

新型饮用水除氟材料 Bio-F 的除氟特性和比较研究

朱迟¹, 赵良元¹, 袁恒¹, 杨菡影², 李昂², 王鹏², 杨劭^{1*}

(1. 华中师范大学湖北省城市水环境生态学重点实验室, 武汉 430079; 2. 华中师范大学第一附属中学, 武汉 430223)

摘要:对 3 种传统除氟剂活性氧化铝、骨炭和改性沸石与自制的新型生物除氟剂 Bio-F 的除氟性能及影响因素(材料粒径、pH 值、吸附时间、水样含氟浓度、其它离子、再生能力等)进行了比较,并模拟动态实验评估了这 4 种除氟材料对实际高氟地下水处理的效果.结果表明, Bio-F 生物除氟剂对 F^- 的吸附过程符合 Lagergren 一级吸附动力学特征($R^2 = 0.9580$),吸附速率较快,且该过程属于吸热反应; Bio-F 吸附 F^- 符合 Langmuir 吸附等温模型($R^2 = 0.9992$),吸附容量高,静态吸附容量可达 $4.0883 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,分别约是活性氧化铝和改性沸石的 1.8 和 5.8 倍.4 种除氟材料吸附容量与氟浓度正相关,与吸附剂粒径负相关.高浓度的 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 明显抑制 Bio-F 的除氟($p < 0.05$),但高浓度的 Ca^{2+} 、 NO_3^- 、 HPO_4^{2-} 有利于 Bio-F 的除氟($p < 0.001$). Bio-F 除氟最佳停留时间 3~4 min,远远低于沸石 20 min 和活性氧化铝 11 min.在 pH 4.0~9.0 范围内 Bio-F 可保持 90% 以上吸附 F^- 的能力.再生性能稳定,10 次再生后吸附容量变化不超过 15%. Bio-F 综合性能优于其它 3 种传统除氟剂,在我国广大农村地区推广有显著优越性.

关键词: 饮水除氟; 除氟剂; 除氟特性; 吸附容量

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)04-1036-08

Characteristics and Comparative Study of a New Drinking-Water Defluoridation Adsorbent Bio-F

ZHU Chi¹, ZHAO Liang-yuan¹, YUAN Heng¹, YANG Han-ying², LI Ang², WANG Peng², YANG Shao¹

(1. Hubei Key Laboratory of Urban Aquatic Environmental Ecology, Central China Normal University, Wuhan 430079, China; 2. No. 1 Middle School Attached to Central China Normal University, Wuhan 430223, China)

Abstract: To evaluate the application potentiality of a new type drinking-water defluoridation adsorbent Bio-F, comparative study on the defluoridation characteristics of common adsorbents activated alumina (AA), bone char (BC), activated clinoptilolite (AC) with Bio-F was conducted. The defluoridation characteristics under different conditions, such as particle diameter, pH, retention time, fluorine concentration, regeneration stability, were investigated by continuous-flow column experiments and static tests. The defluoridation efficiency of high fluoride underground water by four types of adsorbents was also compared. The results showed that F^- adsorption kinetics of Bio-F fitted the Lagergren First-order equation ($R^2 = 0.9580$). F^- adsorption by Bio-F was found to fit the Langmuir adsorption isotherm ($R^2 = 0.9992$). The results indicated that the static defluoridation capacity (DC) of Bio-F was $4.0883 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, which was about 1.8 folds and 5.8 folds of those of AA and AC respectively. DC of all four adsorbents was positively correlated with F^- concentration and negatively correlated with particle size. High concentration of CO_3^{2-} and HCO_3^- reduced the DC of Bio-F ($p < 0.05$), while high concentration of Ca^{2+} , NO_3^- , HPO_4^{2-} favored defluoridation by Bio-F ($p < 0.001$). The optimal retention time of Bio-F was 3-4 min, which was less than that of AC (20 min) and AA (11 min). The DC of Bio-F remained relatively stable in pH 4.0-9.0 and in regeneration since the DC variation was not more than 15%. The above results indicated that Bio-F was superior to AA, BC and AC in drinking-water defluoridation.

Key words: drinking-water defluoridation; defluoridation adsorbent; defluoridation characteristic; adsorption capacity

氟是人体必需的微量元素之一,缺氟容易患龋齿病,饮用水中含氟的适宜浓度为 $0.5 \sim 1.0 \text{ mg/L}$,但其过量存在危害很大^[1~5].人长期饮用含氟量高于 1.0 mg/L 的水时,易患氟斑牙;当水中含氟量高于 4.0 mg/L 时,则会引起骨膜增生、形成骨刺、骨节硬化、骨质疏松、骨骼变形、发脆等氟骨病^[6~8].

新近调查表明,世界上有 25 个国家,大约 2 亿人受到了地方性氟中毒的影响,我国尤为严重^[9].高氟水在我国遍布 29 个省、市、自治区,尤其是西北、东北等边远地区和经济落后的农村地区.根据卫生部疾病控制司的最新统计,2005 年全国氟中毒县共

有 226 个,病村人口数 8 141 万;全国约有一亿人饮水含氟量超过 1.0 mg/L ^[6,10],其中近 500 万人的饮水中含氟量超过 5.0 mg/L .

吸附法是近年来水处理工艺中采用较为普遍的方法^[11,12],具有使用简便、经济、稳定等特点,开发对氟离子具有良好吸附能力的水处理材料具有重要意义^[13~15].据报道的除氟吸附材料包括铝盐、沸石、蒙

收稿日期: 2008-05-21; 修订日期: 2008-07-14

基金项目: 国家水利部 948 项目(200731)

作者简介: 朱迟(1983~),女,博士研究生,主要研究方向为水生态及水污染控制, E-mail: zhuchi126@126.com

* 通讯联系人, E-mail: yang-shao@tom.com

脱土、高岭土、矾土、骨炭、鱼骨、石膏材料、水泥黏土团、稀土金属、改性壳聚糖^[16~25]。但这些吸附剂,因价格昂贵,操作性不强,适应性不广,或不安全等问题而使用受到限制^[25~27]。Bio-F 生物吸附剂是一种我国原创新型的饮用水除氟生物吸附材料,是本实验室对生物吸附剂进行广泛筛选和研制成功的新型除氟材料。本研究分析了其除氟效果及其影响因素,比较了 Bio-F 生物吸附剂与传统吸附剂骨炭、活性氧化铝和沸石的除氟能力,旨在最终为农村高氟饮用水处理提供一种备选方法。

1 材料与方法

1.1 除氟材料

实验所用的活性氧化铝为江西萍乡市中天化工填料有限公司生产,粒径为 0.3~2.0 mm 的 KA402 白色球粒状活性氧化铝,吸附饱和后的活性氧化铝用 1% 的硫酸铝溶液(1:1, 体积比)再生。

实验所用骨炭为本实验室制得,粒径为 0.3~2.0 mm,骨炭不需活化。吸附饱和后的骨炭采用 1% 的 NaOH 溶液再生,然后用 0.5% 的硫酸溶液浸泡中和。

实验所用斜发沸石产于河北张家口宣化县,其化学组成为(%): SiO₂ 73.2; Al₂O₃ 12.43; Fe₂O₃ 1.21; CaO 2.57; MgO 0.81; Na₂O 1.08; H₂O 8.15; 其它 0.55。其活化过程为:先经马弗炉 350℃ 焙烧 2 h,浸泡于 2% 氢氧化钠溶液活化 24 h,再与 2% 的硫酸铝钾溶液进行动态浸渍交换,即可制得。被氟化物饱和的活化斜发沸石用 2% 的硫酸铝钾溶液(静态体积比为 1:1.5)交换 24 h。

实验所用 Bio-F 吸附剂为本实验室制得,粒径 0.3~2.0 mm。吸附饱和后的 Bio-F 采用再生液(1:1, 体积比)浸泡 6 h 再生。

1.2 实验方法

1.2.1 水中氟的检测方法

水中含氟量采用氟离子选择电极法检测,按国家水质监测标准方法(GB 7484-87)测定^[28]。

在本实验条件下,在氟含量为 0~100 mg/L 范围内,氟浓度与电位呈现良好的线性关系,其工作曲线为: $y = -24.9 \ln x + 144$, 相关系数 $R^2 = 0.9994$ 。

1.2.2 静态吸附实验

定量分别取 100 mg/L 的含氟水于聚乙烯杯中,各加入一定量的骨炭、Bio-F、活性氧化铝、沸石,恒温在磁力搅拌器上以 100~120 r/min 的速度连续搅拌至吸附平衡,用离子选择电极法测定溶液中残留氟化物浓度,计算 4 种除氟材料的静态吸附容量。静

态吸附容量以 Q 计(mg/g),依下式计算^[29]:

$$Q = (c_0 - c_1) \times V/M$$

式中, c_0 为初始氟浓度(mg/L); c_1 为剩余氟浓度(mg/L); V 为溶液体积(L); M 为试料质量(g)。

改变材料的投加量、吸附时间、pH 值、氟离子浓度等条件,研究除氟效果的变化。

1.2.3 动态吸附实验及装置

称取 100 g 的骨炭、Bio-F、活性氧化铝、沸石除氟材料,分别装入内径 20 mm、高 450 mm 玻璃柱。玻璃柱上方接进水管,下方具出水口,流经玻璃交换柱的高氟水采用阀门控制流速,对不同测试条件下的流出液氟含量进行实时检测。用 5 mg/L 的高氟模拟复杂水,以 2.0~15.0 mL/min 的流速通过装有 4 种除氟材料的交换柱。当出水氟浓度超过 1.0 mg/L^[30](我国生活饮用水卫生标准限定值)时停止运行,需对滤料进行再生处理后才能继续使用。

2 结果与分析

2.1 静态除氟实验

2.1.1 吸附热力学及静态吸附等温线

Bio-F 对 F⁻ 的吸附焓变计算根据 Van't Hoff 方程^[31]:

$$\ln c_e = \Delta H/RT + K$$

式中, K 为常数, c_e 为绝对温度 T 时的平衡浓度。

分别在 4 个不同的温度(294、299、303 和 313 K)下,作 $\ln c_e - 1/T$ 图,并进行线性拟合,拟合结果如图 1 所示,说明吸附过程是服从 Van't Hoff 方程的,由直线的斜率计算出吸附焓变 $\Delta H_{\text{Bio-F}} = 18.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,表明 Bio-F 的除氟过程属于吸热反应,温度的升高有利于 Bio-F 吸附 F⁻。

吸附等温线能反映不同平衡浓度下 c_e (mg/L) 吸附剂的吸附容量 DC (mg/g),且通过模型拟合能

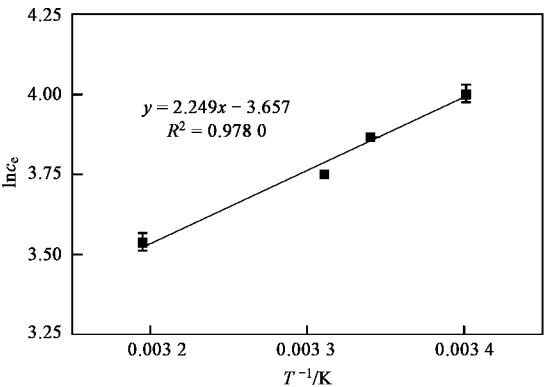


图 1 Bio-F 吸附 F⁻ 的焓变

Fig. 1 Enthalpy of adsorption of F⁻ on Bio-F

得到吸附剂对污染物的最大吸附容量.通常用来描述吸附等温线的方程包括 Langmuir 和 Freundlich 方程.采用 Langmuir 和 Freundlich 方程分别拟合 4 种除氟材料对 F^- 的静态等温吸附曲线.以 DC 对 c_e 作图进行曲线拟合,Bio-F 20℃的吸附等温线如图 2、3 所示,其静态等温吸附模型符合 Langmuir 方程,相关系数 $R^2 > 0.99$,说明 Bio-F 对 F^- 的吸附属于单分子层的化学吸附,饱和吸附容量为 4.088 3 mg/g,均大于活性氧化铝、骨炭和沸石的饱和吸附容量(见表 1).式中, a 、 b 为经验常数, a 表示 Langmuir 吸附的最大值, b 表示吸附剂对被吸附物的束缚能; k 、 n 为经验常数, k 为吸附剂对被吸附物的相对吸附量.

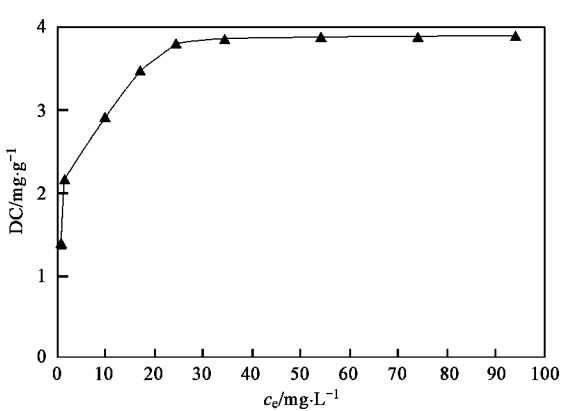


图 2 Bio-F 静态吸附等温线
Fig.2 Static isotherm of F^- adsorption by Bio-F

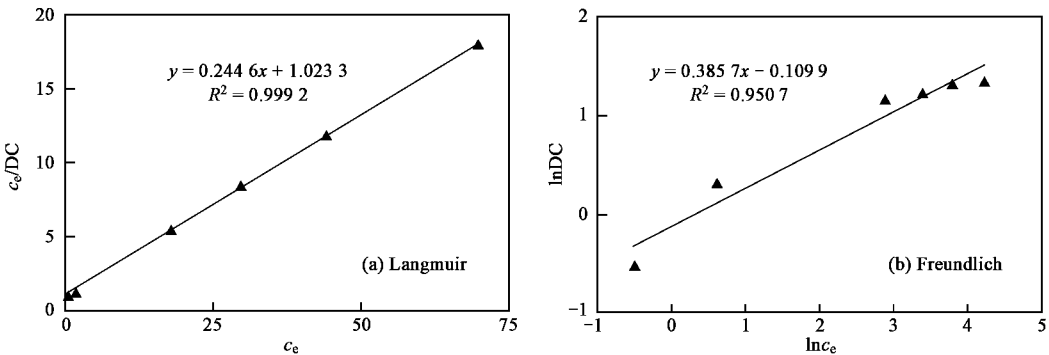


图 3 Bio-F 生物除氟剂吸附 F^- 的 Langmuir 和 Freundlich 等温拟合曲线
Fig.3 Langmuir and Freundlich adsorption isotherms of F^- adsorption onto Bio-F

表 1 4 种滤料吸附的 Langmuir 和 Freundlich 等温平衡式回归参数					
Table 1 Regression parameters of Langmuir and Freundlich equations of four defluoridation reagents					
项目	模式类型	模式方程	拟合方程	R^2	常数
Bio-F	Langmuir	$c_e/\text{DC} = 1/a c_e + 1/ab$	$\text{DC} = 0.977\ 2\ c_e/(1 + 0.239\ 0\ c_e)$	0.999\ 2	$a = 4.088\ 3$ $b = 0.239\ 0$
	Freundlich	$\ln(\text{DC}) = \ln(K) + (1/n) \ln(c_e)$	$\text{DC} = 0.895\ 9\ c_e^{0.385\ 7}$	0.950\ 7	$K = 0.895\ 9$ $n = 2.592\ 7$
活性氧化铝(AA)	Langmuir	$c_e/\text{DC} = 1/a c_e + 1/ab$	$\text{DC} = 0.110\ 3\ c_e/(1 + 0.047\ c_e)$	0.996\ 4	$a = 2.325\ 0$ $b = 0.047\ 0$
	Freundlich	$\ln(\text{DC}) = \ln(K) + (1/n) \ln(c_e)$	$\text{DC} = 1.322\ 5\ c_e^{0.279\ 5}$	0.966\ 2	$K = 1.322\ 5$ $n = 3.577\ 8$
骨炭(BC)	Langmuir	$c_e/\text{DC} = 1/a c_e + 1/ab$	$\text{DC} = 0.213\ 3\ c_e/(1 + 0.077\ 2\ c_e)$	0.991\ 8	$a = 2.764\ 0$ $b = 0.077\ 2$
	Freundlich	$\ln(\text{DC}) = \ln(K) + (1/n) \ln(c_e)$	$\text{DC} = 0.646\ 9\ c_e^{0.299\ 7}$	0.995\ 2	$K = 0.646\ 9$ $n = 3.336\ 7$
改性沸石(AC)	Langmuir	$c_e/\text{DC} = 1/a c_e + 1/ab$	$\text{DC} = 0.318\ 5\ c_e/(1 + 0.453\ 0\ c_e)$	0.995\ 3	$a = 0.703\ 2$ $b = 0.453\ 0$
	Freundlich	$\ln(\text{DC}) = \ln(K) + (1/n) \ln(c_e)$	$\text{DC} = 0.214\ 2\ c_e^{0.395\ 1}$	0.961\ 7	$K = 0.214\ 2$ $n = 2.531\ 0$

2.1.2 4 种除氟材料的吸附速率与吸附动力学

为考察不同除氟材料的吸附行为,实验通过测定不同时间下不同除氟材料对 F^- 的去除情况,得到

溶液平衡浓度、吸附量与时间的关系,其中吸附量与时间的关系用一级吸附动力学 Lagergren 方程^[32]进行拟合,结果如图 4 所示.

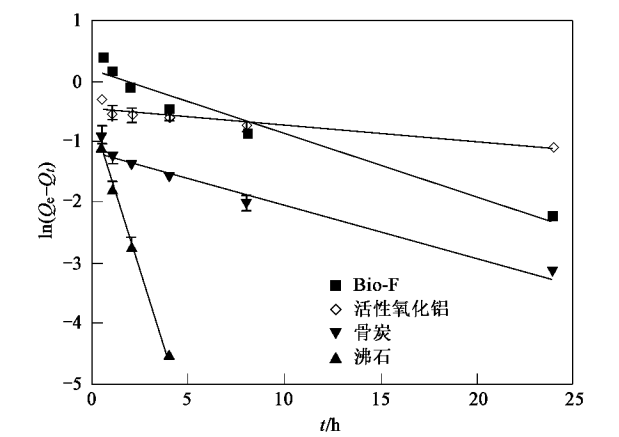


图 4 Lagergren 吸附动力学模型

Fig.4 Lagergren's plot for kinetic modeling of F^- removal by four defluoridation reagents

结果表明,各种材料的吸附过程符合 Lagergren 一级吸附动力学方程:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - (K_{ad}/2.303)t$$
式中, Q_e 是吸附最终达到平衡时的吸附容量 (mg/g), Q_t 是吸附时间 t 的吸附容量 (mg/g), K_{ad} 是吸附速率常数 (min^{-1}). K_{ad} 由 $\ln(Q_e - Q_t)$ 与 t 的拟合曲线方程求出. 根据斜率得到不同材料的吸附速率常数 K_{ad} , 为 $K_{ad-沸石} > K_{ad-Bio-F} > K_{ad-骨炭} > K_{ad-活性氧化铝}$, 说明沸石的吸附速率 (2.235 min^{-1}) 最大, 达到饱和所需时间最短, 但其饱和吸附容量最小; Bio-F 的吸附速率 (0.238 min^{-1}) 次之, 但饱和吸附容量最大.

2.1.3 4 种除氟材料的吸附容量比较以及吸附容量与粒径大小的关系

分别称取不同筛分粒径 10 ~ 50 目 (0.3 ~ 2.0 mm) 的改性斜发沸石、骨炭、Bio-F 和活性氧化铝, 置于 500 mL 三角锥形瓶中, 加入 100 mg/L 高氟水 150 mL, 恒温连续搅拌 5 h, 测定溶液中残留氟化物浓度. 不同粒径的骨炭、Bio-F、活性氧化铝及沸石的吸附容量如图 5. 从中可知, Bio-F 除氟剂在吸附容量上高于骨炭和活性氧化铝 ($p < 0.05$), 沸石吸附容量最小 ($p < 0.001$). 同时也能看出粒径对 4 种除氟材料的除氟效果影响很大, 单位体积除氟材料的粒径越小, 可利用的比表面积越大, 所以吸附容量就越大, 但颗粒太小, 容易在运行过程中随出水流出而过多损耗滤料, 就水处理工艺而言, 粒径一般采用 0.5 ~ 0.9 mm 大小为宜.

2.1.4 pH 值对 4 种除氟材料吸附容量的影响

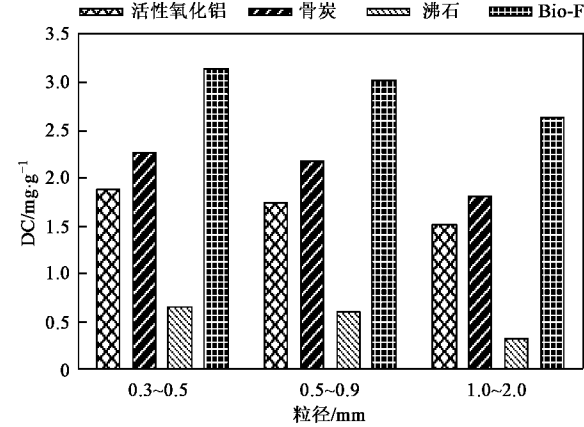


图 5 不同粒径的 4 种除氟材料吸附容量

Fig.5 Defluoridation capacities of four kinds of defluoridation reagents with different particle size

用 0.1 mol/L HCl 或 0.1 mol/L NaOH 调节氟化钠溶液 pH 值 4.0 ~ 9.0, 恒温搅拌, 比较不同材料的吸附容量. 在 pH 4.0 ~ 9.0 条件下, 改性沸石、骨炭、Bio-F 和活性氧化铝分别以各自最大吸附容量 DC_{max} 作为参照, 以其它 pH 下的 DC/DC_{max} 作图, 各种材料在不同 pH 下的吸附容量的变化如图 6 所示.

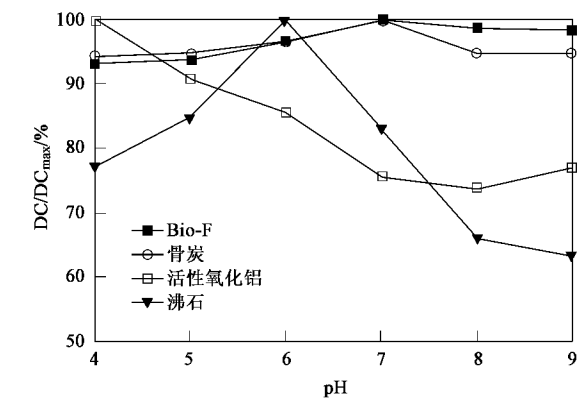


图 6 pH 对 4 种除氟材料的吸附容量影响

Fig.6 Effects of pH on defluoridation capacity of four kinds of defluoridation reagents

图 6 结果表明, pH 变化对骨炭和 Bio-F 吸附容量无明显影响 ($p > 0.05$), 说明 Bio-F 吸附剂和骨炭的适宜 pH 值范围比较广, 使用时无需调节原水 pH, 操作简便. 沸石受 pH 影响较大, 仅在原水 pH 值中性或偏酸性条件下吸附容量高于碱性条件, 随着 pH 增加, 其吸附容量逐渐下降. 活性氧化铝除氟效果在 pH 4.0 ~ 6.5 之间比较稳定, 但当 $pH > 6.5$, 活性氧化铝对 F^- 吸附容量急剧下降, 说明活性氧化铝只适合于低 pH 值的原水除氟. 据李迎凯等^[30]报道, 将原

水的 pH 从 8.0 降到 6.0~6.5, 活性氧化铝的除氟能力才能大幅提高, 其操作复杂, 不宜推广.

2.1.5 氟浓度对 4 种除氟材料吸附容量的影响

4 种除氟材料的吸附容量随氟浓度变化关系如图 7 所示. 结果表明, 4 种除氟材料的吸附容量均随高氟水浓度的升高而增大, 但 Bio-F 随高氟水浓度增加, 其吸附容量增加 48%, 说明 Bio-F 适于高氟水地区除氟.

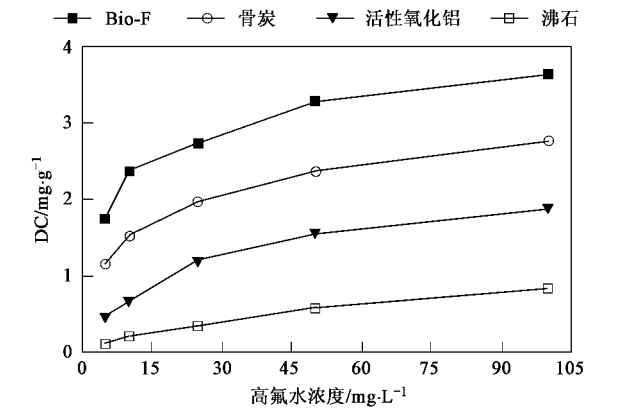


图 7 高氟水浓度对 4 种除氟材料吸附容量的影响
Fig.7 Effects of initial F⁻ stock concentration on defluoridation capacity of four kinds of defluoridation reagents

2.1.6 不同离子对 Bio-F 除氟的影响

为了解天然水中常见的离子对 Bio-F 除氟的影响, 分析了 7 种常见阴离子以及 4 种常见阳离子对吸附容量的影响. 结果如表 2、3 所示, 高浓度的 CO₃²⁻、HCO₃⁻ 较明显抑制 Bio-F 的除氟 ($p < 0.05$), Mg²⁺、K⁺、Na⁺、SO₄²⁻、Cl⁻、SiO₃²⁻ 对 Bio-F 除氟无显著影响 ($p > 0.05$), 高浓度的 Ca²⁺、NO₃⁻、HPO₄²⁻ 有利于 Bio-F 的除氟 ($p < 0.001$). 但在实际的地下水中, 各种离子的存在将可能抵消其促进和抑制作用, 实际地下水 CO₃²⁻ 的浓度通常远远小于 1.5 mmol/L, 因此实际应用中其抑制作用有限. 所以, 各种离子对 Bio-F 吸附容量干扰较小, 新型 Bio-F 除氟吸附剂适用于广大高氟水地区.

2.2 动态除氟实验

2.2.1 流速与出水氟浓度的关系

取 Bio-F、骨炭、活性氧化铝、改性沸石各 100 g 装入玻璃交换柱内. 改性沸石、Bio-F、骨炭、活性氧化铝滤层的高分别为: 270、255、230、280 mm. 原水氟离子浓度为 (5.2 ± 0.1) mg/L, 温度 (23 ± 2) °C, pH 7.64, 分别以 1.5 ~ 25 mL/min 的滤速通过装有滤料的吸附柱. 处理结果如图 8 所示.

表 2 不同阴离子对 Bio-F 除氟影响		
Table 2 Effects of anions on defluoridation capacity of Bio-F		
离子种类	离子浓度/mmol·L ⁻¹	吸附容量(mean, n = 2)/mg·g ⁻¹
对照		5.580
	1	6.698
	2	6.853
	3	6.971
HPO ₄ ²⁻	1.5	6.421
	3	6.340
	5	6.266
NO ₃ ⁻	1.5	5.391
	3	4.992
	5	4.331
HCO ₃ ⁻	0.1	5.379
	0.3	5.531
	0.5	5.195
SiO ₃ ²⁻	1	5.762
	2	5.580
	3	5.762
SO ₄ ²⁻	1.5	3.322
	3	1.821
	5	1.484
CO ₃ ²⁻	3	5.936
	5	6.104
	8	5.195
Cl ⁻		

表 3 不同阳离子对 Bio-F 除氟影响		
Table 3 Effects of cations on defluoridation capacity of Bio-F		
离子种类	离子浓度/mmol·L ⁻¹	吸附容量(mean, n = 2)/mg·g ⁻¹
对照		3.470
	2	3.055
Na ⁺	4	3.850
K ⁺	0.1	3.850
	0.25	3.635
Ca ²⁺	1.25	3.765
	2.5	5.250
Mg ²⁺	1	3.670
	2	3.895

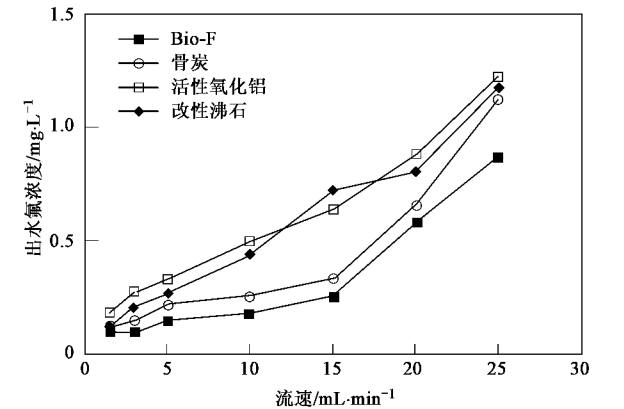


图 8 流速与出水氟浓度的关系
Fig.8 Relation between velocity of flow and F⁻ concentration

由图 8 可知,过水速度对吸附柱的连续处理影响很大.出水氟浓度随着流速的增大而增大,活性氧化铝柱和沸石柱出水氟浓度随流速变化尤为显著.骨炭柱和 Bio-F 柱当流速控制在 15 mL/min 之内即停留时间 < 4 min 时出水氟浓度变化不大,而活性氧化铝和沸石在停留时间为 4 min 时,其出水氟浓度为 Bio-F 的 3 倍左右.由此可以看出,当达到相同的处理效果时,Bio-F 除氟滤料的停留时间远远低于沸石和活性氧化铝,其最佳接触时间为 3~4 min.

2.2.2 除氟材料再生效果比较

当 4 种除氟材料达到动态穿透吸附容量(即当出水氟浓度达到 1.0 mg/L)时,需对其进行再生处理以恢复其除氟能力.对上述 4 种滤料进行 10 个周期的再生,再生结果见图 9.

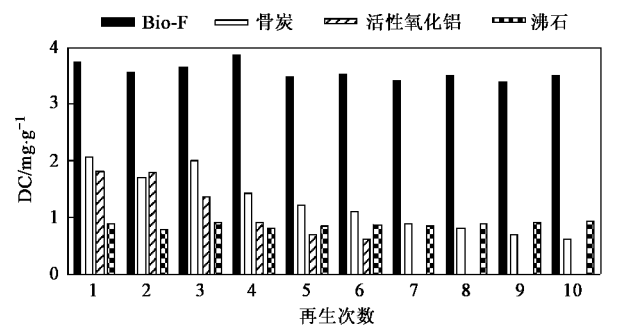


图 9 4 种除氟材料的再生效果比较

Fig.9 Comparison of the regeneration effects between four kinds of defluoridation reagents

骨炭因其机械强度较差,随着再生次数增加,吸附性能衰减迅速,吸附容量明显下降,严重影响除氟效果;活性氧化铝除氟法也随着再生次数增加除氟性能逐渐下降,经 2 个周期使用后,吸附容量降低可达 40%~60%.Bio-F 除氟再生性能稳定,经过 10 个周期的再生后,吸附容量变化在 15% 以内.

2.3 处理后水质比较

表 4 是 Bio-F 处理江苏省徐州市邳县碾家庄宗庙村地下水的结果.可以看出 Bio-F 能有效去除原水中的 F⁻,处理后水质的其它指标均能达到《生活饮用水卫生标准》.并且,Bio-F 除氟后水的浊度、硬度、铁等都有一定程度的降低,同时笔者发现,Bio-F 还能除去水中的铁、锰.

3 讨论

目前国内外的饮用水除氟方法主要有混凝沉淀法、化学沉淀法、吸附法、电渗析法、反渗透和纳滤法以及离子交换法^[13, 33~39].其中,吸附法价格较低,对

氟离子选择性高,应用最广.与膜技术相比,吸附法可以用于无电的地区,且设备维护简单,适用于农村饮用水处理.我国农村地区曾用骨炭进行饮水除氟,虽然除氟效果较好,但由于骨炭吸附剂强度低,使用寿命短,出水口感差,加工过程不环保等缺点,现已退出我国市场;活性氧化铝是目前市场上主要的饮水除氟吸附剂,来源丰富,价格适中,但活性氧化铝适用于 pH 偏酸性条件的除氟,吸附容量低,再生后吸附容量衰减快,易板结,使用寿命短,而且出水有铝离子溶出的风险,存在安全隐患,活性氧化铝在中国农村曾大量应用,但由于以上原因,应用效果很差;除氟沸石主要用明矾和铝盐改性和再生,虽然沸石强度高、使用寿命长,但吸附容量很低(通常 < 1.0 mg/g),因此设备再生频繁、水处理接触时间长、设备庞大,特别是氟含量较高时,出水氟含量较难达到标准要求,在农村应用效果不佳.由于成本和管理技术的因素,以上方法在我国农村地区的高氟地下水处理方面的推广受到一定限制.

表 4 处理前后水质比较

Table 4 Comparison of final water quality of Bio-F

检测项目	饮用水标准 (GB 5749-2006)	原水指标	处理后指标
色度	15	0	0
浊度	1	0.57	0.48
臭和味	无	无	无
肉眼可见物	不得含有	无	无
pH 值	6.5~8.5	7.36	7.30
总硬度(以 CaCO ₃ 计)/mg·L ⁻¹	450	279	207
氯化物/mg·L ⁻¹	250	78.46	77.04
硫酸盐/mg·L ⁻¹	250	38.99	45.52
氟化物/mg·L ⁻¹	1.0	5.61	0.1~1
铁/mg·L ⁻¹	0.3	0.02	0.005
锰/mg·L ⁻¹	0.1	0.03	0.002

Bio-F 生物吸附剂以食品加工的废弃物为原料,通过一系列加工工艺制备而成,不仅安全性突出,除氟剂本身达到食品级标准,而且具有高效的除铁锰能力,该吸附剂加工变废为宝,体现了循环经济理念,且价格便宜,运行成本低于 0.2 元/t,符合我国目前农村的需求,该除氟剂再生方法简单,无有毒废液,再生效果稳定.经中国科学院武汉科技查新咨询检索中心查询,该技术属于国际首创,与目前已知的除氟材料相比具有非常明显的优点.因此,Bio-F 除氟剂在农村高氟水处理中具有显著的应用前景.

4 结论

(1)Bio-F 生物除氟剂对 F⁻ 的吸附属于吸热反

应,升温有利于吸附,其除氟过程吸附动力学过程符合 Lagergren 一级吸附动力学模型 ($R^2 = 0.9580$). Bio-F 生物除氟剂对 F^- 的吸附符合 Langmuir 吸附等温模式 ($R^2 = 0.9992$),其吸附原理是单分子层化学吸附. 活性氧化铝与斜发沸石吸附等温线方程符合 Langmuir 吸附等温模型,骨炭吸附等温线方程符合 Freundlich 吸附等温模型.

(2) 活性氧化铝与斜发沸石、骨炭吸附容量均在 $0.06 \sim 2.6 \text{ mg/g}$ 之间, Bio-F 生物除氟剂吸附容量均高于骨炭、活性氧化铝和改性沸石,其吸附容量比活性氧化铝和改性沸石吸附容量高出 $> 100\%$. 4 种除氟材料吸附容量与氟浓度正相关,与吸附剂粒径负相关. 高浓度的 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 明显抑制 Bio-F 的除氟 ($p < 0.05$),但高浓度的 Ca^{2+} 、 NO_3^- 、 HPO_4^{2-} 有利于 Bio-F 的除氟 ($p < 0.001$). Bio-F 生物除氟剂对原水的 pH 适应性比较广,在 pH 4.0 ~ 9.0 范围内 Bio-F 可保持 90% 以上吸附 F^- 的能力.

(3) 动态模拟实验表明, Bio-F 滤料最佳停留时间 3 ~ 4 min, 远远低于沸石 20 min 和活性氧化铝 11 min, 相同质量材料单位时间出水量大, 设备小. Bio-F 再生简便, 且再生后具有较好的稳定性, 10 次再生后吸附容量变化不超过 15%, 适合于长期使用.

参考文献:

- [1] 赵良元, 胡波, 朱迟, 等. 沸石的载铁改性及饮用水除氟试验研究[J]. 环境科学研究, 2008, **21**(1): 168-173.
- [2] Wang X C. Fluoride contamination of groundwater and its impacts on human health in Inner Mongolia area [J]. J Water SRT-Aqua, 1999, **48**(4): 146-153.
- [3] Misra A K, Ajai M. Study of quaternary aquifers in Ganga Plain, India: Focus on Groundwater salinity, fluoride and fluorosis [J]. J Hazard Mater, 2006, **10**: 1-11.
- [4] Wang Y X, Reardon E J. Activation and regeneration of a soil sorbent for defluoridation of drinking water [J]. Appl Geochem, 2001, **16**: 531-539.
- [5] Browne D, Whelton H, Denis O' Mullane. Fluoride metabolism and fluorosis [J]. J Dent, 2005, **33**: 177-186.
- [6] 仇付国, 王晓昌, 王云波. 活性氧化铝和骨炭除氟研究[J]. 西安建筑科技大学学报, 2001, **33**(1): 56-60.
- [7] Ayoob S, Gupta A K. Fluoride in drinking water: a review on the status and stress effects [J]. Crit Rev Environ Sci Technol, 2006, **36**: 433-487.
- [8] Sujana M G, Pradhan H K, Anand S. Studies on sorption of some geomaterials for fluoride removal from aqueous solutions [J]. J Hazard Mater, 2009, **161**(1): 120-125.
- [9] Dai S, Li W, Tang Y, et al. The sources, pathway, and preventive

- measures for fluorosis in Zhijin County, Guizhou, China [J]. Applied Geochemistry, doi: 10.1016/j.apgeochem. 2007.02.011.
- [10] 张燕, 谢虹, 贾文波, 等. 活性氧化铝除氟剂的再生性能研究 [J]. 武汉大学学报, 2005, **51**(4): 457-460.
- [11] Fan X, Parker D J, Smith M D. Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials [J]. Water Res, 2003, **37**: 4929-4937.
- [12] Mohana S V, Ramanaiah S V, Rajkumar B, et al. Biosorption of fluoride from aqueous phase onto algal *Spirogyra* IO1 and evaluation of adsorption kinetics [J]. Biores Technol, 2007, **98**(5): 1006-1011.
- [13] Azhar N, Turkman A. Defluoridation in the drinking waters [J]. Water Sci Technol, 2000, **42**(1): 403-407.
- [14] 黄衍初, 姜兆春, 曲长菱. 饮水除氟剂的应用 [J]. 环境化学, 1994, **13**(6): 561-567.
- [15] Chauhan V S, Dwivedi P K, Iyengar L. Investigations on activated alumina based domestic defluoridation units [J]. J Hazard Mater, 2007, **B139**: 103-107.
- [16] Ghorai S, Pant K K. Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina [J]. Sep Purif Technol, 2005, **42**: 265-271.
- [17] Killedar D J, Bhargava D S. Effects of stirring rate and temperature on fluoride removal by fishbone charcoal [J]. Ind J Environ Health, 1993, **35**(2): 81-87.
- [18] 曲长菱, 姜兆春, 黄衍初, 等. 饮水除氟剂的试验评估 [J]. 环境科学, 1994, **15**(4): 19-22.
- [19] Masamba W R L, Sajidu S M, Thole B, et al. Water defluoridation using Malawi's locally sourced gypsum [J]. Phys Chem Earth, 2005, **30**: 846-849.
- [20] Kang W H, Kim E I, Park J Y. Fluoride removal capacity of cement paste [J]. Desalination, 2007, **202**: 38-44.
- [21] Fang L, Ghimire K N, Kuriyama M, et al. Removal of fluoride using some lanthanum (Ⅲ)-loaded adsorbents with different functional groups and polymer matrices [J]. Chem Technol Biotechnol, 2003, **78**: 1038-1047.
- [22] Ma W, Ya F Q, Han M, et al. Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of fluoride on magnetic-chitosan particle [J]. J Hazard Mater, 2007, **143**: 296-302.
- [23] Natrayasamy V, Meenakshi S. Selective sorption of fluoride using Fe(Ⅲ) loaded carboxylated chitosan beads [J]. J Fluorine Chem, 2008, **129**: 503-509.
- [24] Cheng X W, Zhong Y, Wang J, et al. Studies on modification and structural ultra-stabilization of natural STI zeolite [J]. Microporous Mesoporous Mater, 2005, **83**: 233-243.
- [25] Islam M, Patel R K. Evaluation of removal efficiency of fluoride from aqueous solution using quick lime [J]. J Hazard Mater, 2007, **143**: 303-310.
- [26] Li Y H, Wang S G, Cao A Y, et al. Adsorption of fluoride from water by amorphous alumina supported on carbon nanotubes [J]. Chem Phys Lett, 2001, **350**: 412-416.
- [27] Removal of Excess Fluorides (REF) [EB/OL]. A World Health Organization paper: www. who. int/environmental-information/information-resources/htmldocs/fluoride/fluor. 2003.
- [28] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. (第四版).

北京:中国环境科学出版社,2002. 189-193.

[29] Gregory F P, Nirmalya M. Solute adsorption from water onto a “modified” sorbent in which the hydrogen binding site is protected from water [J]. Thermodynamics and separations, Ind Eng Chem Res, 1992, **31**(8): 2024-2033.

[30] 李迎凯,李君文,李平. 骨炭与活性氧化铝除氟性能比较[J]. 中国给水排水, 1994, **10**(3): 37-39.

[31] Biggar J W, Cheung M W. Adsorption of Picloram (4-Amino-3, 5, 6-Trichloropicolinic Acid) on Panoche, Ephrata, and Palouse Soils: A Thermodynamic Approach to the Adsorption Mechanism[J]. Soil Sci Soc Am Proc, 1973, **37**: 863-868.

[32] Nigamananda D, Pragyan P, Rita D. Defluoridation of drinking water using activated titanium rich bauxite [J]. Colloid Interface Sci, 2005, **292**: 1-10.

[33] 周春琼,邓先和,刘海敏,等. 吸附法处理含氟水溶液的研究与应用[J]. 水处理技术,2006, **32**(1): 1-5.

[34] 查春花,张胜林,夏明芳,等. 饮用水除氟方法及其机理[J]. 净水技术, 2005, **24**(6): 46-48.

[35] Mjengera H, Mkongo G. Appropriate defluoridation technology for use in flourotic areas in Tanzania [J]. Phys Chem Earth, 2003, **28**: 1097-1104.

[36] Hu C Y, Lo S L, Kuan W H, *et al.* Removal of fluoride from semiconductor wastewater by electrocoagulation-flotation [J]. Water Res, 2005, **39**: 895-901.

[37] Meenakshi, Maheshwari R C. Fluoride in drinking water and its removal [J]. J Hazard Mater, 2006, **B137**: 456-463.

[38] Kabay N, Arar Ö, Samatya S, *et al.* Separation of fluoride from aqueous solution by electrodialysis: Effect of process parameters and other ionic species [J]. J Hazard Mater, 2008, **153**: 107-113.

[39] Tahaikt M, Habbani R, Haddou A A, *et al.* Fluoride removal from groundwater by nanofiltration [J]. Desalination, 2007, **212**: 46-53.