

活化铁锰结核的除氟性能研究

刘琼, 郭华明*

(中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083)

摘要:通过批实验研究接触反应时间、温度、共存阴离子对除氟效果的影响. 结果表明, 接触反应时间为 48 h 时, 吸附都将近平衡. 温度越高, 越有利于氟离子的吸附. Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模式都可以较好地描述氟离子的吸附特性. 热力学分析发现活化铁锰结核对氟的吸附为自发的吸热反应. 当其他阴离子存在时, 会对吸附造成不利影响. 柱实验结果表明, 活化铁锰结核动态除氟效果很好, 性能稳定, 机械强度高, 易洗脱再生, 且洗脱再生后饱和和吸附量明显增大. 出水中铁、锰含量不超过我国生活饮用水卫生标准. 用 Thomas 模型分析, 得到的平均饱和和吸附量可达 1.340 mg/g. X 射线衍射和扫描电镜分析表明, 经 FeCl₃ 活化的铁锰结核表面附着大量铁的氧化物或氢氧化物. 这些铁的氢氧化物或氧化物对水中氟离子的去除起重要作用.

关键词:铁锰结核; 氯化铁; 改性; 高氟水; 吸附

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)08-2263-08

Characteristics of Fluoride Removal by Activated Iron-Manganese Nodules

LIU Qiong, GUO Hua-ming

(School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract Adsorption of fluoride on FeCl₃-activated manganese-iron nodules was investigated in this study. Influences of contact time, temperature and coexistence anions on F⁻ adsorption were carried out in terms of batch tests. It was found that the fluoride adsorptions onto activated material achieved equilibrium gradually at about 48 h. The adsorption capacity increased with the increase in reaction temperature. Furthermore, the adsorption isotherm can be described as Langmuir and Freundlich models. Thermodynamical study reveals that fluoride adsorptions on the activated material are spontaneous and endothermic. In addition, the presence of coexistence anions shows negative effect on removal of fluoride. Column studies demonstrate that the activated adsorbent could efficiently adsorb F⁻. Concentrations of Fe and Mn in effluents meet Chinese sanitary standard for drinking water. Effectiveness of adsorbent for fluoride removal increases after regeneration, and the average capacity is up to 1.340 mg/g with 2 cycles of desorption and regeneration. Results of X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) manifest that high adsorption capacity arose from conglutination of Fe oxides/ hydroxides to the surface of nodules and subsequently adsorption of F⁻ on the fresh Fe hydroxides. Therefore, the activated adsorbent has high adsorption capacity and stable property for F⁻ removal, which shows that it is a potential material for F⁻ removal in practice.

Key words: iron-manganese nodules; FeCl₃; modification; high fluoride water; adsorption

氟是人体必需的微量元素之一, 适量的氟是维持骨骼和牙齿发育必不可少的, 但长期饮用高氟水则可导致地方性慢性氟中毒^[1]. 饮用水氟含量最大可达到 18.8 mg/L^[2]. 我国饮用水标准规定, 饮用水中氟含量应低于 1.0 mg/L^[3], 超过标准时要进行除氟处理. 对高氟水的处理已有很多研究^[4], 吸附法由于具有经济高效性^[5], 成为国内外处理高氟水最常用的除氟技术. 天然地质材料具备成本低、方便易得、使用简单等优点, 作为除氟吸附剂的应用受到广泛关注, 如高岭石、膨润土、沸石、红黏土、蒙脱石、伊利石等^[6~9].

海洋铁锰结核是一种富含锰、铜、钴、镍等多种战略金属的重要水下固体矿产资源, 在太平洋、大西洋、印度洋都有很丰富的资源量^[10]. 据估算, 仅太平洋底铁锰结核的资源量就达 1.7×10^{15} kg^[11]. 我国黄海、东海、南海都有丰富的铁锰结核资源. 其中, 南海

是我国铁锰氧化物最丰富和最有利利用潜力的边缘海^[12]. 海洋铁锰结核具有内部空穴多、比表面积大等特点^[13], 可将其作为潜在的吸附剂. 已有一些学者开展了铁锰结核对镉、铅、砷等重金属^[10, 14~17]吸附特性的研究, 结果表明铁锰结核对重金属具有较高的吸附容量. 然而, 铁锰结核吸附氟的研究却较少.

在前期研究的基础上, 用氯化铁活化的天然海底铁锰结核进行除氟实验. 前期研究表明, 三氯化铁活化的铁锰结核对氟离子的吸附符合 Lagergren 二级吸附动力学方程, 且在 pH 值 3.5 ~ 6 时具有较好的吸附稳定性, 吸附剂的除氟效率可达 91%^[18]. 本

收稿日期: 2008-09-24; 修订日期: 2008-12-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(40572145, 40872160); “十一五”国家科技支撑计划重点项目(2006BAJ08B04)

作者简介: 刘琼(1986~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为地下水及土壤污染控制与治理, E-mail: shhhj05@163.com

* 通讯联系人, E-mail: hmguo@cugb.edu.cn

实验主要研究了溶液温度、共存阴离子对吸附的影响,分析吸附热力学特征,并采用吸附柱进行连续除氟的动态实验、洗脱再生实验以及再吸附过滤实验.此外,对活化前后的铁锰结核进行 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)和扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)分析,深入探讨其除氟机制.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

实验仪器包括:232 型甘汞电极,PF-1 型氟离子选择性电极,231Q9 型 pH 玻璃电极,PHS-3C 型精密酸度计,THZ-82 恒温振荡槽,LEAD-2 型蠕动泵驱动器.

试剂包括:FeCl₃、NaF、NaCl、NaNO₃、Na₂SO₄、Na₂HPO₄ 和 NaOH,均为分析纯.

1.2 活化铁锰结核的制备

将天然海底铁锰结核碾碎、筛分(0.5 ~ 1.0 mm),称取一定量的铁锰结核,用 0.5 mol/L 的氯化铁溶液浸泡对其进行活化.采取动态浸泡的方式,使用蠕动泵控制氯化铁溶液保持较慢的流速.氯化铁的使用剂量为 1.5 mmol/g.用去离子水清洗至水呈无色,烘干后备用,即制得载铁的活化铁锰结核.

1.3 除氟实验

实验用高氟水由氟化钠和蒸馏水配制而成.将 1.0 g 吸附剂置于 50 mL 已知氟离子浓度的高氟水样中,在不同温度条件下进行吸附实验,测定不同接触反应时间下水样中氟离子的浓度.为了研究共存阴离子对除氟效果的影响,在高氟水样中添加不同的钠盐溶液.整个吸附过程在恒温振荡槽中进行,振荡转速为 60 r/min.

柱实验中高氟水由蠕动泵驱动从柱底流入,通过内径 5 cm、高 15 cm,内装一定量活化吸附剂的有机玻璃柱,出水从柱顶端流出,且保持速度恒定.实验温度为(25 ± 2)℃,每隔一段时间收集出水,测定出水氟离子浓度,同时检测出水中铁、锰含量.定义出水氟离子浓度 1 mg/L 为实际工作时的穿透点.当出水中氟离子浓度上升到初始浓度的 80% 之后停止柱实验的运行.

当柱实验停止运行后,使用 0.5 mol/L NaOH 溶液对过滤器进行洗脱.通过蠕动泵驱动器控制出水速度为 5 mL/min,使 NaOH 溶液从柱底流入.每隔一段时间收集一定量的出水,测定洗脱液中的氟离子浓度.然后用 0.5 mol/L 的氯化铁溶液进行在线再生.再生后,进行再吸附的柱实验.

1.4 测定方法

氟离子浓度采用氟离子选择性电极标准曲线法进行测定,以氟离子选择性电极作指示电极,以甘汞电极作参比电极,测定溶液的稳定电压值^[19].每测 5 个水样后,用氟化物标准溶液(氟离子质量浓度为 10 mg/L)配制氟离子质量浓度为 1 mg/L 的氟溶液进行校正,校正结果显示该方法的系统误差不超过 3%,表明测定结果可靠.

2 结果与讨论

2.1 温度对除氟效果的影响

控制溶液温度分别为 17、25、35、50℃,水样的初始氟离子质量浓度为 5 mg/L.图 1 表示活化铁锰结核除氟的吸附平衡曲线,其中 q 表示接触反应时间 t 时的除氟量,mg/g.

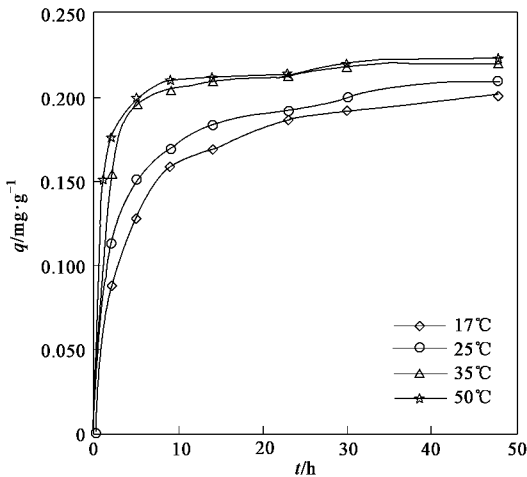


图 1 不同温度下除氟量随接触反应时间的变化
Fig.1 Effect of temperature on fluoride adsorption on activated material

从图 1 可知,前 5 h 活化铁锰结核吸附氟的速度较快,是吸附的主要阶段,随着时间的推移,吸附速度明显减慢,逐渐趋于平缓.由此可推断,在 48 h 内,随着反应时间的增长,氟离子浓度一直降低,但经过一段时间后,吸附速度明显减慢.这是因为在吸附的初始阶段,溶液的浓度梯度很高,吸附剂表面所有的吸附位点都是空的,故除氟速度较快^[6].随着时间的推移,除氟速率明显下降,这是由于:一方面溶液中氟离子浓度降低;另一方面吸附剂表面的吸附位点随着时间延长逐渐被占满,溶液中的氟离子只有从吸附剂外部扩散到内部才能被吸附^[18].在不同温度条件下,48 h 时吸附都将近达到平衡,故可以认为 48 h 是活化铁锰结核除氟的吸附平衡时间.因

此,在其它批试验中接触反应时间控制为 48 h.

此外,从图 1 还可看出,保持氟离子初始浓度不变,当温度介于 17~35℃时,温度越高,相同接触反应时间下的除氟量越大.例如,同样吸附 48 h,溶液温度为 17℃时除氟量为 0.201 mg/g,25℃时上升到 0.210 mg/g,35℃时又增到 0.220 mg/g;但当温度介于 35~50℃时,相同接触反应时间下的除氟量相差不大,吸附平衡曲线几乎重合.由此可推断,溶液温度越高,越有利于吸附,但当温度超过一定限度(35℃)时,对吸附除氟几乎没有影响.这说明在本吸附过程中化学吸附作用是存在的,升高吸附体系的操作温度,有利于提高吸附速率,以减少吸附达到平衡所需要的时间^[20].

2.2 吸附热力学

研究吸附热力学,首先需要得到不同温度下的吸附等温线,并按吸附等温模式进行拟合.在此部分的实验中,分别确定溶液温度为 20、25、35、50℃时的吸附等温线.水样的初始氟离子质量浓度为 3~20 mg/L,接触反应时间为 48 h.

表 1 为 4 种温度条件下活化铁锰结核的除氟结果.可以看出,初始氟离子浓度相同时,溶液温度越高,吸附效果越好,与前面实验得出的结果是一致的;当溶液温度不变时,水样中初始氟离子浓度越高,平衡吸附量越大,而其对应的去除率越小.初始浓度为克服液相与固相之间的传质阻力提供了重要的推动力,因此初始氟离子浓度升高有利于提高活化铁锰结核的吸附能力.在低浓度条件下,溶液中几乎所有的氟离子都能够与吸附剂的吸附位点相接触,因此其去除率高于初始浓度较高的溶液.而当初始浓度高时,去除率明显降低,这是因为对于固定量的吸附剂而言,其上吸附位点是一定的,浓度高时活化材料的吸附位点已基本饱和^[20].

水处理中常见的吸附等温线有 2 种形式,一种是 Langmuir 吸附等温式,是用来描述单层吸附的常用模式;另一常用的吸附等温式是 Freundlich 公式,

分别见式(1)、(2)^[1]:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q^0 b} + \frac{c_e}{q^0} \tag{1}$$

$$\ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln c_e \tag{2}$$

式中, c_e 为吸附平衡时氟离子浓度, mg/L; q_e 为平衡吸附量, mg/g; q^0 为每 g 吸附剂所吸附溶质的极限值,表示单分子层饱和吸附量, mg/g; b 为与温度、吸附过程焓变有关的常数, L/mg; k 为与温度、吸附剂比表面积等因素有关的常数, (mg•g⁻¹)•(mg•L⁻¹)^{-1/n}; n 是与温度等因素有关的常数,通常 $n > 1$.

利用上述 2 种吸附等温模式对实验数据进行拟合分析,即分别以 c_e/q_e 对 c_e 和 $\ln c_e$ 对 $\ln q_e$ 作图,拟合曲线见图 2,计算结果见表 2.

表 1 不同温度下活化铁锰结核的除氟结果
Table 1 Fluoride removal by activated iron-manganese nodules at different temperatures

温度 /℃	初始氟离子浓度 $c_0/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	平衡时氟离子浓度 $c_e/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	平衡吸附量 $q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	去除率 /%
20	3	0.342	0.133	88.6
	10	2.253	0.387	77.5
	15	3.433	0.578	77.1
	20	5.690	0.716	71.6
25	3	0.324	0.134	89.2
	10	1.986	0.401	80.1
	15	3.291	0.585	78.1
	20	5.455	0.727	72.7
35	3	0.312	0.134	89.6
	5	0.605	0.220	87.9
	10	1.854	0.407	81.5
	15	3.156	0.592	79.0
	20	5.230	0.738	73.8
50	3	0.300	0.135	90.0
	5	0.547	0.223	89.1
	10	1.704	0.415	83.0
	15	3.026	0.599	79.8
	20	4.808	0.760	76.0

表 2 不同温度下的等温吸附参数

吸附温度/℃	Langmuir 方程参数			Freundlich 公式参数		
	$b/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	$q^0/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$k/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})\cdot(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{-1/n}$	n	R^2
20	0.344	1.048	0.922 5	0.253	1.644	0.991 7
25	0.381	1.051	0.961 6	0.268	1.639	0.992 6
35	0.415	1.052	0.975 8	0.283	1.655	0.996 0
50	0.431	1.090	0.974 8	0.299	1.636	0.995 1

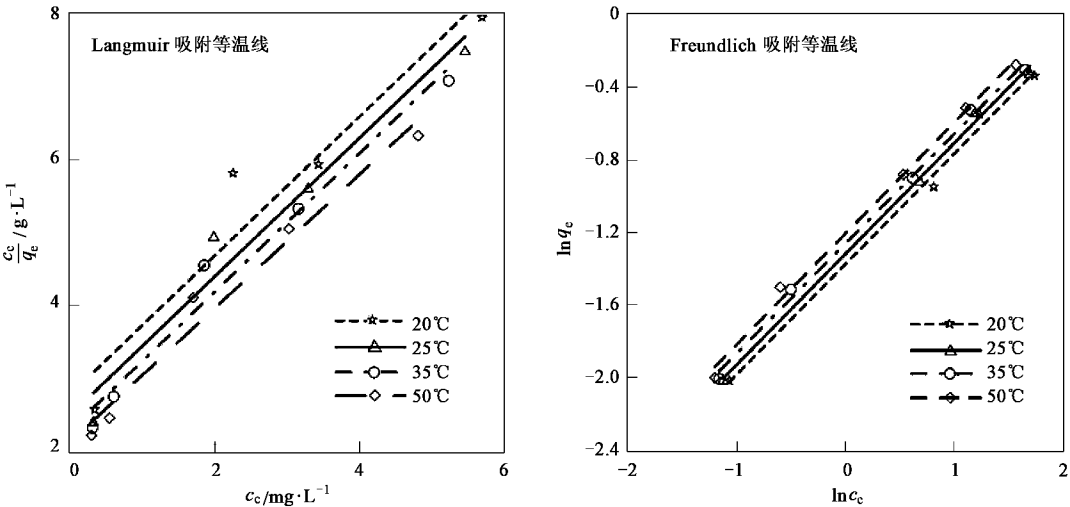


图 2 活化铁锰结核除氟的吸附等温线拟合

Fig.2 Adsorption isotherms of fluoride onto activated iron-manganese nodules at different temperatures

从表 2 可看出,2 种吸附等温模式的决定系数 R^2 均在 0.9 以上,说明 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模式都可以较好地描述活化铁锰结核吸附氟的特性.其中,Langmuir 常数 b 是评估吸附剂性能的一个重要因素,反映了低浓度下的吸附效果.随温度升高,常数 b 的值从 0.344 L/mg 增至 0.431 L/mg,这也说明升温有利于氟离子在活化铁锰结核表面上的吸附^[20].

比较 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线相关性系数 R^2 ,可以看出对应温度下,Freundlich 等温线的 R^2 值都在 0.99 以上,均优于 Langmuir 的 R^2 值.这表明 Freundlich 吸附等温模式比 Langmuir 吸附等温模式更符合活化铁锰结核吸附氟的特性.

吸附过程中的标准吉布斯自由能 ΔG^0 (kJ/mol)、标准焓变 ΔH^0 (kJ/mol)、标准熵变 ΔS^0 [$\text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$]可分别由公式(3)~(5)计算^[21,22]:

$$\ln\left(\frac{1}{b}\right) = \frac{\Delta G^0}{RT} \tag{3}$$

$$\ln b = \ln b_0 - \frac{\Delta H^0}{RT} \tag{4}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \tag{5}$$

式中, b 为式(1)中的 Langmuir 吸附常数,为方便计算,将单位转换为 L/mmol; b_0 为常数, L/mmol; R 为理想气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为温度, K.

由式(3)可计算出每个温度 T 对应的标准吉布斯自由能 ΔG^0 .用 $\ln b$ 对 $1/T$ 作图,根据式(4),用所做图中的拟合线的斜率可求得吸附反应的标准焓变 ΔH^0 ,即吸附热.再根据式(5)及计算出来的 ΔH^0 ,可求出各个温度下的标准熵变 ΔS^0 .所求各热力学参

数见表 3 所示.

标准吉布斯自由能 ΔG^0 始终是负值,表示活化铁锰结核对氟离子的吸附是自发进行的,随着温度的升高,其值不断减小,说明温度的升高更利于吸附进行. $\Delta H^0 > 0$,说明活化铁锰结核对氟离子的吸附是吸热反应,所以温度升高有利于得到较大的吸附量.标准熵变 ΔS^0 为正值,说明吸附剂和被吸附物发生了结构上的变化,导致在固-液两相表面吸附的随机性增大^[23,24].

表 3 活化铁锰结核吸附氟离子的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters for the adsorption on activated iron-manganese nodules

温度/℃	$\Delta G^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^0/\text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$
20	-21.403	5.556	0.092
25	-22.022		0.093
35	-22.980		0.093
50	-24.201		0.092

2.3 共存阴离子对除氟效果的影响

控制溶液温度为 25℃,水样的初始氟离子质量浓度都为 5 mg/L,研究了不同阴离子对氟吸附的影响.所涉及的共存阴离子共 4 种,分别为 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- ,每种阴离子的质量浓度为 100~800 mg/L,接触反应时间为 48 h 时,测得活化铁锰结核除氟结果如图 3 所示,其中 c_a 表示阴离子的质量浓度, mg/L.

从图 3 可看出,当共存阴离子浓度为零时,其平衡吸附量为 0.210 mg/g,随着阴离子浓度的增加,活化铁锰结核除氟的平衡吸附量不断减小,其中以 PO_4^{3-} 下降的趋势最明显,离子浓度为 200 mg/L 时,平

衡吸附量降至 0.196 mg/g; 浓度为 800 mg/L 时, 平衡吸附量又降至 0.149 mg/g; 其次为 SO_4^{2-} , 浓度为 800 mg/L 时, 平衡吸附量降至 0.183 mg/g; 与前 2 种阴离子相比, Cl^- 、 NO_3^- 对吸附的影响就小得多. 但从图 3 中还是可以看出 Cl^- 对吸附的影响稍大, 质量浓度为 800 mg/L 时, 平衡吸附量降至 0.202 mg/g, 稍低于同样浓度的 NO_3^- 存在时的平衡吸附量 0.204 mg/g. 由此可见, 常见的阴离子在溶液中和氟离子共存时, 对活化铁锰结核吸附氟会有不利影响, 其影响程度依次为 $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$, 且阴离子浓度越高, 竞争吸附作用越强. 这是由于阴离子存在时, 会有一定程度的竞争吸附. 此外, 共存阴离子浓度较高时, 可被氟离子利用的活性吸附位点也相应减少^[25].

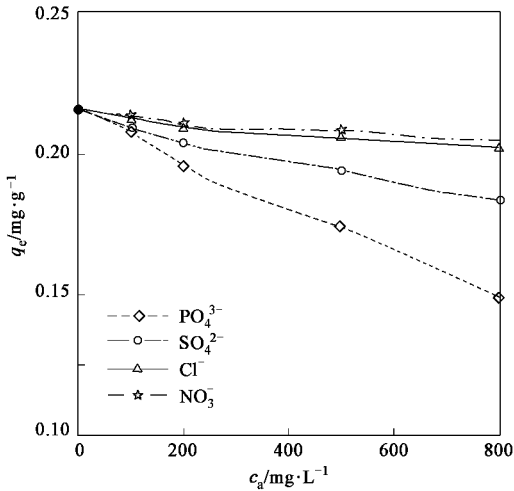


图 3 阴离子存在时活化铁锰结核的除氟结果
Fig.3 Effect of coexistence anions on fluoride removal

2.4 柱吸附实验

柱吸附实验中采用新制备的活化铁锰结核, 进水氟离子质量浓度为 10 mg/L, 控制出水速度为 1.8 mL/min, 柱流出曲线如图 4 所示, 其中横轴表示出水量 V , L; 纵轴表示出水 V 时对应的氟离子浓度 c , mg/L.

从图 4 可以看出, 随着出水量的增加, 出水中氟离子浓度呈上升趋势. 开始氟离子浓度很小, 且变化缓慢, 当出水体积为 4.00 L 时, 出水中氟离子质量浓度慢慢增加到 1.0 mg/L, 达到穿透点, 经计算得此时活化铁锰结核吸附量约为 0.422 mg/g, 比批实验得到的吸附量要低, 这种结果在其它柱实验中也很常见, 可能是因为柱中吸附剂和被吸附物的接触

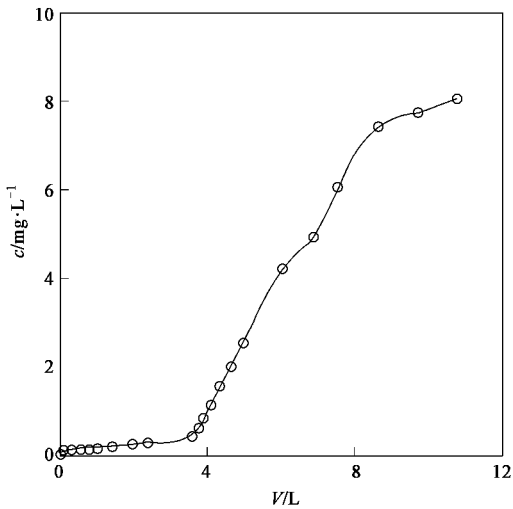


图 4 柱实验时出水氟浓度随出水量的变化
Fig.4 Fluoride removal by using activated iron-manganese nodules

时间比较短所导致的^[24]. 随后, 浓度增加的速度明显加快, 当浓度上升到 8 mg/L 时, 停止通水, 此时吸附量约为 0.784 mg/g.

为研究活化铁锰结核对氟离子的动态吸附过程, 可使用 Thomas 模型模拟, 公式为^[26,27]:

$$\frac{c}{c_0} \cong \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{k_T}{Q}(q_T m - c_0 V)\right]} \quad (6)$$

式中, c_0 为进水氟离子浓度, mg/L; Q 为流速, L/min; m 为吸附剂质量, g; k_T 为 Thomas 速率常数, L/(mg·min); q_T 为单位质量吸附剂的饱和吸附量, mg/g.

从式(6)可看出, 根据实验数据, 以 $\ln\left(\frac{c_0}{c} - 1\right)$ 对 V 作图, 根据图中拟合线的斜率和截距可计算出 k_T 和 q_T . 线性拟合后, 其回归方程为:

$$\ln\left(\frac{c_0}{c} - 1\right) = -0.6114V + 4.6934 \quad (7)$$

决定系数 $R^2 = 0.9634$, 相关性较好, 经计算得 Thomas 速率常数 k_T 为 0.00011 L/(mg·min), 单位质量活化铁锰结核的饱和吸附量 q_T 为 0.834 mg/g.

在柱实验中, 随机检测了出水中 Fe、Mn 的含量, 结果如表 4 所示. 生活饮用水卫生标准中规定铁含量不超过 0.3 mg/L, 锰含量不超过 0.1 mg/L^[3]. 由表 4 可以看出, 随机取出的水样中铁、锰浓度远低于标准允许的最大值. 因此利用活化铁锰结核去除水中氟离子, 不会造成饮用水中铁、锰浓度超标.

2.5 柱洗脱与再生

柱实验吸附完毕后, 用 0.5 mol/L 的 NaOH 以 5.0

mL/min的流速,通过蠕动泵从过滤器底流入,对吸附剂进行洗脱,每隔一定时间分析流出液的氟离子浓度,其洗脱曲线如图 5 所示.可以看出,当洗脱液流出 540 mL 时,流出液的氟离子浓度降到 0,表明柱洗脱已经完全.同时,测定流出液中氟离子浓度接近零时,出水中的 Fe 浓度为 0.14 mg/L, Mn 浓度为 0.002 mg/L,均低于国家生活饮用水卫生标准,对出水水质

表 4 出水中 Fe、Mn 的含量		
Table 4 Contents of Fe and Mn in effluents		
出水量 V/L	Mn 质量浓度/mg·L ⁻¹	Fe 质量浓度/mg·L ⁻¹
0.108	0.099	0.002
0.756	0.089	0.002
1.404	0.013	0.009

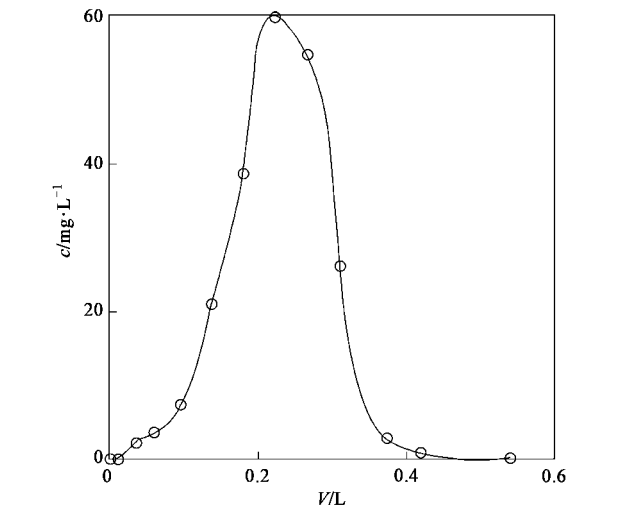


图 5 吸附柱的洗脱曲线

Fig.5 Fluoride desorption from F⁻ loading column

不产生影响.

将洗脱后的铁锰结核用 0.5 mol/L 的 FeCl₃ 溶液进行再生,然后进行柱吸附实验.吸附停止运行后,再进行洗脱再生和再吸附实验,2 次再吸附实验的柱流出曲线如图 6 所示.吸附数据使用 Thomas 模型模拟,拟合参数如表 5 所示.可以看出,与新制备吸附剂的柱实验结果比,2 次再生后吸附剂的柱实验得到的穿透点吸附量和饱和吸附量明显增大,说明吸附剂再生后吸附性能更好.这主要是因为洗脱时碱处理溶解了阻塞在铁锰结核孔道中残存的一些杂质,使孔道得以畅通,同时增加了结核表面的吸附活性中心,有利于再生时 Fe³⁺ 在铁锰结核表面的吸附^[28].实验中发现再生吸附剂颗粒未发现明显破损,说明在此实验条件下,吸附剂具有一定的机械强度.

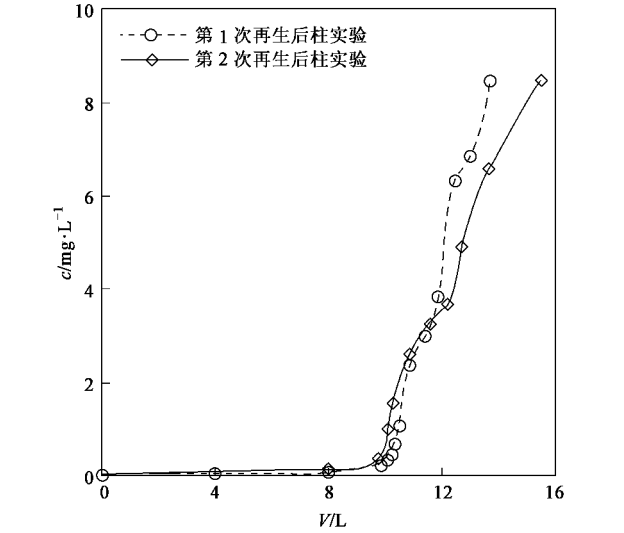


图 6 吸附剂再生后的柱流出曲线

Fig.6 Fluoride adsorption on columns after regeneration

表 5 洗脱再生后的再吸附实验结果						
Table 5 Column experiment parameters after regeneration						
再吸附次数	吸附剂质量 m /g	进水氟离子浓度 c ₀ /mg·L ⁻¹	进水流速 Q /L·min ⁻¹	穿透体积 /L	穿透点吸附量 /mg·g ⁻¹	饱和吸附量 q _T /mg·g ⁻¹
1	92	10	0.001 5	10.49	1.131	1.496
2	86	11	0.001 7	10.10	1.278	1.691

2.6 活化铁锰结核的吸附机制讨论

图 7 是天然和活化铁锰结核样本的 XRD 图谱.可以看出,天然和活化铁锰结核 XRD 图谱基本重合,背景值较高,衍射峰较为杂乱,结晶矿物的含量较低,说明 2 个样本的结晶程度都较低,含有大量的非晶态物质.2 个样本都有 7 个衍射强度相对较大

的特征衍射峰,分析发现主要结晶矿物成分为石英、水锰镍矿、钡镁锰矿、铁的氧化物(氢氧化物).与天然样本比,活化铁锰结核在 2θ 为 12.0°附近的衍射峰强度明显增大,这可能是由于活化后铁锰结核中铁的氧化物(氢氧化物)含量增加.这些新生成的铁氧化物或氢氧化物对氟离子具有很大的吸附容量,

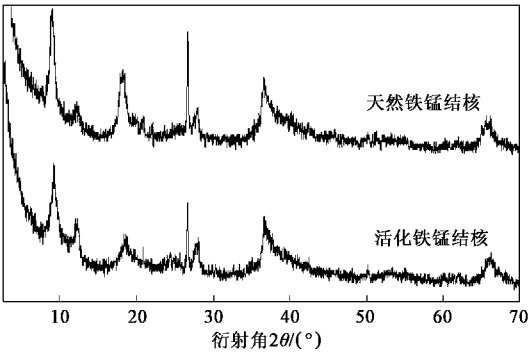
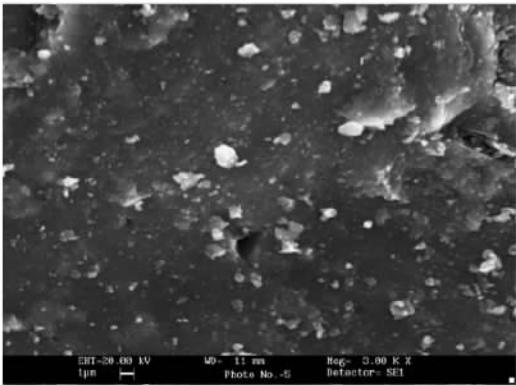


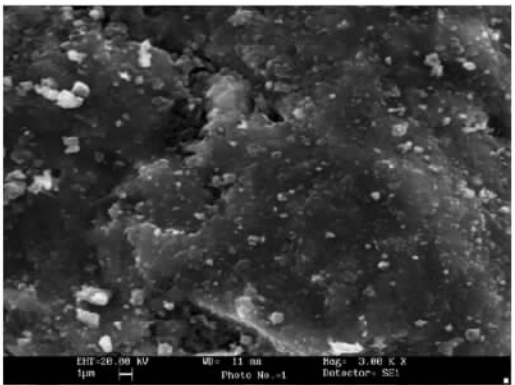
图 7 活化前后铁锰结核的 X 射线衍射图谱
Fig.7 XRD patterns of pristine and activated manganese-iron nodules

可提高铁锰结核的除氟性能^[18]。

图 8 为活化前后铁锰结核的 SEM 扫描照片对比.可以看出,活化铁锰结核孔隙增多增大,说明活化铁锰结核比表面积增大,更有利于吸附的进行.图 9 为活化前后铁锰结核表面的能量色散谱(energy dispersive spectroscopy, EDS)对比,可见活化样本含有较高含量的铁及氧.这也说明,经过 FeCl_3 活化以后,有一定的铁氧化物或氢氧化物附着于铁锰结核表面.这种附着一方面增大了材料的比表面积,另一方面,增加了对氟具有强大吸附作用的铁氧化物(氢氧化物)的含量.这也是活化铁锰结核的主要除氟机制.



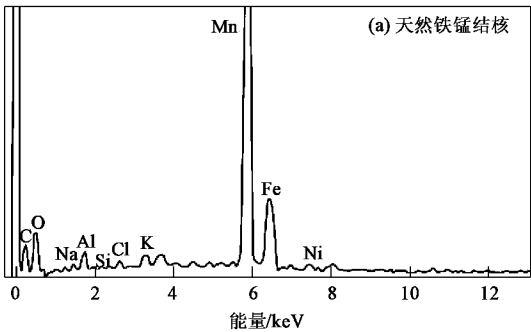
(a)天然铁锰结核



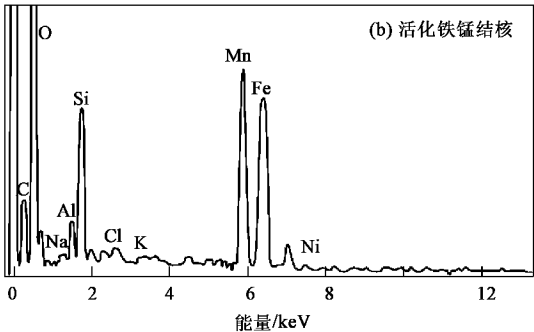
(b)活化铁锰结核

图 8 活化前后铁锰结核的扫描电镜照片

Fig.8 SEM micrographs of pristine and activated manganese-iron nodules



(a)天然铁锰结核



(b)活化铁锰结核

图 9 活化前后铁锰结核表面的能谱图

Fig.9 EDS spectra of pristine and activated manganese-iron nodules

3 结论

- (1) 经氯化铁活化的铁锰结核有较高的除氟效率.溶液温度为 50℃,初始氟离子浓度为 3 mg/L时,除氟率可达 90%.
- (2) 水样中初始氟离子浓度越高,平衡吸附量越大,而去除率越低.实验结果符合 Langmuir 和

- Freundlich 吸附等温模式,根据 Langmuir 等温模式计算出活化铁锰结核在静态实验下的最大吸附量可达 1.090 mg/g.
- (3) 活化铁锰结核对氟的吸附反应是自发进行的吸热反应,温度升高有利于得到较大的吸附量.除氟过程中吸附剂和被吸附物发生了结构上的变化.
 - (4) 常见的阴离子在溶液中和氟离子共存时,

对活化铁锰结核吸附氟会有不利影响,尤其是 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} ,且阴离子浓度越高,影响越大.

(5) 柱实验除氟效果很好,吸附饱和后可再生,再生后除氟容量稳定.经 2 次洗脱再生后活化铁锰结核的平均饱和吸附量为 1.340 mg/g,且出水水质较好.

(6) 研究表明,氯化铁活化的铁锰结核具有较高的氟吸附容量,且吸附性能稳定、可再生,是一种理想的除氟材料,可用于高氟饮用水的除氟实践.

参考文献:

[1] 王云波.沸石除氟工艺研究[D].西安:西安建筑科技大学, 2001.1.

[2] 王根绪,程国栋.西北干旱区水中氟的分布规律及环境特征[J].地理科学, 2000, **20**(2): 153-159.

[3] GB 5749-85,生活饮用水卫生标准[S].

[4] 董岁明.载铁改性沸石除氟剂的除氟性能研究[J].西北农林科技大学学报(自然科学版), 2005, **33**(9): 91-94.

[5] 薛金凤,马彦涛,余兴林,等.自研制粉煤灰滤料处理高氟饮用水的研究[J].环境科学与技术, 2008, **31**(1):103-108.

[6] Srimurali M, Pragathi A, Karthikeyan J. A study on removal of fluorides from drinking water by adsorption onto low-cost materials[J]. Environ Pollut, 1998, **99**: 285-289.

[7] 王焰新,郭华明.利用某些天然岩土材料降氟的实验研究[J].水处理技术, 1999, **25**(5): 281-285.

[8] Tor A. Removal of fluoride from an aqueous solution by using montmorillonite[J].Desalination, 2006, **201**: 267-276.

[9] 范丽珍,廖立兵,梁兆坤.改性蒙脱石吸附水中氟离子的实验研究[J].矿物学报, 2001, **21**(1): 34-38.

[10] Maity S, Chakravarty S, Bhattacharjee S, *et al.* A study on arsenic adsorption on polymetallic sea nodule in aqueous medium[J]. Water Res, 2005, **39**(12):2579-2590.

[11] 徐兆凯.东菲律宾海铁锰结壳(核)成因与古海洋环境响应[D].青岛:中国科学院海洋研究所, 2007.

[12] 陈忠,杨慧宁,颜文,等.中国海域固体矿产资源分布及其区划——砂矿资源和铁锰(微)结壳-结壳[J].海洋地质与第四纪地质, 2006, **26**(5):101-108.

[13] Kumari A, Natarajan K A. Cathodic reductive dissolution and surface

adsorption behaviour of ocean manganese nodules [J]. Hydrometallurgy, 2002, **64**(3): 247-255.

[14] Agrawal A, Sahu K K. Kinetic and isotherm studies of cadmium adsorption on manganese nodule residue[J].J Hazard Mater, 2006, **137**(2): 915-924.

[15] Agrawal A, Sahu K K, Pandey B D. Systematic studies on adsorption of lead on sea nodule residues[J].J Colloid Interface Sci, 2005, **281**(2): 291-298.

[16] Chen Z, Kim K W, Zhu Y G, *et al.* Adsorption (AsⅢ, V) and oxidation (AsⅢ) of arsenic by pedogenic Fe-Mn nodules[J]. Geoderma, 2006, **136**(3-4): 566-572.

[17] 刘凡,谭文峰,刘桂秋,等.几种土壤中铁锰结核的重金属离子吸附与锰矿物类型[J].土壤学报, 2002, **39**(5): 699-706.

[18] 郭华明,刘琼.改性铁锰结核对水中氟离子的吸附作用研究[J].安全与环境学报, 2008, **8**(2):26-30.

[19] GB 7478-1987,水质——氟化物的测定离子选择电极法[S].

[20] 王学松,胡海琼,王静,等.钠型丝光沸石吸附水溶液中铜离子平衡及动力学研究[J].科技导报, 2006, **24**(11):31-36.

[21] Altundogan H S, Altundogan S, Tumen F, *et al.* Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud[J].Waste Manage, 2000, **20**: 761-767.

[22] 周少丽,贺燕.铬在黄腐酸上吸附行为及机理的研究[J].有色矿冶, 2007, **23**(6):46-48.

[23] Hülya G F, Jens T C, David M. Adsorption of arsenic from water using activated neutralized red mud[J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**(8): 2428-2434.

[24] Gupta V K, Ali I, Saini V K. Defluoridation of wastewater using waste carbon slurry[J].Water Res, 2007, **41**:3307-3316.

[25] Kamble S P, Jagtap S, Labhsetwa N K, *et al.* Defluoridation of drinking water using chitin, chitosan and lanthanum-modified chitosan [J]. Chem Eng J, 2007, **127**:173-180.

[26] Fuhrman H G, Bregnhøj H, McConchie D. Arsenate removal from water using sand-red mud columns[J]. Water Res, 2005, **39**:2944-2954.

[27] Zhu C L, Luan Z K, Wang Y Q, *et al.* Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption on granular red mud (GRM)[J].Sep Purif Technol, 2007, **57**:161-169.

[28] 胡丽娟,周琪.活化沸石的饮用水除氟工艺研究[J].净水技术, 2005, **24**(3): 15-18.