

试验研究

DOI:10.19965/j.cnki.iwt.2022-0017

开放科学(资源服务)
标识码(OSID):



多孔球状活性氧化镁的制备及除氟效能研究

康 宁, 由 昆, 徐 丽, 刘振鹏, 黄殿男, 高振东, 刘 琦, 曹 凯
(沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 辽宁沈阳 110168)

[摘要] 为解决含氟废水中氟离子浓度超标的问题, 采用均匀沉淀法制备多孔球状活性氧化镁(PSAM), 考察了影响 PSAM 除氟性能的制备因素, 得到其最佳制备条件。通过静态吸附实验和除氟前后 PSAM 的 SEM、BET、EDS、XRD 等表征分析, 探讨了 PSAM 的除氟机理和再生效果, 分析了 PSAM 对实际含氟废水的处理效果。结果表明: 在 $n[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]:n(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=4.5:1$, $V(\text{PEG400}):V(\text{溶剂})=3:20$, $110\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 2 h, $450\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h 的条件下制备的 PSAM 除氟性能最佳, 在初始氟离子质量浓度为 9.9 mg/L 时, 其对氟离子的吸附量达到 18.72 mg/g , 除氟率达到 86.14% ; PSAM 的 $\text{pH}_{\text{pzc}}=11.82$, 当 pH 在 2~7 之间时 PSAM 对于氟具有较好的吸附去除性能, 吸附过程符合 Freundlich 吸附等温式和准二级动力学模型, 为多层非均匀化学吸附; 氟离子主要通过取代 PSAM 表面的活性位点并与 PSAM 形成化学键而被去除; PSAM 对实际含氟废水的除氟率较传统氧化镁除氟率提高了 83.19% , 达到了 95.83% ; 经过 5 次再生循环后, PSAM 对氟离子的吸附容量由 13.31 mg/g 降低到 8.35 mg/g 。

[关键词] 含氟废水; 多孔球状活性氧化镁; 吸附; 吸附等温线; 吸附动力学; 再生

[中图分类号] TQ424.2; X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)11-0065-11

Research on porous spherical activated MgO preparation and its defluorination efficacy

KANG Ning, YOU Kun, XU Li, LIU Zhenpeng, HUANG Diannan, GAO Zhendong, LIU Qi, CAO Kai
(School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China)

Abstract: In order to solve the problem of excessive fluorine ion in fluorine-containing wastewater, porous spherical activated MgO (PSAM) defluorination agent was prepared by using homogeneous precipitation. The preparation factors effecting the fluorine removal performance of PSAM were investigated and the optimum preparation conditions were obtained. Through the static adsorption experiment and characterization analysis by SEM, EDS, BET, XRD before and after defluorination, the fluorine removal mechanism and regeneration effect of PSAM was discussed, and the treatment effect of PSAM on actual fluorine-containing wastewater was analyzed. The experimental results showed that, the PSAM had the best defluorination performance when prepared in the conditions of $n[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]:n(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=4.5:1$, $V(\text{PEG400}):V(\text{溶剂})=3:20$, reaction at $110\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h, and calcination at $450\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h. When the initial fluorine ion mass concentration was 9.9 mg/L , the adsorption capacity was 18.72 mg/g , the defluorination rate could reach 86.14% . The pH_{pzc} of PSAM was 11.82 , that meant it had high fluorine removal performance with pH range from 2 to 7. The adsorption was well described by Freundlich equation and the pseudo-second order kinetic model. The defluorination process of PSAM was multi-layer heterogeneous chemisorption, and the fluorine ions were removed by replacing active points on the surface of PSAM by ion exchange method to form chemical bonds. PSAM had a better treatment effect on actual fluorine-containing wastewater, and the fluorine removal rate was increased by 83.19% and reached 95.83% compared with that of traditional magnesium oxide. After 5 cycles of regeneration, the adsorption capacity decreased from 13.31 mg/g to 8.35 mg/g .

Key words: fluorine-containing wastewater; porous spherical activated MgO; adsorption; adsorption isotherm; adsorption kinetics; regeneration

[基金项目] 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07601001-3)

在化肥生产、冶炼、电镀、半导体制造、光伏工业等行业中会产生大量的含氟废水^[1-3]。尽管人体摄入低浓度的氟离子有助于骨骼发育、预防龋齿^[4],但高浓度含氟废水中浸出的氟离子会污染地表水和地下水,对人类和生态环境造成巨大危害^[5]。

氟的活性和电负性极高,通常以离子形态存在于废水中^[6]。目前常用的除氟方法有离子交换法、电解法、化学沉淀法、吸附法^[6-7]等,其中吸附法具有操作简单、成本较低、效率高、环保等优点,是被广泛应用的除氟方法之一^[8]。活性炭、沸石、活性氧化铝、骨炭、黏土、树脂及其改性产物已被报道作为吸附剂用于去除氟离子^[9]。然而,这些材料通常不能同时具备均匀的孔隙结构和较高的比表面积,导致其吸附能力较低^[6]。而氧化镁由于良好的吸附性能和可实际应用性,以及具有价格低廉、生态友好、无毒、溶解度低等优点引起了学者的广泛关注^[10]。

近年来,被用于废水除氟的氧化镁多为普通氧化镁,其吸附活性较低,且多为无规则晶体,晶粒易团聚,对吸附性能造成很大的影响^[11],致使处理成本偏高,阻碍了其在工业和商业上的应用和推广。本研究以均匀沉淀法制备具有高效除氟能力的多孔球状活性氧化镁(Porous Spherical Activated MgO, PSAM),考察其制备过程中原料尿素与氯化镁物质的量比、分散剂添加量、反应温度、反应时间、煅烧温度和煅烧时间对PSAM除氟效果的影响,明确制备的最佳条件,之后利用SEM、EDS、BET、XRD等手段对吸附氟前后的PSAM进行表征分析,并通过分析pH对其除氟效果的影响、吸附等温线和动力学探讨其除氟机理,最后将PSAM应用于实际含氟废水的处理,与传统氧化镁的除氟效果进行对比,并对PSAM再生性能进行研究,为实现PSAM除氟剂的低成本、高效率工业化生产及应用提供参考。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

六水合氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), AR; 尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$, AR; 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), AR; PEG400 $[\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}]$, CP; 氟化钠(NaF), GR; 氢氧化钠(NaOH), AR; 盐酸(HCl), AR; 氧化镁(MgO), AR。以上药剂均购自国药集团化学试剂有限公司。SPADNS 氟试剂溶液购自美国哈希公司。

1.2 实验仪器

分光光度计(DR2500)、场发射扫描电子显微镜

(SEM, ZEISS Gemini 300)、全自动比表面及孔隙度分析仪(BET, 麦克 ASAP2460)、X射线能谱仪(EDS, OXFORD Xplore 30)、X射线衍射仪(XRD, Rigaku Ultima IV)、Zeta 电位分析仪(Zeta, Malvern Zetasizer Nano ZS90)。

1.3 PSAM 的制备

根据前期预实验结果,以去离子水为溶剂,配制 1.22 mol/L 的 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液,向其添加一定量的 PEG400 作为分散剂后置于磁力搅拌水浴加热锅中加热搅拌,待溶液搅拌均匀并加热到 40 °C 后,投加一定量的 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$,混合均匀。然后将混合液转入高压蒸汽锅中,待反应物在一定的温度和压力下反应数小时后结束反应。反应完的混合液过 0.45 μm 滤膜,使用去离子水及无水乙醇对滤出物进行多次冲洗抽滤,最后将洗涤后所得产物在 100 °C 下干燥 3 h,再转至马弗炉中高温煅烧一定时间,煅烧完毕降至室温后装入密封袋中备用。

1.4 静态吸附实验

配制氟离子质量浓度为 (10 ± 1) mg/L 的模拟废水。在一定温度下,向装有模拟水样的容器中加入一定量在不同制备条件下得到的 PSAM,再将容器置于 120 r/min 的恒温振荡箱中振荡条件下进行吸附反应。吸附完成后取样测定溶液中氟离子浓度,分析不同制备条件对 PSAM 吸附能力的影响,考察原水 pH 对氟化物去除效果的影响,并建立等温吸附模型和吸附动力学模型。

之后以辽宁省某市污水处理厂二沉池出水为实际水样,在 25 °C 条件下, pH 调至 6~7,投加 0.8 g/L PSAM,吸附 30 min,分析 PSAM 的实际除氟性能,并与市购传统氧化镁的除氟性能进行对比。

1.5 吸附再生实验

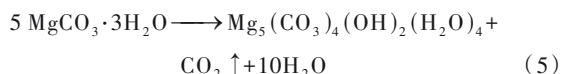
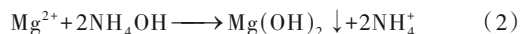
配制氟离子质量浓度为 (10 ± 1) mg/L、pH 为 6~7 的模拟含氟废水,投加 PSAM 0.8 g/L,将其置于恒温振荡箱中振荡条件下进行吸附反应。吸附完成后取样测定溶液中氟离子浓度。然后将溶液中 PSAM 过滤烘干,450 °C 煅烧 2 h 进行脱附再生,将脱附再生后的 PSAM 重复该吸附实验 5 次。

2 结果与讨论

2.1 PSAM 除氟剂制备条件的单因素分析

2.1.1 $n[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]:n(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 对除氟效果的影响

PSAM 的制备原理见式(1)~式(6)。



由式(1)、式(2)可知, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 与 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 反应的物质的量比为 1:1, 但是已有研究表明, 在一定反应温度和时间范围内 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 不能完全水解^[12], 所以要为式(2)中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的生成提供足够的 OH^- , 就需添加过量的 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 。实验在 $V(\text{PEG400}):V(\text{溶剂})=1:10$ 、110 °C 反应 120 min、450 °C 煅烧 2 h 的制备条件下, 考察了 $n[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]:n(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 对所制备 PSAM 除氟性能的影响, 结果见图 1。

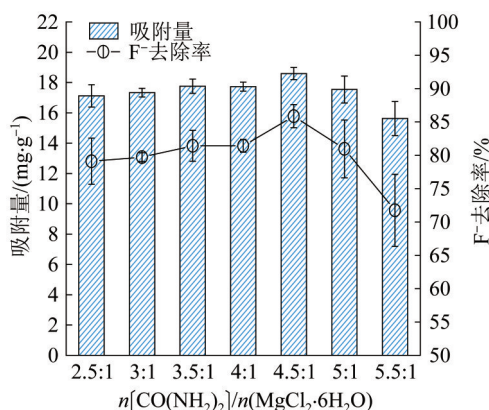


图1 $n[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]:n(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 对 PSAM 除氟性能的影响
Fig. 1 Effect of $n[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]:n(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ on fluoride removal performance of PSAM

由图 1 可知, 随着 $n[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]:n(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 的提高, PSAM 除氟率及吸附量均呈先上升后下降的趋势。当 $n[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]:n(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 从 2.5:1 开始逐步提升时, PSAM 除氟率从 79.11% 缓慢上升, 直至 $n[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]:n(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=4.5:1$ 时除氟率达到最佳 85.87%, 此时 PSAM 对氟离子的吸附量达到 18.6 mg/g; 当继续提高 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 的添加量, PSAM 的除氟效果显著下降。这是由于 PSAM 的制备从 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的生长开始, 而 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的生长从晶核的生成开始, 在 $n[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]:n(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 较小时, OH^- 的过饱和度较低, 溶质间的碰撞机率较小, 使晶核的瞬时生成率较低, 随着反应时间的延长, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 持续水解生成 OH^- ^[13], 晶粒继续生长并伴

随部分新的晶核的生成, 故所得 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的平均粒径较大且分布不均^[14-16], 比表面积较小, 从而影响了其经后续反应后所得 PSAM 的粒径及其分布, 进而影响了 PSAM 的除氟能力^[17]; 随着 $n[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]:n(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 的提升, OH^- 过饱和度提高, 在同一时间形成更多的晶核, 由于在不同 $n[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]:n(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 条件下 Mg^{2+} 浓度不变, 导致这些晶核的成长空间相对于 $n[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]:n(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 较低时要小, 从而致使溶液中生成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 平均粒径较小且分布均匀^[18-19], 这使得经后续反应后所得的 PSAM 的比表面积提高, 吸附活性增大^[20], 故除氟能力也相对提高^[17]; 当进一步提高 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 投加量致使 OH^- 的过饱和度过高时, 晶粒容易发生团聚, 导致产物粒径变大^[12], 比表面积减小。所以 $n[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]:n(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 过高和过低都会影响 PSAM 的除氟效果, 在 4.5:1 时除氟效果最佳。

2.1.2 PEG400 添加量对除氟效果的影响

实验在 $n[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]:n(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=4.5:1$ 、110 °C 反应 120 min、450 °C 煅烧 2 h 的制备条件下, 考察了分散剂 PEG400 添加量对所制备 PSAM 除氟性能的影响, 结果见图 2。

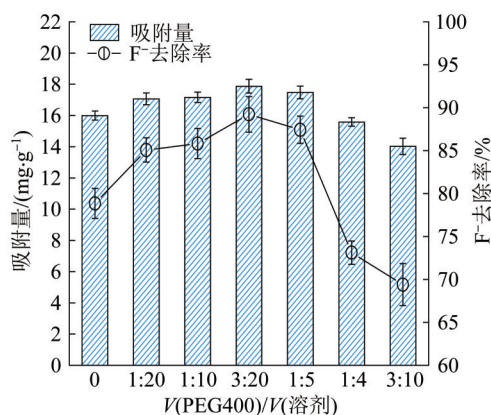


图2 PEG400 添加量对 PSAM 除氟性能的影响
Fig. 2 Effect of PEG400 addition on fluoride removal performance of PSAM

由图 2 可知, 未添加 PEG400 制备的 PSAM 除氟性能较差, 对 F⁻ 的吸附量和去除率分别仅为 16 mg/g、78.86%, 而添加适量的 PEG400 后所制备的 PSAM 除氟性能显著提高, 当 $V(\text{PEG400}):V(\text{溶剂})=3:20$, 即 PEG400 添加体积与溶剂体积之比为 3:20 时除氟效果最佳, 吸附量达到 17.87 mg/g, 除氟率达到 89.22%, 相较于未添加 PEG400 制备的 PSAM, 吸附量提高 1.87 mg/g, 除氟率

提高 10.36%。出现这种现象的原因可以用 DLVO 理论解释:晶粒受到范德华力和静电斥力的作用^[21],由于水的分子质量小于 PEG400,添加 PEG400 使晶粒之间的范德华力降低,削弱了晶粒之间相互团聚的趋势,从而改善了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的分散性^[22]。但若继续增加 PEG400,PSAM 除氟效果显著下降,当 $V(\text{PEG400}):V(\text{溶剂})=3:10$ 时,除氟率降至 70% 以下。这是由于过量添加 PEG400 会使溶液黏度过大,阻碍溶质的扩散及晶粒的生长,从而导致 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 比表面积降低^[23],影响经后续反应后所生成的 PSAM 的除氟性能。因此根据 PSAM 的除氟性能确定 PEG400 的最佳投加体积与溶剂的体积之比为 3:20。

2.1.3 反应温度对除氟效果的影响

实验在 $n[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]:n(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=4.5:1$ 、 $V(\text{PEG400}):V(\text{溶剂})=3:20$ 、反应时间为 120 min、450 °C 煅烧 2 h 的制备条件下,考察了反应温度对所制备 PSAM 除氟性能的影响,结果见图 3。

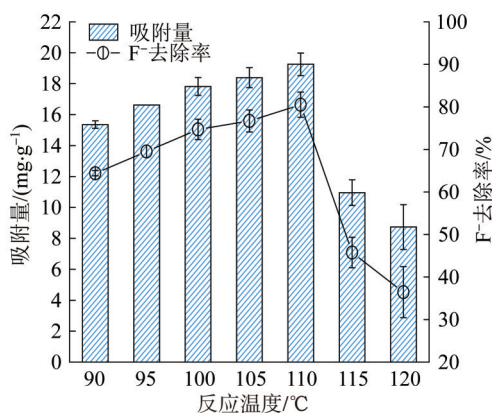


图3 反应温度对 PSAM 除氟性能的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on fluoride removal performance of PSAM

由图 3 可知,PSAM 的除氟性能在反应温度为 90~120 °C 之间呈先稳定上升后骤然下降的趋势。当反应温度为 110 °C 时 PSAM 的除氟效果最好,对氟的吸附量为 19.26 mg/g,去除率为 80.51%,当温度继续增高,PSAM 除氟性能骤降。这是由于反应温度对晶核的形成和晶粒的长大都有影响,当温度为 90 °C 时,尽管溶液中 OH^- 过饱和度较大,但能量较低,故溶质的扩散速率较低,从而极大地限制了晶核的生成,此时晶粒的生长速率大于成核速率,产物容易生长为较大的颗粒^[15]。而随着温度的升高,在单位时间内溶液中会产生更多的 OH^- 和 CO_2 ,有助于晶

核的生成[式(3)~式(5)],此外研究表明晶核产生的最大速率所在温度区间比晶粒生长的最大速率所处的温度区间低,所以在 110 °C 这样相对较低的温度下有利于小晶粒的大量生成,而不利晶粒的继续长大^[13],故晶粒的比表面积相对较大,煅烧后所得 PSAM 对氟离子的吸附效果也较好。然而当反应温度继续升到 115 °C 时, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 的水解十分剧烈,晶粒的长大速度大于成核速度,从而使粒径过大,出现团聚、形貌不规则等现象。因此,制备 PSAM 时,应考虑合适的反应温度,从而提高 PSAM 除氟效果。本研究中,最佳的反应温度为 110 °C。

2.1.4 反应时间对除氟效果的影响

实验在 $n[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]:n(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=4.5:1$ 、 $V(\text{PEG400}):V(\text{溶剂})=3:20$ 、反应温度 110 °C、450 °C 煅烧 2 h 的制备条件下,考察了反应时间对所制备 PSAM 除氟性能的影响,结果见图 4。

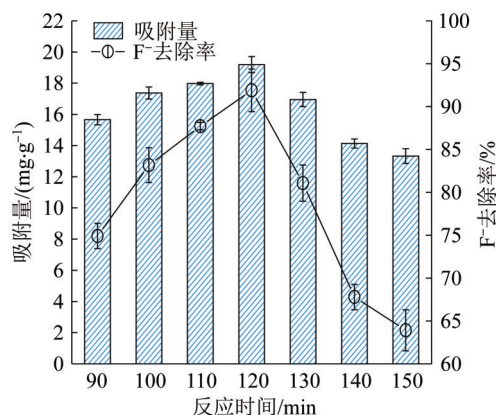


图4 反应时间对 PSAM 除氟性能的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on fluoride removal performance of PSAM

由图 4 可知,PSAM 的除氟性能在反应时间 90~150 min 之间呈先大幅上升后迅速下降的趋势。当反应时间从 90 min 延长至 120 min,PSAM 除氟的吸附量及去除率持续稳定上升,反应 120 min 时达到最高,此时对氟的吸附量为 19.19 mg/g,去除率为 91.91%;当反应时间进一步增加,PSAM 除氟性能大幅下降,在 150 min 时除氟率降至 63.92%。这是由于反应时间较短时, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 水解产生 OH^- 较少,因而溶液中产生的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀量也很少^[12],同时 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 继续与 CO_2 反应生成煅烧前驱体 $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ 的时间不足,导致 PSAM 的纯度降低。随着反应时间的不断延长,溶液中产生的

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀量也持续增加,并且有充足的时间继续发生化学反应,使PSAM纯度不断提高,最终在120 min时达到最佳除氟效果。但反应时间也不宜过长,否则会引起晶粒继续长大和团聚^[24]。所以在制备PSAM的过程中要在保证充分反应的前提下,尽量缩短反应总时长。本研究中,最佳的反应时间为120 min。

2.1.5 煅烧温度对除氟效果的影响

实验在 $n[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]:n(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=4.5:1$ 、 $V(\text{PEG}400):V(\text{溶剂})=3:20$ 、110 °C反应120 min、煅烧时间为2 h的制备条件下,考察了煅烧温度对所制备PSAM除氟性能的影响,结果见图5。

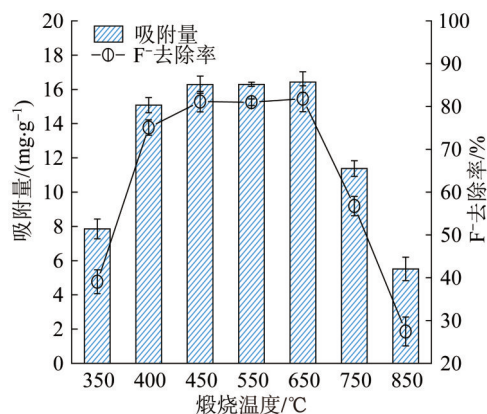


图5 煅烧温度对PSAM除氟性能的影响

Fig. 5 Effect of calcination temperature on fluoride removal performance of PSAM

由图5可知,在制备过程中,煅烧温度从350 °C升至400 °C,PSAM对氟的吸附量及去除率均大幅度上升,随着温度的继续升高,PSAM的除氟性能小幅提高,当温度达到450~650 °C时,PSAM除氟性能最佳,并保持稳定,吸附量达到16.27 mg/g,除氟率达到81.14%。当继续提高煅烧温度,PSAM除氟性能下降。由式(6)可知前驱体 $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ 经过一定温度的煅烧才能生成MgO,当温度在350~400 °C左右时,只有部分 $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ 热解成PSAM,故除氟效果较差,而煅烧温度过高,PSAM的活化能较高,有可能使晶粒烧结^[14,25],影响PSAM除氟效果。所以从吸附性能及降低能耗的角度考虑,在保证前驱体完全分解的情况下,应尽可能的降低煅烧温度。故后续实验选取煅烧温度450 °C作为制备PSAM的条件。

2.1.6 煅烧时间对除氟效果的影响

煅烧时间对PSAM平均粒径有重要影响^[25],从而影响着其除氟效果。实验在 $n[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]:$

$n(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=4.5:1$ 、 $V(\text{PEG}400):V(\text{溶剂})=3:20$ 、110 °C反应120 min、煅烧温度为450 °C的制备条件下,考察了煅烧时间对所制备PSAM除氟性能的影响,结果见图6。

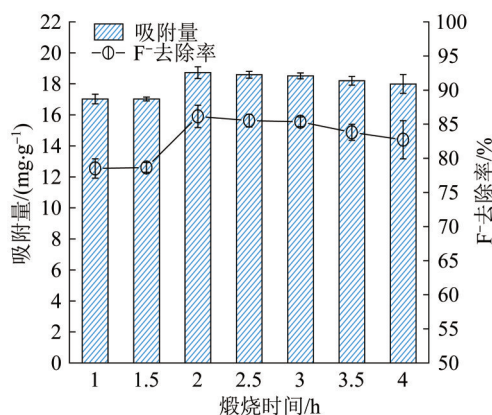


图6 煅烧时间对PSAM除氟性能的影响

Fig. 6 Effect of calcination time on fluoride removal performance of PSAM

由图6可知,在制备过程中,煅烧时间在1 h到1.5 h间,PSAM的除氟性能基本不变,当煅烧持续2 h时,PSAM对氟的吸附量及去除率显著上升,吸附量达到18.72 mg/g,除氟率达到86.14%。但继续增加煅烧时长,PSAM的除氟效果出现缓慢下降的趋势。这是由于煅烧时间过短,前驱体可能分解不完全;但煅烧时间过长,PSAM晶粒不断长大,从而使其平均粒径逐渐增大,进而使团聚现象加重、比表面积降低^[25],影响PSAM除氟效果。从降低能耗和保证除氟效果两方面考虑,本实验采用最佳煅烧时间2 h来制备PSAM除氟剂。

2.2 除氟前后PSAM的表征及分析

2.2.1 SEM表征及粒径分析

图7、图8分别给出了在最佳工艺条件下,即 $n[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]:n(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=4.5:1$ 、 $V(\text{PEG}400):V(\text{溶剂})=3:20$ 、110 °C反应120 min、450 °C煅烧2 h,制备得到的PSAM吸附氟离子前后的SEM和粒径分布。

由图7(a)可知,通过最优条件制备出的PSAM大多数为类球状,总体上分散性良好,结合图8(a)可知,PSAM粒径基本介于5~40 μm,其中粒径为5~20 μm的产物占76%以上。由图7(b)~7(d)可知PSAM颗粒从内而外都由松散纳米片装配而成,具有丰富的孔隙结构,因此比表面积较大,由BET单点法测试的比表面积为65.19 m²/g,有利于对F⁻的吸附。

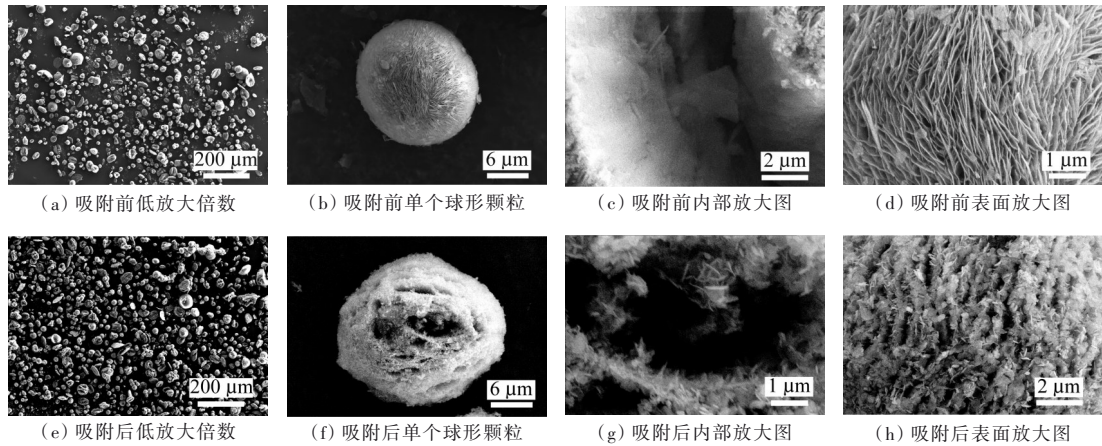


图7 吸附F⁻前后PSAM的SEM

Fig. 7 SEM analysis of PSAM before and after fluoride ion adsorption

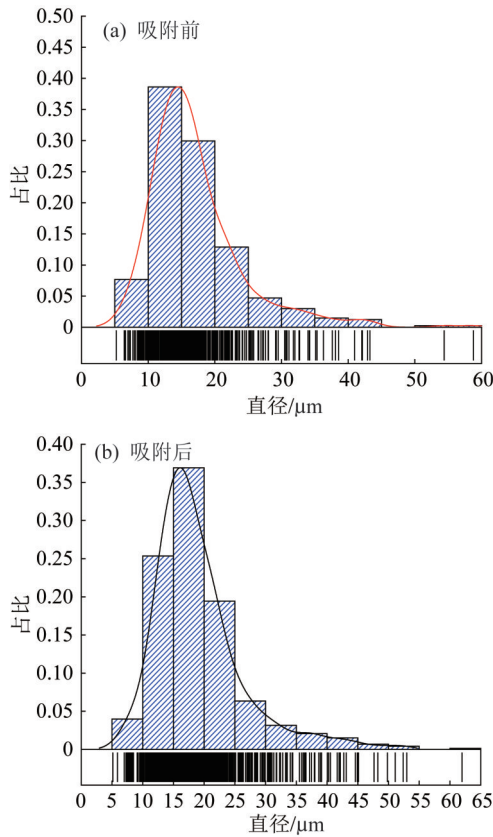


图8 PSAM的粒径分布

Fig. 8 Particle size distribution of PSAM

由图7(e)可以看出,吸附氟离子后PSAM颗粒分散度明显降低,出现部分团聚现象。结合图8(b)可知,PSAM粒径基本介于5~45 μm,其中粒径为10~30 μm之间的产物占85%以上,平均粒径比吸附前的PSAM有所增加。由图7(f)~7(h)可知原本的纳米片在吸附之后转变为由类圆片组成的碎片带,

缝隙内部与球体表面状态一致,说明在除氟过程中PSAM颗粒内外都参与了对氟的吸附。

2.2.2 EDS分析

图9为吸附前后PSAM的EDS表征。

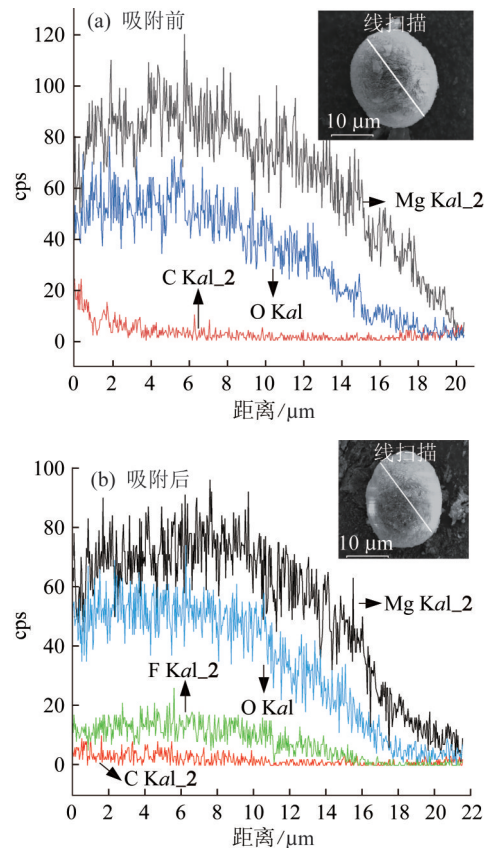


图9 PSAM的EDS表征

Fig. 9 EDS analysis of PSAM

由图9(a)可以看出,PSAM元素组成为C、Mg、O,其中Mg是制备PSAM的主要原料,元素中的C主要来源于

添加的分散剂 PEG400,说明本实验制备的氧化镁纯度较高。当 PSAM 吸附氟饱和后,如图 9(b)能谱图所示元素组成除 C、O、Mg 外,还有 F 元素,其在扫描直线上均匀分布,说明 PSAM 能够有效地吸附 F^- 。

2.2.3 XRD 分析

对煅烧前驱体 $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2(H_2O)_4$ 和吸附前后的 PSAM 进行 XRD 表征,结果见图 10。

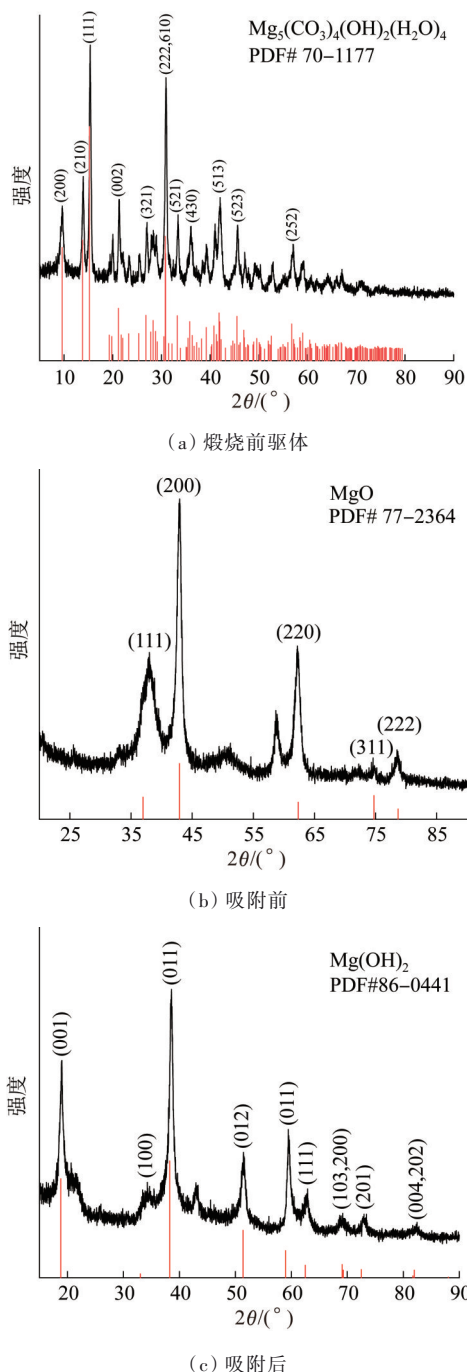


图 10 PSAM 的 XRD

Fig. 10 XRD patterns of PSAM

由图 10(a)可以看出,实验制备的 PSAM 煅烧前驱体可归属为单斜晶系的 $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2(H_2O)_4$ (PDF# 70-1177)。从图 10(b)可以看出 PSAM 强度较高的 5 个衍射峰分别出现在 2θ 为 36.961° 、 42.940° 、 62.346° 、 74.741° 、 78.686° 处,对应 MgO (PDF#77-2364) 的 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 晶面,表明所制备的样品具有面心立方结构,晶胞参数为 $a=b=c=0.4209\text{ nm}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。图 10(b)中未发现 $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2(H_2O)_4$ 的衍射峰,说明前驱体已经完全分解成纯的 PSAM。以最强衍射峰 (200) 为基准,应用 Scherrer 公式^[26]计算可得 PSAM 粒径大小约为 10.96 nm ,可以认为不规则纳米片结构是由平均粒径为 10.96 nm 的一次晶粒聚集到一起形成的。从图 10(c)吸附后 PSAM 的 XRD 分析可知,强度较高的衍射峰与 $Mg(OH)_2$ (PDF#86-0441) 几乎完全对应。由于 F^- 和 OH^- 的离子半径非常相近^[27],氟离子可能在 MgO 水化过程中与之发生化学反应形成 $Mg(OH)_{2-x}F_x$ 而被吸附去除^[28]。

2.3 pH 对 PSAM 除氟效果的影响

溶液 pH 可能改变氟离子存在形态和 PSAM 表面 Zeta 电位,导致吸附效果受到影响。向氟离子质量浓度为 $(10\pm1)\text{ mg/L}$ 的模拟废水中投加 0.8 g/L 的 PSAM,考察 pH 对 PSAM 除氟效果的影响,结果见图 11。

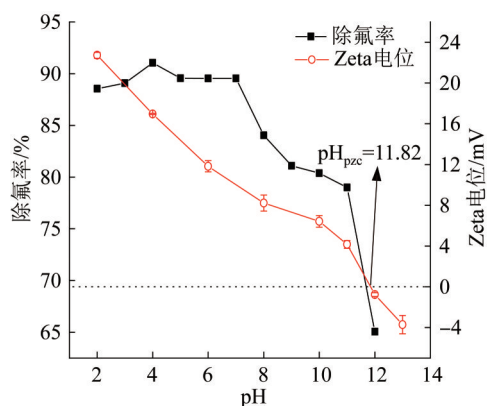


图 11 pH 对 PSAM 除氟效果的影响

Fig. 11 Effect of pH on fluoride removal by PSAM

由图 11 可知,当 pH 从 2 上升到 4 时,PSAM 的除氟率从 88.54% 升至 91.05% ;在 pH 为 4~7 时除氟率虽有小幅下降,但仍有较好的除氟效果;当 pH 在 7~12 时除氟率显著下降,由 89.54% 降至 65.05% 。这主要是因为,在酸性及中性条件下 ($pH=2\sim7$),溶液中

的氟主要以 F^- 形态存在,且仅有极少量 OH^- 存在于溶液中,此时 PSAM 表面正电荷数量较多,与 F^- 之间产生静电引力作用, F^- 通过离子交换被吸附在 PSAM 活性位点上^[10],故除氟效果较佳。此外,由图 11 还可知,pH 在 2~13 时,Zeta 电位由 22.73 mV 降至 -3.72 mV, pH_{pzc} = 11.82。PSAM 表面 Zeta 电位越小,其对 F^- 的静电斥力就越大,从而降低了其对 F^- 的吸附性能,当 $pH > 11.82$ 时,PSAM 表面负电荷数量较多,故严重影响其除氟效果。综上可知,当溶液 pH 在 2~7 时,PSAM 可有效去除溶液中 F^- 。

2.4 等温吸附模型

采用 Langmuir 与 Freundlich 模型对 PSAM 吸附氟离子的行为进行拟合,结果见图 12。

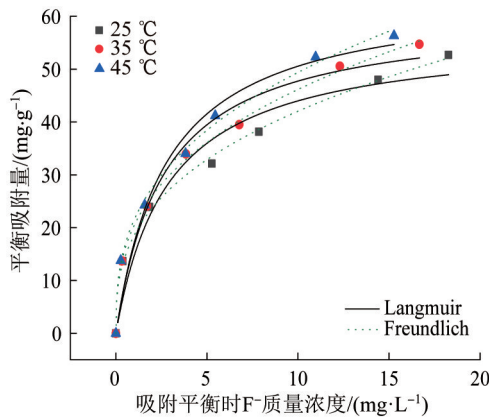


图 12 PSAM 吸附氟离子的等温拟合曲线

Fig. 12 Isothermal fitting curve of adsorption of fluoride ion by PSAM

由图 12 可知,拟合所得的 298.15、308.15、318.15 K 下 Langmuir 与 Freundlich 等温线趋势基本一致。由 Langmuir 与 Freundlich 这 2 种模型拟合得到的等温线参数如表 1 所示,不同温度下 PSAM 除氟的 Langmuir 模型拟合系数 R^2 分别为 0.908 2、0.938 0、0.937 8,而相同条件下 PSAM 除氟的 Freundlich 模型 R^2 分别为 0.998 4、

0.998 7、0.997 1,均大于对应温度下 Langmuir 模型的 R^2 ,拟合度更佳,说明 Freundlich 模型能更好地描述 PSAM 吸附氟的过程,即 PSAM 吸附氟具备多层非均匀吸附的特性。Freundlich 模型中 B_2 随着温度的增加而增加,这说明 PSAM 吸附氟属于吸热反应,升温强化了 PSAM 对氟离子的吸附^[29];而 $1/n$ 在 0 到 1 之间,说明 PSAM 与氟离子亲和力强,吸附较易进行^[30]。

表 1 吸附等温线拟合参数

Table 1 Fitting parameters of adsorption isotherm

T/K	Langmuir			Freundlich		
	$q_{max}/(mg \cdot g^{-1})$	$B_1/(L \cdot mg^{-1})$	R^2	$B_2/(mg \cdot g^{-1} \cdot (mg \cdot L^{-1})^{(-1/n)})$	$1/n$	R^2
298.15	56.63	0.35	0.908 2	18.56	0.36	0.998 4
308.15	60.39	0.38	0.938 0	20.42	0.35	0.998 7
318.15	64.59	0.36	0.937 8	21.50	0.36	0.997 1

2.5 吸附动力学

在初始氟离子质量浓度分别为 5、10 mg/L 时,采用准一级动力学和准二级动力学模型对 PSAM 除氟反应进行拟合,拟合结果见图 13,拟合参数见表 2。

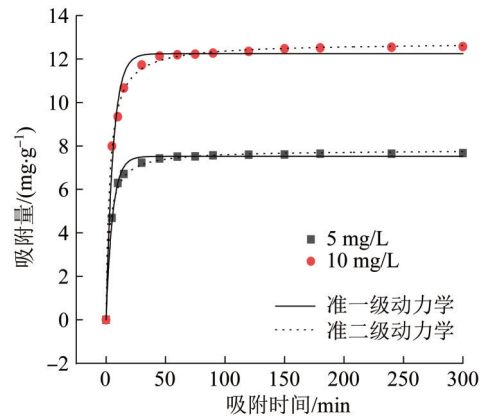


图 13 PSAM 吸附氟的动力学及其拟合曲线

Fig. 13 Kinetics and fitting curve of fluoride adsorption by PSAM

表 2 吸附动力学参数

Table 2 Adsorption kinetic parameters

$F^-(mg \cdot L^{-1})$	准一级动力学			准二级动力学			
	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$k_1/(min^{-1})$	R^2	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$k_2/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	$H/(mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1})$	R^2
5	7.52	0.18	0.994 9	7.81	0.045	2.73	0.996 8
10	12.24	0.17	0.984 4	12.75	0.025	4.10	0.998 2

由图 13 可知,在初始氟离子质量浓度分别为 5、10 mg/L 时,前 30 min 内 PSAM 对氟离子的吸附量均随吸附时间延长快速增加,随后增加幅度放缓,到 60 min 时保持动态平衡,吸附量分别达到 7.67、

12.56 mg/g。由表 2 的动力学参数可知,2 个浓度下,吸附反应的准一级动力学模型拟合 R^2 分别为 0.994 9、0.984 4, q_e 分别为 7.52、12.24 mg/g,与实际平衡吸附量分别存在 1.96%、2.55% 的误差,拟合精

度较高,说明扩散步骤对PSAM吸附氟的过程产生了重要影响;准二级动力学模型拟合的 R^2 分别为0.996 8、0.998 2, q_e 分别为7.81、12.75 mg/g,与实际平衡吸附量之间分别仅存在1.83%、1.51%的误差,说明了准二级动力学模型的拟合精度比准一级动力学模型高。此外,初始吸附速率 H 分别为2.73、4.1 mg/(g·min),即 H 随着氟离子浓度的上升而上升,这是因为浓度的升高使得吸附剂表面与溶液中的氟离子浓度差变大,致使氟离子的传质动力增强^[29]。综上可知,准二级动力学模型可以较好地解释PSAM除氟过程,PSAM吸附氟离子主要机理为化学吸附,氟离子通过取代PSAM表面活性位点,与PSAM形成化学键而被吸附去除^[31]。

2.6 PSAM对实际含氟废水的处理效果

取辽宁省某市污水处理厂二沉池出水,其原水水样微黄无味,COD、氨氮、总氮、总磷分别为43.01、1.81、11.2、0.83 mg/L, pH为7.31,氟离子质量浓度为3.6 mg/L,将其作为处理对象,对PSAM和传统氧化镁处理实际含氟废水的效果进行比较,结果见图14。

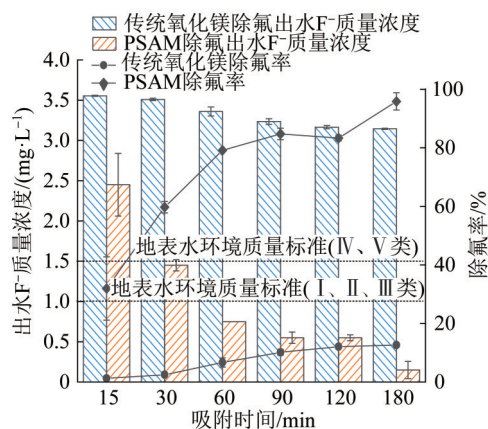


图14 PSAM和传统氧化镁对实际含氟废水处理的效果

Fig. 14 Effect of PSAM and traditional MgO on the treatment of actual fluoride-containing wastewater

由图14可知,PSAM对氟离子的去除效果明显优于传统氧化镁。传统氧化镁在180 min内除氟率仅为12.64%,且除氟速度缓慢,出水氟离子浓度远高于《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)。而PSAM在30 min内将出水氟离子质量浓度降至1.45 mg/L,使其满足地表水环境质量标准IV类标准 $\rho(\text{F}^-) \leq 1.5 \text{ mg/L}$,当吸附时间为60 min时,氟离子质量浓度为0.75 mg/L,满足I类标准 $\rho(\text{F}^-) \leq 1 \text{ mg/L}$;继续延长

吸附时间至180 min时,PSAM的除氟率约为传统氧化镁的8倍,传统氧化镁除氟率仅为12.64%,而PSAM的除氟率达到95.83%,较传统氧化镁提高了83.19%。因此,本实验制备的PSAM具备较高的可实际应用及推广价值。

2.7 PSAM再生性能研究

在初次吸附完成后,对PSAM继续进行了5次脱附-吸附再生循环实验,结果见图15。

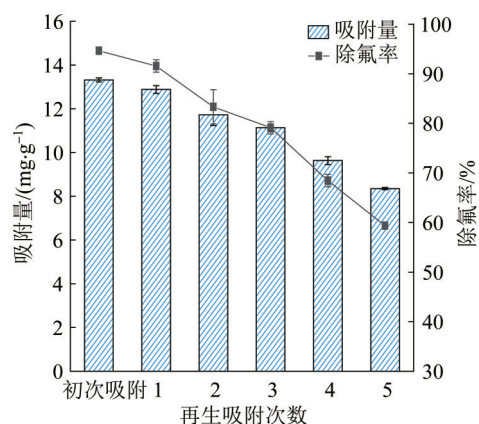


图15 再生循环实验

Fig. 15 Regeneration cycle experiment

由图15可知,初始PSAM对氟的吸附容量为13.31 mg/g,氟去除率为94.67%。初次吸附后对其进行再生,经历5次再生循环,所得PSAM的吸附容量分别为12.88、11.72、11.13、9.63、8.35 mg/g,即经过3次循环后,吸附容量仅减少2.18 mg/g,之后随着再生次数的增加,除氟率降低的幅度稍大,5次循环后吸附容量降低了4.96 mg/g,除氟率降低了35.33%。这是由于经过再生循环后,PSAM的活性位点逐渐减少^[32]。总体来说PSAM具有较好的可再生性,但再生方法仍需进一步研究改进。

3 结论

(1) PSAM由松散纳米片装配而成,粒径为5~20 μm 之间的产物占76%以上,其BET比表面积高达65.19 m^2/g ,为具有面心立方结构的MgO。吸附氟饱和后,PSAM表面及内部的纳米片转变为碎片带,元素组成由吸附前的C、O、Mg变为吸附后的C、O、Mg、F,说明PSAM可以有效地吸附氟离子。

(2) pH对PSAM的除氟效果影响显著。向氟离子质量浓度为 $(10 \pm 1) \text{ mg/L}$ 的模拟废水中投加0.8 g/L的PSAM,当pH从2上升到4时,PSAM的除氟率

从 88.54% 升至 91.05%; 在 pH 为 4 到 7 时 PSAM 除氟率虽有小幅下降, 但仍有较好的除氟效果; 当 pH 从 7 上升到 12 时 PSAM 除氟率由 89.54% 降至 65.05%。这主要源于溶液 pH 可能改变了氟离子的存在形态和 PSAM 的表面 Zeta 电位。

(3) PSAM 对氟离子的吸附行为符合 Freundlich 和准二级动力学模型, 吸附过程是以多层非均匀吸附为主的自发性吸热反应。PSAM 与氟离子亲和力强, 其可通过自身表面的活性位点被氟离子取代而与氟离子形成化学键将其去除。

(4) 向氟离子质量浓度为 3.6 mg/L 的实际含氟废水中投加 0.8 g/L 的 PSAM, PSAM 在 30 min 内可将氟离子质量浓度降至 1.5 mg/L 以下。PSAM 的除氟率约为传统氧化镁的 8 倍, 180 min 内, 传统氧化镁除氟率仅为 12.64%, 而 PSAM 的除氟率达到 95.83%。初次吸附后经历 5 次再生循环, PSAM 吸附容量从 13.31 mg/g 降低到 8.35 mg/g, 除氟率降低了 35.33%。

参考文献

- [1] ZENG Guisheng, LING Bo, LI Zhongjun, et al. Fluorine removal and calcium fluoride recovery from rare-earth smelting wastewater using fluidized bed crystallization process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 373: 313-320.
- [2] LACSON C F Z, LU Mingchun, HUANG Yaohui. Fluoride-rich wastewater treatment by ballast-assisted precipitation with the selection of precipitants and discarded or recovered materials as ballast[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105713.
- [3] 刘珊珊. 铜冶炼废水深度除氟工艺优化实践研究[J]. *工业水处理*, 2021, 41(1): 118-121.
LIU Shanshan. Practical study on the advanced defluorination process optimization of copper smelting wastewater[J]. *Industrial Water Treatment*, 2021, 41(1): 118-121.
- [4] TAKMIL F, ESMAELI H, MOUSAVI S M, et al. Nano-magnetically modified activated carbon prepared by oak shell for treatment of wastewater containing fluoride ion[J]. *Advanced Powder Technology*, 2020, 31(8): 3236-3245.
- [5] HU Xingyun, ZHU Feng, KONG Linghao, et al. A novel precipitant for the selective removal of fluoride ion from strongly acidic wastewater: Synthesis, efficiency, and mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 124039.
- [6] YANG Yiqiong, LI Xingyu, GU Yixin, et al. Adsorption property of fluoride in water by metal organic framework: Optimization of the process by response surface methodology technique[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2022, 28: 101649.
- [7] HE Junyong, YANG Ya, WU Zijian, et al. Review of fluoride removal from water environment by adsorption[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(6): 104516.
- [8] WANG Li, HUANG Yi, ZHOU Dan, et al. Efficient removal of fluoride from neutral wastewater by green synthesized Zr/calcium sulfate whiskers: An experimental and theoretical study[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 630: 127587.
- [9] BAKHTA S, SADAoui Z, LASSI U, et al. Performances of metals modified activated carbons for fluoride removal from aqueous solutions[J]. *Chemical Physics Letters*, 2020, 754: 137705.
- [10] BORGOHAIN X, BORUAH A, SARMA G K, et al. Rapid and extremely high adsorption performance of porous MgO nanostructures for fluoride removal from water[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 305: 112799.
- [11] 王素平. 高活性氧化镁的制备与吸附性能的研究[D]. 天津: 天津大学, 2015.
WANG Suping. Study on the synthesis and adsorption properties of high active MgO[D]. Tianjin: Tianjin University, 2015.
- [12] 王辉. 球形纳米氧化镁团聚粉末的制备研究[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2015.
WANG Hui. Study on preparation of spherical nanometer MgO Reunion Powders [D]. Wuhan: Hubei University of Technology, 2015.
- [13] 韩业斌. 形貌粒径可控纳米 CeO₂ 的制备及其形成机理研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2006.
HAN Yebin. Study on preparation of CeO₂ with controlled size & morphology and the formation mechanism [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2006.
- [14] 易师甜. 纳米氧化镁的制备及抗菌性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2009.
YI Shitian. Preparation of nano-magnesium oxide and Nan research on its antibacterial ability [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2009.
- [15] 张智平. 高效液相色谱固定相单分散氧化镁微球的制备与表征[D]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 2007.
ZHANG Zhiping. Preparation and characterization of monodisperse magnesium oxide microspheres for the stationary phase of high performance liquid chromatography [D]. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, 2007.
- [16] 江嘉伟. 成核/晶化隔离法可控制备金属氧化物纳米材料及其应用研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
JIANG Jiawei. Preparation and application of metal oxide nanomaterials by separate nucleation and aging steps method (SNAS) [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2019.
- [17] LI Lianxiang, XU Di, LI Xiaoqin, et al. Excellent fluoride removal properties of porous hollow MgO microspheres[J]. *New Journal of Chemistry*, 2014, 38(11): 5445-5452.
- [18] DE ANDA J C, WANG X Z, LAI X, et al. Real-time product mor-

- phology monitoring in crystallization using imaging technique[J]. AICHE Journal, 2005, 51(5): 1406-1414.
- [19] 唐爱利. 晶体生长行为的实验研究[D]. 广州:华南理工大学, 2014.
- TANG Aili. Study on crystal growth behavior [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014.
- [20] ALVARADO E, TORRES-MARTINEZ L M, FUENTES A F, et al. Preparation and characterization of MgO powders obtained from different magnesium salts and the mineral dolomite [J]. Polyhedron, 2000, 19(22/23): 2345-2351.
- [21] GOMEZ-FLORES A, BRADFORD S A, HWANG G, et al. Shape and orientation of bare silica particles influence their deposition under intermediate ionic strength: A study with QCM-D and DLVO theory [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 599: 124921.
- [22] 王卫民, 廖列文, 张明月. 聚合物分散剂对纳米四氧化三钴制备的影响[J]. 无机盐工业, 2005, 37(7): 28-31.
- WANG Weimin, LIAO Liewen, ZHANG Mingyue. The influence of polymer dispersants on preparing nano-particles Co_3O_4 [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2005, 37(7): 28-31.
- [23] 王伟华. 纳米氧化镁/聚乳酸复合纳米纤维的制备与抗菌性能研究[D]. 深圳:深圳大学, 2015.
- WANG Weihua. Preparation of nano-MgO/polylactide nanofibers and research of its antibacterial performance [D]. Shenzhen: Shenzhen University, 2015.
- [24] 张近. 均匀沉淀法制备纳米氧化镁的研究[J]. 功能材料, 1999, 30(2): 82-83.
- ZHANG Jin. Study on preparing nanometer-sized MgO by homogeneous precipitation method [J]. Journal of Functional Materials, 1999, 30(2): 82-83.
- [25] 陈立峰. 纳米氧化镁制备新方法、新形态构造及形成过程的研究[D]. 天津:天津大学, 2015.
- CHEN Lifeng. New micro structures and formation process of nano magnesium oxide prepared by novel methods [D]. Tianjin: Tianjin University, 2015.
- [26] YOGAMALAR R, SRINIVASAN R, VINU A, et al. X-ray peak broadening analysis in ZnO nanoparticles [J]. Solid State Communications, 2009, 149(43/44): 1919-1923.
- [27] MALIYEKKAL S M, SHUKLA S, PHILIP L, et al. Enhanced fluoride removal from drinking water by magnesia-amended activated alumina granules [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 140(1/2/3): 183-192.
- [28] TSUCHIYA K, FUCHIDA S, TOKORO C. Experimental study and surface complexation modeling of fluoride removal by magnesium hydroxide in adsorption and coprecipitation processes [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(6): 104514.
- [29] 黄永. 污泥生物碳基陶粒制备表征及除磷性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- HUANG Yong. Study on preparation and characterization of sewage sludge biochar-based ceramsite and its performance of phosphorus removal [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.
- [30] 梁鹏. 稀土改性壳聚糖树脂的制备、表征及对氟离子的吸附特性研究[D]. 青岛:中国海洋大学, 2013.
- LIANG Peng. Study on the preparation, characterization and fluoride adsorption properties by rare earth-modified chitosan resin [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013.
- [31] 韦慧颖. 改性氧化镁复合除氟剂的吸附性能研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2015.
- WEI Huiying. Study on cane sugar modified MgO and its properties in fluoride removal [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2015.
- [32] 胡颖. 氧化镁普鲁兰复合脱氟剂的再生研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2016.
- HU Ying. Study on regeneration of magnesia-pullulan absorbent [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2016.

[作者简介] 康宁(1995—), 硕士研究生. E-mail: kangningsjz@stu.sjzu.edu.cn. 通讯作者: 由昆, 博士, 正高级实验师. E-mail: 466755432@qq.com.

[收稿日期] 2022-08-13(修改稿)