

改性滤料氟吸附性能对比研究

张建锋, 魏 宁, 王晓昌

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘 要:通过化学涂层处理,制备了涂锰砂、涂铁砂和氧化锰涂层活性氧化铝(MOCA)改性滤料.扫描电镜(SEM)观测显示在石英砂、活性氧化铝表面分别形成了致密氧化铁涂层和针状二氧化锰涂层,吸附试验揭示涂锰砂、涂铁砂和 MOCA 的氟吸附过程符合二级反应速率模型,对比氟吸附容量、吸附速率和再生性能,氧化铁涂层优于氧化锰涂层,氧化铁和氧化锰涂层氟吸附适宜的 pH 值分别为 5.0 和 6.0~8.0,氧化锰涂层处理提高了活性氧化铝的氟吸附性能.

关键词:改性滤料;氟;吸附

中图分类号: TU991.26⁺6

文献标识码: A

文章编号: 1006-7930(2007)06-0850-06

中国是世界上地方性氟中毒危害严重的国家之一,其中饮水型地氟病区分布在东北、华北和西北地区,涉及饮水人口约 7 700 万.近半个世纪以来在地氟病防治方面的实践表明,以降低饮用水中氟浓度为核心的“改水工程”,可以有效降低地氟病的发病率^[1].目前,活性氧化铝吸附是小区域饮用水除氟的主要处理方法,活性氧化铝呈粒状颗粒,具有稳定的氟吸附性能,但也存在成本高、吸附速率低、再生操作复杂等缺陷^[2].

近年来,以滤料改性为核心的强化过滤技术成为水处理技术研究的热点之一,改性滤料可以有效提高滤池对水中有机污染物、有害离子的去除效果,常用的改性剂主要是铁、锰氧化物^[3].高乃云的研究表明氧化铁涂层砂除氟效果显著^[4],Shihabudheen M. 指出氧化锰涂层处理可以提高氧化铝氟吸附的速率^[5],蔡冬鸣指出二氧化锰的吸附性能受晶型影响^[6].

目前关于不同类型改性滤料除氟性能对比的研究未见报道,本文以涂锰砂(manganese-oxide-coated sand,简称 MOCS)、涂铁砂(iron-oxide-coated sand,简称 IOCS)和氧化锰涂层氧化铝(manganese-oxide-coated alumina,简称 MOCA)为代表,对改性滤料氟吸附性能进行对比研究,以期高氟地下水处理和改性滤料的实用化提供技术思路.

1 试验研究

1.1 改性滤料的制备

选用的基质材料为石英砂($d_{10} = 0.93 \text{ mm}$)和活性氧化铝($d_{10} = 1.5 \text{ mm}$).

(1) 涂铁砂的制备

采用碱性沉积、三次涂层法制备涂铁砂^[7].

(2) 涂锰砂的制备

将 100 g 石英砂用去离子水冲洗干净,配制 100 mL 2.5 mol/L 的 MnCl_2 溶液与 1 mL 10 mol/L 的 NaOH 溶液的混合液,将其倒入石英砂中,混合均匀,置入 150 °C 烘箱中,烘 5 h,然后在 500 °C 条件下加热 3 h,于室温空气中冷却,用蒸馏水冲洗至干净待用.

(3) MOCA 的制备

方法同涂锰砂制备过程.

收稿日期: 2007-03-29

基金项目: 陕西省自然科学基金(2003E227); 西安市科技创新支撑计划资助项目(YF07197)

作者简介: 张建锋(1970-),男,陕西武功人,副教授,主要从事水处理与节水技术研究.

1.2 改性滤料表面性能分析

(1) 氧化物涂层量测定

对制备的改性滤料进行消解,采用原子吸收分光光度法(美国 PE 公司,PE-AA-600)测定消解液中 铁、锰浓度.消解条件:称取改性滤料约 10 g,用 1 : 1 的 HCl 溶液进行消解,消解温度 100 ℃,时间 15 min.

(2) SEM 扫描图像

对制备的改性滤料进行扫描电镜观察(美国 FEI 公司,Quanta200 扫描电镜),研究改性滤料表面氧化物的形态特征.

1.3 氟吸附试验

(1) 静态吸附试验

250 ml 含氟水样中投入定量改性滤料,在振荡器上以 80 ~ 90 rpm 的转速振荡.使用 Hach 公司 pH 计配合标准氟电极测定氟离子浓度,初始 pH 值控制在 7.0 左右(pH 值影响试验除外).在滤料除氟能力耗尽后,采用 2.5 % 的 NaOH 进行再生处理,再生时间为 8 h.

(2) 吸附柱试验

将改性滤料装入滤柱(0.5 m ×Φ0.04 m)内,滤层厚度为 15 ~ 30 cm,初始氟离子浓度控制在 3.5 mg/L 左右,以 1.06 m/h 的滤速过滤,用电极法测定出水中氟离子浓度.

2 试验结果分析

2.1 改性滤料表面的氧化物涂层量

试验条件下,涂铁砂、涂锰砂和 MOCA 表面涂层量分别为:0.25 mmol (Fe)/ g (砂)、0.29 mmol (锰)/ g (砂)和 1.06 mmol (Mn)/ g (Al₂O₃).

2.2 改性滤料表面 SEM 图像分析

图 1 为石英砂涂铁改性前后表面的 SEM 图像.经过改性处理,在石英砂表面形成致密的氧化铁层.石英砂氧化铁涂层处理共三次,SEM 图像显示第一次涂层处理生成图 1(b)右上部细小致密层,第二、三次涂层处理形成左下部颗粒状堆积物.

将活性氧化铝颗粒从中心剖开进行 SEM 分析,见图 2.观察显示活性氧化铝颗粒从外及内分布着大小不一的空隙,孔径大致为 10 ~ 20 μm.氧化锰涂层处理后,在 MOCA 颗粒表面生成了大量氧化锰针状结晶.

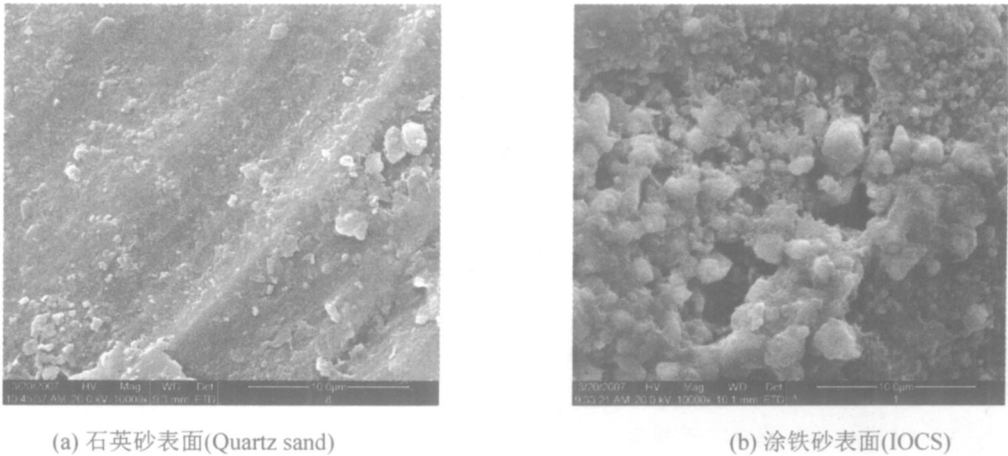


图 1 石英砂氧化铁涂层前后表面 SEM 图像

Fig. 1 SEM of sand and iron-oxide-coated sand

以石英砂作为基质进行改性处理,金属氧化物主要分布在砂的外表面,而活性氧化铝内部存在大量的孔隙,氧化锰可以进入基质内部,因此氧化锰涂层量远大于石英砂.

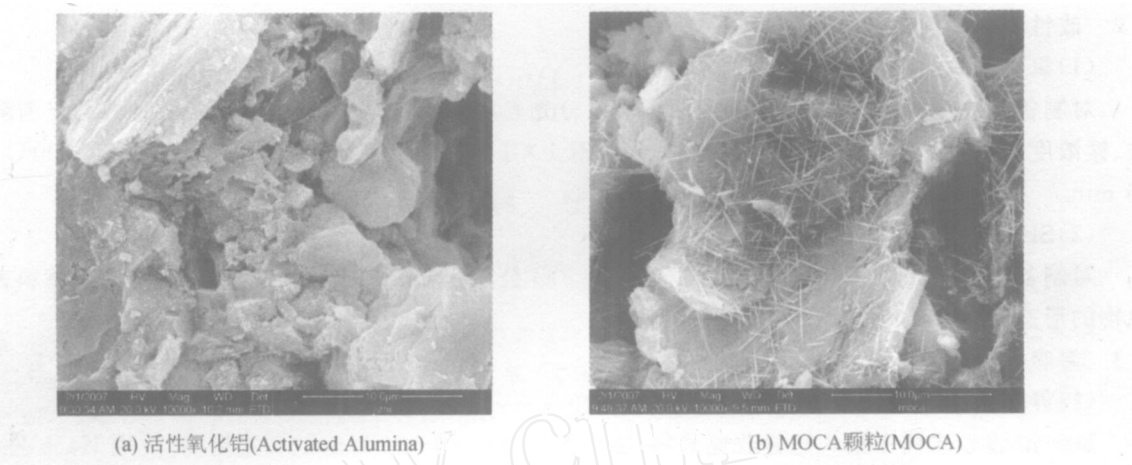


图 2 活性氧化铝氧化锰涂层前后表面 SEM 图像

Fig.2 SEM of Activated Alumina and MOCA

2.3 吸附模式及吸附容量

氟离子在金属氧化物表面的吸附一般遵循 Langmuir 单分子层吸附模型^[4-5],不同初始浓度时三种改性滤料的氟吸附容量见表 1.

表 1 改性滤料氟吸附容量

Tab.1 Adsorption capacity of fluoride on preparing coated media

Adsorbent	Initial fluoride concentration/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$		
	1.0	2.0	4.0
Adsorption capacity/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$			
MOCS	0.12	0.3	0.28
IOCS	0.184	0.354	0.652
MOCA	0.18	0.36	0.63

Note: Adsorption temperature is 22 and pH is 7.0

表 1 的数据表明,MOCA 和涂铁砂的氟吸附容量大致相等,涂锰砂效果最差.涂锰砂和涂铁砂表面涂层量接近,但涂铁砂氟吸附容量大于涂锰砂.

2.4 吸附动力学实验

不同初始氟浓度条件下,涂锰砂、涂铁砂和 MOCA 的吸附试验结果见图 3.

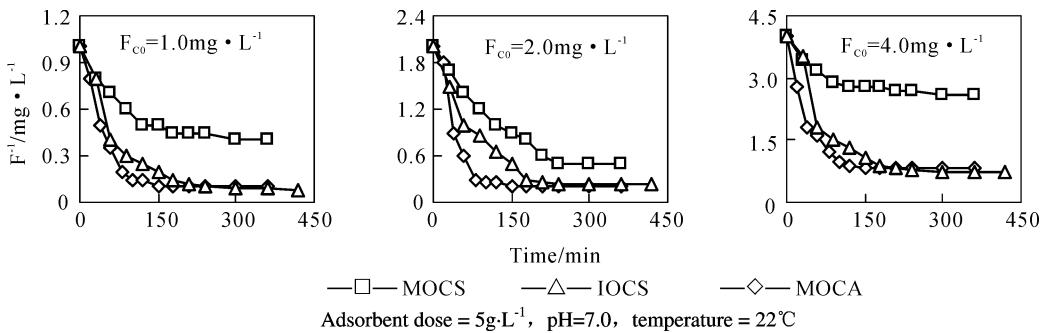


图 3 不同氟浓度下改性滤料吸附动力学试验

Fig.3 Adsorption kinetic curves of fluoride at various initial concentrations

在各种氟浓度下,MOCA 的去除效果都是最优的,涂铁砂次之,涂锰砂效果较差. MOCA 氟吸附平衡时间大约是 120 min ,之后氟离子浓度基本保持不变.涂铁砂和涂锰砂的吸附平衡时间则分别为 240 min 和 210 min ,结果与 Po - Yu Hu 等人的试验结果相符^[8].

吸附理论研究中,常用的吸附速率模型包括

(1) Langergren 一级反应速率模型

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$
(1)

(2) 二级反应速率模型

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (h = k_2 q_e^2)$$
(2)

式中: q_e 为平衡吸附容量,mg / g; q_t 为 t 时刻吸附容量,mg / g; k_1 为一级模型吸附速率常数, h^{-1} ; k_2 为二级模型吸附速率常数,g/ (mg · h).

氟吸附速率常数 k_1 可以通过 $\ln(q_e - q_t)$ 与时间 t 的线性关系求得, k_2 由 t/q_t 与时间 t 的线性关系求得.用不同的吸附速率模型对三种改性滤料的吸附数据进行拟合,结果见表 2.

表 2 吸附动力学模型拟合结果对比

Tab.2 Results of kinetic fit for fluoride adsorption on MOCA at various initial concentrations							
Adsorbent	Initial F ⁻¹ / mg · L ⁻¹	q_e / mg · g ⁻¹	k_1 / h ⁻¹	k_2 / g · mg ⁻¹ · h ⁻¹	h / mg · g ⁻¹ · h ⁻¹	R^2 (No. 1)	R^2 (No. 2)
MOCS	1.0	0.12	0.011	0.109	0.0016	0.951	0.988
	2.0	0.3	0.011	0.032	0.0029	0.924	0.967
	4.0	0.28	0.011	0.052	0.0041	0.933	0.993
IOCS	1.0	0.182	0.018	0.078	0.0026	0.969	0.999
	2.0	0.352	0.02	0.036	0.0045	0.907	0.984
	4.0	0.65	0.018	0.022	0.0093	0.986	0.998
MOCA	1.0	0.18	0.027	0.072	0.0023	0.968	0.982
	2.0	0.36	0.035	0.039	0.0051	0.953	0.985
	4.0	0.63	0.033	0.021	0.0083	0.964	0.989

速率常数 k_1 越大, k_2 值越小,吸附速率越快.表 2 的计算结果表明三种改性滤料中,MOCA 氟吸附速率最快,涂铁砂其次,涂锰砂最慢.这可能与 MOCA 内部存在大量的孔隙结构有关.拟合相关性显示,二级反应速率模型可以用来描述三种改性滤料氟吸附过程.

MOCA 具有内孔道结构,氟离子在 MOCA 内部孔道的扩散速率可以通过下式计算:

$$q_t = k_p t^{0.5}$$
(3)

式中, k_p 为颗粒内扩散速率常数,mg/ (g · h^{0.5}); t 为吸附时间,h.

根据 Mckay 等人的研究,当式(3)中 q_t 与 $t^{0.5}$ 呈现良好的直线线性关系且通过原点时,表明吸附质离子/分子的颗粒内扩散过程为吸附控制步骤^[9].

MOCA 氟吸附过程中吸附量 q_t 与 $t^{0.5}$ 的关系曲线如图 4 所示.不同氟初始浓度下, q_t 与 $t^{0.5}$ 直线线性关系不强,并且都不通过原点,说明 MOCA 内扩散并不是氟离子吸附过程唯一控制步骤,吸附过程同时受颗粒外部氟离子扩散作用的影响.

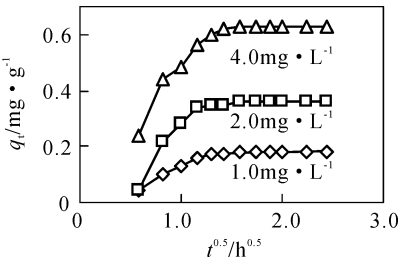


图 4 MOCA 内扩散速率变化
Fig.4 Intraparticle mass transfer plots for fluoride adsorption on MOCA

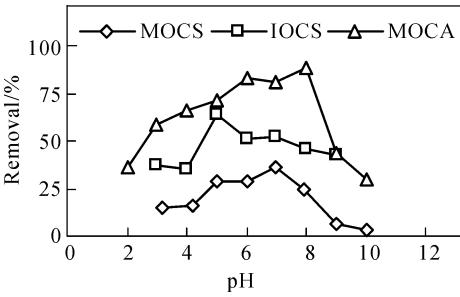


图 5 pH 值对氟去除率的影响
Fig.5 Effect of pH on fluoride removal

2.5 pH 的影响

初始氟浓度 4.0 mg/L、吸附剂投量 5.0 g/L 条件下,pH 值对氟吸附性能的影响见图 5。

溶液 pH 值对金属氧化物氟吸附的影响表现在两方面.一方面,氢氟酸平衡常数为 $10^{-3.2}$,在低 pH 值(<4.0)条件下,水中的 F^- 与 H^+ 结合主要以 HF 的形式存在^[10],因此能自由活动的 F^- 离子数量减少,导致氟去除率降低.另一方面,根据表面络合理论,高 pH 值条件下氧化铁表面羟基的离解受到限制^[11],也会引起氟吸附能力的下降。

根据氟去除率的变化,可以看出涂铁砂氟吸附最佳的 pH 值为 5.0 左右,涂锰砂和 MOCA 的适宜 pH 值为 6.0~8.0。

2.6 氟吸附能力的再生

三种改性滤料氟吸附平衡后,进行再生处理,结果见图 6.经过再生处理后涂锰砂的氟吸附容量下降很快,涂铁砂氟吸附容量下降次之,MOCA 经过三次循环再生后吸附容量才开始明显下降,因此 MOCA 具有最优的再生性能。

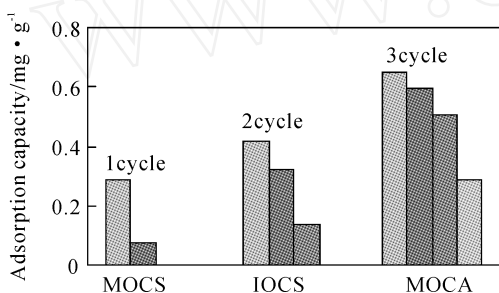


图 6 三种改性滤料氟吸附能力再生试验

Fig. 6 Regeneration potential of adsorption capacity

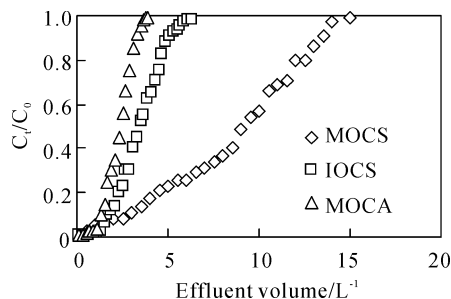


图 7 不同吸附剂氟吸附穿透曲线

Fig. 7 Penetrating curves of fluoride by different adsorbents filtration

2.7 吸附柱试验

三种改性滤料的吸附柱动水除氟试验结果见图 7.以出水氟 1.0 mg/L 作为浓度泄漏标准,可以计算出试验条件下三种改性滤料滤层的吸附区高度,涂锰砂为 17.7 cm、涂铁砂 16.4 cm、MOCA 14.9 cm,在相同运行条件下,MOCA 滤层的利用率最高。

按照吸附区高度折算,涂锰砂、涂铁砂和 MOCA 除氟的动水接触时间分别为 10、9.3 和 8.4 min,均小于活性氧化铝除氟 15 min 的要求。

2.8 涂铁砂与涂锰砂氟吸附机理分析

涂铁砂、涂锰砂的表面涂层氧化物分别为 Fe_2O_3 和 δMnO_2 ,两种氧化物的等电点 pH 值分别为 8.5 和 2.8,纯矿物比表面分别为 $18 \sim 45 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $60 \sim 160 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[11]。 Fe_2O_3 对氟离子的吸附主要依靠表面羟基化作用,符合金属氧化物表面络合理论。 δMnO_2 具有更大比表面,但等电点 pH 值在酸性域,因此氧化锰的氟吸附可能是一种简单的表面吸附过程,有关机理有待于进一步研究。

3 结论

本文制备涂铁砂、涂锰砂和 MOCA 等改性滤料,进行氟吸附性能对比试验.主要研究结论包括:

(1) 改性滤料基质材料的构造特征对氟吸附性能的影响显著,在保证结构强度的条件下,选用多孔基质可以有效提高改性滤料对氟离子的吸附性能,多孔材料的外表面和孔道扩散共同制约氟吸附的速率。

(2) 涂锰砂、涂铁砂和 MOCA 的氟吸附过程符合二级反应速率模型,对比氟吸附容量、吸附速率和再生性能,氧化铁优于氧化锰,但氧化锰涂层处理可以拓宽氟吸附适宜的 pH 范围,氧化锰涂层处理显著提高了活性氧化铝的除氟性能。

参考文献 References

[1] 郝阳,孙殿军,魏红联,等.中国大陆地方性氟中毒防治动态与现状分析[J].中国地方病学杂志,2002,21(1):63-68.

- HAO Yang, SUN Dai-jun, WEI Hong-lian, et al. Analysis on the control trends and present state of endemic fluorosis in china mainland [J]. Chinese Journal of Endemiology, 2002, 21(1): 63-68.
- [2] Meenakshi, R. C. Maheshwari. Fluoride in drinking water and its removal [J]. Journal of Hazardous Materials B., 2006, 137: 456-463.
- [3] Vaishya R C. Coated sand filtration: an emerging technology for water treatment [J]. AQUA, 2003, 52(4):299-306.
- [4] 高乃云,徐迪民,范瑾初,等. 氧化铁涂层砂改性滤料除氟性能研究[J],中国给水排水,2000,16(1):1-4.
GAO Nai-yun, XU Di-min, FAN Jin-chu, et al. A Study on the Performance of Modified Filter Media Using Iron Oxide-Coated Sand for Fluoride Removal [J]. China Water & Wastewater, 2006, 16(1):1-4.
- [5] Shihabudheen M. Maliyekkal, Atul Kumar Sharma, Ligy Philip. Manganese-oxide-coated alumina: A promising sorbent for defluoridation of water [J], Water Research, 2006, 40: 3497-3506.
- [6] 蔡冬鸣,任南琪. 不同晶型锰氧化物去除水中亚甲基蓝染料的研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26(12):1971-1976.
CAI Dong-ming, REN Nan-qi. Removal of methylene blue from aqueous onto manganese oxide with various crystal structures [J]. 2006, 26(12):1971-1976.
- [7] 邓惠萍,徐迪民,易小萍,等. 几种改性滤料去除水中有机物的性能比较[J],同济大学学报,2001,29(4):444-447.
DENG Hui-ping, XU Di-min, YI Xiao-ping, et al. Study on removal of Organic Matter by preparing coated media [J]. Journal of TONGJI university, 2001, 29(4):444-447.
- [8] Po-Yu Hu, Yung-Hsu Hsieh, Jen-Ching Chen, et al. Characteristics of manganese-coated sand using SEM and EDAX analysis[J]. Journal of Colloid and Interface Science 2004, 272:308-313.
- [9] Ho Y S, McKay G. Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents[J]. Process Biochem, 2003, 38 (7), 1047-1061.
- [10] 王凯雄. 水化学[M]. 北京:化学工业出版社, 2001
WANG Kai-xiong. Water chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [11] 汤鸿霄,钱易,文湘华. 水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理(上卷):水体颗粒物[M]. 北京:中国环境科学出版社, 2000.
TANG Hong-xiao, QIAN Yi, WEN Xiang-hua. Characteristic and controlling principle of particle and recalcitrant organics in aquatic environment (): Particles [M]. Beijing: China Environment Science Press, 2000.

Adsorption of fluoride from water by preparing coated media

ZHANG Jian-feng, WEI Ning, WANG Xiao-chang

(School of Envi. & Muni. Eng., Xi'an Univ. of Arch. & Tech., Xi'an 710055, China)

Abstract: Preparing coated media was made by chemistry coated treatment. The analysis by SEM revealed that manganese-oxide-coated sand (MOCS) and manganese-oxide-coated alumina (MOCA) were covered with aciculate MnO_2 , iron-oxide-coated sand (IOCS) was covered with compact Fe_2O_3 . The experiment results showed that the fluoride sorption on preparing coated media followed pseudo-second kinetics with a correlation coefficient greater than 0.96. Based on the adsorption capacity, the reaction rate and regeneration potential from batch and column experiments, the iron oxide was found to be suitable for fluoride adsorption. The pH value affected remarkably the performance of fluoride sorption on preparing coated media. Coated treatment with manganese oxide could improve the efficiency of fluoride adsorption on activated alumina.

Key words: preparing coated media; fluorine; adsorption

Biography: ZHANG Jian-feng, Associate Professor, Ph. D., Xi'an 710055, P. R. China, Tel: 0086-29-82202729, E-mail: zhangjianfeng@xauat.edu.cn