

颗粒海藻酸镧对饮用水中氟的吸附去除

霍亚坤¹, 丁文明^{1*}, 黄霞²

(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, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084)

摘要:以氯化镧与海藻酸钠为原料, 采用滴球法制备了粒径为 1 ~ 1.5 mm 的海藻酸镧小球, 经过水洗、干燥后得到镧负载量 25% (质量分数) 的海藻酸镧颗粒吸附剂, 应用该吸附剂进行饮用水除氟研究. 通过间歇吸附实验, 分别进行了吸附速率、pH 值影响、吸附等温线、共存离子影响等吸附性能评价, 并对吸附前后吸附剂表面与溶液组成变化进行研究. 结果表明, 该颗粒的吸附速率很快, 反应 2 h 后出水氟浓度即逐渐趋于稳定, 吸附速率曲线符合拟二级反应速率方程; 吸附效果受 pH 影响显著, 在 pH = 4 附近吸附量最大; 吸附等温线数据对 Langmuir 方程拟合较好, 其最大吸附量高达 197.2 mg · g⁻¹; 在常见无机干扰离子中, 磷酸根与碳酸根对吸附有较大负面影响. SEM 照片显示吸附前、后颗粒表面形态差异明显; 吸附前、后颗粒表面 EDX 成分分析及溶液中离子浓度测量结果显示, 吸附过程中溶液中 F⁻ 同时与颗粒表面 Cl⁻ 及 OH⁻ 发生离子交换作用.

关键词:颗粒吸附剂; 饮用水; 除氟; 海藻酸镧

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)11-2818-06

Fluoride Adsorption from Drinking Water by Granular Lanthanum Alginate

HUO Ya-kun¹, DING Wen-ming¹, HUANG Xia²

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Environmental Science and Engineering Department, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Granular lanthanum alginate was prepared by dripping solved sodium alginate into lanthanum chloride solution. After washed and dried, sorbent with 1-1.5 mm diameter, 25% (mass fraction) La content was made and applied for fluoride removal from drinking test. Adsorption performance such as adsorption rate, adsorption isotherm, pH and disturbing ions effects were tested in batch adsorption. The changes of adsorbent surface and the solution composition before and after adsorption were also studied. Results showed that the adsorption rate was fast, fluoride concentration trend to stable after 2h reaction, and the adsorption rate fit for pseudo second order equation. The adsorption was significantly affected by pH and some disturbing ions, optimum pH = 4, phosphate and carbonate reduced adsorption. Adsorption isotherm fitted Langmuir equation well; the max adsorption capacity was 197.2 mg · g⁻¹. SEM photographs of sorbent before and after adsorption showed significantly different surface morphology; EDX composition analysis of sorbent surface and solution concentration changes before and after adsorption showed that ion exchange take placed between solution F⁻ and sorbent surface Cl⁻ and OH⁻.

Key words: granular adsorbent; dinking water; fluoride removal; lanthanum alginate

氟是人体必需的微量元素之一, 是人类骨骼及牙齿健康生长的必要保障, 但过量的氟又会导致氟斑牙和氟骨病等疾病, 严重影响人体健康, 因此我国《生活饮用水卫生标准》^[1] 规定饮用水中氟上限浓度值为 1.0 mg/L, 对高于标准的饮用水必须进行除氟处理. 我国绝大部分省份都存在饮用水超标地区, 全国受影响人口达到 7 700 万^[2], 因此饮用水除氟非常必要.

近年来国内外对饮用水除氟方法进行了大量研究, 如采用吸附法^[3]、沉淀法^[4]、离子交换法^[5]、唐南透析^[6]、电渗析^[7]、反渗透^[8]和纳滤^[9]等. 其中吸附法最为简单、经济 and 有效. 颗粒活性氧化铝是目前应用最广泛的除氟吸附剂^[10], 但仍存在吸附容量低、处理水量小、铝离子溶出超标等不足, 因此新型

高效吸附剂的研究也在广泛进行^[11,12].

稀土基吸附剂, 特别是镧氧化物或镧负载吸附剂对水溶液中氟有很强的亲和性, 除氟容量大, 但多是粉末状或纤维状^[13]吸附剂, 在实际应用时会出现分离困难、有效成分流失等问题. 为发挥吸附剂的高效除氟能力的同时考虑其使用的便捷性, 本研究进行了颗粒海藻酸镧的制备, 并对其进行了除氟性能评价和吸附机制分析.

收稿日期: 2010-01-31; 修订日期: 2010-04-27

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项目 (09K04ESPCT); 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2009ZX07425-006)

作者简介: 霍亚坤 (1983 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为吸附技术及应用, E-mail: huoyakun@126.com

* 通讯联系人, E-mail: dingwm@mail.buct.edu.cn

1 材料与方法

1.1 实验试剂

海藻酸钠(国药集团化学试剂有限公司),通过机械搅拌法配制 2% 海藻酸钠溶液待用,氯化镧(国药集团化学试剂有限公司),配制 0.2 mol/L LaCl₃ 溶液待用,氟化钠(国药集团化学试剂有限公司),配制 1 000 mg/L 含 F⁻ 溶液作为母液,分别稀释为 10、5 和 2 mg/L 含 F⁻ 溶液待用. 实验所用试剂均为分析纯.

1.2 吸附剂制备

配制浓度 2% 的海藻酸钠溶液,取 250 mL 0.2 mol/L 的 LaCl₃ 为固定液,用注射器将均一透明的海藻酸钠溶液缓慢滴入 LaCl₃ 溶液中^[14],利用海藻酸与 LaCl₃ 发生交联作用^[15],使 La³⁺ 部分离子键与海藻酸链上的羧基络合,形成一种稳定的蛋壳型化学结构(如图 1),将活性成分 La 锁定在海藻酸链状结构中,得到海藻酸镧颗粒. 颗粒大小可通过海藻酸钠粘度(浓度)和针口大小调整. 颗粒在 LaCl₃ 溶液中充分交联 48 h 后,过滤取出,用高纯水水洗至中性以便去除夹带的溶液及离子,然后自然干燥 3~5 d. 颗粒失水后收缩变小,颜色加深变为乳白色,外观呈球形(如图 2). 收集固定液及水洗液,稀释定容,通过 ICP 测定其镧含量,计算得知颗粒载镧量为 25% (质量分数). 用游标卡尺测定其直径范围为 1~1.5 mm. 该颗粒吸附剂有韧性,遇水稍有溶胀,堆密度 1.2 g/mL.

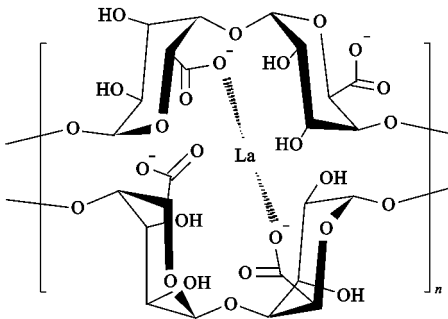


图 1 海藻酸镧的化学结构
Fig.1 Chemical structure of lanthanum alginate

1.3 静态吸附实验

称取设定量吸附剂放入 250 mL 塑料锥形瓶中,再加入 100 mL 设定初始浓度的 F⁻ 溶液,盖好瓶盖后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. 反应一定时间后取出锥

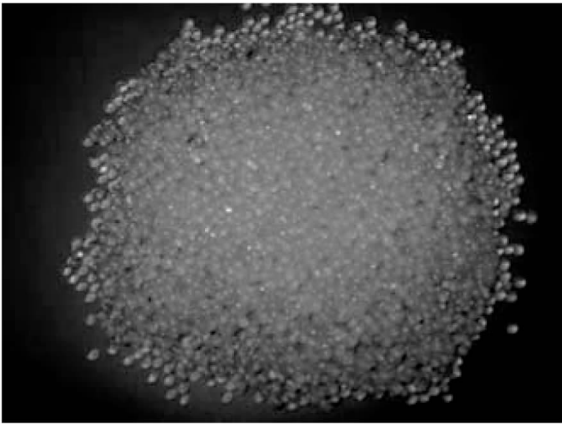


图 2 颗粒海藻酸镧照片
Fig.2 Photo of lanthanum alginate

形瓶,进行固液分离后取上清液测定 F⁻ 浓度,利用公式(1)计算吸附量.

$$q = V(c_i - c_e) / m \tag{1}$$

式中, q 为单位吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), V 为溶液体积 (L), c_i 和 c_e 分别为溶液的初始和终态浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), m 为吸附剂质量 (g). 通过此静态实验分别测定吸附速率、吸附等温线、pH 影响、共存离子影响. 实验中 F⁻ 浓度采用氟离子电极测定, pH 值用 pH 电极测定.

1.4 吸附机制

首先将吸附前、后的海藻酸镧颗粒进行金属铂镀膜,然后在氮气保护下采用 JSM-6360LV (JEOL Inc, Japan) 型电子扫描电镜进行 SEM 照相,通过图像对比,分析吸附前、后吸附剂颗粒表面形态变化. 根据 EDX 检测数据,分析吸附剂颗粒表面成分变化. 为进一步验证,同时采用 PIC-8 型离子色谱检测吸附前后溶液成分变化. 综合吸附作用固液两相数据对比,探讨其吸附机制.

2 结果与讨论

2.1 吸附速率曲线

取 10 个 250 mL 塑料锥形瓶,标号为 1~10,各自加入 100 mL 初始浓度为 10 mg/L 的 F⁻ 溶液,再各加入 3~5 粒称重吸附剂(大约 6 mg),开始恒温振荡. 分别在 10 min、30 min、1 h、2 h、4 h、6 h、12 h、24 h、48 h 和 72 h 时依次取出 1~10 号锥形瓶,测定上清液的 F⁻ 浓度;改变 F⁻ 溶液初始浓度为 5 mg/L 和 2 mg/L,重复上述实验. 实验结果如图 3 所示,前 2 h 吸附速率很快,可达平衡吸附量的 90% 以上,前 12 h 可达平衡吸附量的 95% 以上,24 h 后吸

附过程达到平衡,此时 3 组不同初始浓度所对应的平衡浓度分别为 5.15、0.92、0.33 mg/L.

分别采用拟一级反应动力学模型 (2) 和拟二级反应动力学模型 (3) 对实验数据进行拟合:

$$d(c - c_e)/dt = k(c - c_e) \tag{2}$$

$$d(c - c_e)/dt = k(c - c_e)^2 \tag{3}$$

式中, k 为速率常数, c_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 为平衡浓度,通过拟合得到模型参数见表 1. 结果显示,在 3 个不同初始浓度下,实验结果均与拟二级反应曲线更为接近,特别是较低的初始浓度下这种差别更加明显. 这一实验结果与文献[16]报道的理论分析结果一致,说明在吸附剂中起主要吸附作用的是高活性位点.

2.2 pH 的影响

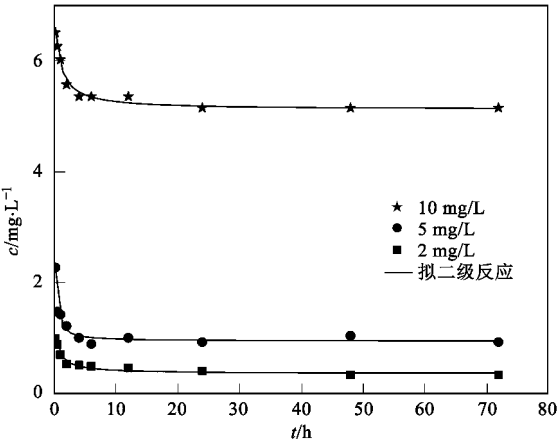


图 3 吸附速率曲线

Fig. 3 Adsorption kinetics of F on granular lanthanum alginate

表 1 吸附速率模型参数

Table 1 Adsorption kinetics model parameters

初始浓度 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	拟一级反应参数			拟二级反应参数		
	k/h^{-1}	$c_e/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	R^2	$k/\text{mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$	$c_e/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	R^2
10	0.623	5.22	0.978	0.631	5.12	0.982
5	1.60	0.988	0.930	2.43	0.943	0.964
2	0.723	0.407	0.944	1.51	0.357	0.974

取 8 个 250 mL 塑料锥形瓶,标号为 1~8,各自加入 100 mL 初始浓度 5 mg/L 的 F^- 溶液,用稀 HCl 和稀 NaOH 调整其溶液 pH 为 3~10,再加入 3~5 粒称重吸附剂(大约 6 mg),恒温振荡 24 h 后,取出试样测定上清液的 F^- 浓度,并计算其吸附量. 结果如图 4 所示,吸附的最佳 pH 为 4,增大和减小 pH 值吸附量均有较大幅度的下降. 这是由于吸附剂主要活性成分为氧化镧与氯化镧,其对氟离子的吸附作用主要是由于水中的 F^- 与镧形成配位络合物, pH 越高,水中的游离态 OH^- 越多,会与 F^- 发生竞争,

因此随着溶液的碱性增强,竞争关系强烈,致使吸附剂吸附性能下降. 但是当 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.

2.3 吸附等温线

取 8 个 250 mL 塑料锥形瓶,标号为 1~8,各自加入 100 mL 初始浓度为 1.4、2.34、3.9、6.48、10.8、18、30 和 50 mg/L 的 F^- 溶液,调整溶液的初始 pH = 4,再各加入 3~5 粒称重吸附剂(大约 6 mg),恒温振荡 24 h 后,取出试样测定上清液的平衡 F^- 浓度,并计算其吸附量. 保持其他条件不变,分别调整溶液的初始 pH = 5、pH = 6 和 pH = 7,重复上述实验. 以吸附量对平衡浓度作图,结果如图 5 所示,在平衡浓度 5 mg/L 以下时,3 条曲线的吸附量均随浓度上升很快,说明其在低浓度下吸附效率较高. 在实验浓度范围内,基本可达最大吸附量.

吸附等温线是探讨吸附机理的重要手段,其中 Langmuir 和 Freundlich 模型代表了 2 种不同的吸附特征. 2 种模型的数学表达式为式 (4) 和 (5):

$$1/q_e = 1/q_m + 1/(q_m b c_e) \tag{4}$$

$$q_e = k c_e^n \tag{5}$$

式中, q_e 为平衡吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), c_e 为平衡浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), q_m 为最大单分子层吸附量

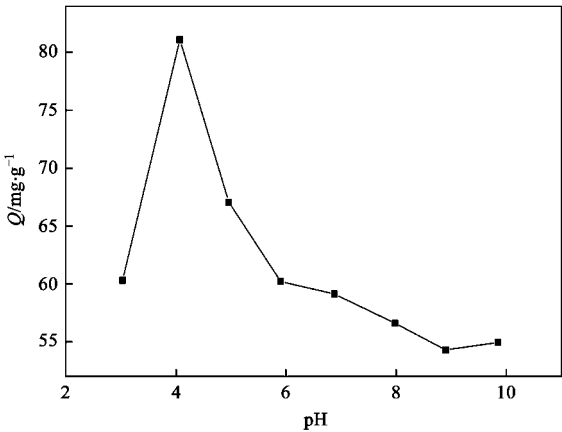


图 4 pH 对吸附的影响

Fig. 4 Effect of pH on F adsorbed by granular lanthanum alginate

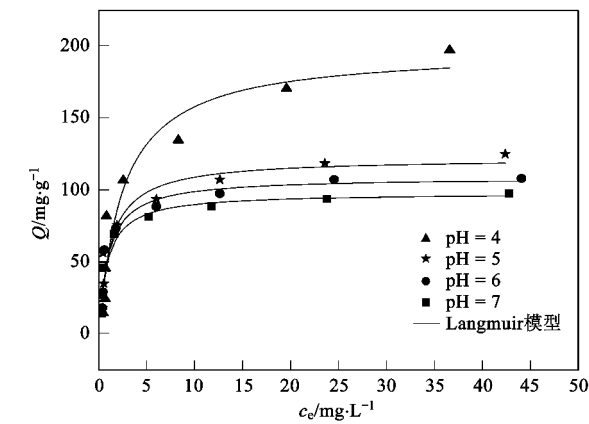


图5 吸附等温线

Fig.5 Adsorption isotherm of F on granular lanthanum alginate

表2 吸附等温线模型参数

条件	Langmuir			Freundlich		
	$q_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$b/\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2	k	n	R^2
pH = 4	197	0.401	0.931	59.1	0.349	0.896
pH = 5	122	0.827	0.927	53.6	0.247	0.879
pH = 6	109	1.00	0.935	51.6	0.222	0.824
pH = 7	97.8	1.11	0.948	47.4	0.219	0.811

24 h 后,取出试样测定上清液中 F^- 浓度,并计算其吸附量及对比空白试样的吸附百分比.结果如图 6 所示,在所加干扰离子中只有 HPO_4^{2-} 和 HCO_3^- 对氟吸附影响较大,其余离子影响较小,干扰顺序为: $\text{HPO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$.

在本实验中还同时测定了溶液的平衡 pH 值,其中含 Na_2HPO_4 和 NaHCO_3 溶液的试样 pH 值较高,其余试样 pH 均在 6.5 以下.这是由于 Na_2HPO_4 和 NaHCO_3 溶液本身呈碱性的缘故.通过图 4 的 pH 影响曲线可看出,碱性条件不利于该吸附剂对氟离子的吸附.因此, HPO_4^{2-} 和 HCO_3^- 对氟离子吸附的影响应为 pH 和干扰离子的共同作用,而其余几种共存物对氟离子吸附影响较小.

2.5 吸附机制探讨

对吸附前后的颗粒表面进行扫描电镜拍照,图 7(a)显示吸附前颗粒表面致密均匀,而图 7(b)的吸附后颗粒表面明显不同,在表面上出现很多细密的裂痕.推测是由于吸附前 La 被很好地固定在蛋壳结构当中,交联作用结构紧密,同时由于阴阳离子的电性作用,吸附剂内部也含有较多的 Cl^- .当吸附发生时,由于 F^- 与蛋壳结构中的 La 产生强亲合作用,对海藻酸镧的蛋壳结构产生一定的破坏.采用 ICP 测定吸附后上清液中 La 含量,发现基本无溶出现象,证

($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), b 为 Langmuir 吸附常数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$), k, n 为无量纲的 Freundlich 常数.应用 2 种模型对实验数据进行拟合,得到模型参数见表 2,拟合结果显示实验数据更符合 Langmuir 模型,说明吸附过程更倾向于单分子层吸附.并且在 pH 4 ~ 7 范围内,最大吸附量随 pH 的降低而明显上升.

2.4 共存离子影响

取 6 个 250 mL 塑料锥形瓶,标号 1 ~ 6,各自加入 100 mL 初始浓度 5 mg/L 的 F^- 溶液,1 号加入 1 mL 高纯水作为空白参比试样,2 ~ 6 号分别对应加入 1 mL 浓度均为 1 000 mg/L 的干扰离子溶液 Na_2HPO_4 、 NaHCO_3 、 NaNO_3 、 NaCl 和 Na_2SO_4 ,最后再各加入 3 ~ 5 粒称重吸附剂(大约 6 mg),恒温振荡

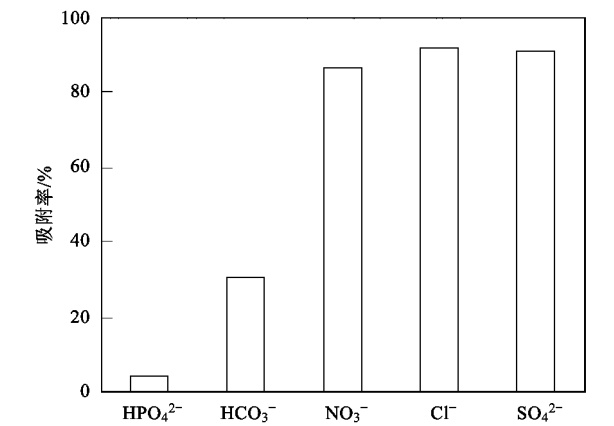


图6 共存离子的影响

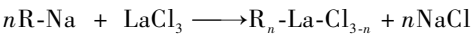
Fig.6 Effect of co-existed ions on F adsorbed by granular lanthanum alginate

明蛋壳结构的表面裂痕也不会引起 La 溶出.

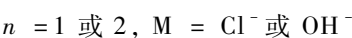
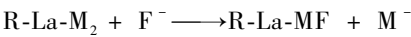
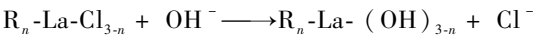
表 3 的 EDX 成分分析数据显示,吸附前存在 Cl 元素,而吸附后 Cl 元素彻底消失,取而代之的是 F 元素.考虑到 EDX 能谱测试深度有限,不能表示出吸附剂本体特性,同时采用离子色谱对吸附前后的溶液成分进行检测,结果发现吸附前溶液中不含 Cl,吸附后的上清液中 F 含量下降,却出现了 Cl 元素,且 Cl 含量为 6.15 mg/L,可以判断该吸附剂对氟的吸附机制存在 F^- 和 Cl^- 的离子交换作用.

实验同步检测吸附后溶液的 pH 值,结果发现随吸附量的上升,溶液的 pH 值呈逐渐上升趋势,证明吸附后溶液中 OH⁻ 逐渐增多,这与文献[17]报道 La 元素吸附机制存在 F⁻ 与 OH⁻ 的交换相符. 方程式表示如下.

吸附剂合成:



吸附过程:



综上所述,该吸附剂吸附机制为颗粒中的 Cl⁻ 或 OH⁻ 与溶液中 F⁻ 发生离子交换作用.

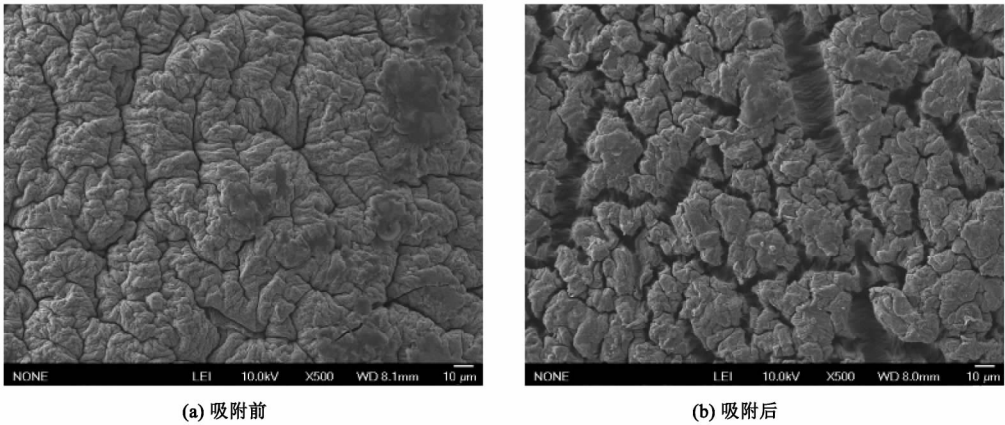


图 7 吸附前、后颗粒表面扫描电镜图
Fig. 7 SEM images of before adsorption and after adsorption

表 3 吸附前后颗粒表面 EDX 成分分析/%
Table 3 EDX analysis before and after adsorption/%

元素	吸附前		吸附后	
	重量	原子	重量	原子
C	16.67	35.29	23.04	44.63
O	25.26	38.70	30.39	44.20
La	40.95	10.47	42.78	7.17
Cl	17.10	15.54	0	0
F	0	0	3.79	4.00

3 结论

- (1) 颗粒海藻酸铜保持了较大的除氟吸附容量及较快的吸附速率,其最大吸附容量达到 197.2 mg · g⁻¹,吸附反应 2 h 后出水浓度趋于稳定,显示了很好的高效吸附特性.
- (2) 吸附速率数据符合拟二级反应速率方程,吸附等温线数据符合 Langmuir 方程. 吸附过程受 pH 值、干扰离子影响,最优 pH = 4,磷酸根与碳酸根影响较严重.
- (3) 颗粒中的氯离子及氢氧根离子与溶液中的氟离子发生了离子交换.

参考文献:

[1] GB 5479-2006, 生活饮用水卫生标准[S].
[2] 刘运起,赵丽军,沈雁峰,等. 1991-2005 年全国地方性氟中

毒监测结果分析[J]. 中国地方病学杂志, 2006, 25(6):665-669.
[3] Shihabudheen M M, Atul K S, Ligy P. Manganese-oxide-coated alumina: A promising sorbent for defluoridation of water [J]. Water Research, 2006, 40 (19): 3497-3506.
[4] Aldaco R, Garea A, Irabien A. Calcium fluoride recovery from fluoride wastewater in a fluidized bed reactor [J]. Water Research, 2007, 41(4):810-818.
[5] Meenakshi S, Viswanathan N. Identification of selective ion-exchange resin for fluoride sorption [J]. Journal of Colloid Interface Science, 2007, 308(2):438-450.
[6] Tor A. Removal of fluoride from water using anion-exchange membrane under Donnan dialysis condition [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 141(3):814-818.
[7] Lahnid S, Tahaikt M, Elaroui K, et al. Economic evaluation of fluoride removal by electrodialysis [J]. Desalination, 2008, 230 (1/3):213-219.
[8] Ndiaye P I, Moulin P, Dominguez L, et al. Removal of fluoride from electronic industrial by RO membrane separation [J]. Desalination, 2005, 173(1):25-32.
[9] Liu J, Xu Z, Li X, et al. An improved process to prepare high separation performance PA/PVDF hollow fiber composite nanofiltration membranes [J]. Separation and Purification Technology, 2007, 58(1):53-60.
[10] Ghorai S, Pant K. Investigations on the column performance of fluoride adsorption by activated alumina in a fixed-bed [J].

- Chemical Engineering Journal, 2004, **98** (1/2):165-173.
- [11] 周钮明, 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.
- [12] Mohapatra M, Anand S, Mishra B K. Review of fluoride removal from drinking water [J]. Journal of Environmental Management, 2009, **91** (1):67-77.
- [13] 刘瑞霞, 汤鸿霄. 负载镧纤维吸附剂对氟离子的吸附性能[J]. 环境化学, 2000, **21** (4):34-37.
- [14] Escuderoa C, Fiola N, Villaescusa I, et al. Arsenic removal by a waste metal (hydr)oxide entrapped into calcium alginate beads [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **164** (2/3): 533-541.
- [15] 秦益民, 刘洪武, 李可昌, 等. 海藻酸[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2008. 1-39.
- [16] Azizian S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis [J]. Journal of Colloid Interface Science, 2004, **276** (1): 47-52.
- [17] 马刚平, 刘振儒, 赵春禄. 镧氧化膜硅胶吸附除氟性能研究[J]. 中国环境科学, 1999, **19** (4):345-348.

欢迎订阅 2011 年《环境科学》

《环境科学》创刊于 1976 年,由中国科学院主管,中国科学院生态环境研究中心主办,是我国环境科学学科中最早创刊的学术性期刊。

《环境科学》自创刊以来,始终坚持“防治污染,改善生态,促进发展,造福人民”的宗旨,报道我国环境科学领域内具有创新性高水平,有重要意义的基础研究和应用研究成果,以及反映控制污染,清洁生产和生态环境建设等可持续发展的战略思想、理论和实用技术等。

《环境科学》在国内外公开发行,并在国内外科技界有较大影响,被国内外一些重要检索系统收录,如美国医学索引 MEDLINE;美国化学文摘 CA;俄罗斯文摘杂志 AJ;美国生物学文摘预评 BP;美国医学索引 IM;日本科学技术情报中心数据库 JICST;英国动物学记录 ZR;剑桥科学文摘(CSA):Environmental Sciences;剑桥科学文摘(CSA):Pollution Abstracts;剑桥科学文摘(CAS):Life Sciences Abstracts 等;国内的检索系统有中国科技论文统计与引文数据库(CSTPCD);中文科技期刊数据库(维普);中国期刊全文数据库(CNKI);数字化期刊全文数据库(万方);中国科学引文数据库(CSCD);中国生物学文摘等。

全国各地邮局均可订阅,如有漏订的读者可直接与编辑部联系,办理补订手续。

《环境科学》2011 年为大 16 开本,70 元/册,全年 12 期。

国内统一刊号:CN11-1895/X 国际标准刊号:ISSN 0250-3301

国外发行代号:M 205 国内邮发代号:2-821

编辑部地址:北京市海淀区双清路 18 号(2871 信箱) 邮编:100085

电话:010-62941102;传真:010-62849343;E-mail:hjlx@rcees.ac.cn;网址:www.hjlx.ac.cn