



双滴共沉淀法合成 MgO-LDH 的脱氟性能

汪爱河^{1,2}, 周康根¹, 刘行¹, 陈泉洲¹, 刘芳¹

(1. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083;
2. 湖南城市学院 市政与测绘工程学院, 益阳 413000)

摘要: 采用双滴共沉淀法制备 MgO-LDH 水滑石去除溶液中氟, 并采用静态实验系统地讨论溶液初始 pH 值、氟初始浓度和吸附时间等因素对 MgO-LDH 吸附性能影响。结果表明: 吸附条件对氟的吸附能力影响较大, 适宜的 MgO-LDH 投加量为 10 g/L, 溶液初始 pH 为 6.40; 随着温度的升高, MgO-LDH 的吸附量也随之增加。在较佳的实验条件下, MgO-LDH 对氟的最大吸附量为 16.60 mg/g。动力学数据分析显示, 准二级动力学方程($R^2=0.9314\sim0.9907$)比准一级动力学方程($R^2=0.7941\sim0.9919$)能更好地描述吸附动力学特征。颗粒内扩散方程拟合结果发现, 氟在 MgO-LDH 吸附过程包括表面吸附和颗粒内扩散两个过程。吸附等温数据拟合发现, Langmuir 吸附等温式($R^2=0.9982\sim0.9992$)比 Freundlich 吸附等温式($R^2=0.6904\sim0.9453$)更好地描述氟在 MgO-LDH 上的等温吸附行为。

关键词: MgO-LDH; 含氟废水; 吸附等温线; 吸附动力学

文章编号: 1004-0609(2017)-04-0869-07

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

含氟废水主要来源于半导体行业和冶金工业, 排放废水氟浓度从几个到几千 mg/L 不等, 是对水环境安全产生危险因素之一^[1]。含氟废水常规处理方法为石灰石和沉淀法, 但用该方法出来后的废水氟离子浓度通常难以达到 10 mg/L 的排放标准, 需要进一步的深度处理。吸附法因其操作简单、效率高和成本低等特点而备受环境工作者的青睐^[2]。含氟废水常用吸附剂有铝类吸附剂、钙类吸附剂、炭基吸附剂和水滑石。在这些吸附剂, 水滑石因其价格低廉、高吸附性和独特结构而被应用到含氟处理^[3]。LÚ 等^[4]以 Mg(NO₃)₂、Al(NO₃)₃ 为镁源和铝源, NaOH 和 Na₂CO₃ 为沉淀剂合成 LDH, 并将其应用到含氟废水处理, 取得较好的吸附效果。CAI 等^[5]采用共沉淀法合成 Mg-Al-CO₃ 型 LDH 对含磷和氟废水进行处理, 结果显示, 合成的 LDH 对磷和氟的最大吸附量分别为 0.63 mmol/g 和 1.42 mmol/g。WU 等^[6]合成 Fe-Al-Ce 型 LDH 处理含氟废水, 结果显示含氟废水的去除主要采用的是和金属离子形成金属氟化物的形式。文献[7-10]中报道的合成 LDH 方法均采用硝酸盐类作为镁源和铝源, NaOH 和 Na₂CO₃ 为沉淀剂, LDH 合成成本高, 制约 LDH 吸附法的实际应用。本文作者采用双滴共沉淀法, 以廉价

的氯化铝作为铝源, 氧化镁为镁源, NaOH 和 Na₂CO₃ 为沉淀剂合成 LDH, 并将其应用到含氟废水的处理中, 探讨 MgO-LDH 对氟离子吸附动力学和等温吸附特征。

1 实验

1.1 主要试剂

盐酸、氢氧化钠、氧化镁、氯化铝、氟化钠、氯化钠、碳酸钠、冰乙酸和二水柠檬酸均为分析纯。

1.2 MgO-LDH 的合成

按照镁铝摩尔比 4:1 分别称取氧化镁 40 g、氯化铝 60.375 g; 将氯化铝溶解在 300 mL 蒸馏水中配置成盐溶液; 氧化镁直接加入三口烧瓶, 并加入 400 mL 水溶解; 称取氢氧化钠 80 g、碳酸钠 13.25 g 溶解在 300 mL 蒸馏水配置成碱溶液, 用蠕动泵将盐溶液和碱溶液加入到三口烧瓶中, 控制三口烧瓶的 pH 值为 9~10; 在 60 ℃ 晶化 12 h, 过滤, 在 80 ℃ 烘烤 24 h, 得到产品研磨粒径小于 74 μm 后制成吸附剂, 记为 MgO-LDH。合成实验装置图如图 1 所示。

基金项目: 水体污染控制与治理科技重大专项(2010ZX07212-008)

收稿日期: 2016-03-18; 修订日期: 2016-10-20

通信作者: 周康根, 教授, 博士; 电话: 13873189654; E-mail: zhoukg63@163.com

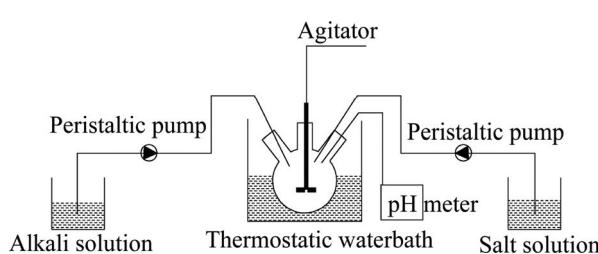


图 1 MgO-LDH 合成实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for preparing MgO-LDH

1.3 吸附剂投加量对吸附的影响

取 6 个 100 mL 带盖塑料瓶, 加入 $\text{pH} \approx 6$ 的含氟 50 mg/L 模拟废水 100 mL, 分别加入 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、2.0 g 吸附剂, 放置到水浴振荡器中, 并设置水浴振荡器温度为 303 K、振荡速度 400 r/min; 振荡 24 h, 取上清液经 0.22 μm 过滤, 用氟离子选择电极测溶液氟离子浓度。

1.4 pH 和吸附时间对脱氟的影响

将 500 mL、50 mg/L 的含氟模拟废水加入 1 L 烧杯中, 分别设置初始 pH 为 5、6、7、9、11, 加入 5 g 吸附剂; 设置温度为 303 K 并在磁力搅拌器搅拌, 每隔一定时间(10、30、50、110、170、290、720、1440 min)取样经 0.22 μm 过滤, 测定氟离子浓度。

1.5 氟离子初始浓度和反应温度对脱氟的影响

将 100 mL、 $\text{pH} \approx 6$ 含氟模拟废水加入 100 mL 塑料瓶中, 分别设置初始氟浓度为 20、40、60、120、240、360 mg/L, 加入 1 g 吸附剂; 设置温度为 303 K, 并在水浴振荡器振荡 24 h 取样经 0.22 μm 过滤测定氟离子浓度。

1.6 分析方法

用 X 射线衍射仪(D/max2550VB+, 日本理学株式会社)对样品结构进行表征, Cu 靶, K_α 辐射源, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$, 管电压 36 kV, 管电流 30 mA, 扫描速率 8 ($^\circ/\text{min}$), 10 $^\circ$ ~80 $^\circ$ 扫描; 样品形貌特征由场发射扫描电子显微镜(Nano SEM 230, FEI 公司)拍摄观察, 工作电压 5 kV, 溶液中氟离子采用氟离子选择电极进行分析。

2 结果与讨论

2.1 MgO-LDH 性能表征

图 2 所示为 MgO-LDH 的 XRD 谱。从图 2 可看

出, MgO-LDH 具有非常尖锐的特征性衍射峰, 谱图基线平稳、衍射峰窄且强度极高, 说明合成的 MgO-LDH 结晶度高、规整性好。合成 MgO-LDH 出现类水滑石特征峰^[11~12]: (003)峰(0.754 nm)、(006)峰(0.377 nm)、(012)峰(0.255 nm)、(110)峰(0.151 nm)。

图 3 所示为 MgO-LDH 的 SEM 像和 EDX 谱。由图 3 可以看出, 合成的 MgO-LDH 表现为结晶形态良

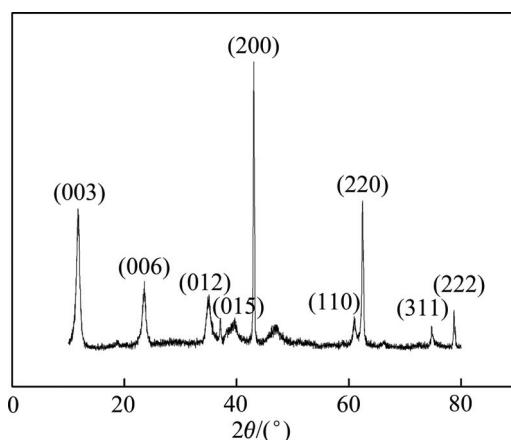


图 2 MgO-LDH 的 XRD 谱

Fig. 2 XRD pattern of MgO-LDH

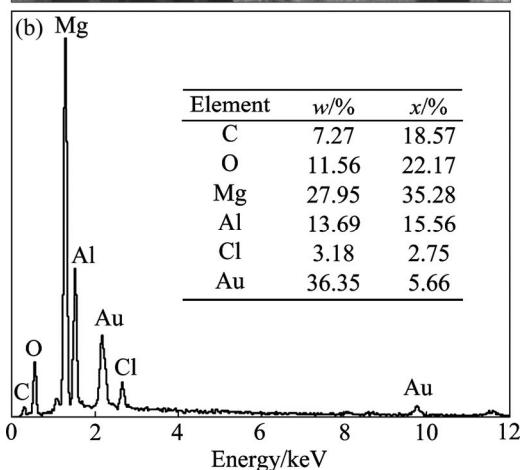
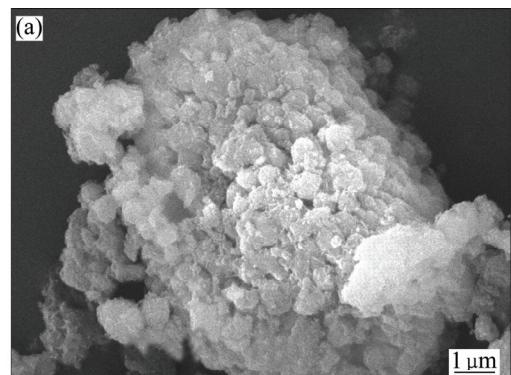


图 3 吸附剂 MgO-LDH 的 SEM 像和 EDX 谱

Fig. 3 SEM image(a) and EDX spectrum(b) of MgO-LDH adsorbent

好, 但颗粒有些团聚。EDX 分析表明, MgO-LDH 表面由 Mg、Al、C、O、Cl 元素组成, 镁铝摩尔比为 2.26:1, 比制备中比例略低。

2.2 投加量对脱氟的影响

向 100 mL 的含氟模拟废水中投加一定量的 MgO-LDH, 在水浴振荡器上振荡 24 h 后测定溶液中氟含量, MgO-LDH 投加量与除氟效果关系如图 4 所示。

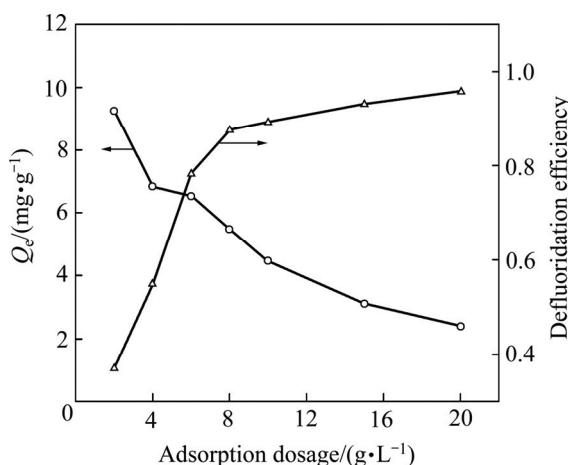


图 4 吸附剂投加量对脱氟的影响

Fig. 4 Effect of adsorption dosage on defluoridation efficiency

从图 4 可以看出, 脱氟率受投加量的影响较大; 当投加量从 2 g/L 增加到 10 g/L, 溶液脱氟率也在增加, 投加量为 10 g/L, 吸附率达到最佳, 为 85.06%; 当投加量超过 10 g/L, 脱氟率变化不大。出现这种现象主要原因: 1) 吸附剂量的增加使单位吸附剂上的吸附位增多; 2) 投入过多的吸附剂会相互聚集, 致使表面吸附位降低, 氟单位吸附量反而下降。兼顾考虑脱氟率与单位质量吸附剂的吸附量, MgO-LDH 投加量以 10 g/L 为宜。

2.3 pH 和吸附时间对脱氟的影响

溶液 pH 主要影响分子离解成离子或络合状态的程度, 同时也影响吸附剂表面形态及电荷特性。为研究 pH 对 MgO-LDH 脱氟影响, 实验设置不同溶液初始 pH, 结果如图 5 所示。

由图 5 可知, 随着溶液初始 pH 增加, 溶液中氟去除率也在减小, 当溶液 pH≤6.40, MgO-LDH 对氟吸附 24 h 后, 脱氟率达到 0.75 以上; 而当溶液 pH>6.40 时, 吸附 24 h 后, 脱氟率不到 50%。这主要原因^[13]: 1) 在酸性条件下, 质子化作用使得 MgO-LDH 表面带正电荷, 更容易吸附带负电的氟离子; 2) 在

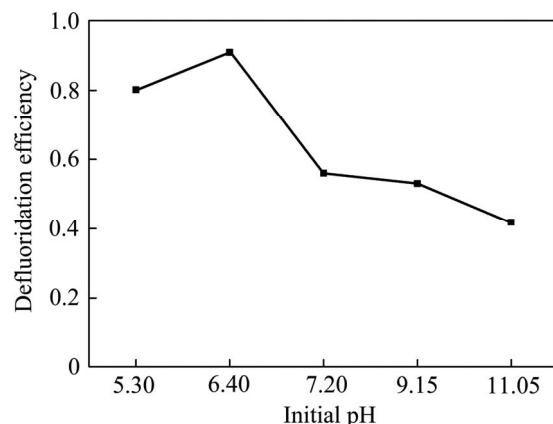


图 5 初始 pH 对脱氟的影响

Fig. 5 Effect of initial pH on defluoridation efficiency

碱性条件下, 溶液中 OH⁻浓度增大, 与氟离子产生竞争, 使 MgO-LDH 对氟离子的脱氟率减少。

2.4 温度和氟初始浓度对脱氟的影响

氟初始质量浓度和温度对 MgO-LDH 吸附的影响如图 6 所示。由图 6 可以看出, 氟初始浓度从 20 mg/L 增加到 360 mg/L 时, MgO-LDH 对氟的吸附量在不断增大。这是由于氟初始浓度的增加, 加大氟与 MgO-LDH 吸附点位结合的概率。所以, 随着初始浓度的增加, 吸附容量逐渐增大。另随温度升高, 吸附量也都增大, 表明 MgO-LDH 对氟的吸附是吸热反应, 升温有利于反应进行。

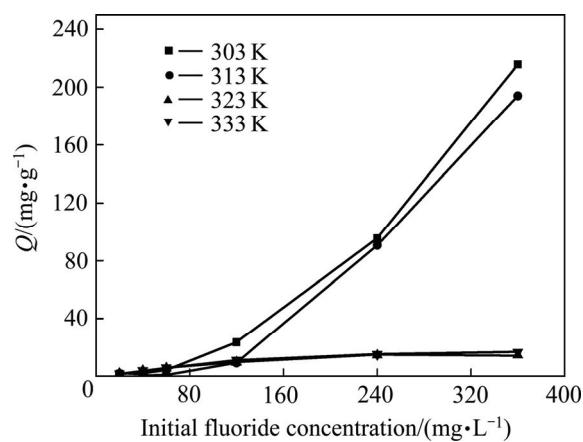


图 6 不同温度下氟初始浓度对脱氟的影响

Fig. 6 Effect of initial fluoride concentration on defluoridation at different temperatures

2.5 吸附等温线拟合

MgO-LDH 对氟的吸附过程可以通过吸附等温线来描述, 吸附平衡后吸附量和吸附平衡浓度的关系如

图 7 所示,采用 Langmuir 等温吸附方程式^[14](1)和 Freundlich 等温吸附方程式^[15](2)对吸附数据进行拟合,拟合参数见表 1。

Langmuir 等温吸附方程:

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} k_L} + \frac{1}{q_{\max}} \rho_e \quad (1)$$

Freundlich 等温吸附方程:

$$\lg q_e = \lg k_F + \frac{1}{n} \lg \rho_e \quad (2)$$

式中: ρ_e 为吸附平衡后溶液中的氟质量浓度, mg/L; q_e 为吸附平衡后单位质量吸附剂对氟的吸附量, mg/g; k_L 为 Langmuir 等温吸附方程常数, L/mg; k_F 为 Freundlich 等温吸附方程常数, mg/g。

从表 1 可以看出, Langmuir 吸附等温方程能够较好地描述 MgO-LDH 对氟的吸附过程。这表明 MgO-LDH 表面吸附电位均匀分布,且其对氟离子为单层吸附。使用 Langmuir 吸附等温方程对氟离子的等温吸附进行拟合($R^2 > 0.99$),在氟离子初始质量浓度为 20~360 mg/L、吸附温度为 303~333 K 的条件下,其最大饱和吸附量为 15.06~17.06 mg/g。且在 303、313、

323 和 333 K 下, Langmuir 吸附等温方程 k_L 为正值,且随着温度的上升, k_L 增大。这表明随温度上升, MgO-LDH 对氟的吸附能力增强,且该吸附反应是自发进行的。Freundlich 吸附等温方程常数 k_F 和 n 分别代表吸附能力和吸附量随浓度增加的强度,可表示吸附反应进行的难易程度。一般认为, $n < 0.5$ 表示吸附反应难以进行, n 为 2~10 表示吸附反应容易进行,且

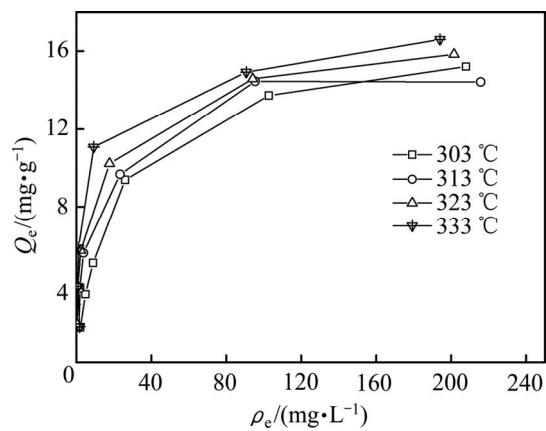


图 7 MgO-LDH 脱氟等温吸附曲线

Fig. 7 Defluoridation isotherms adsorption curves of MgO-LDH

表 1 MgO-LDH 吸附等温线方程的参数及相关系数

Table 1 Adsorption isotherms equation parameters and coefficients of MgO-LDH

Temperature/ K	Freundlich			Langmuir		
	K_F /(mg·g ⁻¹)	n /(L·mg ⁻¹)	R^2	q_{\max} /(mg·g ⁻¹)	K_L /(L·mg ⁻¹)	R^2
303	1.6368	2.19	0.9453	16.52	0.05272	0.9992
313	2.6001	2.77	0.8637	15.06	0.1213	0.9983
323	3.5620	3.21	0.9134	16.10	0.1778	0.9982
333	3.6324	3.23	0.6904	17.06	0.1419	0.9985

表 2 不同吸附剂对氟吸附能力的比较

Table 2 Comparison of adsorption capacities of different adsorbents for fluoride

Adsorbent	Maximum adsorption capacity/(mg·g ⁻¹)	Ref.
Functionalized pumice stone	41	[16]
Hydroxyapatite	9.369	[17]
Modified chitosan	3.72	[18]
Meso-structured zirconium phosphate	4.268	[19]
Bone char	6.66	[20]
Laterite	39.1	[21]
Magnesia-loaded fly ash	6.0	[22]
Crystalline titanium dioxide	0.27	[23]
MgO-LDH	17.06	This study

n 越大, 表示吸附反应越容易进行, 吸附效果越好。在不同温度下, MgO-LDH 对 F⁻吸附的 Freundlich 方程常数 n 均大于 2, 表明以氧化镁为镁源合成 LDH 具有较好地吸附性能。从表 2 可以看出, 合成的 MgO-LDH 吸附材料较大多数材料具有较高的氟吸附性能。

2.6 吸附动力学拟合

常用准一级动力学方程、准二级动力学方程和颗粒内扩散模型来描述吸附剂对吸附质的吸附动力学特征, 其线性方程如表 3 所示。MgO-LDH 对氟的吸附动力学拟合结果如图 8 和表 4 所示。

从图 8 和表 4 可以看出, 准一级动力学方程和准二级动力学方程对 MgO-LDH 的吸附数据均能较好地拟合, 但准一级动力学方程对 MgO-LDH 最大饱和吸附量的预测误差要较准二级动力学方程大, 说明 MgO-LDH 的吸附动力学特征应采用准二级动力学方程描述更合适些。这主要是准一级动力学方程的缺陷, 在进行数据拟合时需要知道平衡吸附量, 而达到平衡吸附需要很长时间, 故拟合度较低。另外, 颗粒内扩散模型数据计算表明($R^2=0.8802\sim0.9890$), 该吸附反应也受到颗粒内扩散速率的限制, 但其边界常数 C 不为 0, 因此, 颗粒内扩散速率不是 MgO-LDH 对氟吸附反

表 3 MgO-LDH 吸附动力学方程

Table 3 Adsorption kinetic equations of MgO-LDH

Kinetic model	Equation
Pseudo-first-order kinetic ^[24]	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t$
Pseudo-second-order kinetic ^[25]	$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}, h = k_2 Q_e$
Particle diffusion kinetics model ^[26]	$Q_t = k_p t^{0.5} + C$

表 4 不同初始 pH 时 MgO-LDH 吸附动力学参数

Table 4 Kinetic model parameters for adsorption of fluoride onto MgO-LDH at different initial pH

pH	Pseudo-first order				Pseudo-second order				Intra-particle diffusion		
	$Q_{e,s}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$Q_{e,e}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2	$Q_{e,s}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$Q_{e,e}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	R^2	$k_p/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$C/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
5.30	2.328	4.007	0.008521	0.9919	4.132	4.007	0.003929	0.9907	0.0799	1.9025	0.9890
6.40	4.109	4.544	0.02072	0.9628	4.773	4.544	0.005976	0.9901	0.1183	1.5545	0.9756
7.20	3.772	2.802	0.001151	0.9154	3.184	2.802	0.002517	0.9584	0.0961	0.2935	0.9668
9.15	3.918	2.652	0.001151	0.9317	3.086	2.652	0.002214	0.9314	0.097	0.1349	0.9588
11.05	3.868	2.092	0.0006909	0.7941	2.411	2.092	0.003691	0.9530	0.0757	0.2471	0.8802

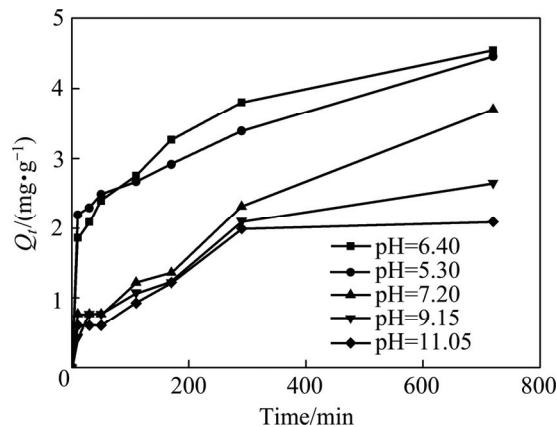


图 8 初始 pH 和吸附时间对吸附量的影响

Fig. 8 Effect of initial pH and adsorption time on adsorption amount by MgO-LDH

应唯一限制因素, 还受到液膜扩散、表面吸附等影响。

3 结论

1) 以氯化铝为铝源、氧化镁为镁源, 利用双滴共沉淀法合成 MgO-LDH 吸附材料对氟有较好吸附性能; 在 pH 为 6.40, 投加量为 10 g/L, 温度 333 K 条件下对氟的吸附量可达 16.60 mg/g。

2) MgO-LDH 对氟吸附过程符合 Langmuir 吸附等温式, 其拟合相关系数均大于 0.99, 最大理论吸附量为 17.06 mg/g。

3) 随着吸附时间的增加, MgO-LDH 对氟吸附量也随之增加, 在吸附 300 min 后基本达到平衡, 且吸附动力学特征可用可以用准二级动力学模型描述, 其相关系数为 0.9530~0.9907。颗粒内扩散速率也是其吸附反应限制因素, 但不是唯一限制因素。

REFERENCES

- [1] 蒋云福, 仁付莉, 唐源, 周婉莹, 马薇, 廖洋, 赵仕林. 改性腐殖酸去除水中氟化物性能研究[J]. 安全与环境学报, 2014, 14(6): 190–197.
- JIANG Yun-fu, REN Fu-li, TANG Yuan, ZHOU Wan-ying, MA Wei, LIAO Yang, ZHAO Shi-lin. On the increased efficiency of fluorine removal from water with the modified humic acid[J]. Journal of Safety and Environment, 2014, 14(6): 190–197.
- [2] RAJKUMAR S, MURUGESH S, SIVASANKAR V, DARCHEN A, MSAGATI T A M, CHaabane T. Low-cost fluoride adsorbents prepared from a renewable biowaste syntheses, characterization and modeling studies[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2015, 126(3): 1250–1399.
- [3] KAMEDA T, OBA J, YOSHIOKA T. Kinetics and equilibrium studies on Mg-Al oxide for removal of fluoride in aqueous solution and its use in recycling[J]. Journal of Environmental Management, 2015, 156: 252–256.
- [4] LÜ Liang, HE Jing, WEI Min, EVANS D G, DUAN Xue. Factors influencing the removal of fluoride from aqueous solution by calcined Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 133(1/3): 119–128.
- [5] CAI Peng, ZHENG Hong, WANG Chong, MA Hong-wen, HU Jian-chao, PU Yu-bing, LIANG Peng. Competitive adsorption characteristics of fluoride and phosphate on calcined Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 213/214(2): 100–108.
- [6] WU Xiao-mei, ZHANG Yu, DOU Xiao-min, ZHAO Bei, YANG Min. Fluoride adsorption on an Fe-Al-Ce trimetal hydrous oxide: Characterization of adsorption sites and adsorbed fluorine complex species[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 223: 364–370.
- [7] 程翔, 黄新瑞, 王兴祖, 孙德智. ZnAlLa类水滑石对污泥脱水液中磷酸根的吸附[J]. 化工学报, 2010, 61(4): 955–962.
- CHENG Xiang, HUANG Xin-rui, WANG Xing-zu. Phosphate adsorption by ZnAlLa layered double hydroxides from excess sludge filtrate[J]. Ciesc Journal, 2010, 64(4): 955–963.
- [8] 倪哲明, 王巧巧, 姚萍, 刘晓明, 李远. Mg/Al水滑石的焙烧产物吸附酸性红88的动力学和热力学机理研究[J]. 化学学报, 2011, 69(5): 529–535.
- NI Zhe-ming, WANG Qiao-qiao, YAO Ping, LIU Xiao-ming, LI Yuan. Kinetics and thermodynamics for acid red 88 adsorption on calcined Mg/Al layered double hydroxides[J]. Acta Chimica Sinica, 2011, 69(5): 529–535.
- [9] 于洋, 岳秀萍, 刘吉明, 曹岳. Mg/Al/Fe型类水滑石焙烧产物吸附去除水中硫酸根离子[J]. 环境工程学报, 2013(8): 3079–3084.
- YU Yang, YUE Xiu-ping, LIU Ji-ming, CAO Yue. Removal of sulfate ions from aqueous solution via adsorption on calcined Mg/Al/Fe hydroxyl-like compounds[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(8): 3079–3084.
- [10] 王红宇, 刘艳. 类水滑石Mg/Zn/Al焙烧产物对高氯酸盐的吸附[J]. 环境科学, 2014, 35(7): 2585–2589.
- WANG Hong-yu, LIU Yan. Adsorption of perchlorate by calcined Mg/Zn/Al layered double hydroxides[J]. Environmental Science, 2014, 35(7): 2585–2589.
- [11] JIAO F, SHUAI L, YU J, JIANG X, CHEN X, DU S. Adsorption of glutamic acid from aqueous solution with calcined layered double Mg-Fe-CO₃ hydroxide[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(12): 3971–3978.
- [12] ZHANG Fen, ZHANG Chang-lei, SONG Liang, ZENG Rong-chang, LIU Zhen-guo, CUI Hong-zhi. Corrosion of in-situ grown MgAl-LDH coating on aluminum alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(10): 3498–3504.
- [13] DHILLON A, NAIR M, BHARGAVA S K, KUMAR D. Excellent fluoride decontamination and antibacterial efficiency of Fe-Ca-Zr hybrid metal oxide nanomaterial[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 457: 289–297.
- [14] WANG Yun-yan, YAO Wen-bin, WANG Qing-wei, YANG Zhi-hui, LIANG Li-fen, CHAI Li-yuan. Synthesis of phosphate-embedded calcium alginate beads for Pb(II) and Cd(II) sorption and immobilization in aqueous solutions[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(8): 2230–2237.
- [15] ABDELWAHAB N A, AL-ASHKAR E A, EL-GHAFFAR M A A. Preparation and characterization of eco-friendly poly(p-phenylenediamine) and its composite with chitosan for removal of copper ions from aqueous solutions[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(11): 3808–3819.
- [16] ASGARI G, ROSHANI B, GHANIZADEH G. The investigation of kinetic and isotherm of fluoride adsorption onto functionalized pumice stone[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 217/218: 123–132.
- [17] MUTHU PRABHU S, MEENAKSHI S. Synthesis of surface coated hydroxyapatite powders for fluoride removal from aqueous solution[J]. Powder Technology, 2014, 268: 306–315.
- [18] LIANG Peng, ZHANG Yi, WANG Dong-feng, XU Ying, LUO Lan. Preparation of mixed rare earths modified chitosan for fluoride adsorption[J]. Journal of Rare Earths, 2013, 31(8): 817–822.
- [19] SWAIN S K, PATNAIK T, SINGH V K, JHA U, PATEL R K, DEY R K. Kinetics, equilibrium and thermodynamic aspects of removal of fluoride from drinking water using meso-structured zirconium phosphate[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171(3): 1218–1226.
- [20] LEYVA-RAMOS R, RIVERA-UTRILLA J, MEDELLIN-CASTILLO N A, SANCHEZ-POLO M. Kinetic modeling of

- fluoride adsorption from aqueous solution onto bone char[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 158(3): 458–467.
- [21] MAITI A, BASU J K, DE S. Chemical treated laterite as promising fluoride adsorbent for aqueous system and kinetic modeling[J]. *Desalination*, 2011, 265(1/3): 28–36.
- [22] XU Xiao-tian, LI Qin, CUI Hao, PANG Jian-feng, SUN Li, AN Hao, ZHAI Jian-ping. Adsorption of fluoride from aqueous solution on magnesia-loaded fly ash cenospheres[J]. *Desalination*, 2011, 272(1/3): 233–239.
- [23] BABAEIVELNI K, KHODADOUST A P. Adsorption of fluoride onto crystalline titanium dioxide: Effect of pH, ionic strength, and co-existing ions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 394: 419–427.
- [24] 喻清, 丁德馨, 李登科, 余园平, 罗艺, 王启方, 胡南. 固定化黑曲霉活性炭吸附铀的机理[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(4): 936–945.
YU Qing, DING De-xin, LI Deng-ke, YU Yuan-ping, LUO Yi, WANG Qi-fang, HU Nan. Adsorption mechanism of uranium of immobilizing *Aspergillus niger* activated carbon[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(4): 936–945.
- [25] 杨明珠, 李耀威, 王刚, 刘健. 氨基硫脲改性硅胶对 Pd^{2+} 的动态吸附性能[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(7): 1927–1932.
YANG Ming-zhu, LI Yao-wei, WANG Gang, LIU Jian. Dynamic adsorption behavior of Pd^{2+} on silica gel functionalized with thiosemicarbazide[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(7): 1927–1932.
- [26] 方帅, 刘志强, 陈瑜, 霍明昕, 边德军, 杨霞, 耿直, 朱遂一. 铁泥溶剂热法制备磁性材料及其在水溶液中对亚甲基蓝的吸附性[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(4): 1109–1115.
FANG Shuai, LIU Zhi-qiang, CHEN Yu, HUO Ming-xin, BIAN De-jun, YANG Xia, GENG Zhi, ZHU Sui-yi. Synthesis of magnetic materials by solvothermal method with iron mud and adsorption of methylene blue in aqueous solution[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(4): 1109–1115.

Deflouridation efficiency of MgO-LDH prepared by double drop co-precipitation

WANG Ai-he^{1,2}, ZHOU Kang-gen¹, LIU Xing¹, CHEN Quan-zhou¹, LIU Fang¹

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Municipal and Mapping Engineering, Hunan City University, Yiyang 413000, China)

Abstract: The magnesium oxide layer double hydroxylate (MgO-LDH) was prepared by double drop co-precipitation using magnesium oxide as magnesium source. And it was applied for the treatment of wastewater containing fluoride. The influences of initial fluoride concentration, pH and adsorption time on fluoride adsorption using MgO-LDH were investigated by the batch experiments. The experimental results show that the adsorption capacity for fluoride is affected by the adsorption conditions. The suitable adsorbent dosage is 10 g/L, the suitable pH of MgO-LDH fluorine adsorption is 6.40. The amount of adsorption increase with increasing the temperature. The adsorption capacity of the adsorbent for Fluoride is 16.60 mg/g at optimal conditions. The kinetic data show that the pseudo-second-order model ($R^2=0.9314\text{--}0.9907$) can better describe the characteristic of the adsorption kinetic than the pseudo-first-order model ($R^2=0.7941\text{--}0.9919$). The results from the Intra-particle model also show that there exist two separate stages in sorption process, which are external diffusion and the diffusion of inter-particle. Langmuir and Freundlich isotherms were used to fit the adsorption equilibrium data, and it is found that the adsorption process follows preferably the Langmuir isotherm adsorption model, which indicates that the adsorption mainly occurs in active region on the surface of MgO-LDH and belongs to the monolayer adsorption.

Key words: MgO-LDH; wastewater containing fluoride; adsorption isotherm; adsorption kinetic

Foundation item: Project(2010ZX07212-008) supported by the Key Project of Science and Technology of National Water Pollution Control and Management, China

Received date: 2016-03-18; **Accepted date:** 2016-10-20

Corresponding author: ZHOU Kang-gen; Tel: +86-13873189654; E-mail: zhoukg63@163.com

(编辑 李艳红)