



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101234792 B

(45) 授权公告日 2010.07.21

(21) 申请号 200810020740.6

(22) 申请日 2008.02.25

(73) 专利权人 南京大学

地址 210093 江苏省南京市汉口路 22 号

(72) 发明人 许昭怡 顾浩 郑寿荣 范杰
刘凤玲 李丽媛 刘景亮 穆容心
邢涛 王家宏 赵瑞东

(74) 专利代理机构 南京天华专利代理有限责任
公司 32218

代理人 夏平

(51) Int. Cl.

C02F 1/28 (2006.01)

B01J 20/08 (2006.01)

C02F 101/14 (2006.01)

审查员 胡俊超

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种负载镧的氧化物的氧化铝去除水中氟离子的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种负载镧氧化物的氧化铝在去除水中氟离子方面的应用。本发明还公开了利用负载镧氧化物的氧化铝去除水中氟离子的方法,即将负载镧氧化物的改性氧化铝于 20~30℃并在酸性、中性或偏碱性条件下吸附除去污染水中的氟离子。本发明采用吸附法去除水中的氟类污染物时,表现出显著优于传统吸附材料的吸附性能。此外,本发明操作简单,材料易得,成本低廉,处理效果显著。因此,本发明用于去除微污染源水中的氟离子,具有良好的经济和环境效益。

1. 一种负载镧氧化物的氧化铝去除水中氟离子的方法,其特征在于将负载镧氧化物的氧化铝于 20 ~ 30℃并在酸性、中性或偏碱性条件下吸附除去污染水中的氟离子;其中所述的负载镧氧化物的氧化铝为:先将氧化铝在 450 ~ 500℃进行焙烧预处理以稳定载体,再将氧化铝与硝酸镧按 1 ~ 4 : 1 的质量比混合研磨 20 ~ 30 分钟,将研磨产物在 170 ~ 400℃下焙烧,将镧氧化物负载在氧化铝上所得。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于吸附过程在 pH5 ~ 8 的条件下进行。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于吸附时间为 10min ~ 12h,温度为室温。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于水中氟离子污染物的浓度为 4 ~ 80mg/L。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于吸附剂与污染水的质量比为 1 : 900 ~ 1100。

一种负载镧的氧化物的氧化铝去除水中氟离子的方法

技术领域

[0001] 本发明属于载体氧化铝和稀土金属氧化物技术领域,具体涉及一种负载镧的氧化物的氧化铝去除水中氟离子的应用。

背景技术

[0002] 氟是人体必需的微量元素,在牙齿和骨骼的新陈代谢中起着非常重要的作用。随着社会的发展,氟及其化合物的生产和使用日益增多。适量的氟对人体是有益的,但人体每日的摄氟量长期超过正常需要时,将导致地方性氟病。含氟矿石的开采加工、金属冶炼、铝电解、焦炭、玻璃、电子、电镀、化肥、农药、化工等行业产生的废水常含有高浓度的氟化物,排入水体后造成了环境污染,引起人们的高度关注。饮用水含氟量高是导致地氟病流行的一个最基本、最重要的因素。长期饮用高氟水,可导致氟斑牙和氟骨症,轻则引起牙齿变质,珐琅脱落,重则造成骨质硬化或骨质疏松,骨骼变形,甚至瘫痪,使人丧失劳动能力。因此,处理含氟废水已成为国内外环保领域急需解决的重要课题。

[0003] 传统的除氟方法主要有沉淀法、电凝聚法、反渗透法、离子交换法和吸附法等。这些方法中,电凝聚法和反渗透法有较好的处理效果,但是费用较高;离子交换和沉淀法选择性差,去除能力有限。因此高效低能耗、操作简便的吸附法成为目前应用最为广泛的方法之一。

[0004] 吸附作用是指一种或多种物质分子附着在另一种物质(一般是固体)表面上的过程。吸附是界面现象,是被吸附分子在界面上的浓聚。通常人们把活性炭、分子筛、硅胶、吸附树脂等比表面积相当大的物质称为吸附剂,把吸附剂所吸附的物质称为吸附质。近年来,学者们普遍认为利用高比表面积的吸附剂,通过吸附作用去除水中的有毒有害物质,是水污染控制最有效的方法之一。

[0005] 去除水中氟离子常用的吸附剂有活性氧化铝、活性炭、骨炭及磷酸三钙等,然而这些材料吸附容量普遍不高。以普通活性炭为例,它对水中的氟离子的吸附量不到 1mg/g。此外,活性炭材料的再生较为复杂,活性氧化铝的 pH 适用范围也较小,这都限制了它们的应用。近年的研究表明,稀土元素和包括铁在内的某些金属元素的水合氧化物对氟离子具有较高的吸附容量和较好的选择性,可以做为较优的除氟吸附剂。同时,为了尽可能地提高这些金属的利用效率,将特定形态的金属负载在不同的载体上制备氟的吸附材料已引起人们的关注,这种充分利用表相反应的处理方式,很好地解决了该种吸附剂的经济适用性问题。氧化铝是一种常见的载体,廉价易得,结构稳定;镧也是一种较为常见的稀土元素。因此,在氧化铝表面负载镧的氧化物,既充分利用了氧化铝巨大的比表面积和稳定的结构,又充分利用了镧水合氧化物对氟的高效吸附能力,在除氟方面具有潜在应用前景。与此同时,利用氧化铝负载的镧氧化物去除水中氟离子的方法尚未见报道。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提高吸附剂对氟离子的吸附容量和选择性;利用某些金属氧化

物的自身特性,提供一种氧化铝负载的镧氧化物在去除水中氟离子方面的应用。

[0007] 本发明的另一目的是提供一种用氧化铝负载的镧氧化物去除水中氟离子污染物的方法。

[0008] 本发明的目的可以通过以下措施达到：

[0009] 一种负载镧氧化物的氧化铝在去除水中氟离子方面的应用。

[0010] 一种负载镧氧化物的氧化铝去除水中氟离子的方法,将负载镧氧化物的改性氧化铝于 20 ~ 30℃ (优选室温)并在酸性、中性或偏碱性条件(优选 pH5 ~ 8)下吸附(优选 10min ~ 12h)除去污染水中的氟离子。

[0011] 水中氟离子的初始浓度为 4 ~ 80mg/L。吸附剂的用量可根据具体情况调节,优选吸附剂与微污染水质量比为 1 : 900 ~ 1100。

[0012] 负载镧氧化物的氧化铝为:氧化铝与镧盐混合焙烧,将镧氧化物负载在氧化铝上所得;具体为:氧化铝与镧盐按 1 ~ 4 : 1 的质量比混合并在 170 ~ 400℃下焙烧,将镧氧化物负载在氧化铝上所得。其中镧盐优选为硝酸镧,混合时可以研磨均匀,氧化铝可以先在 450 ~ 500℃进行焙烧预处理以稳定载体。

[0013] 本发明以氧化铝负载的镧氧化物为吸附剂,吸附去除水中的氟污染物。金属元素的水合氧化物对氟离子具有较高的吸附容量和选择性;氧化铝结构稳定,表面易于修饰。本发明为提高氧化铝对于氟离子的吸附能力,对其表面进行修饰,得到了负载了镧的氧化物的氧化铝,作为吸附去除水体中的氟类污染物的吸附剂,使其对水中氟离子的吸附效果得到显著提高。

[0014] 本发明中的氧化铝较为常见,要求比表面积较大;镧的化合物为常见镧盐,以硝酸镧最为常用。

[0015] 用氧化铝负载的镧氧化物去除水中氟离子的方法,具体包括以下步骤:

[0016] 1. 在氧化铝表面负载金属镧的化合物,反应得到负载了镧的氧化物的氧化铝;

[0017] 2. 以负载了镧的氧化物的氧化铝为吸附剂,对水中的氟离子进行吸附,吸附时间为 12h,吸附在室温下进行;

[0018] 3. 氟离子浓度测定采用电极法检测离子浓度。

[0019] 具体的表面修饰的氧化铝,其改性方法如下:

[0020] 载体预处理

[0021] 将氧化铝在 500℃下焙烧 4h,稳定载体。

[0022] 表面金属负载

[0023] 1. 固体混合研磨,氧化铝和硝酸镧采用的质量比优选为 1 ~ 4 : 1;

[0024] 2. 研磨产物 170 ~ 400℃焙烧 1 ~ 3h;

[0025] 3. 焙烧产物即为去除水中氟离子的吸附剂。

[0026] 以上述负载了镧氧化物的氧化铝为吸附剂,对水中的氟离子进行吸附处理。吸附可采用动态连续过程或静态间歇过程。本发明处理的污染水是含氟离子的微污染水源水,吸附剂和微污染水质量比为 1 : 900 ~ 1100,其中氟离子的初始浓度范围为 4 ~ 80mg/L。吸附时间为 10min ~ 12h,吸附效果随着时间的增长而增加。吸附 8h 后,基本达到平衡。当负载量大于 1 : 1 时,吸附效果无明显提高;但负载量越低,吸附效果越差。

[0027] 本发明采用吸附法去除水中的氟类污染物时,表现出显著优于传统吸附材料(如

活性炭和未经修饰的氧化铝)的吸附性能。此外,本发明操作简单,材料易得,成本低廉,处理效果显著。因此,本发明用于去除微污染水源水中的氟离子,具有良好的环境和经济效益。

具体实施方式

[0028] 实施例 1 负载镧氧化物的氧化铝

[0029] 氧化铝在 500℃下焙烧 4h,将其和硝酸镧混合研磨 20 ~ 30 分钟,氧化铝和硝酸镧采用的质量比为 1 : 1;将研磨产物在 170℃焙烧 2h;即得到负载镧氧化物的氧化铝。

[0030] 实施例 2 负载镧氧化物的氧化铝

[0031] 氧化铝在 500℃下焙烧 4h,将其和硝酸镧混合研磨 20 ~ 30 分钟,氧化铝和硝酸镧采用的质量比为 2 : 1;将研磨产物在 170℃焙烧 2h;即得到负载镧氧化物的氧化铝。

[0032] 实施例 3 负载镧氧化物的氧化铝

[0033] 氧化铝在 500℃下焙烧 4h,将其和硝酸镧混合研磨 20 ~ 30 分钟,氧化铝和硝酸镧采用的质量比为 3 : 1;将研磨产物在 170℃焙烧 2h;即得到负载镧氧化物的氧化铝。

[0034] 实施例 4 负载镧氧化物的氧化铝

[0035] 氧化铝在 500℃下焙烧 4h,将其和硝酸镧混合研磨 20 ~ 30 分钟,氧化铝和硝酸镧采用的质量比为 4 : 1;将研磨产物在 170℃焙烧 2h;即得到负载镧氧化物的氧化铝。

[0036] 实施例 5 负载镧氧化物的氧化铝

[0037] 氧化铝在 500℃下焙烧 4h,将其和硝酸镧混合研磨 20 ~ 30 分钟,氧化铝和硝酸镧采用的质量比为 3 : 1;将研磨产物在 250℃焙烧 2h;即得到负载镧氧化物的氧化铝。

[0038] 实施例 6 负载镧氧化物的氧化铝

[0039] 氧化铝在 500℃下焙烧 4h,将其和硝酸镧混合研磨 20 ~ 30 分钟,氧化铝和硝酸镧采用的质量比为 3 : 1;将研磨产物在 300℃焙烧 2h;即得到负载镧氧化物的氧化铝。

[0040] 实施例 7 负载镧氧化物的氧化铝

[0041] 氧化铝在 500℃下焙烧 4h,将其和硝酸镧混合研磨 20 ~ 30 分钟,氧化铝和硝酸镧采用的质量比为 3 : 1;将研磨产物在 400℃焙烧 2h;即得到负载镧氧化物的氧化铝。

[0042] 实施例 8

[0043] 以实施例 1 的负载镧氧化物的氧化铝为吸附剂,吸附水中的氟离子。在封闭容器(体积为 25ml)中进行吸附。氟离子初始浓度为 80mg/L, pH = 6, 吸附剂与微污染水的质量比为 1 : 1000。室温下吸附 12h,最大吸附量为 80.8mg/g。

[0044] 在本实施例和以下对比例或实施例中,吸附量是指每克吸附剂所吸附的氟的质量。

[0045] 实施例 9

[0046] 以实施例 2 的负载镧氧化物的氧化铝为吸附剂,吸附水中的氟离子。在封闭容器(体积为 25ml)中进行吸附。氟离子初始浓度为 80mg/L, pH = 6, 吸附剂与微污染水的质量比为 1 : 1000。室温下吸附 12h,最大吸附量为 58.1mg/g。

[0047] 实施例 10

[0048] 以实施例 3 的负载镧氧化物的氧化铝为吸附剂,吸附水中的氟离子。在封闭容器(体积为 25ml)中进行吸附。氟离子初始浓度为 80mg/L, pH = 6, 吸附剂与微污染水的质量

比为 1 : 1000。室温下吸附 12h,最大吸附量为 42.3mg/g。

[0049] 实施例 11

[0050] 以实施例 4 的负载镧氧化物的氧化铝为吸附剂,吸附水中的氟离子。在封闭容器(体积为 25ml)中进行吸附。氟离子初始浓度为 80mg/L, pH = 6, 吸附剂与微污染水的质量比为 1 : 1000。室温下吸附 12h,最大吸附量为 33.8mg/g。

[0051] 可见,在一定范围内,随着负载的镧盐的增加,吸附剂对氟离子的吸附量不断增加。

[0052] 实施例 12

[0053] 以实施例 5 的负载镧氧化物的氧化铝为吸附剂,吸附水中的氟离子。在封闭容器(体积为 25ml)中进行吸附。氟离子初始浓度为 80mg/L, pH = 6, 吸附剂与微污染水的质量比为 1 : 1000。室温下吸附 12h,最大吸附量为 44.1mg/g。

[0054] 实施例 13

[0055] 以实施例 6 的负载镧氧化物的氧化铝为吸附剂,吸附水中的氟离子。在封闭容器(体积为 25ml)中进行吸附。氟离子初始浓度为 80mg/L, pH = 6, 吸附剂与微污染水的质量比为 1 : 1000。室温下吸附 12h,最大吸附量为 42.3mg/g。

[0056] 实施例 14

[0057] 以实施例 7 的负载镧氧化物的氧化铝为吸附剂,吸附水中的氟离子。在封闭容器(体积为 25ml)中进行吸附。氟离子初始浓度为 80mg/L, pH = 6, 吸附剂与微污染水的质量比为 1 : 1000。室温下吸附 12h,最大吸附量为 14.8mg/g。

[0058] 可见,一定范围内,在镧的负载量不变的情况下,随着反应焙烧温度的升高,吸附剂对氟离子的吸附量不断降低。

[0059] 对比例 1

[0060] 以未修饰的氧化铝为吸附剂,其他条件同实例 8,测得吸附量小于 2mg/g。

[0061] 可见,氧化铝载体在吸附过程中的作用可以忽略不计。

[0062] 对比例 2

[0063] 以活性氧化铝为吸附剂,其他条件同实例 8,测得吸附量为 7mg/g。

[0064] 可见,活性氧化铝在吸附除氟的能力上与负载镧氧化物的氧化铝有相当的差距。

[0065] 对比例 3

[0066] 以实施例 3 的负载镧氧化物的氧化铝为吸附剂,吸附水中的氟离子。氟离子初始浓度为 80mg/L, pH = 8,其他条件同实施例 8。测得吸附量为 38.5mg/g。

[0067] 可见,吸附剂在偏碱性的条件下对氟离子的吸附能力与偏酸性条件下相当。