

引用本文: 廖艳, 邱小伟, 何春林, 吴静, 王显彬, 林志强, 杨文超. 镧铈改性活性氧化铝及其对氟的吸附性能研究 [J]. 离子交换与吸附, 2025, 41(4): 279-291.

Citation: LIAO Yan, QIU Xiao-wei, HE Chun-lin, WU Jing, WANG Xian-bin, LIN Zhi-qiang, YANG Wen-chao. Study on Lanthanum-cerium Modified Activated Alumina and Its Adsorption Performance on Fluorine [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2025, 41(4): 279-291.

· 研究论文 ·

文章编号: 1001-5493(2025)04-0279-13

DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2025010000

镧铈改性活性氧化铝及其对氟的吸附性能研究*

廖艳¹, 邱小伟², 何春林^{1**}, 吴静³, 王显彬³, 林志强³, 杨文超¹

(¹广西大学资源环境与材料学院, 南宁 530000; ²中国铝业股份有限公司广西分公司, 南宁 530029; ³广西壮族自治区自然资源生态修复中心, 南方石山地区矿山地质环境修复工程技术创新中心, 南宁 530028)

摘要: 活性氧化铝是最常用的除氟吸附剂, 为进一步提高活性氧化铝的吸氟性能, 将活性氧化铝(AA)分别浸渍在硝酸镧和硝酸铈溶液中改性, 制备得到载镧活性氧化铝(AA/La)和载铈活性氧化铝(AA/Ce) 2种改性吸附材料。实验表明, 当F⁻初始浓度为300 mg/L、pH=3.0时, AA/La和AA/Ce对氟的吸附率分别达到74.40%和90.23%, 较未改性AA(69.87%)显著提升; 其中AA/La对氟的最大吸附率可达99.8%。吸附过程符合拟二级动力学模型和Langmuir吸附等温线(拟合相关系数 $R^2 > 0.99$), 其吸附机理为材料通过表面羟基的离子交换作用及La/Ce与F⁻的配位作用实现氟吸附。该研究为稀土改性吸附剂的开发提供了实验依据。

关键词: 活性氧化铝, 镧铈改性, 除氟, 吸附

中图分类号: TQ424 **文献标志码:** A

1 前言

氟作为人体必需的微量元素, 其摄入量与健康效应呈现典型的剂量-效应双向关系: 适量摄入可促进牙釉质矿化, 长期过量摄入易导致氟斑牙和氟骨症^[1]。在发展中国家, 因饮用高氟饮用水而罹患氟中毒的现象越来越突出^[2]。中国地方性氟中毒病区类型复杂, 除了传统的饮用水氟中毒病区, 还存在我国特有的燃煤氟中毒病区。现行除氟技术中, 化学沉淀法^[3]虽处理量大但易产生二次污泥污染; 离子交换法^[4]易受共存离子干扰且再生成本高; 膜分离法^[5]能耗高且存在浓水排放问题。相比之下, 吸附法^[6]凭借其操作简便、经济高效及环境友好等优势, 已成为最具应用潜力的除氟技术^[7]。

活性氧化铝因具有拥有较大的比表面积、

合适的力学强度以及较强的F⁻亲和力等特性, 成为应用较为广泛的除氟材料之一^[8]。它是一种拥有大比表面积, 且存在多孔分布、分散性高的固体材料。例如, 由昆等^[9]对活性氧化铝进行载锰改性, 改性后除氟效果提升了70%; 李楠楠等^[10]对锆改性颗粒活性氧化铝(Zr-GAA)的改性条件进行了研究, 结果表明, 改性后吸附剂对氟的吸附速率显著提高, Zr-GAA的吸附量是GAA的5.25倍。

根据软硬酸碱理论, La³⁺和Ce³⁺作为硬酸金属, 与表现出硬碱性的F⁻之间存在较强的亲和力, 这使得稀土元素, 尤其是镧和铈, 对F⁻具有优异的吸附性能, 在脱氟领域展现出广阔的应用前景。镧不仅无毒, 而且价格相对低廉, 具有成本优势^[11]; 铈的氧化物结构高度稳定, 不易发生离子浸出, 安全性和稳定性高^[12]。这

* 收稿日期: 2025-01-02

基金项目: 国家自然科学基金(项目号52364022); 广西自然科学基金面上项目(项目号2024GXNSF AA010485); 南方石山地区矿山地质环境修复工程技术创新中心开放课题(项目号NFSS2023018和NFSS2023019)。

作者简介: 廖艳(2000—), 硕士研究生。

**通信作者: 何春林, E-mail: helink1900@126.com.

些特性进一步凸显了镧和铈在脱氟应用中的巨大潜力。例如,刘德坤等^[13]发现利用La和Ce对介孔氧化铝吸附剂进行改性,材料的氟吸附性能显著提升;Bruna等^[14]将活性氧化铝分别浸渍在质量分数为10%、15%和20%的CeO₂中改性,结果发现,改性后的氧化铝吸附效果均有了一定的提升。

基于此,本研究将研究活性氧化铝(AA)负载镧、铈后的除氟性能差异,以期进一步提高活性氧化铝的除氟效果。以活性氧化铝、硝酸镧、硝酸铈、氟化钠等为原料,通过浸渍法改性制备得到载镧活性氧化铝吸附剂(AA/La)、载铈活性氧化铝吸附剂(AA/Ce),探究溶液pH值、吸附温度、反应时间、离子浓度、吸附剂用量等因素对吸附过程的影响,对AA、AA/La和AA/Ce进行吸附动力学分析和等温吸附分析,并结合表征结果对吸附剂吸附机理进行分析。

2 实验部分

2.1 实验试剂

活性氧化铝(巩义热点环保材料厂);氢氧化钠、六水合硝酸镧、六水合硝酸铈、氟化钠、盐酸、氯化钠、柠檬酸钠、冰醋酸均为分析纯;氟离子校正溶液(1 mol/L)。

2.2 仪器设备

傅里叶红外光谱仪(IR Tracer 10),X射线光电子能谱分析仪(ESCALAB 250),台式扫描电镜能谱一体机(Phenom Prox),电子分析天平(AUY220),恒温干燥箱(DG-410C),氟离子选择电极(519型)。

2.3 活性氧化铝改性

称取一定质量的活性氧化铝,使用去离子水冲洗3~5遍,冲洗掉材料表面杂质后,放入干燥箱中烘干备用。称取3.2492 g硝酸镧和4.3422 g硝酸铈,加入去离子水,分别配制0.1 mol/L 100 mL的硝酸镧溶液和硝酸铈溶液,并称取一定量前期预处理过的活性氧化铝材料,分别浸渍于硝酸镧溶液和硝酸铈溶液中24 h,制得载镧活性氧化铝和载铈活性氧化铝,然后将其过滤后烘干备用。

2.4 氟离子测试及吸附实验条件、参数及拟合模型

2.4.1 测定仪器

溶液中的氟离子测试方法为离子选择电极

法^[15],所用设备包括氟离子选择性电极、饱和甘汞电极、温度计、磁力搅拌器、聚乙烯杯、烧杯、搅拌珠等。

2.4.2 测定方法

用PF=3.00和PF=5.00的氟离子校正溶液校正氟离子浓度计后,将被测溶液和离子强度调节缓冲溶液按1:1加入烧杯中,并放入搅拌珠。随后将烧杯放置在搅拌器上,用纯水冲洗干净氟离子选择电极并吸干其表面水分,放入烧杯中,缓慢启动搅拌器,待显示屏数值稳定后读取并记录待测氟离子浓度。

2.4.3 吸附实验条件

采用单一变量法探究不同条件下吸附剂对氟离子的吸附性能。首先配制浓度为300 mg/L的氟离子溶液,用1 mol/L的HCl溶液和1 mol/L的NaOH溶液调节溶液酸碱度。称取1 g吸附剂与20 mL氟离子溶液于30 mL玻璃瓶中,混合均匀后置于恒温摇床中,以140 r/min的转速充分振荡。反应结束后,用0.45 μm的过滤器分离悬浮液,分别测定吸附前后溶液中氟离子的浓度,通过计算得到吸附量 Q (mg/g)和吸附率 E (%),具体计算见式(1)~(2):

$$Q = (C_1 - C_2) \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

$$E = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中: C_1 、 C_2 分别为初始和平衡时的氟离子浓度,mg/L; V 为氟离子母液的体积,L; m 为吸附剂的质量,g。

2.4.4 数据拟合模型

采用准一阶(PFO)^[16]、准二阶(PSO)^[17]吸附动力学模型对实验数据进行拟合,具体见式(3)~(10):

$$\text{PFO: } \ln(Q_c - Q_t) = \ln Q_c - k_1 t \quad (3)$$

$$\text{PSO: } \frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_c^2} + \frac{t}{Q_c} \quad (4)$$

式中: k_1 为准一阶吸附动力学模型的吸附速率常数, min⁻¹; k_2 为准二阶吸附动力学模型的吸附速率常数, g·mg⁻¹·min⁻¹; t 为吸附时间, min; Q_t 为 t 时刻吸附的离子量, mg·g⁻¹。

在等温吸附实验中,采用Langmuir^[18]、Freundlich^[19]、Temkin和D-R吸附等温模型拟合实验数据,从而分析吸附剂对氟离子的吸附方式。

$$\text{Langmuir模型} \quad Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

$$\text{Freundlich模型} \quad Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (6)$$

$$\text{Temkin模型} \quad Q = \frac{RT}{K_t} \ln(\beta \times C_e) \quad (7)$$

$$D-R模型: \quad Q = q_D \exp(-\beta_D \varepsilon^2) \quad (8)$$

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (9)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (10)$$

式中: Q_m 为最大吸附容量, mg/g; Q_e 为平衡吸附容量, mg/g; C_e 为吸附平衡时溶液中的离子浓度, mg/g; K_L 为Langmuir的经验参数, L/mmol; n 为与Freundlich有关的吸附强度常数; K_f 为反映材料与离子亲和力的结合能常数, mg/g(L/mg)^{1/n}; K_t 和 β 是Temkin模型常数; q_D 是D-R模型的饱和吸附量, mg/g; β 是吸附能常数, mol²/J²; ε 是Polanyi电位, J/mol。

3 结果与讨论

3.1 吸附剂制备条件探究

为探索吸附剂的最佳制备条件, 本研究探究了改性剂浓度、浸渍时间、浸渍温度对吸附率的影响。实验条件: 吸附剂质量为1 g, 含氟溶液为20 mL, 浓度为100 mg/L, 吸附温度为25 °C, 吸附时间为5 h。

如图1所示, AA/La和AA/Ce的吸附率随改性剂浓度的增加而增加。当镧、铈浓度为0.1 mol/L时, 吸附率已达到97%, 增加浓度可微微提高吸附率。因此, 为减少浪费, 选择改性剂浓度为0.1 mol/L。随着浸渍时间的增加, AA/La和AA/Ce的吸附率呈现上升后平稳的趋势; 当水解温度升高时, AA/La和AA/Ce的吸附率没有显著影响, 因此, 确定浸渍时间和浸渍温度分别为24 h和25 °C。

3.2 pH值对吸附过程的影响

溶液pH值对AA、AA/La和AA/Ce吸附F⁻的影响结果如图2(a)所示。实验条件: 吸附剂质量为1 g, 含氟溶液为20 mL, 浓度为300 mg/L, 吸附温度为25 °C, 吸附时间为5 h。

由图2(a)可知, 当pH值为2~4时, 3种吸附剂对氟离子的吸附率均处于较高水平, 当pH值分别为4、4、3时, AA、AA/La和AA/Ce对氟离子的去除效果最好; 当pH值继续增大,

AA/La和AA对F⁻的吸附率下降较快, AA/Ce略有下降。这是因为溶液pH值较高时, OH⁻会与F⁻竞争活性位点, 导致除氟率下降^[20]。改性后活性氧化铝适应性得到增强, 与改性前相比, 随着pH值增大, 其对F⁻的吸附率下降趋势变慢, 除氟率提升。

利用Zeta多位灵敏电位仪对材料进行表征, 结果如图2(b)所示。随着pH值升高, AA悬浮液的电位出现了逐渐降低的趋势, 而AA/La和AA/Ce的电位呈先上升后降低的趋势。当pH<5时, 3种吸附剂都表现为正电位。随着pH值持续增大, OH⁻浓度不断升高, 材料本身所携带的正电荷逐渐得到中和。在实际的吸附过程中, 氟离子在溶液中以负离子的形式存在, 因此, 在酸性溶液中, 材料可与F⁻形成静电吸引作用, 使溶液中带负电荷的氟离子快速进入材料内部, 加快离子与活性位点的结合, 从而提高吸附效率。

3.3 温度对吸附过程的影响

吸附温度对AA、AA/La和AA/Ce吸附F⁻的影响结果如图3所示。实验条件: 吸附剂质量为1 g, 含氟溶液为20 mL, 浓度为300 mg/L, pH值分别为4、4、3, 吸附时间为5 h。

由图3可知, AA/La对F⁻的吸附率随温度的升高而升高, AA/Ce对F⁻的吸附率随温度的升高而略有降低, AA对F⁻的吸附率在温度为35 °C时最高。铈改性后的AA/Ce对F⁻的吸附率最高; 镧改性后的AA/La较未改性的AA吸附率得到了一定程度的提升。基于上述规律, 后续实验中将AA/La、AA/Ce和AA的溶液温度分别设定为40、25、35 °C(即313、298、308 K)。

3.4 吸附时间对吸附过程的影响及动力学研究

吸附时间对AA、AA/La和AA/Ce吸附F⁻的影响结果如图4所示。实验条件: 吸附剂质量为1 g, 含氟溶液为20 mL, 浓度为300 mg/L, pH值分别为4、4、3, 吸附温度分别为313、298、308 K。

由图4可知, 随着吸附时间的增加, 3种吸附剂的吸附率都不断提高。在初始的10 min内, AA/Ce的吸附率较高, 可在较短的时间内达到吸附平衡, 此时吸附率为82.42%; AA/La和AA的吸附率较低, 需较长的时间才能到达吸附平衡。随着吸附过程的进行, 大部分活性位点被占据, 溶液中离子浓度降低, 离子的吸附效率

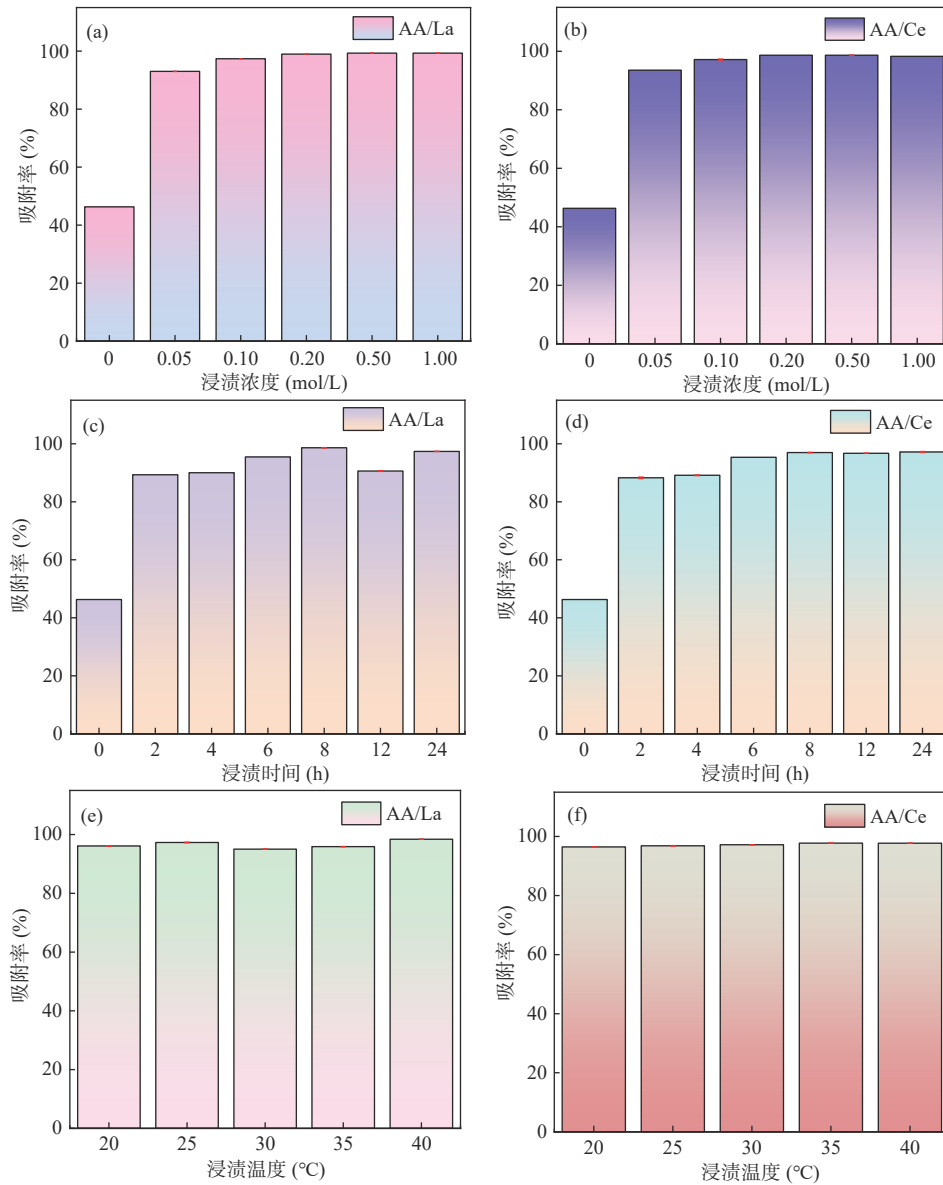


图1 (a)~(b) 改性剂浓度、(c)~(d) 浸渍时间、(e)~(f) 浸渍温度对 AA/La 和 AA/Ce 吸附 F⁻ 吸附率的影响。
 Figure 1 Effect of (a)~(b) modifier concentration, (c)~(d) impregnation time, (e)~(f) impregnation temperature on the adsorption rate of F⁻ adsorbed by AA/La and AA/Ce.

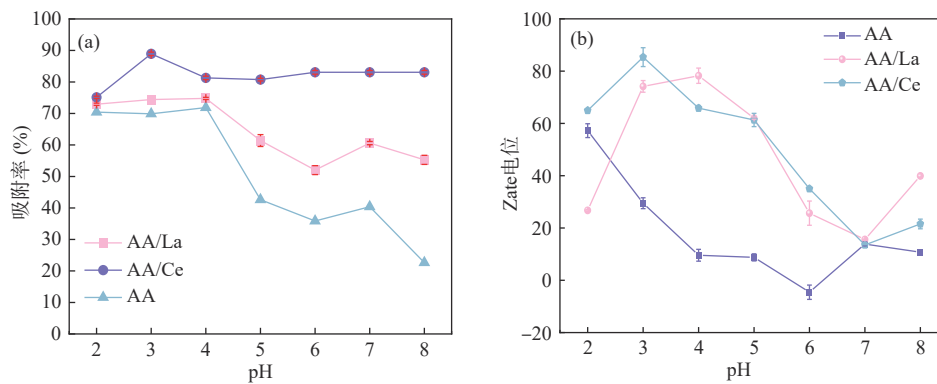


图2 (a) pH 对 AA、AA/La 和 AA/Ce 吸附 F⁻ 吸附率的影响; (b) 吸附剂在不同 pH 下的 Zeta 电位图。
 Figure 2 (a) Effect of pH on the F⁻ adsorption rates of AA, AA/La, and AA/Ce adsorbents; (b) Zeta potential plots of adsorbents at different pH.

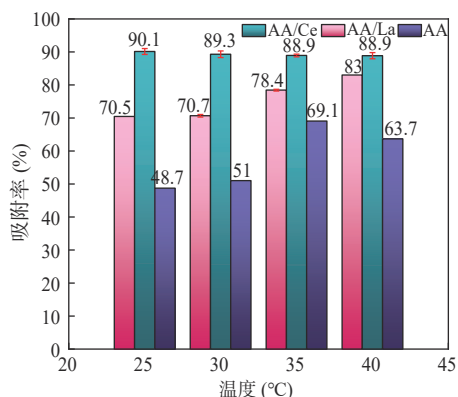


图3 温度对AA、AA/La和AA/Ce吸附F⁻吸附率的影响。
Figure 3 Effect of temperature on the F⁻ adsorption rates of AA, AA/La, and AA/Ce adsorbents.

也逐渐降低。AA/La吸附饱和时吸附率比AA/Ce高,为93.56%,而AA吸附饱和时吸附率仅为71.44%,AA/La、AA/Ce和AA 3种吸附剂分别在420、300、420 min达到吸附平衡。由此可知,镧、铈改性后,活性氧化铝的吸附效果均有所提高。

运用准一级动力学模型和准二级动力学模型探究3种吸附剂吸附过程的动力学机制,模型拟合的具体参数如表1所示,2个模型的拟合如图5所示。

由表1可知,相比于准一级动力学模型,准

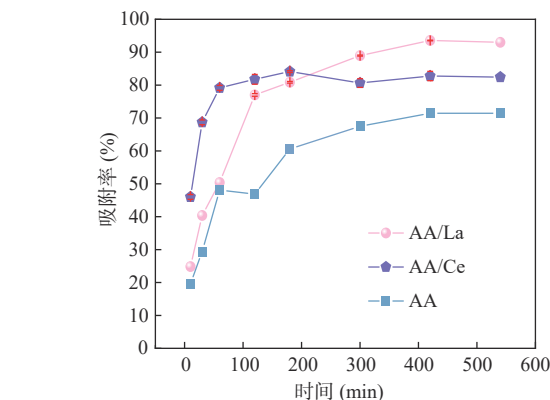
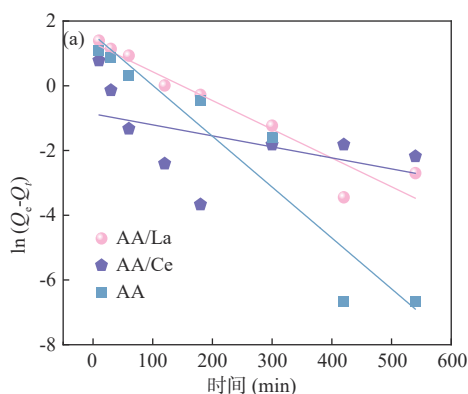


图4 时间对AA、AA/La和AA/Ce吸附F⁻吸附率的影响。
Figure 4 Effect of time on the F⁻ adsorption rates of AA, AA/La, and AA/Ce adsorbents.

二级动力学模型得到的相关系数值(R^2)更接近于1。由此可知,3种吸附剂在吸附氟离子时遵循的是准二级动力学模型,表明该吸附剂吸附氟离子的机理以化学吸附为主。

表1 准一级和准二级动力学模型的拟合参数。

Table 1 Fitting parameters of pseudo first and pseudo second order kinetic models.

吸附剂	PFO			PSO		
	Q_e	k_1	R^2	Q_e	k_2	R^2
AA/La	5.5	0.00888	0.92046	5.5	0.16884	0.99778
AA/Ce	4.93	0.00340	0.23182	4.93	0.20648	0.99970
AA	4.18	0.01571	0.91289	4.18	0.25385	0.98753

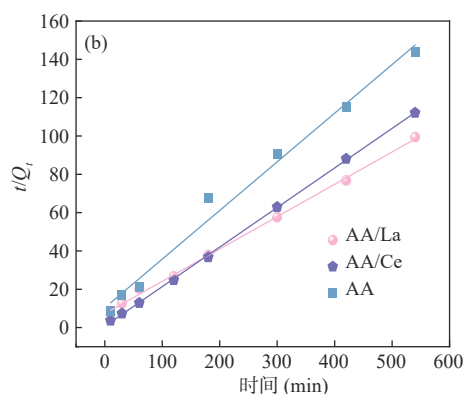


图5 (a) 3种吸附剂的准一级动力学模型图; (b) 3种吸附剂的准二级动力学模型图。

Figure 5 (a) Pseudo first-order kinetic models of three adsorbents, (b) Pseudo second-order kinetic models of three adsorbents.

3.5 吸附剂用量对吸附过程的影响

吸附剂用量对AA、AA/La和AA/Ce吸附F⁻的影响结果如图6所示。实验条件:含氟溶液为20 mL,浓度为300 mg/L, pH值分别为4、4、3,吸附温度分别为313、298、308 K,吸附时间分别为420、300、420 min。

由图6可知,3种吸附剂对氟的吸附率随着吸附剂用量的增加而增加。当吸附剂AA/Ce的初始用量较少时,其已显现出较高的吸附率,但AA/La和AA的吸附率还相对较低。当吸附剂AA/Ce的用量增加时,其吸附率增速趋缓,而AA/La、AA的吸附率大幅增加,达到吸附平衡时两者的

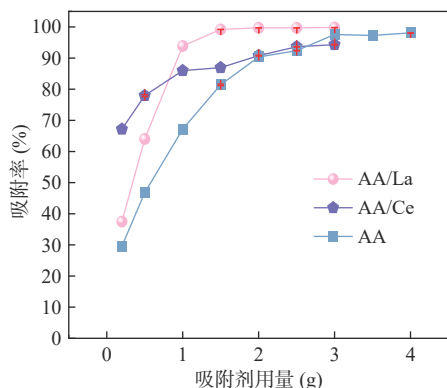


图6 吸附剂用量对F⁻吸附率的影响。

Figure 6 Effect of adsorbent dosage on F⁻ adsorption rates.

吸附率均比AA/Ce高。AA/La、AA/Ce和AA分别在2、2.5、3 g时达到吸附平衡。这是因为吸附量的多少取决于吸附剂上吸附位点数量的多少，AA上负载La和Ce可为吸附F⁻提供更多的活性位点，因此AA/La、AA/Ce的用量低于AA。

3.6 饱和吸附与吸附等温线模型

3种吸附剂在不同F⁻浓度下的饱和吸附容量结果如图7所示。实验条件：含氟溶液为20 mL，pH值分别为4、4、3，吸附温度为308 K，吸附时间为7 h，吸附剂用量分别为2、2.5、3 g。

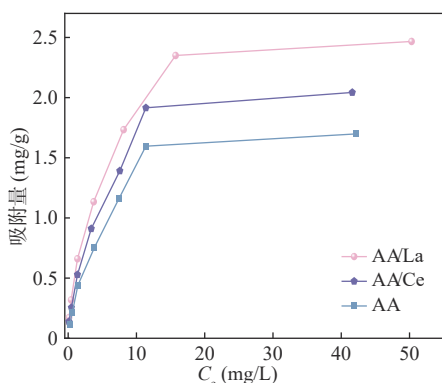


图7 浓度对吸附量的影响。

Figure 7 Effect of concentration on adsorption capacity.

由图7可知，当溶液中F⁻的初始浓度发生改变时，随着F⁻浓度的增加，吸附剂的对F⁻的吸附量逐渐增大。Langmuir和Freundlich吸附等温模型通常被用于说明吸附平衡特性。Langmuir吸附等温模型表示离子发生单层且均匀吸附，Freundlich吸附等温模型则描述了吸附是非均相的。图8分别是3种吸附剂的Langmuir吸附等温模型拟合图、Freundlich吸附等温模型拟合图、TemKin吸附等温模型拟

合图及D-R模型拟合图。

由表2的拟合参数可知，相比于Freundlich吸附等温模型及TemKin吸附等温模型，由Langmuir吸附等温模型计算得到的R²值更接近于1，Langmuir吸附等温模型可以更有效地拟合吸附等温线数据。这表明AA/La、AA/Ce和AA吸附氟离子是一个完全均匀的过程，并且符合单层吸附机制。

如图8(d)所示，通过D-R吸附等温模型拟合数据探究吸附过程中的能量变化，当温度为298 K时，R²仅为0.78，但通过拟合可知吸附过程中自由能的变化。3种吸附剂的能量均>8 kJ·mol⁻¹，表明吸附过程主要为化学吸附，且其中2种吸附剂在吸附过程中与F⁻发生了化学作用，进一步证实了吸附动力学拟合的结论。

为评价吸附剂的吸附能力，将其与其他吸附材料的吸附能力进行比较，结果如表3所示。

3.7 共存阴离子对吸附过程的影响

为证明3种吸附剂吸附F⁻的有效性，必须考虑各种阴离子的存在。3种吸附剂在含有干扰离子下的吸附率如图9所示。实验条件：吸附剂质量为1 g，含氟溶液为20 mL，F⁻浓度为100 mg/L，其余离子浓度为200 mg/L，吸附温度为25 °C，吸附时间为5 h。

由图9可知，杂质离子对吸附F⁻的抑制作用较弱，整体吸附率都能达到90%。其中，PO₄²⁻对吸附剂吸附F⁻的影响最大，其次是CO₃²⁻，其他离子对其影响不显著。这主要是因为PO₄²⁻和CO₃²⁻会水解产生OH⁻，而OH⁻与F⁻竞争吸附位点，导致材料对F⁻的吸附率受到影响^[20]。

3.8 复用性实验探究

3种吸附剂的复用性能如图10所示，实验条件：含氟溶液为20 mL，pH=4，吸附温度为25 °C，吸附时间为5 h，吸附剂质量为1 g，解吸剂为0.25 mol/L NaOH。

在相同的吸附和解吸条件下，经过5次循环后，3种吸附剂的吸附率逐渐降低，最终稳定在15.68%。吸附率降低主要有2个原因，一方面，氟离子解吸不完全会占据吸附剂的活性位点，从而导致进入新的吸附阶段后，吸附位点减少，吸附容量下降；另一方面，摇床中的反复震荡和碰撞导致材料颗粒磨损或破碎，引发材料粉化，最终造成吸附率下降。

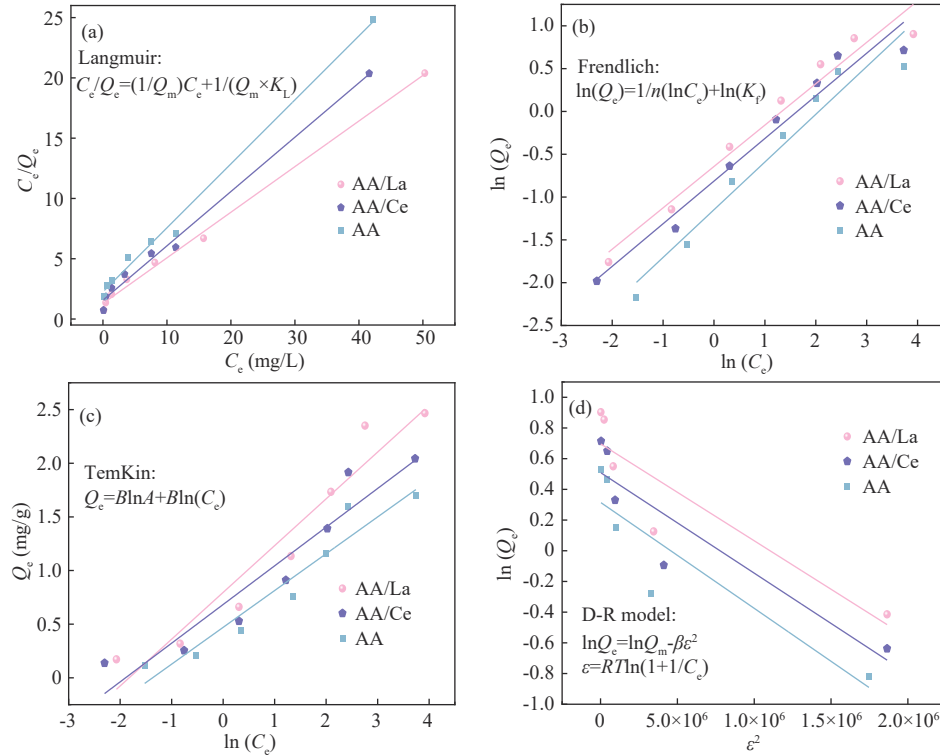


图8 (a) Langmuir吸附等温模型拟合;(b) Freundlich吸附等温模型拟合;(c) TemKin吸附等温模型拟合;(d) D-R吸附等温模型拟合。

Figure 8 (a) Langmuir adsorption isotherm model fits; (b) Freundlich adsorption isotherm model fits; (c) TemKin adsorption isotherm model fits; (d) D-R adsorption isotherm model fits.

表2 吸附等温模型拟合参数。

Table 2 Isotherm adsorption line model fitting parameters.

吸附剂	Langmuir			Freundlich		
	Q_m (mg/g)	K_L	R^2	K_f	n	R^2
AA/La	2.643	0.2939	0.99489	0.52574	2.06975	0.95677
AA/Ce	2.219	0.2889	0.99055	0.44319	2.00888	0.95615
AA	1.885	0.2353	0.99251	0.31727	1.7952	0.93696
吸附剂	Temkin			Dubin Radushkevich		
	A	B	R^2	β	E	R^2
AA/La	6.20968	0.43602	0.92200	6.3191×10^{-7}	889.52	0.77025
AA/Ce	6.65618	0.36504	0.88423	6.5547×10^{-7}	873.39	0.78807
AA	3.94107	0.34304	0.91578	6.9049×10^{-7}	850.95	0.75764

表3 不同材料对F的吸附效果。

Table 3 Adsorption effect of different materials on the F.

吸附剂	Q (mg/g)	吸附率 (%)	参考文献
AA/La	2.467	99.75	此工作
CeO ₂ -C	2.00	98.2	[21]
Al ₂ O ₃ /C	1.229	53.5	[22]
g-C ₃ N ₄ -AC composite	47	90	[23]
改性沸石FZ	0.399	74.8	[24]
CCRB	1.83	—	[25]
Al-Zr浸渍纤维素	5.76	—	[26]
Al-La-Zr介孔复合材料	15.66	78.32	[27]

3.9 吸附机理分析

3.9.1 3种吸附剂的SEM-EDS分析

吸附前后的AA、AA/La和AA/Ce的SEM-

EDS表征结果如图11和表4所示。由图11(a)可知，未负载的活性氧化铝表面较为平滑，有些许褶皱，有利于增大比表面积，为La和Ce的负载和分散提供条件；由图11(b)~(c)可知，负载前后的活性氧化铝表面形貌变化不大，通过能谱分析可知，La和Ce已成功负载到活性氧化铝上，且未改变吸附剂的结构。由图11(d)~(f)可知，吸附前后的3种吸附剂表面形貌变化不大，通过EDS分析可进一步证明La、Ce和F的存

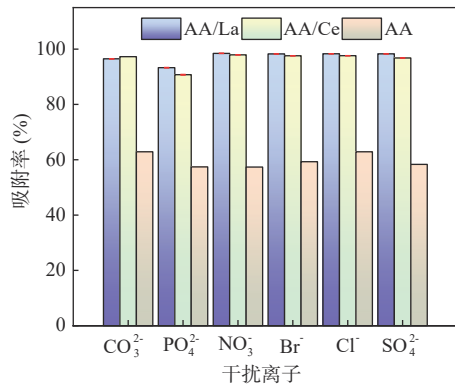


图9 干扰离子对除氟效果的影响。

Figure 9 Influence of fouling ions on the effect of fluoride removal.

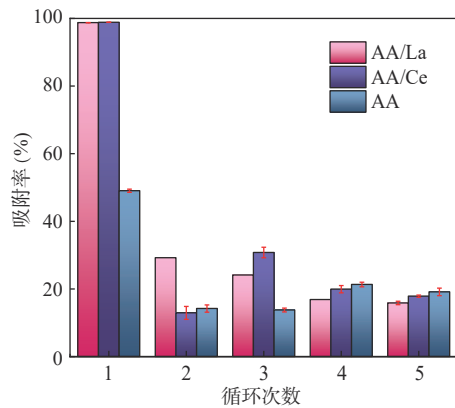


图10 吸附剂的循环使用性能。

Figure 10 Reuse performance of adsorbents.

在, 表明La、Ce已成功负载到样品表面, F已成功吸附在吸附剂上。

表4 3种吸附剂的主要元素成分。

Table 4 Main element composition of three adsorbents.

吸附剂	元素	Atomic conc(%)	Weight conc(%)
AA	O	64.13	51.46
	Al	35.87	48.54
AA/La	O	62.17	40.65
	Al	33.98	37.48
	La	3.85	21.87
AA/Ce	O	64.74	48.17
	Al	33.82	42.44
	Ce	1.44	9.39
AA-F	O	62.40	50.37
	Al	33.74	45.93
	F	3.85	3.69
AA/La-F	O	63.21	54.27
	Al	24.18	35.00
	N	7.93	5.96
AA/Ce-F	F	4.68	4.77
	O	62.63	53.24
	Al	25.89	37.11
	N	7.30	5.43
	F	4.19	4.22

3.9.2 3种吸附剂的FT-IR分析

AA、AA/La和AA/Ce, AA-F、AA/La-F和AA/Ce-F的傅里叶变换红外光谱测试结果如图12所示。

由图12可知, 样品在3288~3646 cm⁻¹范围内有一个宽带, 其对应—OH, AA的宽带位于

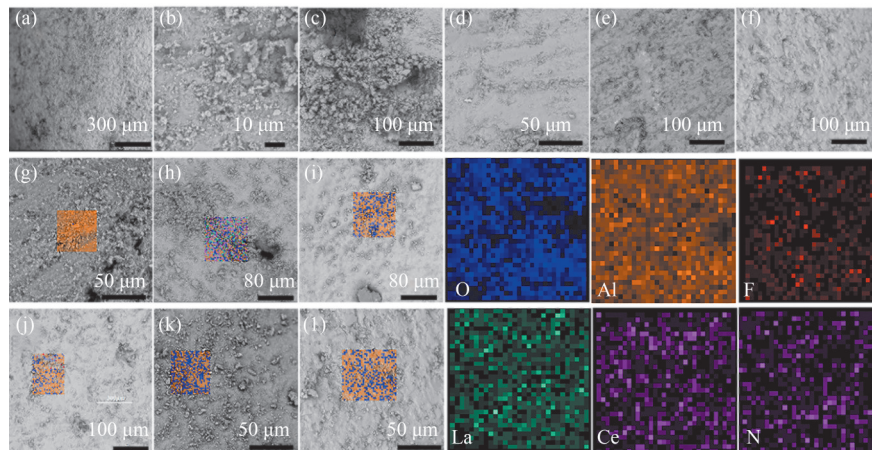


图11 (a)~(c) 吸附前AA、AA/La和AA/Ce的SEM图; (d)~(f) 吸附后AA、AA/La和AA/Ce的SEM图; 吸附前(g)~(i) AA、AA/La和AA/Ce的EDS图; (j)~(l) 吸附后AA、AA/La和AA/Ce的EDS图。

Figure 11 (a)~(c) SEM images of AA, AA/La and AA/Ce before adsorption; (d)~(f) SEM images of AA, AA/La and AA/Ce after adsorption; (g)~(i) EDS plots of AA, AA/La, and AA/Ce before adsorption; (j)~(l) EDS plots of AA, AA/La, and AA/Ce after adsorption.

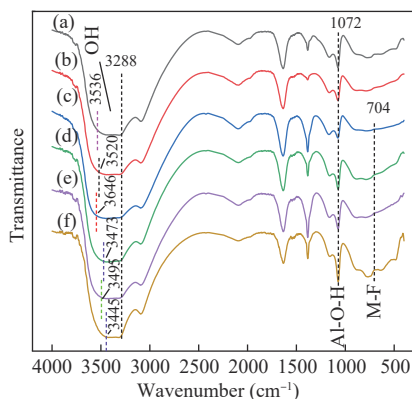


图12 (a) AA、(b) AA-F、(c) AA/La、(d) AA/La-F、(e) AA/Ce 和 (f) AA/Ce-F 的红外光谱图。

Figure 12 Infrared spectra of (a) AA, (b) AA-F, (c) AA/La, (d) AA/La-F, (e) AA/Ce, (f) AA/Ce-F.

3288~3536 cm^{-1} , AA-F 的宽带位于 3288~3520 cm^{-1} , AA/La 的宽带位于 3288~3646 cm^{-1} , AA/La-F 的宽带位于 3288~3473 cm^{-1} , AA/Ce 的宽带位于 3288~3495 cm^{-1} , AA/Ce-F 的宽带位于 3288~3445 cm^{-1} , 3种吸附剂在吸附后宽带变窄, 表明羟基与 F 发生了离子交换作用。AA/La 和 AA/Ce 吸附剂在吸附后于 704 cm^{-1} 处出现一个新峰, 表明金属 M 与 F 发生了络合反应, 形成了 M-F

(M=La、Ce)^[28]。

3.9.3 3种吸附剂的XPS分析

为进一步分析3种吸附剂的吸附机理, 对吸附前后的AA、AA/La和AA/Ce进行X射线光电子能谱(XPS)测试分析, 结果如图13~16所示。

由图13(a)可知, 与活性氧化铝的XPS总谱相比, 在吸附后的活性氧化铝的XPS总谱图中可以检测到一个新峰, 对应F特征峰; 由图13(b)可知, 与活性氧化铝的XPS总谱相比, 在载镧活性氧化铝的XPS总谱图中可以检测到一个新峰, 对应La特征峰; 在吸附后的载镧活性氧化铝的XPS总谱图中可以检测到一个新峰, 对应F特征峰; 由图13(c)可知, 在载铈活性氧化铝的XPS总谱图中可以检测到一个新峰, 对应Ce特征峰; 在吸附后的载铈活性氧化铝的XPS总谱图中可以检测到一个新峰, 对应F特征峰。

此外, O1s和Al2p区域的高分辨XPS谱图如图14和图15所示。由图14(a)可知, 吸附前, 活性氧化铝的O1s峰被拟合为531.65、530.45 eV 2个分峰, 分别对应—OH和M—O^[29]; 吸附F后, 相应的结合能分别偏移至531.35、530.20 eV。由

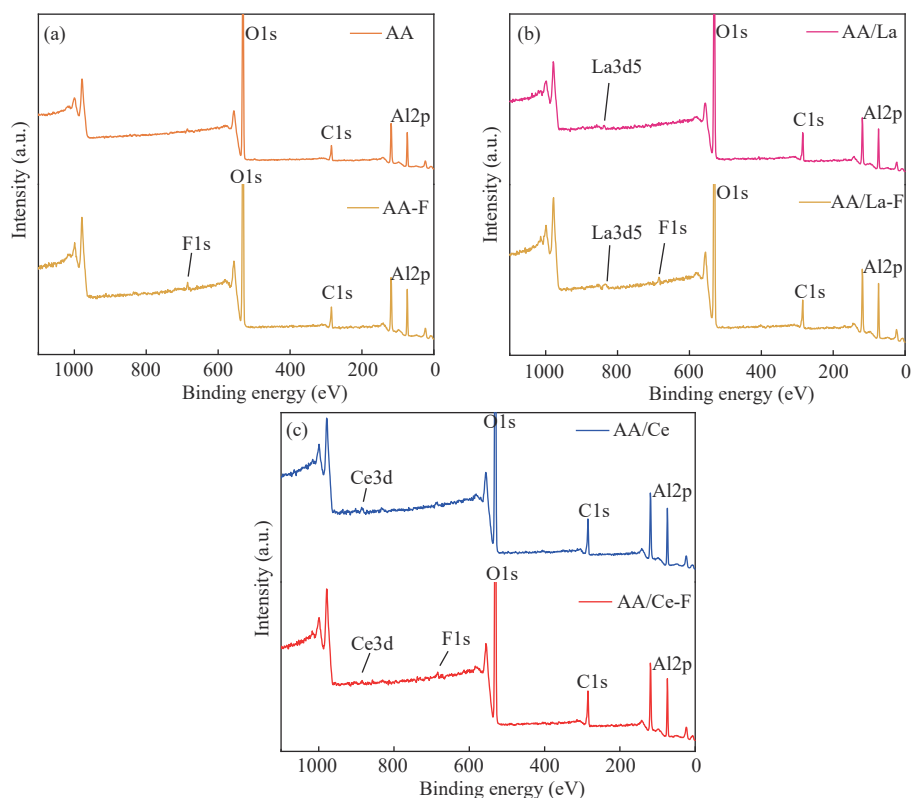


图13 (a) AA、AA-F、(b) AA/La、AA/La-F、(c) AA/Ce、AA/Ce-F XPS总谱。

Figure 13 XPS total spectrum of (a) AA, AA-F, (b) AA/La, AA/La-F, (c) AA/Ce, AA/Ce-F.

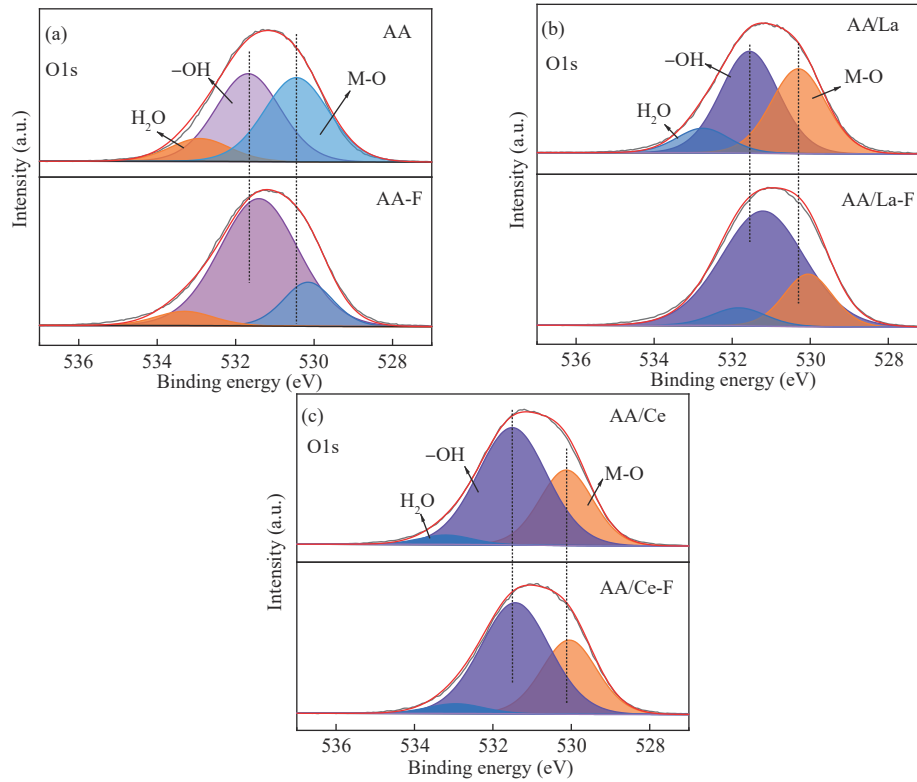


图14 (a) AA、AA-F, (b) AA/La、AA/La-F, (c) AA/Ce、AA/Ce-F的O1s的XPS窄谱扫描.

Figure 14 XPS Narrow Spectrum Scanning of O1s in (a) AA, AA-F, (b) AA/La, AA/La-F, (c) AA/Ce, AA/Ce-F.

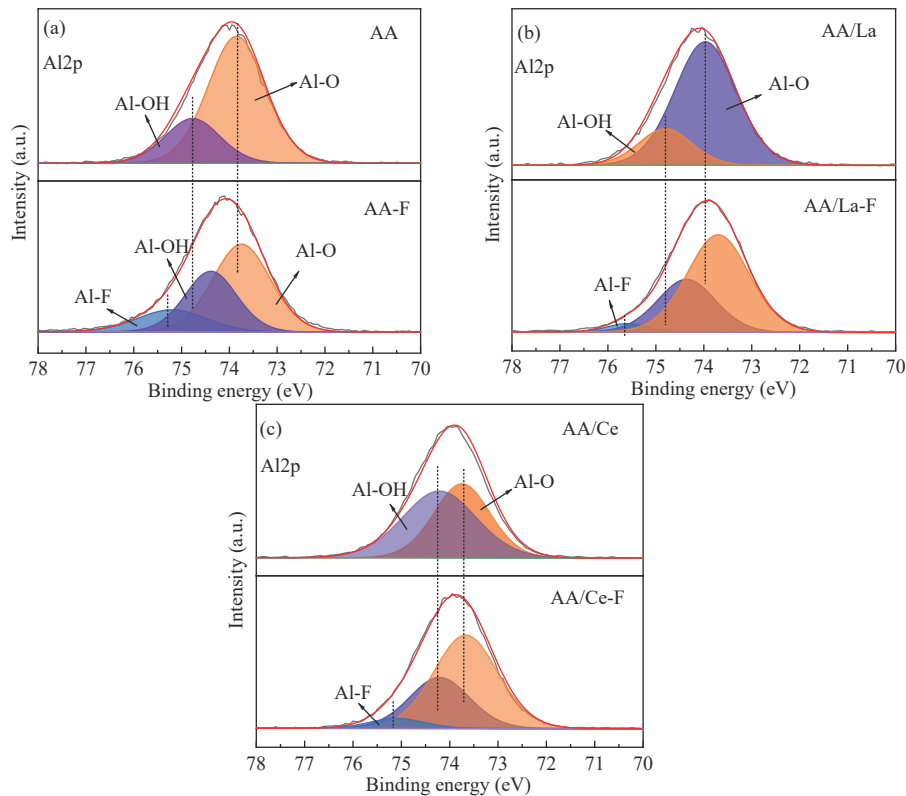


图15 (a) AA、AA-F, (b) AA/La、AA/La-F, (c) AA/Ce、AA/Ce-F的Al2p的XPS窄谱扫描.

Figure 15 XPS narrow spectrum scanning of Al2p in (a) AA, AA-F, (b) AA/La, AA/La-F, (c) AA/Ce, AA/Ce-F.

图 14(b) 可知, 吸附前, 载镧活性氧化铝的 O1s 峰被拟合为 531.55、530.30 eV 2 个分峰, 分别对应—OH 和 M—O; 吸附 F 后, 相应的结合能分别偏移至 531.22、530.07 eV。由图 14(c) 可知, 吸附前, 载铈活性氧化铝的 O1s 峰被拟合为 531.50、530.12 eV 2 个分峰, 分别对应—OH 和 M—O; 吸附 F 后, 相应的结合能分别偏移至 531.41、530.06 eV。通过数据对比可知, M—O 的偏移比—OH 小, 可忽略不计。这表明, 在吸附过程中, F 主要与—OH 结合, 吸附剂中的—OH 键与溶液中的 F 发生了离子交换作用。

由图 15(a) 可知, 吸附前, 活性氧化铝的 Al2p 区域的峰被拟合为 73.83、74.77 eV 2 个分峰, 分别对应 Al—O 和 Al—OH; 吸附 F 后, 对

应的结合能分别偏移至 73.74、74.38 eV, 并在 75.29 eV 处出现了 Al—F 的峰。由图 15(b) 可知, 吸附前, 载镧活性氧化铝的 Al2p 峰被拟合为 73.97、74.80 eV 2 个分峰, 分别对应 Al—O 和 Al—OH^[19]; 吸附 F 后, 对应的结合能分别偏移至 73.70、74.40 eV, 还在 75.65 eV 处出现了 Al—F 的峰。由图 15(c) 可知, 吸附前, 载铈活性氧化铝的 Al2p 峰被拟合为 73.71、74.25 eV 2 个分峰, 分别对应 Al—O 和 Al—OH; 吸附 F 后, 对应的结合能分别偏移至 73.65、74.18 eV, 并在 75.17 eV 出现了 Al—F 的峰。由此可知, Al 与 F 在吸附过程中形成了 Al—F 键。由图 16 的 F、La 和 Ce 的高分辨率谱图可知, La 和 Ce 已成功负载在吸附剂上, 且 F 已成功被吸附于吸附剂上。

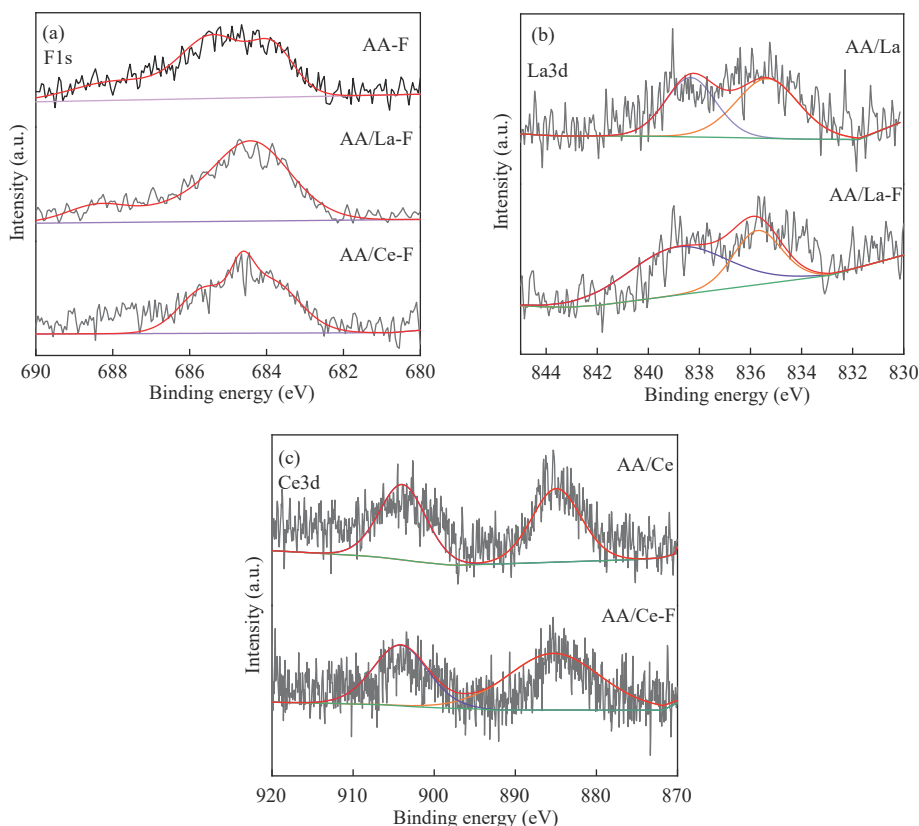


图 16 AA-F, AA/La-F, AA/Ce-F (a) F1s; (b) La3d; (c) Ce3d 的 XPS 窄谱扫描。

Figure 16 XPS narrowband scan of AA-F, AA/La-F, AA/Ce-F (a) F1s; (b) La3d; (c) Ce3d.

4 结论

通过探究含氟溶液的 pH 值、温度、时间及吸附剂量等因素对吸附剂吸附氟离子的影响, 并通过 FT-IR 和 XPS 对吸附机理进行探究, 得出下列结论:

(1) AA 的最佳吸附条件为 pH=4, 温度为 35 °C, 时间为 420 min, 吸附剂用量为 3 g, 此时吸附率达到 97.57%; AA/La 的最佳吸附条件为 pH=4, 温度为 40 °C, 时间为 420 min, 吸附剂用量为 2 g, 此时吸附率达到 99.75%; AA/Ce 的最佳吸附条件为 pH=3, 温度为 25 °C, 时间为

300 min, 吸附剂用量为2.5 g, 此时吸附率达到94.34%。

(2) 相比于未改性的活性氧化铝, 通过镧、铈改性的活性氧化铝拥有了更多的吸附位点, 除氟性能有所提高, 且载镧活性氧化铝的吸附性能略优于载铈活性氧化铝。

(3) 活性氧化铝、载镧活性氧化铝与载铈活性氧化铝的吸附机理: F⁻与吸附剂中的OH⁻发生离子交换作用, 与La和Ce发生络合反应, 从而

吸附在吸附剂上。

本研究中, 由于长期运行, 吸附剂的颗粒会被磨损或破碎, 并且多次再生后, 吸附率会逐渐降低, 需定期更换材料, 长期成本有所增加。此外, 吸附剂的吸附容量有限, 未来可考虑研发一种适应性强、吸附容量大, 且稳定无害的吸附剂来去除水溶液中的F⁻, 并可开展改性吸附剂在真实高氟水体中应用的现场验证实验。

参考文献

- 1 许乃才, 王慧春. 介孔氧化铝的合成及其除氟性能评价[J]. 广东化工, 2017, 44(12): 23-24.
- 2 Alagumuthu G, Rajan M. Chemometric studies of water quality parameters of Sankarankovil block of Tirunelveli, Tamilnadu[J]. *Journal of Environmental biology*, 2010, 31(5): 581-586.
- 3 Gan Y, Wang X, Zhang L, et al. Coagulation removal of fluoride by zirconium tetrachloride: Performance evaluation and mechanism analysis[J]. *Chemosphere*, 2019, 218(3): 860-868.
- 4 纪现凯. 纳米磷酸钛及树脂负载磷酸钛复合材料高效净化水中氟离子的性能研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2015.
- 5 Nunes-Pereira J, Lima R, Choudhary G, et al. Highly efficient removal of fluoride from aqueous media through polymer composite membranes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 205: 1-10.
- 6 Maria C C, Alessandro A, Marco C M, et al. Adsorption of fluorides in drinking water by palm residues[J]. *Sustainability*, 2020, 12(9): 1-12.
- 7 郑搏英, 张亮亮, 张襄, 等. 我国吸附法处理含氟废水研究进展[J]. 广东化工, 2022, 49(3): 140-142.
- 8 Bhatnagar A, Kumar E, Sillanpää M. Fluoride removal from water by adsorption—A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171(3): 811-840.
- 9 由昆, 范维利, 傅金祥, 等. 载锰活性氧化铝对地下水除氟机理研究[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2021, 37(3): 563-569.
- 10 李楠楠, 丁文明, 任丹丹, 等. 锆改性颗粒活性氧化铝饮用水除氟研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2015, 42(4): 40-43.
- 11 Han M, Zhang J, Hu Y, et al. Preparation of novel magnetic microspheres with the La and Ce-Bimetal oxide shell for excellent adsorption of fluoride and phosphate from solution [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2019, 64(8): 3641-3651.
- 12 何昱轩. 改性氧化铝对溶液中氟的吸附性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
- 13 刘德坤, 刘航, 杨柳, 等. 镧、铈改性介孔氧化铝对氟离子的吸附[J]. 材料导报, 2019, 33(4): 590-594.
- 14 Bruna S, Jandira L, Siara S, et al. Impregnation of activated alumina with CeO₂ for water defluoridation [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022(291): 126648.
- 15 全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会(SAC/TC 93). 地下水水质分析方法第54部分: 氯化物的测定离子选择电极法: DZ/T 0064.54—2021[S]. 北京: 地质出版社, 2021.
- 16 Qin J C, Ning S Y, Xu J N, et al. Study on the adsorption behavior of tin from waste liquid crystal display using a novel macroporous silica-based adsorbent in one-step separation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 292: 121006.
- 17 Ho Y S. Review of second-order models for adsorption systems [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(3): 681-689.
- 18 Liu H F, Ning S Y, Zhang S C, et al. Preparation of a mesoporous ion-exchange resin for efficient separation of palladium from simulated electroplating wastewater [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(1): 106966.
- 19 Chen Y C, Yin X B, Zheng N C, et al. Flexible self-supporting Na₃MnTi(PO₄)₃@C fibers for uranium extraction

- from seawater by electro sorption [J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2024**, 461: 132664.
- 20 徐志颖, 李晔, 刘冬雪, 等. 载镧活性氧化铝的除氟及再生性能研究[J]. 化学工程, **2022**, 50(2): 1-4.
- 21 刘旭, 阴鹏超, 任树行, 等. CeO₂-C型吸附剂的制备及其除氟性能研究 [J/OL]. 工业水处理, **2024**: 1-12(2025-02-06)[2025-07-06].<https://doi.org/10.19965/j.cnki.iwt.2024-0817>.
- 22 包一翔, 齐永辉, 钟金魁, 等. 机械化学法制备载铝活性炭对矿井水的除氟性能研究 [J]. 能源科技, **2023**, 21(2): 17-22.
- 23 Pei S, Hu Y J, Huang Y Z, Yuzhu H, et al. Ultrasonically assisted synthesis of g-C₃N₄-activated carbon composite for enhanced defluoridation of water [J]. *Alexandria Engineering Journal*, **2024**(86): 399-404.
- 24 苏双青, 赵焰, 王延忠, 等. 改性斜发沸石吸附矿井水中氟离子的研究[J]. 广州化工, **2024**, 52(11): 138-141.
- 25 梁鹏, 徐莹, 张一妹, 等. 壳聚糖载稀土化合物树脂的制备、表征及其除氟性能的研究 [J]. 水处理技术, **2013**, 39(7): 61-64.
- 26 Barathi M, Kumar K S A, Rajesh N. Efficacy of novel Al-Zr impregnated cellulose adsorbent prepared using microwave irradiation for the facile defluoridation of water [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2013**, 1(4): 1325-1335.
- 27 张自恒, 梁李斯, 弥晗, 等. 镧、锆改性氢氧化铝在硫酸锌电解液中的除氟性能 [J]. 中南大学学报(自然科学版), **2024**, 55(3): 895-906.
- 28 He Y, Zhang L, An X, et al. Enhanced fluoride removal from water by rare earth (La and Ce) modified alumina: Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and mechanism [J]. *Science of the Total Environment*, **2019**, 688: 184-198.
- 29 Reddy N I, Bera P, Reddy R V, et al. Corrigendum to: "XPS study of sputtered alumina thin films" [Ceram. Int. 40 (2014) 11099-11107] [J]. *Ceramics International*, **2015**, 41(2): 3344.

Research paper

Study on Lanthanum-cerium Modified Activated Alumina and Its Adsorption Performance on Fluorine

LIAO Yan¹, QIU Xiao-wei², HE Chun-lin^{1*}, WU Jing³, WANG Xian-bin³,
LIN Zhi-qiang³, YANG Wen-chao¹

(¹School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China; ²Guangxi Branch of Aluminum Corporation of China Limited, Nanning 531400, China; ³Natural Resources Ecological Restoration Center of Guangxi Zhuang Autonomous Region, Technical Innovation Center of Mine Geological Environmental Restoration Engineering in Southern Karst Area, Ministry of Natural Resources, Nanning 530028, China)

Abstract Activated alumina is the most commonly used adsorbent for fluorine removal, in order to further improve the fluorine adsorption performance of activated alumina, two modified adsorbent materials, lanthanum-loaded activated alumina (AA/La) and cerium-loaded activated alumina (AA/Ce), were prepared by impregnating activated alumina (AA) with lanthanum nitrate and cerium nitrate solution modification. Experiments showed that the fluorine adsorption rates of AA/La and AA/Ce reached 74.40% and 90.23%, respectively, at an initial fluorine concentration of 300 mg/L and pH=3.0, which were significantly improved compared with that of unmodified AA (69.87%). The maximum adsorption rate of AA/La could reach 99.8%. The adsorption process conformed to the proposed secondary kinetic model and Langmuir adsorption isotherm ($R^2 > 0.99$). The adsorption mechanism is that the material realizes fluorine adsorption through the ion exchange of surface hydroxyl groups and the coordination between La/Ce and F⁻. The results provide an experimental basis for the development of rare earth-modified adsorbents.

Keywords Activated alumina, Lanthanum-cerium modification, Fluoride removal, Adsorption

* Corresponding author: HE Chun-lin, E-mail: helink1900@126.com.