

摘要

采用静电纺丝法制备了 La-Mn@Fe₃O₄ 前驱体复合纳米纤维膜，煅烧后得到 La-Mn@Fe₃O₄ 复合材料，研究了其除氟性能。结果表明，当 pH 大于 3 时，La-Mn@Fe₃O₄ 对氟的吸附量随 pH 升高而降低。La-Mn@Fe₃O₄ 对氟的 Langmuir 最大吸附量为 188.32 mg/g，远高于活性氧化镧和活性炭。La-Mn@Fe₃O₄ 对氟的吸附研究过程发展较快且吸附动力学分析数据进行符合准二级动力学模型，吸附作用过程为吸热反应。NO₃⁻、CO₃²⁻、Cl⁻和 SO₄²⁻的共存对磁性氧化铁除氟没有明显影响，而 PO₄³⁻明显抑制氟的吸附。La-Mn@Fe₃O₄ 吸附的氟可通过 0.1 M 的 NaOH 成功脱附，脱附率在 90 %以上。脱附后的 La-Mn@Fe₃O₄ 经过再生处理可继续使用。La-Mn@Fe₃O₄ 易于制备，使用后可与水磁性分离，可重复使用。结合 SEM、XRD、FTIR、分形研究、建立演化模型，FTIR 图探究其除氟机理，并对其模型实际进行了工程分析，为其实际应用提供理论参考。

关键词：La；Fe₃O₄；复合材料；除氟；吸附

La-Mn@Fe₃O₄ 复合材料的制备及其除氟性能的研究

1 概述

1.1 水资源环境污染现状

动植物生存的必要条件是水资源环境的存在，其中尤其是水生生物赖以生存在水资源环境中，但由于现代社会人类的生产活动，水资源环境遭受到了巨大的破坏。虽然我国政府做出了不懈的努力，保护和改善水环境，可是水环境形势依旧严峻[1]。在传统污染物(BOD、COD等)没有得到强有力的控制，但随着科学技术的发展，氮、磷等营养物质的大量排放和工业生产产生的有毒化学污染导致的富营养化现象逐年增加，点源和非点源两种主要污染模式严重影响了水资源环境。我国的水环境污染主要由城市生活污水、工业废水、农村生产生活废水和各种气体废物排放构成[2]。其中，最严重的污染是工业生产排放的污染物，其排放指数相对较高，是生产水平的数倍[3]。

近些年水污染的情况越来越严重，虽然我国加强了对水环境的治理，但水环境污染问题改善并未取得有效的成绩。主要原因有以下，一是居民日常生活用水安全性不确定，依然有可能将生活饮用水源污染。二是城市化中由于城市污水集中处理设施及其配套管网严重缺乏，大量生活污水未经处理直接进入水体。三是目前氮、磷元素等营养物质造成的富营养化问题。四是流动性不强的湖泊及临近海岸线海域等富营养化问题依旧存在。而已形成的营养型水环境系统在短期内并不会发生较大的改变，故依旧存在大面积暴发“水华”的可能性。五是部分跨国界水体水质堪忧[4]。

1.2 氟的污染和危害

氟与人的健康息息相关，主要通过呼吸，饮水等途径进入人体。人体内每个组织结构都含有少量的氟，其中绝大部分的氟集中在骨骼和牙齿上。在氟化物浓度相对较高的地区，人体中三分之二的氟化物来自饮用水资源，三分之一来自植物摄入，所以氟化物暴露源主要是饮用水。

摄入太多的氟时，对身体有很多的危害。如果人们长期饮用含高浓度氟水会使牙齿变黄，患“氟斑牙”病症，严重时会引起氟中毒。并且，高氟进入体内不会被吸收，会对骨细胞的作用、骨的结构和形态有明显的影响，轻微时使患者骨质密度改变，骨骼变形，严重时使患者逐渐丧失劳动力，发生瘫痪甚至会导致死亡[5]。

因此，应首先解决水体中的氟含量。饮用不同氟离子浓度的饮用水将对人体产生不同的影响。饮用水和食物中各种氟浓度对人体的影响如下[6]。

表 1-1 含氟饮用水的影响

饮用水中氟含量浓度 (mg/L)	影响
低于 1.0	安全标准轻度氟斑牙氟骨
1.0-3.0	症骨骼畸形急性中毒
3.0-4.0	
4.0-10.0	
10.0 以上	

相关调查指出，我国使用水氟浓度超标人数居全球前列，将我国分为四个氟病区：生活用水类病区、原料类病区、茶饮类病区、杂合类病区。

1.3 氟离子的处理方法

目前由于吸附法和沉淀法工艺简单易行，成本较低，适用范围广，因此在饮用水除氟中运用较多。但是，目前由于在运用沉降法的过程中，带来的污染重大，还是有其局限性，所以并不能广泛应用。而吸附法的核心在于吸附剂的选择，目前研究较多的吸附材料主要有高分子、天然矿物类以及稀土类吸附剂等。

Raichur 利用几种混合的稀土元素的氧化物，制备出吸附剂去除废水中几种不同的阴离子，而效果最佳的是氟离子。结果显示，含有稀土元素的氧化物是良好的吸附剂，具有良好的除氟性能[7]。而作为极具有代表性的稀土元素镧，已成为学者们炙手可热的吸附剂。

Masahiko 通过离子交换和静电的作用把茜素氟蓝与 Pr(III) 和 La(III) 形成的络合物 (AFB-M(III), M=Pr、La) 负载到强碱性阴离子交换树脂 (AmberliteIRA400) 上，得到了一种新的除氟材料

(AFB-M(III)树脂[8]。研究中以硅胶为基质,以 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 做为包覆物,很好的克服了吸附树脂价格较贵的缺点,因此制得了新型的无机除氟材料,对氟吸附容量可达到 $21.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

刘瑞霞等利用螯合作用,把稀土元素镧负载到氨基-膦酸基-二硫代羧基螯合纤维表面,制备出新型除氟吸附剂,用于去除水中的氟离子[9]。结果表明,吸附剂用量为 0.3 g ,原水 $\text{pH}=3.75$ 时,吸附反应速率较快,反应时间 5 min ,对氟离子的吸附容量为 $19.46 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,除氟率可达到 80% ,表明该新型材料对于含氟水的去除是一种良好的吸附剂。

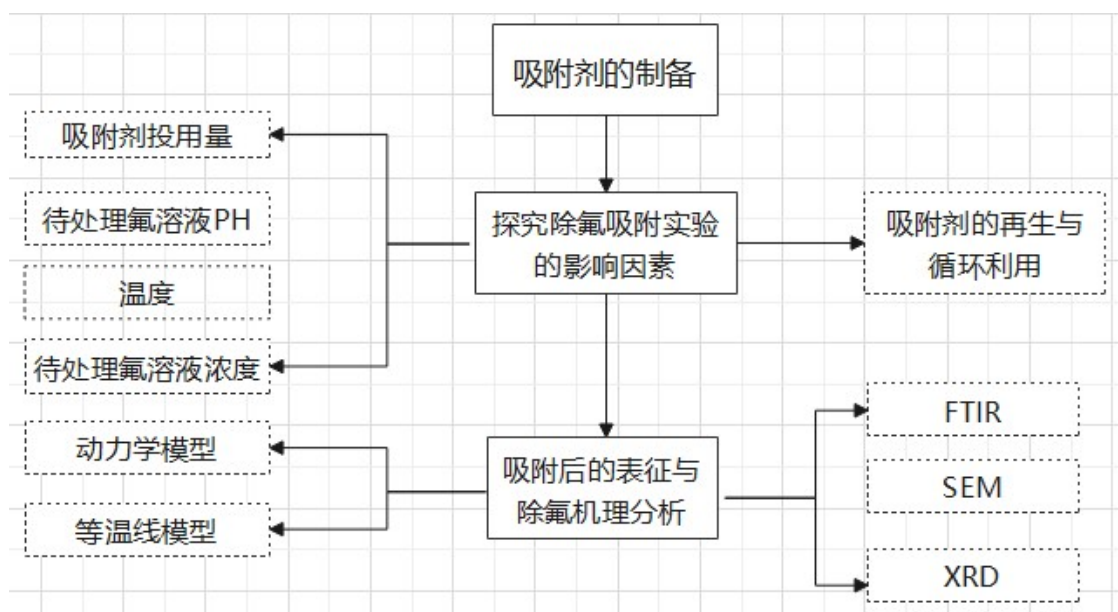
Luo 等应用螯合作用,把金属离子 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Y^{3+} 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 螯合到 Amb 200 离子交换树脂上,制得新型除氟吸附剂,用以去除实验室制备的含氟离子水和氟离子温泉水,评价了上述一系列含不同金属离子的除氟剂吸附氟离子的效果[10]。实验结果表明,较其它金属离子螯合树脂吸附速率,螯合 La^{3+} 和 Ce^{3+} 的树脂的吸附速率更大,并且吸附更加有效,吸附容量由高到低顺序依次为 $\text{La}^{3+} \geq \text{Ce}^{3+} > \text{Y}^{3+} > \text{Fe}^{3+} \approx \text{Al}^{3+}$ 。

1.4 本课题研究内容及意义

在这项课题中主要通过氟化钠溶液模拟废水来研究吸附剂使用量、待处理的溶液氟浓度、 pH 和温度等因素对吸附过程和吸附氟离子的影响,从而得出最佳的吸附氟效率的条件,并利用等温线模型与吸附动力学模型拟合实验数据分析吸附机制。通过扫描电子显微镜 (SEM)、傅里叶变换-红外光谱 (FTIR)、X 射线衍射仪 (XRD) 对材料的表面结构、微观形态、物质组成、表面官能团、表面电荷性质以及元素组成进行分析,探究除氟机理;通过吸脱附实验,考察了材料的再生能力和循环利用的除氟效果。考察了材料应用于实际含氟地下水的除氟效果,以此评价该材料在实际应用中的吸附性能、适用性和经济性[11]。

本研究旨在制备吸附剂用于处理含氟地下水,以实现将地下水中氟浓度降低并可对吸附剂再生利用。通过文献资料查阅和实验分析,发现稀土金属镧对氟离子具有较好的吸附特性,对氟离子的吸附速度及饱和吸附容量优于其它金属吸附剂,但是也存在着不宜回收,吸附容量有限等局限,需要进一步改性才能达到预期的目的[12]。 $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{2+}$ 双金属氢氧化物除氟材料还未见报道,在其中加入常见金属铁使其易回收可再生循环利用,故采用静电纺丝法制备 $\text{La}^{3+}\text{-Mn}^{2+}\text{@Fe}_3\text{O}_4$ 纳米纤维膜,煅烧后得到复合材料吸附剂,并将其用于氟化钠溶液模拟废水的除氟。并通过实验考察吸附剂的除氟性能、及实际应用效果,为处理含氟地下水研究出一种新型吸附剂。

1.5 技术路线



2. 实验材料与方法

2.1 化学试剂与实验仪器

2.1.1 化学试剂表 2-1 实验药品

名称

生产厂家

规格

醋酸锰硝酸镧	试剂有限	化学试剂有限公司西陇化工股份有限公
N, N 二甲基甲酰胺聚	公司西陇	司国药集团化学试剂有限公司重庆川东
丙烯腈四氧化三铁	化工股份	化工有限责任公司天津市东丽区天大化
盐酸氢氧化钠二水	有限公司	学试剂厂
柠檬酸钠硝酸钠氟	西陇化工	
化钠氯化钠	股份有限	
99% 分析纯分析纯	公司国药	
分析纯化学纯	集团化学	
36%~38% 分析纯分	试剂有限	
析纯分析纯分析纯	公司西陇	
分析纯麦克林（上	化工股份	
海）生化科技有限	有限公司	
公司国药集团化学	国药集团	

碳酸钠 磷酸钠 硫酸钠 分析纯 分析纯 西陇科学股份有限公司 西陇科学股份有限公司 西陇科学股份有限公司

2.1.2 实验仪器

表 2-2 实验仪器

名称	型号	生产公司
pH 计	PHSJ-4A	
集热式恒温磁力搅拌器	DF-101S	
热恒温鼓风干燥箱	DHG-9075A 型	上海精密科学仪器有限公司
恒温磁力搅拌器	HJ-3	巩义市予华仪器有限责任公司
电子天平	HJ-3	上海慧泰仪器制造有限公司
分析天平	HJ-3	江苏金坛医疗仪器厂
真空干燥箱	YP202N 京制	上海精密科学仪器有限公司
氟离子电极	YP202N 京制	北京赛多利斯仪器系统有限公司
恒温振荡箱	100000249 号	上海科恒实业发展有限公司
高功率数控超声清洗器	DZF-1	郑州博科仪器设备有限公司
	PF-1 (01)	江苏常州智博瑞仪器
	SHA-B 型	昆山市超声仪器有限公司
	KQ-600KDE 型	

2.2 材料制备

2.2.1 La-Mn@Fe₃₀₄ 前驱体复合纳米纤维膜的制备

称取 1.8 g PAN 于 8.2 g DMF 中，先在 60 °C 条件下加热 20 min 溶解，然后在室温条件下磁力搅拌 12 h，配制质量分数为 18% PAN/DMF 溶液。

用分析天平称量 0.708 g 六水合硝酸镧用 2 mL DMF，用玻璃棒搅拌至溶解，然后再加入 0.3996 g 四水合醋酸锰搅拌至完全溶解，形成均匀的混合盐 A 溶液。在上述混合盐 A 溶液中加入 0.0755g 四氧化三铁[nFe₃₀₄: (nLa+nMn) = 0.1]，超声 20 min，形成 B 溶液。将 B 溶液与 PAN/DMF 溶液混合，超声 30 min 后得到纺丝液，在 12-20 kV，负电压为 -2-3 kV，纺丝速度 0.7-1.2 mL/h 的条件下纺丝，得到 La-Mn@Fe₃₀₄ 前驱体复合纳米纤维膜。

2.2.2 La-Mn@Fe₃₀₄ 吸附剂的制备

将 La-Mn@Fe₃O₄ 复合纳米纤维膜于真空条件下 70 °C 干燥 12 h。然后将干燥的复合纳米纤维膜取出，放在方形瓷舟内，置于管式炉中进行煅烧。在空气氛中，以 1 °C/min 的升温速率升至 220 °C 并恒温 3 h，然后以 5 °C/min 的升温速率升至 500 °C 煅烧 2 h，得到复合氧化物。

2.3 材料表征方法

2.3.1 傅里叶变换-红外光谱

因为不同的基团会衍射出不同的波长和不同的吸收带强度，故可通过对傅里叶-红外光谱分析，从而推算出样品在处理前后，内部形态组织是否发生变化。通过各波长变化的对比查阅，可得知其基团对应的振动情况。

本实验采用的是 AVATAR330 傅里叶变换红外光谱仪，本实验对样品的吸附前后进行傅里叶红外光谱表征，并结合所得实验数据进行分析。

2.3.2 扫描电镜

扫描电镜是事先将所要观察的样品进行喷金（100s），再高压发射一定能量的电子，当射到样品时，电子束轰击固体样品后会激发产生物理信号，从而构成图像，放大的倍数和扫描次数对所形成的图像清晰度具有很大的影响 [13]。

本实验采用 VEGA3 型号扫描电镜，对吸附剂的扫描放大倍数为 10k，扫描速度为 6。

2.3.3 X 射线衍射分析（XRD）

利用 X 射线粉末衍射仪（X' Pert MPD, Holland）型进行晶相分析，管电压为 40 kV，管电流 40 mA，Cu K α 辐射， $\lambda = 0.154$ nm，扫描范围 $2\theta = 10 \sim 80^\circ$ ，扫描速率为 5 ($^\circ$)/min。

2.4 氟离子分析方法的建立

2.4.1 NaF 溶液的制备

实验室将配置的氟化钠溶液模拟含氟废水。100 mg/L 氟离子溶液制备方法：先将氟化钠置于 200 °C 干燥两个小时，然后取干燥的氟化钠约 0.2210 g，加水定容在 1 L 的容量瓶，最后将其转入 1 L 的聚乙烯瓶中保存备用。

2.4.2 离子强度缓冲溶液的制备

在烧杯中加入 500 mL 水，冰乙酸 57 mL，氯化钠 58 g，二水柠檬酸钠 58.8 g，而后加入 30 g 的氢氧化钠搅拌定容，转入 1 L 的聚乙烯瓶中保存备用。

2.4.3 氟离子的检测方法步骤

实验机理：电极和水样碰撞时，电动势遵循能斯特方程[14]。当溶液总离子强度充分且为固定值时，符合下列关系式(2-1)：

$$E = E_o - \frac{2.303RT}{F} \log C_F \quad (2-1)$$

2.4.4 氟离子浓度的测定

移取 10 mL 的 10 mg/L 的含氟溶液到 50 mL 的容量瓶中，加入 10 mL 的 TISAB 溶液，倒入 100 mL 的聚乙烯杯中，旋转不产生水花，插入氟离子电极和饱和氯化钾电极，旋转 15 min，待数值稳定，记录数值[15]。

2.4.5 氟离子标准曲线的绘制

调配的氟离子标准液：调配 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mg/L 五个浓度的氟标液。

标准曲线：把 $\log C$ 作横坐标，把 $E(\text{mv})$ 作纵坐标，绘制标准曲线。如图 2-1，得出线性方程为 $y = -53.869x + 234.67$ ，其相关系数 $R^2=0.9999$ 。

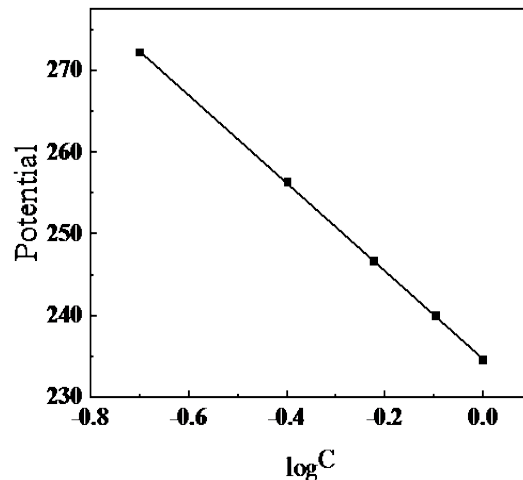


图 2-1 氟离子浓度标准曲线

2.5 氟离子吸附性能的探究

本实验用吸附量和去除率%来进行说明，其公式如下所示(2-2)，(2-3)：吸附量的计算公式：

$$q_e = \frac{V(C_1 - C_2)}{m} \quad (2-2) \text{ 去除率的计算公式：}$$

$$(2-3)$$

$$\eta = \frac{(C_1 - C_2)}{C_1} \times 100\%$$

式中： q_e (mg/g) 表示单位质量吸附剂吸附氟离子的质量； C_1 (mg/L) 表示氟离子的初始浓度； C_2 (mg/L) 表示氟离子的平衡浓度； V (L) 表示溶液的体积； m (g) 表示吸附剂的质量。

示氟离子的平衡浓度； V (L) 表示溶液的体积； m (g) 表示吸附剂的质量。

3. 结果与讨论

3.1 La-Mn@Fe₃O₄ 吸附剂吸附后的表征

3.1.1 傅里叶变换-红外光谱 (FTIR)

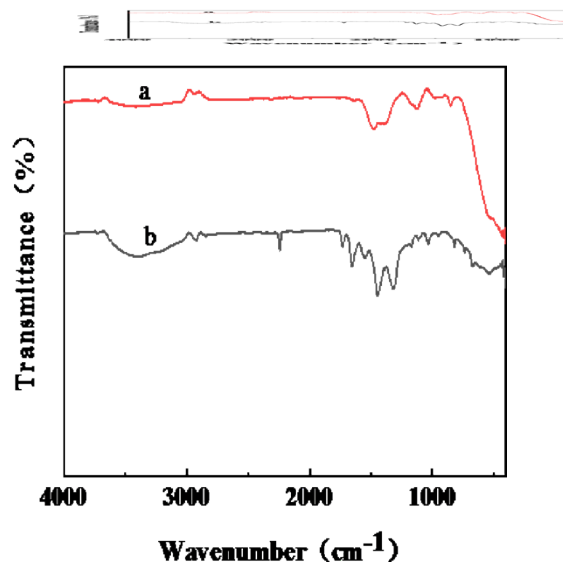


图 3-1 La-Mn@Fe₃O₄ 煅烧前后的红外光谱图 (a 是 La-Mn@Fe₃O₄ 煅烧后, b 是 La-Mn@Fe₃O₄ 煅烧前)

图 3-1 是 La(N₃)₃/Mn(CH₃COO)₂/Fe₃O₄/PAN 纤维及其在 500℃ 下煅烧前后产物的红外谱图。由上图 3-1 (b) 可得, 位于 3384cm⁻¹ 及 1658cm⁻¹ 处的吸收振动峰是 OH 的伸缩振动峰和 HOH 的弯曲振动峰; 2926cm⁻¹ 处的吸收振动峰为甲基亚甲基的伸缩振动吸收峰, 1463cm⁻¹ 处为甲基亚甲基的弯曲振动峰。随着裂解温度的升高, 特征峰 2926cm⁻¹ 逐渐消失, 表明—C≡N 基团大部分被破坏, 此时 PAN 和无机盐已经分解。1030 和 1050cm⁻¹ 特征吸收峰, 它们分别归属为—CH₂ 的伸缩或弯曲振动峰以及 C—O 伸缩振动吸收峰, 这很有可能是材料表面吸附的有机小分子所致。1650cm⁻¹ 的弱吸收峰分别另外位于 1407cm⁻¹ 和 1324cm⁻¹ 处的弱吸收峰是 C—O 的伸缩振动和弯曲振动引起的。这说明样品为氧化镧, 其中吸附有微量杂质水和 CO₂ 形成的碳酸盐。

3.1.2 扫描电镜分析 (SEM)

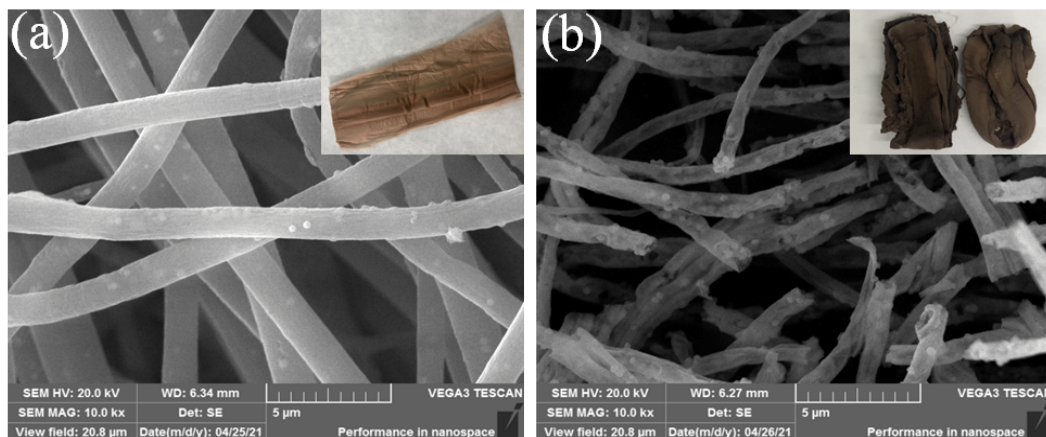


图 3-1 La-Mn@Fe₃O₄ 电镜扫描图 (a) La(NO₃)₃/Mn(CH₃COO)₂/Fe₃O₄/PAN 纳米纤维 10K, (b) La-Mn@Fe₃O₄ 复合纳米纤维 10K)

图 3-1 为 La-Mn@Fe₃O₄ 纳米复合纤维膜煅烧前和煅烧后的 SEM 微观形貌图片, 由图可见, 纳米复合纤维膜是由超细纤维相互穿插结合而成的三维立体网络结构[17]。如图 (a) 所示, 纯的 La-Mn@Fe₃O₄ 纤维没有相互交连或粘结, 很干燥, 规整, 直径在 $1.3 \pm 0.12 \mu\text{m}$ 。当焙烧温度达到 500°C 时, La(NO₃)₃ 和 Mn(CH₃COO)₂ 发生分解, 如图 3-2 (a) 所示, 纤维直径明显减小, 直径在 $1.0 \pm 0.09 \mu\text{m}$ [18]。

3.1.3 X 射线衍射 (XRD)

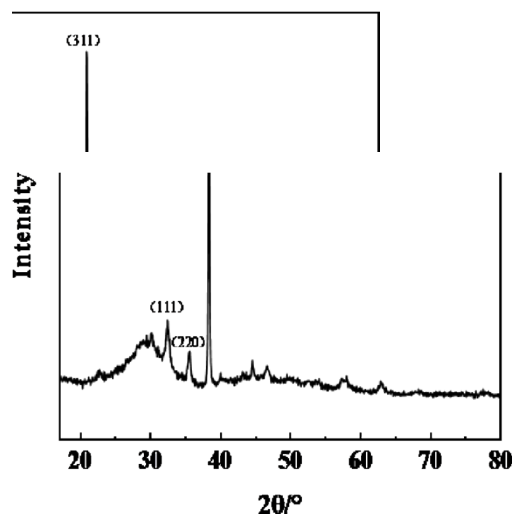


图 3-2 La-Mn@Fe₃O₄ 煅烧后 X 射线衍射图

图 3-2 为 La-Mn@Fe₃O₄ 煅烧后得 X 射线衍射图, 经过 500°C 的煅烧纤维中的有机物被烧除, 硝酸盐也被分解, 并形成复合氧化物。在煅烧过程中, 由于纺丝液由 DMF/PAN 的络合体系制备所得, 金属

离子分散均匀，达到一定的温度后可形成稳定的均相氧化物[17]。如图所示的X射线衍射（扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ ），主要的峰位于 $2\theta = 32.41^\circ$

(111) 、 35.59° (220)、 38.27° (311)，煅烧后的XRD图谱结果显示，分析出现相应氧化物的特征峰，说明有锰酸镧生成[19]。

3.2 吸附条件对除氟性能的影响

3.2.1 溶液 pH 的影响

取 50 mL 浓度为 10 mg/L 的氟离子溶液于 100 mL 离心管中，用浓度为 0.1 mol/L 的盐酸和氢氧化钠溶液调 pH 值从

2.0-9.0，加入 0.01 g La-Mn@Fe₃O₄，于 25 °C 条件下振荡器中振荡 12 h。反应后用 0.45 μm 的微孔滤膜过滤之后用移液管移取 10 mL 上清液，加 10 mL TISAB 溶液，稀释到 50 mL 容量瓶，滴定至标线摇匀后转移至 100 mL 聚乙烯杯，测量其电位。并计算平衡吸附量。实验结果如图 3-3 所示。

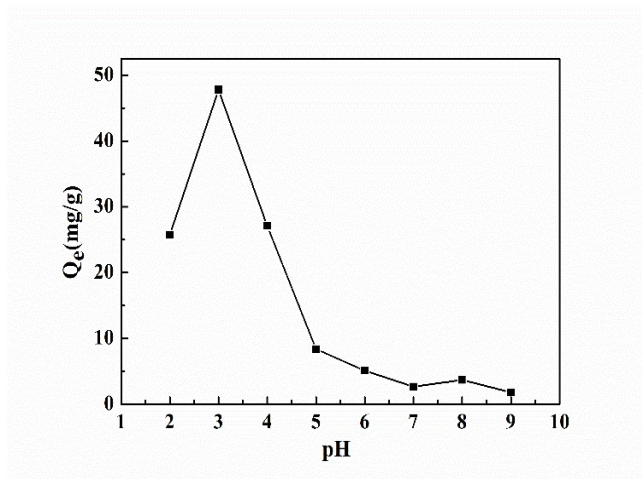


图 3-3 溶液 pH 对氟离子的吸附量影响

从图 3-3 可以看出，在 pH 等于 3 的时候，吸附量为 47.6 mg/g。在 pH 等于 7 的时候，吸附量只有 3.0 mg/g，说明溶液在碱性的条件下不利于氟离子的吸附。在 pH 值较低时，可能是由于氢氟酸的形成，减少了溶液中的 F⁻，不利于氟的去除，导致吸附剂的吸附容量降低。在 pH=2 的吸附能力是最低的，因为在吸附剂中的羟基的电离受到抑制，且使得沉淀物略有溶解。在 pH 为 2.0-3.0 的过程，吸附效率明显上升，在 pH 为 3.0-5.0 的过程，吸附效率明显下降，而 pH 大于 5 之后，吸附效率的变化趋势比较平缓。主要原因是溶液在酸性条件下会存在大量氢离子，这些氢离子附着在吸附剂上，使其表面带正电荷，有利于吸附的进行；随着溶液 pH 值的增大，-OH 离子的增多，溶液中的 -OH 与 F⁻ 半径相似，在碱性条件下，溶液中的氢氧根离子和氟离子具有竞争性吸附，阻碍了吸附[20]。

由此可见，酸碱度对氟离子的吸附有很大的影响。PH=3 的条件下对 La-Mn@Fe3O4 吸附氟离子效果最好。

3.1.2 pHZPC 的测定

称量 5.85 g NaCl 放入 1L 容量瓶，配制为 0.1 mol/L 的 NaCl 溶液。取 50 mL 溶液分别倒入 8 个 100 mL 离心管中，调 pH 至 2.0-10.0，加入 0.01 g 吸附剂，置于恒温振荡器中，于 25 °C 下振荡 12 h。震荡结束后，用 0.45 μm 的微孔滤膜过滤后留下滤液，将滤液转移到 100 mL 聚乙烯杯，再测量其 pH（每次测量前用蒸馏水冲洗 pH 计，并用滤纸吸掉 pH 计上的多余水分）。实验结果如图 3-4 所示。

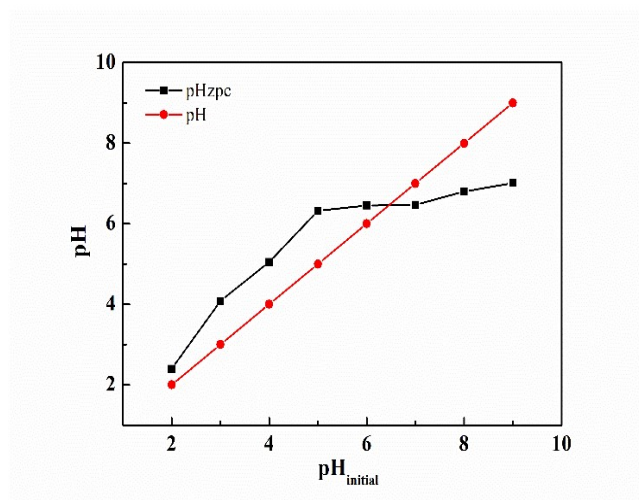


图 3-4 NaCl 溶液不同 pH 与样品反应后 pH 的变化

从图 3-4 可看出，La-Mn@Fe3O4 吸附剂的 pH_{zpc} 是在 pH=6.0 时。如果 pH < pH_{zpc}，更加多的氟离子会被表面带正电荷的位点吸附。如果 pH > pH_{zpc}，吸附剂的表面带负电，由于氟离子和负电荷之间的排斥力，会产生作用使氟离子不再附着在吸附剂表面[21]。

3.1.3 氟离子浓度的影响

取 50 mL 浓度分别 10、20、30、35、40、45、50、55、60mg/L 的氟溶液置于 100 mL 的离心管中，将溶液 pH 调至

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/798027012026006076>

