。F-LDHs 恢复层状结构,重建坍塌的层状结构。

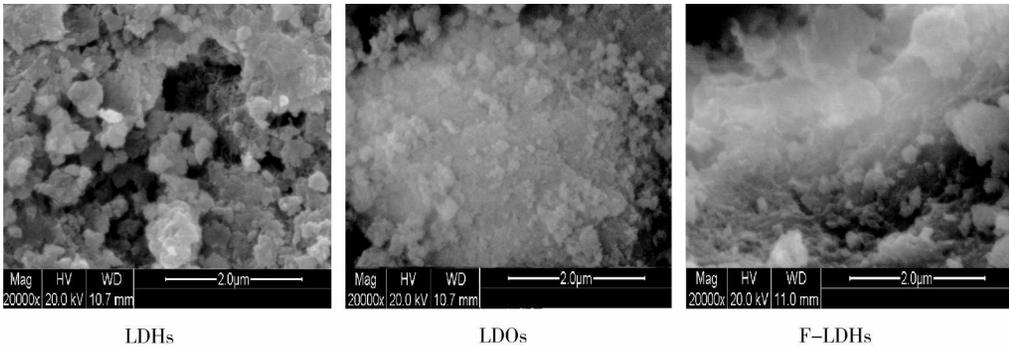


图 2 材料的 ESEM 照片

Fig 2 The ESEM images of materials

### 2.2 焙烧对除氟效果的影响

从图 3可以看出, LDHs对水体氟的吸附量很低, 仅为  $0.46\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 焙烧后, LDOs的吸附容量随焙烧温度的增高呈现出先上升后下降的态势. 经  $200^\circ\text{C}$ 焙烧对氟的吸附容量为  $0.61\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $400^\circ\text{C}$ 焙烧后对氟的吸附容量为  $2.02\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $600^\circ\text{C}$ 焙烧后, 对氟的吸附容量达到最大, 为  $3.51\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 吸附率为 87%, 当焙烧温度超过  $600^\circ\text{C}$ 后, 材料对氟的吸附量迅速下降.

焙烧温度对材料的吸附性能影响很大, 是因为水滑石类化合物是通过离子交换对水溶液中的阴离子进行吸附, 焙烧前  $\text{CO}_3^{2-}$  在 LDHs层间性质很稳定, 氟离子很难将其置换出来<sup>[15]</sup>, 因此吸附效果不明显, 当 LDHs加热到  $450^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$ 后, 大部分的  $\text{CO}_3^{2-}$  被转变为  $\text{CO}_2$ , 此时层与层之间出现空位, 利于对氟的吸附. 当温度超过  $600^\circ\text{C}$ 后, 层状结构被严重破坏, 生成均匀的复合氧化物, 吸附性能下降. 综合考虑后, 实验选择  $600^\circ\text{C}$ 焙烧材料.

图 4表明, 材料在  $600^\circ\text{C}$ 焙烧 10min后吸附容量即达最大值, 后续波动不大. 因此, 实验中选择  $600^\circ\text{C}$ 焙烧 10min.

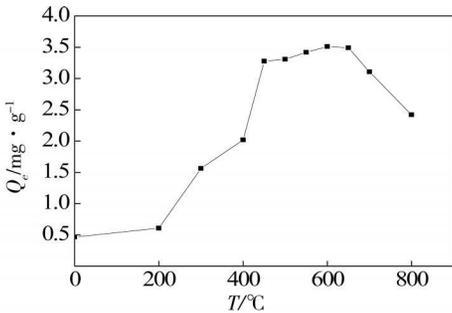


图 3 焙烧温度对除氟效果的影响

Fig 3 Effect of firing temperature on fluoride adsorption

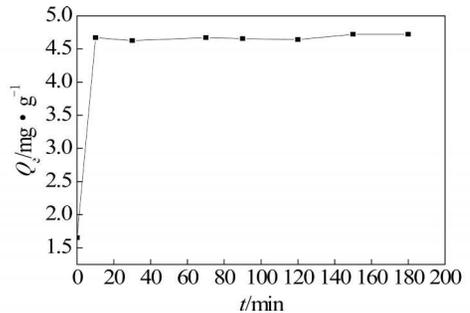


图 4 焙烧时间对除氟效果的影响

Fig 4 Effect of firing time on fluoride adsorption

### 2.3 吸附时间和 pH 值对吸附量的影响

图 5表明, 材料对氟的吸附在前 120min内进行最快, 吸附 240min后缓慢趋于平衡. 这主要是因为吸附过程分为刚开始的快反应阶段和随后的慢反应阶段, 这两个反应分别对应于表面位置的离子交换吸附和层间的离子交换. 本实验选择吸附 240min

图 6显示在配水 pH 值为 4—11 的范围内对氟的吸附量呈现出先上升后下降的态势.  $\text{pH} = 4$ 时, 吸附量约为  $3.95\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 5.5$ 时, 吸附量为  $4.00\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 9$ 时, 吸附量约为  $3.82\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . 在  $\text{pH} = 11$ 时, 材料的吸附量下降为  $3.52\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ .

在低 pH 时, 溶液中有 HF 生成, 减少了氟在材料上的吸附; 在高 pH 值时, 溶液中  $\text{OH}^-$  增多, 与氟产生竞争吸附, 致使吸附量下降幅度较大, 这与其它材料吸附氟的情况一致. 当 pH 值为 5.5 左右时除氟率达到最大, 此时除氟率约为 93.53%, 与多数材料吸附氟情况相似. 在 pH 值在 5.5—9 范

围内, 材料对氟的吸附效果较为稳定. 通常情况下, 天然含氟水的 pH 值一般多在 7.5—8.5, 因此该材料在不用调 pH 值的情况下即可较好地应用于天然含氟水的处理.

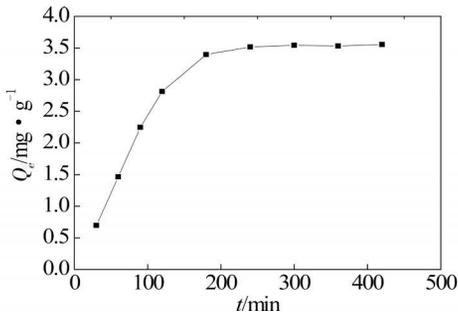


图 5 吸附量与吸附时间的关系

Fig 5 Relationship of adsorption capacity with time

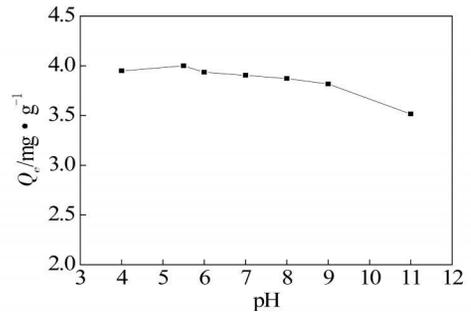


图 6 pH 值对除氟效果的影响

Fig 6 Effect of pH on fluoride adsorption

## 2.4 等温吸附线

镁铝 LDOs 和镁铝镧 LDOs 对氟的吸附等温线用 Freundlich 等温式拟合表明, 两种材料对氟的吸附量都随氟浓度的升高而增加. 镁铝 LDOs 对氟的吸附等温式为  $Q = 8.56C^{0.48}$ , 相关系数为  $R = 0.96$ . 镁铝镧 LDOs 的吸附等温式为  $Q = 20.01C^{0.22}$ , 相关系数为  $R = 0.96$ . 后者的理论吸附容量为  $20.01 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 优于前者的  $8.56 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . 表明 La 的加入增加了材料的吸附容量.

## 2.5 共存阴离子对选择性吸附的影响

图 7 为共存阴离子对镁铝 LDOs 和镁铝镧 LDOs 除氟率的影响. 由图 7 可知, 随着共存阴离子浓度的增大, 两种材料对水体氟的去除率下降逐渐趋缓, 镧掺杂的镁铝 LDOs 对水体氟的选择性明显高于一般的镁铝 LDOs. 图 7 可见, 在相同浓度下  $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$  对两种材料吸附氟的影响较小, 当  $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$  浓度都为  $500 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  时, 镁铝 LDOs 对氟的去除率分别为 54.82% 和 45.56%, 镁铝镧 LDOs 分别为 57.23% 和 49.13%.  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  对两种材料吸附氟的干扰较大, 当浓度分别为  $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  时, 镁铝 LDOs 对氟的去除率分别为 34.0% 和 28.7%, 掺杂镧以后, 对氟的去除率分别上升为 44.4% 和 40.6%.  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  被层状氢氧化物优先吸附, 在一定程度上抑制了材料对氟的吸附. 总体而言, 共存阴离子对材料的除氟性能影响大致可按  $\text{CO}_3^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$  排序.

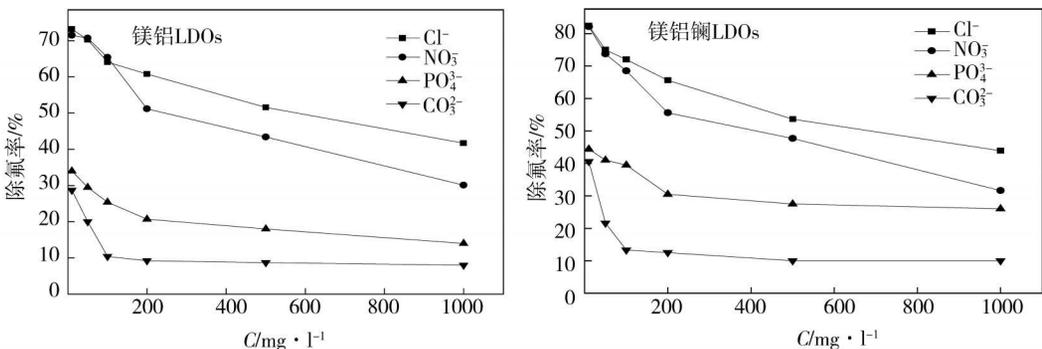


图 7 共存阴离子对除氟率的影响

Fig 7 Influence of negative ion for defluoridation results

## 2.6 吸附柱实验

图 8 数据显示, 流动过柱前期流出液氟含量低于  $0.3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , 在吸附柱运行至 14h 时, 出水氟浓度低于  $1.0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , 除氟率为 90.7%; 运行后期, 除氟率有所下降, 但降幅较小, 运行至 21h 除氟率仍接近 75%, 除氟效果明显.

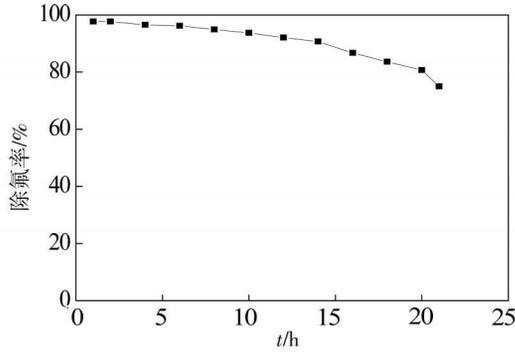


图 8 流动过柱除氟效果

Fig 8 The results of adsorption column for defluorination

## 2.7 材料的再生

初次用  $0.5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  洗脱 10h 后, 氟洗脱率即可达到 100%。将洗脱好的材料于  $600^\circ\text{C}$  焙烧 10min 再生, 然后再进行除氟实验, 重复 4 次除氟率分别为 87.5%, 79.7%, 75.8%, 69.3%。多次再生后除氟率略有下降, 但其后去除率趋于稳定, 这说明该材料具有良好的吸附重复性。

## 3 结论

(1) 实验采用共沉淀法按  $\text{Mg}:\text{Al}:\text{La}=3:1:0.1$  制备了镁铝镧 LDHs。经检测, LDHs 层状结构明显, 晶相结构完整, 结晶度高。

(2) 在离子交换和氟镧络合的双重作用下, 镁铝镧 LDHs 抗阴离子干扰的能力明显优于镁铝 LDHs, 对水体氟的选择性吸附也高于镁铝 LDHs, 共存阴离子对氟选择性干扰排序大致为  $\text{CO}_3^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 。

(3) 利用制备的镁铝镧层状氢氧化物处理  $200\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}\text{SO}_4^{2-}$  共存的  $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  含氟配水, 对氟的去除率可达 93.53%。

## 参 考 文 献

- [1] Tripathy S S, Raichur A M, Abatement of Fluoride from Water Using Manganese Dioxide-Coated Activated Alumina [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **153** (3): 1043–1051
- [2] Tahak M, Ait Haddou A, El Habbani R et al, Comparison of The Performances of Three Commercial Membranes in Fluoride Removal by Nanofiltration, Continuous Operations [J]. *Desalination*, 2008, **255** (1–3): 209–219
- [3] Mathibalan T, Viraraghavan T, Adsorption of Cadmium from Aqueous Solutions by Perlite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, **94** (3): 291–303
- [4] 范杰, 许昭怡, 郑寿荣, Mg-Al 型水滑石对水溶液中  $\text{F}^-$  的吸附 [J]. *环境化学*, 2006, **25** (4): 425–428
- [5] Inacio J, Taviot-Guho C, Forano C et al, Adsorption of MCPA Pesticide by Mg-Al layered Double Hydroxides [J]. *Applied Clay Science*, 2001, **8** (5–6): 255–264
- [6] 张树芹, 侯万国, 王文兴, 对硝基苯酚在镁铝型双金属氢氧化物及其煅烧产物上的吸附 [J]. *山东大学学报 (理学版)*, 2007, **42** (9): 19–24
- [7] Chao Y F, Chen P C, Wang S L, Adsorption of 2,4-D on Mg/Al- $\text{HNO}_3$  Layered Double Hydroxides with Varying Layer Charge Density [J]. *Applied Clay Science*, 2008, **40** (1–4): 193–200
- [8] Unal U, Short-Time Hydrothermal Synthesis and Delamination of Ion Exchangeable Mg/Ga Layered Double Hydroxides [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, **180**: 2525–2533
- [9] 余春香, 周钰明, 负载镧氟离子吸附剂的制备及其性能研究 [J]. *中国稀土学报*, 2002, **20** (3): 125–128
- [10] Hermos M C, Pavlovic I, Ulbrani M A et al, Hydrocalcite as Sorbent for Trinitrophenol: Sorption Capacity and Mechanism [J]. *Water Research*, 1996, **30** (1): 171–177
- [11] Clause O, Goncalves Coelho M, Gazzano M et al, Synthesis and Thermal Reactivity of Nickel-Containing Anionic Clays [J]. *Applied Clay Science*, 1993, **8** (2–3): 169–186
- [12] Shen J, Guang B, Tu M et al, Preparation and Characterization of Fe/MgO Catalysts Obtained from Hydrocalcite-Like Compounds.

- [ J ] . *Catalysis Today*, 1996, **30** (1-3) : 77-82
- [ 13 ] Goh KH, Lin T T, Dong Z. Application of Layered Double Hydroxides for Removal of Oxyanions: A Review [ J ] . *Water Research*, 2008, **42** : 1343-1368
- [ 14 ] Lv L, He J, Wei M et al. Factors Influencing the Removal of Fluoride from Aqueous Solution by Calcined Mg-Al- $\text{CO}_3$  Layered Double Hydroxides [ J ] . *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **133** (1-3) : 119-128
- [ 15 ] Gilman G P, Noble M A, Raven M D. Anion Substitution of Nitrate-Saturated Layered Double Hydroxide of Mg and Al [ J ] . *Applied Clay Science*, 2008, **38** : 179-186

## SYNTHESIS OF La DOPED NANO MATERIALS USED IN HIGH-SELECTIVE DEFLUORINATION

ZHENG Guo-he LI Jian-chao LU Tang-jun SUN Hong-xia

ZHANG Xiao-wei LI Xiao-jing FU Ge-juan

(Environmental Science Department, Tourism and Environment College, Shaanxi Normal University, Shaanxi 710062, China)

### ABSTRACT

A defluorination nano-material La-doped layered double hydroxides (LDHs) was synthesized by coprecipitation in this study. The microstructure and component of LDHs, its calcined and fluoride-adsorbed products LDOs and F-LDHs were characterized by SEM, XRD and XRF. In addition, defluorination performance and influence factors of LDHs were adequately analyzed through batch and adsorption column and experiments. The results showed that for  $10 \text{ mg F} \cdot \text{l}^{-1}$  water containing  $200 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{SO}_4^{2-}$ , and with 240 min reacting time, the maximum fluoride removal rate reached 93.53% using an adsorbent of LDO calcined 10 min at  $600^\circ\text{C}$ . Moreover, adsorption capacity of Mg/Al/La LDOs was larger than that of Mg/Al LDOs, and the adsorption behaviors are fit with Freundlich adsorption isotherm. Fluoride adsorption was slightly influenced by inorganic anions in solution in the following order  $\text{CO}_3^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ . In addition, after elution with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution and 10 min calcination at  $600^\circ\text{C}$ , the adsorbent was regenerated for 4 experimental cycles.

**Keywords** La doped nano materials, defluorination