

铁/铝复合氧化物对氟离子的吸附

左卫元, 黄汉猛, 蒋小龙

(百色学院 化学与环境工程学院, 广西高校桂西生态环境分析和污染控制重点实验室, 广西 百色 533000)

摘要: 水体中氟离子超标严重危害人们的健康,为了寻求廉价、高效的氟离子吸附剂,本文通过共沉淀-焙烧的方法制备了铁铝复合金属氧化物吸附剂,并将之应用于氟离子废水的吸附。探讨了氧化物配比、吸附时间、吸附剂投加量、溶液初始浓度、溶液 pH 等因素对氟离子吸附效果的影响。结果表明:当铁铝复合氧化物中铁氧化物与铝氧化物摩尔比为 1:2,氟离子溶液初始浓度 100 mg/L,固液比为 4 g/L,溶液 pH 为 6.0,吸附时间为 30 min 时,该吸附剂对氟离子的吸附效果最佳,此时氟离子的去除率为 92.5%。

关键词: 氟离子; 吸附; 铁铝氧化物; 废水处理

中图分类号: TU991.21

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2016)04-0110-03

Adsorption of fluoride ion by Fe/Al composite oxides

ZUO Weiyan, HUANG Hanmeng, JIANG Xiaolong

(Guangxi Colleges and Universities Key Laboratory of Regional Ecological Environment Analysis and Pollution Control of West Guangxi, College of Chemistry & Environment Engineering, Baise University, Baise 533000, China)

Abstract: Excessive fluoride ion in water is seriously harmful to people's health. In order to seek cheap and efficient adsorbent to remove excessive fluorine ion from water, the paper prepared iron and aluminum oxide adsorbent by coprecipitation-roasting method and made it be used to adsorb fluoride ion from aqueous solutions. It probed the effects of some parameters such as ratio of iron and aluminum oxide, adsorption time, initial concentration of fluoride ion, pH value on Adsorption of fluoride ion. Results showed that the maximum removal rate of fluoride ion is 92.5%, under the conditions that the ratio of iron and aluminum oxide is 1:2, fluoride ion initial concentration is 100mg/L, adsorption time is 30 min, pH value is 6.0, solid-liquid ratio is 4 g/L.

Key words: fluoride ion; adsorption; iron and aluminum oxide; waster water treatment

氟是人体重要的微量元素,广泛存在于人体的骨骼和牙齿中,人体过多的摄入氟离子会造成氟斑牙症、氟骨症等疾病^[1]。世界卫生组织规定饮用水中的氟离子含量不能超过 1.5mg/L,相比这个标准,我国 20 多个省市存在着地下水中氟离子含量超标的问题,严重影响我国居民的饮用水健康^[2-3]。因此,如何高效去除水体中氟离子使其达到世界卫生组织的标准是一个十分迫切的问题^[4-5]。

目前,含氟水的处理方法主要有沉淀法、电析法、离子交换法、膜分离、吸附等方法^[6-7]。其中吸附法因为处理成本低,方法简便易操作、效果优异而受到了人们的广泛关注^[8-9]。吸附法的关键是找到理想的吸附剂。郑冬冬等^[10]研究了以 AlCl₃ 改性的

活性炭对水中氟离子的吸附,结果表明不同的活性炭经改性后对氟离子吸附效果不一致,岳雪涛等^[11]研究了羟基磷灰石对氟离子的吸附,结果表明该羟基磷灰石对氟离子的吸附过程服从准二级动力学过程。此外,学者们也对其他类型吸附剂如膨润土、壳聚糖等^[12-13],开展了大量的研究工作。由于这些材料对氟离子吸附效果相对较差,限制了其在氟离子吸附领域的应用,寻求一种高吸附容量的氟离子吸附剂依然十分必要。目前,已有锆氧化物^[14]、铈氧化物^[15]等用于吸附领域的报道,且吸附效果较好,但是由于锆和铈较为昂贵,该吸附剂依然存在成本高昂的缺点,不适宜大规模推广,因此,找到廉价的吸附剂依然是热点研究内容。

收稿日期:2016-01-04; 修回日期:2016-03-27

基金项目:国家自然科学基金项目(41163007); 广西高校科学技术研究项目(KY2015LX387、2013LX156); 百色学院大学生创新创业项目(201510609077)

作者简介:左卫元(1984-),男,湖南衡阳人,硕士,讲师,主要从事水污染控制研究。

本研究以相对廉价的硝酸铝和氯化铁为原料,通过共沉淀-焙烧的方法制备了铁铝复合氧化物,并将之应用于含氟离子废水的吸附,探讨了氧化物配比、吸附时间、固液比、溶液初始浓度、溶液 pH 对氟离子吸附效果的影响,以期为该吸附剂的应用以及含氟离子废水的治理提供一些参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

HHS-4 型恒温水浴振荡器;AL204-IC 型电子分析天平;马弗炉;采用 PB-10 型 pH 计测溶液 pH 值;采用 PXS-215 型氟离子浓度计测定氟离子浓度。

氟化钠、氢氧化钠、氯化铁、硝酸铝、盐酸等药品均为分析纯,购于南宁精密仪器有限公司。

1.2 复合氧化物的制备

根据实验要求,取相应比例的浓度均为 1 mol/L 的硝酸铝和氯化铁溶液置于 500 mL 烧杯中,在磁力搅拌条件下,往烧杯中滴加 2 mol/L 的 NaOH 溶液,至溶液出现沉淀后维持溶液 pH 为 10 左右,继续搅拌 1 h 后,过滤,用蒸馏水进行清洗,置于烘箱中 70℃ 下烘干后,再将之置于马弗炉中,500℃ 下焙烧 2h 后即制得氧化铁和氧化铝混合氧化物,密封,备用。所得复合氧化物的摩尔配比按加入的铁离子量和铝离子量进行估算(理论值)。

1.3 吸附实验

根据实验要求,取 50 mL 一定浓度的氟化钠模拟废水溶液于 250 mL 的具塞锥形瓶中,然后加入一定质量的复合氧化物吸附剂,以 1.0 mol/L 的 HCl 或 NaOH 溶液调节 pH 值,置于摇床中震荡至吸附平衡后,取上清液用氟离子浓度计测溶液中氟离子浓度,并计算复合氧化物吸附剂对氟离子的去除率:

$$E = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: E 为去除率,%; C_0 和 C_e 分别为溶液中氟离子初始浓度和吸附平衡时浓度,mg/L。

2 结果与分析

2.1 氧化物比对氟离子吸附效果的影响

在一系列 250 mL 具塞锥形瓶中,分别加入浓度为 100 mg/L 的氟离子模拟溶液 50 mL,调节溶液的 pH 值分别为 6.0,加入不同摩尔配比的铁铝复合氧化物 0.2 g,25℃ 下震荡 30 min 后,取样测定溶液中氟离子的含量,以去除率为指标考察氧化物比对氟离子吸附效果的影响。

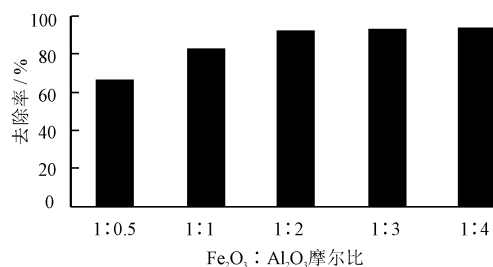


图 1 氧化物的比对氟离子的去除率的影响

图 1 为复合氧化物中铁氧化物和铝氧化物的摩尔比对氟离子去除率的影响。由图 1 可知,随着复合氧化物中铝氧化物比例的增加,复合氧化物对氟离子的吸附能力得到了提升。这是因为,铝氧化物对氟离子的吸附效果优于过渡金属铁的氧化物,铝氧化含量的增加,有利于去除率的提升。当铁氧化物与铝氧化物摩尔比超过 1:2 后,复合氧化物对氟离子的去除率提升已经不明显。因此,较为适宜的铁铝氧化物的配比以 1:2 配制较为适宜。

2.2 吸附时间对氟离子吸附效果的影响

在 250 mL 具塞锥形瓶中,加入浓度为 100 mg/L 的氟离子模拟溶液 50 mL,调节溶液的 pH 值为 6.0,加入摩尔配比为 1:2 的铁铝复合氧化物 0.2 g,25℃ 下震荡,每隔 5 min 取样测定溶液中氟离子的含量,以去除率为指标考察时间对吸附效果的影响。

图 2 为吸附时间对氟离子去除率的影响。由图 2 可知,铁铝复合氧化物对氟离子的吸附是一个较为快速的吸附过程。在前 30 min 以内,去除率上升极为迅速,当吸附时间超过 30 min 以后,去除率上升较为平缓,可以认为已经达到了吸附平衡。一般认为,吸附质在吸附剂和溶液中存在一个动态的吸附-脱附过程,在初始阶段,由于吸附剂的吸附位大量处于空置状态,溶液中氟离子存在较大的浓度梯度,这促进了氟离子由溶液向吸附剂转移;随着时间的进行,吸附位已经被氟离子占据,氟离子由吸附剂表面向溶液中扩散的脱附速率得到了提升,去除率上升缓慢,最终达到吸附-脱附平衡状态。因此,吸附时间选择 30 min 为宜。

2.3 固液比对氟离子吸附效果的影响

在一系列 250 mL 具塞锥形瓶中,分别加入浓度为 100 mg/L 的氟离子溶液 50 mL,铁铝复合氧化物按 1、2、3、4、5、6 g/L 的比例进行投加,调节溶液的 pH 值为 6.0,于 25℃ 下震荡 30 min 后,取样测定溶液中氟离子的含量,以去除率为指标考察固液比对

吸附效果的影响。

图3为不同固液比对氟离子去除率的影响。由图3可知,随着吸附剂用量的增加,溶液中氟离子的去除率跟着增加,直至接近平衡。这是因为一定的吸附剂所能提供的吸附位是一定的,增大投加量,吸附剂能提供更多的接触面,促进氟离子由溶液向吸附剂转移,提升了去除效果。然而,当固液比增加到某一程度后,再加大固液比,氟离子去除率却上升缓慢,这可能是因为吸附剂投加过多,造成了堆积,影

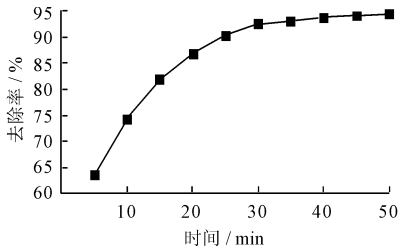


图2 吸附时间对氟离子去除率的影响

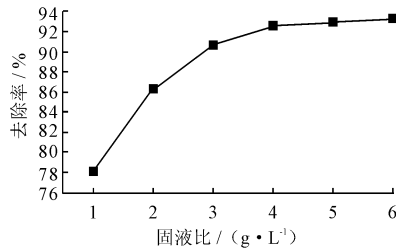


图3 固液比对氟离子去除率的影响

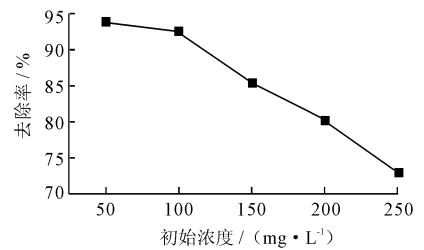


图4 初始浓度对氟离子去除率的影响

图4为不同初始浓度对氟离子去除率的影响。由图4可知,随着溶液中氟离子初始浓度的增加,复合氧化物吸附剂对氟离子的吸附效果迅猛下降。虽然溶液中氟离子浓度增加促进了氟离子向吸附剂的转移,有利于吸附过程的进行,但是由于一定质量的吸附剂所能提供吸附位点是一定的,当空闲的吸附位点被占据以后,吸附剂已经达到饱和。此时再增加氟离子的浓度,也不能促使吸附剂对氟离子的进一步吸附,造成去除率下降。因此,在本实验条件下,初始浓度以100 mg/L较为适宜。

2.5 溶液 pH 对氟离子吸附效果的影响

在一系列250 mL具塞锥形瓶中,依次加入复合氧化物各0.2 g,再分别加入100 mg/L的氟离子溶液各50 mL,调节溶液的pH值为3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0,于25℃下震荡30 min后,取样测定溶液中氟离子的含量,以去除率为指标考察溶液pH值对吸附效果的影响。

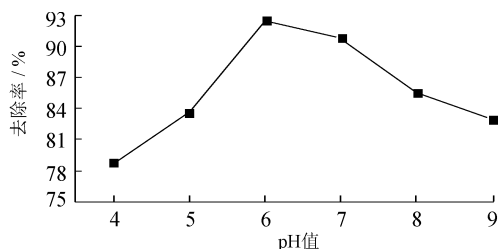


图5 溶液 pH 值对氟离子去除率的影响

图5为不同pH值对氟离子去除率的影响。由图5可以看出,溶液pH值对复合氧化物吸附氟离

响了吸附表面的充分利用所致。因此,固液比以4 g/L较为适宜。

2.4 初始质量浓度对吸附效果的影响

在一系列250 mL具塞锥形瓶中,依次加入复合氧化物各0.2 g,再分别加入氟离子初始浓度为50、100、150、200、250 mg/L的溶液各50 mL,调节溶液的pH值为6.0,于25℃下震荡30 min后,取样测定溶液中氟离子的含量,以氟离子去除率为指标考察溶液中氟离子初始浓度对吸附效果的影响。

子的效果影响较为显著。pH值增大时,氟离子去除率逐步上升,在pH值在6.0~7.0的范围内时,吸附效果较佳,之后继续增大pH值,去除率逐渐下降。一般认为溶液中存在的OH⁻与F⁻存在竞争吸附,在碱性环境条件下,溶液中的OH⁻离子与F⁻在复合氧化物的吸附位上形成了竞争吸附,造成F⁻离子吸附效果下降;而在较强的酸性溶液中,由于H⁺浓度较大,可能造成了氧化物中Fe³⁺和Al³⁺溶解到溶液中,造成吸附效果下降。因此,较佳的溶液pH值应在6.0~7.0之间。

3 结论

(1)通过共沉淀-焙烧的方法制备了对氟离子吸附效果较好的铁铝复合氧化物,该复合氧化物具有廉价,容易获得的优点;

(2)基于静态吸附法分别探讨了吸附剂中氧化物配比、吸附时间、吸附剂投加量、溶液初始浓度、溶液pH对氟离子吸附效果的影响。结果表明,当铁铝复合氧化物中铁、铝氧化物摩尔比为1:2,氟离子溶液初始浓度100 mg/L,固液比为4 g/L,溶液pH为6.0,吸附时间30 min时,该吸附剂对氟离子的吸附效果最佳,此时氟离子的去除率为92.5%。

参考文献:

- [1] Loganathan P, Vigneswaran S, Kandasamy J, et al. Defluoridation of drinking water using adsorption processes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 248/249(6): 1-19.

- 2) : 53 - 68.
- [2] 陈绪强. 南水北调中线工程对生态与环境的影响及对策[J]. 西安交通大学学报, 1999, 19(2) : 32 - 35.
- [3] 张平, 赵敏, 郑垂勇. 南水北调东线受水区水资源优化配置模型[J]. 资源科学, 2006, 28(5) : 87 - 94.
- [4] 李爱花. 南水北调东线工程蓄水系统运行风险分析[D]. 南京: 南京水利科学研究院, 2009.
- [5] 穆祥鹏, 陈文学, 崔巍, 等. 南水北调中线工程冰期输水特性研究[J]. 水利学报, 2011, 42(11) : 1295 - 1301 + 1307.
- [6] 黄会勇. 南水北调中线总干渠水量调度模型研究及系统开发[D]. 北京: 中国水利水电科学研究院, 2013.
- [7] Hirsch J E. An index to quantify an individual's scientific research output [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA, 2005, 102(46) : 16569 - 16572.
- [8] Sang Yanfang, Wang Zhonggen, Liu Changming, et al. Period identification in hydrologic time series using empirical mode decomposition and maximum entropy spectral analysis[J]. Journal of Hydrology, 2012, 424 - 425 (10) : 154 - 164.
- [9] 于延胜, 陈兴伟. R/S 和 Mann - Kendall 法综合分析水文时间序列未来的趋势特征[J]. 水资源与水工程学报, 2008, 19(3) : 41 - 44.
- [10] 胡江玲, 武胜利, 金海龙, 等. 艾比湖流域近 48 年来降水变化特征分析[J]. 干旱区资源与环境, 2010, 24(9) : 94 - 99.
- [11] 李占杰, 鱼京善. 黄河流域降水要素的周期特征分析[J]. 北京师范大学学报, 2010, 46(3) : 401 - 404.
- [12] 王文圣, 丁晶, 向红莲. 小波分析在水文学中的应用研究及展望[J]. 水科学进展, 2002, 13(4) : 515 - 520.
- [13] 王栋, 朱元牲. 基于 MEM1 谱分析的水文时间序列隐含周期特性研究[J]. 水文, 2002, 22(2) : 19 - 23.
- [14] Kumar S, Sharma V, Kishor K. Numerical and analytical investigations of thermosolutal instability in rotating Rivlin - Ericksen fluid in porous medium with Hall current[J]. Applied Mathematics and Mechanics, 1993, 34(4) : 501 - 522.
- [15] Labat D. Wavelet analysis of the annual discharge records of the world's largest rivers. [J]. Advances in Water Resources, 2008, 31(1) : 109 - 117.
- [16] Schaeffli B, Maraun D, Holschneider M. What drives high flow events in the Swiss Alps: Recent developments in wavelet spectral analysis and their application to hydrology [J]. Advances in Water Resources, 2007, 30(12) : 2511 - 2525.

(上接第 112 页)

- [2] 王雪征, 曹吉林, 陈学青. 复合膨润土的合成及其对氟离子的吸附[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(1) : 65 - 69 + 84.
- [3] 成娅, 周家斌, 王磊, 等. 焙烧态锂铝水滑石对水中氟离子吸附性能研究[J]. 环境污染与防治, 2012, 34(2) : 34 - 38.
- [4] 胡家朋, 吴代赦, 肖丽盈, 等. 羟基磷灰石的制备及其对水中氟离子的吸附[J]. 环境工程学报, 2015, 9(4) : 1823 - 1830.
- [5] Yu Xiaolin, Tong Sheng rui, Ge Maofa, et al. Removal of fluoride from drinking water by cellulose@ hydroxyapatite nanocomposites[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92(1) : 269 - 275.
- [6] Yadav A K, Abbassi R, Gupta A, et al. Removal of fluoride from aqueous solution and groundwater by wheat straw, sawdust and activated bagasse carbon of sugarcane[J]. Ecological Engineering, 2013, 52(2) : 211 - 218.
- [7] Patankar G V, Tambe A S, Kulkarni B D, et al. Defluorination of drinking water using pural (R) MG - 20 mixed hydroxide adsorbent [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2013, 224(9) : 1 - 13.
- [8] Alagumuthu G, Rajan M. Equilibrium and kinetics of adsorption of fluoride onto zirconium impregnated cashew nut shell carbon [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 158(3) : 451 - 457.
- [9] 刘成, 胡伟, 李俊林, 等. 用于地下水除氟的羟基磷灰石制备及其除氟效能[J]. 中国环境科学, 2014, 34(1) : 58 - 64.
- [10] 郑冬冬, 张永清. 水中氟离子改性活性炭去除效果研究[J]. 食品工业, 2015, 36(7) : 133 - 135.
- [11] 岳雪涛, 孙康宁, 冯立明. 羟基磷灰石对氟离子的吸收作用[J]. 人工晶体学报, 2015, 44(4) : 1143 - 1148.
- [12] Sivasankar V, Ramachandramoorthy T, Chandramohan A. Fluoride removal from water using activated and MnO₂ - coated tamarind fruit (Tamarindus indica) shell: Batch and column studies [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177(1 - 3) : 719 - 729.
- [13] 邓慧, 廖学品. 胶原纤维负载铝对氟离子和磷酸根的吸附去除[J]. 精细化工, 2013, 30(1) : 80 - 84.
- [14] 程康, 陈良. 铁铝双金属氧化物深度去除水体中锑的性能研究[J]. 环境科技, 2015, 28(5) : 21 - 23.
- [15] 任刚, 余燕, 彭素芬, 等. 铁锰氧化物改性沸石对 CPZ 和 CTX 的吸附研究[J]. 工业水处理, 2015, 35(9) : 21 - 24.