



钙—铝—铈三元复合物吸附脱除氟离子的性能及机理

刘雨秋, 高子航, 周慧, 张永奎, 王雅博

(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065)

摘要: 工业产出大量氟污染废水, 对环境安全与人类的健康有着严重的威胁。本文以共沉淀法合成了钙-铝-铈三元复合物(CAC), 用XRD、FT-IR、 N_2 吸附、SEM等对其进行了表征, 并系统探究了CAC对氟的吸附性能及机理。结果表明, 在弱酸性环境(pH值5.0)下CAC对氟离子的吸附性能较好; CAC对氟离子的吸附属于自发、吸热的过程, 且符合Langmuir模型, 通过模型拟合计算出对氟离子的最大吸附容量为56.28 mg/g; CAC对氟离子的吸附在12 h时平衡, 符合拟二级动力学模型; 溶液中共存的 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 等对氟离子的吸附有较大影响。CAC吸附除氟的机理主要是静电吸引作用和离子交换。

关键词: 三元复合物; 稀土; 氟离子; 吸附; 废水

doi:10.12476/kczhly.202208250537

中图分类号: TD985 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2025)03-0001-09

引用格式: 刘雨秋, 高子航, 周慧, 等. 钙—铝—铈三元复合物吸附脱除氟离子的性能及机理[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(3): 1-9+32.

LIU Yuqiu, GAO Zihang, ZHOU Hui, et al. Fluoride removal by calcium-aluminum-cerium ternary composite: Adsorption performances and mechanism[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(3): 1-9+32.

氟在自然界中常以阴离子的形式存在于冰晶石、氟磷灰石、萤石^[1]等多种矿物中, 具有较强电负性和氧化能力, 是具有极高工业价值的元素^[2], 氟化工也被誉为当代化工的黄金产业^[3]。高工业价值的发展也使得含氟废水成为环境治理的重点之一, 如石英材料制品等工业生产排放废水中氟离子浓度达200 mg/L^[4], 远超国家要求的排放标准^[2]。水体中过量的氟离子会对土地造成污染, 导致植物叶片发黄, 抑制其光合作用, 进一步会影响植物的生长发育^[5]; 而人体摄入过量的氟则易患氟斑牙、氟骨症等疾病^[6], 同时氟的富集也会对人体神经系统有着潜在的威胁^[7]。因此, 水体中氟的去除是防治水环境污染的过程中极为重要的一个环节^[8]。

常用的废水除氟方法有混凝沉淀、膜工艺、电化学处理、离子交换、吸附等^[9]。因吸附法具有经济高效、操作简便、适用性广等优势, 而备受研究者的关注。目前, 常用的氟吸附剂有活性炭、沸石、活性氧化铝、羟基磷灰石和层状双金属氢氧化物等^[10-11], 这些吸附剂一般具有多孔结构或是对氟有特殊亲和力的特征。作为我国的稀土大省, 四川省自20世纪80年代陆续开发了大量精矿, 有着丰富的稀土元素矿藏, 是我国稀土的重要产出地^[12]。四川稀土矿藏出产的轻稀土元素对氟有着较好的化学亲和性和离子选择性, 可以与氟形成较为稳定的配合物, 在除氟领域中有着广泛的应用^[13]。

本研究选择对氟亲和力强的钙、铝^[14]和稀土

收稿日期: 2022-08-25

基金项目: 四川大学“化工之星”优秀青年人才培养计划(2021)

作者简介: 刘雨秋(1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向为水体中氟污染物去除。

通信作者: 王雅博(1985-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为先进功能材料合成及水体污染物去除。

元素铈^[15], 通过共沉淀法合成钙铝铈三元复合物, 用于去除水体中的氟离子。考查了合成的材料在不同吸附条件下的吸附性能, 结合材料表征结果, 分析材料吸附去除氟离子的机理, 为吸附剂的制备和吸附过程优化提供理论支撑。与传统吸附剂相比, 本研究中所制备的吸附剂利用稀土元素的高选择性, 并结合钙、铝金属化合物, 在不影响材料对氟高吸附性的前提下提高了材料的适用性, 可用于处理复杂废水环境, 并为现有的水体除氟技术提供新思路。

1 实验

1.1 材料与试剂

四水合硝酸钙、六水合硝酸铈、九水合硝酸铝等, 均为分析纯; 1 000 mg/L 氟离子标准溶液; 茜素氨羧络合剂、冰乙酸、丙酮、碳酸钠、溴化钠、碳酸氢钠、硫酸钠等, 均为分析纯。

1.2 钙-铝-铈三元复合物的制备

本实验采用共沉淀法制备钙-铝-铈三元复合物。具体步骤如下: 将 1.25 mmol $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 5 mmol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 10 mmol $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 200 mL 去离子水中, 然后用 0.1 mol/L 的 HNO_3 和 NaOH 调节溶液 pH 值至 8, 室温下搅拌反应 1 h, 放置陈化 12 h。经过滤、洗涤、干燥后, 得到白色固体粉末, 即 Ca-Al-Ce 三元复合物, 简称 CAC。

1.3 吸附实验

本研究中将人工配制的氟化钠溶液作为模拟含氟废水, 并用硝酸及氢氧化钠调节模拟液 pH 值为 5。于 250 mL 塑料烧杯中加入 100 mL 模拟液, 投入 0.5 g/L 吸附材料, 298 K 下以 500 r/min 的转速搅拌 12 h, 反应结束后用 0.22 μm 的聚四氟

乙烯滤膜过滤, 收集滤液于离心管中, 采用 HJ 488—2009《水质氟化物的测定氟试剂分光光度法》对溶液中的氟离子含量进行测定。

1.4 钙-铝-铈三元复合物的表征

X 射线粉末衍射仪分析材料的物相结构。场发射扫描电子显微镜用于观察材料的表面形貌。通过傅里叶变换红外光谱仪对材料表面的官能团进行分析。通过 X 射线光电子能谱仪对材料表面的主要元素进行检测。

材料的氮气吸附脱附等温线采用全自动气体吸附仪测定, 工作气氛为氮气, 真空处理前保持温度为 423 K, 脱气 8 h。由 BET 模型计算得到比表面积, 由 BJH 模型计算得到孔径参数。通过零电荷点 (pH_{PZC}) 的分析可以得到溶液 pH 值与材料表面电荷的关系, 具体操作方法如下: 配制浓度为 0.01 mol/L, pH 值为 4~10 的 NaNO_3 溶液, 分别取 40 mL NaNO_3 溶液放入 50 mL 聚乙烯离心管中, 准确称取 20 mg CAC 材料加入到上述离心管中, 在恒温水浴振荡器中于 298 K 下振荡 72 h, 测定振荡结束后的 pH 值。将反应结束后的 pH 值对反应初始 pH 值作图, 其与第一象限平分线的交点即为 pH_{PZC} 。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

样品的 XRD 表征结果见图 1(a), 材料的 XRD 衍射峰比较平滑, 衍射峰的宽度较大, 说明材料的无定形程度较高, 属于准晶体形态。材料无定形的非晶体结构, 使其较易与其他分子之间发生化学作用, 有利于吸附的进行^[16]。CAC 的红外特征谱图见图 1(b), 400~900 cm^{-1} 出现的特征峰较弱, 是由三个金属的振动相互重叠, 不易区

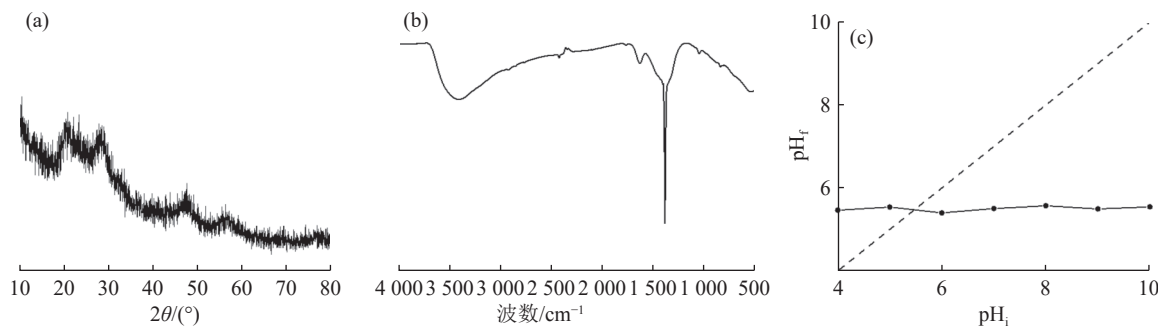


图1 CAC 的 X 射线衍射图谱 (a)、红外表征图谱 (b) 和零点电荷的测定 (c)
Fig.1 XRD pattern (a), FT-IR spectrum (b) and pH_{PZC} (c) of CAC

分, 代表的是氧-金属-氧之间的振动^[16]。在 $1\,387\text{ cm}^{-1}$ 处的峰是 C-H 拉伸振动峰。在 $3\,436\text{ cm}^{-1}$ 处出现的一个较宽的吸收峰是由 O-H 的拉伸振动引起的。从图 1(c)CAC 的零点电荷的测定可知, CAC 的零电荷点为 $\text{pH}=5.52$, 即当溶液 pH 值小于这个数值时, 材料表面为正电性, 当溶液 pH 值大于这个数值时, 材料表面则为负电性。

利用 FESEM 对 CAC 的形貌进行观察。见图 2, 材料的表面并不平整光滑, 主要以小颗粒形式聚集, 具有一定的分散程度。CAC 的氮气吸附/脱附曲线见图 3(a)。该吸附等温线属于 IV 型吸附等温线^[17], 且迟滞回线属于 H1 型, 说明材料具有相对较窄的介孔。图 3(b)的孔径分布曲线证实, CAC 中的孔结构以 $2\sim 5\text{ nm}$ 之间的介孔为主。

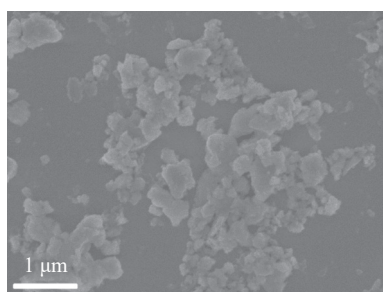


图2 CAC 的 FESEM
Fig.2 FESEM of CAC samples

2.2 反应溶液初始 pH 值对氟去除效率的影响

图 4 显示了溶液初始 pH 值对 CAC 吸附除氟效率的影响。当 pH 值由 4 升高到 5 时, 氟的去除效率有所增加, 对于初始氟离子浓度为 10 mg/L 的溶液, 氟去除效率达到 99.12% 。随着 pH 值的继续增加, 去除效率开始下降。当 pH 值为 10 时, 去除效率仅有 32.99% 。 OH^- 与 F^- 具有相近的离子半径, 随着溶液碱性的逐渐增强, 溶液中的 OH^- 会与 F^- 竞争活性吸附位点, 导致吸附去除效率不断下降^[14]。在弱酸性条件下, CAC 吸附 F^- 效果达到较佳。当溶液的酸性过强时, 部分 F^- 会与 H^+ 结合形成 HF , 即此时氢离子与氟离子结合力较强, 不利于吸附反应的进行。因此, 材料在氟溶液初始 pH 值为 5 时, 具有最高的去除效率。

2.3 吸附热力学研究

氟溶液初始浓度对吸附剂去除效率的影响见图 5。当氟溶液初始浓度从 10 mg/L 增加到 40 mg/L 时, 材料的氟吸附容量逐渐增加。当氟溶液初始浓度从 40 mg/L 增加到 50 mg/L 时, 吸附容量基本

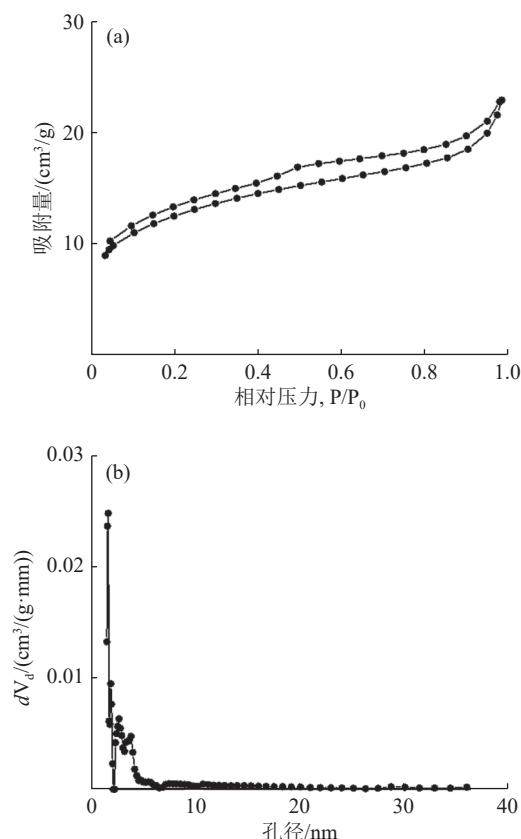


图3 CAC 的氮气吸附脱附曲线 (a) 和孔径分布 (b)
Fig.3 N_2 adsorption/desorption isotherm (a) and pore size distribution curve (b) of CAC

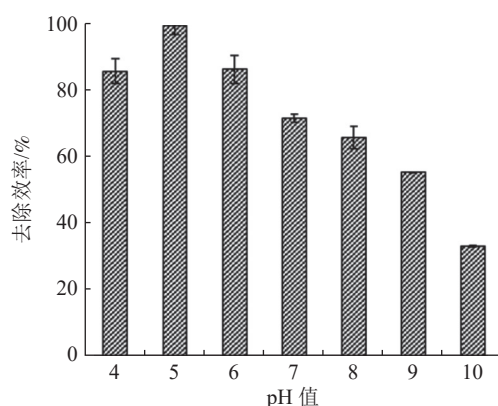


图4 溶液初始 pH 值对氟离子去除效率的影响
Fig.4 Effect of initial solution pH value on fluoride removal

保持稳定。随着初始浓度的增加, 材料与氟溶液之间的浓度梯度差逐渐增大, 吸附剂对氟离子的吸附作用会逐渐增强, 因此吸附量增加; 当浓度超过某一阈值时, 吸附剂对氟的吸附曲线逐渐平稳, 是由于吸附剂表面的活性位点已经基本被消耗导致的, 故吸附容量不再增加。

为探究氟溶液初始浓度对吸附实验的影响,

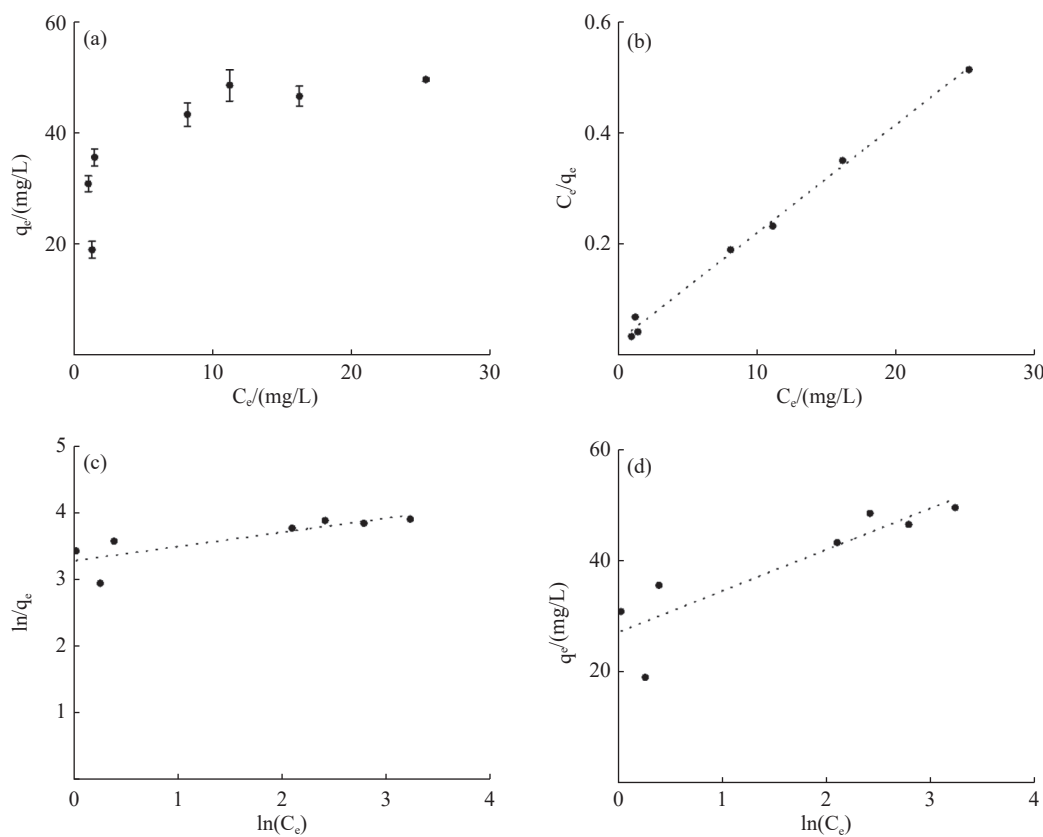


图5 CAC 吸附氟离子的吸附等温线 (a), Langmuir 线性拟合 (b), Freundlich 线性拟合 (c) 和 Temkin 线性拟合 (d)
Fig.5 Isotherm study of fluoride adsorption on CAC sample (a) and related data fitting by Langmuir (b), Freundlich (c) and Temkin (d) isotherm model

对实验结果采用 Langmuir (公式 1)、Freundlich (公式 2) 和 Temkin (公式 3) 吸附等温模型进行线性拟合^[18], 其中, K_L : Langmuir 常数, 单位为 L/mg; q_m : 理论每克材料吸附容量, 单位为 mg/g; K_F : 影响吸附容量的 Freundlich 常数; $1/n$: Freundlich 异质因子; β : 与吸附能的变化有关的 Temkin 常数; A_T : 影响吸附强度的 Temkin 常数, 单位为 mg/L。

$$c_d/q_e = (1/q_m K_L) + c_d/q_m \quad (1)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \ln C_e/n \quad (2)$$

$$q_e = \beta \ln A_T + \beta \ln C_e \quad (3)$$

材料的 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 等温吸附模型拟合曲线见图 5 (b, c, d), 计算所得的相关模型参数见表 1。其中, Langmuir 等温吸附模型拟合的相关系数 R^2 为 0.995 5, 而 Freundlich 和 Temkin 等温吸附模型拟合的 R^2 均小于 0.8。因此, CAC 材料对氟离子的吸附更符合 Langmuir 吸附等温模型。通过 Langmuir 吸附等温模型公式

计算得到的饱和吸附容量为 56.28 mg/g, 与实际的最大吸附容量 49.38 mg/g 接近, 进一步说明材料对氟的吸附遵循 Langmuir 吸附等温模型, 即氟离子在材料上的吸附属于单分子层吸附。不同材料对氟的吸附能力比较见表 2, CAC 对氟的最大吸附容量为 56.28 mg/g, 在同类稀土金属复合物中处于中上水平。

表 1 CAC 吸附氟离子的等温线参数

Table 1 Parameters of isotherm models of CAC	
Isotherm 模型	在 298 K, pH=5.0 时的拟合参数
Langmuir	$K_L=0.8159$ L/mg, $q_m=56.28$ mg/g, $R^2=0.9955$
Freundlich	$K_F=26.5015$ /g, $n^{-1}=0.2120$, $R^2=0.6763$
Temkin	$\beta=334.0486$, $A_T=38.3172$ L/mg, $R^2=0.7874$

CAC 在温度为 288、298、308 和 318 K 下的氟去除效率见图 6(a)。材料在不同温度下对氟的去除效率表现出一致的变化趋势, 均随着温度的升高而不断增加。其中, 在温度为 308 K 时, 对氟的去除效率能够达到近 100%。温度升高后, 分子的热运动加剧, 增加了吸附剂与吸附质的碰撞机

表2 不同材料对氟离子的吸附能力比较
Table 2 Comparison of maximum adsorption capacity of fluoride by various samples

吸附剂	pH值	反应时间/h	$q_m/(mg/g)$
活性氧化铝 ^[19]	7.0	16	0.96
Fe-Al-Ce复合材料 ^[20]	7.0	36	2.22
Ce(IV)+Zr(V) 混合氧化物 ^[21]	6.0	2	19.50
Fe-La 复合材料 ^[22]	6.0	--	27.42
Al-Ce 氧化物 ^[23]	6.0	24	27.50
棉状 Ca-Al-La 复合材料 ^[24]	7.0	3	29.30
Ca-Al-Ce 三元复合材料	5.0	12	56.28
分层钙铁 Ca-Fe 双金属氧化物 ^[25]	5.0	0.67	60.97
层状 Al-Zr-La 三金属氢氧化物 ^[26]	3.0	24	90.68

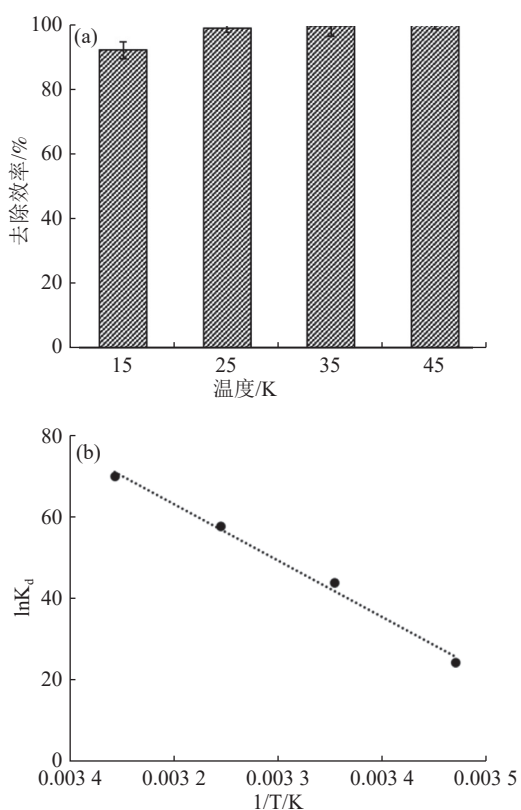


图6 反应温度对氟离子吸附的影响 (a) 和范德霍夫曲线 (b)

Fig.6 Effect of temperature on fluoride removal (a) and Van der hoff curve (b)

会，从而吸附剂对氟的去除效率会增加。

材料的范德霍夫曲线见图6(b)，并根据公式(4)~(6)计算相关热力学参数^[27]，其中，T：绝对温度，单位为K；R：气体常数， $8.314 J mol^{-1} K^{-1}$ ； K_d ：对应温度下的分配系数。相关计算数据列于表3中。材料对氟的吸附实验中， ΔH^0 和 ΔS^0 值均为正值，说明反应为吸热过程，并且当反应在进

行时，体系中熵值增大、混乱度增加。由计算可知 ΔG^0 为负值，且温度从288 K提升到318 K时，负值会增加，说明吸附剂对氟的吸附能力与温度呈正相关，温度的提升有利于吸附反应的进行。

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (4)$$

$$\ln K_d = -\Delta H^0 / R T + \Delta S^0 / R \quad (5)$$

$$K_d = m q_e / C_e \quad (6)$$

表3 CAC 吸附氟的热力学参数
Table 3 Thermodynamic parameters of fluoride adsorption by CAC

温度/K	$\Delta G^0/(kJ/mol)$	$\Delta H^0/(kJ/mol)$	$\Delta S^0/(J/(mol \cdot K))$
288	-5.86		
298	-10.89		
308	-14.79	114.91	420.34
318	-18.51		

2.4 吸附动力学研究

图7(a)为反应时间对CAC吸附氟离子性能的影响。在反应的前1 h内，材料的吸附速率很快，能达到平衡吸附容量的一半以上。在1~36 h时，材料的吸附速率逐渐下降。12 h左右，达到吸附平衡，继续增加反应时间，吸附容量几乎不再增加。在反应初始阶段，水溶液中存在大量氟离子，材料表面上有充足的吸附位点，可以将氟离子快速的吸附到吸附剂上。反应继续进行，活性吸附位点不断地被消耗，吸附容量将逐渐达到饱和。将吸附实验结果采用拟一阶动力学模型、拟二阶动力学模型和颗粒内扩散模型进行拟合^[28]，见图7(b, c, d)，并根据公式(7)、(8)和(9)进行参数计算，其中 q_t ：时间t下的吸附容量，单位为mg/g； K_1 ：拟一阶动力学模型参数，单位为 min^{-1} ； K_2 ：拟二阶动力学模型参数，单位为 $min/(g \cdot min)$ ； K_{id} ：内扩散模型参数，单位为 $min/(g \cdot min^{1/2})$ ；C：边界层厚度的截距，单位为mg/g。相关计算参数见表4。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (7)$$

$$t/q_t = t/q_e + 1/K_2 q_e^2 \quad (8)$$

$$q_t = K_{id} t^{1/2} + C \quad (9)$$

CAC吸附氟的数据用拟二阶力学模型拟合得到的相关系数为0.999 6，明显高于其他动力学模型拟合得到的相关系数。由拟二阶动力学模型计

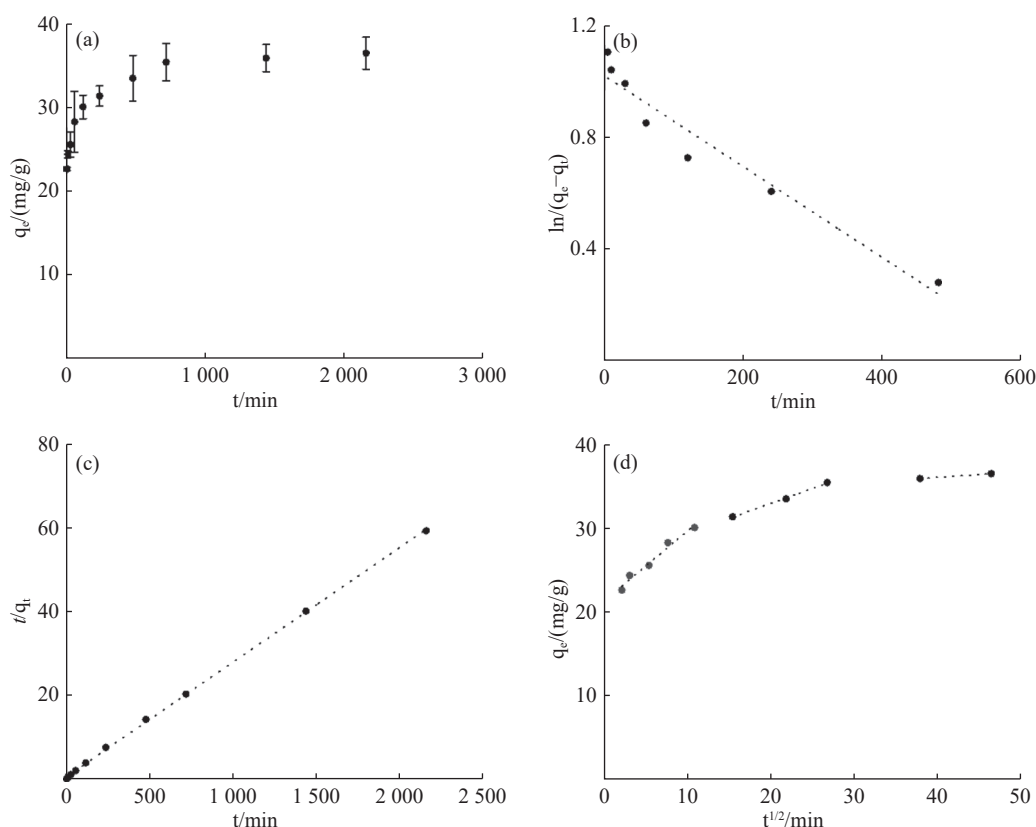


图7 CAC 吸附氟离子的吸附动力学曲线 (a), 拟一阶动力学模型拟合 (b), 拟二阶动力学模型拟合 (c) 和颗粒内扩散模型拟合 (d)

Fig.7 Kinetic study of fluoride adsorption by CAC (a) and related data fitting by pseudo-first-order (b), pseudo-second-order (c) and intra-particle diffusion (d) models

表4 CAC 吸附氟的动力学参数

动力模型	在298 K, pH = 5.0时的拟合参数
伪一阶	$q_{e, cal} = 10.43 \text{ mg/g}$, $K_1 = 0.0016 \text{ min}/(\text{g} \cdot \text{min})$, $R^2 = 0.9554$
伪二阶	$q_{e, cal} = 36.49 \text{ mg/g}$, $K_2 = 0.0013 \text{ min}/(\text{g} \cdot \text{min})$, $R^2 = 0.9966$
粒子内扩散	$K_{i1} = 0.8261 \text{ min}/(\text{g} \cdot \text{min})$, $R^2 = 0.9728$
	$K_{i2} = 0.3540 \text{ min}/(\text{g} \cdot \text{min})$, $R^2 = 0.9980$
	$K_{i3} = 0.0687 \text{ min}/(\text{g} \cdot \text{min})$, $R^2 = 0.9999$

算材料的平衡吸附容量为 36.50 mg/g , 与实际的平衡吸附容量 35.34 mg/g 接近。上述结果表明, 材料对氟的吸附遵循拟二阶动力学模型, 吸附剂对氟的吸附主要是以化学吸附为主。从图7(d)可以看出拟合曲线呈现出多段线性关系, 表明吸附反应中颗粒内扩散步骤不是唯一的速率控制步骤。图中的三段线性过程分别如下: 第一阶段是由外部传质控制的膜扩散; 第二个过程是由颗粒内或孔隙扩散控制的逐步吸附过程; 最后一阶段是吸附平衡阶段。

2.5 共存离子对氟吸附的影响

废水中除了目标污染物氟离子外, 还会存在

许多阴阳离子, 是吸附材料性能的重要考查因素之一。废水中可能存在的六种典型阴离子对CAC吸附氟离子的影响见图8。加入不同浓度的共存阴离子, 吸附剂对氟的去除效率略有差异。CAC对氟的去除效率随着共存离子的浓度从 0.01 mol/L 增加到 0.1 mol/L 而逐渐下降。 Cl^- 的存在 ($0.01 \sim 0.1 \text{ mol/L}$) 对CAC吸附氟离子的影响较小, 这是因为 Cl^- 的 Z/r 值 (键参数) (5.52) 较小, 而吸附剂倾向于优先捕获 Z/r 值较大的离子, 此外 Cl^- 是一种低亲和力的配体, 它的吸附主要是通过和吸附材料进行外球络合^[29]。 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 的存在对CAC吸附氟离子的影响较大。因为 CO_3^{2-} 的 Z/r 值比较大, 为 11.23 , 吸附剂会优先吸附 CO_3^{2-} , 导致吸附材料上吸附位点被占据, 降低吸附剂对氟的吸附去除效率。 HCO_3^- ($1.56\text{\AA}$) 的离子半径与氟离子 ($1.33\text{\AA}$) 相近, 且 HCO_3^- 在溶液中会释放出与氟离子竞争的 OH^- , 因此 HCO_3^- 的存在也会影响吸附剂对氟的吸附去除效率^[29]。此外, 由图1(c)CAC的零电荷点测定可知, 材料在

处于不同的溶液 pH 值环境时，表明会携带不同的电荷，在酸性时材料表面显电正性，有利于吸附带负电的氟离子；当处于中性或碱性条件下，材料表面显电负性，不利于吸附带负电的氟离子。而 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 在水中会水解，使得水体环境 pH 值增大，从而导致材料表面电性由正变负，此时材料吸附氟离子效果也明显变差。

2.6 CAC 吸附除氟机理探究

深入了解吸附材料的性质特征，探究吸附机制，对吸附实验过程的预测和吸附剂的制备具有重要的指导意义。对吸附前后的 CAC 材料进行 XPS 分析，结果见图 9。从图 9(a) 中可看出，材料表面吸附前有 Al、Ca、O 和 Ce 的存在；吸附反应完成之后，在结合能为 688.38 eV 的地方出现了 F 1s 的新峰，证明氟被成功的吸附到吸附剂上。由图 9(b) 可知，F 1s 分谱图被分成两个明显的峰，结合能分别为 683.74 eV 和 688.39 eV。结

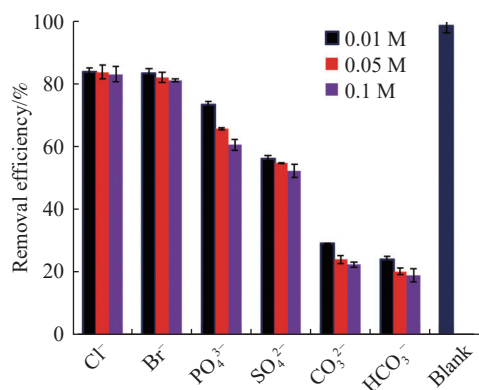


图 8 共存阴离子对 CAC 吸附除氟的影响
Fig.8 Effect of co-existing anions on fluoride removal by CAC

合能位于 683.74 eV 处的峰是有机氟化物 R-M-F 的峰 (M=Al、Ce、Ca)，688.39 eV 处的峰是无机氟化物 MF_n 的峰，说明金属元素在此实验中参与了吸附^[30]。

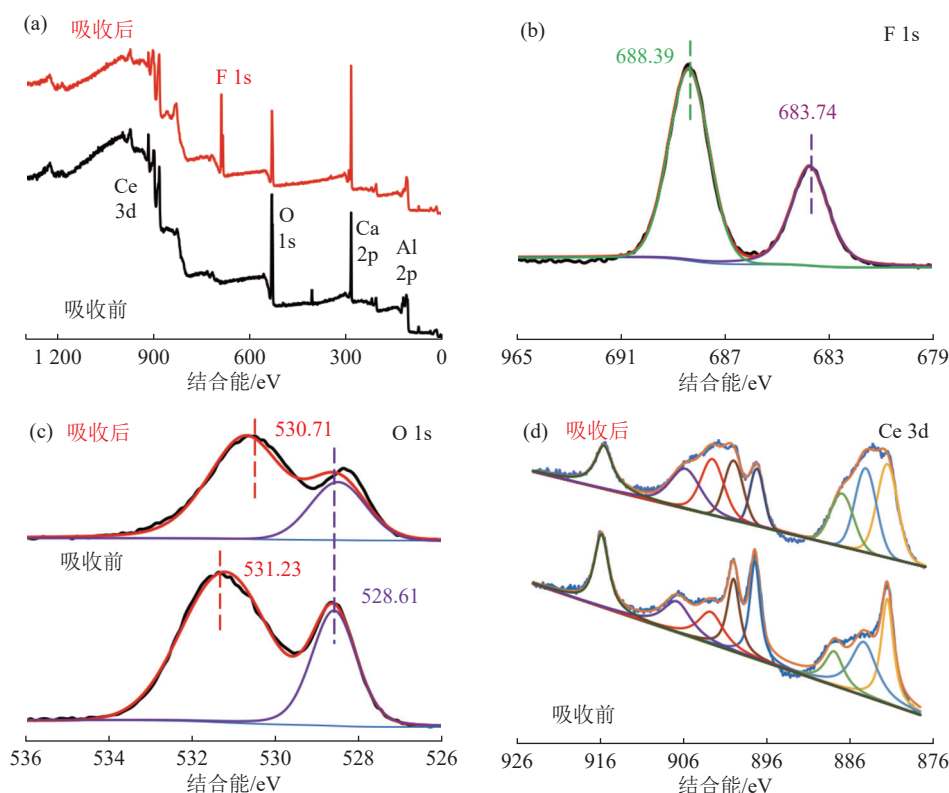
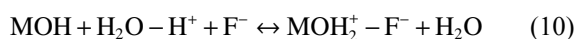


图 9 CAC 吸附氟前后的高分辨率 XPS
Fig.9 XPS survey spectra (a), high resolution XPS spectra of F 1s (b), O 1s (c) and Ce 3d (d) of CAC before and after adsorption

吸附氟离子之前 O 1s 的高分辨率能谱见图 9(c)，在结合能为 528.61 eV 和 531.21 eV 处出现了两个不同的氧峰，分别归属于金属氧化物（表示为 M-O）和金属氢氧化物（表示为

M-OH）。吸附氟离子后 O 1s 的结合能位置发生了变化，结合能位于 531.21 eV 处的峰移动到 530.71 eV，表明材料表面的羟基官能团参与了此次吸附反应。图 9(d) 为吸附氟离子之前 Ce 3d 的

高分辨率能谱。特征峰的结合能位于 881.54、884.35、887.92、897.43、900.00、902.73、906.79 和 915.85 eV 八处, 其中前峰是 Ce 3d 5/2, 后峰对应 Ce 3d 3/2。吸附氟离子之后的 CAC 材料中 Ce 的高分辨率能谱可以分为: 881.53、884.13、886.97、897.20、899.98、902.53、905.78 和 915.57 eV。峰值的移动表明稀土元素铈参与了氟吸附反应^[30]。综合上述分析结果, 提出氟离子在钙-铝-铈三元复合物上可能的吸附机理为静电吸引和羟基与氟的螯合作用。可能的吸附机制(式 10, 11)如下:



3 结 论

(1) 氟离子溶液的初始 pH 值对吸附去除效率有影响, 当 pH 值为 5 时 CAC 表现出较佳的吸附性能; CAC 对氟的吸附是一个自发的、以化学吸附为主的吸热过程; CAC 对氟的吸附遵循 Langmuir 吸附等温模型和拟二阶动力学模型; 计算得到的 Langmuir 最大吸附容量为 56.28 mg/g, 在目前氟吸附剂材料中处于中上水平。

(2) CAC 在 Cl^- 、 Br^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 等众多阴离子的存在下仍然能够保持较好的氟去除效率, 说明其在实际应用中具有一定的潜力。

(3) 静电吸引和吸附剂表面羟基与氟离子之间的离子交换是 CAC 吸附除氟的主要机理; 根据软硬酸碱原理, 金属元素在吸附氟离子的过程中也起到了一定的作用。

参考文献:

- [1] 刘棋勇, 赖杨. 贵州务川双河重晶石-萤石矿成矿地质特征及成因分析[J]. *矿产综合利用*, 2022(1):29-36.
- [2] 刘亮强, 冯永山. 含氟废水处理工艺综述[J]. *铜业工程*, 2022(2):92-95+100.
- [3] 张钰卿, 刘佳, 许兵, 等. 含氟废水处理中的除氟吸附技术研究进展[J]. *净水技术*, 2022, 41(5):23-29+61.
- [4] 董建威. 初沉-混凝沉淀-吸附工艺处理高浓度含氟废水工程实例[J]. *工业水处理*, 2014, 34(8):82-84.
- [5] KIM G, PARK S. Chloride Removal of Calcium Aluminate-Layered Double Hydroxide Phases: A Review[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2021, 18(6):2797.
- [6] STEPEC D, PONIKVAR-SVET M. Fluoride in human health and nutrition[J]. *Acta Chimica Slovenica*, 2019, 66(2):255-275.
- [7] Qiying Zhang, Panpan Xu. Hydrogeochemistry and fluoride contamination in Jiaokou Irrigation District, Central China: Assessment based on multivariate statistical approach and human health risk[J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 741:140460.
- [8] JHA S K, MISHRA V K, et al. Fluoride in the environment and its metabolism in humans [M]. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2011, 711: 121-142.
- [9] 田追, 张震, 卢嫚, 等. 新型除氟吸附材料的研究进展 [J]. *化工进展*, 2022, 41(6): 3051-3062.
- [10] 邓书平, 牟淑杰. 改性膨润土吸附处理含氟废水实验研究[J]. *矿产综合利用*, 2010(5):33-36.
- [11] 黎原小溪, 王银叶. 改性沸石对含氟地下水的除氟效果研究[J]. *矿产综合利用*, 2008(5):19-22.
- [12] 王盼盼, 陈林, 杨晓军, 等. 四川典型轻稀土赋存状态[J]. *矿产综合利用*, 2019(6):60-64.
- [13] ZHANG Y Q, LIU J, XU B, et al. Research progress of adsorption technology for defluorination in fluoride-containing wastewater treatment[J]. *Water Purification Technology*, 2022, 41(5):23-29+61.
- [14] DONG J W. Treatment of highly concentrated fluoride-containing wastewater by preliminary sedimentation-coagulation precipitation-adsorption process[J]. *Industrial Water Treatment*, 2014, 34(8):82-84.
- [15] TIAN Z, ZHANG Z, LU M, et al. New adsorption materials for removing fluoride from wastewater: A review [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2022, 41(6): 3051-3062.
- [16] DENG S P, MU S J. Experimental research on treatment of fluoride-containing wastewater by bentonite[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2010(5):33-36.
- [17] LIYUAN X X, WANG Y Y. A study on removal of fluorides from groundwater by modified zeolite[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2008(5):19-22.
- [18] WANG P P, CHEN L, YANG X J, et al. Study on occurrence

of rare earth in Dalucao, Dechang, Sichuan[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(6):60-64.

[13] KUNHIKRISHNAN A, RAHMAN M A, et al. Rare earth elements (REE) for the removal and recovery of phosphorus: A review[J]. *Chemosphere*, 2022, 286:131661.

[14] XU Y F, DING Y, et al. In-situ synthesis of calcium aluminum layered double hydroxides for advanced treatment of leachate biochemical tail water[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 701:134891.

[15] 文伟, 陈福林, 于新文, 等. 某含硫萤石重晶石共生萤石矿碳铈稀土矿疏脱除必要性及回收试验[J]. *矿产综合利用*, 2019(6):45-48.

WEN W, CHEN F L, YU X W, et al. Experimental study on the necessity and recovery of sulfur removal from a fluorocarbon-cerium rare earth ore associated with fluorite barite[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(6):45-48.

[16] 张笛. Al-Mn-La 复合金属氧化物的制备及其对水中氟和磷的去除 [D]. 扬州: 扬州大学, 2019.

ZHANG D. Preparation of Al-Mn-La composite metal oxides and their removal of fluoride and phosphate from water [D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2019.

[17] SING K S W, EVERETT D H, et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1982, 54(11):2201-2218.

[18] 王曼曼, 石林, 张洋洋, 等. 伊利石合成沸石相吸附材料及对水中 Ni^{2+} 的吸附[J]. *矿产综合利用*, 2021(2):192-198.

WANG M M, SHI L, ZHANG Y Y, et al. Adsorption of Ni^{2+} from aqueous solutions by zeolite phase adsorption materials synthesized from illite[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(2):192-198.

[19] KU Y, CHIOU H M. The adsorption of fluoride ion from aqueous solution by activated alumina[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2002, 133(1-4):349-361.

[20] CHEN L, WU H-X, et al. Granulation of Fe-Al-Ce nano-adsorbent for fluoride removal from drinking water by spray coating on sand in a fluidized bed[J]. *Powder Technology*, 2009, 193(1):59-64.

[21] GHOSH A, CHAKRABARTI S, et al. Agglomerated nanoparticles of hydrous Ce(IV)+Zr(IV) mixed oxide: Preparation, characterization and physicochemical aspects on fluoride adsorption[J]. *Applied Surface Science*, 2014,

307:665-676.

[22] WANG J, WU L, et al. Simultaneous and efficient removal of fluoride and phosphate by Fe-La composite: Adsorption kinetics and mechanism[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 753:422-432.

[23] LIU H, LI Z, et al. Preparation of Al-Ce hybrid adsorbent and its application for defluoridation of drinking water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1-3):424-430.

[24] XIANG W, ZHANG G, et al. Synthesis and characterization of cotton-like Ca-Al-La composite as an adsorbent for fluoride removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 250:423-430.

[25] TANG D, ZHANG G. Efficient removal of fluoride by hierarchical Ce-Fe bimetal oxides adsorbent: Thermodynamics, kinetics and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283:721-729.

[26] ZHOU J, ZHU W, et al. Highly selective and efficient removal of fluoride from ground water by layered Al-Zr-La Tri-metal hydroxide[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 435:920-927.

[27] 汪鑫, 邓寅祥, 许继芳, 等. 铁酸锌配碳选择性还原的热力学分析和实验研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(2):167-171.

WANG X, DENG Y X, XU J F, et al. Thermodynamic analysis and experimental study on selective reduction of zinc ferrite with carbon[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(2):167-171.

[28] 蒲星宏, 杜新和, 王国传, 等. 工业偏钛酸为原料制备 H_2TiO_3 锂离子筛及其吸附性能研究[J]. *矿产综合利用*, 2021(4):176-181.

PU X H, DU X H, WANG G C, et al. Preparation and adsorption performance study of H_2TiO_3 lithium ion sieve with industrial metatitanic acid as raw material[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(4):176-181.

[29] PREETHI J, KARTHIKEYAN P, et al. Facile synthesis of Zr^{4+} incorporated chitosan/gelatin composite for the sequestration of Chromium(VI) and fluoride from water[J]. *Chemosphere*, 2021, 262:128317.

[30] WANG L, XIE Y, et al. Insight into mechanisms of fluoride removal from contaminated groundwater using lanthanum-modified bone waste[J]. *Rsc Advances*, 2017, 7(85):54291-54305.

(下转第32页)

Surface Inorganic Modification of Fly Ash and its Properties in Filling Nylon 6

YAO Guoxin, WANG Caili, WANG Bin, QIU Ying, WANG Zhixue, YANG Runquan
(College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China)

Abstract: Nano magnesium hydroxide was coated on the surface of fly ash by non-uniform nucleation method to carry out inorganic modification. The influence of different magnesium hydroxide coating amount ($m_{\text{Mg(OH)}_2}/m_{\text{fly ash}}$) on the coating effect of composite powder was investigated. The structure, surface functional groups, morphology and stability of the composite powder were characterized by SEM, XRD, FTIR and TG. Nylon 6 composite was prepared by filling nylon 6 with composite powder. The mechanical properties, thermal deformation temperature, melt index and flame retardancy of the composite were tested. The results show when the coating content is 70%, the surface of fly ash is coated with nano magnesium hydroxide with regular morphology and uniform size, and the specific surface area of the composite powder increases from 1.72 m²/g to 56.62 m²/g. The mechanical properties and flame retardancy of nylon 6 composites are better than those of pure nylon 6. Fly ash-based composite powder can replace pure magnesium hydroxide to fill nylon 6, and solve the problem of poor compatibility and dispersion when fly ash and pure magnesium hydroxide are used as fillers alone.

Keywords: fly ash; magnesium hydroxide; Nylon 6; flame retardancy; mechanical properties

////////////////////////////////////
(上接第 10 页)

Fluoride Removal by Calcium-aluminum-cerium Ternary Composite: Adsorption Performances and Mechanism

LIU Yuqiu, GAO Zihang, ZHOU Hui, ZHANG Yongkui, WANG Yabo
(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610065, China)

Abstract: Fluoride-containing industrial wastewater poses great threat to environmental safety and human health. In this study, calcium-aluminum-cerium ternary composite (CAC) was synthesized by co-precipitation method, and characterized by XRD, FTIR, N₂ adsorption, SEM, etc.. The performances and mechanisms of F⁻ adsorption by CAC were thoroughly investigated. Experimental results showed that weakly acidic environment (pH 5.0) was favorable for F⁻ removal by CAC adsorption. F⁻ adsorption by CAC was a spontaneous and endothermic process, which could be well described by the Langmuir model. The maximum adsorption capacity was calculated to be 56.28 mg/g, while the adsorption equilibrium reached at about 12 h. The pseudo-second-order kinetic model fitted the adsorption kinetic well. F⁻ adsorption was remarkably affected by the co-existing CO₃²⁻ and HCO₃⁻, while Cl⁻, Br⁻, SO₄²⁻ influenced F⁻ adsorption little. Electrostatic attraction and ion exchange were considered to be the main adsorption mechanisms.

Keywords: ternary composite; rare earth; fluoride ion; adsorption; wastewater