

文章编号:1673-9981(2015)01-0032-04

硫酸铝改性活性氧化铝的除氟性能试验研究*

李德贵,王贤婷

百色学院物理与电信工程系,广西 百色 533000

摘 要:采用硫酸铝溶液对活性氧化铝进行改性,研究了改性剂浓度、焙烧温度及焙烧时间对改性活性氧化铝吸附性能的影响,并与硫酸铁、氢氧化镧、氢氧化钾等改性的活性氧化铝的除氟性能进行对比.结果表明,采用硫酸铝改性活性氧化铝的除氟性能改善明显,25 min 内即可达到吸附平衡,溶液中的氟离子浓度从 19 mg/L 降至 0.010 mg/L.

关键词:活性氧化铝;除氟性能;硫酸铝;硫酸铁;氢氧化镧;氢氧化钾

中图分类号:TB34;TB321

文献标识码:A

氟是人体必需的微量元素之一,但饮用水中氟含量超过 1.0 mg/L 时会导致氟疾病,如:氟骨病、氟斑牙等,甚至引发神经、心脏疾病等^[1-2]. 另外,矿石开采、金属冶炼、焦炭、玻璃、铝加工、电镀、电子、农药、化肥等行业也会产生大量的含氟废水^[3],因此,研发高效除氟剂具有重大意义.

活性氧化铝是一种多孔的固体物质,具有比表面积大、机械强度高、化学稳定性好、热稳定性强及表面酸性^[4]等特点,在工业上广泛用作干燥剂、吸附剂、催化剂和催化剂载体.活性氧化铝在除氟领域的应用正是基于其良好的吸附性能.华根福等人^[5]通过静态实验,分析了原水氟离子浓度、pH 值、活性氧化铝的投入量和吸附时间对活性氧化铝除氟性能的影响.结果表明:活性氧化铝除氟的最佳 pH 值为 5~7,最佳投入量为 10 g/L.活性氧化铝在水中的除氟效果虽然较好,但仍然存在吸附容量低、吸附速率慢等问题.研究人员企图通过对活性氧化铝进行改性以获得更好的除氟效果.王国建等人^[6]采用聚硅酸对活性氧化铝进行改性,并对其除氟性能进行了研究,实验结果表明:采用硅改性活性氧化铝的除氟效果比未改性的活性氧化铝的除氟效果提高了 5~6 倍;顾伟伟等人^[7]采用凝胶法制备了磷改性

活性氧化铝,并与镧、铈、钡改性的活性氧化铝的热稳定性进行了对比,实验结果表明:磷改性的活性氧化铝的热稳定性最好,随着磷含量的增加,活性氧化铝的高温热稳定性提高、比表面积和孔容逐渐增大.目前,学者们对活性氧化铝的改性研究大多是针对其在催化领域中的应用进行的,而对其除氟性能改性的研究还比较少.

1 实 验

1.1 试剂与仪器

试剂:分析纯氟化钠(NaF)、分析纯氢氧化钾(KOH)、分析纯浓硫酸(H_2SO_4)、分析纯硫酸铁 $[Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O]$ 、分析纯硫酸铝 $(Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O)$ 、自制氢氧化镧粉体及国药集团化学试剂有限公司生产的活性氧化铝(粒径约为 3~5 mm).

仪器:PXS-215 型离子活度计、AR224CN 型电子天平、DZF-6050 型真空干燥箱、SX2-5-12 型箱式电阻炉、79-2 型磁力搅拌器、Smart Lab 全自动智能型多功能 X 射线衍射仪等.

1.2 实验方法

采用硫酸铝溶液浸泡,并超声波振荡 1 h、过滤、

收稿日期:2014-07-28

* 基金项目:广西高校科研项目(YB2014386);百色学院一般科研项目(2011KB02)

作者简介:李德贵(1982-),男,贵州遵义人,讲师,硕士研究生.

烘干、焙烧的方法对活性氧化铝改性. 利用 XRD 分析改性活性氧化铝的物相组成. 除氟实验步骤为:将 2 g 样品加入到氟含量为 19 mg/L,100 mL 的溶液中搅拌,控制溶液的 pH 值约为 6,采用离子活度计测试吸附过程溶液中氟离子含量的变化,通过除氟实验研究硫酸铝的浓度、焙烧温度及焙烧时间对改性活性氧化铝吸附性能的影响,并与硫酸铁、氢氧化镧及氢氧化钾等改性的活性氧化铝的除氟性能进行对比,以获得最佳的改性剂参数.

2 结果与讨论

2.1 活性氧化铝物相分析

采用日本理学株式会社理学公司生产的 Smart Lab 全自动智能多功能 X 射线衍射仪对改性活性氧化铝进行物相测试分析,其 XRD 图谱如图 1 所示.

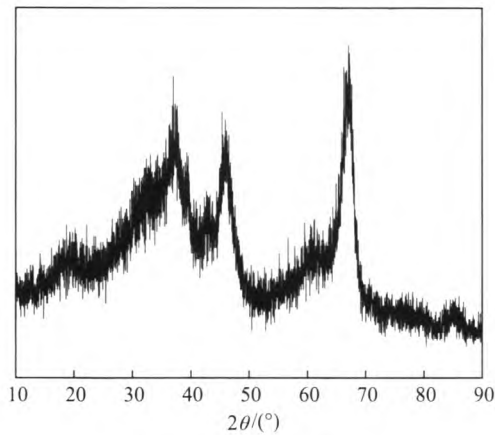


图 1 活性氧化铝的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of activated alumina

根据物相检索结果,图 1 中的衍射峰对应的主要物相为 Al_2O_3 ,没有发现其他较为明显的衍射峰,且符合李波等人^[8]对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 鉴定,因此,可以确定改性活性氧化铝主要是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. 由于其衍射峰较宽、峰强度较低,结晶不完整,存在较多的缺陷,有利于吸附的进行,吸附能力有所提高.

2.2 改性剂种类对除氟性能的影响

分别采用 0.4 mol/L 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{La}(\text{OH})_3$ 及 KOH 溶液对活性氧化铝进行浸泡,并超声波振荡 1 h,过滤、烘干后在 500 °C 下焙烧 2 h,制备出不同的改性活性氧化铝,按实验步骤进行除氟实验,实验结果如图 2 所示.

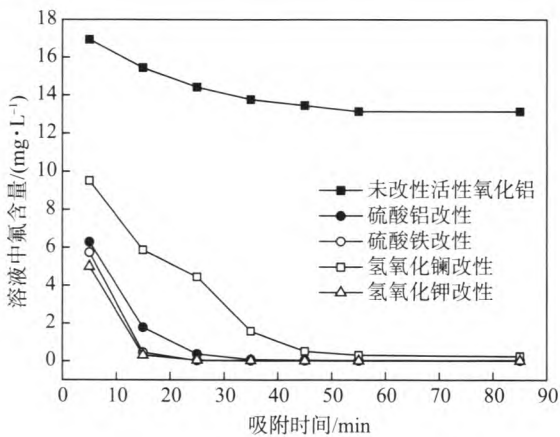


图 2 各种改性活性氧化铝的除氟性能
Fig. 2 The defluorination performance curves of activated alumina modified by different modifiers

由图 2 可知:改性后的活性氧化铝的除氟性能明显好于未改性的活性氧化铝. 未经改性的活性氧化铝仅能将溶液中的氟离子含量从 19 mg/L 降低到吸附平衡时的 13.14 mg/L. 而分别经硫酸铝、硫酸铁、氢氧化镧及氢氧化钾改性的活性氧化铝能使溶液中的氟含量从 19 mg/L 分别降到吸附平衡时的 0.026,0.0045,0.23 及 0.0062 mg/L,经氢氧化钾、硫酸铁及硫酸铝改性的活性氧化铝的吸附速率较快,仅需 25 min 就能达到吸附平衡,而经氢氧化镧改性及未改性的活性氧化铝则需要 55 min 才能达到吸附平衡. 通过改性,使活性氧化铝的表面物化性能发生改变,另外,由于改性剂中的活性金属离子负载到了活性氧化铝的表面,也提高了活性氧化铝对氟的吸附能力.

2.3 改性剂浓度对除氟性能的影响

分别用浓度为 0.2,0.4,0.6 及 0.8 mol/L 的硫酸铝溶液对活性氧化铝进行浸泡,并超声波振荡 1 h,烘干后分别在 500 °C 下焙烧 2 h,制备出经不同浓度硫酸铝改性的活性氧化铝,按实验步骤进行除氟实验,结果如图 3 所示.

从图 3 可以看出:硫酸铝的浓度越高,改性活性氧化铝的除氟性能越强. 采用 0.8 mol/L 的硫酸铝溶液改性的活性氧化铝,25 min 后即达到了吸附平衡,而采用 0.2 mol/L 硫酸铝改性的活性氧化铝则需要 45 min 才能达到吸附平衡. 达到吸附平衡时,0.2,0.4,0.6 及 0.8 mol/L 硫酸铝改性的活性氧化铝对应溶液中残留的氟含量分别为 0.051,0.026,0.011 及 0.010 mg/L,对氟的去除率均在 99% 以上. 硫酸

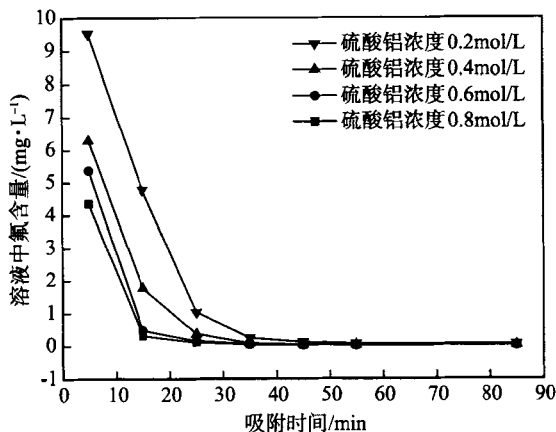


图3 硫酸铝浓度对改性活性氧化铝除氟性能的影响

Fig. 3 The defluorination performance curves of activated alumina modified by different concentration doses of aluminum sulfate

铝浓度增加,吸附剂表面负载的硫酸铝增多,表面酸性增强,同时也增大了金属铝离子的表面覆盖率,有利于与氟离子的结合,增强了活性氧化铝的除氟性能。

2.4 焙烧温度对除氟性能的影响

采用 0.8 mol/L 的硫酸铝溶液浸泡活性氧化铝,并超声振荡 1 h,烘干后将样品分成 4 份,分别在 400、500、600 及 800 °C 下焙烧 2 h,制备出改性活性氧化铝,按实验步骤进行除氟实验,结果如图 4 所示。

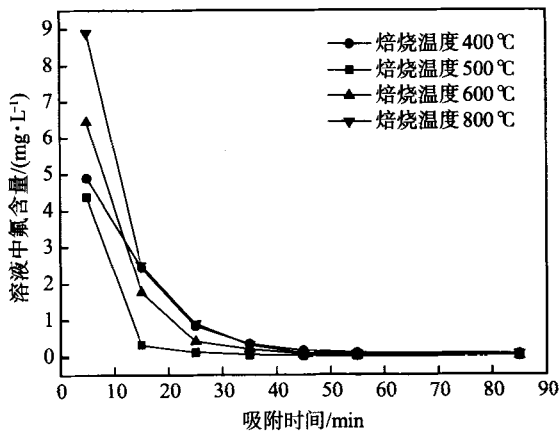


图4 焙烧温度对除氟性能的影响

Fig. 4 The defluorination performance curves of activated alumina modified at different calcination temperatures

图 4 表明:在焙烧 2 h 的条件下,焙烧温度为 500 °C 的改性活性氧化铝的除氟效果最佳。经 400、600 及 800 °C 焙烧处理的活性氧化铝需要 45 min 才

能达到吸附平衡,比 500 °C 焙烧的样品达到吸附平衡的时间长了 20 min。达到吸附平衡时,焙烧温度为 500 °C 的样品对应的溶液中氟的残留量最低,仅为 0.010 mg/L。在改性过程中,吸附剂的表面负载了金属离子,同时吸附的水分子形成了具有不同活性的羟基,通过焙烧活化可增加表面羟基及金属离子的活性位点,从而提高了对氟的吸附能力,但过高的温度会导致活性羟基脱落、金属离子钝化或活性氧化铝的孔道结构坍塌,使吸附位点减少。

2.5 焙烧时间对除氟性能的影响

采用 0.8 mol/L 的硫酸铝溶液浸泡活性氧化铝,并超声振荡 1 h,烘干后将样品分成 4 份,其中 1 份不焙烧,另外 3 份分别在 500 °C 下焙烧 1、2 及 3 h,按实验步骤进行除氟实验,结果如图 5 所示。

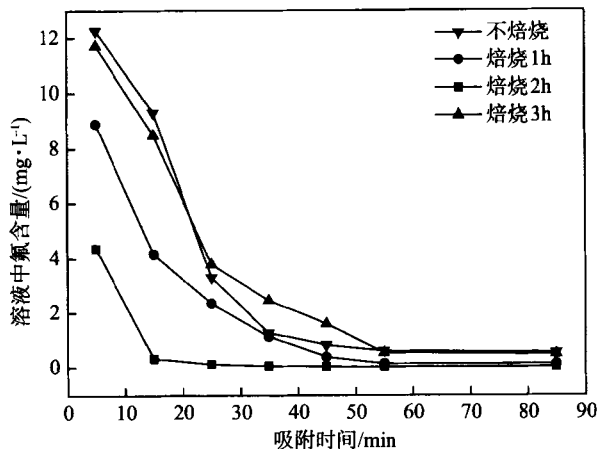


图5 焙烧时间对除氟性能的影响

Fig. 5 The defluorination performance curves of activated alumina modified at different calcination durations

从图 5 可以看出:适当的焙烧时间有利于活性氧化铝除氟性能的提高,焙烧 2 h 的除氟效果最佳,25 min 内基本可以达到吸附平衡,平衡时溶液中的残留氟离子含量为 0.010 mg/L。未经焙烧的活性氧化铝 55 min 才能达到吸附平衡,此时溶液中残留的氟离子含量为 0.54 mg/L,而焙烧时间过长,除氟效果也不好。焙烧时间过短,活化不充分;焙烧时间过长,会导致活性位点的钝化或活性氧化铝孔道结构的坍塌。

3 结论

(1)改性活性氧化铝的物相组成仍然是活性氧化铝,其衍射峰较宽、峰强度较低,结晶不完整,存在

较多的晶格缺陷.

(2)经硫酸铝改性的活性氧化铝的除氟性能明显好于未改性的和经氢氧化镧改性的活性氧化铝,但比氢氧化钾和硫酸铁改性的性能稍差一些.

(3)在本实验条件下,当硫酸铝的浓度为 0.8 mol/L,焙烧温度为 500 ℃,焙烧 2 h 时,经硫酸铝改性的活性氧化铝的除氟性能最佳,25 min 即可达吸附平衡,当达到吸附平衡时,溶液中残留的氟含量为 0.010 mg/L,氟的去除率达 99% 以上.

参考文献:

[1] 王云波,谭万春,王晓昌,等.沸石、骨炭、活性氧化铝除氟效果研究[J].西安建筑科技大学学报:自然科学版,2002,34(4):325-328.

[2] MOHAPATRA M, ANAND S, MISHRA B K, et al. Review of fluoride removal from drinking water [J]. Journal of Environmental Management, 2009, 91: 67-77.

[3] 李满,李莹.活性氧化铝除氟性能研究[J].水科学与工程,2012(2):48-50.

[4] 马云杰,黄高山.活性氧化铝制备及改性[J].广东化工,2010,37(11):77-78,83.

[5] 华根福,刘焕芳,吴心蓉,等.活性氧化铝除氟性能的试验研究[J].地下水,2009,31(2):113-116.

[6] 王国建,王东田.聚硅酸改性活性氧化铝及除氟效能研究[D].苏州:苏州科技学院,2008.

[7] 顾伟伟,沈美庆.凝胶法制备改性活性氧化铝研究[D].天津:天津大学,2007.

[8] 李波,邵玲玲.氧化铝、氢氧化铝的 XRD 鉴定[J].无机盐工业,2008,40(2):54-57.

Experimental study on fluoride removal performance of
activated alumina modified by aluminum sulfate

LI Degui, WANG Xianting

Department of Physics and Communication Engineering, Baise University, Baise 533000, China

Abstract: The activated alumina was modified with aluminum sulfate solution, and effect of modifier concentration, calcination temperature, and calcination time on absorption performance of modified activated alumina was then investigated. Its fluoride removal performance was compared with activated alumina modified by ferric sulfate, lanthanum hydroxide, or potassium hydroxide. Results showed that the defluoridation performance improved significantly after activated alumina was modified with aluminum sulfate: the fluorine ion concentration was reduced from 19 mg/L to 0.010 mg/L when the adsorption equilibrium was reached within 25 minutes.

Key words: activated alumina; fluoride removal performance; aluminum sulfate; ferric sulfate; lanthanum hydroxide; potassium hydroxide