

聚羟基铝铁改性累托石处理低氟饮用水的应用研究

徐振华 左莉娜 汤甜玉 杜冬云*
(中南民族大学环境工程与科学研究所, 武汉 430074)

摘要 介绍了一种将钠基累托石改性制成聚羟基铝铁改性累托石的方法,用 XRD 分析了其层间结构,并将该吸附剂应用于含氟饮用水处理。研究了不同类型累托石的吸附性能,考查了反应时间、pH 值、吸附剂用量和溶液初始浓度对吸附反应的影响,并对反应时间、pH 值以及吸附剂用量做了三水平三因素正交实验,对吸附反应进行了 Freundlich 吸附等温线拟合,探讨了吸附反应的机理。结果表明,该方法制备的聚羟基铝铁改性累托石可以将含氟 5mg/L 的饮用水的处理到 0.1mg/L,去除率达 98%。

关键词 累托石 聚羟基铝铁 吸附剂 吸附机理

中图分类号: X703; TD97 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-8098(2009)01-0077-05

Preparation of Rectorite Modified with Poly-aluminium-iron and Application for Removing Fluoride from Water

Xu Zhenhua Zuo Lina Tang Tianyu Du Dongyun

(Institute of Environment Engineering and Science, Southcentral University for Nationalities, Wuhan 430074)

Abstract The paper introduced a kind of preparation of polyhydroxy-aluminium-iron with Na rectorite, and we analysed its interbedded structure with the XRD, and apply the sorbent to the disposal of drinking water contaminated with fluoride. The adsorption property of modified rectorites were researched, and the effects of reaction time, pH, the dosage of the sorbent and the original concentration were studied, and we also designed orthogonal experimental to discuss the effects further. The adsorption isotherm was fitted well with the langmuir equation. The adsorption mechanism was discussed. The results show that the polyhydroxy-aluminium-iron modified rectorite can remove the fluoride in the drinking water from 5mg/L to 0.1mg/L, with the removal rate of 98%.

Key words rectorite polyhydroxy-aluminium-iron sorbent adsorption mechanism

地方性氟中毒是一种世界性疾病,在我国约有 7700 万人饮用含氟超过 1.0 mg/L 的水,其中近 500 万人饮用水含氟量超过 5.0 mg/L^[1]。为了确保人民身体健康,世界各国和卫生组织制定了饮用水中氟含量标准,我国饮用水中氟化物含量标准为 1.0 mg/L。目前,含氟水的处理方法很多,国内外常用的方法可分为沉淀法和吸附法两大类。在含氟饮用水的处理中,以吸附法应用居多。本研究用聚羟基铝铁改性累托石作为吸附剂处理含低氟饮用水。

1 累托石的特征及改性

累托石是二八面体云母层和二八面体蒙皂石层 1:1 规则间层黏土矿物,其晶体结构由类云母单元层和类蒙皂石单元层有规则地交替堆垛而成^[2]。该结构决定了它具有较强的吸附性和阳离子交换性,是制备吸附剂的优良原料^[3]。因此不少学者对累托石进行了深入研究,已有的研究表明,天然累托石的吸附

性能并不是很好,但经过一定条件下的交联改性后,结构稳定,不再发生膨胀,具有较大的比表面积,吸附性能明显改善。

累托石与交联剂发生交联反应后,其单元层被撑开,形成一种二维通道的分子筛结构。累托石结构失去可交换阳离子,结构层带负电荷,交联柱-聚合羟基阳离子带正电荷^[2]。交联柱的高度由交联剂的种类和结构决定。因此交联剂的制备对于累托石的改性起着决定性的作用。根据交联改性原理,已经成功制得了氧化铝交联累托石^[4],用聚羟基铝和氧化钛为交联剂处理累托石得到羟基铝交联累托石 (Al(OH)₃-CLR) 和氧化钛交联累托石 (TiO₂-CLR)^[5,6]。

对于聚羟基铝铁改性累托石处理含氟饮用水处理的研究尚未见诸报道。有学者尝试用其它方法处理含氟废水^[7],但效果不佳。也有学者用聚羟基铝铁改性膨润土来处理含氟废水^[8],但用同样的方法交联改性累托石得到的产品除氟效果不是最好的。本研究采用一种较新的方法用聚羟基铝铁改性累托石,并用其处理含低氟饮用水,实验取得了很好的效果,可

收稿日期: 2008-11-25

基金项目: 中南民族大学重点课题 (HZY06001)

*通讯作者: E-mail: dudu666@yahoo.com.cn

将含氟 5mg/L 的饮用水的处理到 0.1mg/L, 去除率达 98%。

2 实验部分

2.1 原料、仪器与药品 试验所用累托石(钠基累托石和钙基累托石)均由湖北名流累托石有限公司提供, 累托石的纯度为 70%; 柠檬酸钠、硝酸钠、氯化钠、氢氧化钠、盐酸、氯化铁、氯化铝, 均为分析纯; 试验用的模拟废水(5mg/L)用分析纯氯化钠配制。

2.2 交联剂的制备 称取一定量的氯化铁、氯化铝用蒸馏水溶解, 使溶液中 $[Fe^{3+}]/([Fe^{3+}]+[Al^{3+}])$ 的摩尔比为 0.5。将上述溶液置于 70℃ 水浴中, 在不断搅拌下缓慢加入 NaOH 溶液, 调节其碱度为 1.5^[9] 后, 在室温下陈化 2d。

2.3 聚羟基铝铁改性累托石的制备 称取一定量的累托石于坩锅中, 将坩锅放入马弗炉, 升温至 500℃ 并持续煅烧 2h, 向上述已陈化好的交联剂中加入一定量的 500℃ 煅烧累托石进行离子交换反应, 使 $[Fe^{3+}]+[Al^{3+}]$ 累托石为 10mmol/g, 搅拌浆液, 并向其中缓慢滴加一定浓度的盐酸, 调节 pH 值为 5.5, 继续搅拌 2h 后用去离子水洗涤抽滤, 然后在 70℃ 恒温箱中干燥, 研磨制得聚羟基铝铁改性累托石吸附剂。

2.4 吸附剂的 XRD 分析 在 Bruker D8 X-射线衍射仪上进行 XRD 分析。

2.5 吸附剂的电镜分析 将产品在 Tecnai G20 透射式电镜下进行分析。

2.6 水样中氟离子的测定 根据 GB7484-87 的规定, 用氟离子选择性电极法测定水样中氟离子的浓度。该法测水样中氟离子的浓度受温度影响较大, 当温度变化时应重作标准曲线, 以保证结果的准确性。

2.7 吸附实验 准确称取一定量的累托石于 250ml 的烧杯中, 加入 80ml 的模拟水样, 常温搅拌一定时间后过滤, 取滤液分析, 根据标准曲线计算水样中氟离子的剩余浓度。

3 结果与讨论

3.1 累托石的 XRD 分析结果 分别对钠基累托石原土、500℃ 下煅烧 2h 未改性钠基累托石以及 500℃ 下煅烧 2h 聚羟基铝铁改性钠基累托石进行 XRD 分析, 衍射图见图 1。由图 1 可知, 煅烧后的累托石由于失去层间结晶水而导致层间距大幅度减小, 改性后产品的层间距比煅烧后的累托石层间距要大些, 但还是比原土的层间距小很多。由此可知改性产品中的聚羟基铝铁只是部分进入到层间, 并没有将煅烧后的累托石层间距撑开。

3.2 电镜分析结果 累托石原土和聚羟基铝铁改性

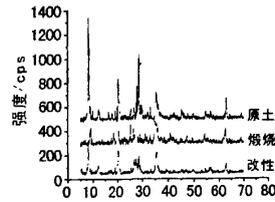


图1 不同样品的X-射线衍射图

累托石的电镜照片, 见图 2。由图 2 可看出, 有聚羟基铝铁附着在累托石表面。

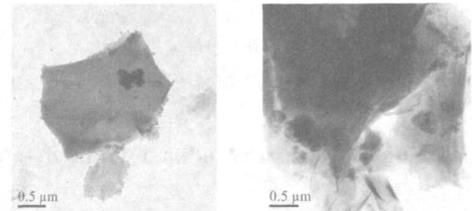


图2 累托石原土(左)和聚羟基铝铁改性累托石(右)的电镜照片

3.3 不同类型吸附剂对 F⁻ 的吸附 分别用钠基累托石原土 (Na-Rec)、钙基累托石原土 (Ca-Rec)、钠基 500℃ 煅烧未改性累托石 (500-Na-Rec)、钙基未煅烧铝铁交联累托石 (Ca-Al-Fe-OH-Rec)、钠基未煅烧铝铁交联累托石 (Na-Al-Fe-OH-Rec) 以及钠基 500℃ 煅烧铝铁交联累托石 (Na-500-Al-Fe-OH-Rec) 六个类型的累托石, 对模拟含氟废水进行吸附实验, 结果见图 3。

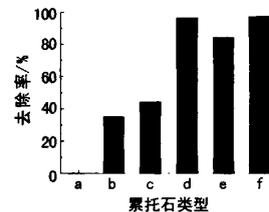


图3 不同类型累托石的吸附性能

a~Na-Rec; b~Ca-Rec; c~500-Na-Rec; d~Ca-Al-Fe-OH-Rec; e~Na-Al-Fe-OH-Rec; f~Na-500-Al-Fe-OH-Rec

从图 3 可看出: 未煅烧钠基累托石对 F⁻ 无吸附作用, 500℃ 煅烧后的钠基累托石的吸氟性能有很大提高; 聚羟基铝铁对各种类型的累托石的吸氟性能都有很好的改善作用, 其中以钠基 500℃ 煅烧铝铁交联累托石性能最好。本实验即以钠基 500℃ 煅烧铝铁交联累托石为吸附剂, 研究其吸氟性能。

3.4 吸附时间对吸附性能的影响 取 0.8g 钠基 500℃ 煅烧铝铁交联累托石, 置于盛有 80ml 浓度为 5mg/L 的含氟水样的烧杯的中进行搅拌, 控制吸附时间进行吸附实验, 实验结果见图 4。

由图 4 可看出, 在吸附 10min 后, 含氟水样的氟

去除率即可达92%以上,吸附60min去除率达96%,吸附90min吸附达平衡,吸附量的变化趋势与去除率的变化趋势一样,随时间的延长而提高。60min后去除率随时间变化不大,因此以下实验吸附时间选定为60min。

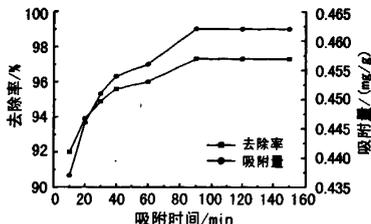


图4 吸附时间对吸附性能的影响

3.5 pH值对吸附性能的影响 将0.8g吸附剂加入到80ml、F⁻为5mg/L、pH值不同的溶液中进行吸附实验,其结果见图5。

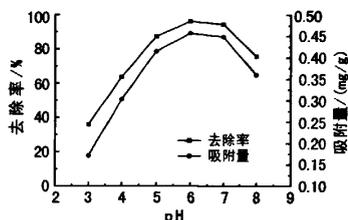


图5 pH值对吸附性能的影响

实验过程中发现,OH⁻对F⁻去除有很大影响,当pH值大于8时出水就达不到饮用水标准,pH值在5.5~7.0之间时,除氟率在94%以上,其中pH值为6时除氟效果最好,出水氟含量0.18mg/L。由图5可见,在酸性范围内,吸附剂对氟离子的吸附能力随pH值升高而增强,在碱性范围内,吸附剂的吸附能力明显下降。pH值较低时,F⁻会与H⁺结合生成弱酸HF,从而减少了F⁻在吸附剂上的吸附;pH值较高时,吸附剂的除氟率低的原因将在后文中进一步探讨。

3.6 吸附剂用量对去除率的影响 由图6可知,随着吸附剂用量的增加,水中F⁻的去除率也随之增加,当吸附剂用量达0.8g(用量为1.0%)时,去除率不再随用量的增加而增大了。由图中数据可看出,即使80ml水样中吸附剂用量只有0.1g(质量百分比0.13%)也可将水样处理到饮用水标准,此时的吸附

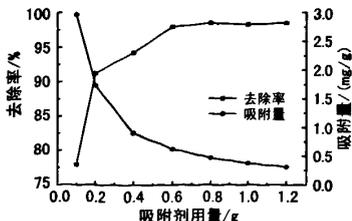


图6 吸附剂用量对吸附性能的影响

量为2.96mg/g,这说明该吸附剂对氟有很强的吸附作用。不过吸附剂的吸附量随用量的增加而急剧减少。

3.7 正交实验 为了优化合成条件,说明吸附时间、pH值以及吸附剂用量三个因素中哪个因素对吸附效果影响最大,在上述实验的基础上进行了三水平三因素(因素-水平表,见表1)的正交实验,结果见表2。由正交实验得到最优条件为:吸附时间90min、pH值为6、吸附剂用量为0.8g(质量百分数为1.0%),最佳条件下对水样中氟离子去除率达98.0%。由极差R的大小可知,各因素对氟离子去除率的影响程度为:吸附剂用量>反应液pH值>吸附时间,其中反应液pH值、吸附时间对吸附效果影响相当。不过由3.4节可知,吸附60min后,增加吸附时间对去除率影响不大,故以下实验仍然采用60min作为吸附时间。

表1 因素-水平表

水平	A	B	C
	吸附时间/min	水样pH值	吸附剂投加量/g
1	40	5.0	0.4
2	60	6.0	0.6
3	80	7.0	0.8

表2 正交实验结果与分析

实验编号	A	B	C	产率/%
1	1	1	1	90.0
2	1	2	2	96.4
3	1	3	3	94.0
4	2	1	2	96.0
5	2	2	3	98.0
6	2	3	1	86.1
7	3	1	3	96.4
8	3	2	1	98.0
9	3	3	2	92.4
k ₁	93.3	94.0	89.7	
k ₂	93.7	97.3	96.3	
k ₃	95.7	91.0	96.7	
R	2.4	6.3	7.0	

3.8 含氟水样初始浓度对吸附性能的影响 准确配制浓度为3.0、6.0、9.0、12.0、15.0、18.0mg/L的含氟水样,分别取上述水样80ml于烧杯中,加入0.8g吸附剂,搅拌,吸附60min。实验结果见图7。由图7可见,溶液初始浓度对氟离子去除率和吸附量有很大影响,而且吸附量随水样初始浓度的增大呈线性增长,这对在一定初始浓度范围内预测吸附剂的吸附量很有帮助。

3.9 吸附等温线 控制吸附反应在最合理条件下进行,对初始浓度为3.0、6.0、9.0、12.0、15.0、18.0mg/L的含氟水样进行吸附。测试各试验点在达到吸附平衡

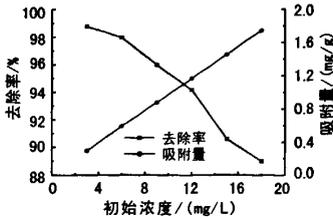


图7 含氟水样初始浓度对吸附性能的影响

时对F的吸附量Q与溶液中残留的F浓度C_e作吸附等温线(图8)。

吸附等温线呈反S型,对吸附量和平衡浓度按Freundlich经验式:lnQ=lnK+1/nlnC_e进行拟合,得双对数等温方程lnQ=0.44386+0.74317lnC_e,线性相关系数R=0.9852,符合Freundlich吸附模型。经计算得K_f=2.77882,n=1.34559,等温方程为Q=2.77882C_e^{0.74317}。K_f是与温度有关的表示吸附剂对吸附质的吸附能力的常量,而吸附常量n表示吸附的强弱。吸附常量1/n表示吸附背离线性吸附的程度。1/n < 1,说明在吸附过程中化学吸附起主导作用^[9]。

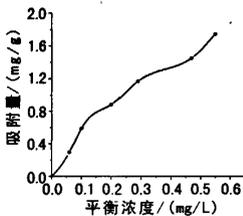


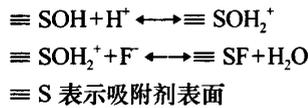
图8 Freundlich吸附等温线

3.10 吸附机理的探讨 实验过程中发现,当含氟水样的pH值大于8时,出水即达不到饮用水标准,说明OH⁻对F的吸附有很大影响,而且反应水样中可看到有明显的聚羟基铝铁的絮体存在。在大部分研究层状非金属矿改性的文献中,都将提升吸附性能的原因归结为:柱撑改性增大了非金属矿的层间距,从而增大了比表面积。但笔者认为这种解释不够准确,而且,这也不能解释为什么原土对F无吸附作用,而煅烧后累托石层间距减小反而有一定的吸附作用。为此笔者设计了以下验证实验来探讨吸附机理。

取一定量聚羟基铝铁改性累托石于烧杯中并加水搅拌,缓慢加入一定浓度的盐酸,调节pH值为1.5,尽量洗去反应后残余的聚羟基铝铁,得酸洗改性累托石吸附剂。将交联剂用布氏漏斗抽滤后在70℃恒温箱中干燥,研磨,制得聚羟基铝铁吸附剂。分别用钙基累托石原土、钠基累托石原土、钙基膨润土与交联剂在同等条件下制得不同的吸附剂。分别用500℃煅

烧未改性累托石、聚羟基铝铁改性累托石、酸洗改性累托石、聚羟基铝铁、钠基交联累托石、钙基交联累托石、钙基改性膨润土,按最优方法处理含氟水样(F浓度为5mg/L),实验结果如图9所示。

由图9以及前述XRD分析可知,制得的聚羟基铝铁改性累托石实质是累托石和聚羟基铝铁形成的一种复合体以及游离的聚羟基铝铁组成的混合吸附剂。在吸附过程中,累托石表面的聚羟基铝铁以及游离的聚羟基铝铁均起到吸附作用,吸附的机理可表述为^[11,12]:



该机理与实验数据相符,当pH值过高时,由于OH⁻的存在使得F⁻与吸附剂表面的离子交换变得困难,从而降低了F⁻的去除率。由XRD图谱分析可看出,煅烧累托石在交联过程中,层间距并没有增大很多。用交联剂改性不同的非金属矿,得到的不同的产品除氟效果相当,而且,从上述吸附机理和Freundlich吸附等温方程的1/n的值可知,吸附过程中化学吸附起主导作用,因而层间距和比表面积的增大并不是大幅提高累托石吸附性能的主要原因,改性后累托石吸附性能提高的主要原因是聚羟基铝铁交联剂为吸附剂提供了大量的可与F⁻发生离子交换的羟基。

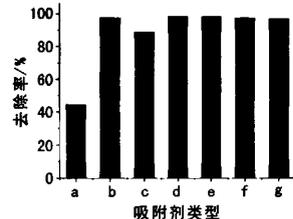


图9 吸附机理探讨

吸附剂: a-500℃煅烧未改性累托石; b-聚羟基铝铁改性累托石; c-酸洗改性累托石; d-聚羟基铝铁; e-钠基交联累托石; f-钙基交联累托石; g-钙基改性膨润土

4 结论

1. 用聚羟基铝铁改性制得的聚羟基铝铁累托石对氟离子有很强的吸附能力。
2. 本实验制得的交联累托石对含氟水样的吸附平衡时间为60min,最佳pH值为5-7,最佳用量为1%,水样初始浓度对F去除率和吸附量有较大影响,等温吸附线符合Freundlich等温吸附方程:Q=2.77882C_e^{0.74317},吸附过程中化学吸附起主导作用。
3. 已报道的研究累托石的文献认为,高温煅烧会使累托石失去层间结晶水从而不能与交联剂发生交换。因此累托石的改性一般都是先 (下转第83页)

由图4可知,随着溶液中铜离子的浓度的增大,插层膨润土复合材料对铜离子的吸附性能下降。根据实际情况,实验中废水铜离子的浓度应控制在200mg/L。

2.5 吸附时间对吸附性能的影响 在废水溶液pH值为6、温度为25℃条件下,改变吸附时间并进行吸附实验,吸附结果如图5。

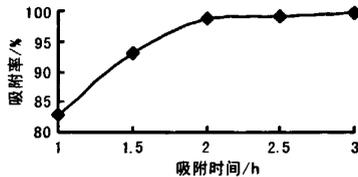


图5 吸附时间对吸附性能的影响

由图5可知,随着吸附时间的延长,插层膨润土复合材料对铜离子的吸附率逐渐增大,当吸附时间达2h时,吸附率达98.6%,此时吸附基本达到平衡,再延长吸附时间,吸附率增加趋缓,因此吸附时间应控制在2h。

2.6 插层膨润土吸附材料的再生利用 将吸附过铜离子的插层膨润土复合材料用自来水洗涤3次,并用食盐水浸泡,捞出用清水洗涤至无氯离子(用AgNO₃检验),烘干,用以上同样的方法进行吸附实验,结果见表1。由表1可知,膨润土复合材料再生后,可重复使用,且经过两次再生后,吸附率仍可达到95.6%。

3 结论

(上接第80页)用交联剂与累托石交联后再煅烧,形成金属氧化物柱撑交联累托石,但这样会使大量的羟基因高温而被破坏,从而影响对F⁻的吸附作用。本实验将钠基累托石先在500℃下煅烧,再用交联剂改性制备聚羟基铝铁改性累托石,该法制得的吸附剂在含低氟饮用水的处理上取得了更好的效果。

4. 吸附剂起主要作用的是聚羟基铝铁提供了大量的可与F⁻发生离子交换的羟基。虽然单独用聚羟基铝铁能取得较好的除氟效果,但其沉降效果不佳,500℃煅烧累托石能够为聚羟基铝铁提供很好的附着位点。

参考文献:

- [1] 白焱,刘巍.水城氟污染与人体健康[J].东北水利水电,2006,268(24):52-54.
- [2] 江涛,刘源骏.累托石[M].武汉:湖北科学技术出版社,1989.
- [3] GB2997-82.致密定形耐火制品显气孔率、吸水率、体积密度和真气

表1 插层膨润土复合材料的再生

浸泡时间/h	5	10	15	20
第一次再生对Cu ²⁺ 的吸附率/%	81.2	89.7	94.5	97.2
第二次再生对Cu ²⁺ 的吸附率/%	79.5	86.8	92.9	95.6

1. X-衍射(XRD)和红外吸收光谱(IR)图表明羧甲基壳聚糖成功插入膨润土层间。

2. 当插层剂与膨润土质量比为1:15时,吸附时间为2h,铜离子浓度为100mg/L,吸附率达99.6%。

3. 插层膨润土复合材料再生后可重复利用。

参考文献:

- [1] Yoshinari Baba Hiroshi Noma, et al. Preparation of chitosan derivatives containing methyhiocarbamoyl and phenyhiocarbamoyl groups and their selective adsorption[J]. Analytical Sciences March, 2002, 18(6): 359-361.
- [2] 刘维俊,刘兰侠,刘志芳,等.壳聚糖改性膨润土吸附剂的研制及其吸附性能研究[J].化学世界,2005(7):358-388.
- [3] 杨莹琴,陈惠娟.壳聚糖插层膨润土的制备及其对Zn²⁺的吸附[J].信阳师范学院学报,2007,20(3):338-340.
- [4] 叶巧明,刘兴奋. Adsorption of benzoic acid by CTAB exchanged montmorillonite [J]. 硅酸盐通报,2004(5):40-43.
- [5] 曾德芳,马甲益,袁继祖.N,O-羧甲基壳聚糖制备工艺的优化研究[J].武汉理工大学学报,2005,27(6):15-18.
- [6] 韩笑,谭天伟.羧甲基壳聚糖制备新工艺研究[J].北京化工大学学报,2000,27(3):1-4.
- [7] 丘增萍,沈伟,曾文辉,等.N,O-羧甲基壳聚糖的制备[J].广东化工,2005(4):13-14.

孔率实验方法[S].

- [4] 季金华.氧化铝交联累托石研制[J].江苏地质,1989(4):55-56.
- [5] 张荣英,陈济美.交联累托石[J].硅酸盐学报,1990,18(2):171.
- [6] 陈济美.氧化钛交联累托石制备与特性研究[J].矿物学报,1990,10(2):167.
- [7] 杜冬云,王代芝,赵小蓉,等.累托石对含氟废水中氟离子吸附作用的研究[J].非金属矿,26(3):37-38.
- [8] 李益民,张华,李海洋.羟基金属柱撑膨润土吸附氟的性能研究[J].环境污染与防治,2006,28(1):1-3.
- [9] 胡勇有,宁寻安,高健,黄瑞敏.羟基聚合铝铁混凝剂制备参数的确定[J].水处理技术,2001,27(2):87-89.
- [10] 黄韵,马晓燕,袁莉,等.改性累托石吸附水溶液中苯酚的研究[J].矿业研究与开发,2004,24(5):48-50.
- [11] Raichur A M, Basu M J. Adsorption of fluoride onto mixed rare earth oxides [J]. Sep. Purif. Technol., 2001, 24: 121-127.
- [12] Mohapatra D, Mishra M, Mishra S P, et al. Use of oxide mineralsto abate fluoride from water[J]. J Colloid Interface Sci, 2004, 275: 355-359.