

孔德松,程蓉,邓敏,等.不同二元类水滑石对水中氟离子吸附性能研究[J].环境科学与技术,2024,47(9):54-64. Kong Desong, Cheng Rong, Deng Min, et al. Study on the adsorption properties of different binary hydrotalcite for fluoride ions in water[J]. Environmental Science & Technology, 2024, 47(9):54-64.

不同二元类水滑石对水中氟离子吸附性能研究

孔德松^{1,2}, 程蓉², 邓敏², 魏紫静², 黄腾^{1*}

(1. 西南科技大学环境与资源学院, 四川 绵阳 621010;

2. 中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041)

摘要:氟污染目前已是全球性问题,而类水滑石(LDHs)在吸附阴离子方面存在巨大的潜力,为了筛选出有较好除氟能力的阳离子,该文研究了不同阳离子对合成的硝酸根类水滑石结构除氟能力的影响。采用水热法制备出不同类型的LDHs(Ca-Al、Mg-Al、Mg-Fe、Ca-Fe),运用XRD、FT-IR、BET比表面积、SEM等测试手段对所制备的类水滑石进行表征,通过F⁻吸附试验比较了类水滑石的吸附性能及机理。结果表明:Ca/Al-LDHs、Mg/Al-LDHs、Mg/Fe-LDHs都具有硝酸根插层的类水滑石特征衍射峰和微孔-介孔结构,呈现出片状堆叠结构,比表面积分别为7.658 2、2.923 9、13.200 3 m²/g,而Ca/Fe-LDHs通过水热反应很难制备出类水滑石材料。制备的类水滑石中Ca/Al-LDHs整体表现出的除氟性能更好,F⁻浓度10 g/L时在20~40℃下仍能保持95%左右的吸附率,最大吸附量为240.35 mg/g。吸附F⁻的过程均符合准二级动力学模型,Ca/Al-LDHs符合Langmuir吸附等温模型,Mg/Al-LDHs、Mg/Fe-LDHs更符合Freundlich吸附等温模型,结果表明,Ca/Al型水滑石具备较强的除氟潜力。

关键词:类水滑石; 吸附; 水热合成; 氟离子

中图分类号:X703;TQ129 文献标志码:A doi:10.19672/j.cnki.1003-6504.0855.24.338 文章编号:1003-6504(2024)09-0054-11

Study on the Adsorption Properties of Different Binary Hydrotalcite for Fluoride Ions in Water

KONG Desong^{1,2}, CHENG Rong², DENG Min², WEI Zijing², HUANG Teng^{1*}

(1. School of Environment and Resource, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu 610041, China)

Abstract: Fluorine pollution is currently a global problem, and layered double hydroxides (LDHs) have great potential in adsorbing anions. In order to screen for cations with good fluoride removal ability, this study investigated the influence of different cations on the fluoride removal ability of synthesized nitrate based LDHs structures. Different types of LDHs (Ca-Al, Mg-Al, Mg-Fe, Ca-Fe) were prepared by hydrothermal method. XRD, FT-IR, BET, SEM and other testing methods were used to characterize the LDHs, the adsorption performance and mechanism of the LDHs materials were compared through F⁻ adsorption experiments. The results show that Ca/Al-LDHs, Mg/Al-LDHs, and Mg/Fe-LDHs all exhibit the nitrate intercalated LDHs diffraction peaks and microporous mesoporous structures, exhibiting a sheet-like stacking structure with specific surface areas of 7.658 2, 2.923 9, and 13.200 3 m²/g, respectively. However, Ca/Fe-LDHs are difficult to prepare LDHs materials through hydrothermal reactions. The Ca/Al-LDHs in the prepared hydrotalcite exhibit better overall fluoride removal performance. At a F⁻ concentration of 10g/L, the adsorption rate can still be maintained at around 95% at 20℃ to 40℃, with a maximum adsorption capacity of 240.35 mg/g. The process of adsorbing F⁻ conforms to the quasi second order kinetic model, Ca/Al-LDHs conforms to the Langmuir adsorption isotherm model, while Mg/Al-LDHs and Mg/Fe-LDHs are more in line with the Freundlich adsorption isotherm model. This study shows that Ca/Al-LDHs had strong fluorine removal potential.

Key words: layered double hydroxides; adsorption; hydrothermal synthesis; fluoride ion

化工、冶炼、农业等行业的生产加工过程,是引起水体中氟含量升高的主要原因,超标的含氟废水会经

过地表径流进入地表水,通过渗透作用污染地下水,水体中的氟超标已经成为一个普遍问题^[1]。长期饮用

《环境科学与技术》编辑部:(网址)http://fjks.chinajournal.net.cn(电话)027-87643502(电子信箱)hjkxyjs@vip.126.com

收稿日期:2024-06-03;修回2024-07-04

基金项目:四川省自然科学基金项目(2024NSFSCO403);四川省科技计划项目(2022YFN0067);中国地质调查局地质调查项目(DD20242280)

作者简介:孔德松(2000-),男,硕士研究生,研究方向为矿业工程,(电子信箱)kong20000129@163.com;*通讯作者,男,讲师,博士,研究方向为矿物材料、固废资源化利用,(电子信箱)huanghe@swust.edu.cn。

氟含量超标的水会导致氟在体内聚集,引发慢性氟中毒、氟骨病,甚至出现癌症等致命疾病^[2-4]。因此,找到有效的除氟方法对氟超标水体进行治理和修复具有重要意义。

目前,含氟废水的处理主要有化学沉淀、吸附和膜分离^[5,6]等方法。吸附法具有成本低、操作简单和有效性高等优点而被广泛应用于氟超标水体的处理^[7]。类水滑石是一种阴离子层状化合物,具有二价、三价阳离子与阴离子夹层的特殊结构,阴离子和阳离子比例和类型众多,使其化学组成呈现多元型^[8,9]。相比于其他吸附剂,类水滑石具有阴离子交换能力强且孔隙结构发达等优点,还可通过类水滑石的“记忆效应”实现材料的再生利用,因此可作为水中氟离子的极佳吸附剂^[10]。水滑石可采用水热法、沉淀法等方式合成^[11,12]。水热法制备的类水滑石材料具有晶体层板离子分布更均匀、纯度高和易形成沉淀等优势^[13]。

目前类水滑石对水溶液中污染物的吸附已有相关的报道,其中以Mg/Al为基础的类水滑石研究居多^[14]。在F⁻吸附的相关研究中,不同阳离子组合的类水滑石调控制备以碳酸根插层为主,但碳酸根和氟离子的层间亲和力问题,导致碳酸根在废水氟处理中并不占优势;不同阳离子组合调控制备其他阴离子插层类水滑石及其对F⁻的吸附性能和机理研究有待进一步探索^[9,15]。本文以上述研究现状为背景,选用硝酸盐为原料,探索采用硝酸根插层一步合成制备二元类水滑石,研究了不同pH等条件对合成产物性能的影响,以期为后续其他阴离子插层二元类水滑石的性能探索及材料的可控制备研究提供参考,也为类水滑石在不同领域的应用提供借鉴。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂:硝酸钙(Ca(NO₃)₂·4H₂O)、硝酸镁(Mg(NO₃)₂·6H₂O)和硝酸铝(Al(NO₃)₃·9H₂O)均为分析纯,购自成都金山化学试剂有限公司;硝酸铁(Fe(NO₃)₃·9H₂O,分析纯,西陇科学股份有限公司);氢氧化钠(NaOH,分析纯,郑州派尼化学试剂厂);氟化钠(NaF,分析纯,成都金山化学试剂有限公司);实验用水为超纯水。

仪器:CS101-3E 电热鼓风干燥箱,重庆四达试验设备有限公司;DF-101S 集热式磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司,SHB(Ⅲ)循环水式多用真空泵,北京科伟永兴仪器有限公司;JA1003 电子天平,上海舜宇恒平科学仪器有限公司;PHS-2F pH计、PF-2-01 氟离子电极、232-01 参比电极,上海仪电科

学仪器股份有限公司;加热多点磁力搅拌器 IKA-RT5;日本株式会社 Ultra 型 X 射线衍射仪;FT-IR 采用美国热电仪器公司 Nicolet-5700 型傅里叶变换红外光谱仪;美国 FEI MLA 250 型 Quanta250 扫描电镜及 EDAX 能谱仪;美国麦克 ASAP2020 比表面积分析仪;XPS 采用美国赛默飞 Escalab 250xi。

1.2 二元类 LDHs 制备

利用水热法合成制备二元类水滑石(LDHs)。根据 $n(M^{2+})/n(M^{3+})=3:1$ 的摩尔比,称取 0.06 mol Ca(NO₃)₂·4H₂O、0.06 mol Mg(NO₃)₂·6H₂O、0.02 mol Al(NO₃)₃·9H₂O、0.02 mol Fe(NO₃)₃·9H₂O,按 $n(M^{2+})/n(M^{3+})$ 组合进行超声溶解于 100 mL 超纯水中,得到(Ca²⁺)/(Al³⁺)、(Mg²⁺)/(Al³⁺)、(Ca²⁺)/(Fe³⁺)、(Ca²⁺)/(Fe³⁺)4 类混合金属盐溶液(A)。称取不同质量 NaOH 加入 50 mL 超纯水中溶解成不同浓度碱溶液(B)。将 A 溶液放入集热式恒温加热磁力搅拌器保持恒温 40 ℃,并匀速不断搅拌,将溶液 B 缓慢滴加到 A 溶液中,使混合溶液体系中 pH 分别保持在 7、9、11、13 左右。恒温搅拌 30 min 后,将混合物装入聚四氟乙烯的反应釜中,随后放入恒温 120 ℃的电热鼓风干燥箱中,反应 4 h 后取出,自然冷却到室温,经过超纯水抽滤、烘干、研磨得到不同 pH 条件下合成的 Ca/Al-LDHs(CAL)、Mg/Al-LDHs(MAL)、Mg/Fe-LDHs(MFL)、Ca/Fe-LDHs(CFL)。

1.3 LDHs 样品表征

采用 X 射线衍射仪(管压为 40 kV,管流为 40 mA, Cu 靶 Kα 衍射, $2\theta=5^{\circ}\sim80^{\circ}$)对合成样品进行晶体结构、物相成分分析;采用傅里叶变换红外光谱仪(光谱范围为 400~4 000 cm⁻¹)对样品的结构官能团类型进行测定;采用扫描电镜观察材料的表面微观形貌和元素分布及相对含量;采用比表面积分析仪测定样品的比表面积和孔隙结构;采用 XPS 对样品表面元素组成进行测试。

1.4 LDHs 吸附实验

利用 NaF 模拟配置含氟溶液进行吸附试验。在一定温度和 pH 下,向 50 mL 一定质量浓度的 NaF 溶液中投加吸附试剂;将反应溶液放置在恒温振荡器中振荡吸附一定时间,吸附结束后取样、过滤,滤液采用氟离子选择电极测定电位值,代入标准曲线后计算水样中剩余 F⁻ 的浓度。

通过式(1)和式(2)计算氟离子的吸附容量和吸附率:

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}$$
(1)

$$A = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$
(2)

式中, Q_t 为 t 时刻的吸附容量, mg/g; C_0 、 C_t 分别为

初始时刻和 t 时刻的 F 质量浓度,mg/L; V 为溶液的体积,L; m 为吸附试剂的投加量,g; A 为吸附率,%。

2 结果与讨论

2.1 样品表征分析

2.1.1 XRD 分析

制备的4种二元类水滑石XRD图谱如图1所示。4种二元类水滑石所得物相的衍射峰存在差异,其中CAL、MAL、MFL图谱表明 NO_3^- 插层的水滑石制备成功;而CFL在不同pH环境下的产物皆不符合水滑石类型,衍射峰位置与 Fe_2O_3 相同,说明Ca/Fe的在水热条件下合成较难稳定。合成成功的3种水滑石在pH=7条件下的峰线都不是很明显,在体系pH为7以上时,CAL和MFL各自的图谱峰形基本一致,明显的杂峰较少,线条较为平缓;MAL特征峰的峰形则是越加尖锐突出,这证明3种二元类水滑石有良好结晶性,

晶体结构完整程度高。CAL在体系pH为7以上的衍射峰强度相差不大,其中,在 $2\theta=10.2^\circ$ 、 20.5° 、 31.1° 附近时与硝酸根插层钙铝水滑石(PDF#97-028-0171)相比,主要特征峰位置一致,分别对应(002)、(004)、(006)晶面。图1(b)中MAL在pH为13时的衍射峰峰形更为清晰,但特征峰位置更贴合碳酸根插层镁铝水滑石(PDF#97-017-2994),在 $2\theta=11.12^\circ$ 、 22.44° 、 34.2° 时分别对应(003)、(006)、(009)晶面;pH为9时的特征衍射峰整体往小角度偏移,与硝酸根插层类水滑石(PDF#97-028-0171)相比更接近,在 $2\theta=10.12^\circ$ 、 19.88° 、 34.38° 时分别对应硝酸根插层的(002)、(004)、碳酸根插层(009)晶面。图1(c)中MFL在pH为9时的衍射峰强度最大,与碳酸根插层镁铁水滑石(PDF#97-000-6295)相比,整体峰线往小角度偏移,在 $2\theta=10.92^\circ$ 、 21.98° 、 33.92° 时分别对应硝酸根插层的(002)、(004)、碳酸根插层(009)晶面。

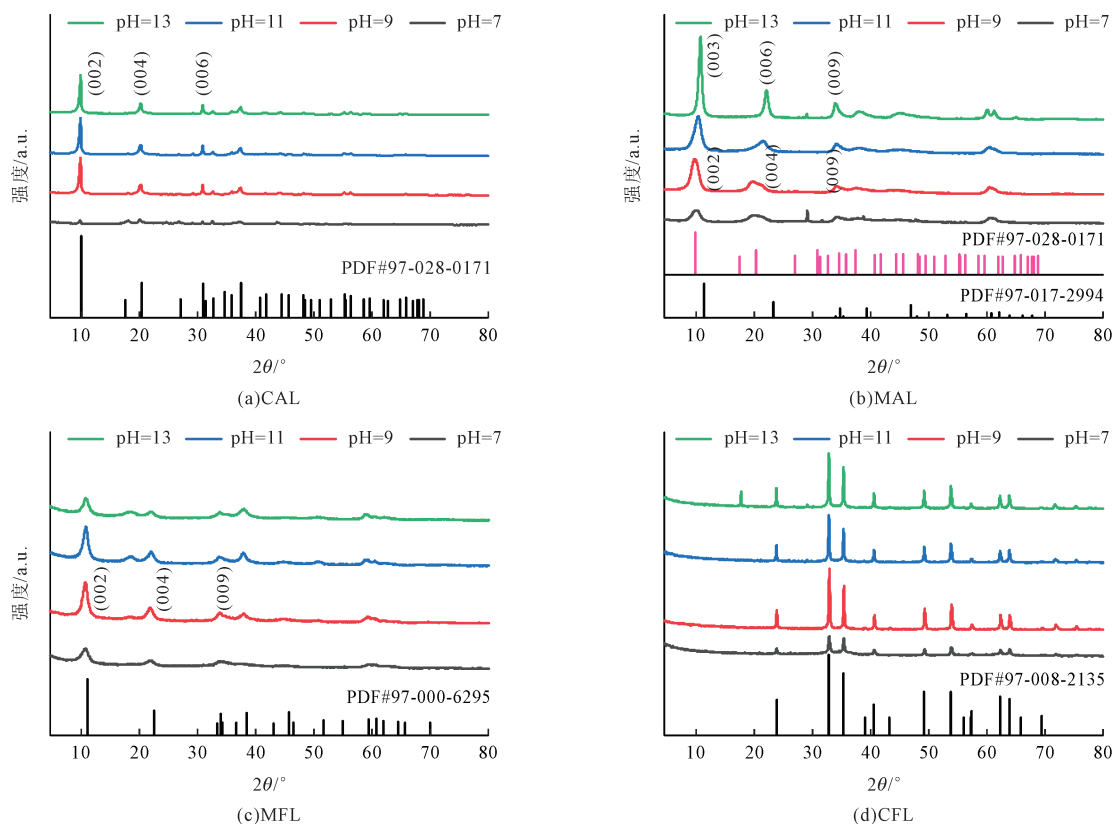


图1 类水滑石XRD图谱
Fig.1 XRD pattern of layered double hydroxides

2.1.2 FTIR 分析

合成的3种二元类水滑石的FT-IR光谱如图2所示。在CAL、MAL、MFL的 $3\ 400\sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 之间较宽吸收峰属于羟基的伸缩振动。 $1\ 384\ \text{cm}^{-1}$ 为中心的吸收峰对应于 NO_3^- 的伸缩振动峰,证明成功插层硝酸根离子到层间^[16]。 $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 附近吸收峰带与层间水

分子中的羟基伸缩振动有关^[17]。 $500\sim 850\ \text{cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰主要归因于金属阳离子和氧原子或金属离子与羟基结合(M—OH和M—O—M)的伸缩振动特性^[18-20]。这些结果表明,通过水热方法成功合成了3种硝酸根插层的二元类水滑石。

2.1.3 比表面积分析

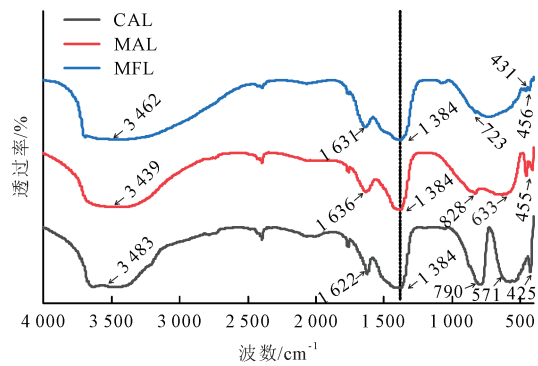


图2 类水滑石的红外谱图
Fig.2 Infrared spectrum of layered double hydroxides

由图3可以看出,3种类水滑石都属于IUPAC分类中的IV型吸附-脱附等温线,且都具有H3型的滞

后环,判断这与材料的夹层结构形成的狭缝型孔隙有关系^[21];这也表明样品主要是介孔结构,从孔径分布图可以进一步看出CAL是具有微孔-介孔-大孔的多孔分布结构,这种多孔分布结构可以提供较多的活性吸附位点,而且能有效地促进离子的快速扩散和转移,MAL和MFL则是微孔-介孔结构材料^[22]。3种材料在0~5 nm附近出现较多尖锐的窄峰,CAL在40 nm峰值附近分布范围较宽。表1为3种类水滑石比表面积计算结果,表中CAL和MAL比表面积较小的原因可能是在合成反应过程中有大量硝酸根离子的插层,导致大部分的孔道面积被占据,故比表面积不如MFL,也说明CAL和MAL插层效果更理想。

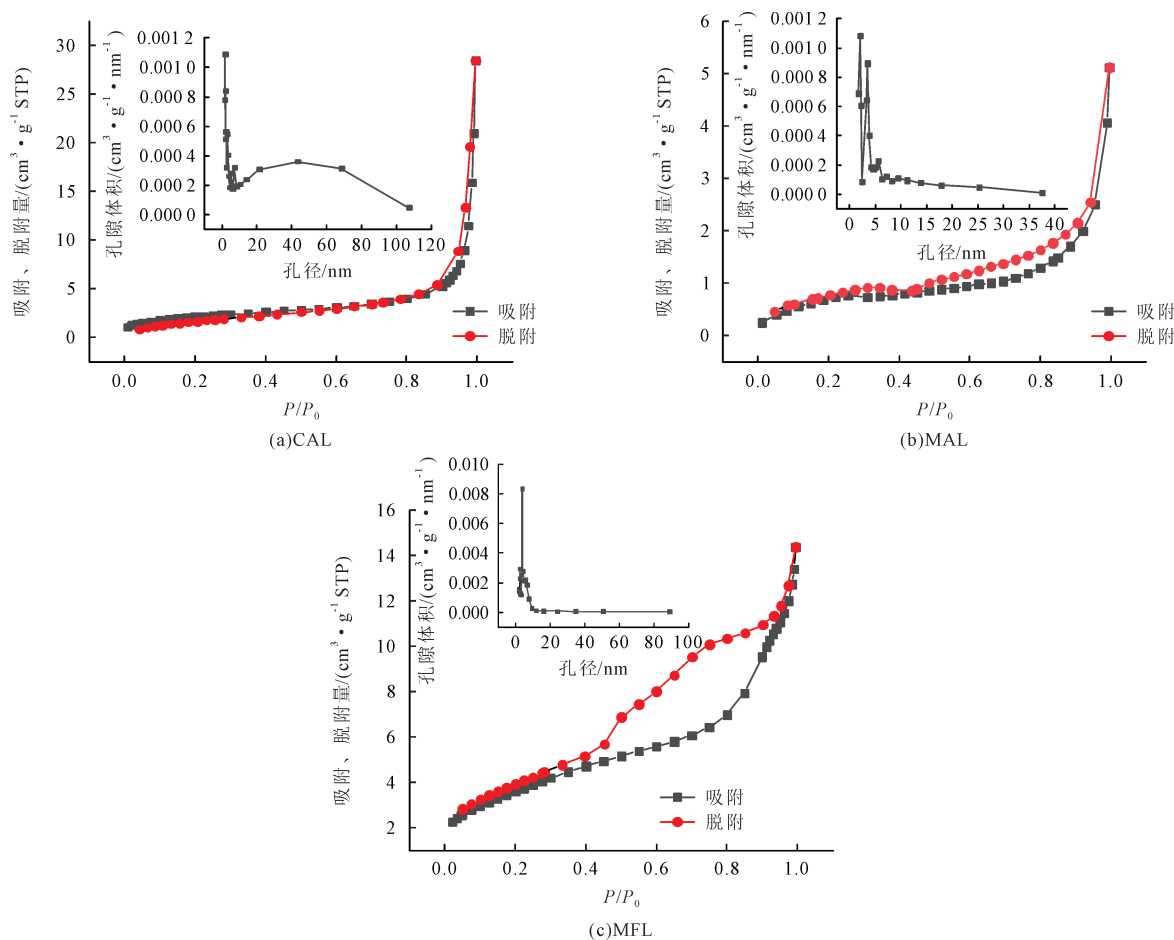


图3 类水滑石的N₂吸附-脱附等温线和孔径分布图
Fig.3 N₂ adsorption-desorption isotherm and pore size distribution of layered double hydroxides

表1 类水滑石BET计算结果			
Table 1 Layered double hydroxides BET calculation results			
类水滑石	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均吸附孔径/nm	BET比表面积/(m ² ·g ⁻¹)
CAL	0.043 1	27.305 4	7.658 2
MAL	0.007 9	13.015 3	2.923 9
MFL	0.022 4	5.756 1	13.200 3

2.1.4 SEM、EDS分析

从图4可以看出,水热合成的样品均具有片状堆

积的结构,其中CAL中片状不规则堆叠,平均尺寸较小,孔隙均匀分布;MAL堆叠为大片块状结构,无序分布,存在一定孔隙;MFL片状结构紧密堆叠,分布较均匀,层间孔隙不明显。表2是EDS点分析获得的元素分布情况,可以看出O元素共同存在各个样品表面,CAL、MAL、MFL中对应的Ca、Al、Mg、Fe元素分布理想,进一步证明3种类水滑石被成功合成。

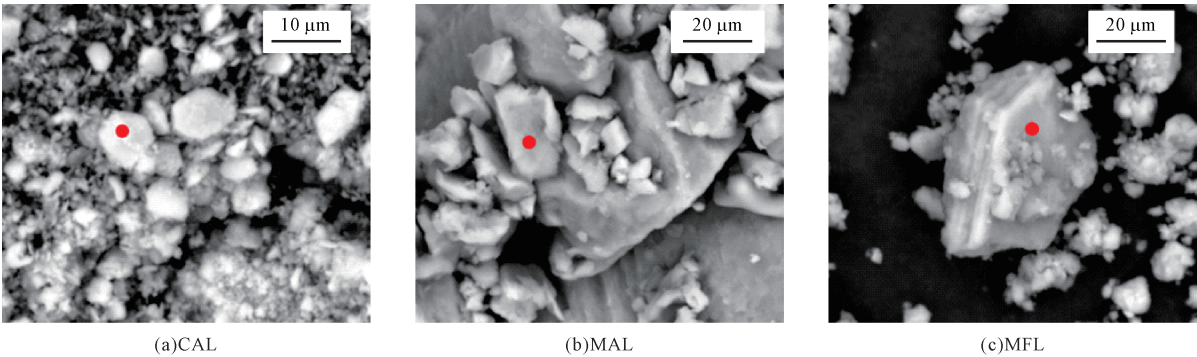


图4 类水滑石SEM图
Fig.4 SEM image of layered double hydroxides

表 2 类水滑石 EDS 点分析元素含量
Table 2 Layered double hydroxides EDS point analysis of elemental content

CAL			MAL			MFL		
元素	$W_i/\%$	$A_i/\%$	元素	$W_i/\%$	$A_i/\%$	元素	$W_i/\%$	$A_i/\%$
O	42.45	61.71	O	52.58	63.47	O	49.18	65.45
Al	17.35	14.96	Na	1.34	1.13	Na	1.60	1.48
Ca	40.20	23.33	Mg	30.81	24.48	Mg	28.92	25.33
			Al	15.27	10.93	Fe	20.31	7.74

2.2 不同 pH 合成的 LDHs 氟吸附性能影响

在 30 ℃、150 r/min 条件下,向 50 mL 初始质量浓度为 1 g/L 的 NaF 溶液中加入 0.1 g 的样品,吸附时间为 2 h,考察不同 pH 条件下制备的二元类水滑石对水溶液中 F⁻ 去除效果的差异,结果如图 5 所示。

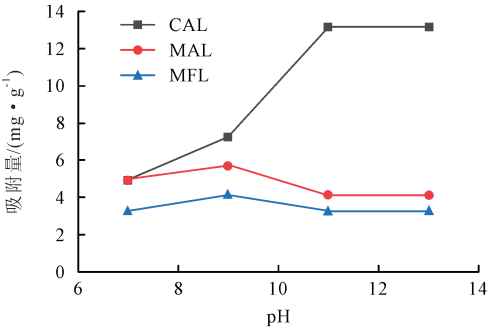


图5 不同pH体系合成的类水滑石对F⁻影响
Fig.5 Effect of layered double hydroxides synthesis at different pH systems on F⁻

CAL 对 F⁻ 的吸附能力随着制备类水滑石的 pH 升高而增加,碱性偏高使得吸附体系中 OH⁻ 增多,表面的 OH⁻ 可能与 F⁻ 进行了一定程度的交换作用^[23], CAL 在制备 pH 为 11 以上时吸附表现更佳;而 MAL 和 MFL 呈现先升高后下降的趋势,两者皆在合成体系为 pH=9 时的效果好,在本文 XRD 分析中 pH=9 时类水滑石对应的特征峰更吻合硝酸根插层,吸附结果进一步表明硝酸根插层的类水滑石吸附效果更好。

2.3 不同二元 LDHs 的氟吸附特性

2.3.1 吸附动力学

在 30 ℃、150 r/min 条件下,分别向 50 mL 质量

浓度为 1 g/L 的 NaF 溶液中加入 2 g 的类水滑样品进行振荡吸附,在 5、10、30、60、90、120、180、240、300、360 min 时取水样进行过滤,测定吸附后 F⁻ 质量浓度。使用准一级动力学方程和准二级动力学方程对实验数据进行线性拟合计算。准一级动力学方程和准二级动力学方程分别如式(3)和式(4)所示。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{3}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{4}$$

式中, q_e 和 q_t 分别为平衡时刻和 t 时刻的吸附容量, mg/g; t 为吸附时间, min; k_1 为准一级动力学速率常数, min⁻¹; k_2 为准二级动力学速率常数, g/(mg·min)。

如图 6 所示,本文制备的类水滑石初始阶段的吸附速率很快,在 10 min 后开始缓慢增长, Ca/Al-LDHs、Mg/Fe-LDHs 最终的吸附平衡时间为 180 min, Mg/Al-LDHs 吸附平衡时间则为 300 min。由拟合结果可知(表 3), 3 种类水滑石材料对氟(F⁻)的吸附过程更符合准二级动力学模型($R^2 \geq 0.999\ 9$), 与实验得到的饱和吸附量非常接近。溶液中 F⁻ 含量降低主要是进行了层间离子交换,表明吸附过程主要受化学吸附控制。

2.3.2 吸附等温线

在 20、30、40 ℃、150 r/min 条件下,分别向 50 mL 质量浓度为 1、2、4、6、8、10 g/L 的 NaF 溶液中加入 2 g 的类水滑石样品,振荡吸附 5 h 后取样过滤,测定吸附后 F⁻ 质量浓度。根据 Langmuir(式(5))和 Freundlich(式(6))吸附等温模型对实验数据进行拟合。

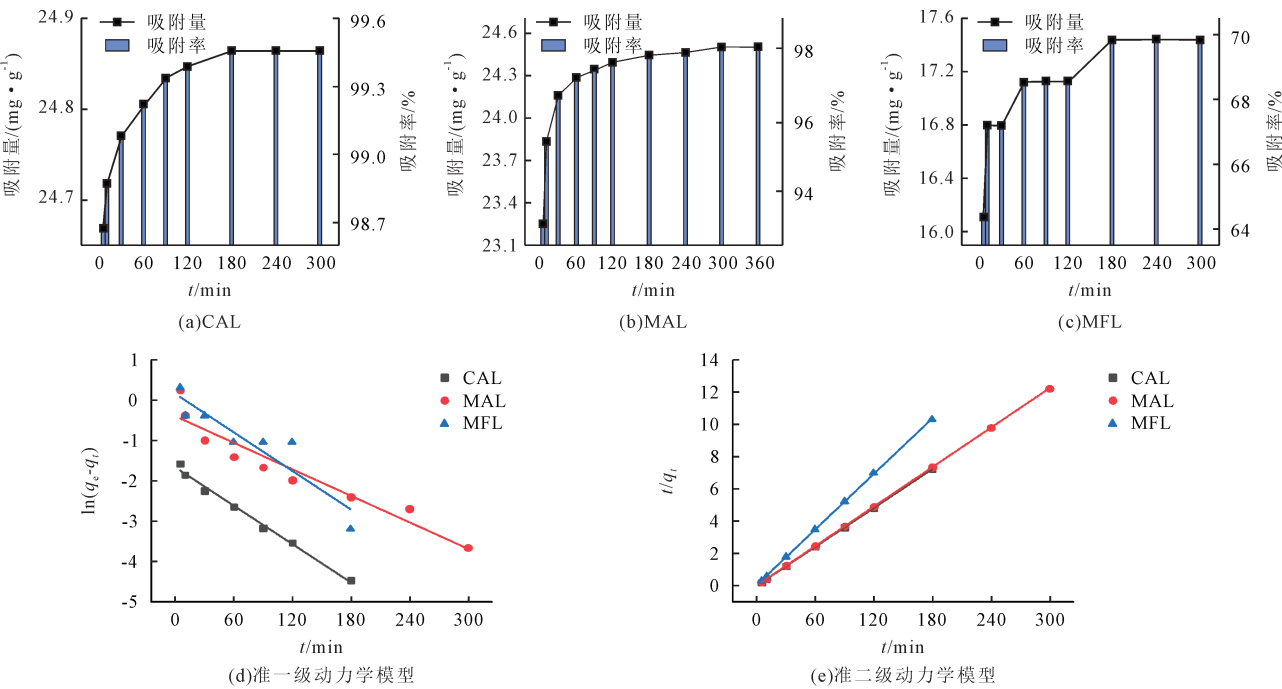


图6 类水滑石对F⁻的吸附动力学及其拟合曲线
Fig.6 Adsorption kinetics and fitting curves of F⁻ by layered double hydroxides

表3 吸附动力学参数
Table 3 Adsorption kinetics model parameters

模型	动力学参数	类水滑石		
		Ca/Al-LDHs	Mg/Al-LDHs	Mg/Fe-LDHs
准一级动力学模型	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	0.19	0.67	1.18
	k_1	0.015 85	0.010 95	0.015 93
	R^2	0.990 1	0.903 9	0.824 2
准二级动力学模型	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	24.87	24.52	17.42
	k_2	0.415 64	0.086 93	0.064 46
	R^2	1	1	0.999 9

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m K_L} \tag{5}$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{6}$$

式中, C_e 为吸附平衡时的F质量浓度,mg/L; q_m 为最大吸附容量,mg/g; K_L 为Langmuir吸附平衡常数; K_F 为Freundlich吸附平衡常数; n 为吸附强度指数(与温度等有关的常数)。

如图7、8所示,随溶液初始浓度的增大,类水滑石吸附氟离子的吸附量呈上升趋势,最大吸附量分别达到240.35 mg/g(CAL)、77.70 mg/g(MAL)、55.39 mg/g(MFL)。在不同温度下溶液浓度达到10 g/L时,CAL对F仍能保持95%左右的吸附率,吸附效果显著。CAL不同温度下吸附F的Langmuir吸附等温模型拟合 R^2 值大于Freundlich吸附等温线模型,表明CAL的吸附过程属于单分子层的均匀吸附,CAL在30℃温度条件下对不同浓度F的吸附速率更稳定,Langmuir模型 R^2 为0.999;MAL和MFL在不同温度下

的吸附模型更符合Freundlich等温线拟合,吸附过程体现为多分子层的不均匀吸附。3种类水滑石材料的拟合参数 K_F 值随温度的升高而增加,表明温度上升能增加反应速率,利于反应进行^[23]。从表4的拟合参数能发现CAL、MAL和MFL的 q_m 值分别为277.01、74.96、62.58 mg/g,在10 g/L下的实测值为240.35、77.70、55.39 mg/g,说明类水滑石还有一定的吸附空间,增加初始浓度能一定程度促进类水滑石对F的吸附活性。

2.3.3 吸附热力学

通过计算不同温度下的热力学参数,以判断吸附过程是否自发进行,计算公式如式(7)~(9)所示。

$$\Delta G = -RT \ln \frac{q_e}{C_e} \tag{7}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{8}$$

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \times \frac{1}{T} \tag{9}$$

式中, ΔG 为吉布斯自由能,kJ/mol; ΔH 为焓变,

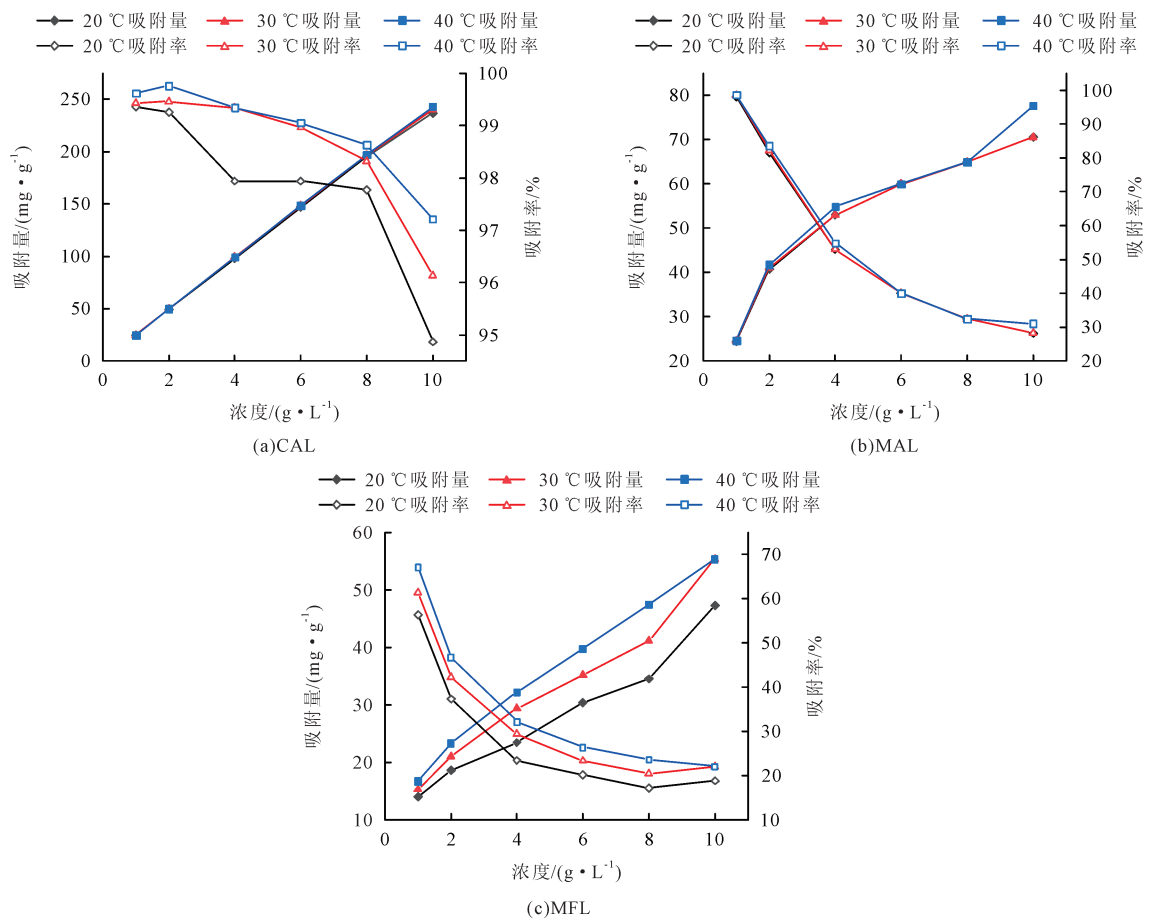


图7 温度和初始浓度对类水滑石吸附性能影响
Fig.7 Effect of temperature and initial concentration on the adsorption properties of layered double hydroxides

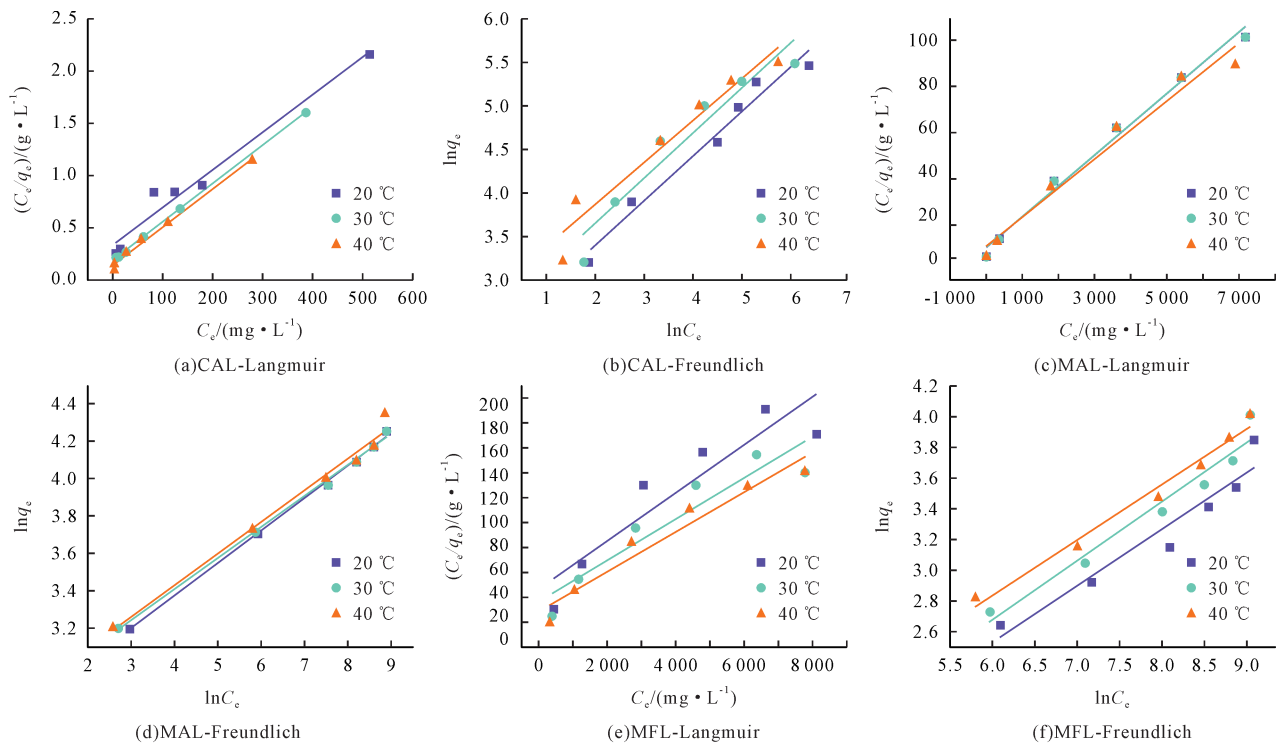


图8 类水滑石对F⁻的吸附等温模型
Fig.8 Adsorption isotherm model of layered double hydroxides for F⁻

ΔH 为焓变, kJ/mol ; ΔS 为熵变, $\text{kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; R 是理想气体常数, 为 $8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; T 为温度, K 。

表4 吸附等温模型参数
Table 4 Adsorption isothermal model parameters

类水滑石	温度/℃	Langmuir			Freundlich		
		$q_m/(mg\cdot g^{-1})$	K_L	R^2	$1/n$	K_F	R^2
CAL	20	277.008 3	0.010 8	0.962 9	0.524 5	10.676 4	0.962 3
	30	271.739 1	0.019 7	0.999 3	0.530 4	13.495 5	0.904 3
	40	273.224 0	0.026 1	0.989 5	0.493 9	18.030 6	0.925 9
MAL	20	70.871 7	0.002 8	0.987 9	0.174 4	14.547 2	0.997 4
	30	70.721 4	0.002 9	0.987 7	0.166 5	15.535 8	0.996 3
	40	74.962 5	0.002 5	0.966 3	0.169 7	15.699 8	0.978 5
MFL	20	51.706 3	0.000 4	0.821 6	0.376 5	1.318 6	0.909 6
	30	60.496 1	0.000 5	0.851 1	0.393 4	1.379 5	0.944 9
	40	62.578 2	0.000 6	0.928 9	0.369 5	1.863 7	0.976 8

3 种类水滑石吸附热力学及计算参数如图 9 和表 5 所示,不同温度下 CAL 和 MAL 的 ΔG 为负值,表示吸附 F 的过程是自发进行的,而 MFL 的 ΔG 为正值则代表着过程是非自发进行的,MFL 的吸附活性主要依靠 F 的催动。温度升高时 ΔG 绝对值增大,这表明 CAL 和 MAL 的吸附过程随温度升高,反应过程的推动力增加,而 MFL 呈不同的规律。 $\Delta H>0$,表明反应过程为吸热过程,升高温度利于反应过程的进行。 $\Delta S>0$,表明吸附过程中混乱度增加,这可能是由于反应过程中的离子交换作用变得活泼。

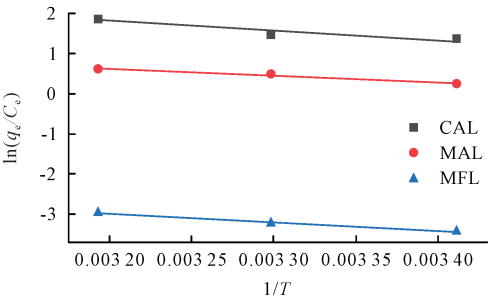


图9 类水滑石对F⁻的吸附热力学
Fig.9 Thermodynamics of adsorption of F⁻ by layered double hydroxides

表5 吸附热力学参数

Table 5 Adsorption thermodynamic parameters				
类水滑石	T/K	$\Delta H/(kJ\cdot mol^{-1})$	$\Delta S/(kJ\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})$	$\Delta G/(kJ\cdot mol^{-1})$
CAL	293.15	20.114 5	0.079 5	-3.308 3
	303.15			-3.730 0
	313.15			-4.915 0
MAL	293.15	14.217 9	0.050 7	-0.605 2
	303.15			-1.250 4
	313.15			-1.613 3
MFL	293.15	17.494 5	0.031 1	8.362 1
	303.15			8.126 4
	313.15			7.737 3

2.3.4 LDHs除氟机理讨论

为了进一步探索类水滑石的除氯机理,采用XRD、傅里叶变换红外光谱、XPS测试吸附后的类水滑石,分析吸附F后类水滑石结构、官能团和表面元素组成的变化程度。

由图 10 可以看出,在吸附 F 后的类水滑石中, MAL 和 MFL 的 XRD 图谱中,代表性的特征衍射峰仍然存在,但衍射峰对应的衍射角向右略微偏移,3 种类水滑石的晶面间距均减小,分析认为这可能是 NO₃⁻与 F⁻进行了一定程度交换作用引起的。

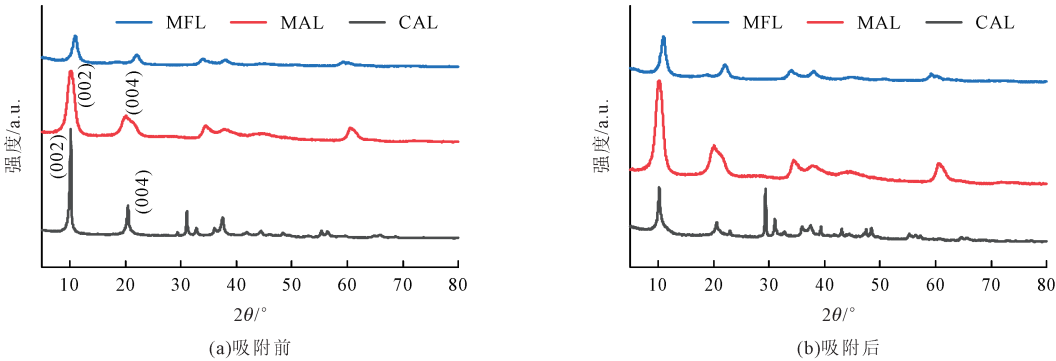


图10 类水滑石的XRD图谱
Fig.10 XRD patterns of layered double hydroxides

分析图 11 可知,合成的类水滑石在吸附 F 后的红外光谱图出现较为显著的变化,但仍然具有吸附前的典型官能团。3 种类水滑石吸附 F 后在 3 400~3 500 cm⁻¹ 范围内的羟基、1 384 cm⁻¹ 处的 NO₃⁻、500~850 cm⁻¹ 范围

内金属阳离子和氧原子或金属离子与羟基结合(M—OH 和 M—O—M)的吸收峰强度明显变弱,表明类水滑石对于 F 吸附作用主要是—OH 和 NO₃⁻与 F 发生了离子交换,其次是金属阳离子与 F 出现一定程度的结合。

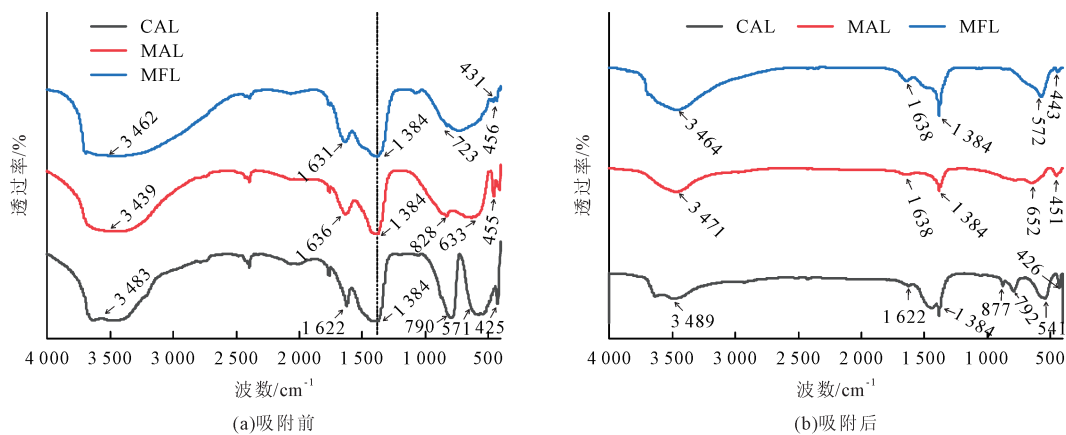


图11 类水滑石的红外谱图
Fig.11 Infrared spectra of layered double hydroxides

从3种类水滑石吸附前后的XPS谱图可以看出(图12),各自对应的元素峰线形状和位置基本保持一致。吸附后的类水滑石中也观察到F元素的峰线,在CAL中尤其明显,表明CAL对F⁻吸附效果更为显著。

综上所述,3种类水滑石对氟离子的吸附机理如图13所示。一般情况下,水体中阴离子所带电荷越多、半径越小,越容易置换进入类水滑石层间,通常表现为 $\text{CO}_3^{2-} > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^{-[14]}$ 。所以此次试验中,类水

滑石主要的吸附作用是通过层间插层的 NO_3^- 与溶液中的 F^- 发生交换,此外 OH^- 与 F^- 也存在一定程度交换作用;其次是络合沉淀反应,合成的类水滑石中的阳离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 与 F^- 发生作用,生成沉淀络合物,而本试验中的吸附效果为 $\text{Ca/Al-LDHs} > \text{Mg/Al-LDHs} > \text{Mg/Fe-LDHs}$,进一步表明 Ca^{2+} 和 Al^{3+} 与 F^- 键合更容易且稳定不容易脱离;此外对氟的吸附还依靠范德华力将氟离子与表面的活性位点相结合。

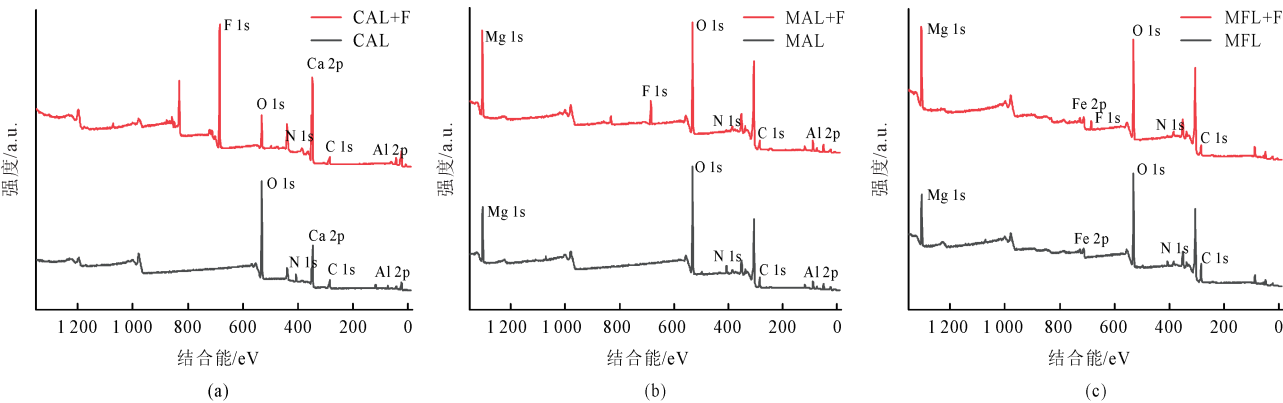


图12 类水滑石吸附F⁻前后的XPS光谱
Fig.12 XPS spectra of layered double hydroxides adsorption before and after F⁻

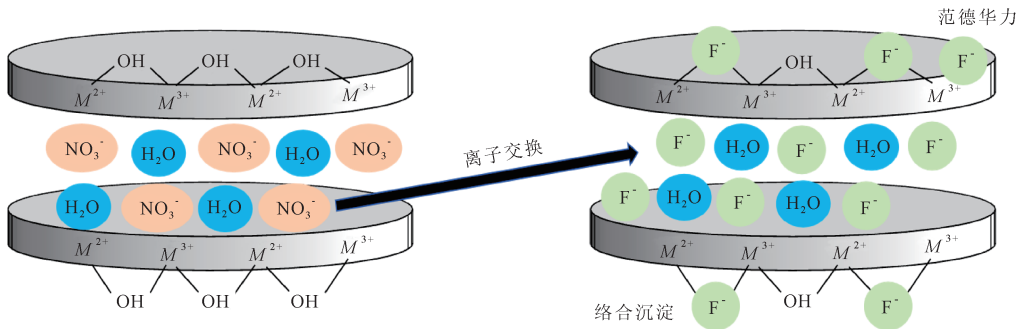


图13 类水滑石对F⁻吸附机理图
Fig.13 Schematic diagram of layered double hydroxides adsorption mechanism to F⁻

3 结论

(1)以Ca、Mg、Fe、Al盐为基底,采用水热法制备了4种类水滑石材料Ca/Al-LDHs、Mg/Al-LDHs、Ca/Fe-LDHs、Mg/Fe-LDHs,除了Ca/Fe-LDHs以外的Ca/Al-LDHs、Mg/Al-LDHs、Mg/Fe-LDHs均具有硝酸根插层的类水滑石特征峰、结晶性良好,均具有片状堆叠结构特征;Ca/Al-LDHs、Mg/Al-LDHs、Mg/Fe-LDHs比表面积分别为7.658 2、2.923 9、13.200 3 m²/g,孔径为27.305 4、13.015 3、5.756 1 nm,均是介孔为主的结构,而Ca/Al-LDHs是具有微孔-介孔-大孔的多孔分布结构,可以提供较多的活性吸附位点,能有效地促进离子的扩散和转移。

(2)类水滑石加入量2 g、吸附温度30 ℃、氟溶液初始浓度为1 g/L条件下,3种类水滑石初始阶段的吸附速率非常快,10 min就能达到较高的吸附水平,Ca/Al-LDHs、Mg/Fe-LDHs吸附平衡时间为180 min,Mg/Al-LDHs吸附平衡时间为300 min;随溶液初始浓度的增大,类水滑石吸附氟离子的吸附量呈上升趋势,最大吸附量分别达到240.35 mg/g(CAL)、77.70 mg/g(MAL)、55.39 mg/g(MFL)。

(3)动力学方程和吸附等温线模型的拟合结果表明,3种类水滑石对F⁻的吸附过程主要为离子交换型的化学吸附;Ca/Al-LDHs符合Langmuir吸附等温模型,属于均匀的单分子层吸附,Mg/Al-LDHs、Mg/Fe-LDHs更符合Freundlich吸附等温模型,属于多分子层的不均匀吸附。反应过程为吸热反应,温度升高有利于体系中反应的进行。

本文采用简便易行的水热方法制备多种二元类水滑石,并应用到水溶液中F⁻的吸附,得到不同的类水滑石结构性能各异,其中Ca/Al型类水滑石对F⁻吸附具有显著优势。本研究为不同阳离子组合制备类水滑石及其对水溶液中F⁻吸附去除提供了更好的应用提供思路和试验依据。

[参考文献]

[1] Ahmad Dar F, Kurella S. Recent advances in adsorption techniques for fluoride removal: an overview[J]. Groundwater for Sustainable Development, 2023,23:101017.

[2] Zuo H, Chen L, Kong M, et al. Toxic effects of fluoride on organisms[J]. Life Sciences, 2018,198:18–24.

[3] Dong H T, Yang X, Zhang S X, et al. Associations of low level of fluoride exposure with dental fluorosis among U.S. children and adolescents, NHANES 2015–2016[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021,221:112439.

[4] Fuge R. Fluorine in the environment, a review of its sources

and geochemistry[J]. Applied Geochemistry, 2019,100:393–406.

[5] 于波,任桐,都兴红,等. 含氟废水处理工艺研究[J]. 中国资源综合利用, 2020,38(11):192–195.

Yu Bo, Ren Tong, Du Xinghong, et al. Study on the treatment process of fluorine-containing wastewater[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2020, 38(11): 192–195.

[6] He J Y, Yang Y, Wu Z J, et al. Review of fluoride removal from water environment by adsorption[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020,8(6):104516.

[7] Rajkumar S, Muruges S, Sivasankar V, et al. Low-cost fluoride adsorbents prepared from a renewable biowaste: syntheses, characterization and modeling studies[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2019,12(8):3004–3017.

[8] 路绍琰,田欣霞,骆碧君,等. 水滑石的改性研究概况及发展趋势[J]. 盐科学与化工, 2023,52(7):13–17.

Lu Shaoyan, Tian Xinxia, Luo Bijun, et al. Overview and development trends of modification research on hydrotalcite [J]. Journal of Salt Science and Chemical Industry, 2023,52 (7):13–17.

[9] 赵晓玲,常宏岗,何金龙,等. 水滑石类化合物在水处理和气体净化领域中的应用[J]. 材料导报, 2023,37(S1):74–86.

Zhao Xiaoling, Chang Honggang, He Jinlong, et al. Recent advances of layered double hydroxides in water treatment and gas purification[J]. Materials Reports, 2023,37(S1): 74–86.

[10] 杨溢,高艳娟,赵杏雪,等. 镁铝铁类水滑石对苯酚的吸附特性及机理研究[J]. 现代化工, 2023,43(6):183–187.

Yang Yi, Gao Yanjuan, Zhao Xingxue, et al. Adsorption performance of phenol by Mg/Al/Fe-layered double metal hydroxides(LDHs) and potential mechanism[J]. Modern Chemical Industry, 2023,43(6):183–187.

[11] Maegawa K, Zhang F, Johnson Q, et al. Control of micro- and nanostructures of layered double hydroxides by hydrothermal treatment[J]. Crystal Growth & Design, 2023,23(4): 2128–2137.

[12] 徐晓东,王国强. 多元水滑石类化合物的研究进展及应用前景[J]. 现代矿业, 2023,39(5):1–4.

Xu Xiaodong, Wang Guoqiang. Research process and application prospect of multicomponent hydrotalcite compounds [J]. Modern Mining, 2023,39(5):1–4.

[13] 吕鹏飞,陈恣,王佳程,等. 层状双氢氧化物-生物炭复合材料在废水处理中的应用[J]. 复合材料学报, 2024,41(7): 3467–3478.

Lyu Pengfei, Chen Que, Wang Jiacheng, et al. Application of layered double hydroxide-biochar composite in wastewater treatment[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024,41 (7):3467–3478.

- [14] 高赛君. 水滑石材料处理水中氟化物的研究进展[J]. 中国水运(下半月), 2019,19(4):238–239.
Gao Saijun. Research progress of treating fluoride in water with hydrotalcite materials[J]. China Water Transport, 2019, 19(4):238–239.
- [15] 陈超. 类镁铝水滑石吸附水中磷的机制研究[J]. 工程建设与设计, 2023(12):94–97.
Chen Chao. Study on the mechanism of phosphorus adsorption from water by magnesium-like aluminum hydrotalcite [J]. Construction & Design for Engineering, 2023(12): 94–97.
- [16] Chen M Z, Wu F, Yu L W, et al. Chloride binding capacity of LDHs with various divalent cations and divalent to trivalent cation ratios in different solutions[J]. CrystEngComm, 2019,21(44):6790–6800.
- [17] Tian H Y, Li Y, Xia M Y, et al. The enhanced adsorption of layered double hydroxides modification from single to ternary metal for fluoride by TEA-assisted hydrothermal method [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2024,17(3):105645.
- [18] 易春健,刘淑贤,黄宏,等. 不同碱源对合成MgAl-LDHs的结构及除氯性能的影响[J]. 金属矿山, 2023(11):101–109.
Yi Chunjian, Liu Shuxian, Huang Hong, et al. Influence of different alkaline agents on the structure and dechlorination performance of MgAl-LDHs synthesized[J]. Metal Mine, 2023(11):101–109.
- [19] Wei L F, Zietzschmann F, Rietveld L C, et al. Fluoride removal by Ca-Al-CO₃ layered double hydroxides at environmentally-relevant concentrations[J]. Chemosphere, 2020, 243:125307.
- [20] Ma X R, Wei X Y, Dang R, et al. A simple, environmentally friendly synthesis of recyclable magnetic γ -Fe₂O₃/Cd²⁺-Ni²⁺-Fe³⁺-CO₃²⁻ layered double hydroxides for the removal of fluoride and cadmium ions: adsorption capacity and the underlying mechanisms[J]. Applied Clay Science, 2021,211: 106191.
- [21] Kang J H, Min J, Kim S I, et al. Three-level micro-meso-macroporous three-dimensional graphene for highly fast capacitive deionization[J]. Materials Today Energy, 2020,18: 100502.
- [22] Ziyat H, Naciri Bennani M, Dehmani Y, et al. Adsorptive performance of a synthesized Mg-Al hydrotalcite compound for removal of malachite green: kinetic, isotherm, thermodynamic, and mechanism study[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2024, 104(5): 1072–1091.
- [23] 云蓉蓉,陈宇云,董艳霞,等. CTAB-HAP@ZMS复合材料的制备及其对氟离子的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2023, 17(10):3280–3290.
Yun Rongrong, Chen Yuyun, Dong Yanxia, et al. Preparation of CTAB-HAP@ZMS composites and their adsorption properties towards fluoride ions[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023,17(10):3280–3290.