

负载 Ce^{4+} 的脲醛树脂吸附剂的除氟性能

陈 斌, 赵祎舒, 谢剑南, 唐双凌*

南京理工大学 环境与生物工程学院, 江苏 南京 210094

摘要: 在传统方法合成的脲醛树脂中负载 Ce^{4+} 形成新型的除氟吸附材料(Ce-UF)。通过静态实验的方法, 对实验的影响因素如 pH、温度、其他干扰离子等进行研究。实验结果表明, 在 25 °C 下, Ce-UF 吸附氟离子的理论最大吸附容量为 40.2 mg/g, Ce-UF 吸附氟离子的吸附过程更符合二级动力学模型; Langmuir 等温吸附模型适合模拟吸附过程; Ce-UF 吸附氟离子的过程为离子交换为主的吸附过程。对吸附剂进行 SEM、FTIR、XRD 以及等电点分析探究其吸附机理。吸附剂可以使用 NaOH 进行再生, 再生后的吸附剂依旧具备较高的除氟性能。现阶段的研究表明该吸附材料在处理含氟废水中具有潜在的工业应用价值。

关键词: Ce^{4+} 负载; 脲醛树脂; 吸附; 再生

中图分类号: TL941 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2017)06-0447-07

doi: 10.7538/hhx.2017.YX.2016071

Removal of Fluoride From Aqueous Solution by Urea Formaldehyde Resin Loaded Ce^{4+}

CHEN Bin, ZHAO Yi-shu, XIE Jian-nan, TANG Shuang-ling*

School of Environment and Biological Engineering,
Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China

Abstract: In this paper, a new adsorbent was synthesized by loading Ce^{4+} on the traditional urea formaldehyde resin for the removal of fluoride from aqueous solution. The factors affecting the experiment such as pH, temperature and coexisting anions were studied by static experiments. The results show that the maximum theoretical adsorption capacity are 40.2 mg/g at 25 °C. It is well fitted by pseudo-second-order model and Langmuir equation can describe the adsorption capacity precisely. The mechanism of adsorptions is ion exchange. The characteristics of adsorption are identified by SEM, FTIR, XRD and isoelectric point test. Adsorbent can be regenerated by NaOH, the regeneration of the adsorbent still have a great fluoride removal performance. At the present study, the adsorption material can be an effective adsorbent for the treatment of fluoride waste water.

Key words: loading Ce^{4+} ; urea formaldehyde resin; adsorption; regeneration

收稿日期: 2016-07-25; 修订日期: 2016-12-05

基金项目: 江苏省环保科研课题(No. 2013007); 南京理工大学自主科研专项计划资助项目(No. 30916011308)

作者简介: 陈 斌(1992—), 男, 江苏宜兴人, 硕士研究生, 环境工程专业, E-mail: 773826323@qq.com

* 通信联系人: 唐双凌(1971—), 男, 广西桂林兴安人, 博士, 副研究员, 环境工程专业, E-mail: tshling@163.com

氟是地球上分布最广的元素之一,其化学性质非常活泼,因此,大部分的氟以离子化合物的形式存在于水体和土壤中。对于人体而言,适量的氟摄入对人体有益,有助于防止蛀牙等;但过量的氟摄入会导致氟骨病等疾病,危害人类健康。在中国,饮用水中的氟离子质量浓度标准为 1 mg/L,严于世界卫生组织制定的 1.5 mg/L 标准^[1];同时,我国含氟废水的工业排放标准为 10 mg/L。

随着现代工业的发展,氟及其化合物在工农业中被广泛使用,而在核工业中,在核燃料循环的铀转化、铀浓缩和核燃料元件生产环节中,会产生一定数量的含氟废液。对于含氟废水的工业处理一般采用化学沉淀法,但化学沉淀法处理后的含氟废水质量浓度一般在 30 mg/L 左右,无法满足工业含氟废水排放的要求,因此在化学沉淀法后一般会采取吸附法、离子交换法、电渗析等方法进行深度处理。离子交换所需要的离子交换树脂成本较高,电渗析法所需的能耗较大,使得以上两种处理方法都很难应用于工业化中。吸附法依靠吸附材料吸附含氟废水中的氟离子,因此,制备吸附容量高、吸附选择性好、可重复循环利用的吸附材料可实现吸附法在工业中的应用。

国内外对于吸附法吸附氟离子的研究广泛,Thakre 等^[2]将镧负载于壳聚糖,得到最大吸附容量为 4.7 mg/g 的含镧吸附剂,用盐酸再生后,其再生率在 80% 以上;Santra 等^[3]将铈负载于纤维素上,该材料采用 NaOH 溶液可将吸附后的吸附剂进行再生,但再生 2~3 次后,其再生率较差;李永富等^[4]以乙二醇二缩水甘油醚(EGDE)交联壳聚糖,同时以 La^{3+} 为螯合剂改性交联后的壳聚糖,得到的新型吸附剂对含氟废水的去除率可达 90%,其吸附容量可到 25.7 mg/L。综上所述,现有的含氟废水吸附处理方法仍存在吸附容量较低和/或再生性较差的问题,因此,制备一种同时满足吸附容量高和再生性良好的吸附剂具有十分重要的意义。

本工作拟将 Ce^{4+} 与脲醛树脂(UF)通过螯合作用复合,考察复合形成的 Ce-UF 吸附剂的吸附容量和再生性能,同时考察其对核工业含氟废液中的氟离子的吸附选择性。

1 实验

1.1 试剂与仪器

甲醛(分析级)、尿素(工业级),南京市经济开发有限公司;氢氧化钠,分析级,天津市科密欧化

学试剂有限公司;乙酸,分析级,上海申博化工有限公司;四水合硫酸铈,优级纯,上海试一试剂有限公司;硫酸、二水合柠檬酸三钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氟化钠,分析纯,上海埃彼化学试剂有限公司;硝酸钠,分析纯,西陇化工股份有限公司;无水乙酸钠,分析纯,江苏永华精细化学品有限公司;去离子水,自制。

ZTJ-1205 型精密增力电动搅拌器,上海众托实业有限公司;AL204 分析天平,精度 0.0001 g 梅特勒-托利多仪器有限公司;DHG-9240A 电热恒温鼓风干燥箱、P2F-0630 真空干燥箱,上海精宏实验设备有限公司;SPECORD50plus 紫外-可见分光光度计,德国耶拿分析仪器股份公司;Is10 傅里叶红外光谱仪,美国 Nicolet 公司;JSM-6380LV 扫描电子显微镜,日本 JEOL 公司;HNY-100B 全温度振荡培养箱,上海仪器仪表科技有限公司;pHs-3C pH 计、E-201-C pH 复合电极,上海精密科学仪器有限公司;78-1 磁力加热搅拌器,金坛市江南仪器厂;217-01 参比电极、PF-1 氟离子选择电极,上海仪电科学仪器股份有限公司;Jj500 电子天平,常熟市双杰测试仪器厂;D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪,德国 Bruker AXS Gmbh 公司。

1.2 Ce-UF 的制备原理和 Ce-UF 吸附氟离子的吸附原理

负载和吸附机理示于图 1。由图 1 可见,在负载阶段,根据软硬酸碱理论, Ce^{4+} 可归纳为“硬酸类”,氨基与羟基属于典型的 Lewis 碱性基团,通过“硬亲硬”原则这两者之间可以形成稳定的螯合物(图 1(a));在吸附阶段,结合实验结果和等电点理论分析, Ce^{4+} 周围的阴离子与 F^- 发生了离子交换作用(图 1(b))。

1.3 Ce-UF 的合成

取 100 mL 500 mg/L 的 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液于 250 mL 的锥形瓶中,用移液管移取 1 mL 液态脲醛树脂于锥形瓶中,将锥形瓶置于转速为 180 r/min 的恒温振荡箱中,振荡温度 298 K,经过 8 h 振荡后,通过滤纸过滤,并用蒸馏水洗涤,将洗涤后的 Ce-UF 放入真空干燥箱中,设定干燥温度为 353 K,经 10 h 烘干后,使用研钵研磨固体成粉状后,使用筛网进行筛分,筛分后的粉末放入样品袋中以备实验使用。

1.4 扫描电镜(SEM)分析

SEM 分析用于观测吸附材料的表面形貌。

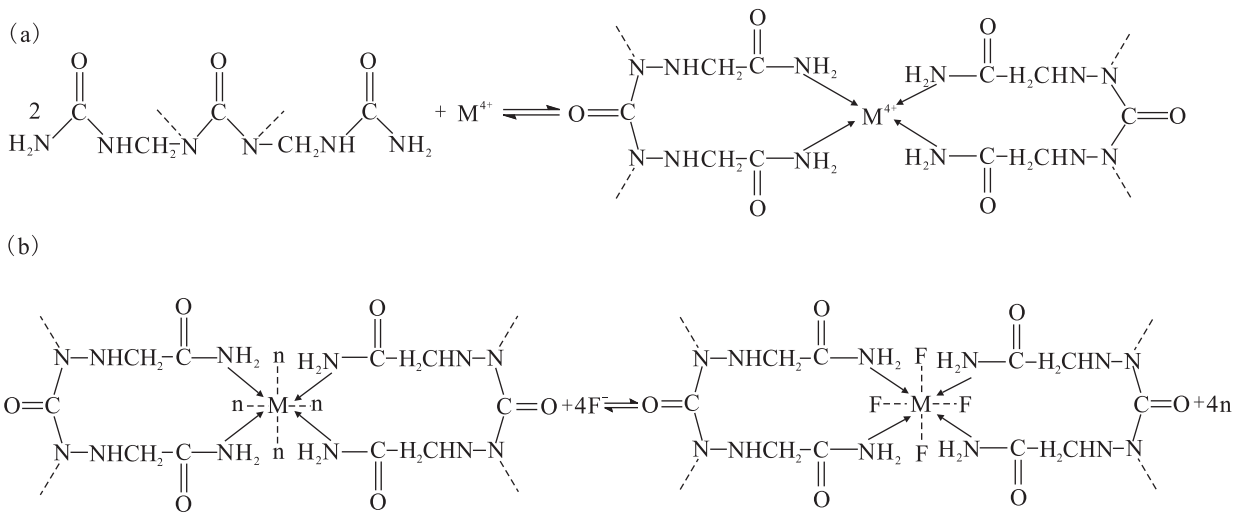


图 1 负载机理(a)和吸附机理(b)
Fig. 1 Mechanism of Ce^{4+} load(a) and fluoride remove(b)

1.5 X 射线衍射(XRD)的研究

X 射线衍射用于探测材料的晶型变化。

1.6 傅里叶红外光谱(FTIR)分析

傅里叶红外光谱图用于研究官能团变化。

1.7 等电点测试

等电点测试用于分析吸附原理。

1.8 吸附实验

所有实验都是将 50 mL 的含 F^- 溶液置于 250 mL 的锥形瓶中,加入定量吸附剂后,放入恒温振荡箱中以 180 r/min 的转速振荡,待吸附达到平衡后,过滤,用 F^- 选择电极法测定溶液中的 F^- 浓度,通过溶液中前后 F^- 浓度的变化确定吸附剂的吸附效果。通过改变影响吸附实验结果各因素:溶液初始 pH、吸附时间以及其他阴离子,来评价吸附剂的吸附性能。

1.9 再生实验

将吸附过滤后的吸附剂置于真空干燥箱烘干,烘干后的吸附剂浸入 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中,放入恒温振荡箱中振荡 4 h 后过滤,将滤渣

浸泡于去离子水中,用稀硫酸调节 $pH=2.5\sim 2.6$,置于恒温振荡箱振荡 4 h 后过滤,此时的滤渣烘干后便为再生后的吸附剂。

2 结果和讨论

2.1 SEM 分析

图 2 为 UF、Ce-UF 和 Ce-UF-F 的扫描电镜图。从图 2(a)可看出,单纯的 UF 树脂表面较为松散;比较图 2(b)可以发现,原本松散的表面变得密集,提供了更多的可吸附位点,有利于吸附的进行。通过比较图 2 (b)和(c),可以发现吸附剂吸附前后的表面形貌发生了微粒粒径的改变,这可能是大量的 F^- 与 Ce^{4+} 周围的负离子进行离子交换而导致微粒出现了粒径上的变化。

2.2 XRD 分析

对 UF 和 Ce-UF 进行 X 射线衍射分析,其结果示于图 3。由图 3 可以看出,对脲醛树脂而言, $2\theta=22.24^\circ$ 、 24.91° 和 27.81° 为晶体的特征峰,当负载 Ce^{4+} 后,在这三个角度上的特征峰均出现不

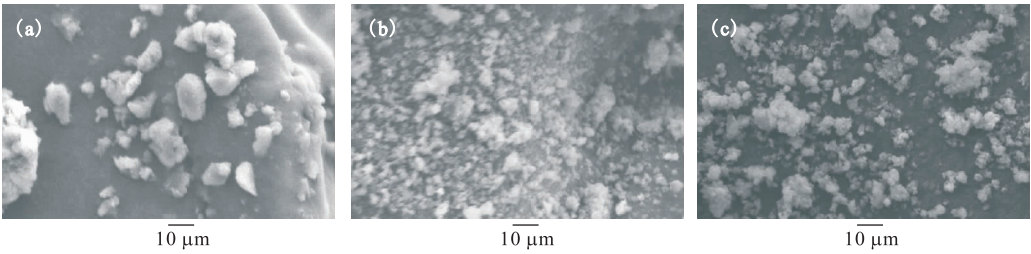


图 2 UF(a)、Ce-UF(b)和 Ce-UF-F(c)的扫描电镜图
Fig. 2 SEM images of UF(a), Ce-UF(b) and Ce-UF-F(c)

同程度的减弱,这主要是由于氨基和羟基与 Ce^{4+} 发生了配位反应,成为配体的氨基与羟基致使大量氢键出现断裂,破坏了其晶型结构。在三个特征峰出现减弱的同时,出现了两个新的特征峰,其 2θ 分别为 7.71° 和 31.07° ,这两个峰可能是 Ce^{4+} 负载后形成的结晶衍射峰。

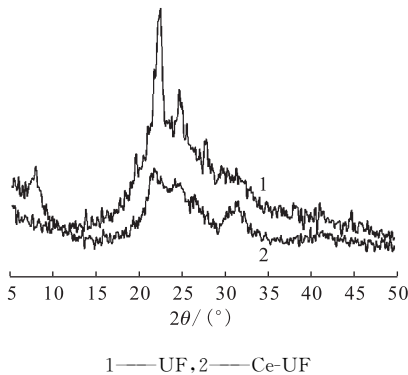


图 3 UF 和 Ce-UF 的 XRD 图

Fig. 3 XRD images of UF and Ce-UF

2.3 FTIR 分析

对 UF 和 Ce-UF 进行傅里叶红外光谱分析,其结果示于图 4。由图 4 可知,UF 树脂在 $3\,566\,cm^{-1}$ 处存在的一NH 伸缩振动峰在 Ce-UF 中消失,而 Ce-UF 在 $1\,390\,cm^{-1}$ 处出现的峰为 Ce-OH 弯曲振动所造成的峰,在 $400\sim800\,cm^{-1}$ 处出现的几个峰是 Ce—O 或 O—Ce—O 的晶格振动峰,据此可以推断为 Ce^{4+} 负载于脲醛树脂上。

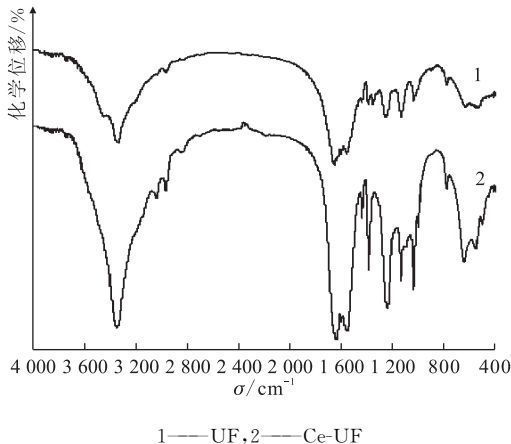


图 4 UF 和 Ce-UF 傅里叶红外光谱图
Fig. 4 FTIR images of UF and Ce-UF

2.4 等电点分析

Ce-UF 的等电点实验结果示于图 5。由图 5

可知,Ce-UF 的等电点为 $11\sim12$ 。

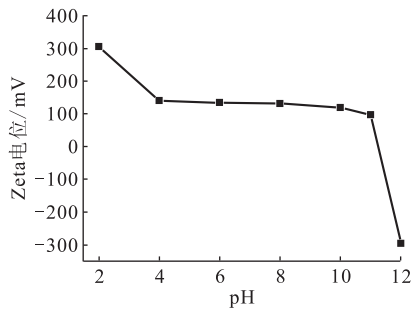


图 5 Ce-UF 的等电点测量图
Fig. 5 Isoelectric point test of Ce-UF

2.5 吸附实验的各项影响因素

测定吸附剂的吸附性能时,对吸附过程的初始 pH、吸附时间和其他干扰离子进行研究。由于吸附原理为离子交换,pH 对吸附具有至关重要的影响,根据等电点理论分析,当 pH 大于等电点时,离子交换几乎不可能发生。吸附时间可以用来进行吸附动力学分析,用于探究吸附机理。对其他干扰离子的研究可以体现出吸附材料的选择性吸附能力。

2.5.1 溶液初始 pH 对吸附剂 Ce-UF 吸附性能的影响 对于吸附剂而言,吸附过程中的初始 pH 对整个吸附结果有很大的影响。图 6 揭示了初始 pH 对吸附剂 Ce-UF 吸附效果的影响,当初始 $pH < 3$ 时,吸附效果不理想,这是因为当初始 $pH < 3$ 时,脲醛树脂中的一NH₂ 转变为—NH₃⁺,使得脲醛树脂中负载的 Ce^{4+} 从吸附材料中脱离,减少了吸附材料中的 Ce^{4+} 含量,这可以从溶液中 Ce^{4+} 浓度的增加得以证实;当初始 $pH > 10$ 时,吸附剂的吸附能力降低,此时溶液中几乎不存在 Ce^{4+} ,可以

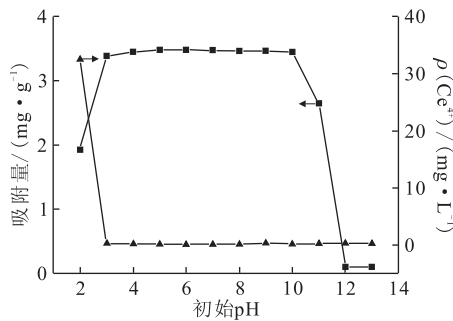


图 6 溶液初始 pH 对 Ce-UF 吸附 F^- 的影响
Fig. 6 Effect of initial aqueous phase pH on adsorption of F^- on Ce-UF

推断此时的吸附剂本身并未产生改变,而吸附能力的降低是因为当初始 pH 过高时,溶液中存在的大量 OH^- 和 F^- 之间产生了竞争作用^[5],阻碍了 F^- 的吸附;尤其当初始 $\text{pH} > 12$ 时,根据等电点分析,此时的 pH 高于 pH_{pzc} ,吸附材料表面表现为阴极,对 F^- 具有排斥作用。当初始 pH 处于 3~10 时,吸附剂的吸附效果稳定,据此,可推断该吸附剂适用于初始 pH 处于 3~10 的含氟废水处理。

2.5.2 反应时间对 Ce-UF 吸附性能的影响 吸附时间(t)对吸附剂效果的影响示于图 7。由图 7 可以看出,吸附量随着吸附时间的增加而不断升高,当吸附 90 min 时,吸附量趋于稳定,此时可以认为吸附达到平衡。

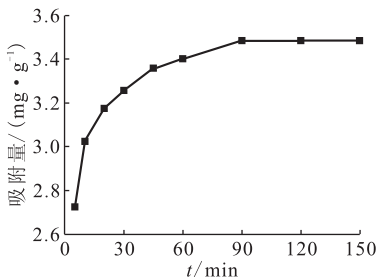


图 7 吸附时间对 Ce-UF 吸附 F^- 的影响

Fig. 7 Effect of time on adsorption of F^- on Ce-UF

2.5.3 其他干扰离子对吸附剂 Ce-UF 吸附性能的影响 选择 Cl^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 五种阴离子作为干扰离子,对这五种离子分别取不同的浓度进行对比实验,其结果示于图 8。由图 8 可以看出, Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_3^{2-} 这三种阴离子的存在

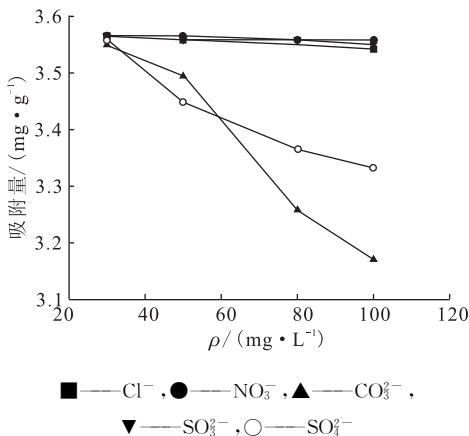


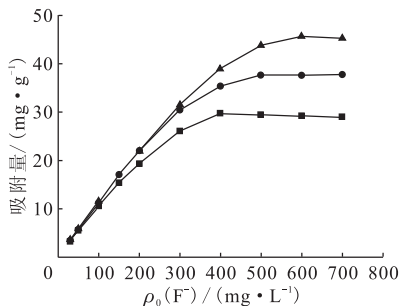
图 8 干扰离子对 Ce-UF 吸附 F^- 的影响

Fig. 8 Effect of co-existing anions on adsorption of F^- on Ce-UF

对吸附剂除 F^- 几乎没有影响,这是因为这三种离子对溶液的 pH 几乎不会造成影响,而对于由离子交换为主的吸附而言,pH 才是影响实验的至关重要因素。对于 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 这两种阴离子而言,在与 F^- 同浓度时,对 F^- 的吸附几乎无影响,但当这两种阴离子浓度增加时,会对 F^- 的吸附产生一定的干扰^[6]。前者属于碱性阴离子,会导致溶液的 pH 升高而降低吸附材料的吸附能力;后者作为吸附反应中的被交换离子,增加被交换离子的浓度,会对吸附产生一定的阻碍作用。

2.6 等温吸附模型研究

分别在 288、298、308 K 下对不同初始浓度的 F^- 进行对比实验,吸附剂的吸附量示于图 9。在吸附平衡研究中,常用 Langmuir 和 Freundlich 公式描述等温吸附过程。



■——288 K, ●——298 K, ▲——308 K

图 9 温度对 Ce-UF 吸附 F^- 的影响

Fig. 9 Effect of temperature on adsorption of F^- on Ce-UF

Langmuir 吸附等温线的线性表达式:

$$\frac{\rho_e}{Q_e} = \frac{\rho_e}{Q_{\max}} + \frac{1}{K_L Q_{\max}}$$

Freundlich 吸附等温线的线性表达式:

$$\lg Q_e = \frac{\lg \rho_e}{n} + \lg K_F$$

式中: ρ_e 是平衡时溶液中 F^- 的质量浓度,mg/L; Q_e 是平衡时树脂的吸附量,mg/g; $Q_{\max}$ 是饱和吸附容量,mg/g; K_L 是 Langmuir 常数,L/mg; K_F 是 Freundlich 常数,L/mg; n 为常数。

根据 Langmuir 公式和 Freundlich 公式对实验数据进行拟合,所得曲线示于图 10,等温吸附数据参数列于表 1。通过 Langmuir 等温吸附模型进行拟合的相关系数高于 Freundlich 等温吸附模型,因此可以认定该吸附属于单层吸附^[7],298 K 时,其理论最大吸附量为 40.2 mg/g。

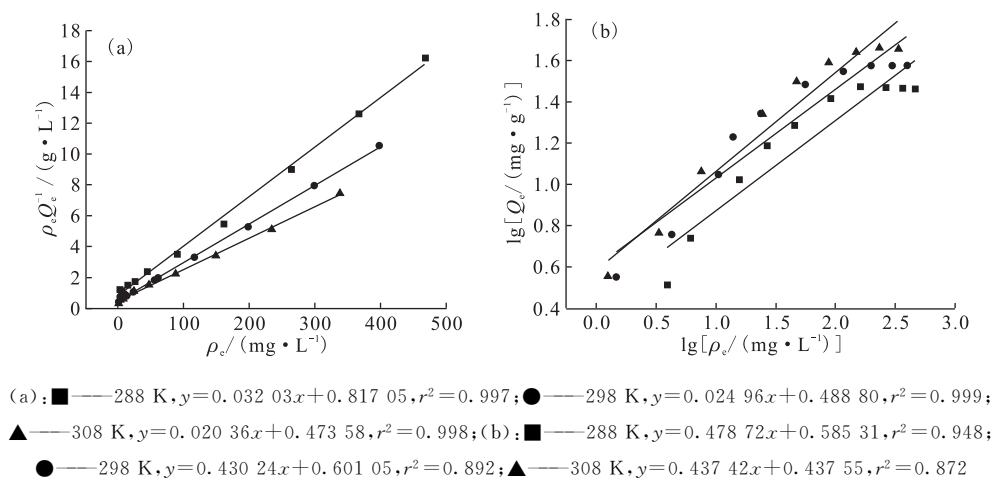


图 10 Ce-UF 吸附 F⁻ 的 Langmuir(a)和 Freundlich(b)等温吸附模型

Fig. 10 Adsorption performance of F⁻ on Ce-UF of Langmuir(a) and Freundlich(b) isotherm model

表 1 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型

Table 1 Langmuir isotherm model and Freundlich isotherm model

T/K	Langmuir			Freundlich		
	$Q_{\max}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	r^2	$K_F/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	n	r^2
288	31.2	0.039	0.996 8	3.011	1.708 5	0.948
298	40.2	0.051	0.998 7	2.693	1.663 8	0.892
308	49.1	0.043	0.997 8	2.738	2.285 5	0.872

2.7 吸附动力学模型研究

利用吸附动力学模型分析反应时间对吸附的影响,探讨其吸附机理。实验数据采用拟一级动力学、拟二级动力学方程模型对吸附过程进行拟合,方程的线性表达式如下。

拟一级动力学模型表达式:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - \left(\frac{K_1}{2.303}\right)t$$

拟二级动力学模型表达式:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \left(\frac{1}{Q_e}\right)t$$

式中: K_1 ,拟一级反应速率常数, min^{-1} ; K_2 ,拟二级反应速率常数, $\text{g}/\text{mg} \cdot \text{min}$; Q_e 、 Q_t 分别是反应平衡和反应时间为 t 时吸附剂对 F^- 的吸附量, mg/g ; t 为吸附时间, min 。根据拟一级和拟二级动力学模型对实验数据进行拟合,所得曲线示于图 11,吸附动力学参数列于表 2。

由图 11 和表 2 可知,拟二级吸附动力学模型较拟一级吸附动力学模型能够更好地描述 Ce-UF 对 F^- 的吸附动力学过程,实验数据与拟合方程参数吻合得较好,其相关系数 r^2 达到 0.999 9。因此,Ce-UF 对 F^- 的吸附动力学符合拟二级吸

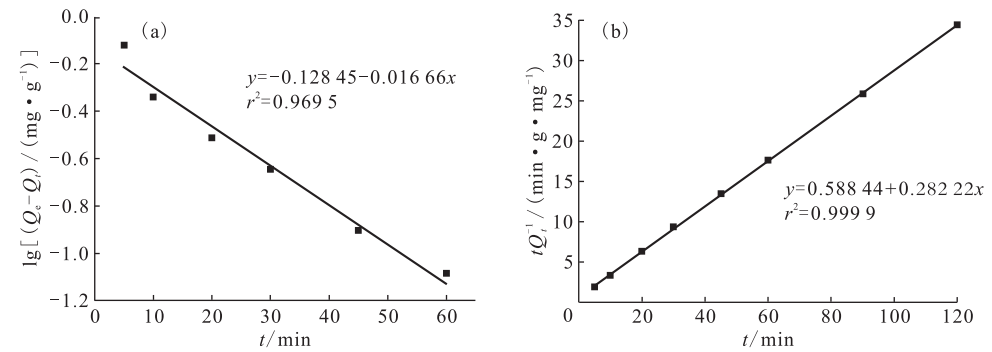


图 11 Ce-UF 的拟一级(a)和拟二级(b)吸附动力学模型

Fig. 11 Adsorption kinetics pseudo-first-order model(a) and pseudo-second-order model(b) of F⁻ on Ce-UF

表 2 拟一级和拟二级吸附动力学参数
Table 2 Kinetics parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order models

拟一级动力学模型			拟二级动力学模型		
K_1/min^{-1}	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	r^2	$K_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min})$	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	r^2
0.038	0.962	0.969 5	0.135	1.699	0.999 9

附动力学模型,即 Ce-UF 吸附 F⁻ 的机理是建立在化学反应或通过电子共享、电子得失的化学吸附基础上^[8-9]。

2.8 再生研究

对吸附后的吸附剂进行再生研究,再生后的吸附剂进行 5 次循环利用,每次循环再生的 Ce-UF 的吸附量示于图 12。从图 12 可以看出,吸附剂的再生性能好,再生 5 次后的吸附剂的吸附量和初始的吸附材料相比,只是略有下降,具有很好的工业应用前景^[10]。

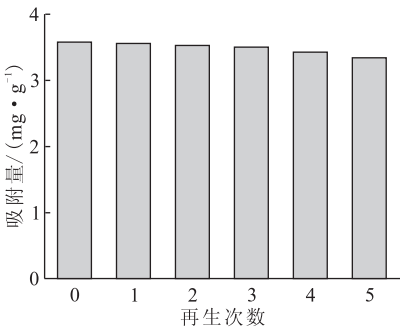


图 12 再生次数对 Ce-UF 吸附 F⁻ 的影响
Fig. 12 Effect of regeneration of Ce-UF on adsorption of F⁻

3 结 论

(1) 制备的 Ce-UF 在吸附 F⁻ 时,适宜的 pH 范围为 3~10,吸附 90 min 即可达到吸附完成阶段,在温度为 298 K 时,其最大理论吸附容量为 40.2 mg/g。

(2) Ce-UF 的等温吸附模型拟合时,Langmuir 吸附等温模型更适用,说明该吸附为单分子层均质吸附;对实验数据进行一、二级动力学拟合,结果证明 Ce-UF 吸附 F⁻ 的机理是建立在化学反应或通过电子共享、电子得失的化学吸附基础上。

(3) 通过扫描电镜显示的表面形貌的改变以及 X 射线衍射显示的晶型结构的改变可以推测吸附原理为离子交换为主的吸附反应。

(4) 对吸附过 F⁻ 的 Ce-UF 进行再生实验,5 次重复利用后得到的 Ce-UF,其吸附性能只是稍微降低,说明该吸附剂有很好的再生能力。

参考文献:

[1] He J S, Siah T S, Chen J P. Performance of an optimized Zr-based nanoparticle-embedded PSF blend hollow fiber membrane in treatment of fluoride contaminated water[J]. Water Research, 2014, 56: 88-97.

[2] Thakre D, Jagtap S, Bansiwat A. Synthesis of La-incorporated chitosan beads for fluoride removal from water[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2010, 131: 373-377.

[3] Santra D, Joarder R, Sarkar M. Taguchi design and equilibrium modeling for fluoride adsorption on cerium loaded cellulose nanocomposite bead[J]. Carbohydr Polym, 2014, 111: 813-821.

[4] 李永富,孟范平,杜秀萍. 负载铈的 EGDE 交联壳聚糖微球对氟离子的吸附平衡与吸附动力学[J]. 中国海洋大学学报,2012,42(6):34-39.

[5] Wang Jing, Lin Xiaoyan, Luo Xuegang, et al. A sorbent of carboxymethyl cellulose loaded with zirconium for the removal of fluoride from aqueous solution[J]. Chem Eng J, 2014, 252: 415-422.

[6] 刘瑞霞,汤鸿霄. 负载铈纤维吸附剂对氟离子的吸附性能[J]. 环境科学,2000,4(21):34-37.

[7] Dou Xiaomin, Mohan Dinesh, Pittman Jr C U, et al. Remediating fluoride from water using hydrous zirconium oxide[J]. Chem Eng J, 2012, (198-199): 236-245.

[8] 杨磊,赵文岩,马静静,等. 粉煤灰负载铈吸附剂的制备研究[J]. 稀土,2009,30(6):83-86.

[9] Zhou Yuming, Yu Chunxiang, Shan Yun. Adsorption of fluoride from aqueous solution on La³⁺-impregnated cross-linked gelatin[J]. Sep Purif Technol, 2004, 36: 89-94.

[10] 张昱,魏国,杨敏,等. 锆负载型树脂用于含氟废水深度处理的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005,3(5):45-48.