

用于除氟的羟基氧化锆粉末的制备与表征

杨硕, 豆小敏, 梁文艳*, 王毅力, 林微

(北京林业大学环境科学与工程学院, 北京 100083)

摘要:采用共沉淀法制备用于除氟的羟基氧化锆吸附剂, 研究碱的滴加速度、沉淀终点 pH 值、烘干时间和焙烧温度 4 个制备条件对吸附剂除氟性能的影响. 结果表明, 制备羟基氧化锆吸附剂的优选工艺参数为: 碱的滴加速度 2 mL/min, 沉淀终点 pH 值 7.0, 烘干时间 72 h 和焙烧温度低于 100°C. 对所制备的羟基氧化锆进行表征, SEM 结果表明它是由一些小颗粒团聚而成, 粒径为 20~30 μm 左右的粉末材料. XRD 和 TG/DTA 说明羟基氧化锆具有无定形结构, 并在焙烧温度达到 600°C 时转化为四方相结构. 同时氮气吸附脱附法测定其具有高比表面积约 138.4 m²/g, 孔隙结构以中孔为主, 平均孔径 2 nm 左右. 本研究还对羟基氧化锆的再生性能进行了分析, 结果显示吸附剂吸附饱和后, 经过再生技术处理, 可基本恢复原有除氟性能.

关键词:羟基氧化锆; 氟; 制备; 吸附; 表征; 再生

中图分类号: X520.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)07-1520-06

Preparation and Characterization of Zirconium Hydroxide Powder for Fluoride Adsorption

YANG Shuo, DOU Xiao-min, LIANG Wen-yan, WANG Yi-li, LIN Wei

(College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: The method co-precipitation was applied to preparation the zirconium hydroxide as a type drinking-water defluoridation adsorbent. The effect of the preparation conditions on the adsorptive capacity was studied. The optimization of preparation condition for zirconium hydroxide concludes that co-precipitation time is 10 h, pH value is 7.0, drying time is 72 h, calcination temperature is below 100°C. Also, the adsorbent samples were characterized. SEM measurements reveal that zirconium hydroxide powder are constructed by several small particles, with a diameter about 20-30 μm. XRD and TG/DTA measurements show that the zirconium hydroxide samples have amorphous phase and converse to tetragonal phase when calcined at 600°C. Nitrogen adsorption/desorption measurements show that samples have large surface areas of 138.4 m²/g and a 2 nm average pore size distribution in the mesopore region. The performance of zirconium hydroxide regeneration process was investigated. The results show that the regeneration techniques are very suitable to restore the fluorine-removal ability for zirconium hydroxide.

Key words: zirconium hydroxide; fluoride; preparation; adsorption; characterization; regeneration

饮水除氟方法主要有吸附过滤法和混凝沉淀法, 此外还有离子交换法、膜法、电渗析法、电凝聚法等. 吸附法具有出水稳定、工艺流程简单, 经济实惠等优点, 适用于小规模氟处理工艺中^[1, 2]. 目前, 普遍采用的吸附除氟材料主要是活性氧化铝和骨炭等, 但它们的吸附容量均较小, 活性氧化铝饱和和吸附容量一般为 10~20 mg/g^[3], 而骨炭仅有 4 mg/g^[4]. 羟基氧化锆, 或称水合氧化锆, 是一种不溶于水, 碱性稍强的两性氧化物. 一些研究报道已经证实锆的水合氧化物具有较好吸附除氟性能^[5], 也有研究将锆负载在树脂上以提高其吸附能力^[6].

利用可溶性锆盐 [ZrOCl₂ 或 ZrO(NO₃)₂] 等与沉淀剂 (氨水、NaOH 等碱性物质) 在溶液中进行共沉淀反应, 所得胶体经干燥得羟基氧化锆. 这种方法操作工艺简单, 成本低廉、容易控制粉体的化学成分及结构. 制备过程中工艺条件的改变, 直接影响羟基氧化锆物相结构、比表面积、团聚状况等^[7, 8], 从而

影响其除氟性能, 因而对制备条件的细致研究对该材料的应用具有重要意义. 本实验主要研究制备过程中沉淀时间、沉淀终点 pH 值、烘干时间和焙烧温度 4 个工艺条件对吸附剂除氟性能的影响, 同时用 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD)、扫描电镜 (scanning electron micrographs, SEM)、热失重/差热 (thermo-gravimetric/differential thermal analyzer, TG/DTA)、氮气吸附脱附等手段对吸附剂材料物理化学性质进行表征与分析, 揭示了制备条件与材料微观结构性质及吸附性能之间的关系.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

收稿日期: 2009-08-30; 修订日期: 2009-12-30

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2007AA06Z301); 国家自然科学基金项目 (50508006)

作者简介: 杨硕 (1984~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境污染控制技术. E-mail: stonepagey@126.com

* 通讯联系人, E-mail: lwy@bjfu.edu.cn

硫酸锆、氢氧化钠、氟化钠试剂均为分析纯。用 X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪 (PANalytical 公司, 荷兰) 进行 XRD 分析; 采用日立 S3400N 扫描电镜对吸附剂的表面形貌进行表征; TG-DTA 谱测试采用 NETZSCH STA 409 C131F 型热分析仪 (空气气氛, 升温速度为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 温度范围为 $40 \sim 800^{\circ}\text{C}$); 吸附剂的比表面积与孔结构使用 ASAP Micromeritics (Macross, USA) 比表面测定仪进行测定, 并以低温氮气作为吸附质。氟的测试采用电位滴定仪 (Methrohm M919, Swiss), 附带 CH-9101 型离子选择电极。

1.2 羟基氧化锆的制备

除特别说明和考察的制备参数变化外, 吸附剂的制备条件如下: 配置 0.3 mol/L 硫酸锆溶液, 完全溶解混合均匀后, 在搅拌状态下, 滴加 1 mol/L NaOH 溶液, 达到终点 pH 值, 维持平衡 pH 值 30 min 后陈化 24 h 。所得沉淀物用蒸馏水多次冲洗, 直至上清液电导率降到 1 mS/cm 以下, 抽滤后的滤饼在 65°C 下进行干燥 72 h , 并在一系列不同温度下进行焙烧 3 h 。使用前将材料研磨, 过 $100 \mu\text{m}$ 的标准筛, 制备成羟基氧化锆粉末材料进行实验。

1.3 对氟的吸附实验

称取 0.03 g 吸附剂于磨口锥形瓶中, 加入不同浓度氟化钠溶液 100 mL , 氟离子浓度从 $5 \sim 120 \text{ mg/L}$, 调节 pH 为 7.0 ± 0.2 。盖上瓶塞封口, 放入温度 $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 振荡器 (HZQ-F100 振荡培养箱) 中振荡 24 h , 按国家水质监测标准方法 (GB 7484287) 测定水中氟离子浓度。静态吸附容量 Q_e (mg/g) 计算公式为:

$$Q_e = (c_0 - c_e) \times V/m$$

式中, c_0 为初始氟浓度 (mg/L); c_e 为溶液中残余氟离子浓度 (mg/L); V 为溶液体积 (L); m 为吸附剂加入质量 (g)。

2 结果与分析

2.1 碱的不同滴加速度对除氟性能的影响

将 1 mol/L 的 NaOH 溶液分别以 5 mL/min 和 2 mL/min 的速度加入到硫酸锆溶液中, 沉淀终点 pH 均为 7.0 。图 1 为 2 种条件下制得的吸附剂的除氟性能比较。结果表明加入碱液的速度 (络合沉淀时间) 越慢, 吸附剂对氟离子的吸附效果越好。当 NaOH 溶液滴入到硫酸锆溶液中时, 由于靠近 NaOH 液滴界面层过饱和度很高, 迅速形成大量细小的网状结构胶粒, 这些胶粒多为已经得到证实的中间体

$[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}](\text{OH})_8$ 或 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8](\text{OH})_8$ 结构^[9], 加入的沉淀剂 OH^- 将促进其水解, 沉淀聚集。当碱液的加入速度加快时, 在 2 种溶液中和时容易产生局部快速反应, 这些胶粒迅速聚集, 在 NaOH 液滴周围形成保护层, 阻止 Zr^{4+} 和 OH^- 进一步反应, 而使 Zr^{4+} 和 OH^- 的反应不完全。由于羟基氧化锆的吸附是通过表面羟基 (或水) 的简单交换进行的^[10], 因此, 其吸附容量与表面的羟基个数 (或水的多少) 有直接的关系。所以加入碱液速度过快, 会导致吸附剂吸附氟容量下降。

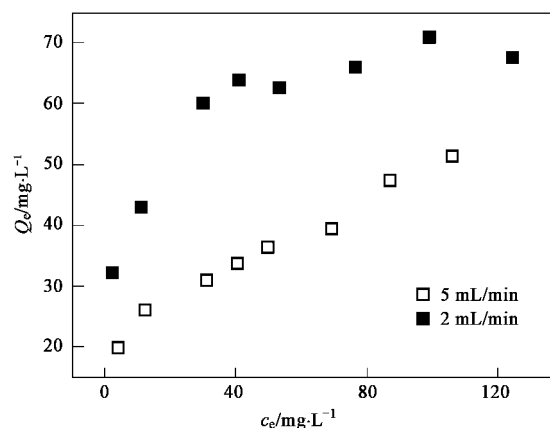


图 1 加碱速度对氟吸附的影响

Fig. 1 Effects of co-precipitation time on fluoride adsorption

2.2 不同沉淀终点 pH 值对除氟性能的影响

为研究共沉淀反应过程中终点 pH 值的影响, 分别就沉淀 pH 为 7.0 、 8.0 和 9.5 得到的吸附剂的除氟性能进行了考察。如图 2 所示, 沉淀终点 pH 值越低, 吸附剂的除氟性能越好。pH < 7 时, 由于溶液中配位羟基数目较少, 会使反应不完全, 造成锆盐不能完全沉淀。体系的 pH ≥ 7 时, 反应完全, 即锆盐可以完全沉淀。随着溶液中 pH 的增加, 有利于 Zr^{4+} 周围被羟基取代, 生成沉淀物结构对称性和有序程度较好。通常来说, 化合物对氟的吸附性能的好坏与晶体结构的完整性是成反比的^[11,12], 因而随着 pH 的增大, 所制得的羟基氧化锆对氟的吸附能力下降。

2.3 不同烘干时间对除氟性能的影响

水合羟基氧化锆形成过程中, 颗粒表面分子的各种羟基基团通过氢键会吸附大量水分子。这些水分子又通过氢键和相邻的其它颗粒表面分子缔合, 最后形成立体网状结构的团聚体, 而用水洗涤无法破坏这一结构。开始干燥时, 这些水分子会被脱除, 导致颗粒间的进一步接近, 发生 2 个颗粒表面上的羟基的氢键作用。在进一步的干燥过程中, 随着颗粒

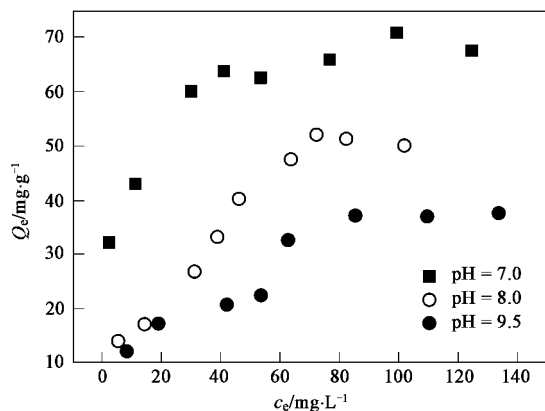


图2 沉淀反应终点 pH 值对氟吸附的影响

Fig. 2 Effects of co-precipitation pH value on fluoride adsorption

表面水分的蒸发其表面会产生表面应力^[13],而造成干燥过程中网络结构的收缩和坍塌.干燥 24 h 后,可能这种网络结构未被破坏,它所起到的位阻效应严重阻碍羟基与水中氟离子的交换,因而对氟的吸附效果很差(图 3).干燥 72 h 后,实验过程中发现颗粒的体积大幅度减小,说明这种网络结构被破坏,反而有利于羟基与氟离子的交换,干燥 72 h 后吸附剂的吸附量较干燥 24 h 时明显增大.

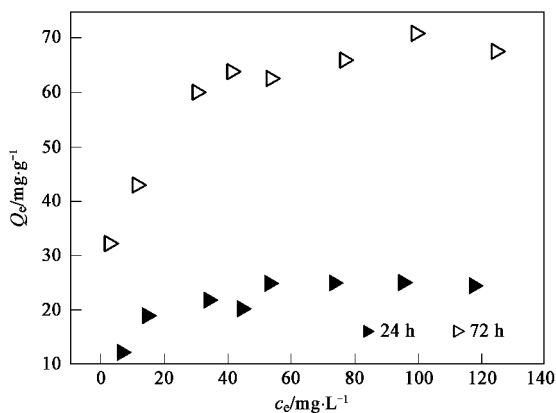


图3 烘干时间对氟吸附的影响

Fig. 3 Effects of drying time value on fluoride adsorption

2.4 不同焙烧温度对氟吸附的影响

焙烧温度的不同会影响吸附剂材料的除氟性能,这在许多文献中已有报道^[14,15].本研究将不同焙烧温度后得到的吸附材料,比较其对初始浓度 10 mg/L 含氟水样的吸附量.如图 4 所示,当焙烧温度低于 100℃ 时,吸附剂材料表现了良好的除氟性能,而随着焙烧温度的升高,吸附剂对氟的吸附量明显降低,当焙烧温度为 600℃ 时,吸附量降低了近 90%.

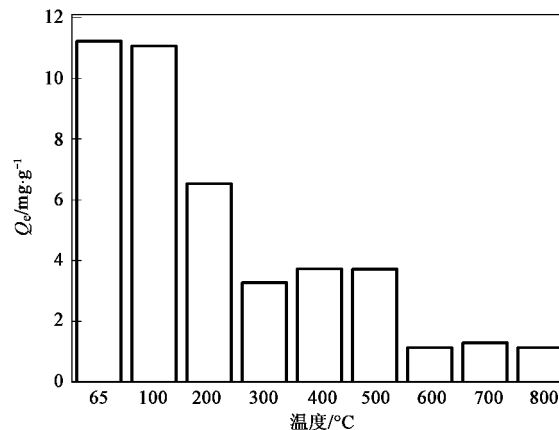


图4 不同焙烧温度对氟吸附的影响

Fig. 4 Effects of adsorbent at different calcination temperatures

3 吸附剂材料的表征

3.1 TG/DTA 分析

图 5 为 65℃ 下所制备吸附剂的热失重/差热曲线.可以看出,从室温至 300℃ 区间有明显的失重,这是材料中的吸附水和结晶水在受热条件下从材料中脱离.对应差热曲线,在 123℃ 出现一吸热峰,也是出于失水引起的吸热.然后是较为平缓的吸热过程,但在 554℃ 左右出现放热峰,推测此时 $Zr(OH)_4$ 分解成 ZrO_2 ,随着 ZrO_2 的形成和晶化,无定型态向晶体转化过程放出热量,这也可从图 6 的不同焙烧温度的 XRD 图中得到证明.

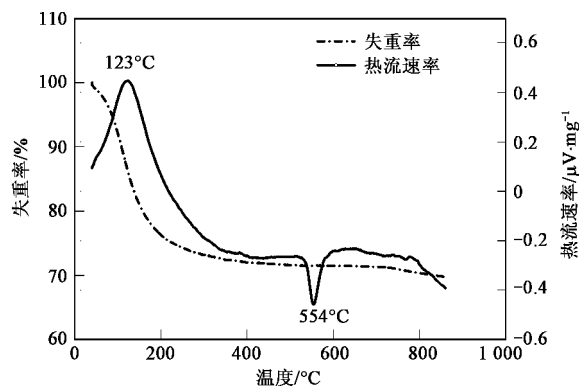


图5 羟基氧化锆吸附剂的 TG-DTA 曲线

Fig. 5 TG-DTA curve of adsorbent

3.2 XRD 分析

图 6 为羟基氧化锆材料在不同焙烧温度下的 XRD 图,可以发现,当焙烧温度 ≤ 600 ℃ 时,几乎没有任何明显的衍射峰出现,表明材料为无定形结构,而焙烧温度达到 600℃ 时,在 XRD 图上出现了尖锐的衍射峰,表明有结晶良好的晶体出现. XRD 谱图

揭示出纯氧化锆是以单斜相为主且有少量四方相稳定晶体. 单斜相一般在 2θ 为 28.16° 、 31.44° 处出峰, 而四方相则在 2θ 为 30.15° 出峰^[16]. 本研究中焙烧温度为 600 、 700 、 800°C 的氧化锆晶体均是在 2θ 为 30.15° 出峰, 因而是四方相结构.

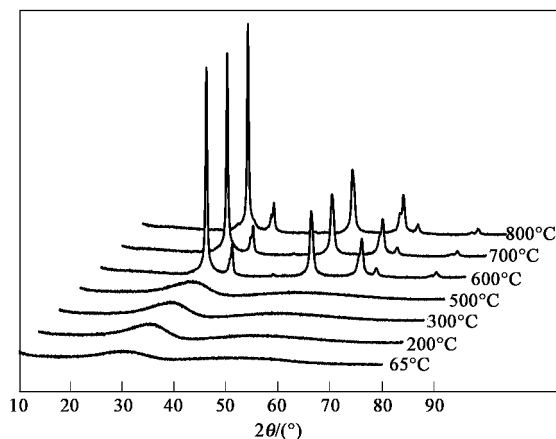


图6 羟基氧化锆吸附剂在不同焙烧温度下的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of adsorbent at different calcinations temperatures

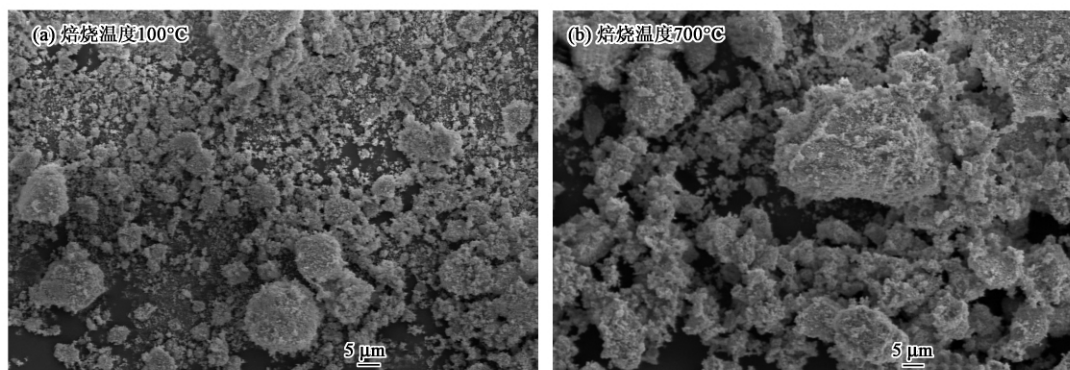


图7 吸附剂放大 800 倍的 SEM 照片

Fig.7 Scanning electron micrographs of adsorbent

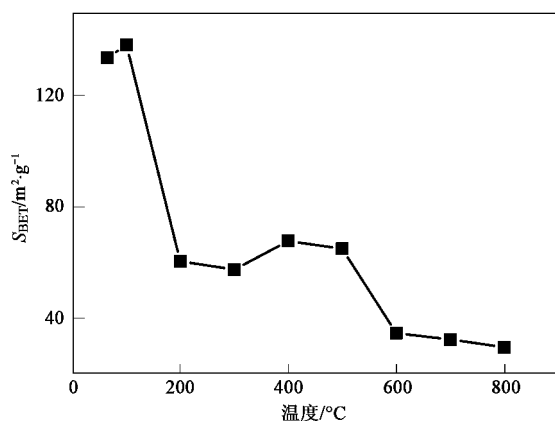


图8 不同焙烧温度下吸附剂的比表面积

Fig.8 Surface area of adsorbent prepared at different calcinations temperatures

3.3 表面形貌、比表面积与孔结构表征和分析

从图7的扫描电镜照片看出,吸附剂材料是由大量形貌不规则的小颗粒团聚而成的,颗粒的粒径为 $20 \sim 30 \mu\text{m}$ 左右.从颗粒分布来看,颗粒的分布较均匀,这与共沉淀法合成材料的特点相符合.同时也可发现,随焙烧温度的升高,吸附剂开始结块团聚,这也会影响吸附剂比表面积.

不同焙烧温度下吸附剂的 BET 比表面积如图8所示,其随焙烧温度的增加而大幅度减小,从 $138.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 降到 $29.7 \text{ m}^2/\text{g}$.这同时也与 XRD 的结果一致,随着四方相晶体的出现,比表面积随之减小.从结晶化学的角度来看,处于无定形状态向晶体形态过渡、具有过剩表面自由能、处于热力学不稳定状态、带有表面羟基的氧化物具有更大的活性,是良好吸附材料的特性之一^[17].吸附材料无定形结构的破坏是其除氟性能损失的主要原因,因此应将其焙烧温度控制在 100°C 以下.

图9所示为吸附剂材料氮气吸附脱附等温线,

此吸附等温线具有明显的回环结构,回环区在相对压力 $0.8 \sim 1.0$ 高相对压力区,因吸附、脱附等温线不沿同一路径进行,脱附线总在吸附线之上而形成回环.根据 BDDT 分类,属 IV 型吸附等温线,此类吸附等温线表面羟基氧化锆吸附剂具有典型的中孔结构 ($2 \sim 50 \text{ nm}$).同时图10给出吸附剂粉末材料孔径结构分布图,孔径大小主要集中在 2 nm 左右.当焙烧温度升高到 600°C 时,吸附剂材料孔径分布范围变宽,小孔比例减小,大孔比例增加.这是由于焙烧温度升高, $\text{Zr}-\text{O}-\text{Zr}$ 骨架结构缩合加剧,相邻 $2 \sim 3$ 个小孔间的孔壁崩塌,小孔变成较大孔^[18].相应孔径的变大,也导致其比表面积的减小,与 BET 比表面结果一致.

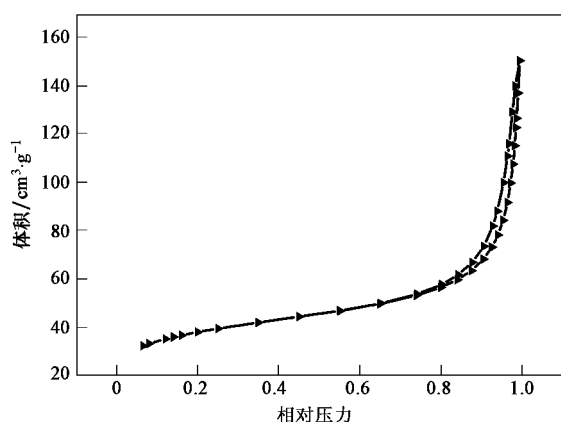
图9 N₂ 吸附脱附等温线

Fig. 9 Nitrogen adsorption/desorption isotherms

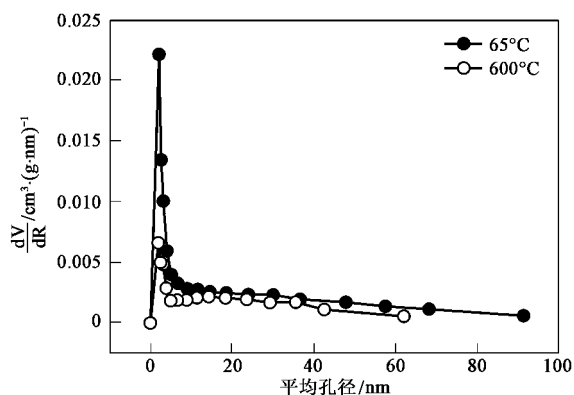


图10 吸附剂在不同焙烧温度下的孔径分布曲线

Fig. 10 Pore size distribution curves of adsorbent at different calcinations temperatures

4 吸附剂材料再生

对羟基氧化锆进行再生实验,根据文献[21 22]选用氢氧化钠作为脱附液,选择不同碱浓度溶液进行了脱附实验,其结果如表1所示.当 $\text{pH} \leq 11$ 时,脱附率很低,继续加大碱浓度 pH 达到12时,脱附率急剧增大,在 pH 增大到13时,脱附率最高可达97.5%.因此,最终确定脱附剂为 pH 在13左右的氢氧化钠溶液.

表1 不同 pH 条件再生后吸附剂处理结果

| 参数 | 碱液 pH | | | | |
|--|----------------|------|------|------|------|
| | 14 | 13 | 12 | 11 | 10 |
| 脱附率/% | 92.5 | 97.5 | 95 | 47.5 | 25 |
| 再生吸附量/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | 65.7 | 69.2 | 67.5 | 33.7 | 17.8 |

再生后的羟基氧化锆用0.5%硫酸溶液中和过量碱液,接着用去离子水反复洗涤.然后再重复进行

对氟的吸附实验.再生吸附量结果显示,再生后的吸附剂基本恢复了原有的吸附能力.

5 结论

(1)采用共沉淀方法制备羟基氧化锆吸附剂,制备过程中的工艺条件:沉淀时间、沉淀终点 pH 值、烘干时间和焙烧温度均对吸附剂的除氟性能产生影响.为了得到高吸附容量的除氟吸附剂,应控制沉淀时间在10 h,沉淀终点 pH 值为7.0左右,烘干时间72 h,焙烧温度在 100°C 以下.

(2)研究发现焙烧温度是影响吸附剂除氟性能的重要因素,焙烧温度的升高破坏吸附剂原有的无定形态结构,向四方相晶形转化,同时比表面积降低,孔径变大,最终导致其对氟的吸附容量大幅度下降.

(3)对羟基氧化锆的表征结果表明,它具有无定形结构,且随着受热温度的升高会向稳定晶体结构转化.同时具有较高的比表面积 $138.4 \text{ m}^2/\text{g}$,孔径分布主要以中孔结构为主,集中在2 nm左右.这些表面性质也证明所制备的羟基氧化锆是具有高吸附容量的良好吸附剂材料.

(4)吸附剂的再生性能是衡量吸附剂实用性的一个重要指标,本研究采用 pH 在13左右的 NaOH 溶液作为脱附液,再经过酸中和及洗涤过程,可基本恢复羟基氧化锆对氟的吸附性能.

参考文献:

- [1] Azbar N, Turkman A. Defluoridation in the drinking waters [J]. *Water Sci Technol*, 2000, **42**(1): 403-407.
- [2] 黄衍初,姜兆春,曲长菱. 饮水除氟剂的应用[J]. *环境化学*, 1994, **13**(6): 561-567.
- [3] Lounici H, Belhocine D, Grib H, *et al.* Fluoride removal with electro-activated alumina [J]. *Desalination* 2004, **161**(3): 287-293.
- [4] Abe I, Iwasaki S, Tokimoto T, *et al.* Adsorption of fluoride ions onto carbonaceous materials [J]. *J Colloid Interf Sci* 2004, **275**(1): 35-39.
- [5] 于桂生. 氟离子吸附剂活性氧化锆的除氟研究[J]. *天津化工*, 2003, **17**(4): 49-51.
- [6] Suzuki T M, Bomani J O, Matsunaga H, *et al.* Preparation of porous resin loaded with crystalline hydrous zirconium oxide and its application to the removal of arsenic [J]. *React Funct Polym*, 2000, **43**: 165.
- [7] Bussarin K, Erdogan G, Sujitra W. Preparation of zirconia powders by sol-gel route of sodium glycozirconate complex [J]. *Powder Technol*, 2004, **148**: 11-14.
- [8] Samantaray S, Parida K. Effect of the fluoride ion and calcination

- temperature on esterification of acetic acid [J]. Appl Catal A-Gen, 2001, **211**(2): 175-187.
- [9] Duchet J, Tilliette M, Cornet D. Preparation and stabilization of high specific area zirconia carriers [J]. Catalysis Today, 1991, (10): 507-520.
- [10] Venkataramani B. 水合氧化物的离子交换与吸附性能 [A]. 见: 当代离子交换技术 [C]. 北京: 化学工业出版社, 1993. 148.
- [11] Lopez A, Reyes J, Song S, *et al.* Temperature effect on the zeta potential and fluoride adsorption at the $[\alpha]\text{-Al}_2\text{O}_3$ /aqueous solution interface [J]. J Colloid Interf Sci, 2006, **298**(1): 1-5.
- [12] Jang M, Min H, Kim H, *et al.* Removal of arsenite and arsenate using hydrous ferric oxide incorporated into naturally occurring porous diatomite [J]. Environ Sci Technol, 2006, **40**: 1636-1643.
- [13] 卓蓉晖. ZrO_2 超细粉制备过程中粉体团聚的控制方法 [J]. 江苏陶瓷, 2002, **35**(3): 32-33.
- [14] Wojciechowska M, Zielinski M, Malczewska A. Copper-cobalt oxide catalysts supported on MgF_2 or Al_2O_3 : their structure and catalytic performance [J]. Appl Catal A-Gen, 2006, **298**: 225-231.
- [15] Lopez J, Valente S, Clacens M. Hydrogen Transfer Reduction of 4-tert-Butylcyclohexanone and Aldol Condensation of Benzaldehyde with Acetophenone on Basic Solids [J]. J Catal, 2002, **208**(1): 30-37.
- [16] ICDD. Powder diffraction file [M]. Pennsylvania: JCPDS-ICDD, 2002
- [17] 张婉静. 固体催化剂的研究方法 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2001. 571-583.
- [18] 刘欣梅, 邢伟, 阎子峰. 介孔二氧化锆分子筛比表面和孔结构的调变 [J]. 无机化学学报, 2005, **2**(21): 191-196.
- [19] Gil A, Vicente M, Gandia L. Main factors controlling the texture of zirconia and alumina pillared clays [J]. Microporous Mesoporous Mater, 2000, **34**: 115-125.
- [20] Ahmed A, El-Hakam S, Samra S, *et al.* Structural characterization of sulfated zirconia and their catalytic activity in dehydration of ethanol [J]. Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects, 2008, **317**: 62-70.
- [21] Yuchi A, Matsunaga K, Niwa T, *et al.* Separation and preconcentration of fluoride at the ng/mL level with a polymer complex of zirconium (IV) followed by potentiometric determination in a flow system [J]. Analytica Chimica Acta, 1999, **388**(1-2): 201-208.
- [22] Mahramanlioglu M, Kizilcikli I, Bicer IO, Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth [J]. J Fluorine Chem, 2002, **115**(1): 41-47.