

几种改性活性氧化铝颗粒吸附剂除氟实验研究

党 丹 丁文明* 霍亚坤

(北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029)

摘 要: 采用几种铝盐与铁盐,对相同粒径的颗粒活性氧化铝进行了吸附剂改性,并以优选了的改性方案为基础,研究了不同吸附剂粒径对吸附效果的影响。结果表明,活性 Al_2O_3 经改性后的静态吸附量是未改性的 1.5~2 倍;动态试验中,改性活性 Al_2O_3 的穿透时间为 1.5~3.3 d。用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 改性活性 Al_2O_3 的除氟效果较好。 $\Phi 1 \sim 2$ mm 改性活性 Al_2O_3 的除氟性能远比 $\Phi 2 \sim 3$ mm 改性活性 Al_2O_3 的好,前者的静态吸附量是后者的 1.5 倍左右,动态试验中,前者的穿透时间为 11 d,远长于后者(3.3 d)。

关键词: 活性氧化铝;颗粒;改性;除氟

中图分类号: TQ085.41

引 言

氟是一种人体必需的微量元素,但摄入过量氟会导致慢性氟中毒,因此饮用水除氟十分必要。除氟技术主要有化学沉淀法、反渗透法、离子交换法、吸附法。其中,化学沉淀法通常只能将高浓度的氟降到 10 mg/L 左右^[1],故只能作为饮用水除氟的预处理;反渗透法使用的动力消耗较大^[2];常见的阴离子交换树脂对氟离子的选择性很小^[3],容易受到其他离子的干扰。

目前对于小区域的饮用水除氟,常用处理技术是吸附法,吸附剂主要有活性 Al_2O_3 、稀土氧化物、沸石等^[4],其中常用的吸附剂为颗粒活性 Al_2O_3 (GAA)。GAA 投入水中后,可产生物理吸附作用,尤其对氟离子的亲和作用很强,并且通过不同方法改性,氟离子的吸附容量仍可提高。如在 GAA 表面进行锰涂层处理,其除氟容量是 GAA 的 2.65 倍^[5];用镁盐改性 GAA,相同条件下除氟容量是 GAA 的 2 倍^[6]。但是这两种改性方法都需要高温加热,不利于实际应用。

为避免上述改性方法的缺陷,本文采用铝盐和铁盐溶液直接浸泡的方法对 GAA 进行改性,得到改

性 GAA(MGAA),并分析比较了不同改性物的除氟性能,得出较好的改性方法。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

$\Phi 2 \sim 3$ mm GAA,北京市东环联合化工厂; $\Phi 1 \sim 2$ mm GAA,河南省巩义市宏达滤料厂; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$,分析纯,上海美型化工股份有限公司; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$,分析纯,天津市福晨化学试剂厂; FeSO_4 ,分析纯,北京化工厂; NaF 、 KNO_3 ,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

DH-101 型电热恒温鼓风干燥箱,北京利康达圣科技发展有限公司;HZQ-X100 型恒温振荡培养箱,太仓市实验设备厂;PF-1 型氟离子电极,上海康仪仪器有限公司;HJ-3 数显恒温磁力搅拌器,常州国华电器有限公司。

1.2 吸附剂材料的制备

分别准确称取 3 份 300 g 洗净干燥后的 $\Phi 2 \sim 3$ mm GAA,放入 600 mL 0.25 mol/L 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 以及 0.5 mol/L FeSO_4 溶液中,浸泡 24 h 后过滤、洗净,在 105 °C 下干燥 20 h,冷却,得到 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 改性 GAA ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA)、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 改性 GAA ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA) 和 FeSO_4 改性 GAA (FeSO_4 -MGAA),密封保存待用。 $\Phi 1 \sim 2$ mm $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 的制备方法与 $\Phi 2 \sim 3$ mm $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 相同。

1.3 静态吸附试验

将 (100 ± 3) mg 吸附剂加入 100 mL 含氟水样

收稿日期: 2009-12-18

基金项目: 国家重大科技专项(2009ZX07425)

第一作者: 女,1988 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: dingwm@mail.buct.edu.cn

中,水样的 pH 值在 7 左右,将水样放入恒温振荡器中,在 25 ℃、180 r/min 的条件下连续振荡设定时间,测定溶液中剩余氟离子质量浓度。

1.4 动态吸附试验

吸附柱 $\Phi 22 \text{ mm} \times 755 \text{ mm}$ 为 PVC 柱,进水氟质量浓度为 5 mg/L, pH 在 7 左右,流速为 0.6 L/h,空速为 2 h^{-1} 。每隔一定时间测定出水氟质量浓度,进行穿透曲线作图。

1.5 吸附剂吸附量的计算

通过式(1)计算吸附剂的吸附量 q_e , mg/g。

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e) \times V_0}{m} \quad (1)$$

其中: ρ_0 为氟溶液起始质量浓度, mg/L; ρ_e 为吸附平衡后溶液中氟质量浓度, mg/L; V_0 为吸附液起始体积, mL; m 为吸附剂质量, g。

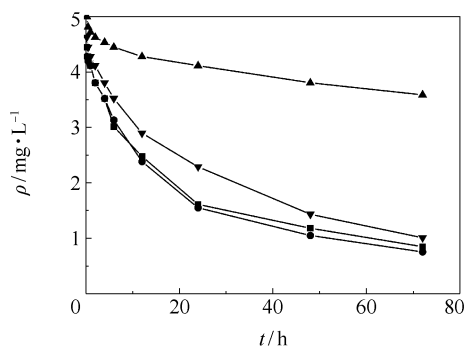
2 结果与讨论

2.1 不同改性方法对除氟效果的影响

为比较 GAA 的不同改性方法对除氟效果的影响,将 $\Phi 2 \sim 3 \text{ mm}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA、 FeSO_4 -MGAA 及 GAA 在吸附速率、吸附等温线和穿透曲线等除氟性能进行比较。

2.1.1 MGAA 的吸附速率曲线

3 种 MGAA 和 GAA 的吸附速率曲线如图 1。由图 1 可见, MGAA 的吸附速率曲线比 GAA 的变化幅度大。在吸附最初的 10 h 内, MGAA 和 GAA 的吸附速率较快, 10 h 后 MGAA 和 GAA 的吸附速率减缓。MGAA 除氟吸附速率明显比 GAA 的快, 在相同的时间内, MGAA 的除氟效果以 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA



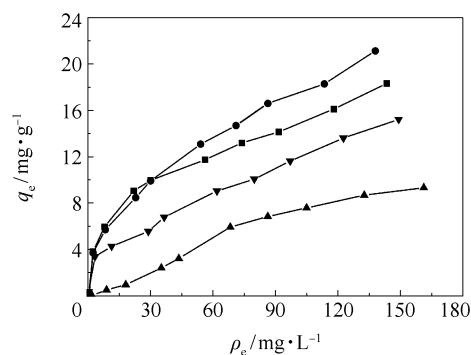
▲ GAA; ● $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA; ■ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA;
▼ FeSO_4 -MGAA

图 1 3 种 MGAA 和 GAA 吸附速率曲线
Fig. 1 Fluoride absorption of three samples of MGAA and GAA

最好, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 次之, FeSO_4 -MGAA 最差。

2.1.2 MGAA 的吸附等温线

吸附反应 48 h, 3 种 MGAA 和 GAA 的吸附等温线如图 2。由图 2 可见, MGAA 的吸附等温线都在 GAA 的之上, 在平衡质量浓度小于 50 mg/L 时, MGAA 的吸附量是 GAA 的 2 倍左右, 在平衡质量浓度大于 50 mg/L 时, MGAA 的吸附量是 GAA 的 1.5 倍左右, 这说明 MGAA 的除氟效果特别是在低平衡质量浓度时优于 GAA。



▲ GAA; ● $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA; ■ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA;
▼ FeSO_4 -MGAA

图 2 3 种 MGAA 和 GAA 吸附等温线

Fig. 2 Absorption isotherms of fluoride on three samples of MGAA and GAA

2.1.3 MGAA 的穿透曲线

3 种 MGAA 及 GAA 除氟穿透曲线如图 3。由图 3 可见, 在吸附柱运行的最初 7 d, 出水氟质量浓度增加较快, 以后逐渐变慢, 直至最后出水氟质量浓度几乎不变。以饮用水标准^[7] 氟质量浓度界限 1.0 mg/L 为出水的穿透界限, GAA 吸附柱出水始终未低于该值, 即其穿透时间为 0 d, 其除氟效果明显低于其他 3 种 MGAA。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 的穿透时间为 3.3 d, 比 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 的穿透时间 (2.5 d) 稍长, FeSO_4 -MGAA 的穿透时间较短, 为 1.5 d。在动态吸附试验中, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 的穿透时间相差不大, 但较 FeSO_4 -MGAA 的穿透时间长, MGAA 除氟效果明显优于 GAA, 这说明, GAA 经改性后除氟容量大大增加。

2.2 粒径对 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 除氟效果的影响

由上述结果可知, GAA 经改性后明显提高了除氟容量, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 的除氟效果较好, 且两者没有明显差别。现以粒径为 $\Phi 1 \sim 2 \text{ mm}$ 和 $\Phi 2 \sim 3 \text{ mm}$ 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 为例说明粒径的不同对除氟效果的影响。

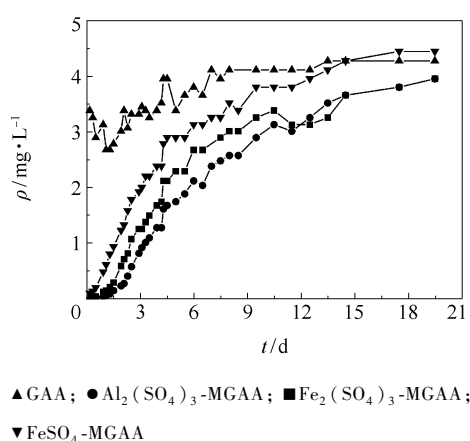
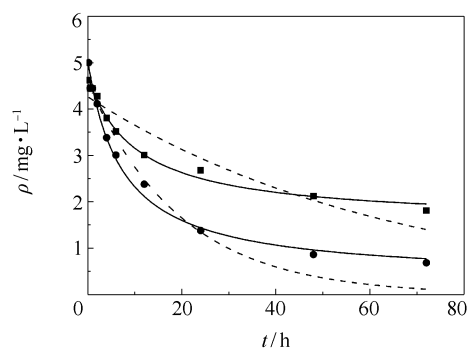


图3 3种MGAA和GAA穿透曲线

Fig. 3 Breakthrough curves for three samples of MGAA and GAA

2.2.1 不同粒径 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 的吸附速率曲线

两种粒径 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 的吸附速率曲线如图4。由图4可见,两种粒径 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 的吸附速率曲线变化趋势相似,但 $\Phi 1 \sim 2 \text{ mm}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 的吸附速率曲线比 $\Phi 2 \sim 3 \text{ mm}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 的变化幅度大,在反应的最初 10 h 内, $\Phi 1 \sim 2 \text{ mm}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 的反应速率较快,10 h 后两种粒径 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 的吸附速率减缓。分别用一级速率方程和二级速率方程对两种粒径 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 的吸附速率曲线进行拟合,从图4可明显看出两种粒 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 较符合二级速率方程。 $\Phi 2 \sim 3 \text{ mm}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 的吸附平衡质量浓度是 $\Phi 1 \sim 2 \text{ mm}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 的 2.7 倍左右,这说明后者的除氟性能比前者的好。



● $\Phi 1 \sim 2 \text{ mm}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA; ■ $\Phi 2 \sim 3 \text{ mm}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA;

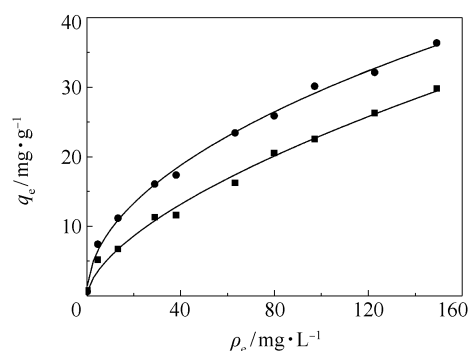
-----一级速率方程拟合; ————二级速率方程拟合

图4 不同粒径 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 吸附速率曲线

Fig. 4 Fluoride absorption onto $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA with different particle sizes

2.2.2 不同粒径 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 的吸附等温线

吸附反应 48 h, 两种粒径 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 的吸附等温线如图5。由图5可见, $\Phi 1 \sim 2 \text{ mm}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 的吸附等温线在 $\Phi 2 \sim 3 \text{ mm}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 的之上, 在相同的平衡氟质量浓度下, 前者的吸附量是后者的 1.5 倍左右。对吸附等温线用 Freundlich 方程拟合, 相关系数大于 0.99, 这说明两种粒径 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 均较符合 Freundlich 方程。



● $\Phi 1 \sim 2 \text{ mm}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA; ■ $\Phi 2 \sim 3 \text{ mm}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA;

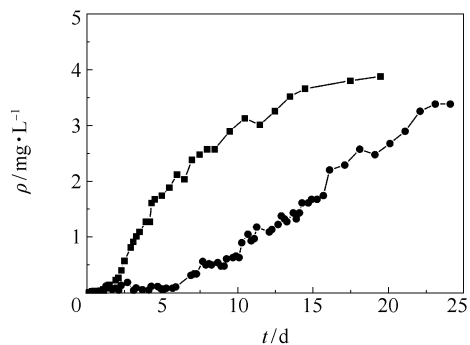
——— Freundlich 方程拟合

图5 不同粒径 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 吸附等温线

Fig. 5 Absorption isotherms of fluoride on $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA with different particle sizes

2.2.3 不同粒径 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 的穿透曲线

两种粒径 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 的穿透曲线如图6。由图6可见, 在吸附柱运行的最初 7 d, 出水氟质量浓度增加较快, 以后逐渐变慢, 直至最后出水氟质量浓度几乎不变。 $\Phi 1 \sim 2 \text{ mm}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 的穿透时间为 11 d, 而 $\Phi 2 \sim 3 \text{ mm}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 的穿透时间为 3.3 d, 前者的穿透时间比后者的长约 8



● $\Phi 1 \sim 2 \text{ mm}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA; ■ $\Phi 2 \sim 3 \text{ mm}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA

图6 不同粒径 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA 穿透曲线

Fig. 6 Breakthrough curves for $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -MGAA with different particle sizes

d。这说明, $\Phi 1 \sim 2 \text{ mm Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MGAA}$ 的除氟效果明显优于 $\Phi 2 \sim 3 \text{ mm Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MGAA}$ 。

3 结论

(1) 对于 $\Phi 2 \sim 3 \text{ mm MGAA}$, 3 种 MGAA 除氟效果均明显优于 GAA, MGAA 的静态吸附量是 GAA 的 1.5 ~ 2 倍; 动态试验中, MGAA 的穿透时间为 1.5 ~ 3.3 d。在 MGAA 中, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MGAA}$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MGAA}$ 的除氟效果较好, 且两者除氟效果相差不大。

(2) 对于不同粒径 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MGAA}$, $\Phi 1 \sim 2 \text{ mm Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MGAA}$ 的静态吸附量是 $\Phi 2 \sim 3 \text{ mm Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MGAA}$ 的 1.5 倍左右; 动态试验中, $\Phi 1 \sim 2 \text{ mm Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MGAA}$ 的穿透时间为 11 d, 而 $\Phi 2 \sim 3 \text{ mm Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MGAA}$ 的穿透时间为 3.3 d, 前者的除氟效果远比后者的好。

参考文献:

- [1] 李雪玲, 刘俊峰, 李培元. 石灰沉淀法除氟的应用[J]. 水处理技术, 2000, 26(6): 359 - 361.
Li X L, Liu J F, Li P Y. Principle and application of fluoride removal by lime sedimentation method[J]. Technology of Water Treatment, 2000, 26(6): 359 - 361. (in Chinese)
- [2] 刘家祺. 分离过程与模拟[M]. 北京: 清华大学出版社, 2007: 276.
Liu J Q. Separation Processes and Simulation[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2007: 276. (in Chinese)
- [3] Mohapatra M, Anand S, Mishra B K, et al. Review of fluoride removal from drinking water[J]. Journal of Environmental Management, 2009, 91: 67 - 77.
- [4] 胡小玲, 管萍. 化学分离原理与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 227.
Hu X L, Guan P. Principles and Techniques of Chemical Separation[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 227. (in Chinese)
- [5] Maliyekkal S M, Sharma A K, Philip L. Manganese-oxide-coated alumina: A promising sorbent for defluoridation of water[J]. Water Research, 2006, 40: 3497 - 3506.
- [6] 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: 183 - 192.
- [7] GB 5749—2006 生活饮用水卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
GB 5749—2006 Standards for drinking water quality[S]. Beijing: Standards Press of China, 2006. (in Chinese)

Fluoride removal by several modified granular activated alumina samples

DANG Dan DING WenMing HUO YaKun

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A series of granular activated alumina samples have been modified with different aluminum and iron salts, and a comparative study of their adsorption performance in fluoride removal was carried out. The effect of the diameter of the granular sorbent particles on adsorption performance was also investigated. The results showed that the defluoridation performance of the activated alumina was significantly enhanced by modification, and the static adsorption capacities of the modified activated alumina samples were 1.5 - 2 times of that of the unmodified support. In a column experiment, the breakthrough times of the modified activated alumina samples were 1.5 - 3.3 days. Activated alumina modified by $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ showed the best defluoridation performance. The defluoridation performance of the 1 - 2 mm sorbent was found to be clearly superior to that of the 2 - 3 mm sorbent. The static adsorption capacity of the 1 - 2 mm sorbent was 1.5 times of that of the 2 - 3 mm sorbent. In a column experiment, the breakthrough time of the 1 - 2 mm sorbent was 11 days, which was much longer than that for the 2 - 3 mm sorbent.

Key words: activated alumina; granular; modification; defluoridation

<http://www.journal.buct.edu.cn>