

DOI :10.3969/j.issn.1004-6933.2010.06.020

沸石处理高氟水实验研究

潘 博^{1,2},冯启言^{1,2},李向东²

(1. 中国矿业大学环境与测绘学院,江苏 徐州 221008; 2. 江苏省资源环境信息工程重点实验室,江苏 徐州 221008)

摘要 :为研究原水含氟浓度、pH 值、吸附时间等因素对沸石除氟的影响,采用静态和动态两种方法进行沸石处理高氟水实验。结果表明,沸石吸附氟离子适宜的 pH 值为 6~8,溶液的氟离子浓度越高,沸石的平衡吸附量越大。25℃时按 Langmuir 吸附等温式拟合为 $q_e = 0.0078 C_e / (1 + 0.0767 C_e)$,按 Freundlich 吸附等温式拟合为 $q_e = 0.0114 C_e^{0.4897}$ 。沸石吸附柱越高,穿透时间越长,处理水量也越大,进水流速越低,吸附柱有效运行周期就越长。沸石柱经再生可重复使用。

关键词 :沸石;活化;除氟;高氟水

中图分类号 :X131.2 文献标识码 :B 文章编号 :1004-6933(2010)06-0089-04

Experimental study on treatment of high-fluoride water through zeolite

PAN Bo^{1,2}, FENG Qi-yan^{1,2}, LI Xiang-dong²

(1. School of Environmental Science and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Resources and Environmental Information Engineering, Xuzhou 221008, China)

Abstract :The factors influencing the defluorinating capacity of activated zeolite, including fluorine concentration, pH value, and absorption time, were studied. The results indicated that the appropriate pH value was 6 to 8 for the fluorine adsorption of zeolite. The higher the initial concentration of fluorine was, the larger the equilibrium adsorption of zeolite. At 25℃ the equilibrium adsorption process could be described by the Langmuir adsorption isotherm, $q_e = 0.0078 C_e / (1 + 0.0767 C_e)$, and the Freundlich adsorption isotherm, $q_e = 0.0114 C_e^{0.4897}$. When the height of the column of zeolite was high, the penetration time increased and the amount of water treated was larger. The effective operation period of zeolite was longer when the flow rate of the raw water was low. The columnation of zeolite can be reused after regeneration.

Key words :zeolite; activation; fluoride removal; heavy fluorinated water

氟是人体所必需的微量元素,但摄入过量可引起中毒。我国生活饮用水卫生标准规定,饮用水中氟化物质量浓度必须小于等于 1.0 mg/L ^[1]。若长期饮用氟质量浓度超标的水,会引发氟斑牙和氟骨病^[2]。我国地方性氟中毒比较广泛,降低饮用水中的氟质量浓度是保障高氟水地区居民健康的重要措施。国内外对许多除氟方法进行了研究,其中沸石吸附法除氟^[3]在高氟饮用水的处理中应用最为广泛。

沸石是一种廉价易得的吸附材料,它是由硅

(铝)氧四面体连成三维格架的晶体矿物,具有良好的耐酸耐碱性、热稳定性、离子交换性能和空洞的骨架结构,拥有巨大的比表面积。沸石孔道和孔穴中存在着多种碱金属或碱土金属离子和水分子,它们与格架的联系较弱,能被其他阳离子交换。研究表明,天然沸石由于孔道堵塞,直接使用吸附效果较差^[4],笔者采用硫酸镁对天然沸石改性, Mg^{2+} 取代了样品中的 Fe^{3+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Si^{4+} 、 Al^{3+} 等离子,形成具有较强极性的镁的羟基络合物, SO_4^{2-} 则与镁的羟基络合

物配位,以维系电价平衡。由于 Mg^{2+} 的离子半径相对较小,取代以后,使得样品孔径变大, F^- 更容易进入孔道,取代 SO_4^{2-} 形成稳定的络合物^[5],易增强沸石对 F^- 的吸附作用。

1 材料和方法

1.1 材料

菱沸石呈灰色,购自河南巩义市科源净水材料厂,粒径 $1 \sim 2\text{mm}$,密度 2.6g/cm^3 ,孔径 $0.37 \sim 0.42\text{nm}$,二氧化硅质量分数 66% ,沸石组成质量分数为: SiO_2 为 66% , TiO_2 为 0.08% , Al_2O_3 为 12.84% , Fe_2O_3 为 1.46% , MgO 为 0.86% , CaO 为 1.67% , Na_2O 为 1.32% , K_2O 为 1.00% ,烧失量为 6.22% ,其他 8.55% 。

高氟原水为去离子水加氟化钠配制而成。将 2.21g 氟化钠溶于 1000mL 容量瓶中,配制成氟离子质量浓度为 1000mg/L 的氟化钠标准储备液,再根据需要稀释到一定浓度进行实验。

1.2 仪器

PE-1 型氟离子选择电极, Thermo Orion 710A + 离子计, pH 玻璃电极, HYG-Ha 型回转式恒温调速摇瓶柜, HG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱, YP202N 型电子天平, JB-1A 磁力搅拌器。

1.3 实验方法

氟离子浓度测定采用氟离子选择电极法^[6]。沸石采用 $u(\text{NaOH}) = 2\%$ 溶液清洗,活化及再生采用 $c(\text{MgSO}_4) = 1\text{mol/L}$ 在恒温 25°C 条件下震荡 24h 。

1.3.1 静态实验方法

将 1g 沸石与 50mL 含氟水(浓度见第 2 节)混合震荡,转速 180r/min 。到一定时间测定溶液中氟离子浓度。

1.3.2 动态实验方法

动态实验采用直径 3cm ,长 60cm 的有机玻璃柱内装沸石处理高氟水。将 $\rho = 2\text{mg/L}$ 的高氟水($\text{pH} = 6 \sim 7$,水温 $= 25^\circ\text{C}$)以一定流速向下通水,每隔一定时间测定出水氟离子浓度。在本实验中当出水氟离子质量浓度为 1.0mg/L 时,记为穿透点。

2 结果与分析

2.1 静态实验结果与分析

2.1.1 吸附时间对除氟效果的影响

配制 $\rho = 3\text{mg/L}$ 的含氟溶液进行静态实验,按照不同震荡反应时间,研究活化沸石对 F^- 的吸附容量,实验结果如图 1。

由图 1 可知,沸石对氟离子的吸附量随着时间的延长而增加,前 120min 变化较快,之后开始减缓, 300min 时基本稳定,此时的该沸石的吸附质量比为

0.018mg/g ,吸附接近平衡。实验表明,沸石可以快速吸附,当表面吸附饱和时,延长震荡反应时间可以促进沸石孔道中的离子交换的进行,提高吸附量,但吸附存在一个平衡点,随着平衡点的接近,沸石吸附量的变化逐渐减缓,直至达到平衡点时不再变化。

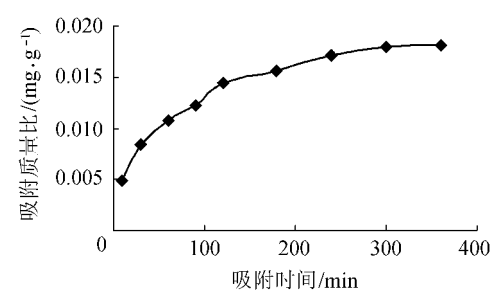


图 1 吸附时间与吸附量的关系

2.1.2 原水 pH 值对吸附量的影响

分别调节原水 pH 值为 4.0 、 5.0 、 6.0 、 7.0 、 8.0 和 9.0 ,采用 $\rho = 3\text{mg/L}$ 的含氟水溶液做 6 组静态实验,实验结果见图 2。在 $\text{pH} = 9.0$ 时,沸石的吸附量最小,吸附效果最差, pH 值为 6.0 、 7.0 、 8.0 时吸附效果较好,此时该沸石有较强的除氟能力,过酸或过碱条件不利于沸石吸附。

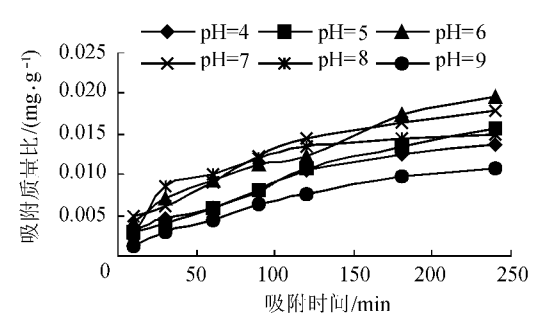


图 2 不同 pH 条件下吸附时间与吸附量的关系

这是因为在强酸条件下, F^- 与 H^+ 生成 HF ($K = 1.5 \times 10^3$) 或 HF_2^- ($K_{\text{HF}^-} = 3.9$),部分 F^- 被固定,同时在强酸条件下,沸石中的 OH^- 与 H^+ 发生反应,减少了与 F^- 交换的阴离子,故沸石交换容量下降;在强碱性条件下,由于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 絮体大量生成,使沸石中发生交换的孔道部分堵塞,使镁型活化沸石交换容量下降。另外,可能与镁离子在强酸条件下会被洗脱有关。因此,适宜该沸石除氟的 pH 范围为 $6 \sim 8$,这与饮用水要求的 pH 范围($6.5 \sim 8.5$)^[1]基本一致,满足日常饮用水除氟对 pH 的要求。

2.1.3 氟离子浓度对沸石吸附的影响

稀释氟化钠标准储备液,配制质量浓度分别为 3.0mg/L 、 5.0mg/L 、 8.0mg/L 、 25mg/L 、 50mg/L 、 75mg/L 和 100mg/L 含氟水溶液进行静态实验,震荡一定时间测量各溶液氟离子浓度,直至浓度基本不变,得出平衡质量浓度(C_e)与平衡吸附质量比(q_e)之间的关系,见图 3。

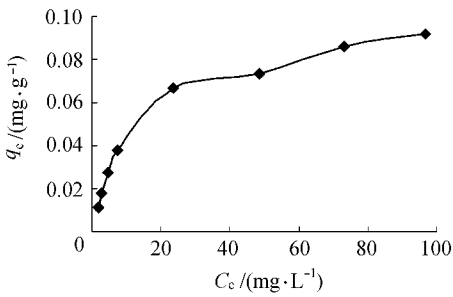


图3 沸石的吸附等温线

从图3可以看出,氟离子浓度越高,沸石的平衡吸附量越大。理想条件下,同种物质的吸附量是一定的,但实际上存在各种因素使吸附容量不能充分利用。实验显示,增高水中氟离子浓度,可以充分利用沸石的有效吸附容量。由于吸附交换过程与吸附质向吸附剂表面的扩散过程有关^[7],扩散分子在晶体内的浓度影响着扩散速度,水中氟离子浓度增高时,外部溶液与沸石晶体内部的浓度梯度增大,扩散传质通量增加,扩散过程速度快,对吸附过程产生促进作用,吸附剂的吸附容量得到了充分利用。

用Langmuir等温式和Freundlich等温式对吸附等温线数据进行线性拟合,相关系数分别为0.9948和0.9412,线性相关性较好,说明Langmuir吸附等温式和Freundlich吸附等温式都可以用来描述沸石的吸附平衡关系。

按Langmuir吸附等温式整理实验数据,求得沸石的饱和吸附质量比 q^0 为0.1017 mg/g。该条件下沸石吸附等温式可表示为 $q_e = 0.0078C_e / (1 + 0.0767C_e)$,按Freundlich吸附等温式拟合的结果为 $q_e = 0.0114C_e^{0.4897}$ 。

2.1.4 吸附速度实验

吸附平衡过程中的吸附速率,与吸附推动力和时间有关^[8],对2.1.1的实验结果按班厄姆公式整理,在 $\ln\{[q_e / (q_e - q)]\}$ 和 $\ln t$ 坐标上,实验数据呈现较好的线性关系,相关系数 $R^2 = 0.9828$,说明活化沸石对氟离子的吸附符合班厄姆吸附动力学方程,吸附速率公式为 $dq/dt = 0.0408(q_e - q) / t^{0.3106}$ 。

2.2 动态实验

2.2.1 吸附柱高对运行效果的影响

装填沸石滤层高度分别为15 cm、25 cm、50 cm,原水质量浓度2 mg/L,进水流速176.6 cm³/h(每小时1倍柱体积),测得不同滤层高度时的穿透曲线如图4所示。

由图4可知,在其他条件相同,滤层高度不同的情况下,滤层越高穿透时间越长。通过计算得到滤层高度为50 cm、25 cm和15 cm时的合格出水量(氟离子质量浓度小于1 mg/L)为226.7 mL、141.3 mL和

84.4 mL。增高滤层实际上增加了高氟水在吸附柱中的停留时间,所以能延长穿透时间,增大处理水量。

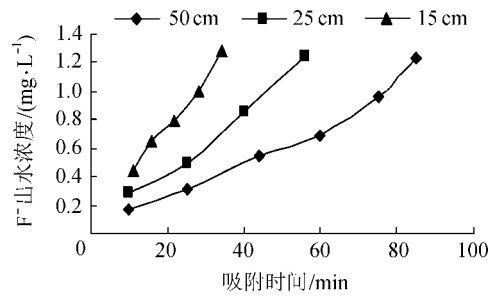


图4 不同柱高时的穿透曲线

2.2.2 流速对运行效果的影响

滤层高25 cm,原水浓度2 mg/L,控制不同进水流速测定其穿透曲线如图5所示。

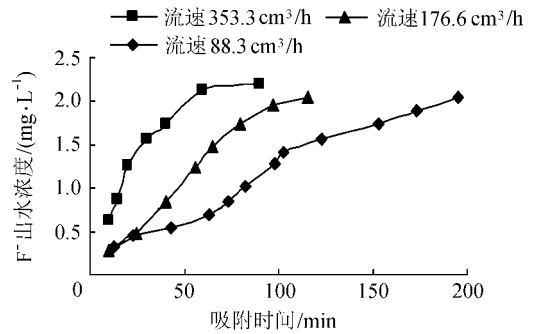


图5 不同流速时的穿透曲线

由图5可见,流速越高穿透时间越短,在流速分别为88.3 cm³/h、176.6 cm³/h、353.3 cm³/h条件下,穿透时间分别为80 min、50 min、20 min,合格出水量为122.2 mL、141.3 mL、100.1 mL。在其他条件相同的情况下,降低流速可以延长沸石柱的穿透时间。因为吸附过程需要一定的时间,低流速可以保证氟离子与沸石有较长的接触时间,有利于充分利用沸石的吸附容量。但是过低或过高流速会减少处理水量,降低效率。

2.3 再生实验

将再生好的沸石装入吸附柱进行动态实验,滤层高25 cm,进水流速176.6 cm³/h,考察其除氟效果。结果见图6。

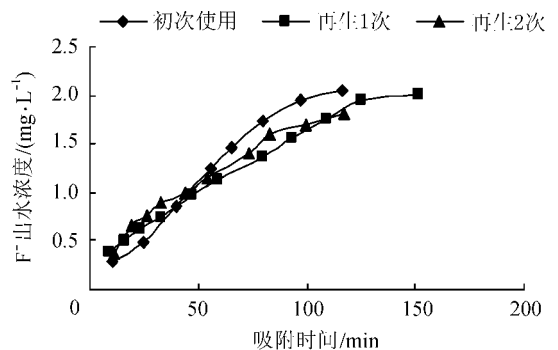


图6 不同再生次数沸石柱的穿透曲线

结果显示 经过两次再生 沸石的穿透曲线形状近似 穿透时间无明显变化 沸石的除氟性能比较稳定。这是因为用硫酸镁溶液进行沸石再生时 吸附平衡被破坏 氟被高浓度正电荷镁的羟基络合物吸引 随着再生液排出。硫酸镁溶液中的 Mg^{2+} 重新与沸石上的阳离子发生交换进入沸石孔道中 使沸石重新具有吸附能力 可再次使用。

3 结 语

实验表明 沸石对氟离子的吸附质量比随着时间延长而增加 直至平衡吸附量 沸石吸附氟离子适宜的 pH 值为 6~8 溶液的氟离子浓度越高 沸石的平衡吸附量越大 该活化沸石的吸附等温线符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温式 活性沸石的吸附速度可以用斑厄姆吸附速度公式来表示。

吸附柱实验显示 吸附柱越高 穿透时间越长 处理水量越大 流速越低处理周期越长。再生两次后的沸石吸附效果与初次使用的活性沸石并无显著差异 吸附量较稳定。因此 实际运行时要综合考虑

各种因素 设计合理的沸石用量 进水流速和再生利用次数。

参考文献：

- [1] GB 5749—2006 生活饮用水卫生标准[S].
- [2] 尹国勋,郑明凯,朱利霞. $CaO + KH_2PO_4$ 在高氟地下水水质处理中的应用[J]. 水资源保护, 2007, 23(4): 82-84.
- [3] FAN X, PARKER D J, SMITH M D. Adsorption kinetics of fluoride on low cost material[J]. Water Research, 2003, 37(20): 4929-4937.
- [4] 张铨昌. 天然沸石离子交换性能及其应用[M]. 4版. 北京: 科学出版社, 1986.
- [5] 尹琳, 陆现彩. 一种对饮用水进行降氟矿化处理的新材料[J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4): 536-538.
- [6] 国家环保总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [7] 徐阳. 流化床粉煤灰合成沸石处理含氟废水及沸石再生的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2008.
- [8] 程有普. 天然沸石活化及除氟性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2006.

(收稿日期 2009-06-03 编辑 高渭文)

(上接第 78 页)

- [13] 张丹, 徐慧, 李相力, 等. 限氧自养硝化-反硝化生物脱氮新技术[J]. 应用生态学报, 2003, 14(12): 2333-2336.
- [14] SLIEKERS A O, HAAIJER S, SCHMID M, et al. Nitrification and ANAMMOX with urea as the energy source[J]. Systematic and Applied Microbiology, 2004, 27: 271-278.
- [15] SLIEKERS A O, DERWORTA N, CAMPOS GOMEZ J L, et al. Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor[J]. Water Research, 2002, 36: 2475-2482.
- [16] THIRD K A, OLAV SLIEKERS A, KUENEN J G, et al. The CANON system (completely autotrophic nitrogen-removal over nitrite) under ammonium limitation: interaction and competition between three groups of bacteria[J]. Systematic and Applied Microbiology, 2001, 24: 588-596.
- [17] 左剑恶, 杨洋, 蒙爱红. 厌氧氨氧化工艺在 UASB 反应器中的启动运行研究[J]. 上海环境科学, 2003, 23(10): 665-669.
- [18] DAPENA-MORA A, CAMPOS J L, MOSQUERA-CORRAL A, et al. Stability of the ANAMMOX process in a gas-lift reactor and a SBR[J]. Journal of Biotechnology, 2004, 110: 159-170.
- [19] SIEGRIST H, REITHAAR S, KOCH G, et al. Nitrogen loss in a nitrifying rotating contactor treating ammonium-rich wastewater without organic carbon[J]. Water Science Technology, 1998, 38(8-9): 241-248.
- [20] HAO Xiao-di, HEIJNEN J J, Van Loosdrecht, et al. Model-based evaluation of temperature and inflow variation on a partial nitrification-ANAMMOX bio-film process[J]. Water

Research, 2002, 36(19): 4839-4849.

- [21] DONG Xiao, TOLLNER E W. Evaluation of ANAMMOX and denitrification during anaerobic digestion of poultry manure[J]. Bioresource Technology, 2003, 86: 139-145.

(收稿日期 2009-12-21 编辑 高渭文)

· 简讯 ·

河海大学成立水文化研究所

河海大学于 2010 年 11 月 8 日正式成立了水文化研究所。河海大学水文化研究所的主要任务是: 积极开展水文化研究, 提高水文化宣传和教育工作水平, 加强与水利系统在水文化领域的合作交流, 承担水利部相关研究课题; 组织广大师生及业余爱好者开展与水文化有关的社会实践活动和课外活动, 进一步扩大水文化的影响力。

近年来, 河海大学积极开展水文化的研究、宣传和教育工作, 形成了一支水文化研究骨干队伍, 开设了水文化选修课, 编辑出版了《水文化教育系列丛书》, 举办了江苏省大学生水文化创意设计大赛, 在校内外产生了较大的影响。今年 3 月, 中共中央政治局常委李长春批示: “水文化博大精深, 值得深入研究、广泛宣传和大力传承”; 国务院副总理回良玉要求: “构建坚持社会主义先进文化方向、具有鲜明时代特征和行业特色的水文化体系, 推动水利工作再上新台阶”。

(本刊编辑部供稿)