

# 铁-镧复合氧化物颗粒吸附剂 除氟性能研究

霍亚坤<sup>1</sup>, 黄霞<sup>2</sup>, 丁文明<sup>1</sup>, 党丹<sup>1</sup>

(1. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029; 2. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

**摘要:**对制备的铁-镧复合氧化物颗粒吸附剂进行了除氟性能评价,结果显示该吸附剂最大吸附量为 12.1 mg/g, 24 h 内达到吸附平衡, 吸附速率遵从拟一级反应, 其吸附等温线符合 Langmuir 吸附模型, 最佳吸附 pH 是 5~7。主要干扰离子影响顺序为  $\text{HCO}_3^- > \text{HPO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 。该吸附剂与颗粒活性氧化铝进行了连续吸附对比实验, 结果显示前者的穿透时间大大高于后者, 前者动态吸附量为后者的 3 倍。

**关键词:**铁-镧复合氧化物; 颗粒吸附剂; 除氟; 吸附

中图分类号: TU991.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)02-0057-03

## A study of fluoride removal by granular iron-lanthanum complex hydroxide adsorbent

HUO Ya-kun<sup>1</sup>, HUANG Xia<sup>2</sup>, DING Wen-ming<sup>1</sup>, DANG Dan<sup>1</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** The fluoride removal performance of a prepared granular iron-lanthanum complex hydroxide adsorbent is evaluated. Results show that it has a maximum adsorption capacity of 12.1 mg/g, and can reach equilibrium within 24 hours. The adsorption kinetics is in accordance with first order reaction rate equation and the adsorption isotherm is in accordance with Langmuir model. The optimal adsorption, in terms of pH is at the range of 5-7, and the main interfering ions' affecting sequences are  $\text{HCO}_3^- > \text{HPO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ . The comparison between continuous adsorption experiments of the granular iron-lanthanum complex hydroxide and granular activated alumina shows that the breakthrough time of the former one is much longer than that of the latter, with the dynamic adsorption capacity of 3 times as that of the latter.

**Key words:** Fe-La complex hydroxide; granular adsorbent; fluoride removal; adsorption

近年来国内外对含氟水的处理进行了大量研究,研究的除氟方法很多,如吸附<sup>[1]</sup>、沉淀<sup>[2]</sup>、离子交换<sup>[3]</sup>、唐南透析<sup>[4]</sup>、电渗析<sup>[5]</sup>、反渗透<sup>[6]</sup>和纳滤<sup>[7]</sup>等方法。吸附法对较低含氟水除氟最为简单、经济和有效,而吸附方法成败的关键在于吸附剂的适用性。一些天然材料如铝土矿、蛇纹石、沸石和膨润土<sup>[8-9]</sup>等虽然原料较为经济,但吸附能力太差;将其改性后的吸附量虽然有所增加,但操作复杂,使用周期短。一些稀土类吸附剂除氟效率高,但原料价格又十分昂贵。颗粒活性氧化铝(GAA)是应用最广泛的除氟吸附剂,但仍有很多不足,如铝离子溶出超标,会对人体健康产生影响等。针对以上不利因素分析,笔者提出了一种新型的铁-镧复合氧化物颗粒吸附剂(GHFL),并对其除氟性能进行了间歇与连续吸附实验评价。

## 1 实验部分

### 1.1 主要材料

吸附剂为实验室自制,主要成分为氧化铁和氧化镧。制作方法是将  $\text{FeCl}_3$  和  $\text{FeSO}_4$  溶液按摩尔比 2:1 的比例混合,再加入  $\text{LaCl}_3$  溶液使 Fe 和 La 的摩尔比为 4:1。在机械搅拌下,以浓度 5 mol/L 的 NaOH 溶液为沉淀剂进行中和沉淀反应,直至反应混合物 pH 达到 6~7。反应完全后,在沉淀中加入 PVA 溶液,然后用离心机以 4 000 r/min 对沉淀物进行脱水,将脱水后的泥饼通过模具挤压成型,并将成型颗粒放到硼砂溶液中固定 3 h,最后将颗粒在 80℃ 下恒温烘干,封装待用。所得吸附剂外观呈柱状,柱直径 2.5~3.5 mm,堆密度 1.05 g/mL,测定得知其比表面积 123.5  $\text{m}^2/\text{g}$ ,平均机械强度 37 N/grain。

收稿日期: 2009-11-06

基金项目: 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室开放基金(09K04ESPCT); 国家重大科技专项(2009ZX07425-006)

作者简介: 霍亚坤(1983-),女,硕士生;丁文明(1965-),男,博士,讲师,主要研究方向为吸附分离过程和水处理技术,通讯联系人,010-66466431,dingwm@mail.buct.edu.cn。

### 1.2 间歇实验

间歇实验采用恒温振荡法,实验方法为称取定量吸附剂放入塑料锥形瓶中,再加入 100 mL 设定初始浓度的 F<sup>-</sup> 溶液,盖好瓶盖,放入空气恒温振荡器中振荡反应。振荡器温度设定为 25℃,转速 180 r/min。一定时间后从振荡器中取出锥形瓶,取上清液测定 F<sup>-</sup> 浓度,并计算其吸附量。F<sup>-</sup> 浓度采用氟离子电极法测定,pH 用 pH 计测定。采用间歇实验分别测定了吸附速率、吸附等温线、pH 影响、共存离子影响。

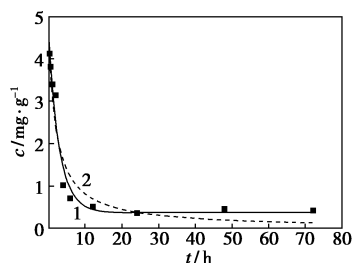
### 1.3 连续实验

连续实验采用吸附柱法,称取 147 g 吸附剂装入直径 20 mm、高 110 cm 的吸附柱中,吸附剂体积为 140 mL。用自来水配制质量浓度为 5 mg/L 的含氟水溶液作为连续实验进水。采用恒流蠕动泵供水,设定进水流速 280 mL/h,SV = 2。以固定时间间隔在吸附柱出水端取样,测定出水的 F<sup>-</sup> 浓度并计算其吸附量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附速率曲线

取 1~10 号 250 mL 塑料锥形瓶,分别加入 100 mL 初始质量浓度为 5 mg/L 的 F<sup>-</sup> 溶液,再各加入大约 90 mg 颗粒吸附剂,恒温振荡。分别在 1/6、1/2、1、2、4、6、12、24、48、72 h 时依次取出 1~10 号锥形瓶,测试其溶液的氟浓度。以滤出液氟浓度对时间作图,结果如图 1 所示,吸附过程前 4 h 吸附速率较快,可达平衡吸附量的 80%,12 h 可达平衡吸附量的 90%,24 h 以后基本无变化,可认为吸附过程达到平衡,此时平衡质量浓度为 0.4 mg/L 左右。因此后续平衡实验均选择恒温震荡 24 h。



1—拟一级反应;2—拟二级反应

图 1 GHFL 吸附速率曲线

对吸附速率数据分别采用拟一级反应动力学模型和拟二级反应动力学模型<sup>[10]</sup>拟合,模型参数对比见表 1,通过相关系数比较可见,吸附速率较符合拟一级反应动力学,但其差别不明显。结合图形也可

看出,实验点与一级反应曲线更为接近。文献[10]报道了颗粒水合氧化铁吸附剂(GHF)的除氟吸附速率符合拟二级反应动力学,本实验的 GHFL 与前述 GHF 虽然存在相似的物化性质,但其吸附速率明显更接近拟一级反应速率方程。

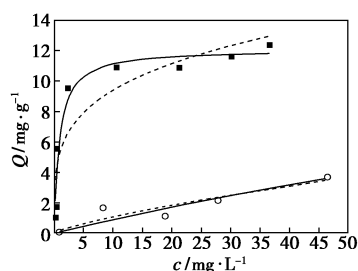
表 1 GHFL 吸附速率模型参数

	<i>k</i>	<i>C<sub>e</sub></i> /mg·L <sup>-1</sup>	<i>R</i>
拟一级反应	0.394 L/h	0.3590	0.977
拟二级反应	0.101 L/(mg·h)	0.0077	0.968

### 2.2 吸附等温线

取 1~8 号 250 mL 塑料锥形瓶,分别加入 100 mL 初始质量浓度为 1、2、5、10、20、30、40、50 mg/L 的 F<sup>-</sup> 溶液,再各加入大约 90 mg 吸附剂,恒温振荡 24 h 后,取出试样,测定溶液的 F<sup>-</sup> 浓度,并计算其吸附量。以吸附量对平衡浓度作图,结果如图 2 所示,在浓度为 2 mg/L 时,GHFL 的吸附量即达到最大吸附量的 80%,说明该吸附剂在低浓度下吸附效率较高。在实验浓度范围内,GHFL 基本可达到最大吸附量,显示该吸附剂非常适合低浓度下的吸附除氟。对比实验可见,参照吸附剂 GAA 在低浓度下吸附量随浓度增加缓慢。

应用 Langmuir 和 Freundlich 模型对实验数据的拟合效果如图 2,模型参数见表 2。



■—GHFL;○—GAA;—Langmuir 模型;--- Freundlich 模型

图 2 吸附等温线

表 2 吸附等温线模型参数

吸附剂	Langmuir			Freundlich		
	<i>q<sub>m</sub></i> /mg·g <sup>-1</sup>	<i>b</i> /L·mg <sup>-1</sup>	<i>R</i>	<i>k</i> /mg·g <sup>-1</sup>	<i>n</i>	<i>R</i>
GHFL	12.086	1.1213	0.9835	5.3079	0.2472	0.9140
GAA	19.585	0.0048	0.9156	0.1900	0.7711	0.9246

由图 2 和表 2 可看出 GHFL 数据与 Freundlich 模型相差较大,更符合 Langmuir 模型,相关系数比较同样支持这一结论。而 GAA 数据在实验浓度范围内,用两种模型拟合相关系数差别不大,但从表 2 中

Langmuir 模型参数 GAA 的  $q_m$  大于 GHFL 的  $q_m$  这一点,并参照图 2 中直观效果可以判断,Langmuir 模型对 GAA 的拟合并不合适。

### 2.3 pH 的影响

取 1~8 号 250 mL 塑料锥形瓶,分别加入 100 mL 初始质量浓度 5 mg/L 的  $F^-$  溶液,用稀 HCl 和稀 NaOH 调整其 pH 为 3~10,再加入约 90 mg 吸附剂,恒温振荡 24 h 后,取出试样测定溶液的  $F^-$  浓度,并计算其吸附量。结果如图 3 所示,吸附的最佳 pH 为 5~7,酸性和碱性条件下吸附性能均有较大幅度下降。由于吸附剂主要成分为氧化铁和氧化镧,对氟离子的吸附作用主要是由于水中的  $F^-$  可与铁和镧形成配位络合物,当  $pH > 7$  时,水中游离态  $OH^-$  增多,与  $F^-$  发生竞争,致使吸附剂吸附性能下降;另外,吸附剂的吸附作用也有一部分是靠静电作用, $Fe(OH)_3$  表面带正电,会对水中带负电的  $F^-$  有静电吸附作用,同样当  $OH^-$  增多时,会形成和  $F^-$  的竞争,不利于  $F^-$  的吸附。当 pH 过低时,酸性条件下会影响 HF 的电离,水中  $F^-$  浓度降低,同样影响吸附剂的吸附性能。

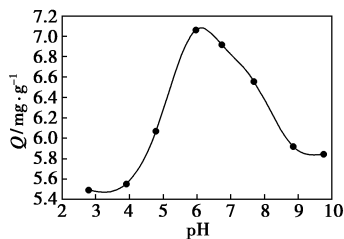


图 3 pH 的影响

### 2.4 共存离子影响

取 1~8 号 250 mL 塑料锥形瓶,分别加入 100 mL 初始质量浓度 5 mg/L 的  $F^-$  溶液,1 号瓶加入 5 mL 高纯水作为空白试样,2~8 号瓶再分别对应加入 5 mL 浓度均为 1 mol/L 的干扰溶液  $Na_2HPO_4$ 、 $NaHCO_3$ 、 $KCl$ 、 $MgCl_2$ 、 $Na_2SO_4$ 、 $KNO_3$  和  $CaCl_2$ ,最后再加入约 65 mg 吸附剂,恒温振荡 24 h 后,取出试样测定溶液中  $F^-$  浓度,并计算其吸附量。结果如表 3 所示,不同阴离子影响差异较大,干扰顺序为: $HCO_3^- > HPO_4^{2-} > SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^-$ 。

表 3 共存离子影响

干扰溶液	空白	$Na_2HPO_4$	$NaHCO_3$	$KCl$
吸附量/ $mg \cdot g^{-1}$	6.619	0.384	0.059	6.497
干扰溶液	$MgCl_2$	$Na_2SO_4$	$KNO_3$	$CaCl_2$
吸附量/ $mg \cdot g^{-1}$	4.760	2.309	5.305	5.772

$HPO_4^{2-}$  和  $HCO_3^-$  对氟吸附的影响很大,可能是  $HPO_4^{2-}$  和  $HCO_3^-$  同样会与铁和镧的活性位点结合,与  $F^-$  发生竞争吸附的原因。实验同时测定了加入干扰离子后溶液的 pH,加入  $Na_2HPO_4$  后溶液  $pH = 9.56$ ,加入  $NaHCO_3$  后溶液 pH 也有所上升,结合图 3 来看,当溶液呈碱性时,吸附量大幅下降,因此  $HCO_3^-$  和  $HPO_4^{2-}$  对吸附过程的干扰,还应包括 pH 升高的影响。而  $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $Cl^-$  对 pH 与吸附效果的影响不大。

### 2.5 连续实验

用自来水配制质量浓度为 5 mg/L 的含氟水溶液作为连续实验进水,采用恒流蠕动泵供水,设定进水流速 280 mL/h,  $SV = 2$ 。从开始进水时刻计时,开始前 2 d 内每 4 h 取样一次,之后每 6 h 取样一次,测定出水的  $F^-$  浓度,并计算其吸附量。用连续实验浓度数据作穿透曲线,如图 4 所示。吸附柱前 2 d 出水氟质量浓度很低,均在 0.2 mg/L 左右,第 3 d 达到 1 mg/L,3~8 d 增长较快,10 d 以后基本稳定在 3.7 mg/L 左右。以《生活饮用水卫生标准》<sup>[11]</sup> 规定的饮用水氟质量浓度上限值 1.0 mg/L 为穿透浓度,则 GHFL 的穿透时间为 3.2 d;而参比的 GAA 吸附柱的出水氟质量浓度最低仅能达到 2.7 mg/L,其穿透时间为 0 d。通过吸附量累积计算发现,GHFL 的动态吸附量为 GAA 的 3 倍。因此 GHFL 的除氟吸附性能明显优于 GAA。

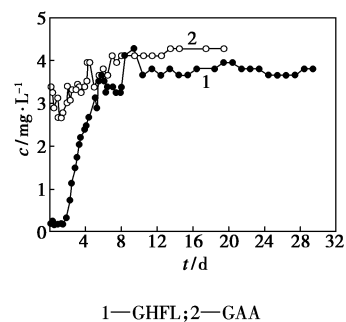


图 4 穿透曲线

## 3 结语

间歇实验结果显示,GHFL 吸附速率较快,24 h 可达吸附平衡,4 h 可达到平衡吸附量的 80%;吸附容量较大,最大吸附量 12.1 mg/g,在 5 mg/L 平衡浓度下可达最大吸附量的 80%;pH 优化范围 5~7,

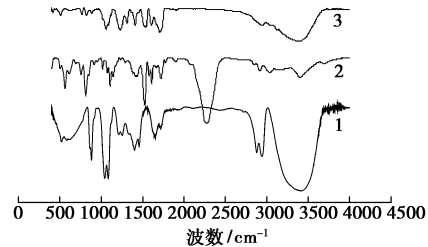
(下转第 61 页)

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚氨酯树脂的红外光谱(FT-IR)

图1为沙柳木粉降解液与MDI反应制得的聚氨酯树脂的红外光谱图。3 200~3 600  $\text{cm}^{-1}$ 的聚氨酯弹性体的一OH振动吸收明显变小,3 000  $\text{cm}^{-1}$ 出现1个较强的N—H振动吸收,这说明液化产物上的羟基已经基本和异氰酸酯基反应生成氨基甲酸酯基。异氰酸酯基在2 275  $\text{cm}^{-1}$ 的有明显吸收峰,在聚氨酯弹性体的图中该峰几乎完全消失,可见经过后硫化过程MDI上的异氰酸酯基已经基本反应完全。谱线D中1 718  $\text{cm}^{-1}$ 处的氨基酯基的吸收峰消失基团的特明显表明了一OH基与MDI上的异氰酸酯基反应生成了O—CO—NH基。木质素1252  $\text{cm}^{-1}$ 愈疮木型甲氧基上的C—O振动在合成聚氨酯后消失,而1 206  $\text{cm}^{-1}$ 处紫丁香环的C—O振动则发生了偏移,移至1 230  $\text{cm}^{-1}$ ,这明显证实了降解液中苯丙烷结构中苯环上的酚羟基已参加反应,对酚羟基旁边的C—O振动吸收造成了影响。可以得出结论,降解液上的羟基不论是醇羟基还是酚羟基都具有较高的反应活性,降解液已基本和MDI反应生成聚氨酯。同时根据图1还可以判断出新型聚氨酯弹性体中有少量游离的N—H基,较大部分的N—H基形成了氢键,而其1 718  $\text{cm}^{-1}$ 处的强吸收峰却表明聚氨酯弹性体的氨基羰基大部分处于游离状态,说明聚氨酯的硬段间没有形成明显的氢键。可以看出,

降解液的引入对聚氨酯微观结构的影响主要在于降解液本身参与反应形成软段而又同时破坏硬段的聚集并限制软段结晶,这可能是由于其本身的体型结构所影响。

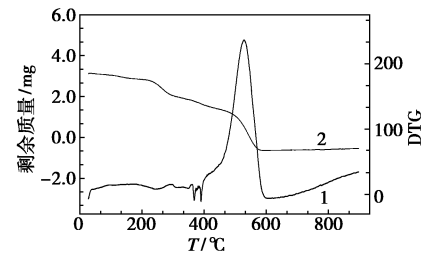


1—沙柳木材降解液;2—异氰酸酯MDI;3—聚氨酯弹性体

图1 沙柳木材降解液、异氰酸酯MDI、聚氨酯弹性体的红外光谱图

### 2.2 聚氨酯弹性体的热分析

由图2可看出,降解液合成聚氨酯比纯聚氨酯起始分解温度要高,纯聚氨酯430℃以下的分解了



1—DTG;2—TG

图2 沙柳木材降解液聚氨酯的DTG和TG谱图

(上接第59页)

基本接近中性; $\text{HCO}_3^-$ 与 $\text{HPO}_4^{2-}$ 对吸附除氟的干扰较大;连续实验结果显示,其吸附穿透时间大大高于GAA,动态吸附量为GAA的3倍。间歇与连续实验结果显示,GHFL具有优良的吸附除氟性能。

### 参考文献

- [1] Shihabudheen M M, Atul K S, Ligy P. Manganese-oxide-coated alumina: A promising sorbent for defluorination of water[J]. *Water Res*, 2006, 40(19):3497-3506.
- [2] Aldaco R, Gareia A, Irabien A. Calcium fluoride recovery from fluoride wastewater in a fluidized bed reactor[J]. *Water Res*, 2007, 41(4): 810-818.
- [3] Meenakshi S, Viswanathan N. Identification of selective ion-exchange resin for fluoride sorption[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2007, 308(2): 438-450.
- [4] Tor A. Removal of fluoride from water using anion-exchange membrane under Donnan dialysis condition[J]. *J Hazard Mater*, 2007, 141(3):

814-818.

- [5] Lahnid S, Tahaikt M, Elaroui K, et al. Economic evaluation of fluoride removal by electro dialysis[J]. *Desalination*, 2008, 230(1/2/3):213-219.
- [6] Joshi S V, Mehta S H, Rao A P, et al. Estimation of sodium fluoride using HPLC in reverse osmosis experiments[J]. *Water Treat*, 1992, 7(19):207-211.
- [7] Liu J, Xu Z, Li X, et al. An improved process to prepare high separation performance PA/PVDF hollow fiber composite nanofiltration membranes[J]. *Sep Purif Technol*, 2007, 58(1):53-60.
- [8] 周祖明,余春香.吸附法处理含氟废水的研究进展[J]. *离子交换与吸附*, 2001, 17(5):369-376.
- [9] 白卯娟,姜性义,王珂.含氟水治理方法的分析[J]. *青岛建筑工程学院学报*, 2002, 23(1):83-86.
- [10] Tang Y, Guan X, Wang J, et al. Fluoride adsorption onto granular ferric hydroxide: Effects of ionic strength, pH, surface loading, and major co-existing anions[J]. *J Hazardous Materials*, 2009, 171(1/2/3):279-287.
- [11] 中华人民共和国卫生部. GB 5479—2006 生活饮用水卫生标准[S].北京:中国标准出版社,2007. ■