

The Preparation and Adsorption Properties of Ni-Al Hydrotalcite Based on Chitosan

Qiurong Li*, Lifang Bo, Hongxiao Lu, Yihan Wang, Hongying Li

College of Environmental and Chemical Engineering, Yanshan University, Hebei Key Laboratory of Applied Chemistry, Qinhuangdao
Email: [*qiurong@ysu.edu.cn](mailto:qiurong@ysu.edu.cn)

Received: Feb. 15th, 2014; revised: Mar. 12th, 2014; accepted: Mar. 22nd, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

In this study, microwave assisted method was used for preparing chitosan based NiAl-hydrotalcite, and NiAl-hydrotalcites with and without calcination were used in the adsorption of fluoride from aqueous solution. Various conditions such as adsorbent dosage, solution pH value, co-existing interfering ions and calcination temperature etc., were investigated. The adsorption mechanism was studied by contrasting analysis of X-ray diffract pattern and FTIR of as-prepared sample before and after adsorption, and the sample was characterized by TG-DTA and TEM. The results indicated that the structure of chitosan based NiAl-hydrotalcite would be destroyed when the calcination temperature is higher. Adsorption properties of the sample without calcination were better than those of the calcined sample. The lower fluorine ion concentration was beneficial to adsorption of hydrotalcite, when the adsorbent dosage was 0.2 g/L, the removal rate was 85.78%. It had the best removal efficiency when the pH of solution was in the range of 6 to 7, and strong acid and strong base were not conducive to the adsorption of fluoride ion.

Keywords

Chitosan, NiAl-Hydrotalcite, Fluoride Ion, Adsorption

壳聚糖基镍铝水滑石的制备及吸附性能

李秋荣*, 薄荔方, 卢弘骁, 王绎涵, 李红营

燕山大学环境与化学工程学院, 河北省应用化学重点实验室, 秦皇岛
Email: [*qiurong@ysu.edu.cn](mailto:qiurong@ysu.edu.cn)

*通讯作者。

收稿日期: 2014年2月15日; 修回日期: 2014年3月12日; 录用日期: 2014年3月22日

摘要

本文采用微波辅助合成壳聚糖基Ni-Al水滑石(LDHs), 研究了焙烧水滑石(C-LDHs)以及未焙烧水滑石(LDHs)对水溶液中氟离子的吸附行为, 以壳聚糖基Ni-Al水滑石为吸附剂, 研究了吸附剂用量、pH值、干扰离子、焙烧温度等对水中氟离子吸附的影响。同时用X射线衍射(XRD)和红外分析(FTIR)对LDHs以及吸附氟离子后的LDHs的结构和性质进行了表征, 并且对样品进行了热重差热(TG-DTA)和透射电镜(TEM)分析。结果表明: Ni-Al水滑石的焙烧温度过高会导致水滑石的层状结构被破坏, 原样的吸附性能优于焙烧产物的吸附性能。低浓度氟离子有利于水滑石的吸附, 吸附剂用量为0.2 g/L, 吸附率达到85.78%, pH值在6~7之间吸附氟离子效果最佳, 强酸和强碱环境都不利于吸附氟离子。

关键词

壳聚糖, Ni-Al水滑石, 氟离子, 吸附

1. 引言

氟污染作为构成人类生存环境的主要威胁之一, 除个别地区是因自然因素, 大量的高含有氟的工业废水的排放是其产生的主要因素。我国含氟废水排放源主要包括三类: 应用氟化物为原料加工生产其它产品的工业; 以萤石为原料直接生产氟化物的工业; 因工业原料中含氟而生产中排放出氟的工业。由于国内部分生产厂的处理设施不是很完善, 所以排放的废水中氟含量超过国家的排放标准, 严重污染了环境。国家污水综合排放标准规定, 废水中氟离子质量浓度应小于 10 mg/L; 饮用水中氟离子质量浓度小于 1 mg/L[1]。水滑石为阳离子胶体微粒, 有较大的比表面积、良好的水分散性及层间阴离子可交换性, 常作为吸附剂用于水处理。鉴于其具有结构记忆效应, 焙烧后的复合氧化物也可用作阴离子吸收剂[2]。壳聚糖是自然界广泛存在的几丁质经过脱乙酰作用得到的, 化学名称为聚葡萄糖胺(1, 4)-2 氨基-B-D 葡萄糖, 该天然的高分子被广泛应用在各个领域, 并在食品, 医学, 化工, 水处理, 生物医学工程等诸多领域研究中取得重大进展[3]-[5]。在特定条件下, 壳聚糖能发生水解、酰基化、烷基化、磺化、硝化、羧甲基化、卤化、氧化还原、缩合、络合等反应, 可以得到各种不同性质的壳聚糖衍生物。壳聚糖分子中含有大量的羟基和氨基, 他们具有较强的化学成键能力。在碱性条件下 C-6 上的羟基可以发生羟乙基化、羧甲基化、磺酸酯化等, 反应中大量引入了侧基, 提高其溶解度。壳聚糖具有显著的吸附能力, 许多金属离子都可以被壳聚糖吸附, 如: 镁, 钾, 锌, 钙, 铀。壳聚糖的吸附活性能够有选择的发挥, 脱乙酰度越大, 吸附能力越强[6]。基于壳聚糖的优势, 本文选用壳聚糖为模板制备壳聚糖基 NiAl-LDHs, 使得 NiAl-LDHs 的层板可弯曲, 并对其饮水除氟性能进行了研究。

2. 实验部分

2.1. 仪器与药品

HT7700-透射电镜, X-RAY DIFFRACTOMETER(日本理学 Rigaku 公司), XH-MC-1 微波合成仪, DTG6-0 热重分析仪, Nicolet is10 傅立叶变换红外光谱仪, pF-1 型氟离子选择电极(上海精密科学仪器有限公司), pHS-3C pH 计(上海精密科学仪器有限公司)等。

NaF, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $\gamma-Al_2O_3$, $NaNO_3$, $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$, NaOH, HCl 等试剂均为分

析纯。

2.2. 吸附剂的制备方法

方法一：将硝酸镍和硝酸铝以 2:1 的摩尔比溶于 200 mL 蒸馏水中，加入 0.5~1.0 g 壳聚糖。取 25% 的氨水 30~50 mL，用去离子水稀释到 200 mL；80℃ 水浴下缓慢同时滴加两种溶液形成沉淀，并剧烈搅拌，保持溶液的 pH 值在 10 左右；滴加完毕后继续搅拌 1 h，转移到 90℃ 水浴中晶化 24 h；过滤，用去离子水洗至中性，在 80℃ 下烘干，细致研磨即得到样品，记为 NiAICC-LDHs。

方法二：按照 Ni/Al 的摩尔比为 2:1，尿素/金属离子的摩尔比为 3:1 称量药品。称量 8.724 g 硝酸镍，5.627 g 硝酸铝，加入 0.5 g 壳聚糖，溶于 50 mL 去离子水中，超声溶解 10 min，转移到 90℃ 水浴锅中搅拌 30 min，直到壳聚糖完全溶解。称量 8.108 g 尿素，溶于 50 mL 去离子水中。把上述两种溶液混合加入圆底烧瓶中，在 N₂ 保护下，微波搅拌反应 2 h，微波温度 100℃，功率 300 W。冷却到室温后抽滤，洗涤，80℃ 下烘干，细致研磨即得到样品，记为 NiAIMC-LDHs。

2.3. 表征

用 X 射线衍射分析仪，红外光谱仪、透射电镜和热重差热分析对吸附剂进行表征。

2.4. 吸附试验

通过吸附剂用量、焙烧温度、pH 值、干扰离子、吸附温度、吸附时间等因素对吸附材料的性能进行考察，找到最优的吸附条件。取 0.2 g 吸附剂到 50 mL 广口瓶中，加入 50 mL 氟离子溶液(10 mg/L)，静态吸附 24 h。取吸附 24 h 后的溶液 10 mL 加入到 50 mL 容量瓶中，同时加入 10 mL 总离子强度调节缓冲溶液，用水稀释至标线，摇匀，上述容量瓶中的溶液倒入 100 mL 小烧杯中，待电位稳定后，测定其电极电势，读取电位值，进而测定其吸附量、去除率等参数。在每次测量之前，都要用去离子水充分洗涤电极，并用滤纸吸去水分。根据测得的毫伏数，由标准曲线得出氟离子溶液的浓度。通过吸附前后溶液中氟离子浓度的变化来计算吸附量，计算公式如下：

$$q_e = (C_0 - C_e) * V / m \quad (1)$$

其中： q_e ——吸附量(mg/g)； C_0 ——吸附前溶液氟离子的浓度(mg/L)； C_e ——吸附后溶液氟离子的浓度(mg/L)； m ——投加吸附剂的质量(mg)； V ——溶液的体积(L)。

3. 结果与讨论

3.1. 材料表征

3.1.1. XRD

对两种方法制备的 NiAICC-LDHs 和 NiAIMC-LDHs 进行 XRD 扫描分析，结果如图 1 所示。微波方法制得的 NiAIMC-LDHs 衍射峰型尖锐对称，基线平稳，对比 NiAICC-LDHs，具有较好的结晶度。NiAIMC-LDHs 在 2θ 为 11.12°，22.42°，34.54°，38.86°，60.48° 和 61.50° 分别符合水滑石的(003)，(006)，(012)，(015)，(110)和(113)特征峰，共沉淀方法制备的 NiAICC-LDHs 的(110)和(113)衍射峰堆叠在一起。制备的壳聚糖基 NiAl-LDHs 与传统 MgAl 水滑石(分子式 $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$)相似，衍射峰位置向右偏移，这是由于 Mg^{2+} 和 Ni^{2+} 的半径差异所致， Mg^{2+} 的离子半径 0.72 Å， Ni^{2+} 的离子半径为 0.69 Å。晶体参数见表 1 所示。晶胞参数 a_0 等于层板上相邻阳离子之间的距离，该值与构成水滑石层板的金属阳离子半径大小有关[7]。根据(110)衍射峰的位置，计算 a_0 值， $a_0 = 2d(110)$ 。水滑石的层间距 c_0 等于单层层板厚度加上层间距离，由图 1 可知，样品为 3R 多形体， $c_0 = c/3$ ，通过低角度(003)衍射峰计算。由表 1

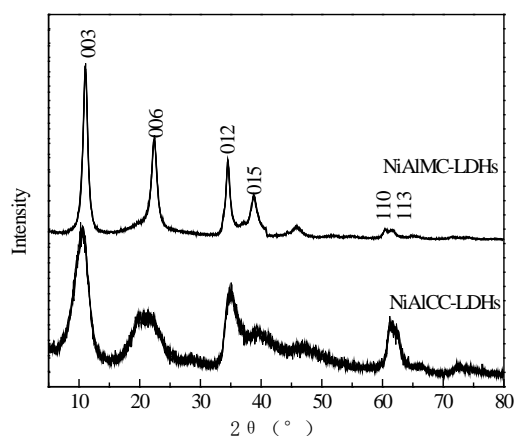


Figure 1. XRD patterns of samples
图 1. 样品的 XRD 谱图

Table 1. Structure parameters of samples
表 1. 材料的结构参数

Sample	d(003) Å	d(110) Å	Crystallite size (nm)		Lattice parameters (Å)		
			D(003)	D(110)	$a_0(110)$	c(003)	$c_0(003)$
NiAlCC-LDHs	8.292	1.512	11.21	21.65	3.024	24.88	8.292
NiAlMC-LDHs	7.951	1.530	19.44	53.84	3.060	23.85	7.951

可知,共沉淀方法制得的样品层间距 $c_0 = 8.292 \text{ \AA}$, 大于微波方法制得的样品, 大的层间距有利离子交换, 更利于吸附。

根据 Scherrer 公式计算晶粒尺寸, 利用(110) 和(003)的半峰宽。Scherrer 公式:

$$D_v = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

其中: λ 为 CuK α 波长 ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), β 为半高宽强度, θ 为对应的晶面衍射角。

3.1.2. TG-DTA

对壳聚糖, 不添加壳聚糖 NiAl-LDHs, NiAlCC-LDHs 和 NiAlMC-LDHs 四个样品进行热重分析, 结果如图 2。图 2(A)天然壳聚糖失重分两个阶段, 分别在 250°C 和 562°C 下。DTA 曲线在 70.7°C 处有一个吸热峰, 在该温度下, 壳聚糖失去一些表面吸附水。在 172°C 下, 壳聚糖中一些小的键断裂吸热, 有趣的是, 当温度升高到 300°C ~ 500°C 之间, DTA 曲线有一个平台, 在该温度下壳聚糖主链断裂, 一般是先断裂醚键, 接着 C-O, C-H 键断裂。当温度达到 562°C 时, 壳聚糖完全分解, 最终裂解成二氧化碳, 水, 氮氧化物等。壳聚糖中含有氨基, 在酸性介质中 H^+ 与壳聚糖分子链上的 $-\text{NH}_2$ 作用, 形成 $-\text{NH}_3^+$ 阳离子, 即质子化作用, 使得壳聚糖链上带有大量正电荷, 成为阳离子聚电解质, 从而对水中阴离子污染物具有强的吸附效应[8]。高温焙烧后使得壳聚糖链分解破坏, 对 F 的吸附性能反而减弱。

图 2(B)为不添加壳聚糖的 NiAl-LDHs 热分解图, NiAl-LDHs 的失重分两个阶段: 当温度在 30°C ~ 230°C 变化, 首次质量损失约为 13.8%, 该温度下主要失去物理吸附的水合层间水分子, 对应 DTA 曲线上在 187°C 作用有一个向下的吸热峰。升高温度到 800°C , 该阶段质量损失约为 24.24%, 在 DTA 曲线上 335°C 处有一个明显的向下吸热峰, 该阶段 NiAl-LDHs 主要脱去层板-OH 和层间 CO_3^{2-} , NO_3^- 分解, 主要分解产物

CO₂ 和 NO，层间阴离子分解，最终导致水滑石层板破坏，形成尖晶石结构物质[9]。图 2(C)和 2(D)分别为壳聚糖复合 NiAlCC-LDHs 和 NiAlMC-LDHs 的热分解图。添加壳聚糖的 NiAl-LDHs 其热分解性能大大改变，分解主要分两个阶段，温度在 170℃左右水滑石主要失去表面物理吸附的水分子，对应 DTA 曲线相有向下的吸热峰；当温度达到 300~385℃，DTA 曲线上有向上的放热峰，对比壳聚糖的热分解图，该分解温度与壳聚糖分解温度相符，可知，在该温度下 NiAlCC-LDHs 和 NiAlMC-LDHs 中复合的壳聚糖发生分解，放出热量，说明壳聚糖与水滑石很好的复合在一起。并且在 340℃左右伴随水滑石脱去层板-OH 和层间阴离子[10]。当 440℃左右处水滑石的层板完全坍塌，形成尖晶石结构，该温度明显小于文献中报道的水滑石的最终分解温度，这可能是由于壳聚糖的添加，壳聚糖粘性使得水滑石的层板弯曲[11]，在该温度下壳聚糖主链断裂，使得水滑石的层板破裂，导致其结构的破坏。

3.1.3. FTIR

为了得到样品的官能团信息，对样品进行了红外谱图的测定。如图 3 所示：壳聚糖中的氨基和羟基是吸附的主要官能团，壳聚糖在 3440 cm⁻¹左右处为 O-H, N-H 和多糖中氢键的伸缩振动峰。在 2929 cm⁻¹ 和 2880 cm⁻¹处为壳聚糖主链的 C-H 伸缩振动峰和弯曲振动峰，在 1653 cm⁻¹和 1604 cm⁻¹处的两个特征峰为 NHCO 中 C=O 伸缩振动和-NH₂ 中 N-H 伸缩振动峰[12]。在 1383 cm⁻¹峰为 CH₃的对称弯曲振动引起。在 1158 cm⁻¹处和 1086 cm⁻¹处为壳聚糖中 C-O 的伸缩振动峰。

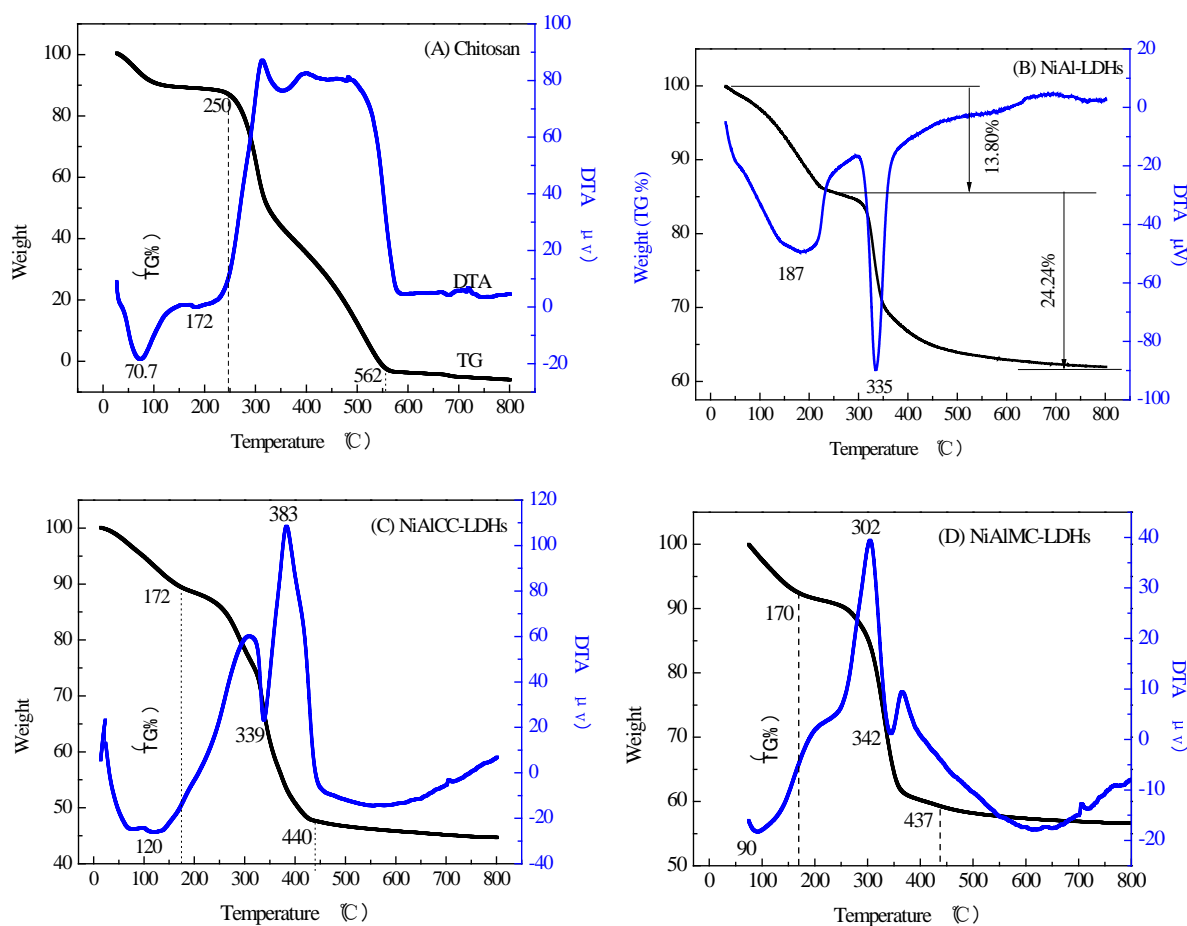


Figure 2. TG-DTA curves of samples (A) Chitosan, (B) NiAl-LDHs; (C) NiAlCC-LDHs; (D) NiAlMC-LDHs
图 2. 材料的热重-差热曲线(A) 壳聚糖 (B) NiAl-LDHs (C) NiAlCC-LDHs (D) NiAlMC-LDHs

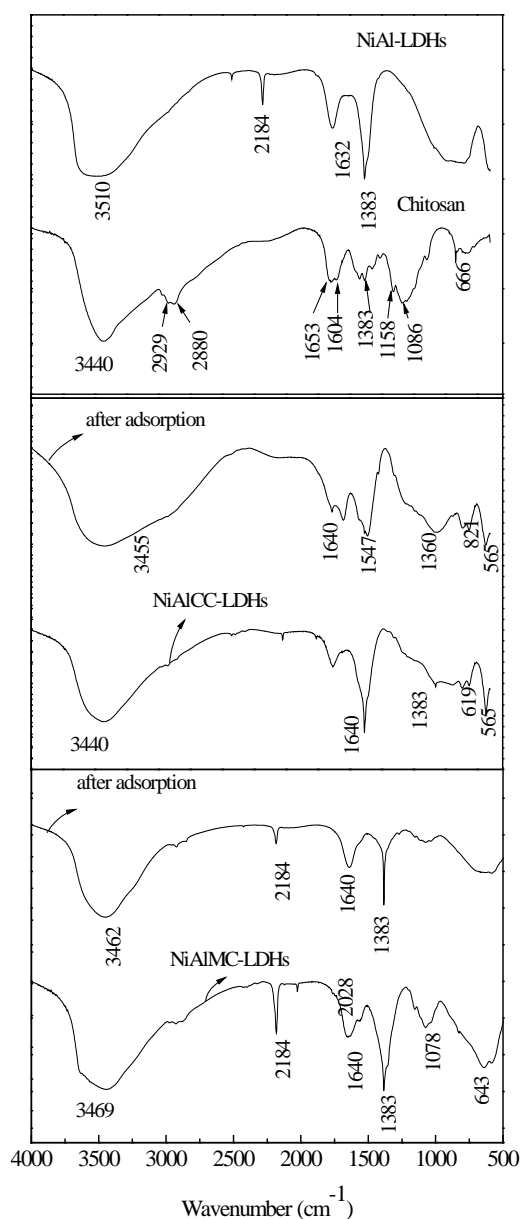


Figure 3. The Fourier transform infrared spectra of samples

图 3. 样品的红外光谱图

NiAl-LDH 在 3510 cm^{-1} 左右的吸收峰为水滑石表面吸附水分子及层间水分子中-OH 的伸缩振动峰, 对比添加壳聚糖后的 NiAlCC-LDHs 和 NiAlMC-LDHs 该峰向低波数处移动, 无氢键的-OH 伸缩振动一般在 3600 cm^{-1} 处, 由于壳聚糖中含有大量氢键, 所以导致该峰移动。在 $1635\sim 1647\text{ cm}^{-1}$ 处为水分子的角度形变所致, 由于层间结构的不同该值略有不同, 这与文献中报道相一致[13]。在 1383 cm^{-1} 尖锐的吸收峰为层间 NO_3^- 离子的振动引起[14]; 在 $400\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 为水滑石层板上 Ni(Al)-OH, Ni(Al)-O-Ni(Al) 和 O-Ni(Al)-O 的振动引起[15] [16]。对比 NiAlCC-LDHs 和 NiAlMC-LDHs 的红外谱图, 微波合成的 NiAlMC-LDHs 在 2184 cm^{-1} 处有明显的峰, 这是因为微波合成是通过尿素的缓慢水解提供碱环境形成水滑石, 而共沉淀方法用氨水作为沉淀剂, 该峰是由于尿素水解形成的中间产物 OCN^- 中 $\text{C}\equiv\text{N}$ 三键的振动引起。

3.1.4. TEM

图 4 分别不同放大倍率下的微波辅助法合成的纯镍铝水滑石和以天然高分子材料壳聚糖为模板的镍铝水滑石透射电子显微镜图, 从图 3~4 中可以看出水滑石样品晶粒均由许多片层结构叠加而成, 其结构比较规整, 表明其结晶度较好, 这与 XRD 分析结果一致。

比较未掺杂壳聚糖(a 和 b)和掺杂壳聚糖的镍铝水滑石(c 和 d)的结构形态, 微波辅助法合成的不掺杂壳聚糖的镍铝水滑石的形貌要好于掺杂壳聚糖的水滑石样品。这可能是因为以壳聚糖为模板的镍铝水滑石中壳聚糖的交联作用使合成的样品层板弯曲, 从而导致层状结构不如纯镍铝水滑石样品的形貌好。

3.2. 焙烧温度对除氟性能影响

对共沉淀方法和微波方法制备的 NiAl-LDHs/壳聚糖进行焙烧处理, 焙烧温度(150°C~450°C), 焙烧温度对水滑石的除氟性能影响如图 5 所示, 图 5(A)为 NiAlCC-LDHs, 图 5(B)为 NiAlMC-LDHs 对氟离子吸

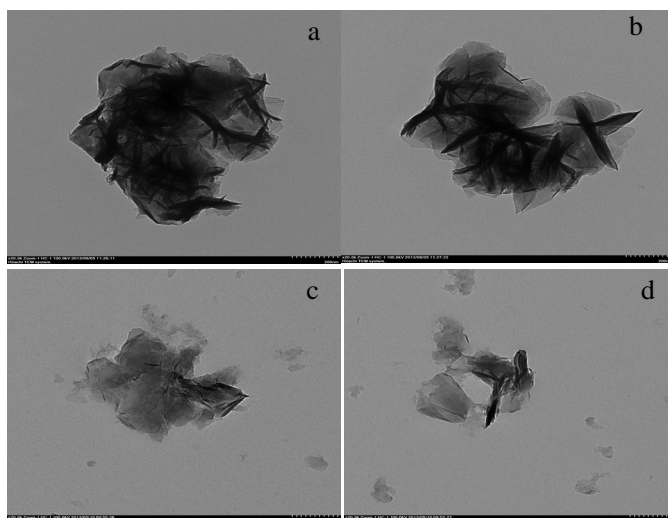


Figure 4. TEM images of samples (a,b: NiAl-LDHs c,d: NiAlMC-LDHs)

图 4. 微波辅助法制备镍铝水滑石样品的 TEM 图片(a 和 b 为镍铝水滑石; c 和 d 为壳聚糖基镍铝水滑石)

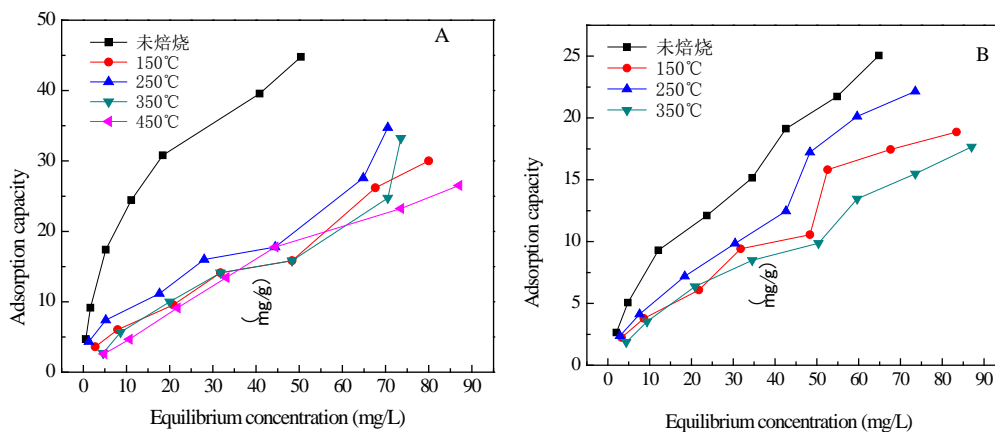


Figure 5. Effect of different calcination temperature on adsorption capacity (A, NiAlCC-LDHs; B NiAlMC-LDHs)

图 5. 焙烧温度对吸附量的影响

附性能的影响。焙烧温度从 150℃ 升高到 250℃ 材料的吸附量增大, 从 250℃ 到 350℃, 材料对 F⁻ 的吸附量降低, 焙烧后与未焙烧的材料对比, 未焙烧水滑石对 F⁻ 的吸附性能最好, 未焙烧 NiAlCC-LDHs 和 NiAlMC-LDHs 对 140 mg/L 的 F⁻ 溶液最大吸附量分别为 44.80 mg/L 和 25.05 mg/L。虽然文献中大部分报道焙烧对水滑石的吸附性能有所提高[17]-[19], 本研究出现这种结果的原因分析是由于壳聚糖的加入, 壳聚糖具有很高的交联性, 在 172℃ 左右就会有键的断裂, 在 300℃ 开始分解, 由于水滑石生长在壳聚糖基底上, 壳聚糖的断裂对水滑石层板具有一定的破坏性, 层板坍塌, 所以焙烧后材料的吸附性能反而没有未焙烧的好, 这也可以从 TG-DTA 曲线(图 2)中得到证明。因此为了较好的去除 F⁻ 离子, 选择 80℃ 下烘干未焙烧的材料做吸附剂, 研究其对水中 F⁻ 的去除性能。

3.3. 吸附剂用量对除氟性能影响

吸附剂用量的选取并非越多越好, 考虑到吸附剂价格对实际应用的影响, 为了使 F⁻ 与吸附剂位点之间相互作用最大, 找到最优用量, 对 10 mg/L 的 F⁻ 溶液进行了吸附剂用量的研究。NiAlCC-LDHs 和 NiAlMC-LDHs 对 F⁻ 的去除影响如图 6 所示: 由图可以看出, 随着吸附剂用量的加大, 吸附量逐渐减小, 去除率逐渐增大。当 NiAlCC-LDHs 和 NiAlMC-LDHs 的用量分别从 0.2 g/L 增加到 2.0 g/L 和 4.0 g/L, 材料对 F⁻ 的去除率快速增大, 之后接近平衡。这是由于刚开始时, 增加吸附剂质量, 使得溶液中可用的吸附位点增多, 导致了一个快的去除效率。然而, 当溶液中的 F⁻ 几乎全被吸附后, 再继续增加吸附剂用量, 也不会对 F⁻ 去除率有贡献[20]。另外, 吸附剂添加过多, 可能导致吸附剂的聚集, 也会对吸附产生不利影响。两种样品对比, NiAlCC-LDHs(图 6(A))具有较高的吸附氟离子性能, 当吸附剂用量为 2.0 g/L 时, NiAlCC-LDHs 对 F⁻ 溶液吸附量分别为 4.587 mg/g, 吸附后溶液中氟离子浓度仅为 0.8241 mg/L, 去除率达到 91.76%, 远远小于世界卫生组织的最低标准 1.5 mg/L, 达到饮用水标准; 当用 2.0 g/L NiAlMC-LDHs(图 6(B))时, 去除率仅为 74.40%, 吸附后溶液中 F⁻ 浓度 2.560 mg/L 达不到饮水标准, 当用量增加到 4.0 g/L 时, 吸附后溶液中 F⁻ 浓度 1.422 mg/L, 同等情况下, NiAlCC-LDHs 比 NiAlMC-LDHs 的吸附性能约高 23.33%。综合考虑吸附效果和价格因素, NiAlCC-LDHs 和 NiAlMC-LDHs 的除氟研究分别选择 2.0 g/L 和 4.0 g/L 进行试验。

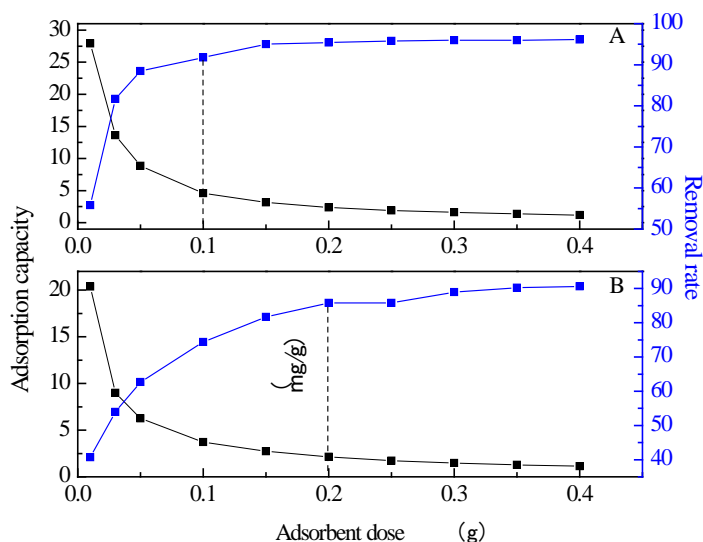


Figure 6. Effect of dosage on the removal of fluoride performance (A, NiAlCC-LDHs; B, NiAlMC-LDHs)

图 6. 吸附剂量对氟离子去除性能的影响

3.4. 溶液 pH 对吸附性能的影响

溶液的 pH 往往影响材料官能团的质子化作用,为了考察溶液 pH 值对材料吸附性能的影响,选取 10 mg/L 的 F⁻ 溶液,通过稀 HCl 和 NaOH 调节 pH 值在 2~12 之间变化。不同 pH 值溶液对材料除氟性能的影响如图 7 所示:当溶液的 pH 值在 3 < pH < 10 之间,材料对氟离子具有较高的去除率,在 pH = 7.22 时, NiAlCC-LDHs 和 NiAlMC-LDHs 吸附后 F⁻ 的最大去除率达到 91.75% 和 80.10%。当 pH < 3 时,去除率分别为 51.96% 和 45.51%,这可能是溶液中 H⁺ 浓度过大,导致水滑石层板溶解,使其层状结构破坏,对去除氟离子有影响;当 pH > 10 时,溶液中 OH⁻ 浓度增大,OH⁻ 与 F⁻ 之间形成竞争作用,同样对氟离子的去除有较大影响,pH = 11.91 时,材料对 F⁻ 的去除率仅为 57.64%, 47.75%。

pH 值对除氟的影响机理推测:

强酸条件下:



酸性使得水滑石的层板溶解,结构被破坏,因此吸附性能降低。

当 3 < pH < 10:



材料表面带有部分正电荷,通过静电引力吸附 F⁻,同时 F⁻ 与材料层间及表面形成氢键,因此适当的 pH 有利于吸附的进行。另外文献中报道,壳聚糖的吸附受 pH 值的影响,由于壳聚糖中含有大量的 -NH₂ 和 -OH,酸性条件下:



壳聚糖的质子化作用使得其带有正电荷,通过静电引力和形成氢键对水中阴离子有较强的吸附作用,所以偏酸性溶液对吸附有利,最佳吸附 pH 范围 4~7。

在强碱的条件下:

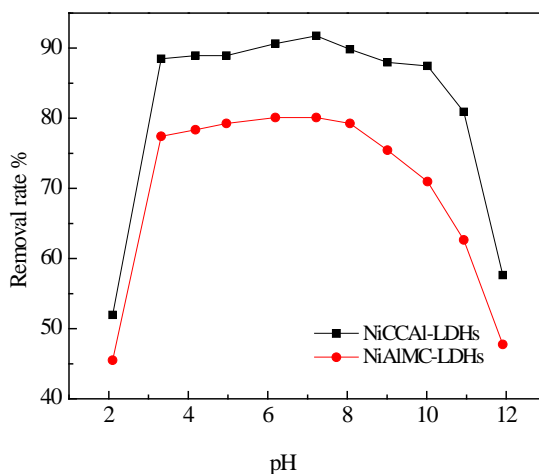


Figure 7. Effect of solution pH on removal rate of fluoride
图 7. 溶液 pH 对氟离子去除率的影响

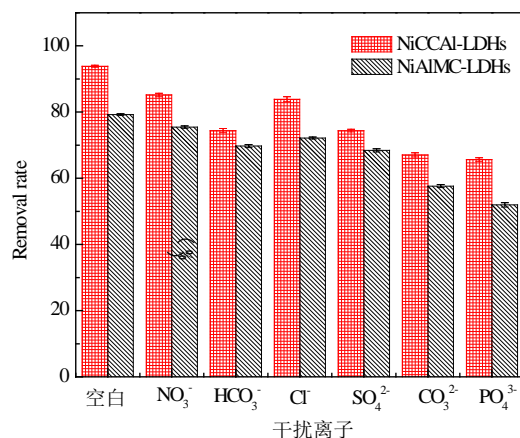


Figure 8. Influence of co-existing interfering ions during the adsorption of fluoride onto NiAlCC-LDHs and NiAlMC-LDHs

图 8. 共存离子对吸附氟离子的影响

过度的 OH^- 在材料表面富集, 排斥 F^- , 与 F^- 竞争吸附位点, 减少 F^- 与材料表面的接触概率, 因而 F^- 的去除率降低。强酸和强碱性条件吸附都不好, 因此为了比较 NiAlCC-LDHs 和 NiAlMC-LDHs 的吸附性能, 所有实验 pH 选择 6~7。

3.5. 水中阴离子对除氟性能的影响

实际水体中往往还含有其他阴离子, 各种离子的共存对 F^- 的吸附也有影响, 为了考察材料对 F^- 的吸附选择性, 对水中存在的各种阴离子进行模拟干扰实验, 以空白为参照, F^- 溶液浓度为 10 mg/L , 各个干扰离子 (NO_3^- , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}) 的浓度为 F^- 浓度的 5 倍, 结果如图 8 所示。

阴离子对 F^- 去除率的影响顺序如下: $\text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} \approx \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$, 阴离子所带电荷越多对 F^- 吸附干扰的作用越大, 由于水滑石层板带有正电荷, 依靠静电引力与 F^- 结合, 阴离子的化合价越高, 静电引力越大, 与吸附剂结合的越牢固, 因而对氟离子的影响也越大。另外, 壳聚糖对负电性强的阴离子吸附作用更大, 通过氢键将阴离子紧紧吸附在链状结构中。带有一个单位负电荷的 NO_3^- 和 Cl^- 对 F^- 的吸附干扰较小, 当溶液中存在这两种阴离子时, NiAlCC-LDHs 和 NiAlMC-LDHs 对 F^- 的去除率达到 85.17%, 75.46% 和 83.87%, 72.16%。当溶液中存在 PO_4^{3-} 时, 两种吸附剂对氟离子的去除率分别为 65.66% 和 51.96%。

4. 结论

通过传统共沉淀方法和微波辅助方法制备壳聚糖基 NiAl-LDHs, 壳聚糖的添加有效的改善了水滑石的性能, 为水滑石引入了大量的 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 官能团, 其中 $-\text{NH}_2$ 的质子化作用提高了水中 F^- 的去除效, NiAlCC-LDHs 的吸附性能高于 NiAlMC-LDHs。另外对溶液 pH, 水中干扰离子影响进行测试, 在 pH 偏酸性条件下材料的吸附性能较高, 水中存在 PO_4^{3-} 对材料的除氟性能影响最大, 是因为阴离子所带电荷越高, 与吸附剂表面的静电引力越大, 吸附越牢固。实验结果表明 NiAlCC-LDHs 是处理含氟水的潜在高效吸附剂。

参考文献 (References)

- [1] 熊祥祖, 胡利峰, 杜文, 等 (2011) 氧化铝废水除氟. *武汉工程大学学报*, **33**, 49-51,55.

- [2] 燕丰 (2008) 水滑石类层状化合物的生产及应用前景. *精细化工原料及中间体*, **8**, 23-26.
- [3] 张伟, 林红, 陈宇岳 (2006) 甲壳素和壳聚糖的应用及发展前景. *南通大学学报*, **1**, 29-33.
- [4] 王小红, 马建标, 何炳林 (1999) 甲壳素、壳聚糖及其衍生物的应用. *功能高分子学报*, **2**, 197-202.
- [5] 鲁从华, 罗传秋, 曹维孝 (2001) 壳聚糖的改性及其应用. *高分子通报*, **6**, 46-53.
- [6] 姚瑞华, 孟范平, 张龙军, 等 (2008) 改性壳聚糖对重金属离子的吸附研究和应用进展. *材料导报*, **4**, 65-70.
- [7] Jitianu, M., Gunness, D.C., Aboagye, D.E., et al. (2013) Nanosized Ni-Al layered double hydroxides—Structural characterization. *Materials Research Bulletin*, **48**, 1864-1873.
- [8] 田国鹏 (2008) 天然高分子絮凝剂壳聚糖的改性及其性能研究. 北京化工大学, 北京.
- [9] Wang, L., Lu, Z., Li, F., et al. (2008) Study on the mechanism and kinetics of the thermal decomposition of Ni/Al layered double hydroxide nitrate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **47**, 7211-7218.
- [10] Wang, L., Li, B., Zhang, X., et al. (2012) Effect of intercalated anions on the performance of Ni-Al LDH nanofiller of ethylene vinyl acetate composites. *Applied Clay Science*, **56**, 110-119.
- [11] Li, B., He, J., Evans, D.G., et al. (2006) Morphology and size control of Ni-Al layered double hydroxides using chitosan as template. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **67**, 1067-1070.
- [12] Travlou, N.A., Kyzas, G.Z., Lazaridis, N.K., et al. (2013) Graphite oxide/chitosan composite for reactive dye removal. *Chemical Engineering Journal*, **217**, 256-265.
- [13] Viswanathan, N., Meenakshi, S. (2010) Selective fluoride adsorption by a hydrotalcite/chitosan composite. *Applied Clay Science*, **48**, 607-611.
- [14] Lv, T., Ma, W., Xin, G., et al. (2012) Physicochemical characterization and sorption behavior of Mg-Ca-Al (NO₃) hydrotalcite-like compounds toward removal of fluoride from protein solutions. *Journal of Hazardous Materials*, **237-238**, 121-132.
- [15] Carteret, C., Grégoire, B. and Ruby, C. (2011) Tunable composition of NiII-AlIII and NiII-FeIII layered hydroxides within a wide range of layer charge. *Solid State Sciences*, **13**, 146-150.
- [16] Hu, M., Ji, X., Lei, L., et al. (2013) The effect of cobalt on the electrochemical performances of Ni-Al layered double hydroxides used in Ni-M(H) battery. *Journal of Alloys and Compounds*, **578**, 17-25.
- [17] Zaghouane-Boudiaf, H., Boutahala, M. and Arab, L. (2012) Removal of methyl orange from aqueous solution by uncalcined and calcined MgNiAl layered double hydroxides (LDHs). *Chemical Engineering Journal*, **187**, 142-149.
- [18] Ma, W., Zhao, N., Yang, G., et al. (2011) Removal of fluoride ions from aqueous solution by the calcination product of Mg-Al-Fe hydrotalcite-like compound. *Desalination*, **268**, 20-26.
- [19] Lv, L., He, J., Wei, M., et al. (2006) Factors influencing the removal of fluoride from aqueous solution by calcined Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides. *Journal of Hazardous Materials*, **133**, 119-128.
- [20] Ren, Y., Abbood, H.A., He, F., et al. (2013) Magnetic EDTA-modified chitosan/SiO₂/Fe₃O₄ adsorbent: Preparation, characterization, and application in heavy metal adsorption. *Chemical Engineering Journal*, **226**, 300-311.