

魏 永,李贤建,罗政博,等.氧化铝改性活性炭纤维电吸附除氟效能及机理 [J]. 中国环境科学, 2023,43(8):3974-3982.

Wei Y, Li X J, Luo Z B, et al. Efficiency and mechanism of fluoride removal by electroadsorption of alumina modified activated carbon fiber [J]. China Environmental Science, 2023,43(8):3974-3982.

氧化铝改性活性炭纤维电吸附除氟效能及机理

魏 永^{1,2*},李贤建^{1,2},罗政博²,李克英¹,郭子寅²,施荣凯¹ (1.常州大学城市建设学院,江苏 常州 213164; 2.常州大学环境科学与工程学院,江苏 常州 213164)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备氧化铝(Al_2O_3)凝胶,将 Al_2O_3 凝胶涂覆在活性炭纤维(ACF)表面,进行热处理后制备改性电极(ACF-Al),并通过 SEM、XRD 及孔径分析对其进行表征.其次,采用配水试验考察电吸附除氟性能,结果表明,在相同试验条件下,选择氟化钠为目标去除物,ACF-Al 的电吸附容量较 ACF 提升了约 1 倍,通过响应面优化后得出最优运行参数:电压 2.5V、浓度 15mg/L 及 pH5.72.此外,通过设置两对电极除氟,其出水水质可进一步提高并满足饮用水卫生标准.该电极具有良好的稳定性和循环使用性能,经过多次循环再生后,吸附量未发现明显减少.最后,考察其电吸附机理,通过除氟曲线拟合符合 Langmuir 吸附等温模型,吸附动力学遵循准一级动力学模型,并结合傅里叶变换红外光谱和 X 射线光电子能谱分析,发现氟离子的吸附机理不仅包含物理电吸附,还在 ACF-Al 表面通过离子交换,取代了 -OH 基团发生化学吸附.

关键词: 氧化铝改性; 活性炭纤维; 电吸附; 除氟; 化学吸附

中图分类号: X522 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2023)08-3974-09

Efficiency and mechanism of fluoride removal by electroadsorption of alumina modified activated carbon fiber. WEI Yong^{1,2*}, LI Xian-jian^{1,2}, LUO Zheng-bo², LI Ke-ying¹, GUO Zi-yin², SHI Rong-kai¹ (1.School of Urban Construction, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2.School of Environmental Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China). *China Environmental Science*, 2023,43(8): 3974-3982

Abstract: The modified electrode (ACF-Al) was prepared by coating alumina (Al_2O_3) gel on the surface of activated carbon fiber (ACF) with sol-gel method and heating treatment, and the obtained electrode was characterized with the SEM, XRD and pore size analysis. Subsequently, The artificial wastewater was tested in the lab to evaluate the electroadsorption performance of fluoride removal. Results showed that the modified ACF-Al electrode inhabited twice the capacity than the original ACF electrode on sodium fluoride adsorption. The operating parameters were optimized by response surface test with a result of voltage 2.5V, concentration 15mg/L, and pH 5.72 separately. Moreover, the treatment performance can be further improved by application of two pairs of electrodes, so that the effluent water quality could meet the sanitary standard of drinking water. This novel electrode showed good stability that the adsorption capacity was little reduced after several cycles of regeneration. Finally, the adsorption mechanism was investigated with the simulation of the Langmuir isotherm model, as well as the analysis of Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. Results showed that the adsorption kinetics followed the pseudo-first-order kinetics model, and this process was accomplished by physical electroadsorption, and ion replaces of -OH group on ACF-Al surface through ion exchange and chemisorption.

Key words: alumina modification; activated carbon fiber; electroadsorption; defluorination; chemisorption

据世界卫生组织(WHO)对饮用水水质标准规定,饮用水中的氟含量不得高于 1.5mg/L,我国氟化物的相应标准限值是 1.0mg/L.目前,全世界超过 2 亿人饮用水含氟量超标^[1],高氟饮水会直接导致关节痛和氟牙症,高效脱氟是众多学者普遍关注的问题.氟化物的主要处理方法有沉淀、吸附、离子交换、电渗析和电容去离子等.其中吸附是除氟最广泛使用的方法,并可用于分散水体的深度处理.但一般的吸附剂吸附容量较低,出水效果差,而高容量吸附剂通常制

备成本较高,不利于实际应用.此外,吸附剂再生过程复杂,难度大,还可能对环境产生二次污染.

电容去离子法又称电吸附,作为一种新兴且快速发展的电化学技术,可以从苦咸水中去除氟离子,并受到越来越多关注.它是通过在电极两端施加电

收稿日期: 2022-12-30

基金项目: 2022 年江苏省科技副总项目(FZ20220784);常州市社会发展科技支撑计划项目(CE20195032)

* 责任作者, 副教授, weiyong@cczu.edu.cn

场去除水中离子或分子的脱盐技术,具有能耗低、效率高、再生率高并且环境友好等特点.主要电极材料为高比表面积的材料,如活性炭^[2],活性炭纤维(ACF)^[3-4],碳气凝胶^[5],碳纳米管^[6],石墨烯^[7],介孔碳^[8]和碳复合材料^[9],已被广泛用于制备电吸附的电极材料.溶液中的离子流过电极表面时,储存在双电层中,达到降低离子浓度的目的^[10].通过电极短路或施加反向电压,被吸附的离子会重新释放到溶液中,完成电极的再生.因电吸附是一种非法拉第过程,因此电极无需酸或碱洗涤实现再生^[11].

电吸附技术被广泛用于 Na^+ 、 Cl^- ^[5]、 Cr^{2+} ^[12]、 Cu^{2+} ^[13] 和 NO_3^- ^[14-15] 等阴阳离子的去除研究.采用电吸附技术除氟的相关文献报道较少.由于 ACF 具有大比表面积和化学稳定性等优点被广泛用于制备电极材料.高比表面积的电极材料可形成高双电层电容,从而产生高吸附能力^[16].本文采用微孔孔容高及比表面积大的 ACF 作为电极基材,通过溶胶—凝胶涂覆法和热处理负载氧化铝进行改性,提高其电吸附容量.以 ACF—Al 为阳极,ACF 为阴极,组成非对称(CDI)系统,用于电吸附水中的 F^- .同时,对极板电压、进水流量和初始浓度试验参数进行了调整,通过响应面对试验条件进一步优化,提高电吸附效率.最后,通过对吸附等温模型、吸附动力学的拟合和吸附前后的电极材料表征,探索了电吸附除氟的相关机理.

1 材料和方法

1.1 ACF 的预处理

将活性炭纤维(ACF,厚度 2mm,昆山隆圣宝电子材料有限公司)裁剪成 5cm×5cm,随后超声处理 20min,去离子水煮沸 2h,随后用去离子水多次将其漂洗,控制出水电导率小 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$.将预处理好 ACF 放在 125℃ 条件下的鼓风干燥箱中烘 24h 备用,目的是去除水溶性和挥发性杂质.

1.2 ACF 电极的改性

ACF—Al 电极材料制备采用溶胶—凝胶法^[17]:首先将适量的去离子水倒入烧杯中,随后放入磁力搅拌水浴锅中加热至 85℃,之后称量 10g 的异丙醇铝($\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AlO}_3$,纯度≥98%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司),缓慢加入烧杯中并持续搅拌 1h,再缓慢加入 10mL 的 1.5mol/L 的 HNO_3 (AR,国药集团化学试

剂有限公司)溶液,并继续搅拌 1h,即可制得稳定透明的拟薄水铝石溶胶,随后将溶胶置于 90℃ 的水浴锅中数小时可得所需凝胶.取定量的氧化铝凝胶涂覆在预处理后的 ACF 表面,控温 60℃ 烘干后移至马弗炉,以 1.5℃/min 升温梯度加热至 250℃,保温热处理 3h,即制得 ACF—Al 电极, Al_2O_3 负载量优化为 (0.32g±0.04) g.

1.3 电吸附工艺装置与试验流程

本试验采用的电吸附装置如图 1 所示,主要包括直流(DC)电源、CDI 模块、蠕动泵、磁力搅拌器、电导率仪和笔记本电脑.CDI 模块中阳极为 ACF 或 ACF—Al,阴极均为 ACF.

试验流程如下:量取 180mL 的配置溶液于烧杯中,保持极板间距 2mm,在一定的直流电压下通电,电导率仪每隔 1min 将数据在线传输至笔记本电脑上.每种工况试验 3 次,取均值.

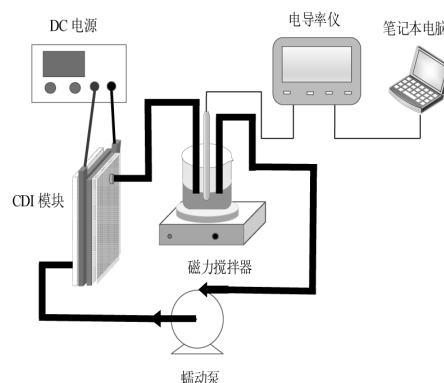


图 1 电吸附工艺流程

Fig.1 The flow diagram of the electroadsorption process

1.4 分析测试方法

采用离子色谱仪(Dionex Aquion 型,美国 Thermo Fisher Scientific 公司)和电导率/浓度标准曲线($Y=2.3677X+3.3132$, $R^2=0.9996$)计算得出水样的氟离子浓度;利用扫描电镜(SEM)(JSM-IT100(L)型,日本电子株式会社)分析电极材料的表面形貌;通过 X 射线衍射仪(XRD)(smartlab9 型,日本理学公司)分析负载在 ACF 表面的 Al_2O_3 ;利用全自动比表面及孔隙度分析仪(BET)(ASAP2460 型,美国 Micromeritics 公司)测定电极材料的比表面积及孔结构;通过傅里叶红外光谱仪(FT-IR)(Nicolet IS5 型,美国 Thermo Fisher Scientific 公司)分析电极表面官能团;使用 X 射线光电子能谱(XPS)(Thermo

K-Alpha 型,美国 Thermo Fisher Scientific 公司)分析表面官能团的变化.

1.5 氟离子吸附效能的计算方法

NaF 的去除率(η ,%)和吸附量(Q ,mg/g)分别采用式(1)和式(2)计算.

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \tag{1}$$

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \tag{2}$$

式中: C_0 为溶液离子初始质量浓度,mg/L; C_e 为溶液离子在达到吸附平衡时的质量浓度,mg/L; V 为溶液体积,L; M 为电极材料的质量,g.

2 结果与讨论

2.1 电极材料表征

2.1.1 SEM/EDS 分析 由图 2(a)可知,ACF 结构纵横交错,呈束状结构,孔隙结构发达,具有较大的比表面积.ACF 吸附后(图 2(b))微观形态无明显变化,可推测双电层吸附除氟占主导地位.由图 2(c)可知,负载 Al 后,纤维表面有明显光滑的氧化铝薄膜包覆,还有部分氧化铝晶体沉积在膜表面,氧化铝成功负载在 ACF 表面.此外,ACF-Al 吸附后(图 2(d))表面出现了一些絮状物,这可能是 F^- 和 Al_2O_3 形成的络合物.

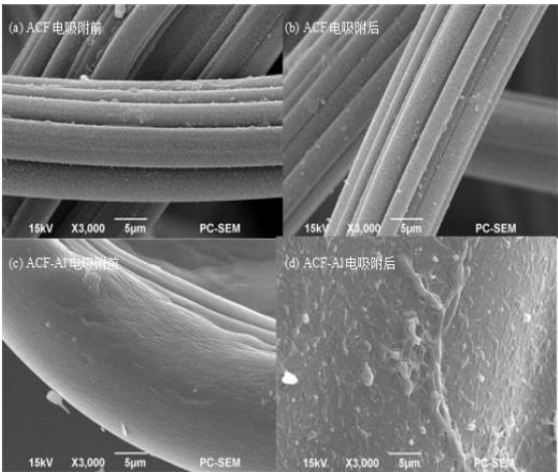


图2 ACF 和 ACF-Al 电极在电吸附实验前后的 SEM
Fig.2 SEM pics of the original ACF electrode and fabricated ACF-Al electrode before and after electroadsorption test

通过对 ACF-Al 电极进行 EDS 元素分析,结果如图 3 和表 1 中 Al 元素占比最多,证明了 Al_2O_3 的成功负载,电吸附后发现少量的 F 元素残留在电极

表面,同时证明了氟化物与 Al_2O_3 形成络合物的可能性.

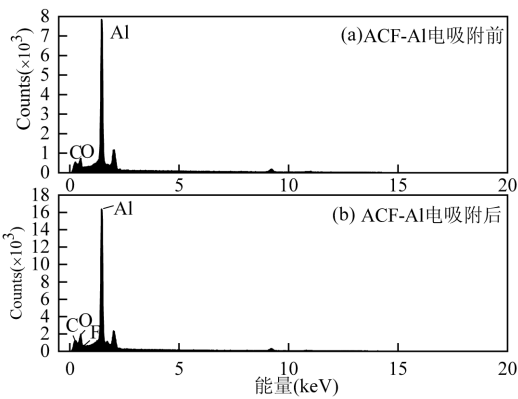


图3 ACF-Al 电吸附前后的元素占比
Fig.3 The element proportion of ACF-Al electrode before and after electroadsorption

表 1 ACF-Al 电吸附前后的表面元素分析
Table 1 Surface element analysis of ACF-Al electrode before and after electroadsorption

元素	能量(keV)	吸附前		吸附后	
		质量百分比 (%)	原子百分比 (%)	质量百分比 (%)	原子百分比 (%)
C	0.28	13.24	24.10	12.25	21.56
O	0.53	10.04	13.73	13.12	17.50
Al	1.49	76.72	62.17	72.47	58.72
F	0.68			2.16	2.22

2.1.2 XRD 分析 由图 4 可知,ACF 的图谱较平滑,无明显杂峰.分析 ACF-Al 的图谱可知,在 2θ 等于 14.15° , 27.86° , 48.88° 和 60.39° 处较 ACF 相比出现了明显的 Al_2O_3 峰^[18],与标准卡片 PDF#04-0878 出峰位置相符,表明已成功将 Al_2O_3 负载在 ACF 上.

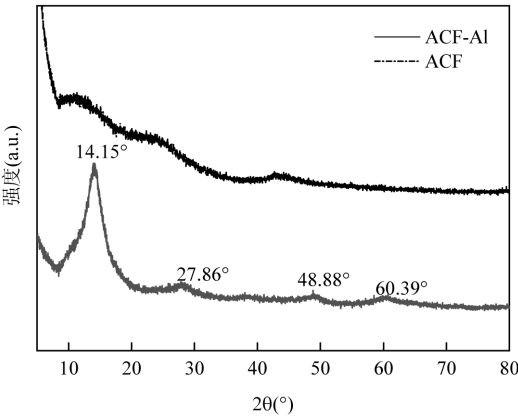


图4 ACF 和 ACF-Al 电极的 XRD 结果
Fig.4 XRD results of ACF and ACF-Al electrodes

2.1.3 比表面积及孔径分析 ACF 和 ACF-Al 的吸附等温线如图 5(a)所示。吸附在低相对压力下快速达到饱和,这符合 IUPAC 分类中的 I 型曲线,表明 ACF 和 ACF-Al 多孔结构中微孔占主导地位^[19]。由孔径分布曲线图 5(b)可知,两者孔径主要分布在 1.80 和 3.70nm 处。ACF 的比表面积为 616.01m²/g, ACF-Al 的比表面积为 502.06m²/g,较 ACF 电极有所降低,这可能由于负载的氧化铝膜堵塞孔道所致,与 SEM 观测结果一致。ACF 的平均孔径为 2.58nm,总孔容为 0.32cm³/g, ACF-Al 的平均孔径为 2.60nm,总孔容为 0.27cm³/g。ACF-Al 电极平均孔径略有增大,有利于离子迁移。

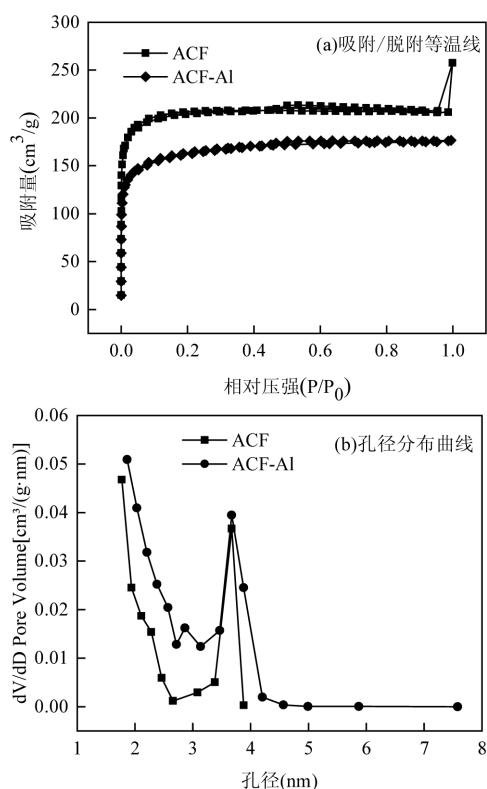


图 5 ACF 和 ACF-Al 电极的 N₂ 吸附/脱附等温线及孔径分布曲线

Fig.5 N₂ adsorption/desorption isotherm and pore size distribution curve of ACF and ACF-Al electrodes

2.2 电吸附除氟影响因素分析

2.2.1 极板电压对电吸附除氟的影响 保持原水浓度 6mg/L,进水流量 10mL/min。由图 6 可知,去除率和电压成明显的正比关系。电压越大,提供的外加电场越强,离子受到作用力越大,形成越厚的双电层。对于 ACF 电极而言,当电压达到 1.8V 时,在 65min 左

右,去除率有了明显下降,这可能是由于电压过高导致水解反应,电导率反而上升。当极板电压为 0V 时,ACF-Al 电极的静态吸附除氟最高为 8.4 %,相对于 ACF 提升了 6.0 %。可以认为虽然 ACF-Al 的比表面积小于 ACF,因其表面发生了化学吸附,总体吸附量较大。工作电压 1.8V 时,ACF-Al 电极最终去除率较 ACF 提高了 32.1 %,约 1 倍。在 ACF-Al 电吸附除氟试验中未发现微小气泡且电导率一直下降,表明未发生水电解反应^[20]。因此对于 ACF-Al 电极选择其工作电压为 1.8V。

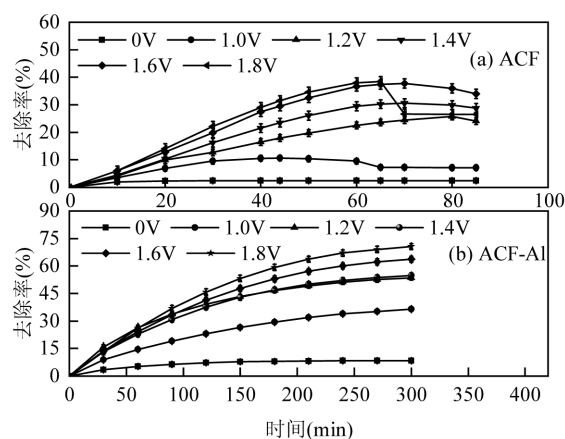


图 6 不同极板电压下除氟率随反应时间的变化

Fig.6 The variation of fluoride removal rate with different plate voltage and reaction time

2.2.2 进水流量对电吸附除氟的影响 保持原水浓度 6mg/L,工作电压 1.8V。由图 7 可知,去除率和进水流量成反比。流量越大时,溶质与电极板接触时间越短,溶液中的离子还未吸附到双电层中就被排出,导致去除率下降。但当流量为 5mL/min 时,最终去除率仅比 10mL/min 时高 0.6 %。流量过小时,单位时间的处理水量会减少;适当增大流量可以提高去除率,这是因为在相对大流量时会加大湍流程度,使离子更易达到双电层^[21]。因此,考虑综合处理能力选择 10mL/min 的进水流量。

2.2.3 初始浓度对电吸附除氟的影响 调整工作电压 1.8V,进水流量 10mL/min。由图 8 可知,电吸附接近平衡饱和时,初始浓度为 4 和 6mg/L 的中等浓度,去除率最大接近 80%。浓度为 2mg/L 时的去除率反而最低,最高为 71.3 %,这可能是在较低浓度条件下,由于极板处产生内部浓差极化导致电吸附量下降。因此,6mg/L 的初始浓度去除率效果最佳^[22]。

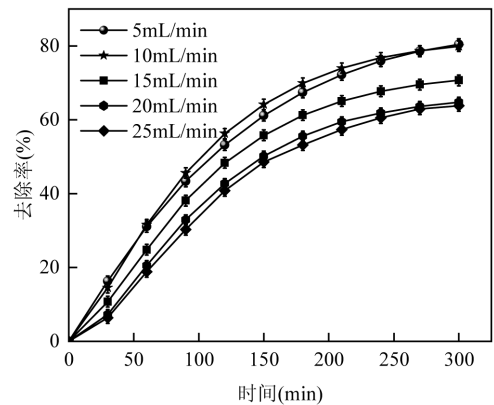


图 7 不同进水流量下除氟率随反应时间的变化

Fig.7 The variation of fluoride removal rate with different influent flow and reaction time

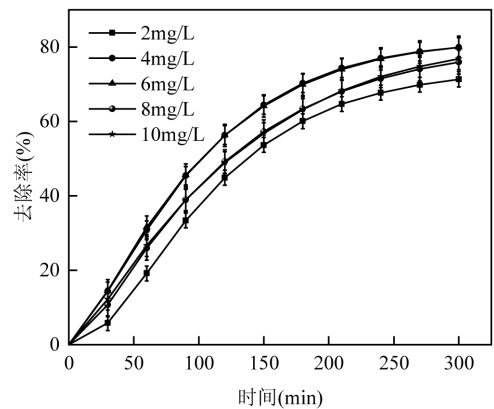


图 8 不同初始浓度下除氟率随反应时间的变化

Fig.8 The variation of fluoride removal rate with different initial concentrations and reaction time

2.3 响应面试验

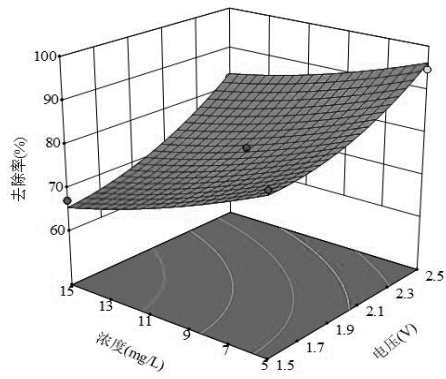
选用 Box Behnken Design(BBD)作为设计方法.保持进水流量 10mL/min,同时考虑 3 个变量:电压、浓度和 pH 值,分析变量对(表 2)运用 Design Expert 绘制出去除率关于各影响因素的响应面.从图 9 可看出,电压和浓度两因素间的交互作用最为明显,其他两因素间的交互作用不显著.最优实验条件为:电压为 2.5V、浓度为 15mg/L 及 pH 值为 5.72,在弱酸性条件下除氟效果优于弱碱性,与石闯得出的结论一致^[23].在低浓度条件下,在去除相对量时去除率明显大于高浓度.当溶液的 $2<\text{pH}<6$ 时,氟主要以 F^- 和 HF_2^- 两种形式存在,优先对 F^- 选择性吸附.由于添加了 HCl 使得电导率有所增加,提高了导电性,促进了电极表面双电层的形成,虽然微量存在的 Cl^- 会和 F^- 产生竞争吸附,但综合两种作用发现最终还是会对除氟产生促进作用.当 pH 值超过 7 时,由于溶液中含

有 OH^- ,会和 F^- 产生竞争吸附,降低 F^- 去除率.综合考虑实际含氟水样接近中性,最终确定后续实验最优 pH 值为 7.

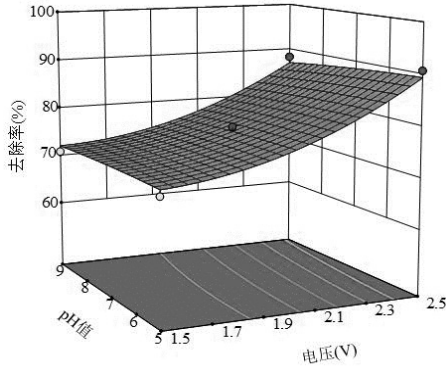
表 2 电吸附实验变量及水平值

Table 2 Variables and horizontal values of electroadsorption experiment

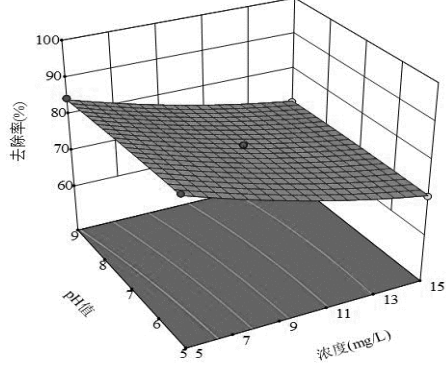
变量	编码	水平		
		-1	0	1
电压(V)	X_1	1.5	2.0	2.5
浓度(mg/L)	X_2	5	10	15
pH 值	X_3	5	7	9



(a)电压与浓度交互作用



(b)电压与 pH 值交互作用



(c)浓度与 pH 值交互作用

图 9 两因素交互作用的响应曲面

Fig.9 Response surface of interaction between two factors

2.4 多对电极试验

在最优条件下,添加两对非对称电极和一对非对称电极作对比试验.由图 10 可知,当施加两对非对称电极时最终氟化物平衡浓度可由初始 15mg/L 降至 0.33mg/L,低于我国现行生活饮用水卫生标准对氟化物的限值(1.0mg/L)^[24].两对电极同时工作较单对电极无论从吸附速率和吸附量均有较大提升.

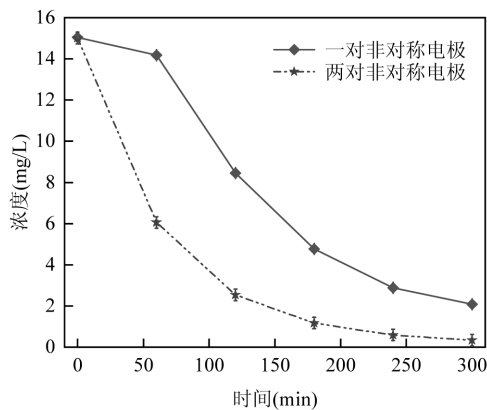


图 10 多对电极电吸附除氟效果对比
Fig.10 Fluorine removal efficiency of electroadsorption with multiple pairs of electrodes

2.5 循环实验

调整工作电压 2.5V、进水流量 10mL/min、浓度 15mg/L 和 pH 值为 7 时的最佳试验条件,进行 10 次循环吸脱附试验.由图 11 可知,经过多次循环实验后,去除率基本没有下降,均维持在 79 %左右,轻微的波动可能由于每次脱附情况不同造成的,总之可看出此 ACF-Al 电极具有良好的循环使用性能.

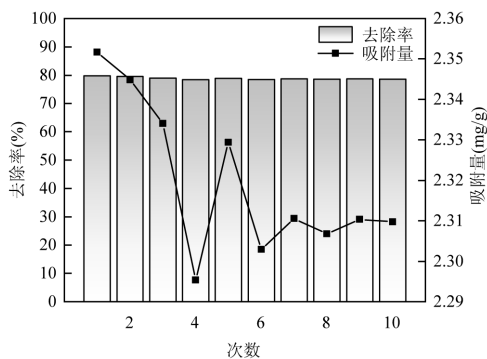


图 11 循环吸附/脱附试验的去除率和吸附量变化
Fig.11 The variation of removal rate and adsorption capacity with cyclic adsorption/desorption tests

2.6 吸附机理分析

2.6.1 等温吸附模型拟合 调整工作电压 1.8V,进水流量 10mL/min,考察初始浓度分别为 2,4,6,8 和 10mg/L 条件下的 ACF-Al 电吸附除氟,根据 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对实验数据进行拟合,结果如图 12 所示.

由图 12 和表 3 可知,ACF-Al 电极电吸附除氟过程更符合 Langmuir 模型(适应于吸附剂表面均匀时)($R^2=0.9237$),优于 Freundlich 模型($R^2=0.8734$).由 SEM 图可知,ACF 表面有一层氧化铝薄膜,使得吸附剂表面更均匀,表面单分子层吸附显著,与模型拟合结果一致. q_m 为 1.47mg/g.

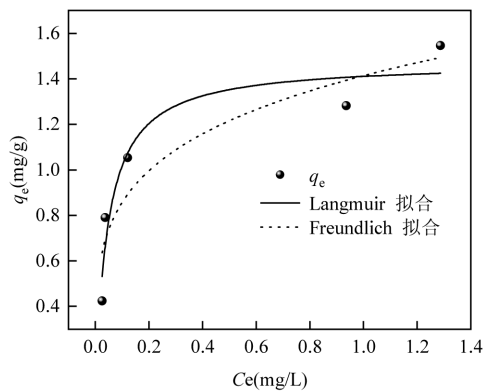


图 12 ACF-Al 电吸附除氟的等温吸附拟合
Fig.12 Isothermal adsorption fitting of ACF-Al electroadsorption fluorine removal

表 3 ACF-Al 电吸附除氟的等温吸附拟合参数
Table 3 Isothermal adsorption fitting parameters of electroadsorption with ACF-Al electrode

Langmuir 模型			Freundlich 模型		
q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F [mg/g(L/mg) ^{1/n}]	n	R^2
1.47	22.23	0.9237	1.41	4.60	0.8734

2.6.2 动力学模型拟合 调整进水流量 10mL/min,原水浓度 6mg/L,工作电压分别为 1.0,1.2,1.4,1.6 和 1.8V 考察 ACF-Al 电吸附除氟的吸附动力学,分别采用准一级和准二级动力学吸附模型对实验数据进行分析拟合,结果如图 13 所示.

由图 13 和表 4 可知,在低于 1.2V 的电吸附除氟过程更符合准二级动力学模型,电压高于 1.2V 时电吸附除氟更符合准一级动力学模型.这是因为当电压低于 1.2V 时,化学吸附在整个过程处于主导地位,当电压增加时 k_2 值增幅较大,从 0.0071 增加到 0.0099,说明外加电压可以提高吸附速率.当电压大

于 1.2V 时,F⁻在电极表面主要表现为物理吸附,同时吸附速率正比于双电层剩余电容^[25].以电压 1.8V 为例,按准一级模型计算出的 q_e 值为 1.09mg/g 与实际测量值 0.92mg/g 较为接近,而与准二级模型的拟合值 1.59 相差较大.综上,电吸附作用起主导性作用,化学吸附次之^[26].

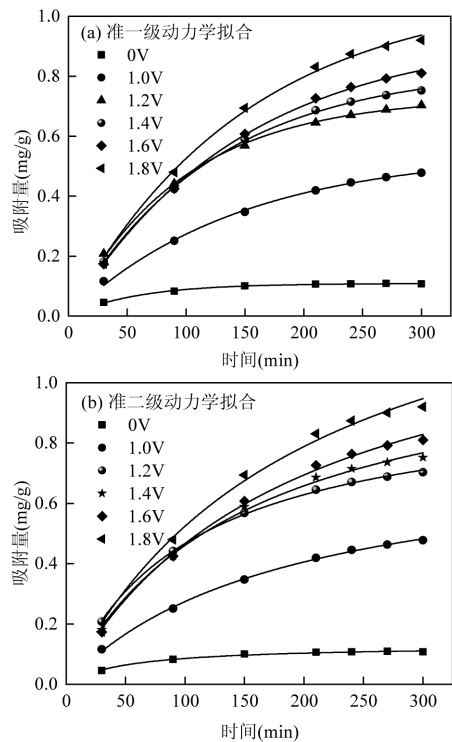


图 13 ACF-Al 电吸附除氟的动力学拟合
Fig.13 Kinetic fitting curve of electroadsorption with ACF-Al electrode

表 4 ACF-Al 电吸附除氟的动力学拟合参数
Table 4 Kinetic fitting parameters of ACF-Al electroadsorption fluorine removal

电压(V)	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	q_e (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 [g/(mg·min)]	R^2
0.0	0.11	0.0170	0.9965	0.13	0.1495	0.9887
1.0	0.55	0.0069	0.9978	0.78	0.0071	0.9986
1.2	0.73	0.0103	0.9988	0.96	0.0099	0.9991
1.4	0.83	0.0082	0.9994	1.15	0.0058	0.9968
1.6	0.94	0.0069	0.9992	1.35	0.0039	0.9970
1.8	1.09	0.0066	0.9973	1.59	0.0031	0.9939

2.6.3 FT-IR 分析 采用傅里叶红外光谱对 ACF 和 ACF-Al 除氟前后的表面官能团进行分析,结果如图 14 所示,由图 14(a)分析,在波数为 3419cm⁻¹处有较强的宽吸收带,这是酚类或醇类中的 O-H 键所

引起的伸缩振动峰;波数 1626cm⁻¹处有较强的窄峰,表示存在 C=O 键引起的伸缩振动峰;在 1118cm⁻¹处可能存在由醚基 C-O 键引起的伸缩振动峰^[27].ACF 电吸附前后官能团基本没有改变.表明双电层电吸附起主要作用.

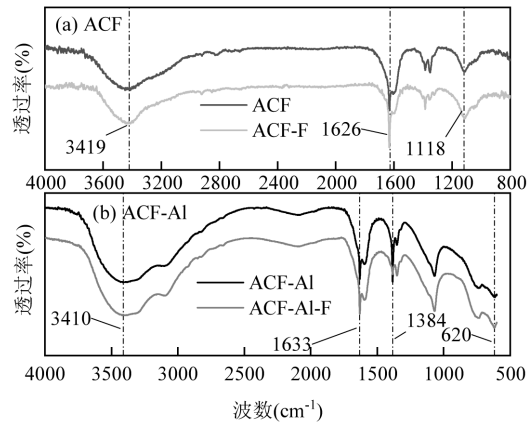


图 14 ACF 和 ACF-Al 除氟前后的 FTIR 结果
Fig.14 FTIR results of ACF and ACF-Al elctordes before and after fluorine adsorption

由图 14(b)可知,在波数为 620 和 740cm⁻¹时对应 Al₂O₃ 的特征峰 Al-O-H 基团.Al-O 对应的伸缩振动峰的波数为 1384cm⁻¹,在波数为 3410cm⁻¹处有较强的宽吸收带,这是由-OH 键所引起的伸缩振动峰.在波数为 1633cm⁻¹处的弯曲振动峰对应材料中的吸附水^[28].吸附前后,发现 ACF-Al-F 较 ACF-Al 的 Al-O 键峰强有所减弱,即可能发生离子交换和络合反应,与动力学拟合一致,如式(3)所示.其他特征峰保持不变,说明除氟后材料的基本骨架没有变化^[29].

$$\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{F}^- + m\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AlF}_n^{3-n} + \text{Al}(\text{OH})_{3-m}\text{F}_m \quad (3)$$

2.6.4 XPS 分析 如图 15(a)所示,XPS 光谱清楚地证实了 ACF-Al 中存在 Al 和 O.吸附实验后,在峰值约为 689eV 的 F1s 光谱可对应氟化物,表明氟化物与电极材料 ACF-Al 结合.由图 15(b)可知,ACF-Al 在 73.36 和 73.96eV 处有两个不同的 Al2p 峰,这可能分别归因于氧化铝基团(Al-O)和氢氧化铝基团(Al-OH).由图 15(c)可知,当 F⁻被吸附后,在 75.47eV 的位置出现新的峰,证明氟化铝(Al···F)成立.由表 5 可知,吸附后氢氧化铝基团在 74.06eV 处 Al2p 峰的原子比从 43.62%降低到 36.57%,表明羟基被 F⁻取代^[30].由图 15(d)可知,结合能为 73.50eV 的 Al2p 峰在氟化物被吸附后移动到

74.08eV.该峰向更高结合能的转变可以通过 Al2p 的电子转移以及氟化物与 Al 形成新的化合物来解释,也表明 F 和 Al 原子之间的相互作用比 O 和 Al 原子更大^[31].

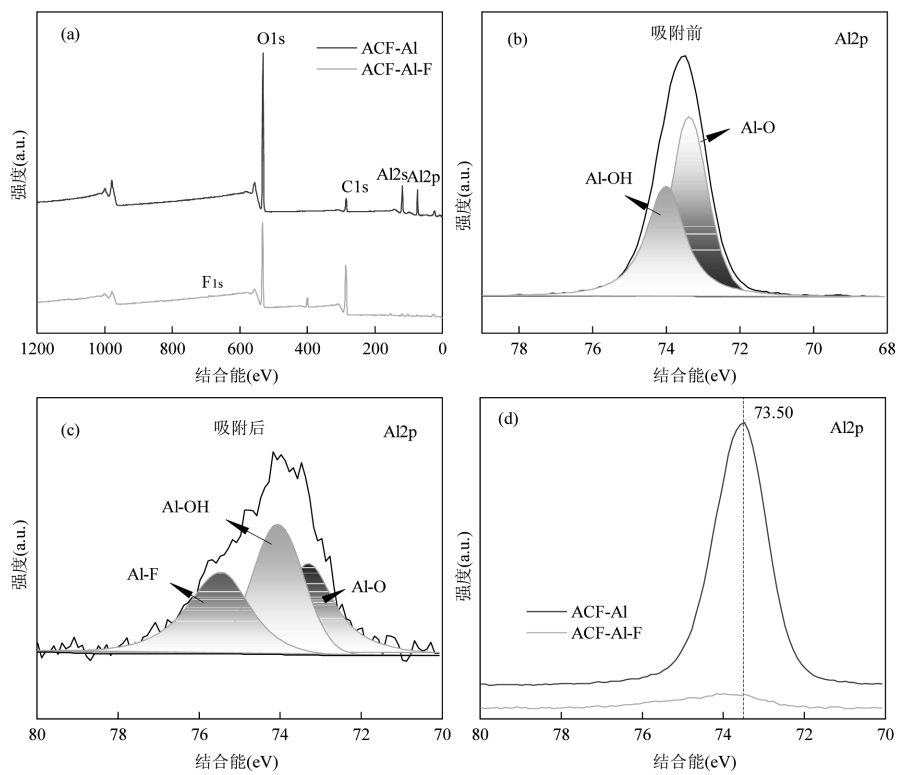


图 15 ACF-Al 电吸附前后的 XPS 结果
Fig.15 XPS results of ACF-Al electrode before and after electroadsorption
a,全谱图;b,对吸附前 Al2p 分峰拟合;c,对吸附后 Al2p 分峰拟合;d,吸附前后的 Al2p

表 5 对 ACF-Al 吸附前后的 Al2p 分峰拟合数据

Table 5 Fitting data of Al2p peak of ACF-Al electrode before and after adsorption

样品	峰	结合能(eV)	半峰宽(eV)	百分比(%)
ACF-Al	Al-O	73.36	1.16	56.38
	Al-OH	73.96	1.24	43.62
ACF-Al-F	Al-O	73.30	1.48	31.84
	Al-OH	74.06	1.49	36.57
	Al-F	75.47	1.80	31.59

3 结论

3.1 制备的 ACF-Al 材料结构是由 Al₂O₃ 薄膜均匀包覆着碳纤维,为氟化物提供更多的吸附位点.材料属于中孔结构,比表面积为 502.06m²/g.

3.2 通过单因素分析 ACF-Al 电吸附氟离子所得优化参数为:极板电压 1.8V、进水流量 10mL/min 和初始浓度 6mg/L;利用响应面试验进一步优化得最佳试验条件为:极板电压 2.5V、初始浓度 15mg/L 及 pH 5.72.通过两对电极串联,可实现将高氟水浓度降

至饮用水卫生标准限值内.经过 10 次循环吸脱附试验后,电极吸附量基本未发生变化,具有良好的循环使用特性.

3.3 ACF-Al 电吸附行为更符合 Langmuir 模型,属于单分子层吸附.电吸附除氟过程更符合准一级动力学模型,电吸附起决定性作用,化学吸附起辅助作用;并结合红外和 XPS 分析可知,ACF-Al 和 F⁻发生络合作用和离子交换反应.

参考文献:

[1] Ayoob S, Gupta A K. Fluoride in drinking water: A review on the status and stress effects [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2006,36(6):433-487.

[2] Chen Z, Zhang H, Wu C, et al. A study of electrosorption selectivity of anions by activated carbon electrodes in capacitive deionization [J]. Desalination, 2015,369:46-50.

[3] Song Y, Qiu X, Li C, et al. Binder-free La(OH)₃ supported activated carbon fiber electrode with N-doped C layer for efficient phosphate electrosorption [J]. Applied Surface Science, 2023,612:155430.

[4] Liang M, Liu H, Yang C, et al. Enhanced Cl⁻ electrosorptive performance of activated carbon fibre via modification by TiO₂ and polyaniline [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering,

- 2022,10(6):108741.
- [5] Rasines G, Lavela P, Macías C, et al. On the use of carbon black loaded nitrogen-doped carbon aerogel for the electrosorption of sodium chloride from saline water [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 170:154–163.
- [6] Feng J, Xiong S, Ren L, et al. Atomic layer deposition of TiO_2 on carbon-nanotubes membrane for capacitive deionization removal of chromium from water [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2022,45:15–21.
- [7] Zhang H, Li X, Xiao C, et al. Enhanced selective electrosorption of Pb^{2+} from complex water on covalent organic framework-reduced graphene oxide nanocomposite [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022,302:122147.
- [8] Huang C C, Siao S F. Removal of copper ions from an aqueous solution containing a chelating agent by electrosorption on mesoporous carbon electrodes [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018,85:29–39.
- [9] Zhang D, Wen X, Shi L, et al. Enhanced capacitive deionization of graphene/mesoporous carbon composites [J]. *Nanoscale*, 2012,4(17): 5440–5446.
- [10] Porada S, Borchardt L, Oschatz M, et al. Direct prediction of the desalination performance of porous carbon electrodes for capacitive deionization [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013,6(12): 3700–3712.
- [11] Choi J H. Fabrication of a carbon electrode using activated carbon powder and application to the capacitive deionization process [J]. *Separation and Purification Technology*, 2010,70(3):362–366.
- [12] 孙奇娜,盛义平.载钛活性炭对 Cr(VI) 的电吸附行为 [J]. *中国环境科学*, 2006,26(4):441–444.
- Sun Q, Sheng Y. Electroadsorption behavior of Cr(VI) on titanium-loaded activated carbon [J]. *China Environmental Science*, 2006,26(4): 441–444.
- [13] 施 周,靳兆祺,邓 林,等.CNT/PANI 电极吸附去除水中 Cu^{2+} 的研究 [J]. *中国环境科学*, 2016,36(12):3650–3656.
- Shi Z, Jin Z, Deng L, et al. Study on removal of Cu^{2+} from water by adsorption of CNT/PANI electrode [J]. *China Environmental Science*, 2016,36(12):3650–3656.
- [14] Perveen S, Nadeem R, Iqbal M, et al. Graphene oxide and Fe_3O_4 composite synthesis, characterization and adsorption efficiency evaluation for NO_3^- and PO_4^{3-} ions in aqueous medium [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021,339:116746.
- [15] 金肇岩,胡筱敏,孙 通,等.脉冲电吸附技术深度脱氮及分子动力学模拟 [J]. *中国环境科学*, 2019,39(7):2871–2879.
- Jin Z, Hu X, Sun T, et al. Capacitive deionization using a pulsed power supply for depth denitrogenation and molecular dynamics simulation [J]. *China Environmental Science*, 2019,39(7):2871–2879.
- [16] Wang G, Dong Q, Ling Z, et al. Hierarchical activated carbon nanofiber webs with tuned structure fabricated by electrospinning for capacitive deionization [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(41):21819–21823.
- [17] 张 伟.活性氧化铝改性碳纤维电极电吸附除磷研究 [D]. 重庆:重庆大学, 2017.
- Zhang W. Study on phosphorus removal by electro-adsorption of activated alumina modified carbon fiber electrode [D]. Chongqing: Chongqing University, 2017.
- [18] 李 波,邵玲玲.氧化铝、氢氧化铝的 XRD 鉴定 [J]. *无机盐工业*, 2008,40(2):54–57.
- Li B, Shao L. XRD identification of alumina and aluminum hydroxide [J]. *Inorganic Salt Industry*, 2008,40(2):54–57.
- [19] Li Y, Jiang Y, Wang T J, et al. Performance of fluoride electrosorption using micropore-dominant activated carbon as an electrode [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017,172:415–421.
- [20] 林燕华,王毅力.负载 TiO_2 的活性炭纤维改性电极电吸附除氟 [J]. *环境工程学报*, 2012,6(7):2242–2248.
- Lin Y, Wang Y. Fluorine removal by electro-adsorption of TiO_2 -loaded activated carbon fiber modified electrode [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2012,6(7):2242–2248.
- [21] 胡欣琪,杨 硕,张 旭,等.电增强载铝活性炭纤维吸附除氟的效果与影响因素 [J]. *环境工程学报*, 2013,7(3):951–956.
- Hu X, Yang S, Zhang X, et al. Effect and influencing factors of fluorine removal by electroenhanced aluminum-loaded activated carbon fiber adsorption [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2013,7(3):951–956.
- [22] 孙文童,王毅力.平板炭气凝胶电极电吸附除氟 [J]. *环境工程学报*, 2014,8(7):2733–2740.
- Sun W, Wang Y. Electroadsorption defluorination with flat carbon aerogel electrode [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(7):2733–2740.
- [23] 石 闯.基于电容法和吸附法的低氟水处理实验研究 [D]. 淮南:安徽理工大学, 2021.
- Shi C. Experimental study on low fluorine water treatment based on capacitance method and adsorption method [D]. Huainan: Anhui University of Technology, 2021.
- [24] GB5749–2022 生活饮用水卫生标准 [S].
- GB5749–2022 Standards for drinking water quality [S].
- [25] 杨 帆,张 峰,王东升,等.连续进水模式下电容去离子技术除氟研究 [J]. *现代化工*, 2022,42(1):105–110.
- Yang F, Zhang F, Wang D, et al. Study on fluoride removal by capacitive deionization technology under continuous water inflow mode [J]. *Modern Chemical Industry*, 2022,42(1):105–110.
- [26] Bai Z, Hu C, Liu H, et al. Selective adsorption of fluoride from drinking water using NiAl -layered metal oxide film electrode [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019,539:146–151.
- [27] 苏冰琴,温宇涛,林昱廷,等.改性活性炭纤维活化过硫酸盐深度处理焦化废水及降解吡啶 [J]. *中国环境科学*, 2023,43(2):576–591.
- Su B, Wen Y, Lin Y, et al. Advanced treatment of coking wastewater and degradation of pyridine using modified activated carbon fiber activating peroxydisulfate [J]. *China Environmental Science*, 2023, 43(2):576–591.
- [28] Li Y, Yang Y, Qu G, et al. Reuse of secondary aluminum ash: Study on removal of fluoride from industrial wastewater by mesoporous alumina modified with citric acid [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2022,28:102868.
- [29] Wei Y F, Wang L, Li H B, et al. Synergistic fluoride adsorption by composite adsorbents synthesized from different types of materials—a review [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2022,10:900660.
- [30] 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.
- [31] Chen J, Yang R, Zhang Z, et al. Removal of fluoride from water using aluminum hydroxide-loaded zeolite synthesized from coal fly ash [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022,421:126817.

作者简介: 魏 永(1975–),男,江苏徐州人,副教授,博士,主要从事水处理理论与技术研究.发表论文 50 余篇.wei Yong@cczu.edu.cn.