

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.11.005

两种盐复合改性活性氧化铝对水中氟的吸附特性^{*}

段 颖 杨琰琰 张小凤 王晨晨 徐 微 李学德^{**}

(安徽农业大学资源与环境学院,农业部合肥农业环境科学观测实验站,合肥,230036)

摘 要 采用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 两种盐对活性氧化铝进行改性,通过静态吸附实验,研究了改性活性氧化铝对水中氟离子的吸附特性及影响因素.改性后的活性氧化铝吸附容量显著提高,25 ℃ 下吸附容量达到 $6.25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.改性活性氧化铝对氟的吸附动力学符合拟二级动力学模型,吸附等温线更符合 Langmuir 等温吸附规律.吸附过程 $\Delta G^0 < 0$ 、 $\Delta H^0 > 0$ 、 $\Delta S^0 > 0$,表明改性吸附剂对氟的吸附是自发的,是吸热、熵增加的反应.吸附最佳 pH 值为 6,吸附过程中,共存 PO_4^{3-} 对吸附效果影响最大.

关键词 改性活性氧化铝,氟,吸附,动力学,热力学.

Adsorption characteristics of fluoride on activated alumina modified with ferric and aluminum salt

DUAN Ying YANG Yanyan ZHANG Xiaofeng WANG Chenchen XU Wei LI Xuede^{**}

(School of Resource and Environment, Anhui Agricultural University; Observation Station of the Agri-environment in Hefei, Ministry of Agriculture, Hefei, 230036, China)

Abstract: Activated alumina was modified with $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ in this study. The maximum sorption capacity of modified activated alumina for fluoride was $6.25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ at 298 K, significantly higher than the unmodified absorbent. The fluoride adsorption kinetics on the modified activated alumina was well described by the pseudo-second-order kinetic model. The fluoride adsorption on the modified activated alumina was consistent with the Langmuir model. During the adsorption, $\Delta G^0 < 0$, $\Delta H^0 > 0$, $\Delta S^0 > 0$. It indicated that the adsorption of fluoride is a spontaneous and endothermic process. Maximum fluoride removal occurred at pH 6. Fluoride sorption was mainly influenced by the presence of PO_4^{3-} .

Keywords: modified activated alumina, fluoride, adsorption, kinetics, thermodynamics.

氟是人体所必需的微量元素,是参与人体正常代谢的化学物质,促进牙齿和骨骼的钙化,对于神经兴奋的传导和参与代谢的酶系统都有一定的作用^[1].人每日摄入的氟总量约为 3.0—4.5 mg,其中 60%—70% 的氟来自饮水,而饮水水中约 90% 左右的氟可以被人体吸收,所以饮水是人类摄入氟的主要途径.但是摄入过量则会导致慢性氟中毒,易造成牙齿脱落、骨质疏松、关节僵硬等疾病的发生^[2].长期饮用高氟水会导致氟斑牙和氟骨症等全身性慢性疾病,甚至对人脑神经有损害^[3].我国生活饮用水卫生标准规定饮水中氟化物的含量不超过 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[4].高氟水必须经过处理后才可以饮用.

目前国内外高氟水除氟的方法有很多,包括吸附法、化学沉淀法、吸附与离子交换法及电凝聚法、电渗析法、反渗透法等^[5-9].其中吸附法因工艺简单、设备投资少、除氟效率高、运行费用低等优点,在国内外饮水除氟工艺中得到广泛的应用.在众多吸附剂之中,活性氧化铝因其原料便宜、除氟容量稳定、再生容易、出水水质稳定等优点而应用最多.由于活性氧化铝本身吸附容量有限,除氟效率较低,国内外学

2014 年 1 月 3 日收稿.

^{*} 国家 863 课题(2012AA062605)资助.

^{**} 通讯联系人, E-mail: xuedel@ahau.edu.cn

者采取不同方法对活性氧化铝进行改性,以提高其吸附性能.研究者一般都采用单一改性剂进行改性,Maliyekkal 等人^[10-11]在活性氧化铝表面进行锰涂层处理;Maliyekkal 等人^[12]用镁盐改性活性氧化铝;霍亚坤等人采用镧改性活性氧化铝^[13],改性后活性氧化铝吸附容量都有所提高,但因引入重金属及稀有元素,不适用于饮用水;党丹等人^[14]分别采用硫酸铁、硫酸铝等进行改性,改性后活性氧化铝吸附量是未改性的 4—5 倍,但是由于未改性活性氧化铝的原始吸附量较小($0.61 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$),所以改性后最大吸附量也仅为 $3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右.

根据现有报道,鲜有学者采用两种盐进行复合改性,利用两种盐作为改性剂进行改性可以同时发挥两种改性剂的作用,使得活性氧化铝的吸附容量较用一种盐进行改性时的吸附容量有进一步提高.本文采用硫酸铁和硫酸铝两种盐对活性氧化铝进行复合改性,并对其动力学、热力学以及影响因素进行研究,分析其对水中氟的吸附特性,为改性活性氧化铝去除饮用水中氟的工艺设计提供理论指导.

1 材料与方法

1.1 吸附剂

实验所使用的活性氧化铝购于河南省巩义市某滤料厂,经研磨分筛后取粒径 $0.25\text{—}0.425 \text{ mm}$ 的活性氧化铝(activated alumina,AA).将筛分后的 AA 用去离子水清洗数遍,在 $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘干,备用.

1.2 药品与试剂

实验中所用试剂氟化钠、硝酸钠、柠檬酸三钠、硫酸铁、硫酸铝、氯化钠、硫酸钠、碳酸钠、碳酸氢钠、磷酸二氢钾、磷酸氢二钾等均为分析纯,含氟水样均用去离子水配制.

1.3 实验方法

1.3.1 活性氧化铝改性方法

改性液浓度、改性时间及改性固液比根据单因素试验和正交试验得出.改性方法如下:取一定量 AA,按 1:5 的固液比加入 $0.2\% \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$,浸泡 1 h,用去离子水洗至中性, $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘干.取一定量 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 改性后的活性氧化铝,按 1:15 的固液比加入 $0.5\% \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$,浸泡 30 min,用去离子水洗至中性, $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘干,得到 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 复合改性活性氧化铝,记为 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{--MAA}$. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 单独改性活性氧化铝分别记为 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--MAA}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{--MAA}$.

1.3.2 吸附动力学实验

在 200 mL 锥形瓶中分别加入 100 mL 的 $5\text{、}10\text{、}20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 氟溶液,吸附剂的投加量均为 0.2 g ,放入恒温振荡器中,在转速为 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下恒温振荡,间隔不同时间取样.用氟离子选择电极法测定溶液中剩余氟离子浓度.计算吸附剂的吸附量.

1.3.3 吸附热力学实验

在 200 mL 锥形瓶中,分别加入 100 mL 的 $2\text{、}4\text{、}6\text{、}8\text{、}10\text{、}15\text{、}20\text{、}25\text{、}30\text{、}40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氟溶液,吸附剂的投加量均为 0.2 g ,放入恒温振荡器中,在转速为 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,不同温度($15 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$)下连续振荡一定时间,至剩余氟浓度不再变化,取出锥形瓶.用氟离子选择电极法测定溶液中剩余氟离子浓度.计算吸附剂的吸附量.

1.3.4 吸附影响因素实验

溶液 pH 的影响:在 200 mL 锥形瓶中,投加 0.2 g 改性活性氧化铝,溶液 pH 值调节为 $3\text{—}11$,在转速为 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下恒温振荡,吸附平衡后取出锥形瓶,测定剩余氟离子浓度.

共存阴离子的影响:在 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氟溶液中,分别加入不同浓度的阴离子,调节 pH 值在 7.0 ± 0.1 ,在转速为 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下恒温振荡,吸附平衡后测定剩余氟离子浓度.

1.4 吸附剂吸附量的计算

通过式(1)计算吸附剂的吸附量 q_e , $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V_0}{m} \quad (1)$$

其中, C_0 为氟溶液起始质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); C_e 为吸附一段时间后溶液中氟的质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V_0 为吸

附液起始体积 (mL); m 为吸附剂质量 (g).

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学分析

不同初始氟浓度下 (5、10、20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MAA}$ 的吸附速率曲线见图 1. 在不同初始浓度下, 改性活性氧化铝对氟的吸附动力学曲线总体形状相近. 根据图 1 的吸附速率曲线可以看出, 不同初始氟浓度下, 在吸附的前 3 h, 溶液中的氟离子浓度迅速降低, 但随着吸附时间的延长, 氟离子浓度降低的速率均逐步减慢, 即吸附反应速率不断减小, 并最终达到吸附平衡. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MAA}$ 对 3 种浓度氟溶液的吸附在 5 h 基本达到平衡.

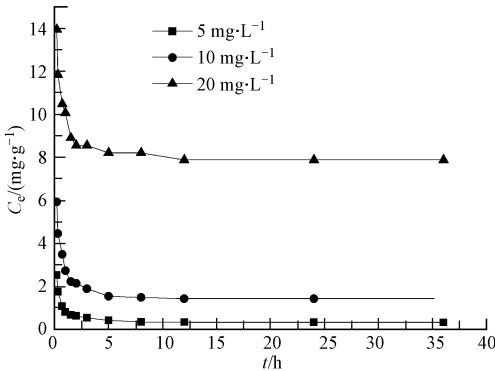


图 1 不同初始氟浓度下的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MAA}$ 吸附速率曲线

Fig.1 Kinetics of fluoride removal by $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MAA}$ at various initial fluoride concentrations

对吸附速率实验结果分别采用拟一级动力学和拟二级动力学模型拟合, 模型公式的线性表达形式分别为式 (2)、式 (3).

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303}t$$

(2)

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

(3)

式中, $k_1(\text{h}^{-1})$ 、 $k_2(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$ 为吸附速率常数, $t(\text{h})$ 为吸附时间, $q_e(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ 为平衡时的吸附量, $q_t(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ 为时间 t 时的吸附量. 拟合得到动力学模型参数见表 1.

表 1 动力学模型拟合结果

Table 1 Fitting parameters of the pseudo-first and pseudo-second order kinetics equations							
吸附剂	$C_0/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	拟一级动力学模型			拟二级动力学模型		
		$q_e/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$k_1/$ (h^{-1})	R^2	$q_e/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$k_2/$ ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	R^2
AA	5	1.32	0.52	0.8781	1.32	3.43	0.9999
	10	1.61	0.61	0.8901	1.63	1.46	0.9993
	20	1.78	0.56	0.8906	1.81	1.02	0.9989
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MAA}$	5	2.35	0.16	0.9201	2.35	3.04	0.9999
	10	4.30	0.21	0.7368	4.31	1.26	0.9998
	20	6.10	0.16	0.7182	6.10	0.88	0.9997

由表 1 可见, 拟二级动力学方程拟合得到的相关系数均大于 0.99, 明显高于拟一级动力学, 说明拟二级动力学模型可以更好地反映活性氧化铝对 F^- 的吸附过程. 由于拟二级动力学模型的基本假设是吸附速率受化学吸附机理的控制^[15], 因此推断 AA 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MAA}$ 对水中氟的吸附以化学吸附为主^[16].

2.2 吸附热力学分析

2.2.1 吸附等温线

不同温度下,Fe₂(SO₄)₃-Al₂(SO₄)₃-MAA 和 AA 对不同初始浓度的氟溶液的平衡吸附量见图 2,并对各温度下的吸附平衡数据分别用 Langmuir 和 Freundlich 方程^[17-18]进行线性拟合,拟合结果如表 2.

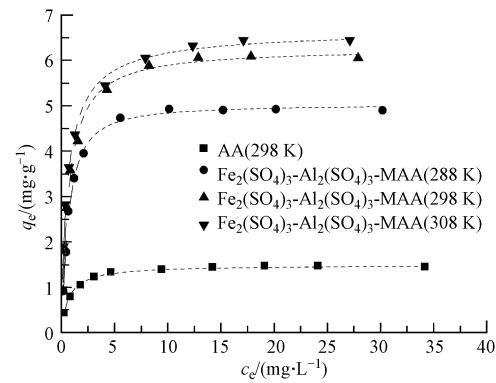


图 2 Fe₂(SO₄)₃-Al₂(SO₄)₃-MAA 和 AA 对 F⁻ 的吸附等温线
Fig.2 Adsorption isotherms of fluoride on Fe₂(SO₄)₃-Al₂(SO₄)₃-MAA and AA

表 2 不同吸附剂的吸附等温线拟合参数

Table 2 Isotherm constants for F ⁻ adsorption on various adsorbents							
吸附剂	T/ K	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
		q _{max} / (mg·g ⁻¹)	b/ (L·mg ⁻¹)	R ²	K _f	n	R ²
AA	298	1.47	1.75	0.9984	0.80	4.61	0.8233
Fe ₂ (SO ₄) ₃ -MAA	298	3.45	4.01	0.9995	2.03	4.81	0.8053
Al ₂ (SO ₄) ₃ -MAA	298	3.61	1.35	0.9997	1.84	4.24	0.9009
Fe ₂ (SO ₄) ₃ -Al ₂ (SO ₄) ₃ -MAA	288	5.04	1.78	0.9996	2.43	3.53	0.8047
	298	6.25	1.52	0.9997	2.83	3.21	0.8305
	308	6.61	1.65	0.9998	3.11	3.36	0.8534

由图 2 可以看出,Fe₂(SO₄)₃-Al₂(SO₄)₃-MAA 的吸附效果明显好于 AA,并且随着温度的升高,Fe₂(SO₄)₃-Al₂(SO₄)₃-MAA 的吸附量也逐渐增大.由表 2 数据可以看出,利用 Langmuir 方程拟合所得的相关系数 R²均大于 0.99,好于 Freundlich 方程的相关性,所以几种吸附剂对氟的吸附更符合 Langmuir 等温线,说明几种吸附剂对氟的吸附是均匀的单分子层吸附.根据 Langmuir 模型的拟合结果,25℃下 Fe₂(SO₄)₃-Al₂(SO₄)₃-MAA 的 q_{max} 为 6.25 mg·g⁻¹,是未改性的 4.3 倍,且明显高于 Fe₂(SO₄)₃和 Al₂(SO₄)₃单独改性时的吸附容量,吸附效果较理想.

分离因子 R_L是 Langmuir 方程的一个特性参数,常用于判断该吸附是否为有利吸附.分离因子表达式为:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$

(4)

式中:R_L为分离因子;C₀为溶液的初始浓度(mg·L⁻¹);b 为 Langmuir 方程常数.

R_L=0 时反应不可逆,0<R_L<1 时为优惠吸附,R_L>1 时为非优惠吸附^[19-20].当氟离子的初始浓度在 2—40 mg·L⁻¹之间时,根据式(4)可以算出,Fe₂(SO₄)₃-Al₂(SO₄)₃-MAA 不同温度下的 R_L均在在 0—1 之间,说明氟在 Fe₂(SO₄)₃-Al₂(SO₄)₃-MAA 上的吸附为优惠吸附.

2.2.2 吸附热力学参数

吸附热力学的研究有助于理解吸附本质^[21-22].吸附过程的热力学参数 Gibbs 自由能变 ΔG⁰、吸附焓变 ΔH⁰和吸附熵变 ΔS⁰可根据热力学公式计算得到.

$$K_0 = q_e / C_e$$

(5)

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

(6)

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

(7)

由式(6)、(7)可得

$$\ln K_0 = -\Delta H^0/RT + \Delta S^0/R$$

(8)

式中, K_0 为吸附平衡常数, q_e 为吸附达到平衡时每克吸附剂吸附的 F^- 质量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), C_e 是吸附平衡时溶液中剩余的 F^- 浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), R 为气体常数, $8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, T 为绝对温度(K).

在不同温度下(288 K、298 K、308 K), 根据特定的 q_e 值,计算出对应的 C_e 值, $\ln K_0$ 对 $1/T$ 作图,根据直线斜率和截距求出 ΔH^0 和 ΔS^0 ,相关热力学参数见表 3.

表 3 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MAA}$ 的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MAA}$

$q_e/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$\Delta H^0/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta S^0/$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	$\Delta G^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		
			288 K	298 K	308 K
3.5	23.09	88.87	-2.43	-3.57	-4.2
4	30.85	112.78	-1.5	-3.05	-3.74
4.4	42.74	150.36	-0.33	-2.57	-3.31

由表 3 可见,吸附过程 $\Delta G^0<0$,说明 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MAA}$ 对氟的吸附是自发的;随温度的升高, ΔG^0 的绝对值增大,说明升高温度使吸附过程的推动力增加. $\Delta H^0>0$,说明吸附过程是吸热的,升高温度有利于吸附的进行,可能是由于该体系对氟的吸附产生的放热效应小于溶剂水的解吸等带来的吸热效应^[23].一般 $\Delta H^0<25\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 为物理吸附, ΔH^0 在 $80\text{—}200\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时为化学吸附^[24-25],本实验的 ΔH^0 在 $23\text{—}43\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间,且随着吸附量的增大而增大,说明 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MAA}$ 对氟的吸附是物理吸附和化学吸附的共同作用. $\Delta S^0>0$,说明是吸附过程是熵推动反应,吸附过程中液固表面的自由度增加,整个固液系统的无序性增大.这可能是由于在吸附过程中发生了离子交换作用及水分子水解作用,而这些作用引起的熵增加远大于氟吸附时所引起的熵减小^[24,26].

2.3 共存离子及原水 pH 的影响

2.3.1 pH 影响

原水 pH 是影响吸附效果的重要因素之一.实验设计原水 pH 值在 3—11 之间,pH 对氟在 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MAA}$ 上吸附的影响及吸附后溶液的 pH 见图 3、图 4.

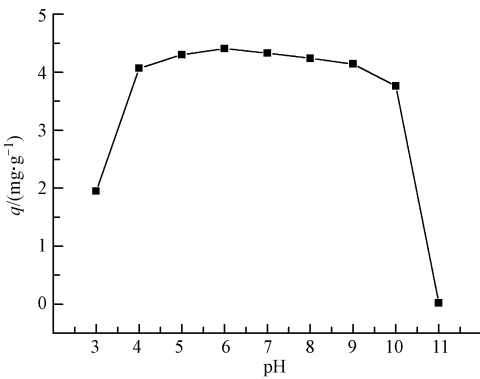


图 3 pH 对氟在 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MAA}$ 上吸附的影响

Fig.3 pH effect on the adsorption of fluoride onto $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MAA}$

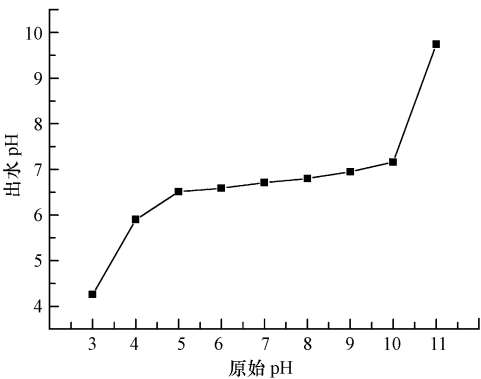


图 4 出水 pH

Fig.4 pH of water after defluorination

由图 3 可以看出,原水 pH 过低或过高都会严重影响吸附效果.当 pH 值为 3 时, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MAA}$ 的吸附量仅为 $1.9\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,效果较差;pH 值为 11 时,基本没有吸附效果.当原水 pH 值为 5—9 时,吸附量

大于 $4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附效果较好, 且出水 pH 值在 6.5—7, 符合国家饮用水标准 ($6.5 < \text{pH} < 8.5$). 因此, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MAA}$ 除氟最佳 pH 值为 5—9, 且在 pH 值为 6.0 左右时吸附效果最好. 由图 4 可以看出, 当原水 pH 值为 5—10 时, 出水 pH 值都维持在 6.5—7, 说明 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MAA}$ 对氟溶液具有较好的缓冲作用. 即使原水的 pH 值比国家饮用水标准稍低或稍高, 吸附过程中 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MAA}$ 会对原水进行调节, 既能改善除氟效果, 又能使出水 pH 值维持在国家饮用水标准范围内.

2.3.2 共存阴离子的影响

共存阴离子对改性活性氧化铝除氟效果的影响见图 5. 由图 5 可以看出, NO_3^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 对氟的吸附基本无影响; HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 和 SiO_3^{2-} 的存在对吸附略有影响; PO_4^{3-} 对氟的吸附影响最大, 吸附容量随着 PO_4^{3-} 浓度的增大而逐渐减小, 当 PO_4^{3-} 的浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MAA}$ 对氟的吸附容量仅为 $2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右. 这是因为 CO_3^{2-} 、 SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 易与 F^- 竞争活性氧化铝的吸附位点, 从而导致除氟效果下降. 总体来说, 阴离子价态越高对活性氧化铝吸附氟的影响越大^[27]. 因而在饮用水除氟过程中应当尽量控制 CO_3^{2-} 、 SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 的含量, 从而保证除氟效果.

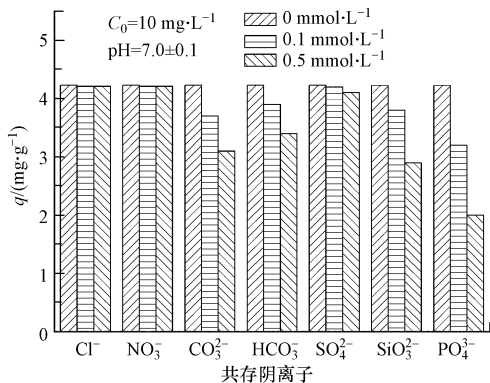


图 5 水中阴离子对吸附除氟的影响

Fig.5 Effect of anions in solution on the adsorption of F^-

3 结论

(1) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MAA}$ 对氟的吸附由快减慢, 最终达到吸附平衡. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MAA}$ 对水中氟的吸附动力学符合拟二级动力学模型.

(2) 氟在 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MAA}$ 上的吸附更符合 Langmuir 等温线. 根据 Langmuir 模型的拟合结果, 25 °C 下 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MAA}$ 的最大吸附量为 $6.25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附效果较理想. 且不同温度下的分离因子 R_L 均在 0—1 之间, 说明用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 复合改性的活性氧化铝有利于对氟的吸附. 吸附过程 $\Delta G^0 < 0$ 、 $\Delta H^0 > 0$ 、 $\Delta S^0 > 0$, 说明 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MAA}$ 对氟的吸附是自发的, 是吸热、熵增加反应.

(3) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MAA}$ 除氟最佳 pH 值范围为 5—9, pH 值为 6.0 左右时吸附效果最好, 并且 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MAA}$ 对氟溶液具有较好的缓冲作用, 可以调节原水 pH, 使出水 pH 值维持在国家饮用水标准范围内. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MAA}$ 除氟过程中, 共存 PO_4^{3-} 影响最大, HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 和 SiO_3^{2-} 次之, NO_3^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 对除氟效果基本无影响.

参 考 文 献

- [1] 杨国洲, 姜丽娟, 郑明凯. 高氟区地下水水质处理工艺研究[J]. 环境科学与管理, 2009, 34(11): 90-92
- [2] Schn P. Fluoride removal with extra low energy reverse osmosis membranes: Three years of large scale experience in Finland[J]. Desalination, 2008, 223(1/3): 73-84
- [3] 卢宁, 高乃云, 徐斌. 饮用水除氟技术研究的新进展[J]. 四川环境, 2007, 26(4): 119-126

- [4] GB 5749—2006 生活饮用水卫生标准[S].北京:中国标准出版社,2006
- [5] Islam M, Patel R K. Evaluation of removal efficiency of fluoride from aqueous solution using quick lime[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 143(1/2): 303-310
- [6] Nigussie W, Zewge F, Chandravanshi B S. Removal of excess fluoride from water using waste residue from alum manufacturing process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147(3): 954-963
- [7] Gopal V, Elango K P. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of fluoride onto plaster of Paris[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 141(1): 98-105
- [8] Loganathan P, Vigneswaran S, Kandasamy J, et al. Defluoridation of drinking water using adsorption processes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 248-249: 1-19
- [9] Mohapatra M, Anand S, Mishra B K, et al. Review of fluoride removal from drinking water[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 91(1): 67-77
- [10] Maliyekkal S M, Sharma A K, Philip L. Manganese-oxide-coated alumina: A promising sorbent for defluoridation of water[J]. *Water Research*, 2006, 40(19): 3497-3506
- [11] 张建峰,张婉茹,王晓昌.氧化锰涂层活性氧化铝除氟性能研究[J].*水处理技术*, 2008, 34(2): 38-40
- [12] Maliyekkal S M, Shukla S, Philip L, et al. Enhanced fluoride removal from drinking water by magnesia-amended activated alumina granules[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 140(1/3): 183-192
- [13] 霍亚坤,黄霞,丁文明.铁-铜复合氧化物颗粒吸附剂除氟性能研究[J].*现代化工*, 2010, 30(2): 57-61
- [14] 党丹,丁文明,霍亚坤.几种改性活性氧化铝除氟试验研究[J].*北京化工大学学报(自然科学版)*, 2010, 37(4): 113-116
- [15] 林春香,詹怀宇,刘明华,等.球形纤维素吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附动力学与热力学研究[J].*离子交换与吸附*, 2010, 26(3): 226-238
- [16] 孙小莉,曾庆轩,冯长根.多胺型阴离子交换纤维吸附铬(VI)的动力学[J].*物理化学学报*, 2009, 25(10): 1951-1957
- [17] Wang S, Sun X, Liu X, et al. Chitosan hydrogel beads for fulvic acid adsorption: Behaviour and mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 142(3): 239-247
- [18] Hossein T, Mohammad R G. Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of hydrogen fluoride on sodium fluoride[J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2010, 49(4): 435-440
- [19] 宋晨怡,胡霞林,尹大强.四环素在光催化剂 TiO_2 上的吸附研究[J].*环境化学*, 2011, 30(7): 1291-1296
- [20] Sanjay P K, Gunavant D, Prashant P B, et al. Adsorption of fluoride from aqueous solution by alumina of alkoxide nature: Batch and continuous operation[J]. *Desalination*, 2010, 264(1/2): 15-23
- [21] 郭学益,肖彩梅,梁莎,等.改性柿子粉吸附剂对 Cd^{2+} 的吸附性能[J].*中南大学学报:自然科学版*, 2012, 43(2): 412-417
- [22] Papandreou A D, Stoumaras C J, Panias D, et al. Adsorption of $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ and $\text{Cr}(\text{III})$ on coal fly ash porous pellets[J]. *Minerals Engineering*, 2011, 24(13): 1495-1501
- [23] 毕韶丹,安向艳,党明岩.香草醛改性壳聚糖对镉离子的吸附热力学和动力学[J].*功能材料*, 2012, 43(8): 1001-1004
- [24] Aparajita G, Mihir K P. The defluoridation of water by acidic alumina[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2012, 90(12): 2316-2324
- [25] 李坤权,郑正,张继彪,等.互花米草基活性炭对水中对硝基苯胺的等温吸附[J].*环境化学*, 2010, 29(4): 588-591
- [26] 解建坤,岳钦艳,于慧,等.污泥活性炭对活性艳红 K-2BP 染料的吸附特性研究[J].*山东大学学报(理学版)*, 2007, 42(3): 64-70
- [27] 范杰,许昭怡,郑寿荣,等. Mg-Al 型水滑石对水溶液中 F^- 的吸附[J].*环境化学*, 2006, 25(4): 425-428