

活性氧化铈介孔分子筛除氟剂对环境水体的脱氟行为研究

徐应明, 戴晓华, 金家志

(农业部环境保护科研监测所 农业部农产品污染防治重点开放实验室, 天津zraxZxp)

摘 要*H*通过浸渍—共沉淀法,在*s*χϵ Πϵ —*A**x* 分子筛表面负载氧化铈,制备出对水体中氟离子具有特效选择吸附作用的新型除氟材料。研究了表面负载量、溶液的*Φ* 值和温度等对氟离子在除氟剂表面吸附的影响。并就氟离子在除氟剂表面吸附动力学、吸附等温线和吸附机理进行了探讨。

关键词*H*氧化铈;*s*χϵ Πϵ —*A**x* ;除氟剂;吸附;氟净化

中图分类号*H6ΓΔικx* **文献标识码***HE* **文章编号***Hrax—uyΓΔyraxpux—raxAE—ux*

*P*στ0936χ2ξ8χ32φ6τ361ξ2πσ3τΞτ8χ6ξ8σρΠ69χ1οN*p*φ2χρσυ*s*χϵ Πϵ —*A**x*ϵξ8σ6χξ0χ2δξ8σ6εβζχ2υμ1χ2υ,PΞ*X*ε*ξ*3μφ9ξ,Ψ*K*∂Ψξμφχ
*ο*Ωσ3∂ξ036ξ83633τΞυ3—463ρ9π8φ30098χ92Π3286303τϵφΞ*s*Ξυ63—σ26χ6321σ28ξ0φ638σπ8χ32*X*ε78χ698σ3τϵφΞ*s*
*α*ξ2φξ*s*zraxZ*x*Πφχ2ξ*p*
*Ξ*0786ξπ8*H*Π66χ61οΠ*p*32χρσ*s*π3ξ8σρ328φσ796τξπσ3τ*s*χϵ Πϵ —*A**x**s*8φ639υφ1σ82σ77χ146συ2ξ8χ2—π346σπχ1ξξ8χ2
1σ8φ3ρ*s*1ξ797σρ83ξρ736ο*T*—ξ2χ32χ21ξ8σ6*u*ξφξ10σσ2ρχπ90σ6σρ8φξ81ξ23τξπ8367ξττσπ8χ2υξρ73648χ323τ*T*—
ξ2χ3232838φσ1ξ8σ6χξ0χ2π99σρρπ32πσ286ξ8χ323τ*T*—ξ2χ32*s*4Φ0ξ99σξ2ρ8σ14σ6ξ896σ7*u*Ξρρξχ32ξ003*s*8φσξρ7364—
6χ2ρ32ξ1χπ*s*χ38φσ617ξ2ρ1σπφξ2χ1τ36*T*—χ3232838φσ1ξ8σ6χξ01σ6σρχπ977σρχ28φχ4ξ4σ6
Ωσ3136ρ7*H*Π69χ1οN*p*32χρσΘ*s*χϵ Πϵ —*A**x*Θτ9936χ2σξρ736οσ28Θξρ73648χ32Θσ130ξ03ττ9936χ2σ

饮水是人类摄入氟的主要途径,水中适量氟的存在对龋齿有抑制作用,过量氟则会导致氟斑牙甚至氟骨症,严重者可引起氟中毒。目前,在饮水除氟中,主要采用铝盐水解^[θxκ]、活性氧化铝吸附法^[θy—Aκ]、稀土氧化物吸附法^[θB—Γκ]及活性炭吸附法^[θΔκ]等*s*但上述方法有使铝盐溶出易引起老年痴呆等疾病^[θEκ]、活性炭吸附容量低及铜氧化膜硅胶滤速较慢等缺点。

在新型分子筛吸附材料的制备中,以分子筛的纳米孔道为模板剂组装功能材料,通常采用离子交换法,但其交换容量很小,且只能交换阳离子^[θZκ]。在分子筛的合成过程中组装客体*ο*如配合物*p*往往难度较大,因为这些客体分子往往会影响分子筛的合成^[θιxκ]。本文就活性氧化铈/介孔分子筛除氟剂对环境水体的脱氟行为进行了研究。

x 实验部分

收稿日期: yrax—ωA—x*E*

基金项目: 天津市 yx 世纪—青年科学基金资助项目*ο*ZEΔκyγx*p*

作者简介: 徐应明*ο*xZ*A*—*p*,男,农业部环境保护科研监测所副研究员,博士,农业部农产品污染防治重点开放实验室主任。*u*

x *ux* 样品制备

称取*y* *uAx**y* *z* *υ* Π*σ*ο∂φ*z* *p**z*•Φ_{*y*}φ 样品,溶解于二次蒸馏水中,加入浓度为*z*τ*υ*%的*y*τ*υ*1∂Φ_{*y*}φ_{*y*}水溶液,搅拌*x*B1χ2,静置过夜,加热到*E*κ℃除去过量的Φ_{*y*}φ_{*y*}。将上述溶液加入到*x*τ*υ*υ*s*χϵ Πϵ —*A**x* 水溶液中,再加入*y*τ*υ*1∂ 氨水,搅拌*y*τ*υ*1χ2,静置老化*y*Aφ,其间搅拌数次。过滤,洗涤*Γ*τ*υ*℃烘干。样品在*y*τ*υ*℃煅烧*y*φ,再升温至*B*κ*υ*℃煅烧*A*φ。

x *uy* 测试仪器

样品结构表征在Φ*X*αΞΠΦ*X*ε—*Γ*B*υ*扫描电镜仪上测定;骨架红外谱在∂χπ39σ2*B*Pε*T*α—*X*ο 红外仪上测定;ε 射线衍射分析在日本理学“*y*τ*α**E*”ε—射线衍射仪上测定;比表面积在Πφσ1*Ο*Σ*α*—*z*rax*α*吸附仪上于ΔΔ*Ω*液氮温度下采用氮吸附—脱附法测定;通过Ωσ0χ2 公式计算平均孔径的大小。

x *ικ* 吸附实验

实验中所用试剂均为分析纯或优级纯,配制溶液均使用二次蒸馏水。吸附实验所用玻璃器皿均经硅烷化处理,塑料器皿用*y*130•∂^{—π}Φ∂φ*z* 浸泡*A**E*

φ 。实验在固液比 $x : B\tau\alpha\alpha\omega\nu \cdot 1 \partial^{-x}p$, $\Phi B\mu\nu$, 室温条件下进行, 平衡 $yA\varphi$ 后, 取上清液用氟离子选择电极测定其残留的氟浓度, 然后用差减法求得样品对氟的吸附量。

y 结果与讨论

y w 表面负载对水体中氟离子吸附的影响

图 x 可见, 随着表面负载的增大, 其吸附容量升高, 但当初始浓度超过 $y\mu\alpha\nu 1 1 3 0 \cdot \partial^{-x}$ 时, 吸附容量接近饱和。因此, 可以通过调整除氟剂用量达到所需要的降氟效果。

图 x 除氟剂吸附氟与表面负载的关系

$$T\chi^{96}\sigma x \quad \Pi^{328}\sigma^{287} \quad 3\tau \quad \tau^{9936}\chi^2 \sigma \quad \xi\rho^{736}o\sigma\rho \quad o_3 \quad \rho\sigma\tau^{9936}\chi^2 \xi^8\chi^{32} \\ 6\sigma\xi^9\sigma^{28} \quad 0.7 \quad 7.96\tau\xi\pi\sigma \quad 0.96 \quad \rho\sigma^2 \quad 3\tau^8\varphi\sigma \quad 1 \quad \xi^8\sigma^6\chi^5$$

y w 溶液 Φ 值对除氟剂吸附性能的影响

图 y 表明 s 制备的除氟剂在溶液 Φ 值低于 Δ 时, 对氟离子的吸附急剧上升, 表明这种吸附作用是专属化学吸附反应, 同时这种专属化学吸附反应主要来自于除氟剂表面的羟基化形态, 如表面 $-\phi\Phi$ 与 T^- 离子的交换, 其适宜吸附 Φ 值为 $y-\Delta$ 。这是因为随着溶液 Φ 值的增大, 溶液中的 $-\phi\Phi$ 与 T^- 离子半径相似, 易发生竞争性吸附反应; Φ 值过低, Φ^+ 与 T^- 生成 ΦT , 减少了溶液中的 T^- , 不利于氟的去除。

y w 溶液温度对除氟剂吸附性能的影响

图 z 表明 s 加热可以促进氟离子的吸附作用, 但在常温下, 除氟剂同样具有很高的吸附容量, 适宜的吸附温度为 $yw^\circ\text{C}-17w^\circ\text{C}$ 。在高温时吸附效果变差, 这与在高温时, 脱附速率同样增加, 导致吸附容量降低有关。

y uA 吸附动力学

阴离子在氧化物表面的吸附被认为是特性吸附。吸附现象的第一种推动力是溶剂对溶质的排斥力; 第二种推动力是多孔固体对溶质的亲和吸引作用, 其中包括 $\gamma\xi^2 \rho\sigma^6 \delta \xi\xi^{0.7}$ 力、静电力及化学键或

图 y 除氟剂吸附氟与溶液 Φ 的关系

$$T\chi^{96}\sigma y \quad \Pi^{328}\sigma^{287} \quad 3\tau \quad \tau^{9936}\chi^2 \sigma \quad \xi\rho^{736}o\sigma\rho \quad o_3 \quad \rho\sigma\tau^{9936}\chi^2 \xi^8\chi^{32} \\ 6\sigma\xi^9\sigma^{28} \quad 0.7 \quad 4 \quad \Phi \quad 0 \quad \xi^{0.9}\sigma^1 \quad 3\tau \quad 7.3098\chi^{32}$$

图 z 溶液温度与除氟剂吸附氟的关系

$$T\chi^{96}\sigma z \quad \Pi^{328}\sigma^{287} \quad 3\tau \quad \tau^{9936}\chi^2 \sigma \quad \xi\rho^{736}o\sigma\rho \quad o_3 \quad \rho\sigma\tau^{9936}\chi^2 \xi^8\chi^{32} \\ 6\sigma\xi^9\sigma^{28} \quad 0.7 \quad 8\sigma^1 \quad 4 \quad \sigma^6 \xi^{8.96}\sigma \quad 3\tau^8\varphi\sigma \quad 7.3098\chi^{32}$$

氢键作用力。从图 A 可以看出, 在初始的 $x\varphi$ 内, 吸附速率较快; 而在其后的数小时内, 吸附速率相对较慢。这是由于在吸附初期, 氟的吸附主要发生在除氟剂的外表面及大孔内表面; 吸附后期, 吸附主要发生在微孔内表面。用修正的鲛岛吸附速率公式进行拟合, 即吸附分为两个阶段: 大孔吸附和微孔吸附, 大孔吸附很快达到饱和, 微孔吸附则继续缓慢进行, 需要很长时间才能达到饱和。

在定压操作下, 前期吸附速率公式为:

$$\Xi^{0.2}\theta \quad \Xi v(\Xi - O)\kappa - O K \Omega^{\frac{1}{2}} \quad o x p$$

后期吸附速率公式为:

$$O K \xi^{0.2} s + w \quad o y p$$

式中 IE 为吸附初期结束时的吸附百分率 Θw 、 Ω 和 ξ 为常数 Θ 为 s 时间的吸附百分率。

对 $O - s$ 数据进行拟合得:

$$\text{前期} \quad \Xi^{0.2}\theta \quad \Xi v(\Xi - O)\kappa - O K y u A E^{\frac{x}{2} u A} \quad o z p$$

$$\text{后期} \quad O K w u x x z^{0.2} s + w z I T y w \quad o A p$$

式中 $\Xi K w u x x z^{0.2} s + w z I T y w$ 。

该速率公式以孔扩散为控制步骤 s 实际结果与公

图A 除氟剂对氟离子的吸附速率曲线

$$T\chi_{0.96\sigma}A = \alpha\varphi\sigma^{7.4}\sigma\sigma\rho\pi^{9.60}\sigma^{3.7}\tau^{0.936}\chi^2\sigma\xi\rho^{7.360}\sigma\rho^{0.3}\rho\sigma\tau^{0.936}\chi^2\xi^8\chi^{3.2}\sigma\xi^2\nu\sigma^{2.8}$$

式吻合较好。

y uB 静态吸附等温线

静态吸附等温线拟合表明s水溶液中的氟离子在除氟剂颗粒表面的吸附作用可用 $\partial\xi^2\nu^{1.9}\chi^6$ 型吸附等温式进行处理。公式为一两参数方程：

$$xv_{5\sigma}Kxv_{5\infty} + xv_{05}\omega\rho\pi_\sigma\rho \quad oBp$$

式中 $H_{5\sigma}$ 为平衡吸附量 $o^{1.130}T^-\cdot\nu^{-x}p$; $_{5\infty}$ 为饱和吸附量($^{1.130}T^-\cdot\nu^{-x}$); o 为吸附系数,与吸附体系和温度有关; π_σ 为平衡时上清液中氟离子浓度 $o^{1.130}\cdot\partial^{-x}p$ 。对实验数据进行拟合,得其吸附等温式为:

$$_{5\sigma}^{-x}KwuwIT + wuwB\pi_\sigma^{-x} \quad oIp$$

其中 $H_{\infty}K\Gamma uey^{1.130}T^-\cdot\nu^{-x}$, $oKxwuEZ$ 。

y uI 对水体中氟离子的选择吸附作用

图B给出了除氟剂对 T^- 、 Π^- 、 $\partial\phi_z^t$ 、 $s\phi_A^{yt}$ 的吸附百分率与溶液 ϕ 的关系。可见,对于每一种离子的吸附作用均以酸性条件下为高,尤其对氟离子,吸附量在 ϕ 值等于或低于 Δ 时急剧上升;但对其它离子,吸附量明显低于氟离子。这是因为稀土元素铈对氟离子具有高的亲合作用,当除氟剂与水接触时,表面金属离子首先倾向于配位水分子,从而导致表面羟基化,通过 $\phi\Phi^-$ 与 T^- 离子交换来完成吸附过程。

对带正电荷表面

$$-s -\phi\Phi_y^r K -s -\phi\Phi + \Phi^+ \quad (\Delta)$$

对中性表面

$$-s -\phi\Phi_y^r + \phi\Phi^- K -s -\phi\Phi + \Phi_y\phi \quad (E)$$

$$\text{或} \quad -s -\phi\Phi K -s -\phi^- + \Phi^+ \quad (Z)$$

对带负电荷表面

$$-s -\phi\Phi + \phi\Phi^- K -s -\phi^- + \Phi_y\phi \quad (xv)$$

可见,在带负电荷表面,无论 T^- 对金属离子有多大的亲合力,也不能发生离子交换,只有在带正电荷

图B 除氟剂对氟离子的选择吸附作用

$$T\chi_{0.96\sigma}B = \alpha\varphi\sigma^{7.0}\sigma\pi^8\chi^6\sigma\xi\rho^{7.3648}\chi^{3.2}\sigma\rho\sigma\tau^{0.936}\chi^2\xi^8\chi^{3.2}\sigma\xi^2\nu\sigma^{2.8}\tau^{0.936}\chi^2\sigma$$

表面或中性表面,即酸性或中性表面上,才会发生如下反应:

$$-s -\phi\Phi + \Phi\epsilon K -s -\phi\Phi_y^r \cdots \epsilon \quad (xx)$$

$$-s -\phi\Phi_y^r \cdots \epsilon^- + T^- K -s -T + \epsilon^- + \Phi_y\phi \quad (xy)$$

$$\text{及} \quad -s -\phi\Phi + T^- K -s -T + \phi\Phi^- \quad (xz)$$

因此,当溶液 ϕ 值升高时,对 T^- 的吸附能力迅速下降。

参考文献H

- $\theta_{xk} O^{0.079} \Omega \varrho u P\sigma\tau^{0.936}\chi\rho\xi^8\chi^{3.2}\tau^{-1}\xi^8\sigma^{0.7-9.7}\chi^2\nu\pi^{3.1}o\chi^2\xi^8\chi^{3.2}3\tau$
 $\xi^{0.9-1}\chi^{2.9-1}\pi\varphi^{0.36}\chi\rho\sigma\xi^2\rho\xi^{0.9-1}\chi^{2.9-1}7.90\tau\xi^8\sigma\theta\chi u\mathcal{P}X^{3.78}\Sigma^2\nu X^2\rho\chi\xi^8$
 $xZEAs\phi\xi^{68}\Sigma\partial xsyyu$
- $\theta_{yk} \varrho^{0.0\sigma} T\xi^2\rho\varrho P\partial^{3.370}\sigma u\alpha\varphi\sigma^{6\sigma 1.30}\xi^03\tau\sigma^2\pi\sigma^{7.7}\tau^{0.936}\chi\rho\sigma$
 $\tau^{0.3-1}\rho^6\chi^2\omega\chi^2\nu^{-1}\xi^8\sigma^{0.3}\xi^8\pi\chi^2\xi^8\sigma\rho\xi^{0.9-1}\chi^2\xi^2\theta\chi u\Psi\Xi^1-\partial\xi^8\sigma^6$
 $\partial^{3.6}\omega\Xi^{7.3}\pi s xZZs\Delta x;xsABu$
- $\theta_{zk} \delta^{0-9}\zeta\Pi s\Xi^-\pi\sigma\epsilon u\Xi^-\pi\chi^2\xi^8\sigma\rho\xi^{0.9-1}\chi^2\xi^{6\sigma 1.30}\sigma^1\tau^{0.936}\chi\rho\sigma\chi^{2.7}\tau^{0.3-1}$
 $^1\xi^8\sigma^6\theta\chi u\partial\xi^8\sigma^6\xi^2\rho s\sigma^1\xi^2\nu\sigma\partial^{3.6}\omega s xZ\Delta EsxyB\Gamma p H\Delta\Gamma-Exu$
- θ_{Ak} 王榕树,李海明,冯 为 u 活性氧化铝硅胶吸附剂对环境水体的脱氟行为研究及应用初探 $\theta\chi u$ 环境科学学报 $xZZyxyzzz-zzwu$
- $\theta_{Bc} \partial\xi^1\xi^3 s \Xi s\Phi\xi^{0.32}\epsilon\rho\Psi s\alpha^3\omega^2\xi^2\nu s s u\Xi\rho^{7.3648}\chi^{3.2}3\tau\tau^{0.93\mu}$
 $^6\chi\rho\sigma s\varphi^{5.74}\varphi\xi^8\sigma s\xi^2\rho\xi^{6.7}\sigma^2\xi^8\sigma\chi^{3.2}3.2^6\xi^{2.8}\varphi\xi^{2.9-1}-\chi^{1.46}\sigma\nu^2\xi^8\sigma\rho$
 $^7\chi\chi^2\xi^2\nu\sigma\theta\chi u\partial\xi^8\sigma^6\Sigma^2\chi^{6.32}\varrho\sigma s xZZ\Gamma s\Gamma\mathcal{B}ozp HyZB-zwuu$
- θ_{Ik} 马刚平,刘振儒,赵春禄 u 镧氧化膜硅胶吸附氟性能研究 $\theta\chi u$ 中国环境科学 $xZZZxZ(A)zAB-zAEu$
- $\theta_{\Delta c} O\varphi\xi^{6\nu}\xi^0\xi P s s \Omega\theta^0\sigma\rho\xi^6 P\Psi uT^{0.936}\chi\rho\sigma\xi\rho^{7.3648}\chi^{3.2}3\tau\chi^2\varphi^{3.2}\sigma$
 $\pi\varphi\xi^0\pi^3\xi^{0.8}\varphi^{0.39}\nu\varphi\xi^{1.30}\chi^2\nu^1\sigma\rho\xi^2\xi\rho^{7.360}\sigma^6\theta\chi u\partial\xi^8\varrho\sigma s xZZys$
 $y\Gamma b\Gamma p H\Delta Ex-\Delta EEu$
- θ_{Ec} 童秀芳 u 饮水中的溶解铝 $\theta\chi u$ 重庆环境科学, $xZEE, x\mathcal{A}(y)$:
 $zA-z\Delta u$
- θ_{Zc} 李新生,徐 杰,林励吾 u 催化剂中的反应与材料 $\theta\epsilon\kappa u$ 郑州:河南科技出版社, $xZZ\Gamma wuEu$
- $\theta_{x\omega k} \epsilon\xi^{6.974}\sigma^{1.7}\omega\chi\Omega s s s^{6.3-1}1\sigma^2 P\phi s\Phi\xi^2\rho^6\chi\pi\varphi\Omega s s^8\xi^0us^{0.28}\varphi\sigma^7\chi^2$
 $\xi^2\rho^{7.4}\sigma\pi^{0.637}\pi^{3.4}\chi\pi^{4.634}\sigma^{6.8}\chi^{0.7}3\tau^{4.3}\sigma^0\chi^6\sigma\sigma^{2.86}\xi^{4.4}\sigma\rho o\chi^2-\varphi\sigma^8$
 $\sigma^{0.30}\sigma^{4.8}\chi^6\varphi^{0.8}\sigma^2\chi^2^0 o\parallel p^{1.303}4.36\chi\rho\chi^2\sigma\pi^{3-1}4.9\sigma^2\sigma^7\theta\chi u X^{3.6}\nu$
 $I\varphi\sigma^1 s xZZxs zw HA BZ\mathcal{A}-ABEyu$