

载铁改型沸石除氟剂的除氟性能研究^{*}

董 岁 明^{1, 2}

(1 长安大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710054;

2 西安理工大学 水利水电学院 博士后工作站, 陕西 西安 710048)

[摘 要] 利用三氯化铁改型的沸石在水中的除氟性能, 对其使用条件及除氟机理进行了研究。并对洗脱、再生后的吸附剂进行了再吸附柱试验。研究表明, 该吸附剂的静态饱和吸附容量可达 26.57 mg/g, 动态吸附容量可达 16.81 mg/g, 吸附平衡时间为 2~3 h, 含氟水中共存阴离子对吸附几乎不产生影响, 可用稀碱液进行洗脱, 多次洗脱再生后的吸附剂可重复使用, 吸附剂性能稳定, 机械强度高。

[关键词] 改型沸石; 除氟剂; 吸附性能

[中图分类号] TQ 424.29; X 703.3

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2005)09-0091-04

长期饮用高氟水会产生氟中毒, 引发诸如氟斑牙、氟骨症等一系列的疾病^[1, 2]。我国饮用水标准规定, 饮用水中氟含量应低于 1.0 mg/L, 超过标准时要进行除氟处理。而我国是一个受氟害较为严重的国家, 氟病区人口约为 2 亿左右, 饮水型地方性氟中毒是其主要的表现形式, 因此, 氟污染水体中氟的去除就显得尤为重要。对含氟水的处理已有很多的研究^[3~6], 去除含氟水中氟的吸附剂主要有天然吸附剂的改型, 如沸石、蒙脱石、伊利石及硅酸盐矿物等, 人工合成的吸附剂如活性氧化铝、氧化锆树脂、载铜螯合树脂等。近年来的研究^[7, 8]表明, 稀土金属离子、铁离子和铝离子, 对氟具有很高的亲和性, 同时具有较宽的 pH 稳定性。利用离子交换固定金属离子作为吸附中心, 通过配体交换途径, 可达到对氟高选择性、高吸附量的吸附。但由于成本、稳定载体及制备工艺等方面的原因, 使其广泛应用受到了限制。

本研究用三氯化铁改型的斜发沸石作为过滤材料, 采用定量分析试验方法, 进行了水中除氟试验, 旨在对载铁改型沸石除氟剂的除氟性能进行探讨。

1 材料与方法

1.1 试剂、仪器与材料

试剂 三氯化铁(分析纯), NaF(分析纯, 陕西西安化学试剂厂生产), 沸石。

仪器 PXS-215 型离子活度计; PF-1 型氟离子选择性电极, 饱和甘汞参比电极; pH S-3C 型精密酸

度计; 磁力搅拌器。

材料 活性氧化铝、骨碳、磷酸钙、阴离子树脂。

1.2 改型沸石的制备

称取 500 g 沸石(钠型), 加入到浓度为 0.1 mol/L 的 NH_4^+ 溶液中并加热, 使钠型沸石转化成含氢沸石, 然后在 pH 为 6~7 时与 FeCl_3 溶液进行交换, 即可制得载铁的改型沸石, 200 °C 烘干后备用。

1.3 含氟水的制备

试验用含氟水由定性滤纸过滤的自来水加氟化钠配制而成。

1.4 分析方法

溶液中的氟离子浓度由氟离子选择电极标准曲线法测定^[9], 以氟离子选择性电极作为指示电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 用直接电位法进行测定。用改型后的沸石常规静态法测定其对 F^- 的饱和吸附量, 用动态柱进行除氟性能、洗脱及再生试验。

1.4.1 常用除氟剂的静态除氟对照试验 先分别称取 5.0 g 骨碳、活性氧化铝、磷酸钙、阴离子树脂及改型沸石放入聚乙烯烧杯中, 然后再吸取 150 mL 质量浓度为 10.45 mg/L 的含氟水, 于烧杯中调节 pH 为 6~7, 充分搅拌, 测定电位值, 换算成氟浓度, 计算除氟率。

1.4.2 静态饱和吸附量测定试验 称取改型后的沸石各 2.0 g, 分别加入到 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 和 1.0 mol/L 含氟水中, 至吸附平衡后, 测定平衡电

^{*} [收稿日期] 2005-01-12

[基金项目] 国家科委山川秀美科技行动计划基础研究项目(K99-05-06)

[作者简介] 董岁明(1963-), 男, 陕西扶风人, 副教授, 博士, 主要从事环境及污染物化学研究。E-mail: dongsm@pub.xaonline.com

位,得到沸石的吸附量。以吸附量 Q (mg/g)对溶液氟浓度 C (mol/L)作图,得到等温条件下的吸附曲线,从吸附曲线测算静态饱和吸附量。

1.4.3 不同浓度含氟水的柱吸附试验 通过研究含氟水浓度对吸附剂的影响,来确定进水的浓度范围,除选择质量浓度 50 mg/L 为 F^- 的浓度下限外,还选取 F^- 质量浓度为 10.45 、 20.98 mg/L 的含氟水,使试验浓度具有较宽的范围。试验前将 350 g 改型沸石装入柱高为 1 m ,柱径为 3 cm 的玻璃柱中,选国标规定的饮水氟含量不高于 1.0 mg/L 为饱和点的氟离子浓度,当出水氟离子浓度与进水氟离子浓度相等时,作为流出曲线的出水饱和点,然后停止运行,同时记录穿透体积(出水氟离子浓度与进水氟离子浓度相等时的出水体积)和饱和体积(除氟剂吸附平衡时的出水体积),观察除氟效果和含氟水中氟离子浓度对去除氟离子的影响。

1.4.4 柱洗脱和再生试验 载铁的改型沸石可用碱洗脱,在吸附剂饱和后,用 0.5 mol/L NaOH 以 17 mL/min 的流速,通过蠕动泵从柱顶流入,对吸附剂进行柱洗脱,每隔 20 min 分析流出液的氟离子浓度,同时将洗脱的吸附剂用 0.5 mol/L 的 FeCl_3 在 pH 为 6 的溶液中进行再生,然后进行柱吸附试验,共进行了 6 次洗脱再生试验。

2 结果与讨论

2.1 改型沸石与常用除氟剂静态除氟对照试验

对几种常用除氟剂和改型沸石除氟剂的试验分析和计算结果如表1所示。由表1可见,相同质量除氟剂中,改型沸石的除氟率最高,为 99.6% ,其他几种常用除氟剂的静态除氟率则较低,如常用活性氧化铝的除氟率只有 29.1% ,所以改型沸石的除氟效果最佳。

表 1 改型沸石与常用除氟剂的静态除氟对照试验结果

Table 1 Comparison of static defluoridation experiment results between version zeolite and other materials

吸附剂 Adsorbent	初始 F^- 质量浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ F^- initial concentration	吸附后 F^- 质量浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ Adsorbed F^- concentration	除氟率/% Defluoridation ratio
活性氧化铝 Activated alum inium oxide	10.45	7.41	29.1
骨碳 Animal black	10.45	3.99	61.8
磷酸钙 Calcium orthoposphate	10.45	5.14	50.8
阴离子树脂 An ion-exchange resin	10.45	7.83	25.1
改型沸石 Version zeolite	10.45	0.042	99.6

2.2 静态饱和吸附量分析

图1是根据试验结果绘制的改型沸石的等温吸附曲线。由图1可见,改型沸石的静态饱和吸附量为 26.57 mg/g 。较目前所用的活性氧化铝($0.8\sim 2.0$

mg/g)、沸石($0\sim 3\text{ mg/g}$)、骨碳($2\sim 3.5\text{ mg/g}$)、磷酸钙($2\sim 3.5\text{ mg/g}$)及阴离子树脂($0\sim 0.03\text{ mg/g}$)等除氟剂的吸附容量大得多。

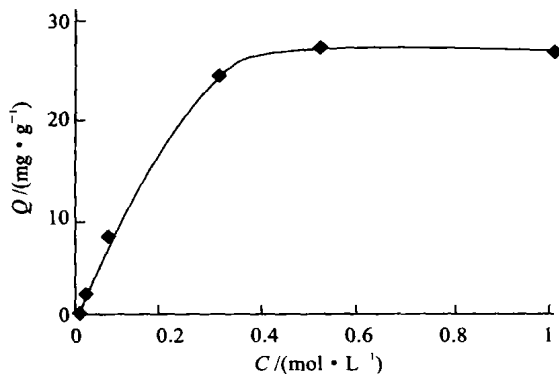


图 1 改型沸石的等温吸附曲线

Fig 1 Isothem adsorption curve of version zeolite

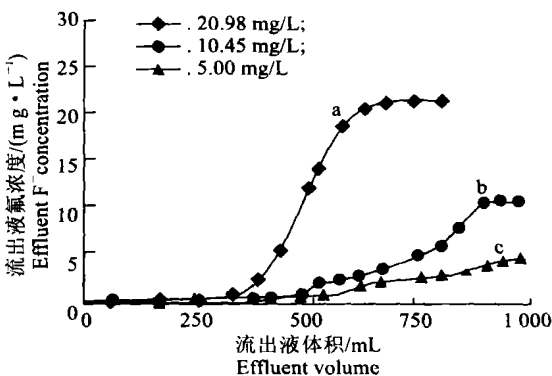


图 2 不同质量浓度含氟水的穿透曲线

Fig 2 Fluorine ion breakthrough curve

2.3 不同浓度含氟水的柱吸附试验

图 2 为根据试验结果绘制的 3 种浓度的柱流出曲线。从图 2 可以看出, 随着进水 F^- 质量浓度的不断增大, 穿透体积和饱和体积逐渐减少; 进水 F^- 质量浓度愈大, 穿透体积和饱和体积下降的幅度愈大。当进水氟离子浓度分别为 5.0、10.45 和 20.98 mg/L 时, 饱和体积分别为 570、490 和 280 mL ; 穿

透体积分别为 950、880 和 650 mL 。不同浓度的流出曲线都有明显的转折点, 穿透点附近氟离子在很短的时间内就完成了穿透。图中的 a、b、c 分别表示穿透点。

在试验浓度范围内, 吸附剂均有较大的工作吸附容量, 且不受溶液中其他阴离子的影响, 具有较高的 F^- 选择性(表 2)。

表 2 含氟水中共存阴离子对除氟效果的影响
Table 2 Influence of negative ion on defluoridation results

阴离子 Negative ion	浓度/ $(mg \cdot L^{-1})$ Concentration	加干扰离子前吸附率/% Blank adsorption ratio	加干扰离子后吸附率/% Equilibrium adsorption ratio
Cl^-	250.0	93.72	89.58
NO_3^-	88.03	87.36	86.49
HCO_3^-	1.5	88.34	86.12
SO_4^{2-}	432.0	89.38	91.25

2.4 柱洗脱和再生试验

图 3 为根据试验结果绘制的柱洗脱曲线。由图 3 可以看出, 当洗脱溶液 $NaOH$ 流出 120 mL , 流出液中的氟离子浓度已降到 0 mg/L , 表明柱洗脱已经完成。同时, 分光光度计测定其氟离子质量浓度为 0.5 mg/L 时, 出水中的 Fe^{3+} 质量浓度为 0.05 mg/L , 远小于国家标准(1.0 mg/L), 说明 Fe^{3+} 与沸石的结合较为牢固, 对出水水质不产生影响。

吸附容量较低, 而随后的试验中其吸附容量变化不大, 这可能与第一次使用的吸附剂在处理含氟水时产生的微弱溶胀有关。且 6 次再生后未发现吸附剂颗粒有明显破损, 这也说明该改型吸附剂具有一定的机械强度。

3 结 论

沸石是由硅氧四面体组成的结晶化合物, 晶体中的某些硅(IV)被铝(III)代替, 所以分子的构架上带有负电, 这种电荷的不平衡可通过离子力由构架中充入阳离子来补偿。沸石经转型、脱水后, 内表面很大, 可容纳多种分子和离子。改型后的沸石能吸附 F^- , 从结构上推测其主要为化学吸附。 F^- 离子通过扩散作用穿过晶体的孔道进入空穴中, 并与 Fe^{3+} 发生络合作用, 生成 FeF_n^{3-n} ($n=1\sim6$), 从而大大增强了其化学吸附能力, 使吸附剂的吸附容量大为增加。 F^- 在进入空穴时也会受到晶体中的 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 及其他阳离子活性点的吸附, 此吸附过程既有物理吸附也有化学吸附。同时, F^- 进入空穴时也会受到晶格氧原子的排斥及孔道的阻力。另外, 改型沸石对氟离子的吸附需要有一定的活化能, 因此吸附需要一定的时间, 温度升高, 对改型沸石的吸附是有利的。

改型沸石对不同浓度含氟水的处理及吸附剂洗脱再生性能的研究结果表明, 该吸附剂制作和再生工艺简单, 吸附属化学吸附, 静态饱和吸附量可达 26.57 mg/g , 吸附剂经 6 次洗脱, 再生后, 其平均吸附容量仍可达 15.63 mg/g , 吸附性能稳定, 机械强度好, 在含氟水的处理中具有重要的应用价值。

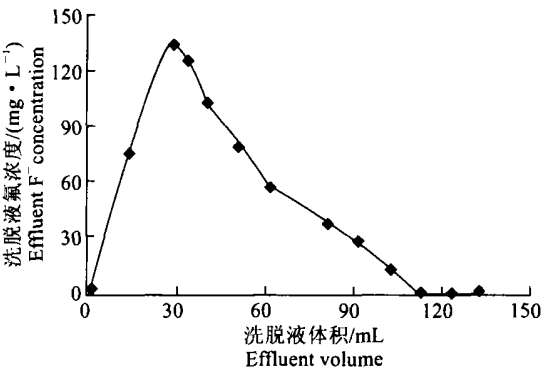


图 3 吸附饱和和柱的洗脱曲线
Fig. 3 Relationship between fluorine content and volum of eluent

再生载铁改型沸石吸附剂饱和点的平均吸附容量为 15.63 mg/g , 平均相对误差均小于 6%。而在相同的试验条件下, 新制备的改型沸石的吸附容量为 16.81 mg/g , 说明在此试验条件下, 吸附剂的吸附容量在洗脱再生前后变化很小, 柱的性能很稳定, 再生效果较好。试验还发现, 第一次再生后吸附剂的

[参考文献]

- [1] 刘昌汉 地方性氟中毒[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1988 118
- [2] 曹守仁 地方性氟中毒研究进展与展望[J]. 中国地方病学杂志, 1996, 15(3): 167.
- [3] 刘庆文 含氟水处理方法概述[J]. 天津化工, 1998, (4): 17- 18
- [4] 张力平, 魏 国 含氟废水深度处理的研究[J]. 北京林业大学学报, 2003, 25(1): 82- 85
- [5] John P B, Marios T. Treatment of aqueous effluent for fluoride removal[J]. J Water Pollut Control Fed, 1987, 59: 191- 198
- [6] 张千杰 载铝离子树脂用于天然水降氟实验[J]. 岩矿测试, 1999, 18(4): 295- 298
- [7] 张 昱, 魏 国 铅负载型树脂用于含氟废水深度处理的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(5): 45- 48
- [8] 刘瑞霞, 汤鸿霄 负载钨纤维吸附剂对氟离子的吸附性能[J]. 环境科学, 2000, 21(4): 34- 37.
- [9] 许国镇 电化学分析实验[M]. 北京: 地质出版社, 1991 153

A study on the defluoridation capability of the version zeolite with Fe^{3+} ion

DONG Suim ing^{1,2}

(1 College of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an, Shaanxi 710054, China;

2 College of Water Resource and Hydro-electric Engineering, Xi'an Science and Technology University, Xi'an, Shaanxi 710048, China)

Abstract Defluoridation from water by the version zeolite with Fe^{3+} ion was discussed and the mechanism and the condition of use were studied. Then column experiment were carried out with the saturated absorbent stripped and regenerated with FeCl_3 and buffer solution. The study results showed that the static saturation absorbing capacity of the defluoridation material was 26.57 mg/g and its dynamic absorbing capacity was 16.81 mg/g, absorption equilibrium time 2-3 h. The two kinds of new defluoridation materials had high choice for fluorine, and their defluoridation effects were good by more eluting and regenerating.

Key words: version zeolite; defluoridation material; absorbability

《新疆农业科学》2006 年征订启事

《新疆农业科学》创刊于 1958 年,是由新疆农业科学院主办的新疆最具影响力和权威性的农业学术刊物。目前为中国科技核心期刊,被《化学文摘》、CJCR 等 31 家国内外著名数据库及检索刊物收录。

《新疆农业科学》是以提高为主的刊物。主要报道作物栽培与育种、植物保护、土壤肥料、林业、园艺、畜牧业、生物技术等方面国家级及省部级各类基金项目所产生的论文。

《新疆农业科学》为双月刊,逢双月 10 日出版。大 16 开本,80 页,每期定价 8 元,全年 48 元。国内外公开发行,邮发代号: 58-18,全国各地邮局(所)均可订阅,漏订者可直接向本刊编辑部补订。地址:新疆乌鲁木齐市南昌路 38 号,邮编: 830000。

《新疆农业科学》承接广告业务。广告经营许可证:新工商广字 6501014000461 号。

电话: 0991-4502046 E-mail: xjnykx-h@xaas.ac.cn