

硫酸铁改性活性氧化铝除氟性能及机理探究

徐 雷 马培根 丁文明*

(北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029)

摘 要: 采用浸渍法制备质量分数为 1.0%、2.5% 的硫酸铁溶液改性活性氧化铝($1.0\% \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MGAA}$ 、 $2.5\% \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MGAA}$), 根据吸附等温实验和吸附动力学实验研究其对氟的吸附性能, 从 BET 表征、零质子电荷点(pH_{zpc})和 pH 缓冲强度等角度探讨吸附剂除氟机理。实验结果表明: 活性氧化铝 GAA、 $1.0\% \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MGAA}$ 、 $2.5\% \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MGAA}$ 3 种吸附剂除氟的吸附等温线均更好地符合 Langmuir 吸附, 最大吸附量分别为 8.78、14.08、16.78 mg/g, 对 20 mg/L 高氟水去除率分别为 34.5%、54.5%、66.5%; 3 种吸附剂对水中氟的吸附动力学符合准二级吸附速率方程; 改性活性氧化铝表面存在的 SO_4^{2-} 和 OH^- 与 F^- 发生离子交换作用, SOFe^{2+} 与 F^- 产生配位作用, 并存在一定的静电作用。改性后活性氧化铝 pH 缓冲强度均显著增强, 数据分析发现 pH 缓冲强度与吸附性能呈正相关, 因此可以从 pH 缓冲强度的角度初步预测改性效果。

关键词: 改性活性氧化铝; 吸附; 除氟机理; pH 缓冲强度

中图分类号: TQ085.41 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2017.06.003

引 言

氟作为人体所需的微量元素之一, 主要存在于肌肉、骨骼、血液和内脏中^[1]。摄入过量的氟会对牙齿和骨骼产生一定程度的损害, 所以对饮用水必须进行除氟处理。目前常用的饮水除氟方法有化学沉淀法^[2]、离子交换法^[3]、膜分离法^[4]和吸附法^[5]等。其中, 活性氧化铝吸附法是目前处理含氟废水的一种经济有效的方法, 但是活性氧化铝本身存在吸附容量低、吸附速率慢、pH 缓冲能力差且再生后吸附容量下降快等缺点^[6], 因此用金属盐改性活性氧化铝来提高其吸附性能是近年来一个研究热点^[7-9]。对于吸附机理的探讨多数是通过表征实验分析吸附剂物理性质(如结构、比表面积、表面基团等)的改变对吸附产生的影响^[10-11], 关于吸附剂表面的化学性质(包括表面的酸碱性质和表面的电性质等)对吸附的影响却少有文献报道。考虑到活性氧化铝表面具有一定的酸碱性、电性和 pH 缓冲性能^[11-13], 所以有必要从吸附剂表面化学性质和 pH 缓冲强度的角度出发探究可能存在的吸附机理, 为

活性氧化铝的改性提供理论指导。

本文采用浸渍法制备了不同质量分数硫酸铁改性的活性氧化铝($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MGAA}$), 根据吸附等温实验和吸附动力学实验研究其除氟性能, 借助 BET 表征、酸碱滴定法测零质子电荷点(pH_{zpc})、溶液中阴离子的变化及 pH 缓冲强度测定等手段联合分析改性活性氧化铝的除氟机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

活性氧化铝, 河南省巩义市宏达滤料厂; 氟化钠, 国药集团化学试剂公司; 硫酸铁, 西陇化工股份有限公司; 盐酸, 氯化钠, 北京化工厂; 氢氧化钠, 北京化学试剂公司; 硝酸钾, 国药集团化学试剂公司。所用试剂均为分析纯, 实验室用水为去离子水。

PHS-3C 型 pH 计, PF-1 型氟离子选择电极, 上海康仪仪器有限公司; 85-2 型数显恒温磁力搅拌器, 金坛市江南仪器厂; HZQ-X100 型恒温振荡培养箱, 太仓市实验设备厂; ZDJ-2D+ 型全自动电位滴定仪, 北京先驱威锋技术开发公司。

1.2 改性吸附剂的制备

配制质量分数为 1.0%、2.5% 的硫酸铁溶液 50 mL 于 150 mL 锥形瓶中, 称取 10 g 活性氧化铝粉末(GAA)加入锥形瓶中, 在室温下振荡吸附 3 h, 再静置过滤 2 h, 用去离子水清洗直至滤液的电导率为

收稿日期: 2017-05-31

基金项目: 国家自然科学基金(21676010)

第一作者: 男, 1991 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: dingwm@mail.buct.edu.cn

原溶液电导率的 10% 以下,放入烘箱中烘干,研磨后过口径 178 μm 筛,将用质量分数为 1.0%、2.5% 的硫酸铁溶液改性后的 GAA 分别记为 1.0% Fe₂(SO₄)₃-MGAA、2.5% Fe₂(SO₄)₃-MGAA,置于干燥器中待用。

1.3 测试与分析

1.3.1 吸附等温实验

取 12 个 100 mL 锥形瓶,分别加入 100 mL 不同初始浓度的 NaF 溶液,投入吸附剂 100 mg,调节溶液初始 pH 为 5 ± 0.2。置于温度 25 ℃,转速 180 r/min 的恒温振荡器中振荡 12 h。吸附平衡后,取出试样,离心 10 min 后加 0.45 μm 微孔滤膜过滤,分别计算溶液中剩余的 F⁻ 浓度。

溶液中 F⁻ 浓度的测定方法为氟离子选择电极法,通过式(1)计算静态吸附量 q ,mg/g

$$q = \frac{(\rho_0 - \rho) V_0}{m} \tag{1}$$

式中, ρ_0 为溶液初始 F⁻ 质量浓度,mg/L; ρ 为吸附后溶液 F⁻ 质量浓度,mg/L; V_0 为吸附液体积,mL; m 为吸附剂添加量,g。

1.3.2 吸附动力学实验

准确称取 100 mg 吸附剂放入 100 mL 初始 F⁻ 质量浓度为 20 mg/L 的含氟水样中,调节初始 pH 为 5 ± 0.2,置于 25 ℃ 转速 180 r/min 的恒温振荡器中振荡 12 h,定时取样,测定 pH 值及剩余 F⁻ 浓度(测试方法同 1.3.1 节)。通过离子色谱法测定不同时刻吸附后溶液中的 SO₄²⁻ 浓度。

1.3.3 零质子电荷点 pH_{zpc} 测定

零质子电荷点 pH_{zpc} 的测定方法参照文献采取 PMT 法^[14]:用分析天平称取吸附剂粉末 0.5 g,量取一定量 0.1 mol/L 的 NaCl 电解质溶液,将二者放入密封杯内进行混合,在氮气保护下,磁力搅拌至 pH 稳定,加入一定体积的标准 NaOH 溶液,继续搅拌至 pH 基本不变;以此 pH 为滴定起始值,设定滴定终点 pH,在氮气保护下进行搅拌滴定;滴定完成后,滴定数据导入与仪器相连的计算机。称量吸附剂的质量分别为 1.0 g、1.5 g,重复上述步骤,绘制曲线。3 条曲线的交点即为 pH_{zpc}。

1.3.4 酸碱滴定法测定 pH 缓冲性能

取 100 mL 去离子水与 200 mg 吸附剂各两份,混合放入密封杯内,在全自动电位滴定仪上搅拌 12 h 至 pH 稳定。用已经标定完成的浓度 0.1005 mol/L 的 HCl 溶液滴定悬浮液至 pH4。滴定完成后取同样

的悬浮液,用浓度为 0.0998 mol/L 的 NaOH 溶液进行滴定,设置滴定终点为 pH8。在整个滴定过程中,选择滴定模式为终点滴定,滴定间隔为 2 min。每次滴加酸或碱的量为 0.05 mL。仪器自动记录滴加酸或碱的体积与 pH 值。同上述的滴定步骤,称量 100 mL 去离子水两份,分别用 HCl 和 NaOH 溶液进行滴定,作为空白对照。

2 结果与讨论

2.1 吸附等温线

吸附达到平衡后,根据平衡吸附量 q_e 和平衡后 F⁻ 质量浓度 ρ_e 绘制吸附等温线,3 种吸附剂吸附等温线如图 1 所示。由图 1 可知,F⁻ 的吸附量随平衡浓度的增大而增大,且 3 种吸附剂的吸附量大小为 2.5% Fe₂(SO₄)₃-MGAA > 1.0% Fe₂(SO₄)₃-MGAA > GAA。

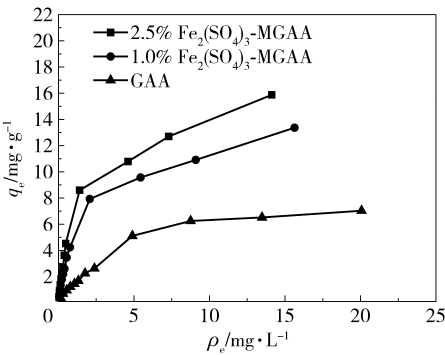


图 1 3 种吸附剂吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherms of the three adsorbents

采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温式对数据进行拟合,分别见式(2)、(3)。

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{\rho_e}{q_m} \tag{2}$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln \rho_e \tag{3}$$

式中, ρ_e 为平衡质量浓度,mg/L; q_e 为平衡吸附量,mg/g; q_m 为饱和吸附量,mg/g; K_L 为 Langmuir 吸附常数,L/mg; K_F 为 Freundlich 无量纲常数; n 是与吸附分子同吸附剂表面作用强度有关的参数。

拟合处理结果如表 1 所示。可以看出,3 种氧化铝的 Langmuir 方程拟合后得到的线性回归系数 R^2 (0.987、0.988、0.983) 均大于 Freundlich 方程拟合后得到的线性回归系数 R^2 (0.937、0.952、0.972)。由于 Langmuir 方程是基于单分子层吸附假设,所以判断此吸附过程更倾向于单分子层吸附。

表 1 吸附等温线的回归参数

Table 1 Regression coefficients of adsorption isotherms

吸附剂	$q_{\max}^{\text{a)}}$ / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_{\text{L}}/\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	$R^2^{\text{a)}}$	K_{F}	n	$R^2^{\text{b)}}$
2.5% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA	16.78	0.654	0.987	4.80	1.73	0.937
1.0% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA	14.08	0.592	0.988	3.86	1.79	0.952
GAA	8.78	0.217	0.983	1.40	1.57	0.972

a—Langmuir 方程;b—Freundlich 方程。

2.5% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA、1.0% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA、GAA 的最大吸附量分别为 16.78 mg/g、14.08 mg/g 和 8.78 mg/g。

2.2 吸附动力学

3 种吸附剂在初始 F^- 的质量浓度为 20 mg/L、初始 pH 为 5 时的吸附量随时间的变化趋势如图 2 所示。

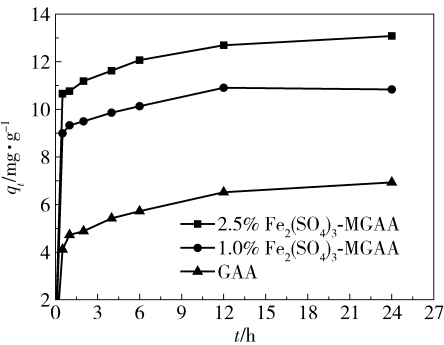


图 2 3 种吸附剂的吸附动力学曲线

Fig.2 Kinetics curves for the three adsorbents

由图 2 可见,3 条吸附速率曲线的变化趋势相似。在吸附初期($t < 0.5 \text{ h}$),3 条曲线斜率很大即吸附速率均很大,随着吸附的进行,吸附速率都慢慢地减小($5 \sim 12 \text{ h}$),直至吸附达到平衡(12 h)。通过计算可知 2.5% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA、1.0% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA、GAA 的 F^- 去除率分别为 66.5%、54.5%、34.5%。3 种活性氧化铝的动力学均可以用准二级动力学方程拟合描述,如式(4)所示。

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

(4)

式中, k 为准二级动力学速率常数; q_e 为平衡吸附量,mg/g; q_t 为 t 时刻的吸附量,mg/g。

将 t/q_t 对 t 作图,通过直线的斜率与截距可计算出平衡吸附量 q_e 和吸附速率常数 k 。准二级动力学方程的实验数据拟合如图 3 所示。3 种活性氧化铝的准二级动力学方程数据拟合得到的回归系数 R^2 分别为 0.9995、0.9995 和 0.9972,拟合系数接近于 1,表明吸附过程符合准二级动力学。准二级动

力学方程是基于假设吸附过程中化学吸附为主要因素,由此初步推测 3 种吸附剂的吸附过程受吸附剂化学性质影响。拟合后平衡吸附量 q_e 大小顺序为 2.5% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA > 1.0% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA > GAA,即改性液浓度越大,吸附剂吸附性能越好。

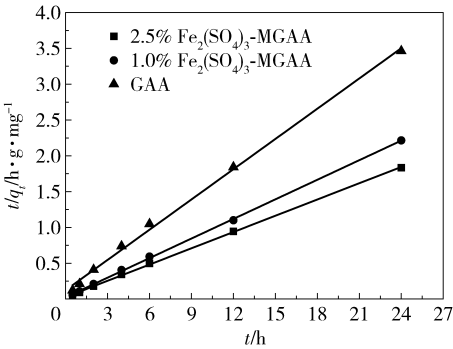


图 3 准二级动力学方程的实验数据拟合

Fig.3 Fitting of experimental data with a pseudo-second-order kinetics equation

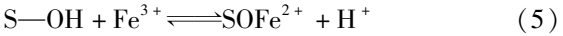
2.3 比表面积 BET 分析结果

通过 BET 测试法测得 3 种吸附剂的比表面积,GAA 为 324.00 m^2/g , 1.0% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 为 260.74 m^2/g , 2.5% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 为 234.08 m^2/g ,改性液浓度越大比表面积越小。说明硫酸铁负载过程中改变了原活性氧化铝的表面结构,阻塞了原有的孔道,使得比表面积下降。

由此再次推断改性后吸附量的增加是化学因素而非物理因素导致,与 2.2 节中准二级动力学方程拟合后所得出的结论一致。

2.4 改性活性氧化铝的 pH_{zpc}

由图 4 可知,3 种活性氧化铝粉末的零质子电荷点 pH_{zpc} 由大到小分别为 8.9、5.5 和 4.3,即随着硫酸铁改性浓度的增大,吸附剂的 pH_{zpc} 逐渐降低。根据文献[15], pH_{zpc} 的降低是因为改性后氧化铝表面特异性吸附 Fe^{3+} ,反应如式(5)。



带有三价正电荷的铁离子特异性吸附在活性氧化铝的表面,增加了吸附剂表面的有效电荷,与此同

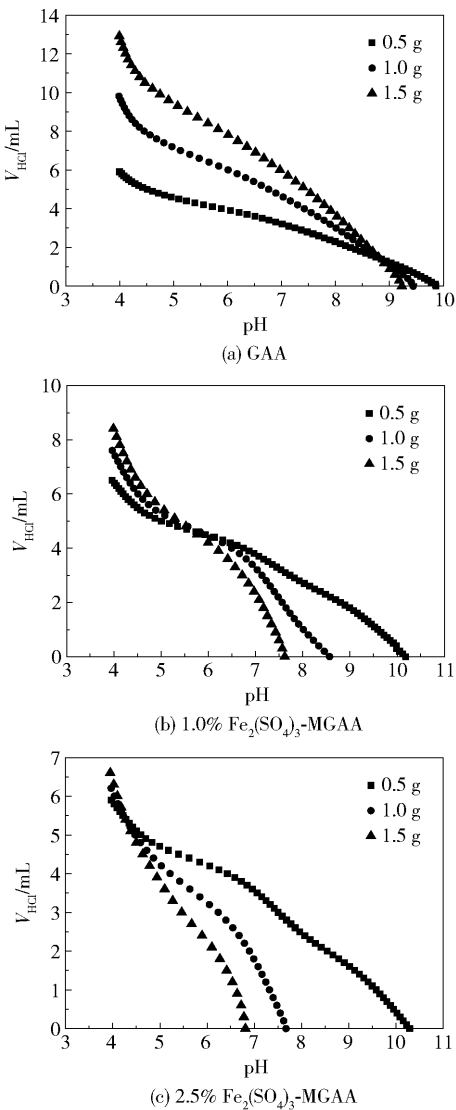


图 4 3 种吸附剂不同投加量时的 HCl 滴定曲线
Fig. 4 Titration curves of HCl with the three adsorbents
at a dosage of 0.5 g, 1.0 g and 1.5 g

时吸附剂表面因为质子产生的正电荷减少,使得表面质子电荷为零时消耗的氢氧根离子减少,导致零质子电荷点 pH_{zpc} 减小。并且 GAA 特异性吸附阳离子的同时会增加表面零电荷点 pH_{pzc} 。由此看出,随着硫酸铁浓度的增大,生成的 SOFe^{2+} 增多,吸附剂表面酸性位点增多且静电能力增强。

2.5 吸附过程中的阴离子变化

随着时间的变化,溶液中 F^- 与 SO_4^{2-} 的变化关系如图 5 所示。由图 5 可知,在除氟过程中,随着实验的进行,溶液中 SO_4^{2-} 的释放量也在相应地增多,说明 F^- 与 SO_4^{2-} 发生了离子交换反应。由实验数据可以发现溶液中 SO_4^{2-} 的增加与 F^- 的减少的物质的量比值接近于 1:3.8,而 F^- 与 SO_4^{2-} 的电荷比为 1:

2,说明还存在其他因素导致溶液中 F^- 的减少,推测为 OH^- 与 F^- 的离子交换反应和静电吸附。

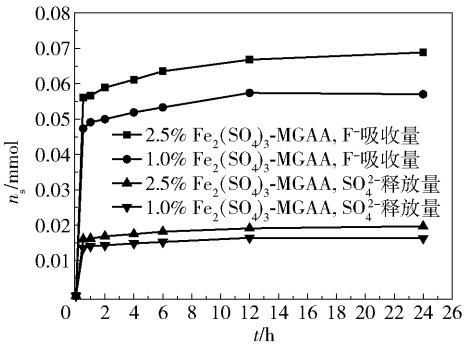


图 5 F^- 吸附与 SO_4^{2-} 释放的关系
Fig. 5 Relationship between F^- -adsorption and SO_4^{2-} -release

2.6 pH 缓冲强度

通过吸附动力学实验测出 3 种活性氧化铝不同时刻吸附后的 pH 值,绘制 pH 与时间 t 的关系曲线,如图 6 所示。

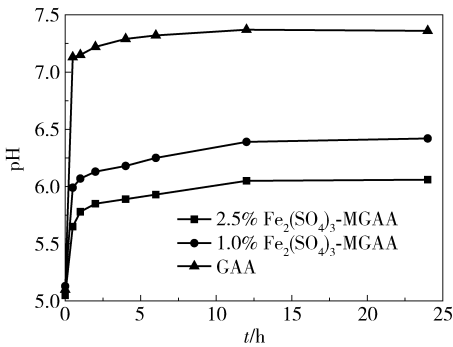


图 6 吸附过程中溶液 pH 变化
Fig. 6 Changes of solution pH during the adsorption process

由图 6 可以看出,当 $t < 0.5 \text{ h}$,吸附过程溶液中的 pH 值上升迅速,当 $t > 0.5 \text{ h}$,pH 值上升缓慢并逐渐趋于平衡,说明在此过程中发生了 OH^- 与 F^- 的离子交换,导致 pH 升高。在任一时刻 3 种活性氧化铝吸附 F^- 后溶液的 pH 值大小顺序为 $\text{GAA} > 1.0\% \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MGAA} > 2.5\% \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MGAA}$,说明改性后氧化铝除氟过程中不仅仅发生 OH^- 与 F^- 的离子交换反应,还存在着其他反应,而且说明改性活性氧化铝对溶液的 pH 缓冲能力增强。

根据吸附实验前后 pH 值变化,对 3 种吸附剂进行酸碱滴定。根据体系所消耗的酸或碱的量减去去离子水所消耗的酸或碱的量,可得到吸附剂表面所消耗的酸或碱的量 b_s , $b_s < 0$ 代表滴加酸的量,

$b_s > 0$ 代表滴加碱的量。绘制 pH 与 b_s 的关系曲线如图 7 所示。对图中 3 条曲线进行线性拟合, 线性回归系数均大于 0.99。按照缓冲强度的定义^[16], 缓冲强度 β 是引起缓冲溶液单位 pH 值变化所需要加入强酸或者强碱的量 (mmol/g), 用式 (6) 表示为

$$\beta = \frac{db_s}{dpH} \quad (6)$$

式中, β 为缓冲强度, mmol/g; b_s 为加入的强酸或者强碱量, mmol/g。

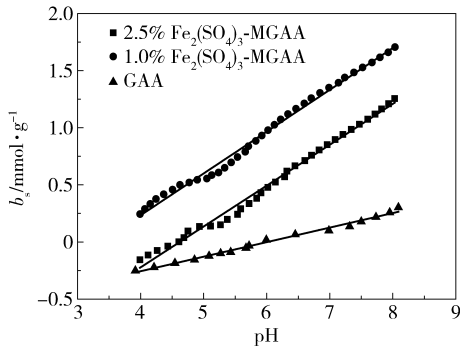


图 7 3 种吸附剂表面的酸碱消耗曲线

Fig. 7 Curves of surface acid-base consumption for the three adsorbents

在酸碱滴定曲线中, 曲线的斜率大小反映了吸附剂缓冲能力的强弱。由拟合后数据可求出 GAA、1.0% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 和 2.5% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 的缓冲强度 β 分别为 0.13、0.36、0.37 mmol/g。随着硫酸铁改性液浓度的增大, 改性活性氧化铝的缓冲强度 β 增强, 与图 6 所分析的结果相吻合。改性后的活性氧化铝携带的 SOFe^{2+} 和 SO_4^{2-} 增加了氧化铝表面的酸性位和离子交换位, 消耗一部分 OH^- 促使氧化铝的缓冲强度 β 增强。

2.7 改性氧化铝的除氟机理

相比未改性氧化铝, 改性氧化铝的比表面积明显减小, 但表面存在更多的酸性位点、离子交换位点, 而且静电能力也有所提升。 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 的吸附性能明显优于 GAA。由上述分析可推测吸附过程中发生了化学吸附, 假设 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 的表面结构和除氟过程如图 8。

由图 8 可知, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 中存在的 SOFe^{2+} 提供了更多的酸性位点, 易与 F^- 发生配位反应并且表面携带的正电荷对 F^- 有一定的静电吸引作用。研究发现, 活性氧化铝吸附后溶液 pH 值升高是因为其表面存在 OH^- 与溶液中的 F^- 发生了离子交换反应^[12]。根据氧化铝对水中阴离子的吸附

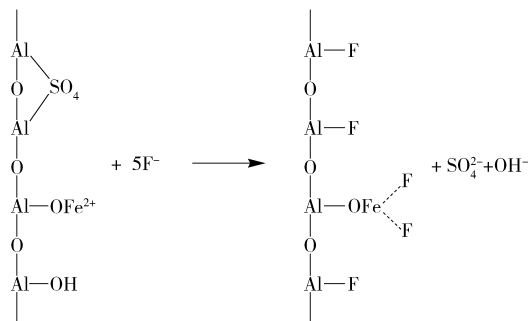


图 8 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 的表面结构及除氟过程

Fig. 8 Proposed chemical structure and mechanism of fluoride removal by $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA

顺序 $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{I}^-$ ^[11], 说明 SO_4^{2-} 与 F^- 的离子交换反应很容易发生。由于溶液中 F^- 浓度较高, 随着吸附的进行, F^- 也会置换出吸附剂表面存在的 OH^- 。此结论也与从图 5、6 得出的结论一致。

根据 pH 缓冲强度数据和 Langmuir 吸附等温数据, 绘制最大吸附量 q_m 、吸附常数 K_L 与 pH 缓冲强度 β 的关系图, 如图 9 所示。发现 β 与 q_m 、 K_L 存在一定的正相关, 即随着 β 的增大, q_m 、 K_L 均呈现增大的趋势。说明缓冲能力增大有利于吸附的进行。改性效果越好, pH 缓冲能力越高, 吸附性能越强。因此初步分析可以从缓冲强度的角度预测改性效果的好坏, 进而判断吸附剂吸附性能的强弱。增强 GAA 的 pH 缓冲能力可以作为今后 GAA 改性的一个方向。

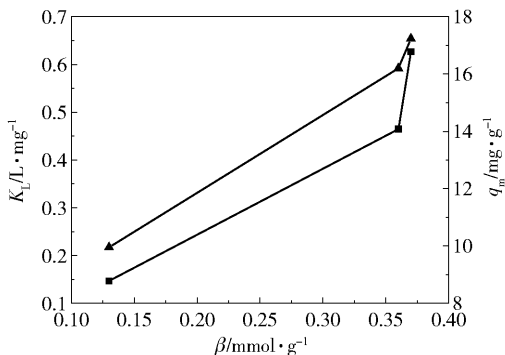


图 9 q_m 、 K_L 与 β 的关系

Fig. 9 The relationship between q_m , K_L and β

3 结论

(1) 3 种活性氧化铝材料对 F^- 的吸附符合 Langmuir 吸附等温线, GAA、1.0% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA、2.5% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 对 F^- 的最大吸附量分别为 8.78、14.08、16.78 mg/g, 对 20 mg/L 高氟

水去除率分别为 34.5%、54.5%、66.5%, 吸附过程更倾向于单分子层吸附。

(2) 3 种活性氧化铝的吸附动力学曲线符合准二级动力学。氧化铝改性后比表面积明显减小, 化学吸附为主要因素, 其表面存在的 SO_4^{2-} 和 OH^- 与 F^- 发生离子交换作用, SOFe^{2+} 与 F^- 产生配位作用, 并存在一定的静电吸附。改性后吸附剂的 pH 缓冲能力增强, 吸附性能也随之增强, 因此可以根据吸附剂缓冲能力的强弱判断改性效果的好坏。

参考文献:

- [1] 郑丹阳, 耿存珍. 水体除氟方法的最新研究进展[J]. 环境科学与管理, 2014, 39(11): 31-34.
Zheng D Y, Geng C Z. Research progress for removing fluorine from water[J]. Environmental Science and Management, 2014, 39(11): 31-34. (in Chinese)
- [2] Huang H M, Liu J H, Zhang P, et al. Investigation on the simultaneous removal of fluoride, ammonia nitrogen and phosphate from semiconductor wastewater using chemical precipitation[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 307: 696-706.
- [3] Mohapatra M, Anand S, Mishra B K, et al. Review of fluoride remove from drinking water[J]. Journal of Environmental Management, 2009, 91(1): 67-77.
- [4] He J Y, Chen K, Cai X G, et al. A biocompatible and novelty-defined Al-HAP adsorption membrane for highly effective removal of fluoride from drinking water[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 490: 97-107.
- [5] 霍亚坤, 黄霞, 丁文明, 等. 铁-镧复合氧化物颗粒吸附剂除氟性能研究[J]. 现代化工, 2010, 30(2): 57-59.
Huo Y K, Huang X, Ding W M, et al. A study of fluoride removal by granular iron-lanthanum complex hydroxide adsorbent[J]. Modern Chemical Industry, 2010, 30(2): 57-59. (in Chinese)
- [6] Tripathy S S, Bersillon J L, Gopal K. Removal of fluoride from drinking water by adsorption onto alum-impregnated activated alumina[J]. Separation and Purification Technology, 2006, 50: 310-317.
- [7] 党丹, 丁文明, 霍亚坤. 几种改性活性氧化铝颗粒吸附剂除氟实验研究[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2010, 37(4): 113-116.
Dang D, Ding W M, Huo Y K. Fluoride removal by several modified granular activated alumina samples[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2010, 37(4): 113-116. (in Chinese)
- [8] 王晨晨, 段颖, 徐微, 等. 硫酸与氯化铝复合改性活性氧化铝吸附除氟研究[J]. 水处理技术, 2014, 40(8): 29-32.
Wang C C, Duan Y, Xu W, et al. Study of defluorination by composite modified activated alumina adsorption[J]. Technology of Water Treatment, 2014, 40(8): 29-32. (in Chinese)
- [9] Cheng J M, Meng X G, Jing C Y, et al. La^{3+} -modified activated alumina for fluoride removal from water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 278: 343-349.
- [10] 张小磊, 李尚明, 李红艳, 等. 负载铜镁改性活性氧化铝的除氟性能[J]. 环境工程学报, 2016, 10(8): 4189-4195.
Zhang X L, Li S M, Li H Y, et al. Adsorption fluoride removal by La-Mg-loaded modified activated alumina[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(8): 4189-4195. (in Chinese)
- [11] 张勤虎, 陈年来, 王洪杰, 等. 不同铝源羟基氧化铝除氟性能及机理研究[J]. 工业用水与废水, 2015, 46(4): 23-28.
Zhang Q H, Chen N L, Wang H J, et al. Defluorination performance of AlOOH with different aluminum sources and mechanism thereof[J]. Industrial Water & Wastewater, 2015, 46(4): 23-28. (in Chinese)
- [12] Gong W X, Qu J H, Liu R P, et al. Adsorption of fluoride onto different types of aluminas[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 189/190: 126-133.
- [13] Nassar N N, Hassan A, Pereira-Almao P. Effect of surface acidity and basicity of aluminas on asphaltene adsorption and oxidation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 360: 233-238.
- [14] Vakros J, Kordulis C, Lycourghiotis A. Potentiometric mass titrations: a quick scan for determining the point of zero charge[J]. Chemical Communications, 2002, 17: 1980-1981.
- [15] Stumm W. Chemistry of the solid-water interface[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1992.
- [16] 王凯雄, 朱优峰. 水化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
Wang K X, Zhu Y F. Water chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009. (in Chinese)

Defluorination performance of activated alumina modified by ferric sulfate

XU Lei MA PeiGen DING WenMing*

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Modified granular activated aluminas (MGAA) ($1.0\% \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA and $2.5\% \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA) have been prepared by impregnation of granular activated alumina (GAA) with ferric sulfate solution having a mass fraction of 1.0% or 2.5% . The performance of the resulting materials in the adsorption of fluoride ions was studied by adsorption isothermal experiments and the adsorption kinetics experiments. The mechanism of fluoride removal is discussed from the perspectives of BET characterization, zero point charge point (pH_{zpc}) and pH buffer measurements. The results showed that the adsorption isotherms of GAA, $1.0\% \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA and $2.5\% \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA fitted the Langmuir isotherm equation, with the maximum adsorption capacities and removal ratios being 8.78 , 14.08 , and 16.78 mg/g and 34.5% , 54.5% and 66.5% respectively. The adsorption kinetics fitted a pseudo-second order kinetic equation. The SO_4^{2-} and OH^- ions present on the surface of the MGAA samples could be replaced by F^- . The SOFe^{2+} moieties present on the surface of MGAA could complex with F^- , and a significant electrostatic effect was observed. The pH buffering was significantly improved after modification, and the results showed a positive relationship between the pH buffering and the adsorption, indicating that the effects of modification can be understood from the viewpoint of pH buffering.

Key words: modified activated alumina; adsorption; fluoride removal mechanism; pH buffer

(责任编辑:吴万玲)