

粘土对水中氟离子吸附去除机理的研究

江霜英 高廷耀

(同济大学 城市污染控制国家工程研究中心 上海 200092)

[摘要] 研究了用粘土和天然絮凝剂 MR 去除水中氟离子的机理 , 探讨了吸附时间、溶液温度及 pH 对吸附的影响。结果证明 吸附过程属一级反应 , 在不同温度下吸附平衡遵循 Langmuir 等温式。同时也计算了热力学参数。

[关键词] 水处理 , 氟 , 粘土 , 天然絮凝剂 , 吸附 , 絮凝

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] A [文章编号] 1006-1878(2003)04-0204-05

饮用水的除氟引起人们相当的重视^[1]。目前 , 常用的除氟方法有混凝沉淀^[2]、滤层吸附^[3,4]、电凝聚、电渗析、离子交换、反渗透等。吸附法中使用最多的吸附剂首先是活性氧化铝^[3-5] , 它能将水中氟质量浓度由 1.1 ~ 8.0 mg/L 降至 1 mg/L 以下 , 但其除氟效果受其粒度、原水含氟量及 pH 等的影响^[3-6] ; 其次是活性炭^[7] , 活性炭对氟离子有很高的选择吸附能力 , 但因价格昂贵 , 应用受到限制。

我国许多地方富产粘土矿物。其主要成分为 SiO₂、Al₂O₃、CaO 等 , 不仅具有良好的吸附活性 , 还因为含有铝盐、硅酸盐 , 从而具有混凝效能 , 可以吸附许多有毒、有害离子。MR 是一种新型高分子絮凝剂 , 对悬浮颗粒有很强的凝聚性能 , 在同等的试验条件下 , 其去浊率比硫酸铝效果大 2 ~ 4 倍。因其本身是无毒可食物品 , 且加工过程也不产生任何有毒物质 , 因此可广泛用于水处理尤其是给水处理中。

1 试验部分

1.1 试验设备与材料

设备 : DBJ 621 定时变速搅拌器(433 工厂制造) ; 氟离子选择电极 ; 饱和甘汞电极 ; PHS-25 型酸度计(上海雷磁仪器厂)

吸附剂 : 中国云南的粘土。

絮凝剂 MR : MR 是一种新型高分子絮凝剂 , 由食用菌加工而成 , 相对分子质量^[8]为 1.8×10^5 , 将其配成质量分数为 1% 的水溶液。

含 F⁻ 溶液 : 将 NaF 预先于 105 ~ 110℃ 温度下干燥 2 h , 用自来水配成 F⁻ 质量浓度为 100 mg/L

的溶液 , 贮备于塑料瓶中。

1.2 试验方法

将粘土放入含 F⁻ 溶液中 , 以 300 r/min 的转速搅拌 , 调转速为 80 r/min , 加 MR 溶液 , 静置 30 min , 取上清液 , 测 F⁻ 浓度^[9]、浊度、COD^[10]等。

1.3 吸附量的计算

按下式计算吸附量 :

$$Q = (C_{A0} - C_{Ac}) \times V / W$$

式中 :

Q——吸附量 ;

C_{A0}——F⁻ 的初始浓度 ;

C_{Ac}——F⁻ 在溶液中的平衡浓度 ;

V——溶液体积 ;

W——粘土的质量。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的性质

将粘土研磨、活化后进行分析 , 其组成与性状见表 1。

表 1 表明 , 粘土主要含 SiO₂ 及 Al₂O₃ 等 , 孔隙率为 0.33 , 表面积大 , 应具有较好的吸附特性。溶液中的 F⁻ 大部分可通过吸附作用而聚集在粘土上 , 继而通过高分子的架桥、絮凝作用而沉降去除。

[收稿日期] 2002-05-25 ; [修订日期] 2002-08-19

[作者简介] 江霜英(1963—) , 女 , 江西省贵溪人 , 1999 年获同济大学环境科学与工程学院工学博士学位 , 同济大学副教授 , 现主要从事以工业水处理为主的水处理技术、水处理药剂的开发与应用、仪器分析等。

表 1 粘土的组成与性状

组成						性状			
$\omega(\text{SiO}_2)$, %	$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$, %	$\omega(\text{CaO})$, %	$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, %	$\omega(\text{MgO})$, %	ω 灼烧 损失物), %	表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	粒径/ μm	孔隙率	密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
45.83	38.92	0.57	0.69	0.37	13.42	13.52	56.0	0.33	2.692

注： ω 为质量分数的法定符号。

2.2 吸附动力学研究

吸附动力学是研究反应过程的速率及其影响因素和解释这种反应速率规律的可能机理。按一般的吸附规律,对于不同浓度粘土,其吸附量并不相同,吸附量与浓度成正比。

图 1 为吸附时间对吸附平衡的影响。随着吸附时间的增加,吸附量呈上升趋势,静态吸附在 50 min 内达到平衡。这说明粘土对氟离子有很好的吸附性能。

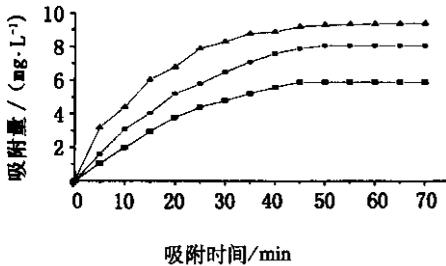


图 1 吸附时间对吸附平衡的影响

F^- 质量浓度: ■——2 mg/L; ●——5 mg/L; ▲——8 mg/L

对于某一温度下吸附平衡常数 K_c ,可通过下面的方程式求解^[11]:

$$K_c = C_{Be}/C_{Ac} = K_1/K_2 \quad (1)$$

式中:

K_1 ——吸附速率常数;

K_2 ——解吸常数;

C_{Be} 、 C_{Ac} ——分别为 F^- 在吸附剂和溶液中的平

衡浓度。

不同温度时的总吸附速率常数 K' 可通过吸附速率方程计算^[12]:

$$\ln Q_e/(Q_e - Q_t) = K't \quad \text{或}$$

$$\ln[1 - \mu(t)] = -K't \quad (2)$$

$$\mu(t) = (C_{A0} - C_A)/(C_{A0} - C_{Ac}) \quad (3)$$

式中:

Q_t —— t 时刻粘土对 F^- 的吸附量, mol/g;

Q_e ——平衡时的吸附量, mol/g;

C_A ——某一时刻 t 时溶液中 F^- 的浓度;

C_{A0} —— F^- 的初始浓度。

$$K' = K_1 + K_2 \quad (4)$$

在 F^- 质量浓度为 5 mg/L、pH 为 7 时作 $\ln[1 - \mu(t)]$ 对时间 t 的关系图(见图 2),得一直线,由此可知该反应为一级反应,直线的斜率即为 K' 值,由直线斜率得到速率常数及对应直线的相关系数 r_c 。其他常数 K_1 、 K_2 和 K_c 也可由方程(1)、(2)和(4)求出(见表 2)。

一些动力学数据可使用下列温度和溶液中 F^- 浓度经验关系^[13]获得:

$$\lg(t+1) = K(C_0 - C)^A \quad (5)$$

式中:

C_0 —— F^- 的初始浓度;

C ——时间 t 时溶液中 F^- 的浓度;

K 和 A ——经验常数。

K 和 A 值可从图 3 的直线斜率和截距而获得。

表 2 不同温度下一级反应速率常数(K' 、 K_1 、 K_2)及平衡常数 K_c

温度/ $^{\circ}\text{C}$	r	K'/min^{-1}	K_1/min^{-1}	K_2/min^{-1}	K_c
10	0.9994	0.587	0.557	0.0298	18.69
20	0.9987	0.624	0.594	0.0300	19.78
30	0.9996	0.657	0.627	0.0296	21.21

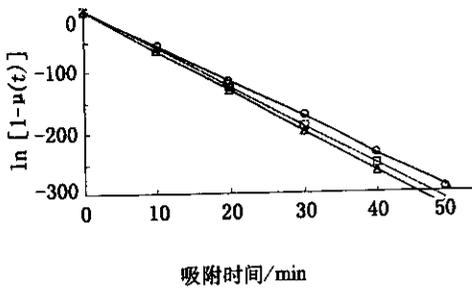


图2 $\ln[1 - \mu(t)]$ 对时间 t 的关系
 F^- 质量浓度 5mg/L, pH 7, MR 质量浓度 2 mg/L。
 ○—10℃ ; □—20℃ ; △—30℃

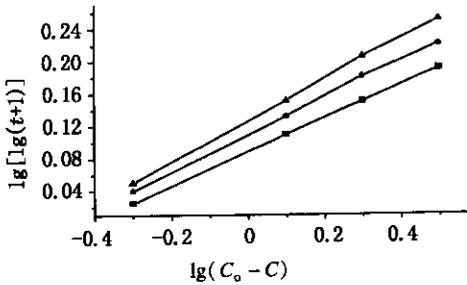


图3 除 F^- 动力学
 粘土投加量: ▲—2 mg/L ; ●—5 mg/L ; ■—10 mg/L

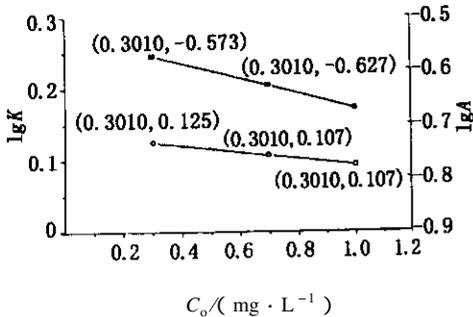


图4 K 和 A 的对数随着初始浓度的对数的变化关系

○— $\lg K$; ■— $\lg A$

F^- 的去除率可用下列方程式计算:

$$\left(\frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\right) = \frac{100}{C_0} \left[\frac{\lg(t+1)}{K} \right]^{1/A} \quad (6)$$

相应的 F^- 的去除速率可用下式计算:

$$-\frac{dC}{dT} = \frac{d}{dT} \left[\frac{\lg(t+1)}{K} \right]^{1/A} \quad (7)$$

其中 经验模式方程式(5)、(6)、(7)中的 K 、 A 值随着 F^- 初始浓度的变化而变化, K 和 A 的对数与

C_0 的对数成线性关系(图4), K 值随着 F^- 初始浓度的提高而减小。

2.3 粘土对 F^- 的吸附等温线

图5是在温度分别为 10、20、30℃, pH 为 7, MR 质量浓度为 2 mg/L 时, 不同的 F^- 浓度在粘土上的吸附热力学关系。 C/Q 与 C 成直线关系, 吸附量 Q 随平衡浓度 C 的提高而增大。用 Freundlich 等温式和 Langmuir 方程式来拟合这些试验数据, 所得到的直线相关系数分别为 0.9938 和 0.9984。可见 F^- 在粘土上的吸附能较好地符合这 2 个方程式, 但用 Langmuir 方程式拟合相关性更好。可以推测, F^- 在粘土上的吸附是一个既包括物理吸附又含有化学吸附的复杂过程。由 Langmuir 吸附等温式:

$$C/Q = 1/Q_0 b + C/Q_0 \quad (8)$$

可进一步说明离子在固体表面上的吸附符合 Langmuir 吸附^[14]。式中, Q_0 和 b 是 Langmuir 常数, Q_0 是吸附容量, b 是吸附系数, 其值可由图 5 中直线的斜率和截距求出, 见表 3。

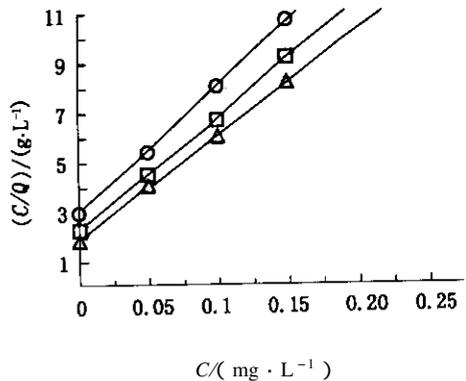


图5 F^- 在粘土上吸附的 Langmuir 图

○—10℃ ; □—20℃ ; △—30℃

表3 在各种温度下 F^- 在粘土上吸附的 Langmuir 常数

温度/℃	$Q_0/(mg \cdot g^{-1})$	$b/(L \cdot mg^{-1})$
10	0.0140	18.173
20	0.0163	26.667
30	0.0183	29.409

2.4 温度对吸附的影响

吸附过程是自发的过程, 在过程中自由能减少 (ΔG 小于 0), F^- 由在溶液中的三维空间运动到吸

附剂表面上的二维空间的表面上,分子运动受到限制,伴随熵也减少(ΔS 小于 0)。在等温下,根据热力学的基本关系式($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$)可以推知, ΔH 小于 0。吸附过程是放热过程,因此温度越高吸附量越少。从粘土对 F^- 的吸附(图 6)看, F^- 在粘土上的吸附量是随着溶液温度的升高而增大。这是由于温度升高,吸附剂表面性质改变,被吸附物浓度提高;再者,扩散是吸热过程,在高温时,粒子扩散到吸附剂内部孔隙的速率提高。吸附过程吸热性质增强,使得吸附增加的因素超过了单纯温度升高减少放热过程的作用,结果吸附量增加了。不同的温度下,各值的变化可以用下列公式计算:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_0$$

$$\Delta H^0 = R \ln [(K_0''/K_0') \chi T_2 T_1] (T_2 - T_1)$$

$$\Delta S^0 = (\Delta H^0 - \Delta G^0) / T$$

式中 K_0, K_0', K_0'' 分别为温度为 T, T_1, T_2 时的平衡常数。 K_1, K_2 的比值由方程式(1)求得。计算结果列于表 4。 ΔG^0 小于 0 表明 F^- 在粘土上的吸附是自发的过程,自由能变化随温度的升高而减小,说明高温时吸附量更大。一般来说,吸附可分为物理吸附和化学吸附 2 种类型。物理吸附为分子间的范德华力,化学吸附则是一个包括电子转移、原子重排、键的断裂与形成等化学变化的过程。在许多情况下,物理吸附与化学吸附往往是相伴或交替发生的。物理吸附的自由能变化小于化学吸附的自由能变化。

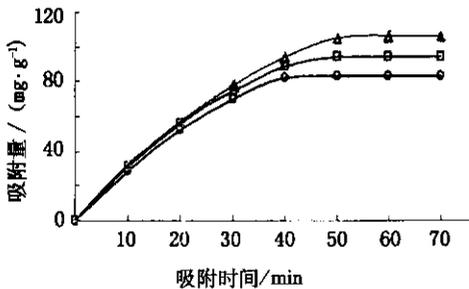


图 6 温度对吸附的影响

○—10°C; □—20°C; △—30°C

吸附焓 ΔH^0 表明在吸附剂与被吸附物间存在强作用力,即在固体表面与被吸附物之间除有物理吸附外,还有形成很强化学键的化学吸附,熵变 ΔS 大于 0。可见,吸附可能伴随去结构化(即去溶剂

化)。

表 4 不同温度下的热力学参数

温度/ °C	$\Delta G^0 /$ (kJ · mol ⁻¹)	$\Delta H^0 /$ (kJ · mol ⁻¹)	$\Delta S^0 /$ (kJ · mol ⁻¹)
10	28.9	16.4	160.2
20	30.5	21.6	177.9
30	32.3		

2.5 pH 对吸附的影响

在 F^- 质量浓度为 5 mg/L、粘土投加量为 7.5 mg/L、MR 投加量为 2 mg/L 时,考察 pH 对吸附量的影响,结果见图 7。由图 7 可知,pH 为 6.1~7.3 时出现最大吸附量。

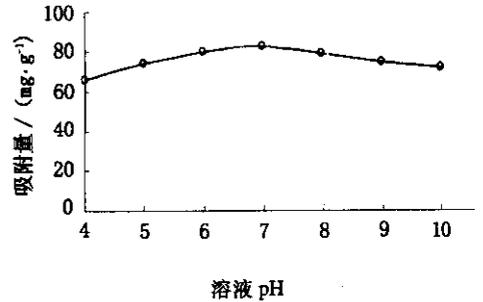


图 7 pH 对吸附的影响

2.6 干扰物的影响

我们对不同类的阴离子做了干扰试验,发现除 $As(III)$ 外,其他如 Cl^- 、 I^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等均不影响 F^- 的吸附过程,说明 $As(III)$ 也具有对 F^- 的吸附作用。这方面有待进一步研究。

3 结论

本试验表明,利用粘土的混凝吸附和天然絮凝剂 MR 的助凝作用可达到饮用水除氟的效果。该除氟方法具有方便、廉价、去除率高等其他方法所不具备的优点,并探讨了粘土对水中氟离子吸附去除的机理。

参考文献

1 陈国阶,余大富. 环境中的氟[M]. 北京:科学出版社, 1990

2 凌波. 铝盐混凝沉淀除氟 [J]. 水处理技术 ,1990 ,16(6) : 418 ~ 421

3 黄克恕. 饮水氟中毒的防治措施 [J]. 新疆环境保护 , 1985 (4) 39 ~ 46

4 赵树君. 柏蔚华. 活性氧化铝除氟技术研究 [J]. 西南给排水 ,1987.(2) :11 ~ 13

5 Я. М. 格普什科著. 黄炯秋译. 工业废水中有害无机物 [M]. 北京 :化学工业出版社 ,1984

6 黄承武 ,傅玉治. 饮水除氟和含氟废水处理 [J]. 卫生研究 ,1989 ,18(2)13 ~ 16

7 李连贵. BC 型除氟剂的应用. 饮水除氟技术评议研讨会 [C],1991 北京 ,155 ~ 159

8 George A. F. Roberts. Determination of the Viscomeric Constants for Chitosan [J]. Int. J Biol Macromol. ,1982 , (4) 374 ~ 381.

9 中华人民共和国国家标准 GB7484 - 87 水质 - 氟化物的测定——离子选择电极法及编制说明.

10 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 北京 :中国环境科学出版社 ,1997. 98 ~ 359

11 F. Helfferich. Ion Exchange [M]. New York :McGraw - Hill ,1962

12 天红 ,张杨 ,史作清. PYR 树脂对甜菊糖的吸附与洗脱性能研究 [J]. 离子交换与吸附 ,1998 ,14(6) 521 ~ 525

13 Wang Jianmin. Adsorption Characteristics of Dye onto Sludge Particulates [J]. Journal of Colloid and Interface Science ,1998 208 518 ~ 528

14 沈钟 ,王果庭. 胶体与表面化学 [M]. 北京 :化学工业出版社 ,1997. 216

15 W. R. Knocke and L. H. Hemphill. Mercury(II) Sorption by Waste Rubber [J]. Water Res. ,1981 ,15(2) 275 ~ 282

16 段世锋 ,谭逸玲. 界面化学 [M]. 北京 :高等教育出版社 , 1990. 124 ~ 125

17 C. F. Baes ,R. E. Mesner. The Hydrolysis of Cations [M]. New York :John Wiley & Sons ,1976

18 M. D. Burrows. Aquatic Aluminum Chemistry [J]. Toxicology and Environmental Prevalence ,CRC Critical Reviews in Environmental Control. 1997 7 :167

19 D. K. Nordstrom ,H. M. May. Aqueous Equilibrium Data for Mononuclear Aluminum Species. In The Environmental Chemistry of Aluminum [M]. Sposito G. ,Eds. ,CRC Press ,Boca Raton Fla. ,1989

Study on the Mechanism of Adsorbing Fluorion in Water by Clay

Jiang Shuangying ,Gao Tingyao

(National Engineering Research Center for Urban Pollution Control ,Tongji University ,Shanghai 200092 ,China)

Abstract :The mechanism of adsorbing fluorion in water by clay and natural flocculant MR was studied. The effects of adsorption time ,adsorption temperature and water pH on adsorption were explored. The results show that the adsorption is the reaction of first order ,the adsorption equilibrium in different temperature follows Langmuir isotherm. Thermodynamic parameters were also calculated.

Key words :water treatment ;fluorine removal ;clay ;natural flocculant ;adsorption ;flocculation

