

复合分子筛去除水中氟化物的研究

王琦 田媛* 马昆伦 赵进

(北京工商大学化学与环境工程学院, 北京 100048)

摘要 通过使用复合分子筛对模拟含氟水进行静态吸附实验,研究了复合分子筛对水中氟化物的吸附性能,并分析了吸附过程中温度、pH值和停留时间等因素对分子筛除氟效率的影响。结果表明,用80 g粒径<0.9 mm的分子筛处理150 mL浓度为5 mg/L的模拟含氟水,分子筛的除氟效率达到90%以上,而同样条件下天然沸石和改性涂铁沸石的去除率分别为23.35%和80.69%。分子筛的除氟效率随着温度呈现先上升后下降的趋势,50℃时去除效率达到最高,为92.7%;在弱酸性条件下的去除率比碱性条件要高,在pH=4时去除率最大,为91.8%;停留时间初始阶段与去除率保持正相关,在45 min后反应达到平衡。分子筛的吸附速率符合二级动力学方程 $dq_e/dt = k(q_e - q_t)^2$, 吸附等温线符合Langmuir方程。

关键词 复合分子筛 氟化物 水处理 吸附

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2010)05-1008-05

Study on removal of fluoride from water by composite molecular sieve

Wang Qi Tian Yuan Ma Kunlun Zhao Jin

(School of Chemical and Environmental Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract The ability of F.F composite molecular sieve for removing fluoride from water through static adsorption was studied on simulated fluorine water by using composite molecular sieve in this experiment. The effects of various factors, such as temperature, pH value, contact time consistency, on the removal efficiency during the adsorption of molecular sieve were analyzed. The results showed that: by using the composite molecular sieve with the amount of 80 g and the size of less than 0.9 mm to treat 150 mL fluoride water with the concentration of 5 mg/L, the fluoride removal efficiency of molecular is up to more than 90%, while the removal rates of natural zeolite and modified zeolite coated iron were 23.35% and 80.69% under the same conditions. The variation of the removal of F^- with the temperature increased first followed by decreasing, and reached the peak with the removal efficiency of 92.7% at 50℃. The removal of F^- was higher in weak acidic condition than alkali, and shown the best removal efficiency of 91.8% when pH=4. The contact time was proportional to the defluoridation efficiency at the initial stage and reached the equilibrium state in 45 min. The absorption rate followed the second-order kinetic equation $dq_e/dt = k(q_e - q_t)^2$ and the curve of absorption isotherm agreed with the Langmuir equation well.

Key words composite molecular sieve; fluoride; water treatment; absorption

氟是人体中必不可少的一种营养元素,人体每日对氟的需要量为0.5~1 mg,缺氟会使人患龋齿病。但摄入过量的氟,会使人体骨密度增大,骨质增生,骨骼变硬,导致血钙降低,血磷增多,从而引起特异性的地方性疾病,地氟病一般表现出氟斑釉质齿和氟骨症,对人的身体健康和日常生活有很大的影响。根据世界卫生组织公布,我国有4 500万~6 000万人饮用高氟水^[1]。如何减少水中氟的含量,研究经济可靠的除氟方法是我国当前重视的问题。

我国自来水的处理采用较落后的传统工艺,即用氯进行消毒,以去除水中悬浮及胶体物质为主,以

出水的浊度、色度和细菌总数为工艺控制的主要目标。对于我国污染日益严重的水体来说,经过传统工艺处理的水已经很难达到饮用水标准。而目前最流行的臭氧-活性炭深度处理技术,虽然能有效地控制水中的细菌总数和有机物,但是难以去除氟、砷等元素。对于高氟、高砷地区,不能达到很好的处理

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划项目(2009BADC2B00-04)

收稿日期:2009-05-15; 修订日期:2009-09-11

作者简介:王琦(1984~),男,硕士研究生,主要从事水污控制方面的研究工作。E-mail: wangqi84810@163.com

* 通讯联系人, E-mail: tianyuan0555@126.com

效果。

针对水中的氟化物,各国主要采用活性氧化铝吸附过滤、铝盐混凝沉淀法、电渗析、反渗透和骨炭吸附等方法。活性氧化铝吸附过滤法使用时间最长,一般认为是离子交换和吸附 2 种作用共存,但也有人认为只存在离子交换反应。混凝沉淀法只适用于含氟量较低($<5\text{ mg/L}$)、碱度高的软水除氟,不适用于处理高氟水。电渗析法费用大,技术要求高,运行再生频繁,不适用于分散式给水除氟^[2]。

复合分子筛是一种多功能净水滤料,可依据不同的范德华力和离子强度的大小,对分子和离子进行选择吸附和交换,从而达到去除效果。利用复合分子筛结合传统工艺去除水中的氟是一种比较新的方法,本实验的目的就是为了研究其除氟效果与影响因素,为以后投入实际应用做参考。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

实验中采用的是新型 F.F 复合分子筛,以下简称分子筛。通过 X 射线衍射和电子显微镜对其进行比表面积的性质分析。通过 X 衍射测定,这种分子筛是一种铝硅酸盐矿物,主要含有 Si、Al、Na 和 Ca 等元素以及少量的 Sr、Ba、K 和 Mg 等金属。

天然沸石来自河北省赤城县独石口沸石矿,成分主要为斜发沸石,还有蒙脱石、 α -方英石和少量的丝光石^[3]。改性涂铁沸石是以天然沸石为基础,在 1.5 mol/L 的 FeCl_3 溶液中浸泡后,在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干, $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下灼烧后,洗净备用^[4]。

电子显微镜使用的是捷克 TESCAN VEGAII 型电子显微镜,工作电压为 20 kV ,低真空下分辨率可达到 3.5 nm ,放大倍数为 $4\sim1\,000\,000$ 倍。通过电子显微镜的观察和与天然沸石进行对照发现。这种分子筛孔隙度高,从而导致分子筛具有更好的吸附性。

选取的分子筛比表面积 $>800\text{ m}^2/\text{g}$,粒径 $0.4\sim3\text{ mm}$,硬度 $3\sim4$,堆积密度 $0.8\sim1.0/\text{cm}^3$ 。实验所用分子筛用去离子水清洗干净后,在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干备用。

1.2 实验方法

静态实验采用恒温振荡器对分子筛的吸附性能和影响因素进行分析^[5]。

测量方法:氟离子选择电极法(GB 7884-1987);
处理水:由氟化钠(分析纯)与去离子水配制。

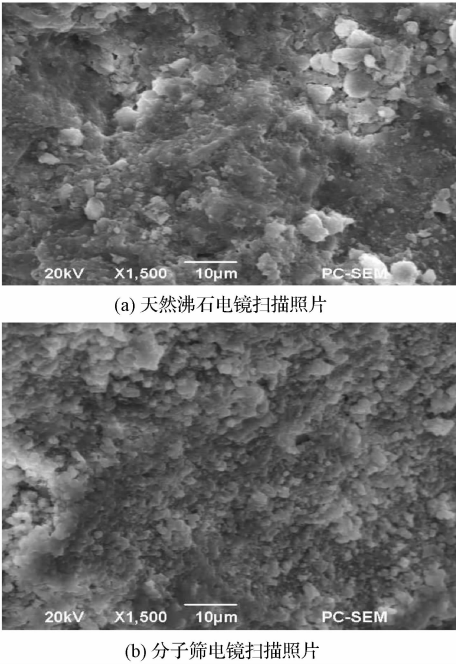


图 1 分子筛与活性斜发沸石的扫描电镜照片
Fig. 1 Electron microscope photos of composite molecular sieve and crude zeolite

2 实验内容及分析

2.1 不同材料与粒径的比较

分别称取天然沸石、经过改性的涂铁沸石和分子筛沸石 80 g ,加入 150 mL 浓度为 5 mg/L 的模拟含氟水,放入恒温振荡器,进行吸附实验,得到的结果见表 1。

表 1 3 种材料不同粒径的去除率
Table 1 Removal rates of three kinds of materials with different diameters

粒 径 (mm)	分子筛 (%)	涂铁沸石 (%)	天然沸石 (%)
>2	84.90	73.02	16.68
$0.9\sim2$	87.62	77.17	16.68
<0.9	90.75	80.69	23.35

结果表明,同种滤料之间,粒径变小时去除率有所增大,这是由于相同质量的情况下,粒径越小,滤料的比表面积则越大,导致吸附量有所上升,从而可以确定吸附量与材料的比表面积有着直接关系^[6]。在相同条件下,分子筛的去除效果全部高于 80% ,而改性涂铁沸石的去除效果在 $70\%\sim80\%$ 之间,普通沸石仅有 20% 左右。分子筛对于氟化物的去除效果要明显好于改性涂铁沸石和普通沸石。天然的

沸石的比表面积一般都在 $10 \sim 15 \text{ m}^2/\text{g}$, 比表面积远远小于分子筛, 且天然沸石孔径较大, 适合去除苯等大分子, 对氟的吸附效果并不好, 所以除氟效率低下。在经过涂铁改性后, 使铁离子负载在沸石内部或者表面, 通过铁离子与氟离子的亲和作用, 来去除水中的氟离子, 这样提升了沸石的除氟效果, 但由于比表面积较小, 孔径大, 吸附作用仍然不明显, 去除效果依然不及分子筛。

2.2 不同质量分子筛的除氟效果

配置 5 mg/L 的模拟含氟水 150 mL , 分别加入不同质量的分子筛沸石, 然后放置在恒温振荡器内, 在室温、转速为 120 r/min 的条件下进行震荡, 结果如图 2 所示。

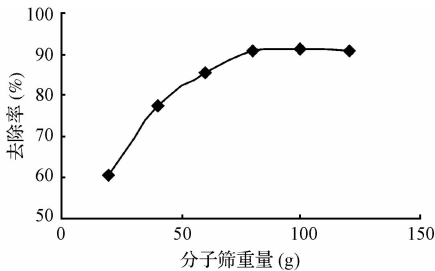


图 2 分子筛重量对氟化物去除率的影响
Fig. 2 Effect of mass of composite molecular on F^- removal efficiency

由图 2 可知, 复合分子筛对于水中的氟化物有较强的去除效果。当分子筛质量 $< 80 \text{ g}$ 时, 氟离子去除率随着分子筛质量的变化比较明显, 分子筛质量越大, 去除率越高。当分子筛的质量达到 80 g 后, 平衡浓度和去除率的变化则变得较小。这是因为分子筛表面的吸附活性中心是有限的, 所以活性中心上附着的铝离子也是有限的。分子筛数量不足的时候, 所附着的铝离子不足以同溶液中所有的氟离子进行交换作用, 仍有大量的氟离子存在于溶液当中。当分子筛质量达到 80 g , 分子筛上所附着的铝离子数目超过溶液中氟离子的数量, 离子交换作用较为彻底, 并达到平衡点^[7]。

根据实验所知, 60 g 分子筛可以处理 100 mL 、 5 mg/L 的含氟水, 使之达到生活饮用水卫生标准 (GB 5749-2006) 里所规定的氟化物浓度 $< 1.0 \text{ mg/L}$ 。达到 80 g 后, 去除效果基本保持不变, 去除率在 90% 左右。

2.3 水温对分子筛除氟效果的影响

图 3 显示了分子筛除氟效果随温度的变化, 可

知分子筛的除氟效率随着温度变化呈现先上升后下降的趋势, 在 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 时除氟效率最高, 当温度超过 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 之后随着温度的不断升高, 去除效率开始逐渐下降。这是因为氟离子与分子筛之间同时存在离子交换和物理吸附, 温度升高使溶液的布朗运动增大, 水中离子活度增大, 氟离子更容易与分子筛上的活性吸附中心相结合进行离子交换作用; 但当温度高于 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 后, 物理吸附开始发生离解, 导致总吸附量下降。

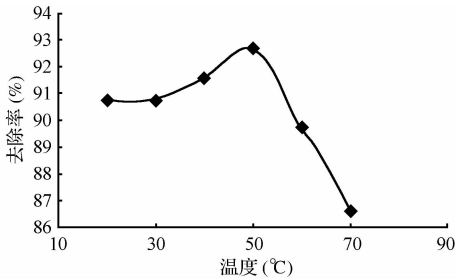


图 3 温度对氟化物去除率的影响
Fig. 3 Effect of temperature on F^- removal efficiency

2.4 pH 对分子筛除氟效果的影响

图 4 显示了分子筛除氟效果与 pH 之间的关系, 结果表明, 相同含氟的原水在 $\text{pH} = 4$ 附近吸氟容量最高。在碱性条件下去除效果有所下降。当水的 pH 值为 $6 \sim 8$ 时, 分子筛吸附阴离子的亲和力顺序为 $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$ 。分子筛对氟的最大吸附量在 $\text{pH} = \text{pK}_a$ 附近, 由于

$$[\text{AlnF}] = K_a [\text{AlnOH}] [\text{F}^-]$$

所以在酸性溶液中, $[\text{AlnF}]$ 为占优势的水化离子, 当水中 pH 较高时 OH^- 浓度较高, 大量占据了分子筛同水中阴离子的吸附位, 离子交换的平衡点受到影响, 氟化物的去除率相对降低^[8]。pH = 10 时相对 pH = 4 时, 除氟率下降了 3% 。

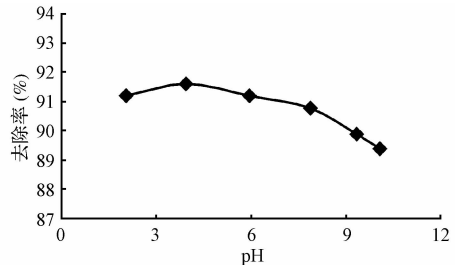


图 4 pH 对氟化物去除率的影响
Fig. 4 Effect of pH on F^- removal efficiency

2.5 停留时间对分子筛除氟效果的影响

停留时间与去除率之间最开始呈现显著的上升

趋势,后到大约 45 min 左右,开始呈现水平趋势,没有很明显的变化。说明在本实验条件下,分子筛吸附氟离子的吸附平衡时间约为 45 min。

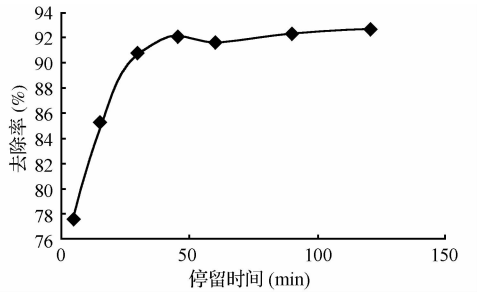


图 5 停留时间与氟化物去除率间的关系
Fig. 5 Effect of time on F⁻ removal efficiency

2.6 吸附速率和吸附等温线

吸附速率一般由拟一级动力学和二级动力学来研究。分别表示为:

一级动力学方程: $dq_e/dt = k(q_e - q_t)$

二级动力学方程: $dq_e/dt = k(q_e - q_t)^2$

其中:

- t ——时间 (min);
- q_e —— t 时刻的平衡吸附量 (mg/g);
- q_t —— t 时刻吸附量 (mg);
- k ——系数 (min^{-1}).

应用初始条件, $t = 0$ 时, $q_t = 0$, 经过积分, 可将二级动力学方程变形得:

$$t/q_t = 1/kq_e^2 + 1/q_e'$$

通过之前停留时间与平衡浓度关系的测定数值, 计算相关参数, 计算后 t/q_t 与 t 呈直线关系, 回归系数为 0.9980 (图 6), 证明与二级动力学方程拟合得较好。

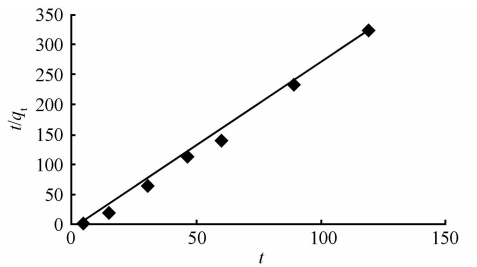


图 6 动力学方程拟和
Fig. 6 A plot according to the dynamics equation

通过吸附量与平衡浓度之间的关系, 发现吸附等温线与 Langmuir 吸附等温线有较好的拟合 (图 7), 回归系数为 0.9974。根据 Langmuir 的单分子吸

附理论, 固体表面均匀分布着突出点, 突出点上的原子和离子具有未饱和的价键力, 构成了一系列的溪谷作用点, 称之为表面吸附活性中心, 只有在吸附活性中心上才会发生吸附。并且每个活性中心只能吸附一个物质分子, 所以当活性中心全部占满时, 吸附量达到饱和值^[9]。

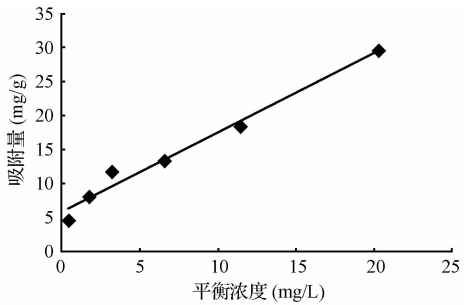
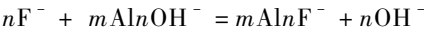


图 7 吸附等温线
Fig. 7 A plot according to the Langmuir model

3 机理讨论

分子筛的结构一般由三维硅 (铝) 氧格架组成, 一般是以硅氧四面体结构为基本单元, 当铝离子置换了硅的位置时, 由于有氧离子不能被中和, 从而呈现负电性, 为了中和其电性, 相应就有碱金属或碱土金属离子加入。硅氧四面体和铝氧四面体相互连接, 组成各种形状的结构, 并形成许多的孔穴和孔道。分子筛结构内部的孔穴和孔道通常都被水分子填充, 能在特定温度下而脱除, 脱除后留下的孔穴和孔道, 变成了泡沫状的结构, 具有吸附性质^[10]。

为了平衡分子筛结构中的电荷而进入分子筛晶体结构的碱金属或碱土金属离子, 可以被其他的离子所置换。分子筛在制备过程中吸附了大量铝离子, 并在表面形成羟基离子团, 水中的氟离子与分子筛表面的氢氧根离子发生离子交换, 总反应式如下:



通过离子交换反应, 吸附了电负性极强的氟离子, 从而达到了去除氟离子的目的。分子筛经特定的高温改性及化学活化后, 对氟离子有高选择交换性能。吸氟后的分子筛可用解析剂再生, 反复使用。

4 结 论

(1) F.F 复合型分子筛针对水中的氟离子有很好的处理能力。去除效果明显高于天然沸石和改性沸石。对于同种材料, 粒径较小时, 去除率较高。

(2)对于 150 mL 浓度为 5 mg/L 的含氟水,用 80 g 分子筛为最适,去除率达到 90.77%。

(3)除氟效率随着温度、pH 值、停留时间和入水浓度的变化而变化。除氟效率随着温度呈现先上升后下降的趋势,50 ℃ 时去除效率达到最高,达到 92.7%;在弱酸性环境条件下的去除率比碱性条件要高,在 pH = 4 时去除率最大,为 91.8%;停留时间初始阶段与去除率保持正相关,在 45 min 后反应达到平衡,之后出水浓度变化较小。

(4)分子筛吸附速率符合二级动力学方程,吸附等温线与 Langmuir 方程有很好的拟合。

参考文献

- [1] 高乃云,严敏,乐林生,等. 饮用水强化处理技术. 北京: 化学工业出版社, **2005**. 70 ~ 71
- [2] 刘晓园. 饮用水除氟技术的发展及应用. 中国给水排水, **1989**, 4(6): 31 ~ 33
- [3] 王先琼,孙善平,李家振,等. 河北省赤城县独石口沸石岩矿物学特征及其性能研究. 现代地质, **1993**, 7(3): 317 ~ 328
- [4] 赵良元,胡波,朱迟. 沸石的载铁改性及饮用水除氟试验研究. 环境科学研究, **2008**, 9(1): 168 ~ 173
- [5] 詹予忠. 活化斜发沸石吸附除水中氟的研究. 中国矿业, **2006**, 15(2): 68 ~ 70
- [6] 郑宝山. 地方性氟中毒及工业氟污染研究. 北京: 中国环境科学出版社, **1992**
- [7] Nigamananda Das. Defluoridation of drinking water using activated titanium rich bauxite. Journal of Colloid and Interface Science, **2005**, 24(4): 1 ~ 10
- [8] 陈方明,陆琦,于吉顺. 方沸石岩对含氟水的除氟研究. 化工矿物与加工, **2006**, 34(10): 12 ~ 14
- [9] 鄂学礼. 饮用水深度净化与水质处理器. 北京: 化学工业出版社, **2004**. 125 ~ 129
- [10] Sanjay P. Kamble. Defluoridation of drinking water using chitin, chitosan and lanthanum-modified chitosan. Chemical Engineering Journal, **2007**, 10(9): 173 ~ 180