

氧化锰涂层活性氧化铝除氟性能研究

张建锋, 张苑茹, 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: 通过化学改性处理, 生成氧化锰涂层活性氧化铝 (MOCA)。X 射线衍射 (XRD) 分析和扫描电镜观测表明, 在氧化铝表面形成了针状的 δ 二氧化锰, MOCA 表面涂锰量为 $58\text{mgMn/gAl}_2\text{O}_3$, 试验数据揭示 MOCA 氟吸附遵循二级反应速率模型, 吸附过程符合 Langmuir 等温方程, pH 值对 MOCA 氟吸附性能影响显著, MOCA 氟吸附动水接触时间为 3.92min 。研究表明氧化锰涂层活性氧化铝 (MOCA) 具有良好的氟吸附性能。

关键词: δ 二氧化锰; 活性氧化铝; 除氟

中图分类号: TQ028.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-3770(2008)02-038-03

氟可以防止蛀牙, 但过量的氟 ($>1.0\text{mg/L}$) 会引起中毒, 而且氟元素在体内的长期积累会导致人体 DNA 结构发生改变^[1]。除氟技术主要有化学沉淀法、膜处理技术、吸附法、离子变换法。目前对于小区域的饮用水除氟, 常用处理技术是吸附法, 吸附剂主要采用活性氧化铝, 但其吸附容量小、吸附速率低^[2]。近年来的研究表明含锰矿料具有良好的氟吸附能力^[3-4]。蔡冬鸣通过对比不同晶型二氧化锰对水中亚甲基蓝染料的吸附性能, 认为 δ 型 MnO_2 吸附性能优越^[5]。其它有关 δ 型 MnO_2 氟离子吸附性能研究未见报道。

结合地下水接触氧化法除锰和活性氧化铝除氟的应用实践, 本研究通过控制涂层处理条件, 制备了具有特定晶型结构的氧化锰涂层活性氧化铝 (Manganese oxide coated alumina, MOCA), 对其表面性能和氟离子吸附特性进行分析研究, 以期为滤料改性技术的发展和地下水水质改善提供新的技术思路。

1 试验部分

1.1 MOCA 的制备

将 100g 活性氧化铝用去离子水冲洗干净, 置于 100mL 2.5mol/L 的 MnCl_2 溶液中混合均匀, 在搅拌条件下以 5mL/min 的速度加入 10mL 10mol/L 的 NaOH 溶液, 搅拌 10min 后置入 150°C 烘箱中 5h , 然后在 500°C 条件下加热 3h , 于室温空气中冷却, 用蒸馏水冲洗干净后 103°C 烘干待用。

1.2 MOCA 表面特征的表征

对制备的 MOCA 进行扫描电镜 (美国 FEI 公司, Quanta200 扫描电镜) 观察和表面氧化锰晶型测定 (日本理学公司, D/max-2400 型 X 射线衍射仪)。

1.3 MOCA 表面锰涂量分析

对 MOCA 进行消解, 采用原子吸收分光光度法 (美国 PE 公司, PE-AA-600) 测定消解液中锰浓度。消解条件: 砂量约 10g , 用 1L 的 HCl 进行消解, 消解温度为 100°C , 时间为 15min 。

1.4 氟吸附试验

1.4.1 静态试验

采用 MOCA 进行氟静态吸附试验, 将一定量的 MOCA 颗粒投入 250mL 水样中, 在振荡器上以 $80\sim 90\text{r/min}$ 的转速振荡。采用 Hach 公司生产的 pH 计配合标准氟电极通过电极法来测氟化物浓度。在滤料除氟能力耗尽后, 采用 2.5% 的 NaOH 对其进行再生试验, 再生时间为 8h 。

1.4.2 吸附柱试验

将不同高度 ($5, 10, 15\text{cm}$) 的滤料分别填入滤柱 ($0.4\text{m}\times 0.04\text{m}$) 内, 实验室配制水样氟浓度 3.5mg/L , 调节 pH 为 7.0 , 以 1.06m/h 的空塔流速过滤, 最大接触时间 8.5min , 用电极法测出水中氟离子浓度。

2 结果与讨论

2.1 MOCA 表面特性表征

收稿日期 2007-04-17

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

作者简介 张建锋 (1970-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为水处理理论与节水技术

联系电话: 13572539766; E-mail: zhangjianfeng@xauat.edu.cn

2.1.1 X 射线衍射(XRD) 分析

MOCA 颗粒 X 射线衍射图谱见图 1,测定条件: Cu 阳极, 2θ 在 $3 \sim 90^\circ$; 间隔 0.02° , 46kV 、 100mA 。在 2θ 为 20.4° 、 37.4° 、 46° 、 67.3° 附近出现四个强度较高的特征衍射峰,与文献[5]和 PDF 卡片库对照,表明, MOCA 表面存在吸附性能良好的 δ 型 MnO_2 。

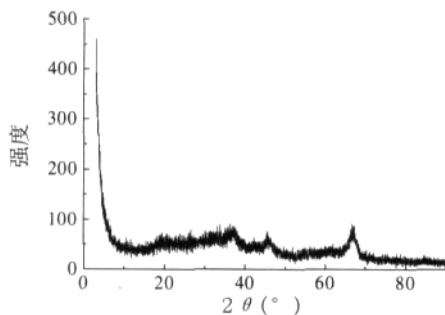


图 1 MOCA 的 X 射线衍射图谱

Fig.1 XRD spectrum of MOCA

2.1.2 SEM 图像分析

试验中,MOCA 表面涂锰量为 $58\text{mgMn/gAl}_2\text{O}_3$ 将活性氧化铝颗粒从中心剖开,电镜观察显示,试验采用的活性氧化铝颗粒、从外及内均匀分布着大小不一的空隙,孔径大致为 $10 \sim 20\mu\text{m}$ 。图 2 为活性氧化铝氧化锰涂层前、后表面 SEM 图像,可见经过改性处理,在 MOCA 颗粒表面生成了大量氧化锰针状结晶。

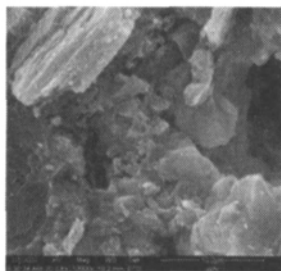


图 2(a) 活性氧化铝

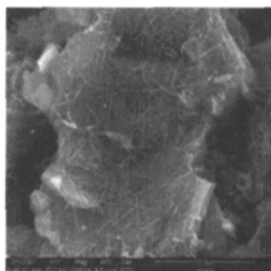


图 2(b) MOCA 颗粒

图 2 活性氧化铝和 MOCA 的 SEM 图像

Fig.2 SEM of Activated Alumina and MOCA

2.2 吸附动力学试验

在吸附剂投量为 5g/L 、 pH 为 7.0 的条件下,不同初始氟浓度,MOCA 的吸附试验结果见图 3。

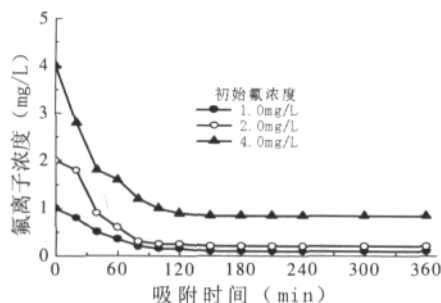


图 3 不同初始氟浓度的吸附曲线

Fig.3 Fluoride adsorption at different initial concentration

图 3 显示,MOCA 氟吸附在 120min 内基本完成,其后氟离子浓度基本保持在一定值。在吸附理论研究中,常用的吸附速率模型包括:

Langergren 一级反应速率模型:

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

二级反应速率模型:

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

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 、 k_2 为吸附速率常数 min^{-1} 、 $\text{g/mg} \cdot \text{min}$ 。氟吸附的吸附速率常数 k_1 通过 $\ln(q_e - q_t)$ 与时间 t 的线性关系求得,吸附速率常数 k_2 则是由 t/q_t 与时间 t 的线性关系求得。分析数据见表 1。

表 1 MOCA 氟吸附动力学模型拟合结果

Table 1 Fitting results of dynamics for MOCA fluoride adsorption

初始浓度 (mg/L)	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	k_2 ($\text{g/mg} \cdot \text{min}$)	R_1^2	R_2^2
1.0	0.18	0.027	0.099	0.968	0.982
2.0	0.36	0.035	0.076	0.953	0.985
4.0	0.63	0.033	0.036	0.964	0.989

对比相关系数 R , 可以看出二级速率模型可以更好地描述 MOCA 氟吸附反应,MOCA 氟吸附速率常数 k_2 大于活性氧化铝^[4]。

根据吸附理论,影响吸附速率的因素有吸附质在溶液中的扩散和转移作用、吸附剂表面对氟离子的吸附作用、吸附剂孔结构和表面性能的变化,以及内部沉淀物的合成与沉淀物分子间的作用等。在吸附过程中主要有两个速度控制步骤,一个是吸附质由液相向固相传质,即表面扩散;另一个是吸附质在吸附剂颗粒内部的扩散过程,即内扩散。颗粒内扩散速率公式如式(3):

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

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

根据前人的研究,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,则说明物质在颗粒内扩散过程为吸附速率控制步骤。由图 4 可知不同氟初始浓度下, q_t 与 $t^{0.5}$ 直线线性关系不强,并且都不通过原点,说明氟离子在 MOCA 内扩散并不是该吸附过程唯一控制步骤,吸附同时受颗粒外表面扩散过程的影响。

2.3 吸附平衡模型分析

采用 Langmuir 和 Freundlich 等温方程对试验数据拟合,结果表明 Langmuir 等温方程的相关系数 R^2 为 0.99 ,而 Freundlich 等温方程的相关系数 R^2 为

0.94。所以 Langmuir 等温方程描述 MOCA 氟吸附的相关性更好一些。

2.4 pH 的影响

溶液的 pH 值是影响吸附效果的主要因素。本试验 pH 值为吸附试验完成后溶液的测定值。试验表明 MOCA 除氟效果最佳的 pH 值为 5~8,适宜的 pH 值范围大于活性氧化铝除氟过程 (6.5~7.0) [6]。在 pH<4.0 和 pH>9.0 的条件下,MOCA 氟吸附能力显著下降。

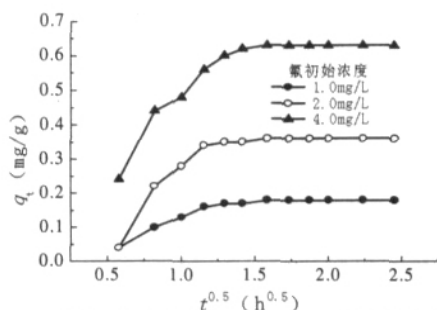


图 4 不同初始浓度氟离子在 MOCA 内扩散速率

Fig.4 Diffusive rate of fluoride ion with different initial concentration in MOCA

水溶液中氢氟酸的离子平衡常数比较小 ($K_a=10^{-32}$, HCl 的 $K_a=10^7$), 因此在低 pH 值条件下, 水中 F^- 离子以氢氟酸的形式存在 [7], 自由移动的 F^- 离子数量减少, 进而引起 MOCA 氟吸附量的降低。

另一方面, 根据表面络合理论, 可以认为 MOCA 氟吸附的主要机理是水溶液中 MnO_2 表面的羟基与 F^- 离子之间的交换作用 [8]。碱性条件下 OH^- 与 F^- 在金属氧化物表面存在竞争关系, 这也会引起 MOCA 氟吸附量的下降。试验中, 观察到 MOCA 氟吸附过程中 pH 值稍微升高, 间接证明了有关 MOCA 氟吸附机理的分析是合理的。

2.5 吸附柱试验

不同厚度 MOCA 动态氟吸附结果见图 5。选取除氟效果稳定的 15cm 层厚数据进行分析, 确定进水浓度的 5%、95% 分别做为泄漏和耗竭点, 计算得到对应的吸附区高度为 6.94cm, 按照 1.06m/h 流速计算动水接触时间为 3.92min, 远小于活性氧化铝 15min 的要求 [6]。采用含氟地下水进行吸附柱动态试验, 结果见表 2。

计算得到地下水 MOCA 氟吸附的吸附区高度为 7.14cm, 接近配置水样 6.94cm 的水平, 表明 MOCA

可以有效处理地下含氟水。

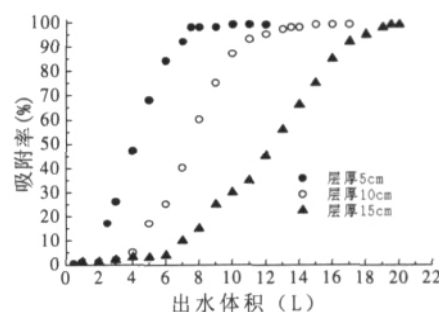


图 5 不同厚度 MOCA 氟的穿透曲线

Fig.5 Curves of fluoride penetrating through MOCA with different thickness

3 结 论

活性氧化铝经过氧化锰涂层处理, 在 MOCA 颗粒表面形成针状氧化锰涂层, 可以提高活性氧化铝表面的比表面积, 电镜观察显示活性氧化铝与 MOCA 内部孔隙结构相同。

MOCA 氟吸附过程中, 反应速率遵循二级反应速率模型。影响 MOCA 氟吸附速率的因素包括氟离子在 MOCA 的内扩散和颗粒外表面扩散。Langmuir 等温方程能够很好地描述 MOCA 氟吸附平衡特征。

MOCA 除氟的最佳 pH 值为 5~8, 氧化锰涂层处理拓宽了活性氧化铝除氟的最佳 pH 值范围; MOCA 除氟要求的动水接触时间为 3.92min, 与活性氧化铝相比可以显著降低处理设备的规模, 提高除氟效率。

氧化锰涂层活性氧化铝具有优良的氟吸附能力, 同时又提供了接触氧化除锰工艺所必需的锰质滤膜, 因此有可能达到地下水除锰降氟的双重功效, 这为我国地方性地下水水质改善提供了新的技术思路, 有关内容有待于进一步的系统研究。

参考文献:

- [1] Wang A G, Xia T Chu, et al. Effects of fluoride on lipid peroxidation, DNA damage and apoptosis in human embryo hepatocytes [J]. Biomed Environ Sci., 2004, 17 (2):217-222.
- [2] Meenakshi R C, Maheshwari. Fluoride in drinking water and its removal [J]. Journal of Hazardous Materials B., 2006, 137:456-463.
- [3] D Mohapatra, D Mishra, et al. Use of oxide minerals to abate fluoride from water [J]. J Colloid and Interface Science, 2004, 275: 355-359.

表 2 地下含氟水吸附柱动态试验结果

Table 2 Results of hydraulic test of underground water containing fluoride in adsorption column

运行参数		进水			出水	
流量 (L/h)	MOCA 层厚 (cm)	氟浓度 (mg/L)	pH	水温 (°C)	氟浓度 (mg/L)	处理水量 (L)
2.0	30	1.96	7.76	18.7	0.3	55

(下转第 53 页)

大、投资费用低,且不用投加任何絮凝剂,无二次污染。将其应用于含油废水的处理是可行的。

采用表面改性磁种-磁滤法处理进水含油量为140.3mg/L的油田采出水,其推荐工艺参数为:磁种投加量为300mg/L、搅拌强度250r/min、搅拌时间20min、磁感应强度0.0839T、磁滤速度25m/h。

参考文献:

- [1] N J Anderson, et al. Colour and turbidity removal with reusable magnetic particles[J]. Water Res., 1983, 17(10): 1227-1233.
- [2] J Broomberg S, et al. Review of magnetic carrier technologies for metal ion removal[J]. Magnetic and Electrical Separation, 1999, (9): 169-188.
- [3] 罗魁元, 聂艳秋. 含油废水的综合处理法及其应用[J]. 中国给水排水, 2003, 19(9): 63-64.
- [4] 郑必胜, 郭祀远, 李琳, 等. 应用高梯度磁分离技术处理糖蜜酒精废水[J]. 环境科学学报, 1999, 19(3): 252-255.
- [5] 黄自力, 胡岳华. 磁种-高梯度磁分离污水除磷技术的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(5): 70-73.
- [6] 武荣成, 曲久辉. 表面改性 Fe_3O_4 去除水中酸性红 B 的研究[J]. 环境科学学报, 2004, 24(3): 435-439.
- [7] 魏复盛. 水和废水监测分析方法(第四版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [8] 施卫贤, 杨俊, 王亭杰, 等. 磁性 Fe_3O_4 微粒表面有机改性[J]. 物理化学学报, 2001, 17(6): 507-510.
- [9] 朱又春, 罗爱武, 林美强, 等. 磁分离法处理含油废水研究[J]. 广东工业大学学报, 1998, 15(2): 13-18.

TREATMENT OF OILY WASTEWATER BY MAGNETIC SEED- MAGNETIC FILTRATION WITH SURFACE MODIFIED

WANG Li-ping, HU Yuan-jun, CHEN Yi-zhong, XUE Chun-yang

(School of Environmental & Safety Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The oily wastewater from an oily field was treated by magnetic seed-magnetic filtration with magnetic powder and particles as magnetic seed and filter media, and effluent oil content and oil removal rate as test indexes. The results showed that Fe_3O_4 magnetic seed modified had smaller grain size and bigger specific surface area; its adsorption and affinity with oil drops were enhanced, moreover, the coupling agent overlapped on the Fe_3O_4 surface could impede Fe_3O_4 aggregating and speed down sediment rate, thus heightening oil removal rate. When influent oil content was 140.3mg/L, the dosage of magnetic seed was 300mg/L, the agitation intensity, 250r/min, agitation time, 20min, magnetic filter velocity, 25m/h, and magnetic induction intensity, 0.0839T, the effluent oil content reduced to 19.8mg/L, and the oil removal efficiency could reach to 85.9%.

Key words: magnetic seed with surface modified; oily wastewater; magnetic seed- magnetic filtration

(上接第 40 页)

- [4] Shihabudheen M, Maliyekkal, Atul Kumar Shama, et al. Manganese-oxide-coated alumina: a promising sorbent for defluorination of water[J]. Water Research, 2006, 40: 3497-3506.
- [5] 蔡冬鸣, 任南琪, 等. 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.
- [6] 严熙世, 范瑾初. 给水处理(第四版) [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999.
- [7] 王凯雄. 水化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [8] 汤鸿霄, 钱易, 文湘华, 等. 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.

ADSORPTION OF FLUORIDE FROM WATER BY ACTIVATED ALUMINA COATED WITH MANGANESE OXIDE

ZHANG Jian-feng, ZHANG Wan-ru, WANG Xiao-chang

(School of Environmental & Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: An activated alumina membrane coated with manganese oxides was prepared by chemical method. The analysis by XRD and SEM revealed that a needle-like δMnO_2 was formed on the surface of alumina surface with the coating amount of MOCA 58mg Mn/g Al_2O_3 . An experiment to adsorb fluoride from underground water by the activated alumina membrane showed that the fluoride sorption on MOCA followed pseudo-second kinetics with a correlation coefficient more than 0.98. The Langmuir equilibrium model was found to be suitable for describing the fluoride sorption on MOCA; pH affected remarkably the performance of fluoride sorption on MOCA while the contact time was about 3.92min. The batch and column test demonstrated the superiority of MOCA in removing fluoride from drinking water preparation system.

Key words: δMnO_2 ; Activated alumina; fluoride sorption