

顾浩, 许昭怡, 李丽媛, 等. 2009 氧化铝负载镧去除水中 F^- 的研究[J]. 环境科学学报, 29(3): 589–593

Gu H, Xu ZY, Li LY, *et al*. 2009. Removal of fluoride from water using lanthanum oxide-coated alumina[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 29(3): 589–593

氧化铝负载镧去除水中 F^- 的研究

顾浩, 许昭怡*, 李丽媛, 刘凤玲, 郑寿荣

污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 南京 210093

收稿日期: 2008-04-18 修回日期: 2008-07-21 录用日期: 2009-01-14

摘要: 通过固相反应合成了氧化铝负载的氧化镧吸附剂并研究了其对水中 F^- 的吸附. 结果表明, 合成的材料对 F^- 有很好的去除效果, 最大吸附量达到 53.4 mg g^{-1} ; 适当提高吸附温度和氧化镧负载量都能在一定范围内提高吸附量; 较低的固相反应焙烧温度有利于提高去除率, 随着焙烧温度的升高, 吸附量从 170°C 焙烧的 42.2 mg g^{-1} 下降到了 350°C 焙烧的 32.9 mg g^{-1} . 同时, 吸附剂表现出了很好的适应性, 在较宽的 pH 范围内都能保持较高的吸附量.

关键词: 氧化镧; 氧化铝; 负载; 氟离子; 吸附

文章编号: 0253-2468(2009)03-589-05 中图分类号: X131.2 文献标识码: A

Removal of fluoride from water using lanthanum oxide-coated alumina

GU Hao, XU Zhaoyi*, LI Liyuan, LU Fengling, ZHENG Shourong

State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093

Received 18 April 2008 received in revised form 21 July 2008 accepted 14 January 2009

Abstract Lanthanum oxide-coated alumina was prepared by a solid-state reaction, and its ability to adsorb fluoride from aqueous solution was investigated. Results showed that the adsorbent had a high capacity with the maximum adsorption capacity of 53.4 mg g^{-1} . Increasing the loading of lanthanum oxide as well as the adsorption temperature enhanced fluoride adsorption. The high fluoride adsorption capacity could be retained over a relatively wide pH range (pH 6 to 9). Increasing the calcination temperature from 170°C to 350°C led to a decrease of fluoride adsorption capacity from 42.2 to 32.9 mg g^{-1} .

Keywords lanthanum oxide; alumina; coat; fluoride; adsorption

1 引言 (Introduction)

人体从饮用水中摄入过量的氟可导致氟斑牙和氟骨症等地方性疾病, 严重者可引起氟中毒 (张强国等, 2005). 我国生活饮用水卫生标准 (GB 5749-2006) 规定饮用水中的氟化物含量限值为 1.0 mg L^{-1} . 去除水中氟离子的常用方法包括离子交换、共沉淀、电渗析和吸附等 (Vaaramaa *et al*, 2003; Ku *et al*, 2002; Amor *et al*, 2001; 范杰等, 2006), 其中吸附法因其高效、经济的特点得到了广泛应用. 研究较多的吸附剂有活性氧化铝、活性炭、骨碳及磷酸三钙等 (Huang *et al*, 1999; Ku *et al*,

2002), 然而这些材料对 F^- 的吸附容量较低, 选择性较差, 且受 pH 影响很大. 近年来, 为了充分提高吸附的选择性和效率, 更好地利用活性组分, 负载金属离子的除氟吸附剂见于报道 (Luo *et al*, 2004), 同时, 研究表明, 稀土元素对 F^- 表现出高吸附选择性和吸附量 (Wasay *et al*, 1996; 马刚平等, 1999).

氧化铝是一种廉价易得、结构稳定的载体, 可以有效地分散活性组分. 本研究中拟将稀土氧化物氧化镧负载在氧化铝表面, 制备除氟吸附材料. 旨在通过 X 射线衍射研究氧化镧在载体上的存在形式, 以及活性组分和载体在不同条件下对水中 F^- 的吸附行为.

基金项目: 国家自然科学基金 (No 40402022, 20677026); 江苏省科技项目 (No BK2005417, BS2007100); 国家科技支撑计划项目 (No 2006BA C02A 15)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No 40402022, 20677026), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No BK2005417, BS2007100) and the High-Tech Research and Development Program of China (No 2006AA06Z383)

作者简介: 顾浩 (1983-), 男; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: zhaoyiku@nju.edu.cn

Biography: GU Hao (1983-), male * Corresponding author, E-mail: zhaoyiku@nju.edu.cn

2 实验部分 (Experimental)

2.1 实验材料和仪器

F⁻水溶液由氟化钠 (AR) 配制, 氧化铝、硝酸镧、硝酸钠、柠檬酸钠、氢氧化钠、盐酸均为分析纯; 溶液均由去离子水配制。

样品结构分析采用 X 射线衍射分析仪 (D / max-RA 型 X 射线衍射仪, 日本理学 RigaKu 公司), 用 pF-1 型氟离子选择电极 (上海精密科学仪器有限公司) 检测 F⁻, pH 值调节、测定使用 pH S-3C 型 pH 计 (上海精密科学仪器有限公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 总离子强度调节缓冲溶液的配制 称取 14.7g 的二水合柠檬酸钠和 21.25g 的硝酸钠, 溶解定容至 250mL, 调节 pH 值到 6 得到所需的离子强度缓冲溶液, 即 0.2mol L⁻¹ 柠檬酸钠-1mol L⁻¹ 硝酸钠。

2.2.2 吸附剂的制备 为了确保材料结构的稳定性, 本实验通过固相反应合成吸附剂。先将氧化铝在 500℃ 下焙烧 4h 冷却至室温。分别称取一定量的硝酸镧和焙烧预处理后的氧化铝, 混合研磨均匀, 在设定温度下焙烧 2h 自然冷却后备用。

2.2.3 样品表征 使用 X 射线衍射分析仪对载体和不同温度下合成的吸附剂进行结构表征。

2.2.4 F⁻ 吸附 吸附等温线测定: 取 F⁻ 初始浓度为 4~80mg L⁻¹, pH 值为 6 的 NaF 溶液, 移入 5mL 总离子强度缓冲溶液定容至 25mL, 加入 170℃ 下硝酸镧和氧化铝按质量比 1:3 混合焙烧得到的吸附剂 0.025g 加塞密闭。转入恒温振荡器中, 分别在 15℃、25℃、35℃ 下, 以 100r min⁻¹ 的转速振荡, 预实验结果证明 24h 可以确保达到吸附平衡。平衡后的溶液用 0.22μm 的滤膜过滤, 用氟离子选择电极测定残留在溶液中的 F⁻ 的浓度, 计算相应的平衡吸附量。F⁻ 在所合成的吸附剂上的平衡吸附量 Q_e (mg g⁻¹) 按下式计算:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (1)$$

式中, V 为溶液体积 (L), C₀ 和 C_e 分别为 F⁻ 的初始浓度和平衡浓度 (mg L⁻¹), M 为吸附剂质量 (g)。

负载量对吸附效果的影响: 采用硝酸镧和氧化铝的质量比 (以 La/Al 表示, 下同) 分别为 1:2 1:3 1:4 的混合物, 在 170℃ 下焙烧得到 3 种不同的吸附剂, 分别对氟离子进行吸附, 考察负载量对吸附效

果的影响。吸附温度为 25℃, 溶液初始 pH = 6

焙烧温度对吸附效果的影响: 不同温度 (170 250 300 350℃) 下焙烧得到的一系列吸附剂在 25℃, pH = 6 的条件下吸附氟离子, 考察焙烧温度对吸附效果的影响。样品中 La/Al 均为 1:3

初始 pH 值对吸附效果的影响: 配制 F⁻ 初始浓度为 80mg L⁻¹ 的溶液, 调节 pH 值在 2~10 的范围内, 分别加入 La/Al = 1:3 170℃ 下混合焙烧得到的吸附剂 0.025g 测定其吸附效果。

3 结果 (Results)

3.1 物相结构

图 1 是载体氧化铝和不同温度下焙烧制备的 La/Al = 1:3 的负载型氧化镧/氧化铝吸附剂的 XRD 图谱。氧化铝是一种常见的载体, 其衍射特征峰较为明确。从图 1 可以看出, 通过固相反应合成的吸附剂, 尽管其焙烧温度不同, 但衍射图谱相似, 都出现了对应于氧化铝的衍射特征峰; 并且都没有氧化镧的衍射特征峰出现 (William *et al.*, 2006)。这表明, 经焙烧后氧化镧很好地以单层铺展的形式分散到了载体表面 (Xie *et al.*, 1990 王春明等, 2003)。

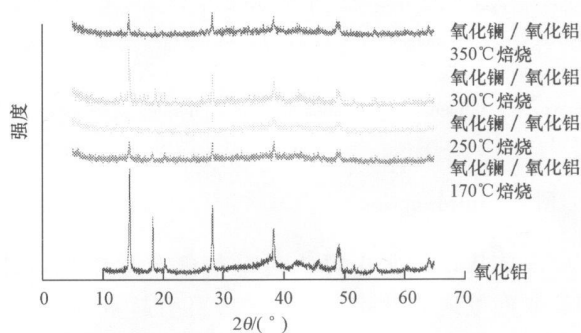


图 1 载体和样品的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD of carrier and samples

3.2 F⁻ 吸附等温线

图 2 为 15℃、25℃ 和 35℃ 下 F⁻ 在吸附剂 (La/Al = 1:3 170℃ 下混合焙烧) 上的吸附等温线。结果显示, 不同温度下的吸附效果存在一定的差异, 由 15℃ 下的平衡吸附量为 35.5mg g⁻¹ 增加到了 25℃ 下的 42.2mg g⁻¹; 35℃, 平衡浓度为 10mg L⁻¹ 时, 该吸附剂的平衡吸附量达 44.9mg g⁻¹, 呈现明显优于传统吸附剂的除 F⁻ 效果 (Ku *et al.*, 2002 Li *et al.*, 2003)。氧化镧对水中 F⁻ 的吸附属于化学吸附 (马刚平等, 1999; Sujana *et al.*, 1997), 平衡吸附量随着反应温度的上升而增大, 这与本文的实验结

果是一致的, 后文中将继续讨论可能发生的化学行为. 同时, 吸附等温线上升阶段斜率很大, 反映出吸附过程迅速达到平衡; 合成的吸附剂在较低浓度下对 F^- 表现出了很好的去除效果, 当平衡浓度在 5 mg L^{-1} 时, 吸附量就已经达到了平衡吸附量的 80% 以上.

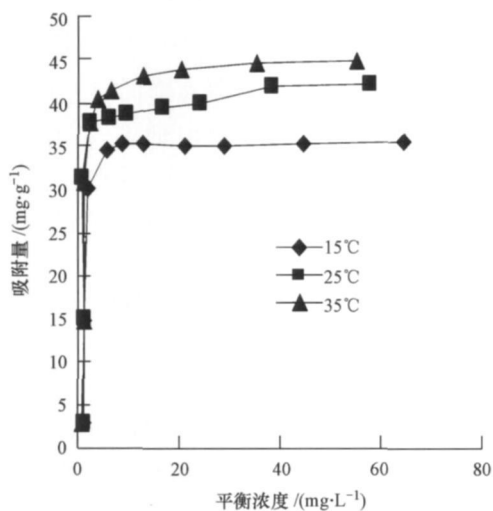


图 2 F^- 吸附等温线

Fig 2 Fluoride adsorption isotherms

3.3 镧的负载量对材料吸附性能的影响

图 3 为 25°C 下 Al_2O_3 和不同镧负载量的吸附剂对 F^- 的吸附等温线. 在较宽的平衡浓度范围内氧化铝对 F^- 的吸附量始终不到 1 mg g^{-1} . 因此, 可以认为, 在整个吸附过程中氧化铝仅仅是充当载体, 对

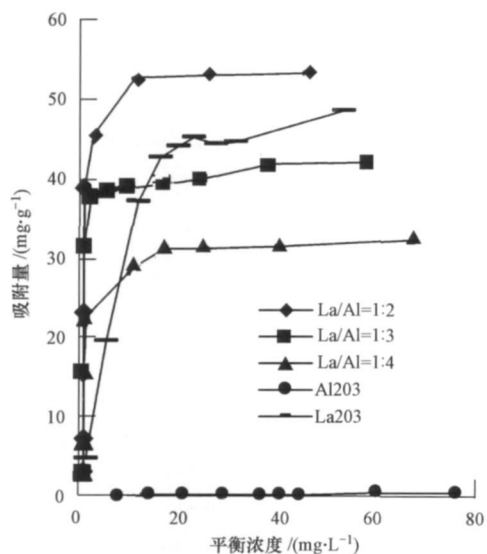


图 3 镧负载量对吸附效果的影响

Fig 3 Effect of the lanthanum quantity on the removal of F^-

F^- 去除的贡献可以忽略. 另一方面, 随着负载型吸附剂中镧的负载量增加, 吸附效果显著提高. $\text{La}/\text{Al} = 1:4$ 的吸附剂, 其平衡吸附量为 32.4 mg g^{-1} ; 负载量提高到 $\text{La}/\text{Al} = 1:2$ 时, 平衡吸附量增大到 53.4 mg g^{-1} , 表明对 F^- 的吸附中起作用的活性组分是镧, 吸附量随该活性组分质量增加而增大. 同时对相同温度下硝酸镧煅烧得到的氧化镧样品的吸附等温线可以得出, 纯氧化镧表现出了一定的吸附能力, 当合成材料中镧的含量达到一定比例时, 其吸附效果要好于单纯的氧化镧, 这应该这是由于氧化铝起到了很好地分散活性组分的效果, 有效地抑制了氧化镧的烧结.

3.4 焙烧温度对材料吸附性能的影响

图 4 为 170°C 、 250°C 、 300°C 和 350°C 下焙烧得到的材料在 25°C 下对 F^- 的吸附等温线. 结果显示, 随着焙烧温度的升高, 平衡吸附量呈下降趋势, 从 170°C 焙烧的 42.2 mg g^{-1} 下降到了 350°C 焙烧的 32.9 mg g^{-1} . 在 $170 \sim 300^\circ\text{C}$ 这一温度区间内焙烧得到的吸附剂, 其吸附效果相差不大, 平衡吸附量保持在 $41.1 \sim 42.2 \text{ mg g}^{-1}$ 之间, 且都保持了在较低平衡浓度下的较好吸附效果, 因而可以在一个较低的温度下合成效果较好的吸附剂.

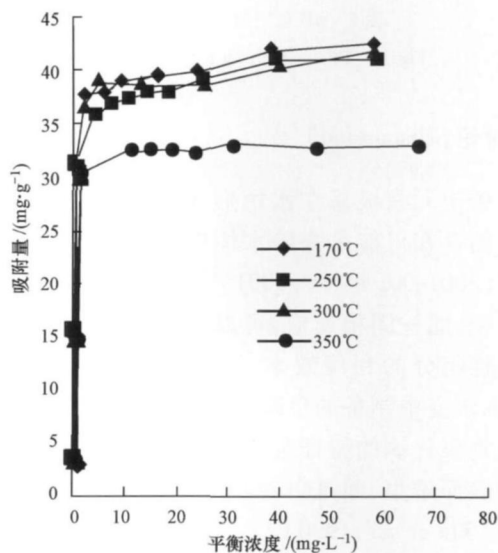


图 4 焙烧温度对吸附效果的影响

Fig 4 Effect of calcination temperature on the removal of F^-

3.5 初始 pH 值对材料吸附性能的影响

图 5 为不同 pH 条件下, 170°C 焙烧得到的吸附剂 ($\text{La}/\text{Al} = 1:3$) 对初始浓度为 80 mg L^{-1} 的 F^- 的吸附效果. 初始 pH 值为 3.2 时, 平衡吸附量仅为 20.1 mg g^{-1} ; 随着 pH 值逐渐上升, 吸附量也随之提

高. pH值为 4.5 时, 平衡吸附量为 $37.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 当 pH 值进一步提高时, 吸附量的增加趋缓, 到 $\text{pH} = 6$ 时达到极大值 $42.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 之后一直到 $\text{pH} = 9.1$, 合成吸附剂都保持较好的吸附效果. 随着碱性逐渐增强, 吸附量急剧下降, 到 $\text{pH} = 10.5$ 时, 吸附量仅为 $10.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 约为最大吸附量的 25%; $\text{pH} = 11$ 时, 仅有 $5.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 这表明, pH 值对吸附效果的影响显著.

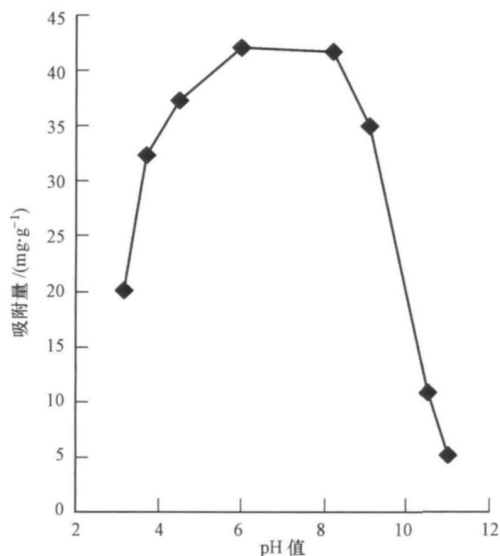


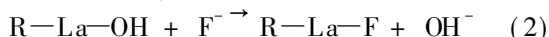
图 5 pH 值对吸附效果的影响

Fig. 5 Effect of pH on the removal of F^-

4 讨论 (Discussion)

稀土元素极易在水中形成水合氧化物, 其表面羟基的存在可能是去除水体中氟离子的关键 (李晓云等, 2001; Xu *et al.*, 2001). 氧化铝拥有较大的比表面积, 通过固相反应, 可以将镧分散在其表面, 提高活性组分的利用效率, 进而提高吸附量. 图 1 显示, 本研究中制备的负载型吸附材料的 XRD 图谱未观察到氧化镧的特征吸收峰, 表明氧化镧没有在载体的表面聚集, 而是以单层分散的形式负载在载体表面 (Xie *et al.*, 1990).

同时, 氟在氧化物表面上的吸附主要表现为配体交换机制, 其吸附量与氧化物表面的羟基含量密切相关 (李晓云等, 2001; Sujana *et al.*, 1997). 对于本实验合成的材料, 其除氟的机理可简单表示为:



因而, 当焙烧温度升高时, 由于脱羟基作用, 致使吸附剂表面羟基含量降低, 进而降低吸附容量, 这与图 4 的结果是吻合的.

pH 值的变化可影响吸附效果. 当 pH 值较低时 ($\text{pH} < 4.5$), 可能存在着 H^+ 与 F^- 化合形成弱酸, 导致吸附量下降的机制. 而当 pH 值较高时 ($\text{pH} > 9.1$), 吸附量降低的原因可能是多方面的. 首先, 在这一 pH 范围内, 当 pH 值未达到氧化镧零电荷点 ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 10.34$) (Chattha *et al.*, 1999) 时, 吸附量降低可能主要是 OH^- 与 F^- 竞争吸附的结果; 然后, 随着 pH 值进一步升高, 超过其 pH_{pzc} 时, 吸附剂对水体中 F^- 的排斥作用可能是吸附量降低的主要原因. 这一结果与其它金属负载的吸附剂得到的结果基本一致 (Zhou *et al.*, 2004; Liao *et al.*, 2005). 对照图 5 还可以得出, 在饮用水和水源水对应的 pH 范围内, 本研究合成的负载型吸附材料都能保持较高的吸附容量, 这为其潜在的工业化应用提供了保证.

5 结论 (Conclusions)

1) 氧化镧对水体中的 F^- 有较高的吸附容量, 通过固相反应将其负载在氧化铝表面, 获得了高效除氟吸附材料, 对 F^- 的最大吸附量达 $53.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 明显优于传统吸附剂.

2) 在所合成的负载型材料中, 活性组分镧的负载量决定了吸附剂的吸附效果. 固相反应的焙烧温度也影响材料的吸附效果, 焙烧温度为 350°C 时, 吸附量为 $32.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 低于焙烧温度为 170°C 时的吸附量 $42.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 溶液 pH 值影响材料的吸附效果, 但在 $\text{pH} = 6 \sim 9$ 的天然水体一般 pH 值范围内, 吸附效果不低于 $35.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 显示了该吸附剂具有较宽的 pH 适用范围.

责任作者简介: 许昭怡, 女, 教授, 博士生导师. 研究方向为水污染控制及环境功能材料. E-mail: zhaoyiku@nju.edu.cn

参考文献 (References):

- Amor Z, Bariou B, Maneri N, *et al.* 2001. Fluoride removal from brackish water by electrodialysis [J]. *Desalination*, 133 (3): 215-223
- Chattha M S, Subramanian S, Watkins W L H. 1999. Composite Catalysts for hydrocarbon oxidation [P]. US, 5866498. 02/02/1999
- 范杰, 许昭怡, 郑寿荣, 等. 2006. Mg-Al 型水滑石对水溶液中 F^- 的吸附 [J]. *环境化学*, 25 (4): 425-428
- Fan J, Xu Z Y, Zheng S R, *et al.* 2006. Adsorption of fluoride from aqueous solution by Mg-Al hydrotalcite [J]. *Environmental Chemistry*, 25 (4): 425-428 (in Chinese)
- Huang C, Liu J. 1999. Precipitate flotation of fluoride-containing wastewater from a semiconductor manufacturer [J]. *Water*

- Research 33(16): 3403—3412
- Ku Y, Chiou H M. 2002 The adsorption of fluoride ion from aqueous solution by activated alumina [J]. Water Air Soil Poll 133: 349—360
- 李晓云, 王建萍, 宋宽秀, 等. 2001 负载铈(IV)的 D412 螯合树脂除氟性能的研究[J]. 离子交换与吸附, 17(2): 131—137
- Li X Y, Wang J P, Song K X, *et al*. 2001. Properties of resin adsorbent loaded Ce(IV) ion for removing fluoride ions [J]. Ion Exchange and Adsorption 17(2): 131—137(in Chinese)
- Li Y H, Wang S G, Zhang X F, *et al*. 2003. Adsorption of fluoride from water by aligned carbon nanotubes [J]. Materials Research Bulletin 38(3): 469—476
- Liao X P, Shi B. 2005 Adsorption of fluoride on Zirconium(IV)-impregnated collagen fiber [J]. Environ Sci Technol 39(12): 4628—4632
- Luo F, Inoue K. 2004. The removal of fluoride ion by using meta+(II)-loaded Amberlite resins [J]. Solvent Extract Ion Exchange 22(2): 305—322
- 马刚平, 刘振儒, 赵春禄. 1999. 镧氧化膜硅胶吸附氟性能研究[J]. 中国环境科学, 19(4): 345—348
- Ma G P, Liu Z R, Zhao C L. 1999 Study on the removal of fluoride by using lanthanum oxide-coated silica gel [J]. China Environmental Science 19(4): 345—348(in Chinese)
- Sujana M G, Thakur R S, Rao S B. 1997 Removal of fluoride from aqueous solution by using alum sludge [J]. J Colloid Interface Sci 206(1): 94—101
- Tongamp W, Zhang Q W, Fungio S. 2006. Mechanical decomposition of PVC by using La₂O₃ as additive [J]. Journal of Hazardous Materials B137: 1226—1230
- Vaaramaa K, Lehto J. 2003 Removal of metals and anions from drinking water by ion exchange [J]. Desalination, 155(2): 157—170
- 王春明, 赵璧英, 谢有畅. 2003 盐类和氧化物在载体上自发单层分散研究新进展 [J]. 催化学报, 24(6): 475—482
- Wang C M, Zhao B Y, Xie Y C. 2003. Advances in the studies of spontaneous monolayer dispersion of oxides and salts on supports [J]. Chinese Journal of Catalysis 24(6): 475—482 (in Chinese)
- Wasay S A, Haron Md J, Tokunaga S. 1996. Adsorption of fluoride phosphate and arsenate ions on lanthanum impregnated silicagel [J]. Water Environment Research 68(3): 295—300
- World Health Organization. 1993. Guidelines for Drinking Water Quality [S]. Geneva Switzerland WHO
- Xie Y C, Tang Y Q. 1990 Spontaneous monolayer dispersion of oxides and salts onto surfaces of supports applications to heterogeneous catalysis [J]. Advances in Catalysis 37: 1
- Xu Y M, Ning A R, Z J. 2001 Preparation and defluorination performance of activated Cerium(IV) oxide/SMCM-41 adsorbent in water [J]. J Colloid Interface Sci 235(1): 66—69
- Zhou Y M, Yu C X, Shan Y. 2004 Adsorption of fluoride from aqueous solution on La³⁺-impregnated crosslinked gelatin [J]. Separation and Purification Technology, 36(2): 89—94
- 张强国, 谢国. 2005. 氟危害及重庆氟污染的对策 [J]. 重庆科技学院学报, 7(4): 17—19
- Zhang Q G, Xie G. 2005 The countermeasures against Fluorine ham and Fluorine pollution [J]. Journal of Chongqing University of Science and Technology, 7(4): 17—19 (in Chinese)