

焙烧类水滑石 - 改性杭锦凹凸棒黏土复合物的制备及其除氟性能研究

李月凌, 王 奖*

内蒙古师范大学化学与环境科学学院, 内蒙古 呼和浩特

收稿日期: 2024年5月17日; 录用日期: 2024年6月20日; 发布日期: 2024年6月30日

摘 要

以草酸和盐酸酸化杭锦凹凸棒黏土及其酸浸废液为主要原料, 利用原位共沉淀 - 焙烧法制备焙烧类水滑石 - 改性杭锦凹凸棒黏土复合物(LDO-Clay)。优选原料为草酸酸浸废液和盐酸酸化土, 制备不同LDO掺杂量的LDO-Clay。表征结果表明, 复合物中LDO与Clay均匀复合。研究LDO掺杂量、除氟剂用量对LDO-Clay复合物除氟性能的影响。结果表明, 50% LDO-Clay除氟性能最佳, 最佳用量0.2 g, 对初始浓度为10 mg/L的F⁻溶液的除氟率为70%。

关键词

类水滑石, 凹凸棒黏土, 吸附, 氟离子

Preparation and Fluoride Removal Performance of Layered Double Oxides-Hangjin Attapulgite Clay Composite

Yueling Li, Jiang Wang*

College of Chemistry and Environmental Science, Inner Mongolia Normal University, Hohhot Inner Mongolia

Received: May 17th, 2024; accepted: Jun. 20th, 2024; published: Jun. 30th, 2024

Abstract

The layered double oxides and modified Hangjin Attapulgite clay composite (LDO-Clay) were prepared by *in-situ* co-precipitation-calcination method, using oxalic acid and hydrochloric acid aci-

*通讯作者。

dified Hangjin attapulgite and its acid leaching wastewater as the main raw materials. The preferred raw materials are oxalic acid leaching wastewater and hydrochloric acid acidified clay, then the LDO-Clay composites with different LDO amounts were prepared. The characterization results showed that LDO and Clay were uniformly compounded. The effects of LDO amount and dosage on the adsorption performance of LDO-Clay composites were studied. The results showed that 50% LDO-Clay had the best adsorption performance, and the optimal dosage was 0.2 g. The removal efficiency of F^- solution with the initial concentration of 10 mg/L was 70%.

Keywords

Layered Double Hydroxide, Attapulgite Clay, Adsorption, Fluoride

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

氟是人类生命活动必须的微量元素之一, 但饮用水中氟浓度过高时, 会影响人类健康[1]。吸附除氟技术设计简单、操作方便、成本低廉, 广泛应用于饮用水除氟[2]。类水滑石, 或称层状双金属氢氧化物 (Layered Double Hydroxide, LDH) 具有层板化学组成可调、层间阴离子离子可交换和独特的结构记忆效应等特性, 是一类极具应用潜力的除氟剂[3]。

杭锦凹凸棒黏土是内蒙古自治区特色黏土资源, 经酸改性后具有更大的比表面积和更加丰富的孔道结构, 可作为吸附剂载体制备负载型吸附剂[4], 并已用于吸附水中磷酸根[5]、六价铬和甲基橙等有机染料[6]。然而, 酸改性杭锦凹凸棒黏土过程中产生大量酸浸废液, 其中含有大量的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 等金属离子。如何将其有效回收利用是值得关注的问题。已有研究者尝试利用硝酸酸浸蛭石废液制备 LDH, 并与蛭石复合用于去除染料和 Cu^{2+} [7]。

为探索杭锦凹凸棒黏土高值化绿色利用的新途径, 本文以草酸和盐酸酸化杭锦凹凸棒黏土及其酸浸废液为主要原料, 通过原位共沉淀法制备 LDH-改性杭锦凹凸棒黏土复合物(LDH-Clay), 经 400°C 焙烧, 获得相应金属氧化物-Clay 复合物(LDO-Clay)并用于去除水中的氟离子。

2. 材料和方法

2.1. 试剂

实验试剂均为分析纯, 主要有 $H_2C_2O_4$ (天津市光复科技发展有限公司); $NaOH$ (天津市鑫铂特化工有限公司); Na_2CO_3 (上海阿拉丁生化科技有限公司); 浓盐酸(成都市科隆化学品有限公司); $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 、十六烷基三甲基溴化铵($C_{16}H_{33}BrN$, CTAB)、氟化钠(上海阿拉丁生化科技有限公司); 无水乙醇(C_2H_5OH , 天津永晟精细化工有限公司)。

2.2. 样品制备

文献研究[8]和本课题组前期成果[9]表明, 1 mol/L 草酸溶液和 3 mol/L 盐酸溶液对天然黏土除杂转白效果较好, 但产生对应的酸浸废液需要进一步处理。因此, 本文采用 1 mol/L 草酸溶液和 3 mol/L 盐酸溶液对杭锦凹凸棒黏土进行酸处理。在所得酸浸废液中加入一定量 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 使溶液金属离子摩尔比

$M^{2+}/M^{3+} \approx 3:1$ (ICP-MS 测定)。其中盐酸酸浸废液在使用前须再加入 NaOH 使其 $pH \approx 1.0$, 与草酸酸浸废液 pH 相似。以上调整处理后的草酸和盐酸酸浸废液分别标记为 OW 和 HW。二者对应酸化黏土经多次水洗至上清液中性, $80^\circ C$ 干燥过夜, 分别标记为 O-Clay 和 H-Clay。

采用原位共沉淀法制备 LDO-Clay。1. 参考本课题组成果[10]制备两种酸化黏土悬浊液。2. 制备 LDO-Clay 复合物: 为考察不同酸化黏土和酸浸废液金属离子源对 LDO-Clay 复合物除氟性能的影响, 按 LDH 理论掺杂量 20 wt%, 尝试将以上两种酸化土与两种酸浸液进行复合, 获得 4 种 LDO-Clay 复合物。具体步骤如下: 1) 称取一定量 NaOH 和 Na_2CO_3 配制 3.0 mol/L NaOH 和 1.4 mol/L Na_2CO_3 混合碱溶液, 记为 S1。取酸浸废液 OW 或 HW 15 mL, 记为 S2。2) 将步骤 1 所得酸化黏土悬浊液 $30^\circ C$ 水浴搅拌, 同时滴加 S1 和 S2, pH 保持在 11 左右。将得到的悬浊液转移至水热反应釜中, $110^\circ C$ 晶化 12 h。自然冷却, 离心水洗至上清液中性。将所得 LDH-Clay 复合物于 $80^\circ C$ 干燥过夜, $400^\circ C$ 焙烧 4 h, 即得 LDO-Clay 复合物。产物编号如表 1 所示。按 2.4 所述方法测试 4 种 LDO-Clay 复合物的除氟性能(图 1), 结果表明 20% LDO-Clay 性能最优。3) 在此基础上, 为研究 LDO 掺杂量对复合物除氟性能的影响, 采用相同步骤, 以 H-Clay 为载体, 调变 OW 用量分别为 3 mL、8 mL 和 35 mL, 制备不同 LDO 掺杂量的 LDO-Clay 复合物, 标记为 5% LDO-Clay、10% LDO-Clay 和 50% LDO-Clay。4) 将步骤 1 所得盐酸化黏土悬浊液直接经历上述晶化、洗涤、干燥和焙烧程序得到改性黏土空白对照样品, 标记为 CTAB-H-Clay-400。

Table 1. Number of 20 wt% LDO-Clay

表 1. 20 wt% LDO-Clay 编号

	OW	HW
O-Clay	20% O-LDO-O-Clay	20% H-LDO-O-Clay
H-Clay	20% LDO-Clay	20% H-LDO-H-Clay

2.3. 样品物性表征

采用电感耦合等离子体质谱分析(ICP-MS, 美国赛默飞世尔科技有限公司, ICAP RQ)分析复合物中金属离子含量。采用多晶 X 射线衍射仪(XRD, 日本理学株式会社 RegaKu Ultima IV)分析样品晶相, Cu 靶, 功率 40 kV, 光源波长 0.1540 nm, 扫描速度 $8^\circ/\text{min}$, 范围 $5^\circ \sim 80^\circ$ 。利用 ZEISS Sigma500 场发射扫描电子显微镜(SEM)完成样品形貌分析。利用 X 射线光电子能谱(XPS, Thermo Scientific K-Alpha)进行表面元素价态和化学环境分析。

2.4. 除氟实验

准确量取 25.0 mL 10 mg/L 氟离子标准溶液于塑料瓶中, $pH = 8$, 加入 0.05 g 样品, $25^\circ C$ 恒温振荡 4 h, 离心分离, 采用离子选择性电极法测定氟离子浓度(上海雷磁 PHSJ-3F 离子计, PHSJ-3F 氟离子选择性电极)。

平衡吸附量 q_e (mg/g)和去除率 R (%)计算方法如公式(1)和(2)所示[11]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

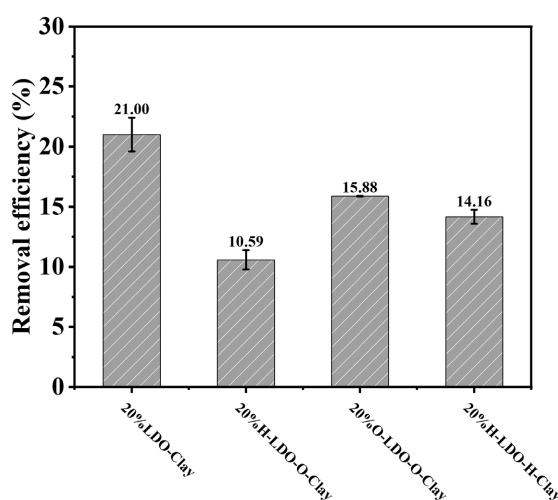
其中: C_0 代表氟离子初始浓度(mg/L); C_e 代表氟离子平衡浓度(mg/L); V 为溶液体积(L); m 为除氟剂用量(g)。

改变除氟剂(50% LDO-Clay)用量(0.05~0.5 g), 按上述步骤考察除氟剂投加量对其除氟性能的影响。

3. 结果与讨论

3.1. 原料优化

表 1 所列 4 种 20 wt% LDO-Clay 复合物的除氟性能对比如图 1 所示。由图 1 可见, 若选用相同酸化土, 以 OW 为金属离子源制备的复合物除氟性能优于以 HW 金属离子源制备的复合物。相同酸浸废液情况时, 利用改性 H-Clay 制备的复合物除氟性能优于利用改性 O-Clay 制备的复合物。20% LDO-Clay 的除氟性能相对最好。这可能与 H-Clay 具有较大的比表面积和 OW 含 Ca^{2+} 较少从而避免了 CaCO_3 的形成有关。因此以草酸酸浸液 OW 和盐酸酸化土 H-Clay 为原料制备不同 LDO 掺杂量的 LDO-Clay 复合物, 表征其物理化学性质并探究其除氟性能、影响因素和动力学模型。



实验条件: 25°C, pH = 8, 25.0 mL 10 mg F⁻/L, 除氟剂 0.05 g, 4 h。

Figure 1. Effect of acidified clay and acid leaching wastewater on the fluoride removal performance of the composites

图 1. 酸化土和酸浸废液对复合物除氟性能的影响

3.2. 样品物性表征结果

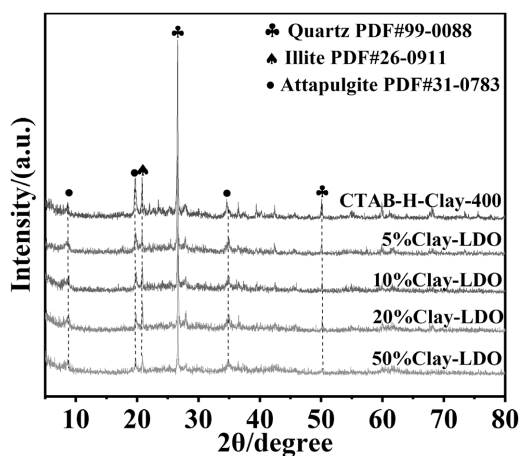


Figure 2. XRD patterns of samples

图 2. 样品的 XRD 图

图 2 为样品的 XRD 谱图。不同 LDO 掺杂量 LDO-Clay 的特征衍射峰与改性粘土 CTAB-H-Clay-400 一致, 未观察到金属氧化物, 如 MgO 的特征衍射峰。根据 ICP 结果(表 2)可排除金属离子含量的影响, 表明金属氧化物为无定形态。

Table 2. Metal ion content of samples

表 2. 样品的金属离子含量

Samples	wt% ^a			
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺
5% LDO-Clay	n.d.	2.88	0.73	0.83
10% LDO-Clay	n.d.	8.10	1.48	1.78
20% LDO-Clay	n.d.	11.89	2.41	2.81
50% LDO-Clay	n.d.	16.96	3.71	4.70

^aBy ICP-MS, n.d. Not detected.

图 3 为样品的 SEM 图像。复合物(50% LDO-Clay)明显可见较均匀的花瓣状片层形貌, 表明 LDO 与 Clay 均匀复合。

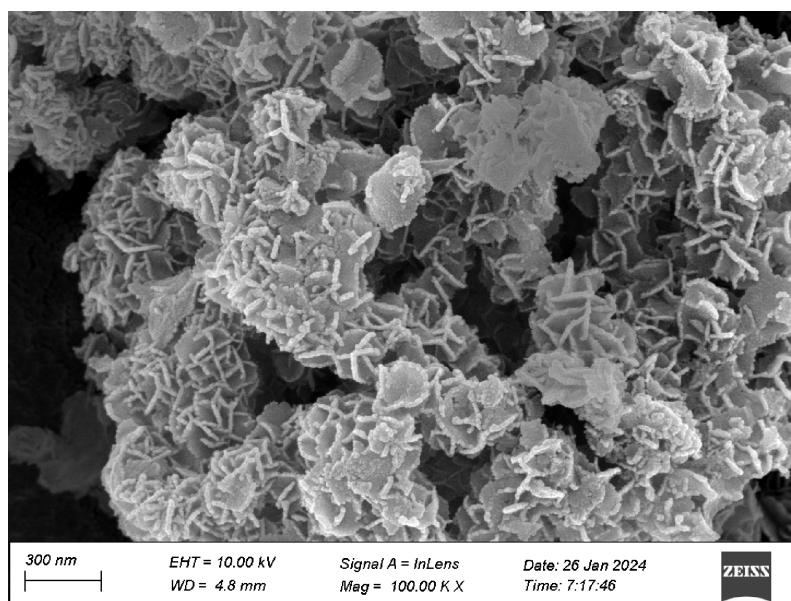


Figure 3. SEM of 50% LDO-Clay

图 3. 样品的 SEM 图

图 4 为样品的高分辨 XPS 谱图。由图可见, 与改性黏土 CTAB-H-Clay-400 相比, Si 2p 结合能明显降低, Mg 1s 结合能明显升高, 表明掺杂 LDO 表面 Mg-O 与改性黏土表面 Si-O 间可能存在电子转移过程, 从而产生相互作用。而其他元素结合能变化不大, 故未示出。

4. 除氟性能

4.1. LDO 掺杂量的影响

由图 5 可见, 改性黏土 CTAB-H-Clay-400 本身无除氟性能, 负值可能与其吸水性较强有关。5%

LDO-Clay 也类似。当 LDO 掺杂量继续增大, 复合物对氟离子的去除率逐渐增加。表明复合物除氟性能主要来自 LDO。50% LDO-Clay 除氟性能最优, 去除率为 52.2%。故选取 50% LDO-Clay 进行除氟性能影响因素和吸附动力学实验。

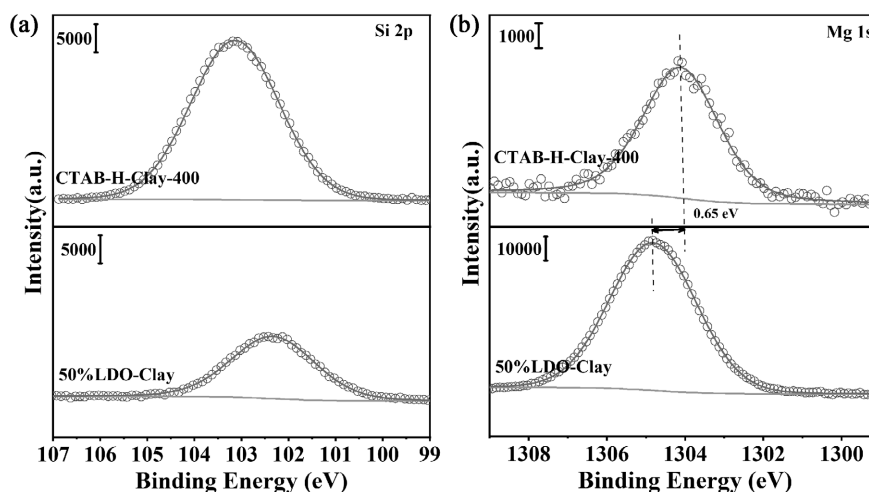
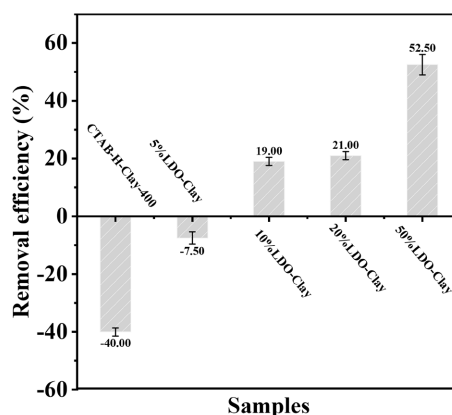


Figure 4. High-resolution scanning XPS spectra of samples

图 4. 样品的高分辨 XPS 谱图



实验条件: 25°C, pH = 8, 25 mL 10 mg/L F⁻ 溶液, 0.05 g 样品, 4 h。

Figure 5. The defluorination performance of the samples

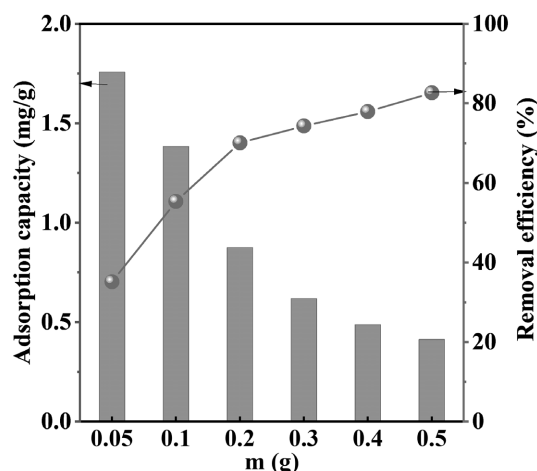
图 5. 样品的除氟性能

4.2. 除氟剂投加量的影响

由图 6 可见, 50% LDO-Clay 投加量从 0.05 g 增加到 0.5 g, 氟离子吸附量从 1.78 mg/g 降到 0.41 mg/g, 氟离子去除率由 35.14% 提高到 82.60%。这主要是因为样品投加量增加使其表面吸附位点增多, 从而提高除氟率, 但相应地单位质量样品上吸附氟离子数量减少, 导致氟离子平衡吸附量呈现下降趋势。综合考虑, 50% LDO-Clay 最佳投加量为 0.2 g, 除氟率 70.00%, 平衡吸附量 0.89 mg/g。

5. 结论

以草酸和盐酸酸化杭锦凹凸棒黏土及其酸浸废液为主要原料, 通过原位共沉淀-焙烧法成功制备 LDO-Clay 复合物。通过除氟性能对比, 优选草酸浸废液和盐酸酸化黏土为原料制备不同 LDO 掺杂量



实验条件: 25℃, pH = 8, 25 mL 10 mg/L F⁻ 溶液, 50% LDO-Clay 0.05~0.5 g, 4 h。

Figure 6. Effect of different dosage on the defluorination performance of sample
图 6. 除氟剂投加量对样品除氟性能的影响

的 LDO-Clay 复合物。样品表征和除氟性能测试结果表明, 成功制备均匀的 LDO-Clay 复合物, 且两种组分间可能存在相互作用, 其中 LDO 主要发挥除氟作用, 除氟率随 LDO 掺杂量增大而增加。50% LDO-Clay 除氟性能最佳, 最佳用量 0.2 g, 对初始浓度为 10 mg/L 的 F⁻ 溶液的除氟率为 70%。

基金项目

内蒙古自然科学基金(2019MS02016); 内蒙古师范大学研究生科研创新基金资助项目(CXJJS22116)。

参考文献

- [1] Wu, S., Wang, Y., Iqbal, M., Mehmood, K., Li, Y., Tang, Z., *et al.* (2022) Challenges of Fluoride Pollution in Environment: Mechanisms and Pathological Significance of Toxicity—A Review. *Environmental Pollution*, **304**, Article ID: 119241. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119241>
- [2] He, J., Yang, Y., Wu, Z., Xie, C., Zhang, K., Kong, L., *et al.* (2020) Review of Fluoride Removal from Water Environment by Adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8**, Article ID: 104516. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104516>
- [3] Huo, J., Min, X., Dong, Q., Xu, S. and Wang, Y. (2022) Comparison of Zn-Al and Mg-Al Layered Double Hydroxides for Adsorption of Perfluorooctanoic Acid. *Chemosphere*, **287**, Article ID: 132297. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132297>
- [4] 张宇. 杭锦 2#土基本性质及其改性应用的研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国科学院研究生院, 2012.
- [5] 陈丽萍, 段毅文, 斯钦达来. 杭锦 2#土复合吸附剂对磷的吸附动力学[J]. 生态与农村环境学报, 2011, 27(6): 68-72.
- [6] 刘文芳. 杭锦 2#土负载纳米零价铁的制备及其应用研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 武汉纺织大学, 2015.
- [7] Stawiński, W., Węgrzyn, A., Mordarski, G., Skiba, M., Freitas, O. and Figueiredo, S. (2018) Sustainable Adsorbents Formed from By-Product of Acid Activation of Vermiculite and Leached-Vermiculite-LDH Hybrids for Removal of Industrial Dyes and Metal Cations. *Applied Clay Science*, **161**, 6-14. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.04.007>
- [8] Lu, Y., Wang, W., Xu, J., Ding, J., Wang, Q. and Wang, A. (2020) Solid-Phase Oxalic Acid Leaching of Natural Red Palygorskite-Rich Clay: A Solvent-Free Way to Change Color and Properties. *Applied Clay Science*, **198**, Article ID: 105848. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105848>
- [9] 李靖. 复合金属氧化物/介孔杭锦 2#土负载金催化剂的制备及其催化 CO 氧化反应研究[D]: [硕士学位论文]. 呼和浩特: 内蒙古师范大学, 2019.
- [10] 王奖, 徐爱菊, 李冰, 等. 由高岭土或杭锦 2#土直接合成 Al-MCM-41 介孔分子筛的方法[P]. 中国专利, 201611073314. 2017-05-31.

- [11] Zhao, W., Chen, Y., Zhang, W., Wang, J., Hu, C. and He, W. (2016) Synthesis, Performance, and Mechanism of Magnesium-Iron-Aluminum Trimetal Composite as an Adsorbent for Fluoride Removal in Water Treatment. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **94**, 2289-2297. <https://doi.org/10.1002/cjce.22621>