

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.201712049



# 制备焙烧 Mg/Al 水滑石及 同时去除水中氟和硬度

许昶雯<sup>1,2</sup>, 王国英<sup>1</sup>, 刘吉明<sup>1</sup>, 岳秀萍<sup>1</sup>, 宁舒怡<sup>1</sup>

(1. 太原理工大学 环境科学与工程学院, 山西 太原 030024;  
2. 滁州学院 地理信息与旅游学院, 安徽 滁州 239000)

**摘要:** 通过共沉淀法制备焙烧 Mg/Al 水滑石 (HTCs-400-MgAl), 利用 X 射线衍射 (XRD) 和傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 对材料进行表征, 研究焙烧水滑石投加的质量浓度、温度、溶液初始 pH 值、吸附动力学和等温吸附等对吸附效果的影响。结果表明: 当焙烧水滑石在最佳投加质量浓度为  $6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 其在 4 h 内对初始质量浓度为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的氟离子和  $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的硬度 (以  $\text{CaCO}_3$  的质量浓度计算) 的吸附量分别为 1.57,  $47.50 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 焙烧水滑石吸附氟离子的过程更符合拟二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型, 其去除机理为结构重建; 焙烧水滑石吸附硬度的过程更符合拟二级动力学模型和 Freundlich 等温吸附模型, 其去除机理包括表面吸附和生成沉淀去除。

**关键词:** 焙烧水滑石; 氟离子; 硬度; 吸附动力学; 等温吸附; 共沉淀法

**中图分类号:** X 131.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-5013(2018)05-0706-08

## Preparation of Calcined Mg/Al Hydrotalcite and Simultaneous Removal of Fluorine Ions and Hardness in Water

XU Changwen<sup>1,2</sup>, WANG Guoying<sup>1</sup>, LIU Jiming<sup>1</sup>,  
YUE Xiuping<sup>1</sup>, NING Shuyi<sup>1</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;  
2. College of Geographic Information and Tourism, Chuzhou University, Chuzhou 239000, China)

**Abstract:** Calcined Mg/Al hydrotalcite was prepared by co-precipitation method. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. The effects of calcined hydrotalcite dosage, temperature, initial pH value, adsorption kinetics and isothermal adsorption on the adsorption efficiency were studied. The results showed that when the optimum dosage of calcined hydrotalcite was  $6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , the adsorption of  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  fluoride ions and  $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  hardness (calculated with  $\text{CaCO}_3$  mass concentration) was 1.57 and  $47.50 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  respectively within 4 h. The adsorption process of fluoride ions by calcined hydrotalcite was more consistent with the quasi-second-order kinetic model and Langmuir isothermal adsorption model, and the removal mechanisms included structural reconstruction. The adsorption process of hardness by calcined hydrotalcite was more in line with the quasi-second-order kinetic model and Freundlich isothermal adsorption model, and the removal mechanisms included surface adsorption and precipitation formation.

收稿日期: 2017-12-22

通信作者: 王国英(1984-), 男, 副教授, 博士, 主要从事废水处理的研究. E-mail: wangguoying@tyut.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(51408397); 山西省应用基础研究计划项目(201601D102037)

**Keywords:** calcined hydrotalcite; fluoride ions; hardness; adsorption kinetics; isothermal adsorption; coprecipitation

氟化物和硬度(以  $\text{CaCO}_3$  的质量浓度计算)是水质监测的重要指标. 根据 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》规定, 饮用水中的氟化物、硬度的限值分别为  $1.0, 450.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[1]</sup>. 2016 年, 对全国 31 个省的 6 124 个监测点进行地下水水质检测, 发现氟化物和硬度为主要超标指标<sup>[2]</sup>. 我国是地方性氟病受害较重的国家<sup>[3]</sup>, 长期饮用高氟水, 不仅使牙齿产生斑釉, 关节疼痛, 甚至会导致瘫痪<sup>[4]</sup>. 长期饮用硬水会影响胃肠功能, 对人体健康产生很大的影响<sup>[5]</sup>. 因此, 去除水中氟离子和硬度对于确保水质安全十分重要. 去除水中氟离子或硬度的方法有电絮凝法、化学沉淀法、离子交换和吸附法等<sup>[6-7]</sup>. 其中, 吸附法因具有操作简单、经济实用、吸附效果好等优点而被广泛使用. 水滑石作为一种双金属层状氢氧化物, 制备方便, 是一种优良的阴离子吸附剂<sup>[8]</sup>. 水滑石是一种层状化合物, 其中,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  和羟基—OH 组成层板,  $\text{CO}_3^{2-}$  和水分子插入层间<sup>[9-10]</sup>. 焙烧之后, 水滑石层间的  $\text{CO}_3^{2-}$  和自由水消失, 当焙烧水滑石再次进入含有阴离子的水溶液中, 阴离子(代替焙烧之前的  $\text{CO}_3^{2-}$ )和水分子一起插入层间, 使晶体恢复层状结构, 这便是焙烧水滑石“记忆效应”的表现<sup>[11]</sup>. 文献[12-13]的研究结果表明, 水滑石对砷氟、磷酸根、硫酸根等阴离子具有良好的吸附效果, 但对于同时去除氟离子和硬度还未见报道. Sepehr 等<sup>[14]</sup>发现纳米层状双氢氧化物对硬度和硫酸根的去除率分别达到 65.1% 和 69.2%, 表明层状双氢氧化物能够去除水中阴阳离子. 因此, 本文选用焙烧 Mg/Al 水滑石 (HTCs-MgAl) 作为吸附剂, 同时去除水中的氟离子和硬度, 通过材料表征、影响因素分析、吸附动力学及等温吸附实验, 研究其对氟离子和硬度的吸附机理和性能.

## 1 实验部分

### 1.1 吸附剂的制备

采用共沉淀法制备 HTCs-MgAl, 并在  $400\text{ }^\circ\text{C}$  下, 焙烧得到焙烧水滑石 (HTCs-400-MgAl). 溶液由两部分组成: 1) 由  $30.72 \text{ g Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $15.00 \text{ g Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶于  $150 \text{ mL}$  去离子水中; 2) 由  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$  和  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$  混合而成. 首先, 将 2 种溶液同时滴入盛有  $1 \text{ L}$  去离子水的烧杯中, 用磁力搅拌器搅拌, 调节滴定速率(约为每秒一滴), 维持溶液 pH 值约为 10 左右. 滴定结束后, 继续搅拌  $1 \text{ h}$ , 得到的白色溶液在  $75\text{ }^\circ\text{C}$  下陈化  $24 \text{ h}$ , 冷却至室温; 然后, 将形成的滤饼反复用去离子水洗涤抽滤, 直至滤液接近中性; 接着, 将滤饼在  $70\text{ }^\circ\text{C}$  下烘干  $12 \text{ h}$ , 研磨, 并且过 60 目筛, 得到 HTCs-MgAl; 最后, 在  $400\text{ }^\circ\text{C}$  下焙烧  $4 \text{ h}$ , 得到 HTCs-400-MgAl.

### 1.2 材料的表征

1.2.1 X 射线衍射(XRD)分析 采用 D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪(德国 Bruker 公司)进行测定分析, 测定条件: 步长为  $0.02^\circ$ , 管电流为  $40 \text{ mA}$ , 扫描速度为  $12^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ , 波长为  $0.154\ 06 \text{ nm}$ , 光管为 Cu 靶, 管电压为  $40 \text{ kV}$ , 测定角度为  $5^\circ \sim 70^\circ$ .

1.2.2 傅里叶红外光谱(FTIR)分析 取  $1 \text{ mg}$  样品与在  $105\text{ }^\circ\text{C}$  烘干后的  $100 \text{ mg}$  KBr 混合研磨, 将混合物用真空压力计加压制成 KBr 薄片; 接着, 采用 VERTEX 70 型红外光谱仪(德国 Bruker 公司)进行分析, 扫描范围为  $400 \sim 4\ 000 \text{ cm}^{-1}$ .

### 1.3 投加的质量浓度、温度和初始 pH 值对吸附的影响

将  $50 \text{ mL}$  质量浓度为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的氟离子和硬度为  $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的共存溶液置于  $250 \text{ mL}$  锥形瓶中, 投加不同质量的 HTCs-400-MgAl 或改变温度和溶液初始 pH 值, 将瓶口用橡胶塞塞紧后, 置于恒温振荡器中( $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ )反应  $4 \text{ h}$ , 过滤, 分别选择电极和络合滴定法测定溶液中氟离子的质量浓度和硬度.

### 1.4 吸附动力学实验

将  $50 \text{ mL}$  质量浓度为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的氟离子和硬度为  $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的共存溶液至于  $250 \text{ mL}$  锥形瓶中, 加入  $3 \text{ g}$  HTCs-400-MgAl, 将瓶口塞紧后, 在  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  条件下反应. 定时取样, 过滤, 分别测定溶液中氟离子的质量浓度和硬度.

吸附量的计算式为

$$Q_e = (\rho_0 - \rho_e)V/m.$$

(1)

式(1)中: $Q_e$  为吸附平衡时,HTCs-400-MgAl 对氟离子或硬度的吸附量; $\rho_0$  为氟离子或硬度的初始质量浓度; $\rho_e$  为吸附平衡后,溶液中剩余的氟离子或硬度的质量浓度; $m$  为 HTCs-400-MgAl 的投加质量; $V$  为溶液的体积.

1.5 等温吸附实验

取 50 mL 质量浓度分别为 10,30,50,70,100  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的氟离子和硬度为 500  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的共存溶液,以及质量浓度为 10  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的氟离子和硬度分别为 400,500,600,700,800  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的共存溶液,分别加入 3 g HTCs-400-MgAl;将锥形瓶瓶口塞紧后,在 20  $^{\circ}\text{C}$ ,200  $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$  条件下,反应 4 h,过滤,测定溶液中氟离子的质量浓度和硬度.

2 实验结果与分析

2.1 材料的 XRD 表征分析

3 种材料的 XRD 图,如图 1 所示.图 1 中: $\theta$  为掠角.由图 1 可知:HTCs-MgAl 的 X 射线衍射图案显示出较强的 3 个特征衍射峰,分别为 d003,d006,d012,类似于典型的层状双氢氧化物结构<sup>[15]</sup>;HTCs-400-MgAl 材料由于经过焙烧导致其衍射峰减弱,出现明显的 MgO 衍射峰,说明焙烧破坏了 HTCs-MgAl 的层状结构,使晶体发生变化,形成双金属氧化物;HTCs-400-MgAl 吸附氟离子后,衍射峰重新出现,强度减弱,这是 HTCs-400-MgAl“记忆效应”的体现.

2.2 材料的 FTIR 表征分析

3 种材料的 FTIR 图,如图 2 所示.图 2 中: $\sigma$  为波数;曲线 a,b,c 分别代表未焙烧水滑石、焙烧水滑石和吸附反应后材料的红外曲线.由图 2 可知:光谱显示羟基,水分子,Mg-O,Al-O 和 Mg-O-Al 伸缩振动的吸收带,这些振动是水滑石的典型特征<sup>[16]</sup>.曲线 a 中:在 3 500  $\text{cm}^{-1}$  处,出现的红外吸收峰是由于 HTCs-MgAl 层板间和层间水分子的羟基伸缩振动引起的;在 1 635  $\text{cm}^{-1}$  处,出现了由进入水滑石层间的水分子引起的弯曲振动峰;在 1 371  $\text{cm}^{-1}$  处,出现的吸收峰是由碳酸根和硝酸根导致的;在 500~750  $\text{cm}^{-1}$  范围内的振动带归因于 Mg-O-Mg,Al-O-Al 和 Mg-O-Al 拉伸<sup>[16-17]</sup>.曲线 b 中:焙烧后水滑石层间羟基的吸收峰位移到 3 467  $\text{cm}^{-1}$ ,且峰形变低变窄,说明焙烧后羟基基团发生了变化;在 1 519  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是由水滑石层间水分子引起的.曲线 c 中:材料的峰形与未焙烧的水滑石基本相似,尤其是在 1 384  $\text{cm}^{-1}$  处,重新恢复到焙烧之前的峰形强度,表明焙烧水滑石的“记忆效应”,吸附后材料的峰形位置有所偏移,氟离子被有效吸附;反应后的材料在强度低于 1 000  $\text{cm}^{-1}$  的区域,出现一个小的峰形变化,表明  $\text{Mg}^{2+}$  或  $\text{Ca}^{2+}$  和材料表面的 Mg-Al 离子形成金属氧化键而被表面吸附.

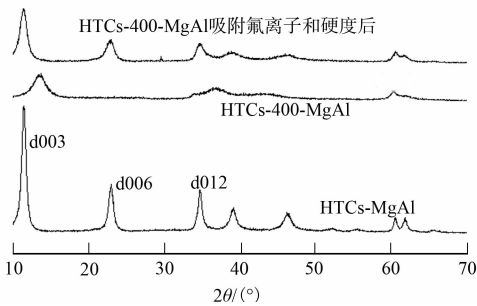


图 1 3 种材料的 XRD 图  
Fig. 1 XRD patterns of three materials

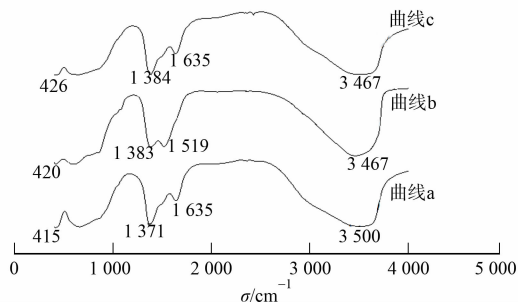


图 2 3 种材料的 FTIR 图  
Fig. 2 FTIR patterns of three materials

2.3 HTCs-400-MgAl 投加的质量浓度对吸附实验的影响

HTCs-400-MgAl 投加的质量浓度( $\rho$ )对氟离子吸附量和硬度吸附量的影响,如图 3 所示.图 3 中: $\xi$  为去除率; $Q$  为吸附量.由图 3(a)可知:当投加的质量浓度为 0.2~2.0  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  时,氟离子去除率增长较快,从 44.2%提升至 96.0%;当投加的质量浓度为 2.0~10.0  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  时,氟离子去除率增长较慢,维持在一个较高的水平.由图 3(b)可知:当投加的质量浓度为 0.2~4.0  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  时,硬度去除率增长较快,从

4.4% 提升至 53.9%; 当投加的质量浓度为 4.0~10.0 g · L<sup>-1</sup> 时, 硬度去除率增长较慢, 仅从 53.9% 提升至 57.3%.

由图 3 还可知: 随着 HTC<sub>s</sub>-400-MgAl 投加的质量浓度的增大, 氟离子和硬度的去除率逐渐增大, 而吸附量逐渐减小. 究其原因可能是: 当 HTC<sub>s</sub>-400-MgAl 投加的质量浓度较小时, 不能将溶液中氟离子和硬度全部吸附, 去除率较低, 但其表面部位完全被氟离子和硬度利用, 导致较高的吸附量; 随着 HTC<sub>s</sub>-400-MgAl 投加质量浓度的增加, 形成了更多与氟离子和硬度交换的表面位点<sup>[8]</sup>. 因此, 氟离子和硬度去除率不断增大, 同时颗粒之间碰撞机率也增大, 颗粒集聚导致 HTC<sub>s</sub>-400-MgAl 对氟离子和硬度表面净吸附量的增加低于其投加质量浓度的增加<sup>[18]</sup>. 综上所述, HTC<sub>s</sub>-400-MgAl 投加的最佳质量浓度为 6 g · L<sup>-1</sup>.

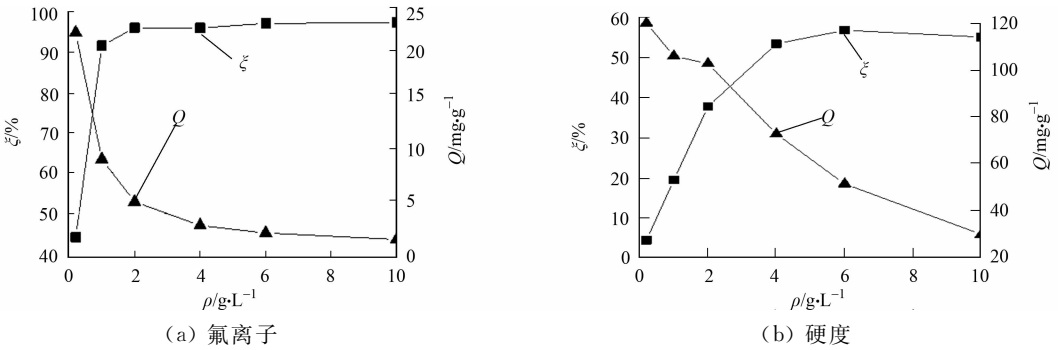


图 3 HTC<sub>s</sub>-400-MgAl 投加的质量浓度对氟离子和硬度吸附量的影响

Fig. 3 Effect of dosage of HTC<sub>s</sub>-400-MgAl on adsorption of fluoride ions and hardness

2.4 温度对吸附实验的影响

在不同温度下, 氟离子和硬度吸附量随时间(*t*)的变化, 如图 4 所示. 图 4 中: *Q<sub>t</sub>* 为吸附时间为 *t* 时,

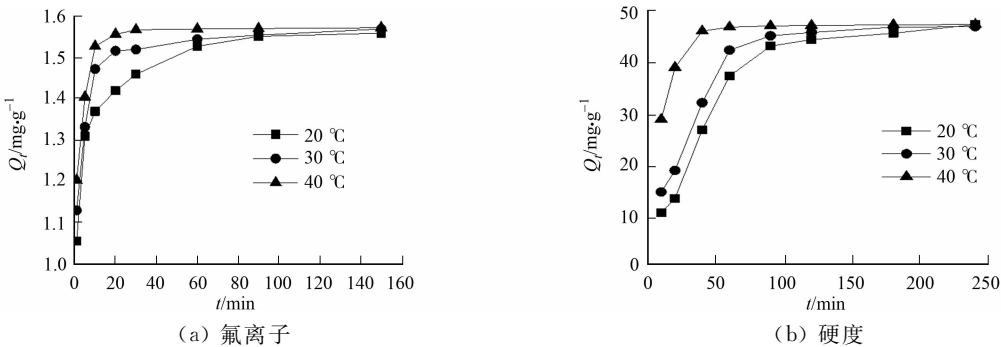


图 4 温度对氟离子和硬度吸附量的影响

Fig. 4 Effect of temperature on adsorption of fluoride ions and hardness

HTC<sub>s</sub>-400-MgAl 对氟离子或硬度的吸附量. 由图 4(a)可知: 当温度由 20 °C 升高到 40 °C 时, 氟离子吸附量由 1.055 mg · g<sup>-1</sup> 增大至 1.203 mg · g<sup>-1</sup>, 达到平衡时的时间由 90 min 缩短至 40 min. 由图 4(b)可知: 反应一开始的硬度吸附量由 10.94 mg · g<sup>-1</sup> 增大至 29.08 mg · g<sup>-1</sup>, 达到平衡时的时间由 240 min 缩短至 90 min, 二者最终平衡的吸附量基本不随温度变化. 因此, 为节省能源, 后续实验采用 20 °C 进行.

2.5 溶液初始 pH 值对吸附实验的影响

溶液初始 pH 值对氟离子和硬度吸附量的影响, 如图 5 所示. 图 5 中: *Q<sub>氟</sub>*, *Q<sub>硬</sub>* 分别为氟离子和硬度的吸附量. 由图 5 可知: 随着溶液初始 pH 值增大, 氟离子吸附量虽然有所下降, 但是变化不大, 而硬度吸附量却升高. 究其原因可能是: 随着 pH 值的增大, OH<sup>-</sup> 增多, 与氟离子产生竞争, 导致氟离子吸附量降低; 此外, 反应平衡时, 溶液呈碱性, 表明由于焙烧水滑石的“记忆效应”, 在水

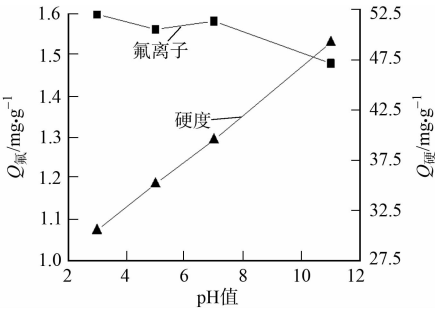


图 5 溶液初始 pH 值对氟离子和硬度吸附量的影响

Fig. 5 Effect of initial pH value of solution on adsorption of fluoride ions and hardness

中重建结构时,释放出一定量的  $\text{OH}^-$ ,起到缓冲作用<sup>[19]</sup>,导致 pH 值变化对氟离子吸附的影响程度不大,释放的  $\text{OH}^-$  与钙镁离子形成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , $\text{Ca}(\text{OH})_2$  沉淀,这是硬度去除的原因之一,也是在碱性条件下,硬度去除率升高的原因.

2.6 吸附动力学

时间对氟离子和硬度吸附量的影响,如图 6 所示.由图 6 可知:氟离子和硬度吸附量的趋势为逐渐增大,且分别在 150,240 min 达到吸附平衡,氟离子和硬度的平衡吸附量分别为  $1.57,47.50 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ .因此,整个体系的平衡时间确定为 240 min.为了更好地确定等温吸附量,等温吸附时间定为 240 min.

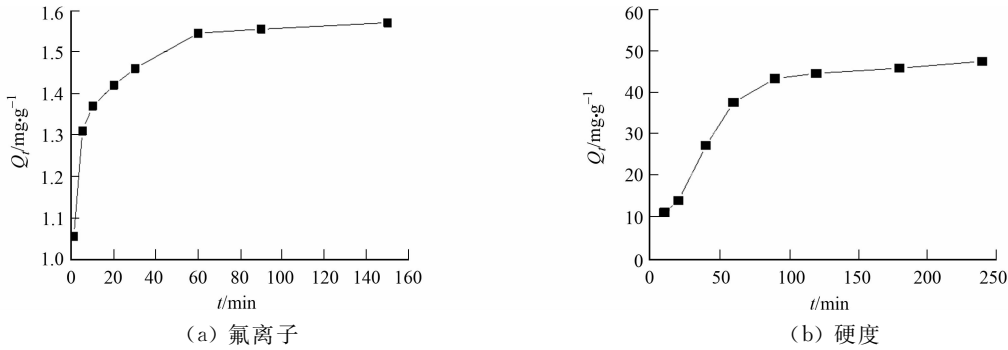


图 6 时间对氟离子和硬度吸附量的影响

Fig. 6 Effect of adsorption time on adsorption of fluoride ions and hardness

HTCs-400-MgAl 吸附氟离子和硬度的动力学可以用拟一级动力学模型、拟二级动力学模型和粒内扩散模型来描述.拟一级动力学模型的方程<sup>[20]</sup>为

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t. \tag{2}$$

拟二级动力学模型的方程<sup>[21]</sup>为

$$t/Q_t = 1/(k_2 Q_e^2) + t/Q_e. \tag{3}$$

粒内扩散模型的方程<sup>[22]</sup>为

$$Q_t = k_f t^{1/2} + \mu. \tag{4}$$

式(2)~(4)中: $k_1, k_2$  分别为拟一级和拟二级动力学速率常数; $k_f$  为粒内扩散速率常数; $\mu$  为与厚度、边界层有关的常数.

对动力学方程的拟合曲线,如图 7~9 所示.

由图 7,8 可知:对于吸附氟离子和硬度来说,拟二级动力学模型对实验数据的拟合效果比其他模型的拟合效果好,相关系数分别达到 0.999 8,0.978 4.因此,HTCs-400-MgAl 对氟离子和硬度的吸附过程更符合拟二级动力学模型,说明化学吸附是控制反应速率的机制,二者的吸附过程涉及 HTCs-400-MgAl 和氟离子或硬度之间电子共用或交换形成化学键的过程<sup>[21]</sup>.

由图 9 可知:吸附氟离子和硬度的粒内扩散模型拟合均不是直线,说明粒内扩散不是二者唯一的速率限制步骤.综上所述,HTCs-400-MgAl 吸附氟离子和硬度的反应速率是由化学吸附和粒内扩散等多种作用机制共同控制的.

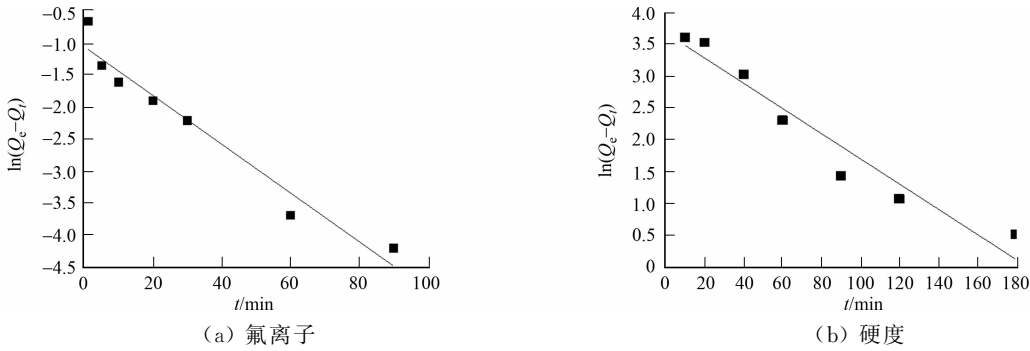


图 7 HTCs-400-MgAl 吸附氟离子和硬度的拟一级动力学模型

Fig. 7 Quasi-first-order kinetic model of adsorption of fluoride ions and hardness by HTCs-400-MgAl

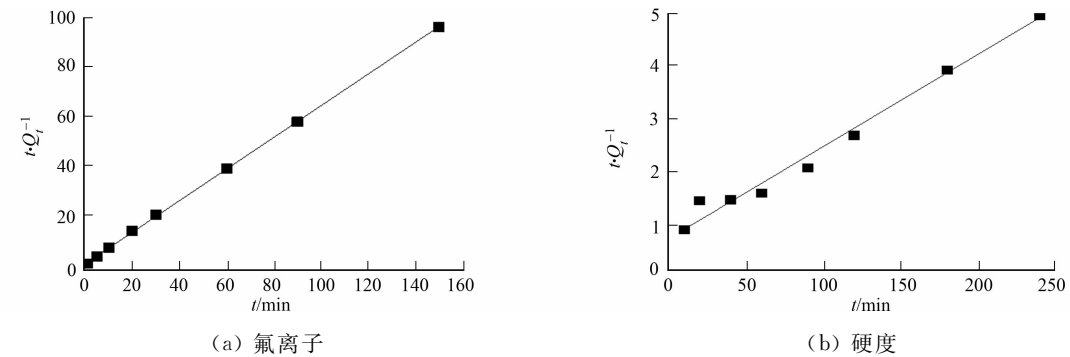


图 8 HTC400-MgAl 吸附氟离子和硬度的拟二级动力学模型

Fig. 8 Quasi-second-order kinetic model of adsorption of fluoride ions and hardness by HTC400-MgAl

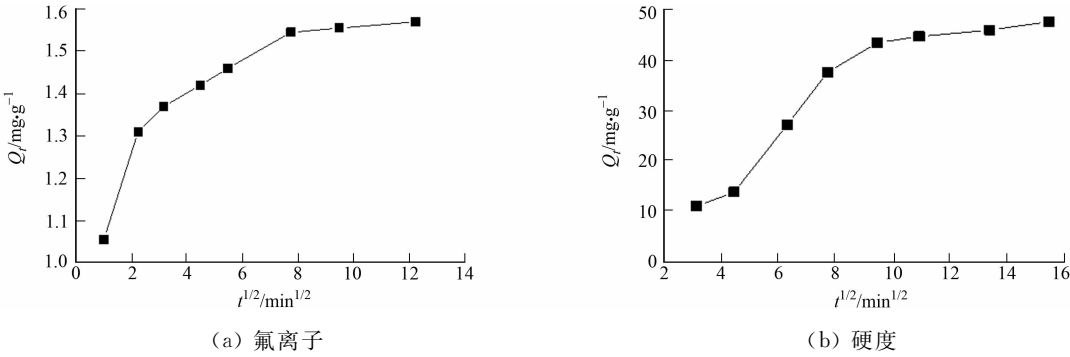


图 9 HTC400-MgAl 吸附氟离子和硬度的粒内扩散模型

Fig. 9 Intraparticle diffusion models of adsorption of fluoride ions and hardness by HTC400-MgAl

2.7 等温吸附

氟离子的初始质量浓度和硬度对其吸附量的影响,如图 10 所示. 由图 10 可知:当氟离子初始质量浓度从  $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  上升至  $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时,HTCs-400-MgAl 对氟离子的吸附量由  $1.55\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  提升至  $16.62\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;当硬度从  $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  上升至  $800\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时,HTCs-400-MgAl 对硬度的吸附量由  $27.92\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  提升至  $66.67\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . 这是因为随着溶液中硬度和氟离子初始质量浓度的增大,硬度和氟离子与 HTCs-400-MgAl 吸附位点结合的概率也增大,因此,二者吸附量也随之增大.

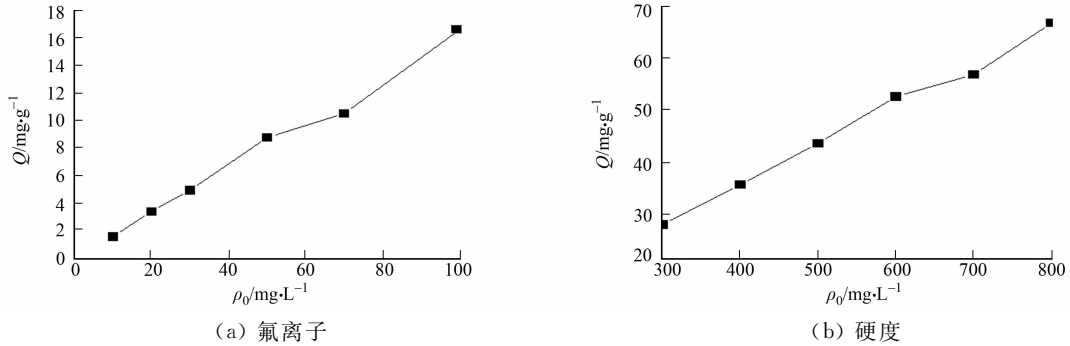


图 10 氟离子和硬度初始质量浓度对其吸附量的影响

Fig. 10 Effect of initial concentration on adsorption of fluoride ions and hardness

HTCs-400-MgAl 对氟离子和硬度的吸附过程,可通过 Langmuir 吸附等温模型和 Freundlich 吸附等温模型描述<sup>[12]</sup>. Langmuir 吸附等温模型的线性方程为

$$\frac{\rho_e}{Q_e} = \frac{\rho_e}{Q_m} + \frac{1}{k_L Q_m}.$$
 (5)

式(5)中: $Q_m$  为 HTCs-400-MgAl 对氟离子或硬度的最大吸附量; $k_L$  为 Langmuir 常数.

Freundlich 吸附等温模型的线性方程为

$$\ln Q_e = \frac{1}{n} \ln \rho_e + \ln k_F.$$
 (6)

式(6)中: $k_F$  为 Freundlich 常数; $\frac{1}{n}$  为不均匀因素.

对 2 种模型拟合得到的参数,如表 1 所示.表 1 中: $R^2$  为相关系数.由表 1 可知:Langmuir 等温吸附模型对氟离子和硬度的最大吸附量分别为 25.71,236.97  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ .

对 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程的拟合曲线,如图 11 所示.

表 1 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程的参数

Tab. 1 Parameter of Langmuir and Freundlich adsorption isotherm

指标	Langmuir 等温吸附方程			Freundlich 等温吸附方程		
	$k_L$	$Q_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$R^2$	$k_F$	$n/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$R^2$
氟离子	0.118 3	25.71	0.984 2	2.746 2	1.39	0.976 2
硬度	0.000 8	236.97	0.544 5	0.438 2	1.22	0.952 0

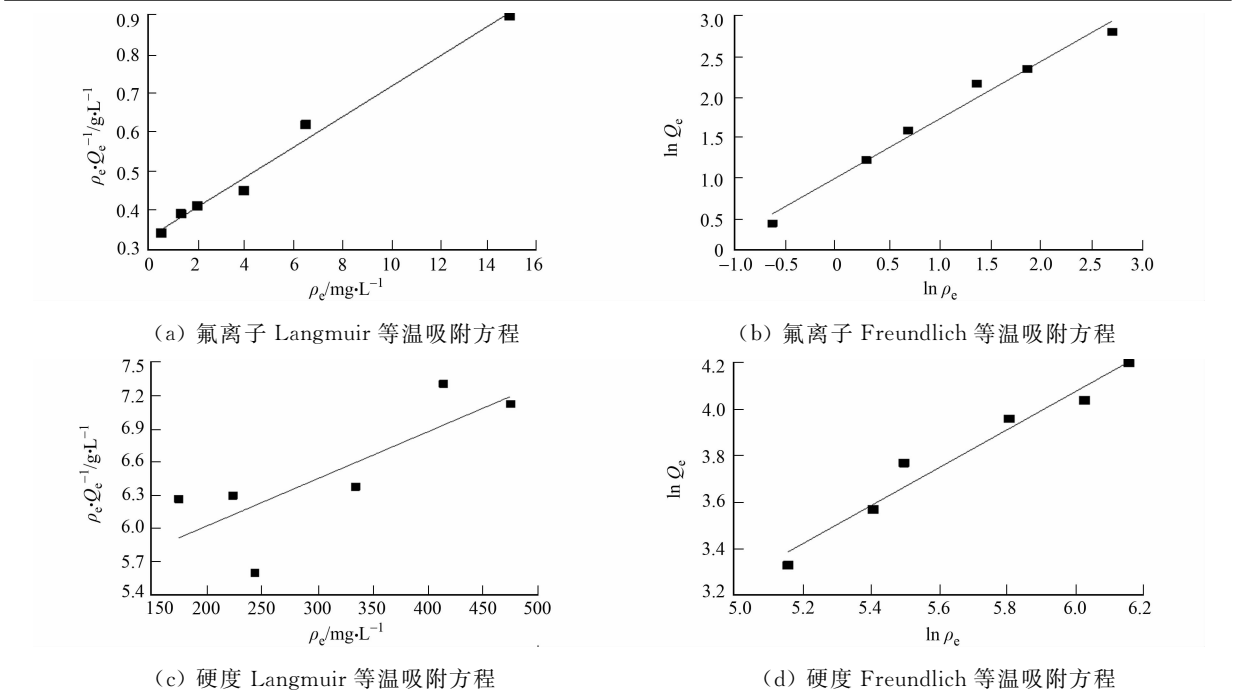


图 11 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程的拟合曲线

Fig. 11 Curve fit of Langmuir and Freundlich adsorption isotherm

由表 1 和图 11 可知;HTCs-400-MgAl 吸附氟离子的实验数据更符合 Langmuir 等温吸附方程,其吸附过程主要是基于均匀的表面吸附和单层吸附,以化学吸附为主,这与文中二级动力学的结论一致. HTCs-400-MgAl 吸附硬度的实验数据更符合 Freundlich 等温吸附模型,属于不均匀的多层吸附模型.

### 3 结束语

随着 HTCs-400-MgAl 投加质量浓度的增加,对氟离子和硬度的去除率不断提高,直至平衡;而吸附量随着 HTCs-400-MgAl 投加质量浓度的增加而减小.当 HTCs-400-MgAl 在最佳投加质量浓度为 6  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  时,其在 4 h 内对初始质量浓度为 10  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的氟离子和 500  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的硬度的吸附量分别达到 1.57,47.50  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ .结合 pH 值影响因素、动力学及等温吸附等分析,结果表明:氟离子吸附过程更符合拟二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型,其吸附机理为结构重建;硬度吸附过程更符合拟二级动力学模型和 Freundlich 等温吸附模型,其去除机理包括表面吸附和生成沉淀去除.

### 参考文献:

[1] 张岚,陈昌杰,陈亚妍.我国生活饮用水卫生标准[J].中国公共卫生,2007,23(11):1281-1282. DOI:10.3321/j.issn:1001-0580.2007.11.001.

[2] 《环境保护》编辑部.2016 年《中国环境状况公报》(摘录)[J].环境保护,2017,45(11):35-47.

- [3] 刘永林,马培,雒昆利,等.1991—2012 年中国地方性氟中毒病情动态变化[J].重庆师范大学学报(自然科学版),2016,33(2):142-151. DOI:10.11721/cqnuj20160228.
- [4] 韩颖,张宏民,张永峰,等.大同盆地地下水高砷、氟、碘分布规律与成因分析及质量区划[J].中国地质调查,2017,4(1):57-68. DOI:10.19388/j.zgdzdc.2017.01.09.
- [5] 孙长虹,陈淑峰,刁徐笑,等.基于 GIS 的华北某市潜层地下水总硬度变化趋势分析[J].环境工程,2015,33(6):44-48. DOI:10.13205/j.hjgc.201506010.
- [6] 韩晓峰,李红艳,孟庆兰,等.负载镧镁活性氧化铝的制备及除氟性能研究[J].环境工程,2015,33(7):56-60. DOI:10.13205/j.hjgc.201507013.
- [7] 张华,崔柳华,吴百春.国内外除硬技术现状研究[J].工业水处理,2011,31(12):5-8. DOI:10.3969/j.issn.1005-829X.2011.12.002.
- [8] 李国莲,汪静柔,郭中伟,等. Ca-Al-LDH 对富里酸吸附性能的研究[J].环境工程,2017,35(7):33-37. DOI:10.13205/j.hjgc.201707007.
- [9] 刘国,吴茜,李君.乙二胺四乙酸插层水滑石吸附 Cd(Ⅱ)的影响因素研究[J].环境工程,2016,33(7):41-45. DOI:10.13205/j.hjgc.201507010.
- [10] 邓欣,方真,张帆,等.纳米 Zn-Mg-Al 水滑石的制备、表征及记忆功能[J].材料导报,2010,24(增刊1):41-43.
- [11] DESSALEGNE M,ZEWGE F,PFENNINGER N,*et al.* Layered double hydroxide and its calcined product for fluoride removal from groundwater of ethiopian rift valley[J]. Water Air and Soil Pollution,2016,227(10):381. DOI:10.1007/s11270-016-3079-5.
- [12] HALAJNIA A,OUSTAN S,NAJAFI N,*et al.* Adsorption-desorption characteristics of nitrate, phosphate and sulfate on Mg-Al layered double hydroxide[J]. Applied Clay Science,2013,80/81(4):305-312. DOI:10.1016/j.clay.2013.05.002.
- [13] HUANG Peipei,CAO Changyan,WEI Fang,*et al.* MgAl layered double hydroxides with chloride and carbonate ions as interlayer anions for removal of arsenic and fluoride ions in water[J]. Rsc Advances,2015,5(14):10412-10417. DOI:10.1039/C4RA15160G.
- [14] SEPEHR M N,YETILMEZSOY K,MAROFI S,*et al.* Synthesis of nanosheet layered double hydroxides at lower pH: Optimization of hardness and sulfate removal from drinking water samples[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,2014,45(5):2786-2800. DOI:10.1016/j.jtice.2014.07.013.
- [15] ELHALIL A,QOURZAL S,MAHJOUBI F Z,*et al.* Defluoridation of groundwater by calcined Mg/Al layered double hydroxide[J]. Emerging Contaminants,2016,2(1):42-48. DOI:10.1016/j.emcon.2016.03.002.
- [16] SEFTEL E M,POPOVICI E,MERTENS M,*et al.* Infrared and Raman spectroscopic study of Sn-containing Zn/Al-layered double hydroxides[J]. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials,2008,10(12):3477-3481.
- [17] BOURAADA M,LAFJAH M,OUALI M S,*et al.* Basic dye removal from aqueous solutions by dodecylsulfate- and dodecyl benzene sulfonate-intercalated hydrotalcite[J]. Journal of Hazardous Materials,2008,153(3):911-918. DOI:10.1016/j.jhazmat.2007.09.076.
- [18] ZHAO Donglin,SHENG Guodong,HU Jun,*et al.* The adsorption of Pb(Ⅱ) on Mg<sub>2</sub>Al layered double hydroxide[J]. Chemical Engineering Journal,2011,171(1):167-174. DOI:10.1016/j.cej.2011.03.082.
- [19] 郭宇,岳秀萍,刘吉明. Mg/Al/Fe 水滑石的焙烧产物对 F<sup>-</sup> 的吸附[J]. 环境工程学报,2015,9(12):5921-5926.
- [20] GUO Qinghai,REARDON E J. Fluoride removal from water by meixnerite and its calcination product[J]. Applied Clay Science,2012,56(1):7-15. DOI:10.1016/j.clay.2011.11.013.
- [21] HO Y S,MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process Biochemistry,1999,34(5):451-465. DOI:10.1016/S0032-9592(98)00112-5.
- [22] HASSIAN Z B,BOUTAHALA M,ARAB L. Removal of methyl orange from aqueous solution by uncalcined and calcined MgNiAl layered double hydroxides (LDHs)[J]. Chemical Engineering Journal,2012,187(2):142-149. DOI:10.1016/j.cej.2012.01.112.

(编辑:李宝川 责任编辑:黄晓楠 英文审校:刘源岗)