**引文格式**:贺广, 柯平超, 周义朋, 等. 改性锂云母浸出渣对水中氟的吸附研究[J]. 中国有色冶金,2025,54(2):125 - 134.
HE Guang, KE Pingchao, ZHOU Yipeng, et al. Study on adsorption of fluorine in water by modified lepidolite leaching residue[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025,54(2):125 - 134.

# 改性锂云母浸出渣对水中氟的吸附研究

贺　广, 柯平超, 周义朋, 龚慧纯, 简　鹏
(东华理工大学 核资源与环境国家重点实验室, 江西 南昌　330013)

[摘　要]　锂云母作为提锂的重要矿石,在冶炼过程中会产出大量含氟废水及浸出渣,对环境造成严重污染。本文以锂云母浸出渣为基本骨架,通过高温焙烧、硫酸铝溶液浸泡等方式对其进行改性,制备新型除氟材料,通过 SEM、TEM、XRD、FTIR 对改性后的材料进行形貌和结构分析,采用静态吸附试验研究其除氟性能,并通过吸附动力学和等温吸附线模型研究其吸附机理。结果表明:改性未将锂云母浸出渣中的氟脱离出来,但极大改变了材料的表面形貌,增加了表面的活性位点数量;采用焙烧-硫酸铝溶液浸泡-碱改性制备吸附剂的工艺条件为焙烧温度 450 ℃、焙烧时间 2 h、硫酸铝溶液浓度(以 $Al^{3+}$ 计)12 g/L,在吸附剂投加量 5 g/L、反应温度 25 ℃、含氟溶液初始浓度 5 mg/L 的条件下,吸附 1 min 时,除氟率达到 91.56%,180 min 达到吸附平衡,除氟率高达 95.12%;吸附剂吸附氟离子过程与 Langmuir 模型和准二级动力学模型高度拟合,即以单分子层吸附和化学吸附为主。改性锂云母浸出渣对水中氟展现出良好的吸附能力,可有效去除氟污染,且改性过程中渣中氟不会脱离,可以应用至其他高氟地下水的处理。

[关键词]　锂云母浸出渣; 锂渣改性; 焙烧; 硫酸铝溶液浸泡;碱改性;吸附剂;含氟废水;快速除氟
[中图分类号]　　[文献标志码]　A　　[文章编号]　1672-6103(2025)02-0125-10
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.02.013

近些年全球新能源产业迅猛发展,锂盐需求大增,锂云母作为提锂的重要矿石,在冶炼过程中会产生大量的含氟废水和浸出渣,如处理不当会对当地土壤及水体造成严重污染。有资料显示,锂云母中的氟含量很高,通常在 1.36% ~8.71% 之间[1];平均提取 1 t 碳酸锂将产出 30 ~50 t 的浸出渣,尽管废渣可以制作水泥或填埋处理,但由于量大,已然成为制约锂电产业发展的关键问题之一[2]。而随着锂盐需求的增大和产量的提升,将会产出更多的含氟废水及浸出渣,对环境造成极大的威胁。

[收稿日期] 2025-01-30　[修订日期] 2025-03-07
[录用日期] 2025-03-11　[出版日期] 2025-04-01
[第一作者] 贺广(1997—),河南商水人,在读硕士研究生,研究方向为水文学及水资源。
[通信作者] 柯平超(1992—),江西彭泽人,博士,讲师,研究方向为复杂难冶有色金属资源综合回收利用、铀冶金与环境。
[基金项目] 国家自然科学基金项目"固铀矿物变钙铀云母晶体生长机理与调控规律及环境稳定性特征"(42267031)。

我国约有 5 000 万人长期饮用高氟水,是全球饮用高氟水人数最多的国家之一,长期饮用高氟水则会导致氟骨症、肝脏疾病甚至癌症[3]。目前水体除氟方法主要有沉淀法、膜分离法、离子交换法、吸附法等,其中沉淀法尽管成本低廉、处理水量大,但会产生大量残留铝的废水及污泥[4];膜分离法适用于苦咸高氟地区的饮用水除氟,但成本较高,难以广泛使用[5];离子交换法主要使用阴离子交换树脂,但其再生复杂且成本较高,难以推广[6];吸附法因除氟效果稳定、成本低廉、操作简单被广泛应用于地下水除氟中,常用的吸附剂有活性氧化铝、沸石、生物炭及其他新型吸附剂等[7-9]。

锂云母浸出渣作为工业副产物,具有一定的多孔结构和比表面积,如若就地取材,利用浸出废渣处理含氟废水,可解决因大量浸出渣堆积、淋滤溶蚀作用等因素造成的地下水氟污染,实现资源的再利用,减少废弃物的排放,同时也为浸出渣的处置提供一种新思路;但直接以浸出渣为吸附剂吸附含氟溶液,

会使渣中部分 $F^-$ 溶解到溶液中，导致溶液中氟离子含量升高，因此需对其进行改性。本文以锂云母浸出渣为基础骨架，研究高温焙烧-硫酸铝溶液浸泡等方式对其进行改性的影响，并探究所制备复合吸附材料对于水中氟离子的去除效果，以期为实现锂云母浸出渣治理高氟地区地下水提供方案。

## 1 试验方法

### 1.1 锂云母浸出渣的改性

将若干粒径小于 0.075 mm 的锂云母浸出渣置于瓷坩埚中，并于 YAMATO-FO211C 型马弗炉中 450 ℃下焙烧 2 h；焙烧结束后冷却至室温，用电子天平准确称取 5 g 熟料与 20 mL 不同浓度的硫酸铝溶液（以 $Al^{3+}$ 计）充分混合，随后静置，对焙烧后的熟料进行浸泡活化；活化 24 h 后调整混合溶液 pH 值至 5.05 ± 0.2，随后使用隔膜真空泵将混合溶液通过 0.22 μm 的水系微孔滤膜，过滤后的渣样置于 50 ℃ 烘箱中烘干后使用研磨钵手磨至 200 目（0.075 mm）以下，即得到最终产物。

调节活化 24 h 后混合溶液的 pH 值有以下两种方法：①直接加去离子水调节 pH 值，记为产物 RA；②先加入 3 L 去离子水，随后用 pH = 10 的 NaOH 溶液调节 pH 值（以免 $Al_2(SO_4)_3$ 与过量的 NaOH 反应生成可溶的偏铝酸钠[10]），记为产物 RAA。

**表 1** 锂云母浸出渣的主要化学组成（质量百分比）

**Table 1** Main chemical composition of lepidolite leaching residue (mass percentage) %

| 成分 | $Al_2O_3$ | $Li_2O$ | CaO | F | $TFe_2O_3$ | $K_2O$ | MgO | MnO | $Na_2O$ | $P_2O_5$ | $SiO_2$ | $SO_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 含量 | 17.64 | 0.28 | 15.75 | 2.5 | 1.72 | 4.34 | 0.49 | 0.34 | 5.29 | 0.13 | 33.19 | 17.45 |

### 1.2 吸附试验

含氟溶液用实验室分析纯 NaF 和去离子水制备。称取一定量不同 $Al^{3+}$ 浓度的 RA、RAA 吸附剂于含氟溶液中，充分混合后置于 ZWYR-240 型恒温培养振荡器中振荡，设置参数为 25 ± 0.5 ℃、150 r/min，在不同时间使用针筒注射器对混合溶液进行取样，水样过 0.22 μm 微孔滤膜后，取 3 mL 样品水样与 10 mL 离子强度调节缓冲溶液充分混合，再使用雷磁 PXSJ-226F 型氟离子电极对上清液进行氟离子浓度测定。

吸附剂的除氟率和除氟容量的计算分别见式（1）（2）。

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \quad (2)$$

式中：$\eta$ 为吸附剂的除氟率，%；$C_0$ 为含氟溶液初始氟离子浓度，mg·L$^{-1}$；$C_t$ 为出水溶液氟离子浓度，mg·L$^{-1}$；$q$ 为吸附剂的除氟容量，mg·g$^{-1}$；$m$ 为吸附剂的用量，g；$V$ 为含氟溶液的体积，L。

## 2 锂云母浸出渣改性前后表征

### 2.1 XRD 分析

因在制备 RAA 吸附剂调节混合溶液 pH 值过程中，$Al_2(SO_4)_3$ 与适量 NaOH 反应生成 $Al(OH)_3$ 沉淀，使更多的 $Al^{3+}$ 保留在吸附剂中；而 $Al^{3+}$ 对 $F^-$ 具有较强的选择吸附性，能够形成稳定的氟铝络合物，从而实现对水中 $F^-$ 的有效去除[11]。故本试验选用具有代表性的 RAA-12（$Al^{3+}$ 浓度为 12 g/L）进行表征分析，探究改性过程对于锂云母浸出渣的结构及微观变化。

为获得改性前后材料的成分及形态信息，使用 Bruker D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪对锂云母浸出渣和吸附前的 RAA-12 进行 XRD 表征分析，结果见图 1。

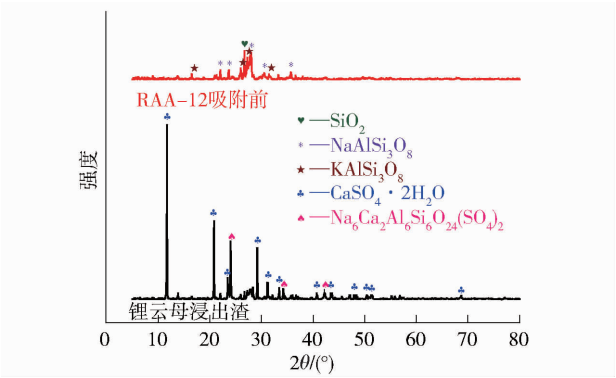



**图 1** 锂云母浸出渣和 RAA-12 吸附前的 XRD 衍射图

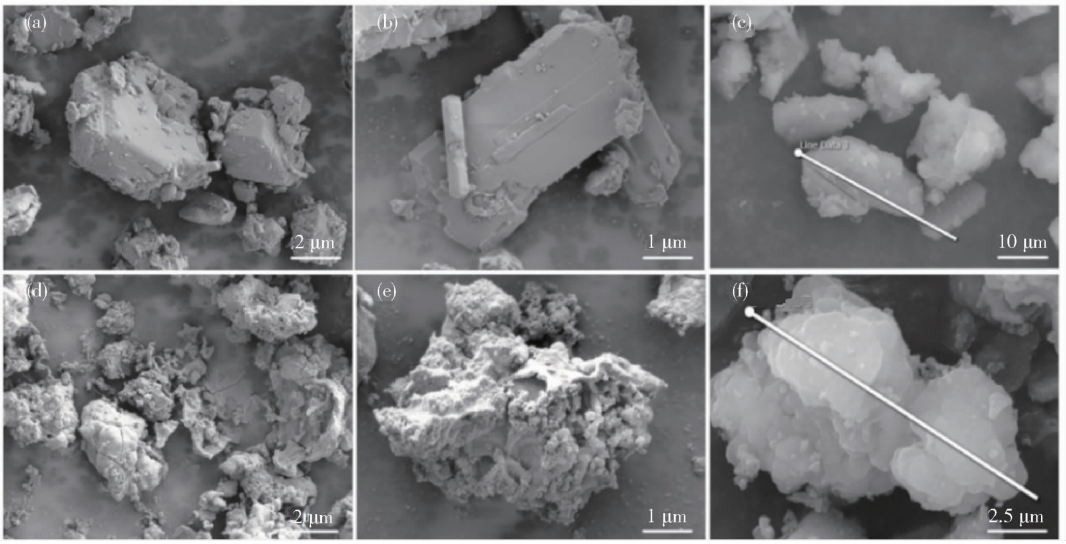
**Fig. 1** XRD pattern of leucite leaching residue and RAA-12 before adsorption

由图可知，改性前锂云母浸出渣中有石膏和青金石的特征衍射峰，石膏衍射峰主要分布在 2θ 为 11.6°、20.7°、23.4°、29.1°、31.1°、33.3°处，青金石衍射峰主要分布在 2θ 为 23.9°、42.2°处，没有其他峰的出现，说明其他化合物以无定形或者高度分散的形式存在[12]；吸附前的 RAA-12 的特征衍射峰峰强较弱，主要相为 $SiO_2$、$NaAlSi_3O_8$、和 $KAlSi_3O_8$。推断锂云母浸出渣改性后由于高温焙烧，大多数晶体结构遭到破坏而非晶体化[13]。

## 2.2　SEM 与 EDS 分析

为观察锂云母浸出渣改性前后内部微观结构变化、元素分布及晶体结构，使用 MIRA LMS 型扫描电子显微镜对锂云母浸出渣（图（a）~（c））及吸附前的 RAA-12（图（d）~（f））进行 SEM 表征分析，SEM 结果见图 2，EDS 结果见图 3。

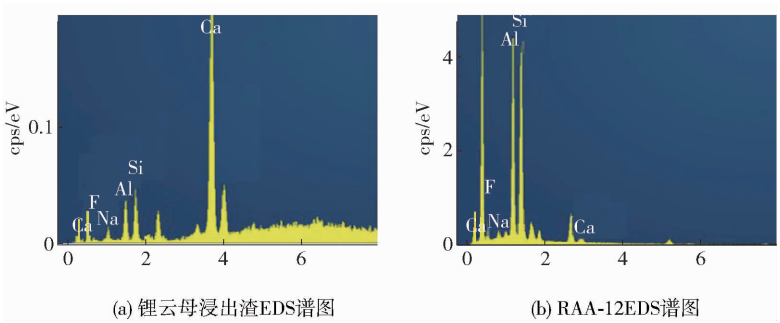
由图 2 可知，改性之前锂云母浸出渣（图（a）~（c））的表面较为平整，颗粒大小不一；经焙烧-铝盐浸泡-碱改性后得到的 RAA-12（图（d）~（f））表面明显粗糙，可能是由于含铝的金属氧化物（氢氧化铝或氧化铝）形成所致[14]。说明改性过程极大破坏了锂云母浸出渣的表面结构，改性后颗粒之间无规则排序使得材料的比表面积增大，大量孔隙提供了更多的吸附位点，大幅增强了对水中氟离子的吸附能力。




（a）~（c）为锂云母浸出渣 SEM 图；（d）~（f）为 RAA-12 SEM 图

**图 2**　锂云母浸出渣和 RAA-12 吸附前的 SEM 图

**Fig. 2**　SEM images of leucite residue and RAA-12 before adsorption




(a) 锂云母浸出渣EDS谱图　　(b) RAA-12EDS谱图

**图 3**　锂云母浸出渣（a）和 RAA-12 吸附前（b）的 EDS 谱图

**Fig. 3**　EDS spectra of leucite residue（a）and RAA-12 before adsorption（b）

由图 3 和表 2 可知，改性后的 RAA-12（图（b））EDS 谱图中 Al 元素含量较改性前锂云母浸出渣（图（a））明显增加，说明改性后 $Al^{3+}$ 成功负载在了锂云母浸出渣上；Si 元素的含量有所增加；Ca 元

素含量明显减少，推断可能是在改性的过程中 Si、Al 元素与 Ca 元素发生置换[15]。改性后材料中 $Al^{3+}$ 含量的增加，大幅增强了其与 $F^-$ 的结合能力，提高了材料的除氟性能。

**表 2** 锂云母浸出渣和 RAA-12 线光谱数据

**Table 2** Spectral data of leachite residue and RAA-12 line

| 元素 | 信号类型 | 锂云母浸出渣 | | RAA-12 | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 质量百分比/% | 原子百分比/% | 质量百分比/% | 原子百分比/% |
| F | EDS | 2.56 | 4.88 | 6.70 | 9.45 |
| Na | EDS | 2.30 | 3.62 | 1.38 | 1.61 |
| Al | EDS | 6.08 | 8.14 | 34.83 | 34.62 |
| Si | EDS | 7.74 | 9.97 | 56.34 | 53.81 |
| Ca | EDS | 81.33 | 73.40 | 0.75 | 0.50 |
| Total | | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

## 2.3 TEM 及 EDS 分析

为观察改性前后材料内部微观结构变化及元素分布，使用 Talos F200S 型透射电子显微镜对锂云母浸出渣及改性后的 RAA-12 进行 TEM 表征分析。图 4、图 5 分别为材料改性前和改性后的部分元素面扫描图、选区电子衍射 SAED 图及 EDS 谱图。

由图 4 可知，改性前锂云母浸出渣中 Al 元素含量较低；EDS 谱图中 O、Ca-K 元素含量较高；F、Na 元素含量较低。SAED 图显示出多个衍射斑点，说明锂云母浸出渣为多晶结构。

由图 5 可知，RAA-12 面扫描图中 Al 元素含量较改性前大幅增加，结合 EDS 谱图中 Al 元素比例的增加，进一步验证 $Al^{3+}$ 的成功负载；O 元素含量较高；改性后材料中 F 元素含量没有减少是因为锂云母矿石中的氟主要以氟铝硅酸盐的形式存在，高温焙烧不足以破坏其物相结构，使其转变为氟化氢气体[16]，说明改性过程未使矿渣中原本的氟脱离出来；Na 元素含量变化不大；Si 元素的比例有所增加；Ca-K 元素的比例减小，结合 SEM 中 EDS 谱图进一步验证是在改性的过程中 Al、Si 与 Ca 发生了离子交换。SAED 图没有明显的衍射斑点，进一步推断锂云母浸出渣通过高温焙烧后，晶体结构由多晶转变为非晶体。

## 2.4 FTIR 分析

为定性分析材料化学结构变化，使用 Nicolet iS20 型傅里叶红外光谱仪对锂云母浸出渣及吸附前的 RAA-12 进行 FTIR 扫描，结果见图 6。

由图可知，改性后的 RAA-12 在 3 451 $cm^{-1}$ 处较改性前 3 400 ~ 3 600 $cm^{-1}$ 出现明显的—OH 伸缩振动，这可能是由于改性后金属氧化物 Al—OH 的形成[17]；1 639 $cm^{-1}$ 处出现羟基官能团的弯曲振动；900 ~ 1 200 $cm^{-1}$ 处为 Si—O 的拉伸振动；400 ~ 700 $cm^{-1}$ 处为 Al—O 的拉伸振动，说明 $Al^{3+}$ 被成功负载在锂云母浸出渣上，进一步验证了 SEM 结果[18]。改性增加了锂云母浸出渣表面的羟基含量，为 RAA-12 提供了更多的吸附位点，从而提高了吸附性能[19]。

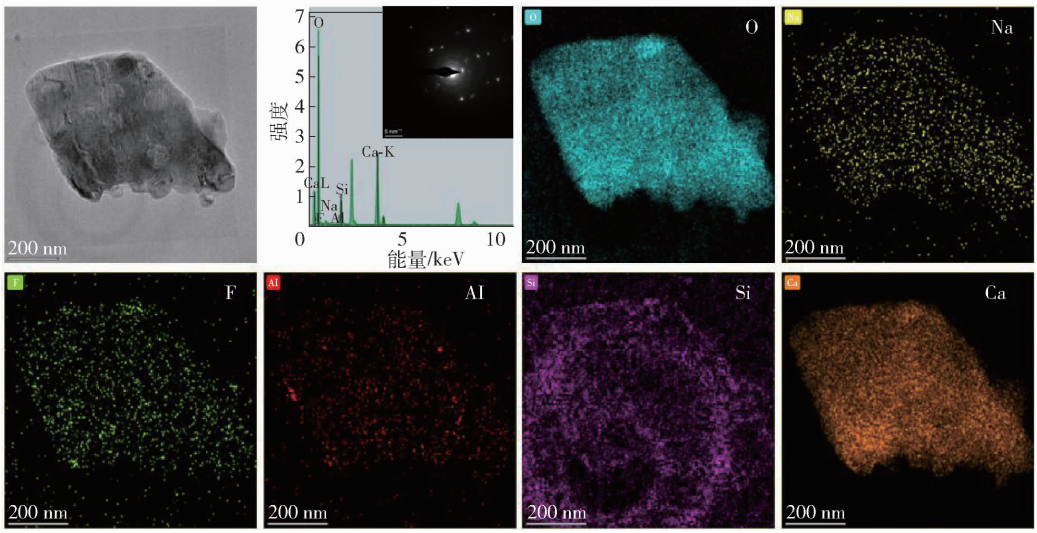



**图 4** 锂云母浸出渣的 TEM 及 EDS 谱图

**Fig. 4** TEM and EDS spectra of leachite residue

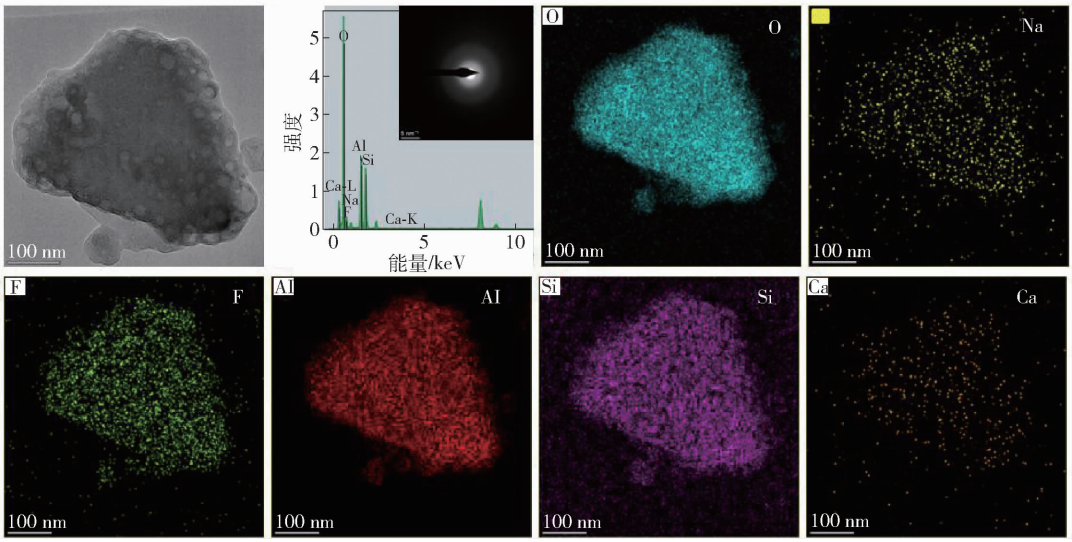



**图 5**　RAA－12 吸附前的 TEM 及 EDS 谱图

**Fig. 5**　TEM and EDS spectra of RAA－12 before adsorption

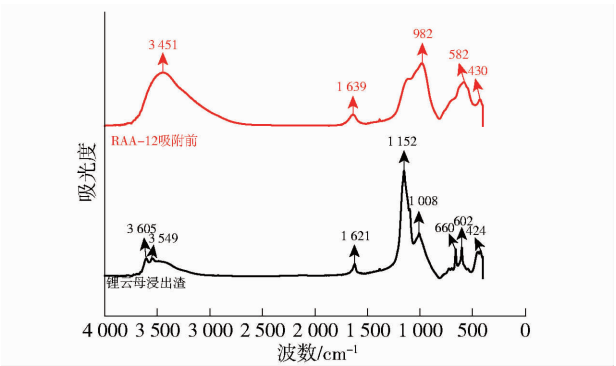



**图 6**　锂云母浸出渣和 RAA－12 吸附前的 FTIR 谱图

**Fig. 6**　FTIR spectra of leucite residue and RAA－12 before adsorption

## 3　吸附剂除氟试验结果及讨论

分别将 1.5 g 在不同浓度硫酸铝溶液（以 $Al^{3+}$ 计 4、8、10、12 g/L）条件下制备的 RA、RAA 吸附剂置于 300 mL 含氟量为 5 mg/L 的溶液中，充分混合后于恒温振荡器中振荡 48 h，设置温度为 25 ± 0.5 ℃，在不同时间（1、5、10、15、30、45、60、90、120、180、240、300、360、420、480、540、600、660、720、1 440、2 160、2 880 min）使用注射器取样，水样经处理后，进行氟离子浓度测定，计算此时的除氟率及除氟容量，并进行除氟性能进行对比。

由图 7 可知，除氟率随着锂云母浸出渣改性过程中 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液浓度的增加而增大。当 $Al^{3+}$ 浓度为 4 g/L 时，RA、RAA 吸附后溶液中剩余氟离子浓度均高于地下水质量标准（1 mg/L），这是由于 $Al^{3+}$ 浓度较低时，吸附剂表面吸附位点有限，吸附反应很快达到吸附平衡，不能有效降低水中氟离子含量；当 $Al^{3+}$ 浓度增加到 8 g/L 时，RA 和 RAA 吸附平衡后溶液中剩余氟含量均低于 1 mg/L；继续增大 $Al^{3+}$ 浓度，吸附剂的除氟率继续增大；当 $Al^{3+}$ 浓度增大到 12 g/L 时，RAA 的除氟率可达 95.12%，略高于 RA 的 94.02%。相同 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液浓度条件下的 RAA 的除氟率均优于 RA，这是由于在制备材料调节 pH 值的过程中，更多的铝离子以氢氧化铝的形式保留在 RAA 中；而在吸附试验中，氢氧化铝与氟离子反应后生成六氟铝酸钠沉淀[20]，从而提升了 RAA 对氟离子的吸附能力。

图 8 为 RAA－12 的除氟率随吸附时间的变化曲线。由图可知，吸附在前期为主要阶段，在吸附反应开始发生 1 min 后，RAA－12 的除氟率就能快速达到 91.56%，表明吸附反应以表面吸附为主，$F^-$ 快速占据吸附剂表面的活性位点[21]，结合表征分析是由于改性增加了材料表面的羟基含量，为其表面提供了大量的吸附位点；随着吸附时间的延长，材料表面吸附位点逐渐被占据，吸附反应进行缓慢，在 180 min 后除氟率达到 94.88%，此时溶液中剩余 $F^-$ 浓度在 0.26 mg/L 左右，远远低于Ⅰ类地下水中氟化物的限值；继续延长吸附时间，除氟率虽然最高可达

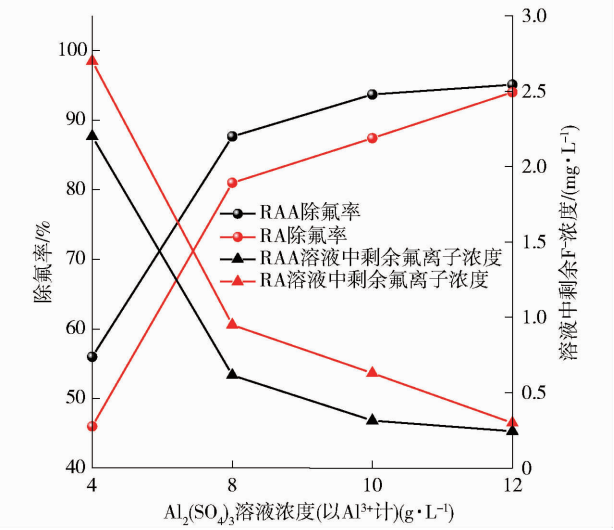



**图 7** 除氟率及吸附后溶液中剩余氟离子浓度随 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液浓度的变化曲线

**Fig. 7** The change curve of defluorination rate and residual fluoride ion concentration in solution after adsorption with the concentration of $Al_2(SO_4)_3$ solution

95.12%，但是变化不再显著，吸附反应渐渐趋于平衡，继续反应则会提高成本。由以上试验推断 RAA-12 在常温下除氟的最佳吸附时间为 180 min。

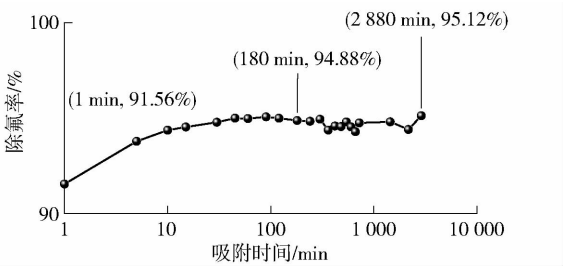



**图 8** RAA-12 除氟率随吸附时间的变化曲线

**Fig. 8** Curve of defluorination rate of RAA-12 with adsorption time

图 9 为 RAA 吸附 180 min 后溶液中 $Al^{3+}$ 和 $Na^+$ 的质量浓度随 RAA 制备过程中 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液（以 $Al^{3+}$ 计）浓度的变化曲线，$C_{Al}$、$C_{Na}$ 分别为吸附后溶液中 $Al^{3+}$ 和 $Na^+$ 的浓度。由图 4 可知，当 RAA 吸附剂的 $Al^{3+}$ 浓度在 8 ~ 12 g/L 时，吸附平衡后溶液中 $Al^{3+}$ 的浓度均在 0.2 ~ 0.5 mg/L 之间，达到Ⅳ类地下水标准，满足一般工业生产对水质的基本要求；建议后续水处理针对铝离子浓度做进一步处理。

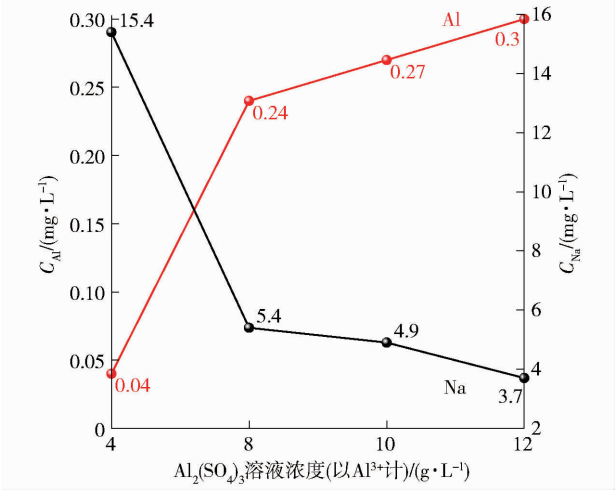



**图 9** 吸附后溶液中 $Al^{3+}$、$Na^+$ 浓度随 RAA 加铝量的变化曲线

**Fig. 9** The concentration of $Al^{3+}$ and $Na^+$ in the adsorbed solution varies with the amount of aluminum added to RAA

## 4 吸附等温线及动力学分析

### 4.1 吸附等温线

在水处理中，吸附等温线模型拟合常用 Langmuir 模型（式（3））和 Freundlich 模型（式（4））。Langmuir 模型认为吸附是单层吸附，吸附位点是均匀且独立的；Freundlich 模型认为吸附是多层的，吸附位点不均匀且不同部位吸附能力不同[22]。在 RAA-12 投加量为 5 g/L、吸附温度为 25 ℃、反应时间为 180 min、初始氟浓度为 5、10、20、40、60 mg/L 的条件下，研究了不同初始氟离子浓度对 $F^-$ 吸附量的影响，并对结果进行拟合，拟合结果见图 10，拟合参数见表 2。

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{3}$$

$$q_e = K_F C_e^n \tag{4}$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \tag{5}$$

式中：$q_e$、$q_m$ 分别为平衡吸附量和饱和吸附量，mg·g$^{-1}$；$C_e$ 为吸附平衡时的氟离子浓度，mg·L$^{-1}$；$K_L$、$K_F$ 分别为 Langmuir 模型和 Freundlich 模型吸附系数；$n$ 为 Freundlich 模型的吸附强度系数；$R_L$ 为 Langmuir 公式计算的分离因子，$R_L$ 的值越小越有利于吸附；$C_0$ 为初始氟浓度，mg·L$^{-1}$。

由图 10 可知，$q_e$与初始氟离子浓度呈正相关关系，说明初始氟离子浓度的提高有助于提升材料的吸附性能[23]。由表 1 可知，Langmuir 模型拟合的 $R^2$ 大于 Freundlich 拟合的结果，可以更好的描述 RAA-12 吸附 $F^-$ 的过程，即吸附过程是表面均匀的单分子层吸附，$F^-$ 会优先与结合能力较强的活性位点结合，$R^2$接近于 1 也表明模型对数据的拟合程度越好。通过计算 25 ℃ 条件下分离因子 $R_L$ 的值为 0.004 6，表明吸附剂对 $F^-$ 的亲和力较强，容易形成稳定的吸附态，有利于 $F^-$ 的吸附。Freundlich 等温线中 $1/n$ 小于 1.15，接近于 1，暗示吸附过程中有化学键的形成或者离子交换等较强的相互作用方式参与，使得吸附剂对 $F^-$ 有较好的吸附亲和力[24]；同时也说明吸附过程是较易进行的，表明吸附剂具有较强的吸附能力。

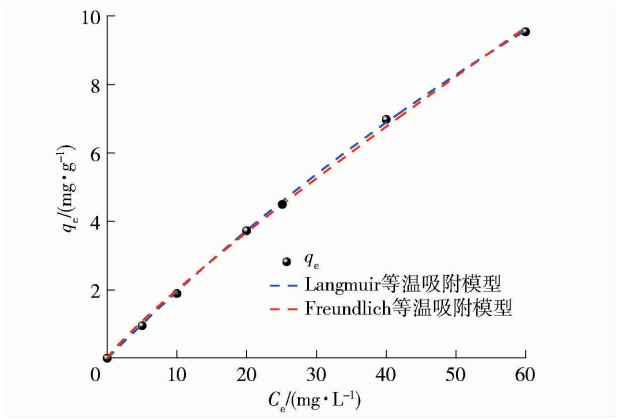



**图 10**　Langmuir 模型和 Freundlich 模型拟合曲线

**Fig. 10**　Curves fitted by Langmuir model and Freundlich model

**表 3**　吸附等温线拟合参数

**Table 3**　Fitting parameters of adsorption isotherm

| | Langmuir 模型 | | | Freundlich 模型 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $T$/℃ | $q_m$/(mg·g$^{-1}$) | $K_L$ | $R^2$ | $1/n$ | $K_F$ | $R^2$ |
| 25 | 9.542 0 | 43.774 9 | 0.999 6 | 1.137 3 | 0.264 2 | 0.998 3 |

## 4.2　吸附动力学

吸附动力学分析可以推断吸附机制，揭示吸附剂结构和吸附性能之间的关系[25]。准一级动力学基于吸附速率受扩散步骤控制的假设，准二级动力学基于吸附速率受化学吸附机制的假设，受多种因素的影响，如离子交换、配体交换和静电吸附等[26]。在 RAA-12 投加量 5 g/L、吸附温度 25 ℃、反应时间 180 min、初始溶液氟离子质量浓度 5 mg/L、初始溶液 pH6.7 的条件下，运用准一级动力学（式(6)）、准二级吸附动力学（式(7)）和颗粒内扩散动力学（式(8)）模型对 RAA-12 进行拟合，拟合结果见图 11、图 12，拟合参数见表 3、表 4。

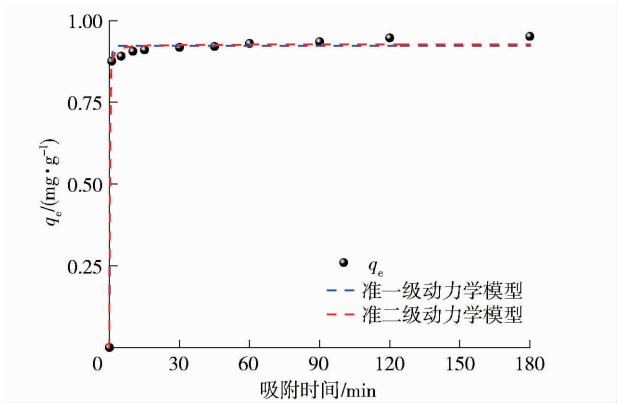



**图 11**　准一级及准二级动力学模型拟合曲线

**Fig. 11**　Fitting curves of quasi-first-order and quasi-second-order kinetics models

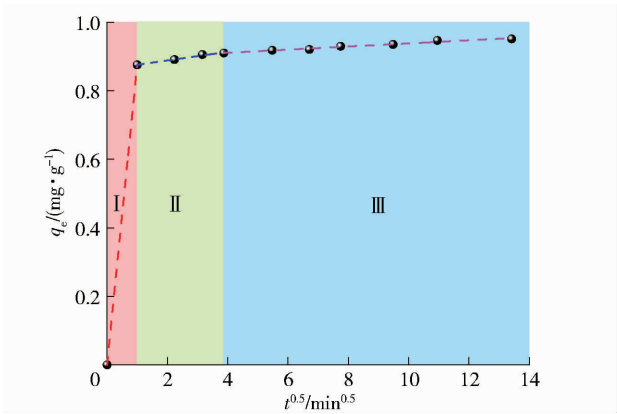



**图 12**　颗粒内扩散动力学模型拟合曲线

**Fig. 12**　Fitting curve of the intra-particle diffusion dynamics model

$$\log(q_e - q_e) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303}t \tag{6}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \tag{7}$$

$$q_t = K_3 t^{1/2} + C \tag{8}$$

式中：$q_e$、$q_t$分别为平衡吸附量和饱和吸附量，mg·g$^{-1}$；$K_1$为准一级动力学吸附速率常数，min$^{-1}$；$K_2$为准二级动力学吸附速率常数，g·mg$^{-1}$·min$^{-1}$；$K_3$为颗粒内扩散动力学吸附速率常数，mg·g$^{-1}$·min$^{-0.5}$；$C$为反应边界层效应参数。

**表 4** 准一级及准二级动力学模型拟合参数

**Table 4** Fitting parameters of the quasi-first-order and quasi-second-order kinetics models

| $F^-$ | 准一级吸附动力学模型 | | | 准二级吸附动力学模型 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $q_e$ | $k_1$ | $R^2$ | $q_e$ | $k_1$ | $R^2$ |
| 5 | 0.951 2 | 0.022 6 | 0.995 6 | 0.967 9 | 0.326 9 | 0.996 9 |

由表 3 可知,准二级动力学模型拟合的 $R^2$ 比准一级动力学模型拟合的值更高,说明准二级动力学能更好地描述吸附过程,表明 RAA-12 对 $F^-$ 的吸附主要是化学吸附[27],$F^-$ 通过与 RAA-12 表面的活性位点相结合,形成稳定的化学键而被吸附。

由图 12 可知,颗粒内扩散模型分为 3 个阶段:第 1 阶段为吸附初期,此阶段吸附速率最快,拟合直线斜率最大,说明 $F^-$ 首先在吸附剂的外表面进行吸附,$F^-$ 能够很容易地接触到吸附剂外表面活性位点,此阶段 $F^-$ 的吸附主要受吸附剂颗粒外表面活性位点的数量以及 $F^-$ 向颗粒表面扩散的速率所控制;第 2 阶段为吸附中期,吸附速率明显降低,随着外表面活性位点逐渐被占据,吸附剂的外表面达到吸附饱和,此时 $F^-$ 开始向吸附剂的内部孔隙扩散,这是一个相对缓慢的过程,$F^-$ 需要克服孔隙内的阻力才能进入颗粒内部;第 3 阶段为吸附末期,$F^-$ 被吸附在吸附剂的吸附位点上,吸附量随时间不再有显著变化,吸附反应逐渐达到平衡。第 1 阶段拟合直线过原点,表明吸附速率由表面吸附阶段控制[28]。

**表 5** 颗粒内扩散动力学模型拟合参数

**Table 5** Fitting parameters of the in-particle diffusion dynamics model

| $F^-$ | 第一阶段 | | | 第二阶段 | | | 第三阶段 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $k_3$ | $C$ | $R^2$ | $k_3$ | $C$ | $R^2$ | $k_3$ | $C$ | $R^2$ |
| 5 | 0.875 6 | 0 | 1 | 0.012 6 | 0.863 3 | 0.979 5 | 0.004 6 | 0.892 7 | 0.967 9 |

## 5 结论

本文以锂云母浸出渣为基础骨架,采用焙烧-硫酸铝溶液浸泡-碱改性制备新型氟离子选择吸附剂,通过单因素试验优化了工艺参数,并对高效除氟剂进行表征及动力学分析,得出以下主要结论。

1)通过高温焙烧等方式进行改性,可以极大改变锂云母浸出渣的表面结构,增加其表面羟基含量和活性位点数量;根据表征分析结果,推测锂云母浸出渣通过高温焙烧可使得大多数晶体非晶化,$Al^{3+}$ 以金属氧化物的形式负载在吸附剂中;焙烧温度和时间不足以使 F 元素转变为氟化氢气体而脱离出材料。

2)焙烧-铝盐浸泡-碱改性制备的吸附剂(RAA)除氟性能优于焙烧-铝盐浸泡改性制备的吸附剂(RA)。在焙烧试验温度 450 ℃、焙烧时间 2 h、$Al_2(SO_4)_3$ 溶液浓度(以 $Al^{3+}$ 计)12 g/L,吸附试验 RAA 投加量 5 g/L、反应温度 25 ℃、含氟溶液初始浓度 5 mg/L 的条件下,吸附反应进行 1 min 后,除氟率能高效达到 91.56%,180 min 后达到吸附平衡,随后溶液中 $F^-$ 含量在较长时间内变化不明显,在 48 h 时除氟率最高达 95.12%。RAA-12($Al^{3+}$ 浓度 12 g/L)对水中 $F^-$ 表现出明显且稳定的吸附能力。

3)Langmuir 等温模型更能描述 RAA-12 的吸附过程,其相关系数高达 0.999 6,说明吸附过程是表面均匀的单分子层吸附,$F^-$ 会优先与结合能力较强的活性位点结合;RAA-12 吸附 $F^-$ 的过程与准二级动力学模型更相符,相关系数为 0.996 9。表明 RAA-12 对 $F^-$ 的吸附主要是化学吸附,$F^-$ 通过与 RAA-12 表面的活性位点相结合,形成稳定的化学键而被吸附。

4)RAA-12 吸附平衡后溶液中 $Al^{3+}$ 浓度达到Ⅳ类地下水标准,仅满足一般工业生产及部分灌溉、市政用水,因此后续需针对铝离子浓度进一步处理。

[参考文献]

[1] 曾江萍, 李小莉, 张楠, 等. 粉末压片制样-X 射线荧光光谱法测定锂云母中的高含量氟[J]. 岩矿测试, 2019, 38(1): 71-76.
ZENG Jiangping, LI Xiaoli, ZHANG Nan, et al. Determination of high concentration of fluorine in lithium mica by X-ray fluorescence spectrometry with pressed-powder pellets[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(1): 71-76.

[2] 余昆, 程寅, 刘群艳, 等. 改良锂云母浸出渣路基填料力学性能及浸出规律[J]. 公路交通科技, 2024, 41(11): 58-65.
YU Kun, CHENG Yin, LIU Qunyan, et al. Mechanical property and leaching rule of improved lithium mica leaching residue

roadbed filling material[J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2024, 41(11): 58 – 65.

[3] 单悦, 郭华明, 刘琼. 不同铝盐改性人工合成菱铁矿除氟性能研究[J]. 安全与环境工程, 2011, 18(3): 22 – 27.
SHAN Yue, GUO Huaming, LIU Qiong. FIuoride removal by synthetic siderite modified by different aluminum chemicals[J]. Safety and Environmental Engineering, 2011, 18(3): 22 – 27.

[4] 刘旭. 沉淀–吸附组合工艺处理工业含氟废水的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2022. DOI:10.26939/d. cnki. gbhgu. 2022. 000321.
LIU Xu. Research on precipitation-adsorption combined process for treatment of industrial fluorinated wastewater[D]. Beijing: Beijing university of chemical industry, 2022. DOI: 10.26939 /, dc nki. Gbhgu. 2022.000321.

[5] 国内主要降氟方法[J]. 中国水利, 2009(01): 72.
Main methods of fluorine reduction in China[J]. China Water Resources, 2009(01): 72.

[6] 郑丹阳, 耿存珍. 水体除氟方法的最新研究进展[J]. 环境科学与管理, 2014, 39(11): 31 – 34.
ZHENG Danyang, GENG Cunzhen. Research progress for removing fluorine from water[J]. Environmental Science and Management, 2014, 39(11): 31 – 34.

[7] Wang Xin'gang, Zhu Hui, Sun Tangshuai, et al. Synthesis of a Matériaux Institut Lavoisier metal-organic framework 96 (MIL–96 (RM)) using red mud and its application to defluorination of water[J]. Materials Today Communications, 2020, 25: 101401.

[8] RAHUL K ,SUMAN N. Defluorination techniques: past, present and future prospective[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2024, 41(3): 553 – 569.

[9] 桑硕, 帖靖玺, 张南. 地下水除氟研究进展[J]. 科技创新与应用, 2022, 12(2): 78 – 82. DOI:10.19981/j. CN23 – 1581/G3.2022.02.020.
SANG Shuo, TIE Jingxi, ZHANG Nan. Research progress of groundwater defluoridation[J]. Technology Innovation and Application, 2022, 12(2): 78 – 82. DOI:10.19981/j. CN23 – 1581/G3.2022.02.020.

[10] 陈斌. 高纯偏铝酸钠的研制[J]. 无机盐工业, 2002, (4): 42 – 43.
CHEN Bin. Preparation of high purity sodium metaaluminate[J]. Inorganicchemicalsindustry, 2002, (4): 42 – 43.

[11] 郜玉楠, 包顺宇, 茹雅芳, 等. 硫酸铝壳聚糖改性沸石分子筛除氟的性能研究[J]. 安全与环境学报, 2020, 20(3): 1105 – 1111. DOI:10.13637/j. issn.1009 – 6094.2019.1623.
GAO Yunan, BAO Shunyu, RU Yafang, et al. On defluorination performance of molecular sieve of aluminum sulfate chitosan modified zeolite[J]. Journal of Safety and Environment, 2020, 20(3): 1105 – 1111. DOI: 10.13637/j. i SSN. 1009 – 6094. 2019.1623.

[12] 肖佳俊, 申湘兵, 章聪华, 等. 焙烧态钙铝类水滑石的制备及其对氟的吸附性能研究[J]. 矿冶工程, 2023, 43(4): 131 – 134.
XIAO Jiajun, SHEN Xiangbing, ZHANG Conghua, et al. Preparation of calcined calcium aluminum hydrotalcite and its adsorption performance for fluorine[J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2023, 43(4): 131 – 134.

[13] 周轩平, 汪洋, 赵昊, 等. 锂云母中锂浸出的影响因素与浸出机理研究[J]. 金属矿山, 2024, (1): 244 – 250. DOI:10.19614/j. cnki. jsks. 202401029.
ZHOU Xuanping, WANG Yang, ZHAO Hao, et al. Study on influencing factors and leaching mechanism of lithium leaching from lepidolite[J]. Metal Mine, 2024, (1): 244 – 250. DOI: 10.19614 / j. carol carroll nki JSKS. 202401029.

[14] 唐娜, 龚经款, 项军. 铝基锂吸附剂制备及其吸附性能研究[J]. 无机盐工业, 2020, 52(8):51 – 56.
TANG Na, GONG Jingkuan, XIANG Jun. Preparation and adsorption properties of aluminum-based lithium adsorbent[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2019, 52(8): 51 – 56.

[15] 李登豪. Ca(Mg,Al)(Si,Al)2O6 陶瓷的结构与微波介电性能研究[D]. 杭州: 中国计量学院, 2015.
LI Denghao. Study on structure and microwave dielectric properties of ca(mg,al)(si,al)2o6 ceramics[D]. Hangzhou: China Jiliang University, 2015.

[16] 杨佩东, 董树豪, 郭慧, 等. 锂云母提锂工艺及脱氟技术研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(3): 15 – 23 + 4. DOI:10.13779/j. cnki. issn1001 – 0076.2022.03.003.
YANG Peidong, DONG Shuhao, GUO Hui, et al. A review of lithium extraction from lepidolite and current research development of fluorine removal[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022(3): 15 – 23 + 4. DOI: 10.13779/j. cnki issn1001 – 0076.2022.03.003.

[17] 单悦. 改性颗粒天然菱铁矿吸附剂制备及其除氟性能研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2014.
SHAN Yue. Study on preparation and defluoridation performance of Modified granular natural siderite adsorbent[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2014.

[18] GASPAROTTO J M, DAVI R, PERILLI A L O, et al. A novel Fe-Al-La trioxide composite: synthesis, characterization, and application for fluoride ions removal from the water supply[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(6): 11.

[19] 张灿. Al(OH)3 改性羟基磷灰石的制备及其对氟离子的吸附性能研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2019.
ZHANG Can. Preparation of Al(OH)3 modified hydroxyapatite and its adsorption of fluorideions[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2019.

[20] 欧阳石保, 谌志新, 陈若葵, 等. 用氢氧化铝从高氟废水中去除氟[J]. 湿法冶金, 2021, 40(3): 245 – 248. DOI:10.13355/j. cnki. sfyj. 2021.03.014.
OUYANG Shibao, CHEN Zhixin, CHEN Ruokui, et al. Removal of fluoride in wastewater using aluminum hydroxide[J]. Hydrometallurgy of China, 2021, 40(3): 245 – 248.

[21] 寇鹏斌. 落叶吸附剂的制备及对重金属离子的吸附性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2023.
KOU Pengbin. Study on preparation and adsorption properties for heavy metal ions of adsorbent for fallen leaves[D]. Lanzhou: Lanzhou university of technology, 2023.

[22] 郭威. 纳米氧化镁颗粒及其磁性复合材料对氟离子的吸附性能研究[D]. 南宁: 广西大学, 2024.
GUO Wei. Study on adsorption properties of nano-sized magnesium oxide particle and its magnetic composites for fluoride ions[D]. Nanning: Guangxi university, 2024.

[23] 成娅, 周家斌, 王磊, 等. 焙烧态锂铝水滑石对水中氟离子吸附性能研究[J]. 环境污染与防治, 2012, 34(2): 34 - 38.
CHENG Ya, ZHOU Jiabin, WANG Lei, et al. Adsorption of fluorion from aqueous solution by calcined layered lithium/aluminum hydroxides[J]. Environmental Pollution and Control, 2012, 34(2): 34 - 38.

[24] 杨增烨. 改性木质纤维素基吸附剂对水中 Nd(Ⅲ)和 Y(Ⅲ)的吸附性能研究[D]. 南昌: 江西理工大学, 2024.
YANG Zengye. Study on adsorption performance of modified lignocelluse-based absorbents for Nd(Ⅲ) and Y(Ⅲ) in water[D]. Nanchang: Jiangxi University of Science and Technology, 2024.

[25] 阎晗, 刘海燕, 刘洋虹, 等. 双改性活性氧化铝除氟吸附性能研究[J]. 应用化工, 2024, 53(2): 354 - 357.
YAN Han, LIU Haiyan, LIU Yanghong, et al. Study on defluorination adsorption performance of double modified activated alumina[J]. Applied Chemical Industry, 2024, 53(2): 354 - 357.

[26] 刘艳芳, 高玮, 刘蕊, 等. 铝锆改性生物炭对水体低浓度氟的吸附特性[J]. 环境科学, 2023, 44(4): 2147 - 2157.
LIU Yanfang, GAO Wei, LIU Rui, et al. Adsorption characteristics of fluoride in low-concentration water by aluminum and zirconium-modified biochar[J]. Environmental Science, 2023, 44(4): 2147 - 2157.

[27] 孔德松, 程蓉, 邓敏, 等. 不同二元类水滑石对水中氟离子吸附性能研究[J]. 环境科学与技术, 2024, 47(9): 54 - 64.
KONG Desong, CHENG Rong, DENG Min, et al. Study on the adsorption properties of different binary hydrotalcite for fluoride ions in water[J]. Environmental Science & Technology, 2024, 47(9): 54 - 64.

[28] 田野, 康泽双, 刘中凯, 等. 用微波改性赤泥从废水中吸附去除氟离子试验研究[J]. 湿法冶金, 2022, 41(5): 465 - 470.
TIAN Ye, KANG Zeshuang, LIU Zhongkai, et al. Removal of fluoride ion from wastewater with microwave modified red mud[J]. Hydrometallurgy of China, 2022, 41(5): 465 - 470.

## Study on adsorption of fluorine in water by modified lepidolite leaching residue

HE Guang, KE Pingchao, ZHOU Yipeng, GONG Huichun, JIAN Peng
(State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China)

**Abstract**: As an important ore for extracting lithium, lepidolite will produce a large amount of fluorine-containing wastewater and leaching residue in the smelting process, which will cause serious pollution to the environment. In this paper, the lemica leaching residue was used as the basic skeleton and modified by high-temperature roasting and aluminum sulfate solution soaking to prepare a new type of defluorination material. The morphology and structure of the modified material were analyzed by SEM, TEM, XRD and FTIR, and its defluorination performance was studied by static adsorption experiment. The adsorption mechanism was studied by adsorption kinetics and isothermal adsorption line model. The results show that the modification does not remove fluorine from the leucite residue, and greatly changes the surface morphology and increases the number of active sites on the surface. Under the conditions of roasting temperature 450 ℃, roasting time 2 h, concentration of aluminum sulfate solution ($Al^{3+}$) 12 g/L, dosage of adsorbent 5 g/L, reaction temperature 25 ℃, initial concentration of fluorine-containing solution 5 mg/L, and so on, the RAA adsorbent prepared by roasting-aluminum sulfate solution soaking-alkali modification was prepared for 1 min. The defluorination rate reached 91.56%, the adsorption equilibrium was reached in 180 min, and the final defluorination rate was up to 95.12%. The adsorption process was highly fit with Langmuir model and quasi-second-order kinetic model, that is, single-molecular layer adsorption and chemisorption were the main processes. The modified lemica leaching residue shows good adsorption capacity for fluorine in water and can effectively remove fluorine pollution, and the fluorine in the slag will not be removed during the modification process, so it can be applied to the treatment of other high fluorine groundwater.

**Key words**: lepidolite leaching residue; lithium slag modification; roast; soaking in aluminum sulfate solution; alkali modification; adsorbent; fluorinated wastewater; rapid defluorination