

改性活性炭对水溶液中氟离子的吸附性能

贺志丽¹, 贺志霞², 陈瑞琴²

(1. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070;

2. 青州市市立医院, 山东 青州, 262500)

摘要: 选用氧化镁改性活性炭(MgO-AC)为新型吸附剂,用于去除水溶液中的氟离子. 系统地研究了反应时间、吸附剂最佳投加量、pH、温度等因素对吸附剂除氟性能的影响情况. 反应系统达到吸附平衡的时间为180 min. 吸附剂最佳投加量为2.8 g/L. pH值是影响吸附过程的重要因素之一,本研究最佳反应pH范围为6.0~8.0. 吸附等温线研究发现MgO-AC除氟剂吸附等温线方程均符合Langmuir吸附等温线模型,且吸附量随着温度的升高而升高. 吸附动力学研究发现动力学数据较好的符合伪二级动力学模型. 本研究对MgO-AC除氟的机理进行了初步探讨. 廉价以及较高的吸附性能等优点表明MgO-AC是一种有实际应用潜力除氟材料.

关键词: 吸附; 氟离子; 氧化镁; 活性炭

中图分类号: X142; X506

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2012.1.009

0 引言

氟是人体和动物必须的微量元素之一. 适量氟的摄入,可以有效减少龋齿等骨骼疾病的发生. 但长期饮用高含氟水,可造成牙齿脱落、骨质疏松、关节僵硬,甚至瘫痪等疾病的发生^[1]. 因此,对水溶液中的氟离子浓度必须控制在一定浓度范围之内. 在中国,饮用水中氟离子浓度的安全界定范围为不高于1.0 mg/L.

在众多的除氟方法中^[2-6],吸附法因操作简单、实施方便、原材料范围广而成为应用最广、研究较多的除氟方法.

镁氧化物对无机离子具有良好的吸附性能,且具有无毒性、和低溶出率等特性,在去除水中的有害物质的同时还不会造成二次污染^[7-8]. 活性炭作为一种具有显著吸附性能,巨大比表面积,发达的孔隙结构和稳定化学性质的吸附材料广泛应用在给水处理技术中. 直接采用活性炭吸附除氟,其效果并不显著^[9]. 本研究结合两者的优点,将氧化镁负载到活性炭表面,研究其对水体中氟离子的去除性能.

1 实验

1.1 材料

所采用的实验药剂均为分析纯, F⁻ 储备液由

NaF 配制,实验用水为去离子水. 活性炭基质为无烟煤,使用前用0.1 M的HCl溶液进行酸洗脱矿预处理.

1.2 实验方法

1.2.1 吸附剂的制备 称取一定质量的MgCl₂·6H₂O,配制0.3 M的MgCl₂溶液备用. 将预处理的活性炭与配制好的MgCl₂溶液按质量(g)与体积(mL)比为1:30的比例混合,于30℃下震荡10 h后静置20 h;将上述混合液离心、分离、烘干后浸泡于1 M的NaOH溶液中24 h,然后离心洗涤至中性,烘干得前驱物;将得到的前驱物按固液比1:4的比例浸泡于3 M的ZnCl₂活化液中不少于8 h,之后洗涤至无氯离子,最后于120℃下烘干制得活性炭负载氧化镁(MgO-AC)除氟剂.

1.2.2 分析方法 采用JSM-5610LV型环境扫描电镜对活性炭负载氧化镁前后样品进行表面形态分析.

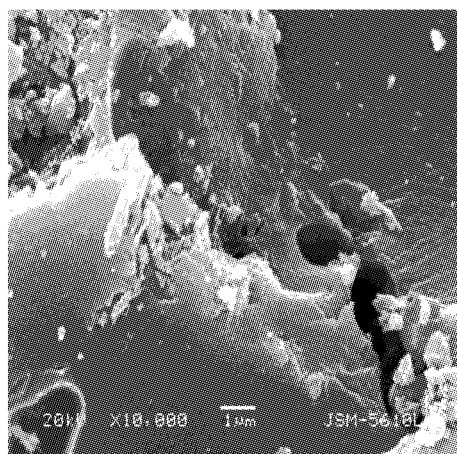
F⁻检测方法采用离子选择电极法(GB7484-87)法. 定量分取一定浓度的NaF溶液于聚乙烯烧杯中,加入一定量MgO-AC,搅拌,使吸附充分反应后,离心分离,取上清液,用盐酸或乙酸钠调节溶液至中性,加入10 mL TISAB I(总离子强度调节缓冲溶液),搅拌均匀,测定电位值,计算水中F⁻的残留量,换算成吸附剂的吸附量或者F⁻的去除率. 改变实验条件,按照上述方法测定不同实验

条件对吸附量或去除率的影响状况。

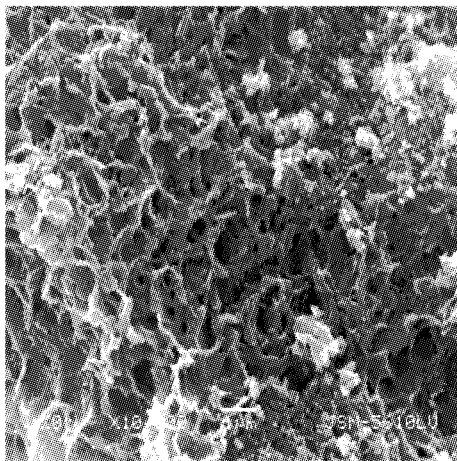
2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 是活性炭负载氧化镁前后 SEM 照片,可以看出,负载前后活性炭表面形貌发生明显变化.负载后,活性炭表面出现了很多白色颗粒,它们是镁化合物的颗粒,表明氧化镁成功的负载到了活性炭表面.负载后,活性炭孔道逐渐对外开放.可见,氧化镁的加入使活性炭表面形成更多的活性点,有助于活性炭孔结构的发育,增大活性炭的比表面积,增强吸附剂吸附性能。



(a)



(b)

图 1 活性炭 (a) 和 MgO-AC (b) 的电子扫描照片

Fig. 1 SEM images of (a) activated carbon and (b) MgO-AC.

2.2 吸附动力学分析

吸附动力学反映的是吸附过程中吸附随时间变化的情况.通过动力学的研究不仅可以预测吸附质的迁移规律及吸附质与吸附剂之间的动态相互作用,而且从动力学数据中可以更好的理解吸附机理.目前常采用伪一级动力学模型(Pseudo-first-order model)和伪二级动力学模型(Pseudo-

second-order model)来描述和分析溶液中的动力学过程^[10-12].

伪一级动力学模型方程为^[10]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

式(1)中: q_t 为 t 时吸附量(mg/g), q_e 为平衡时吸附量(mg/g), t 为吸附时间(min), k_1 为一级吸附速率常数(1/min).

伪二级动力学模型方程为^[11-12]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

式(2)中: q_t 为 t 时吸附量(mg/g), q_e 为平衡时吸附量(mg/g), t 为吸附时间(min), k_2 为二级吸附速率常数(g/(mg min)).

图 2 是在氟化钠溶液初始质量浓度为 10 ~ 70 mg/L,吸附剂投加量为 2.8 g/L,溶液初始 pH 值为 7.0 的条件下测定的.由图 2 可见,吸附初始,氟离子在 MgO-AC 上的吸附速度很快,吸附量随接触时间增加而快速增大,随着时间的延长,吸附量增加减缓,180 min 后吸附趋于平衡.同时发现,氟离子的初始浓度对吸附平衡时间无影响.因此,后续试验所采用的反应时间均为 180 min.

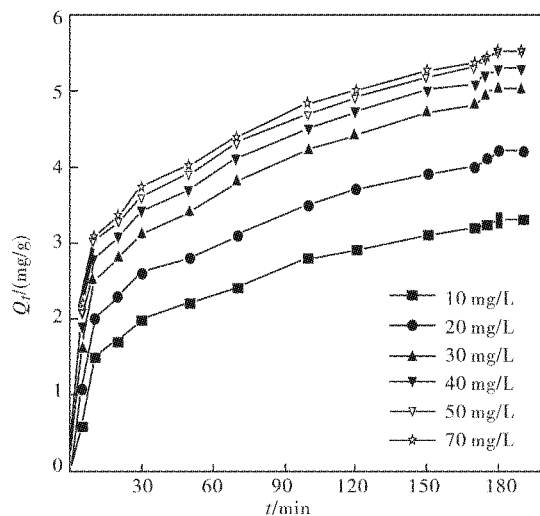


图 2 MgO-AC 吸附氟离子动力学曲线

Fig. 2 Test of kinetic model for the adsorption of fluoride with MgO-AC.

分别利用伪一级、伪二级动力学方程对动力学实验数据进行拟合.拟合结果如表 1 所示.对反应动力学模型拟合的效果,伪一级吸附动力学拟合的相关系数(R^2)较低,并且计算所得平衡吸附量 $q_{e,cal}$ 远低于实验值 $q_{e,exp}$.而伪二级动力学方程拟合线性相关性很好,通过伪二级吸附动力学方程计算出的 $q_{e,cal}$ 与 $q_{e,exp}$ 相近,说明伪二级动力学模型包含的吸附过程,能够更为真实的反应染料在 MgO-AC 复合材料上的吸附机理。

表 1 不同质量浓度下 MgO-AC 除氟伪一级动力学及伪二级动力学方程参数

Table 1 Kinetic parameters of pseudo-second-order and pseudo-first-order for the adsorption of fluoride with different concentrations by MgO-AC.

$C_0/$ (mg/L)	$q_{e,exp}/$ (mg/g)	伪二级动力学系数			伪一级动力学系数		
		$q_{e,cal}/$ (mg/g)	$k_2/$ (1/min)	R_2	$q_{e,cal}/$ (mg/g)	$k_1/$ [g/(mg·min)]	R_2
10	3.299 77	3.692 49	0.010 10	0.992 5	2.847 895	0.019 49	0.955 1
20	4.202 22	4.566 42	0.009 60	0.991 0	3.245 859	0.017 02	0.964 2
30	5.011 37	5.409 79	0.008 86	0.991 4	3.829 063	0.017 79	0.959 4
40	5.286 24	5.658 99	0.009 60	0.993 0	3.905 673	0.018 59	0.949 7
50	5.515 39	5.859 60	0.009 77	0.992 8	3.864 337	0.017 53	0.955 1
70	5.524 13	5.865 10	0.010 65	0.994 7	3.837 764	0.018 92	0.962 1

2.3 吸附等温线

吸附等温线常被用来描述吸附质在溶液与吸附剂之间的平衡分配. 常见的吸附理论模型有 Langmuir 和 Freundlich 两种类型. Langmuir 是根据一定的理想化假定推导的, 是纯经验公式.

Langmuir 吸附等温式可以表达为^[13]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^0 b} + \frac{C_e}{Q^0} \quad (3)$$

式(3)中: C_e 为溶液中氟离子浓度 (mg/L), q_e 为实际吸附量 (mg/g), Q^0 为吸附剂的最大吸附量 (mg/g), b 为与温度、吸附过程焓变有关的常数 (L/mg).

Freundlich 吸附等温式可表达为^[14]:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

式(4)中: C_e 为溶液中氟离子浓度 (mg/L), q_e 为实际吸附量 (mg/g), k 为与温度、吸附剂比表面积等因素有关的常数, n 为与温度等因素有关的常数.

分别将 0.28 g MgO-AC 加入到 100 mL 不同浓度的氟化钠溶液中, 180 min 后测定溶液温度对吸附剂吸附性能的影响. 结果分别列于图 3. 从图中可以看出, 吸附量随着温度的升高而增大. 利用 Langmuir

和 Freundlich 吸附等温式进行拟合, 结果列于表 2. 由表 2 可知, Langmuir 吸附等温式拟合相关系数 $R^2 \geq 0.995$, 且理论最大吸附量接近于实际最大吸附量, 表明 MgO-AC 的吸附等温式符合 Langmuir 方程, 为 Langmuir 吸附模式, 随着吸附温度的提高, 吸附容量增大, 可见提高温度有利于吸附的进行.

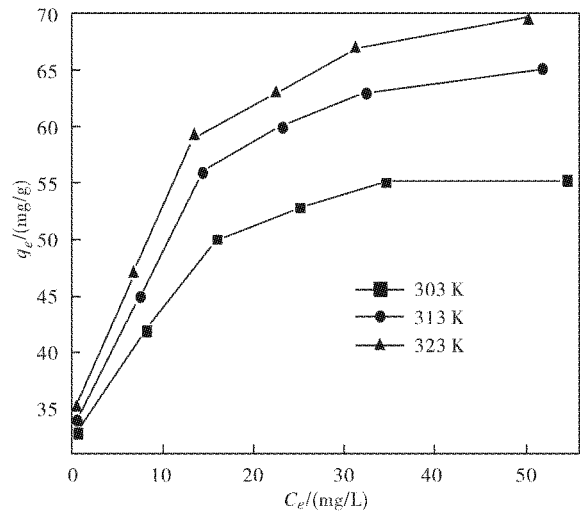


图 3 不同温度下的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherms for the adsorption of the fluoride at different temperatures.

表 2 MgO-AC 吸附氟离子的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线参数

Table 2 Parameters of Langmuir isotherms and Freundlich isotherms for the fluoride on the MgO-AC.

温度/ K	Langmuir 等温线			Freundlich 等温线		
	$Q^0/$ (mg/g)	$b/$ (L/g)	R^2	$K_F/$ [(mg/g)(L/mg) ^{1/n}]	n	R^2
303	5.702 6	0.565 4	0.998 2	3.385 427	7.663 4	0.967 0
313	6.750 4	0.425 4	0.996 4	3.691 563	6.828 3	0.961 7
323	7.220 7	0.423 0	0.995 0	4.155 696	7.795 4	0.945 8

2.4 投加量对氟离子去除率和吸附剂吸附性能的影响

取 100 mL 质量浓度为 10 mg/L 的氟化钠溶

液若干份分别放入塑料烧杯中, 分别加入不同质量的 MgO-AC, 180 min 后测定水中氟离子的去除率, 结果如图 4 所示. 由图 4 可见, 水溶液中氟

离子的去除率随着吸附剂投加量的增大而增大,当投加量为 2.8 g/L 时,去除率达 92.4%,出水氟离子质量浓度为 0.76 mg/L,达到饮用水标准,此时,吸附量为 3.3 mg/g. 之后,随着投加量的增加去除率增加缓慢,而吸附量却在不断下降. 从经济的角度,此反应体系的最佳投加量为 2.8 g/L.

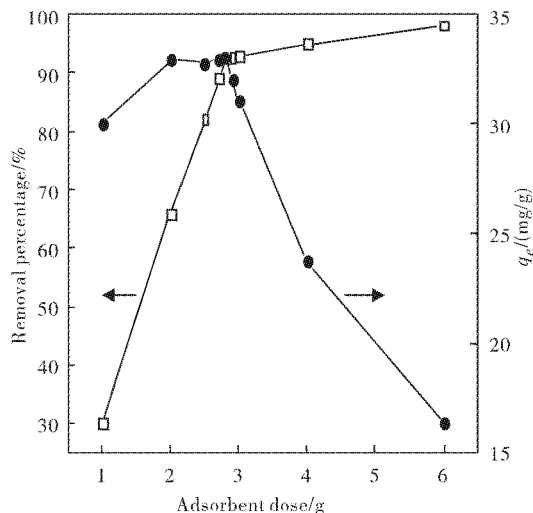


图 4 吸附剂投加量对吸附剂吸附性能和氟离子去除率的影响

Fig. 4 Effect of dosage on the adsorption of MgO-AC and fluoride removal percentage.

2.5 溶液 pH 对吸附容量的影响及吸附机理初探

通常,溶液的 pH 值对吸附质和吸附剂的表面电荷以及表面的反应官能团的结构都有很大影响,从而对吸附量的大小起着重要作用. 图 5 给出了溶液 pH 对除氟效果的影响. 由图 5 可见,在 $pH < 7.0$ 的时候,吸附量随着 pH 的上升而上升,最大吸附量出现在 $pH = 7.0$ 左右.

对比单纯酸处理的活性炭和 MgO-AC 的 SEM 图可以看出 MgO-AC 表面较之单纯酸处理的活性炭变得粗糙,颗粒表面出现了许多大的空洞,这是造成吸附量提高的一个原因. 此外, pH 值在 3.0~7.0 时, MgO-AC 的表面带正电荷,在水中的 F^- 与 MgO-AC 之间形成离子交换吸附^[15],从而进一步增加了改性活性炭的吸附能力. 对镁基吸附剂的研究表明^[16],吸附剂中形成的氧化物在水中形成了水合氧化物,其在水体中吸附阴离子的机理主要是阴离子配位体的交换,离子交换性能主要是由于其大量的表面羟基的作用: $-Mg-OH + F^- \rightarrow -MgF + OH^-$. 由图 5 可知, MgO-AC 在强酸性和强碱性条件下除氟效率降低,可能的原因是酸性溶液中有部分 F^- 以 HF 形式存在;在碱性条件下,溶液中存在大量的 OH^- 产生同离子效应,抑制了 F^- 的取代吸附,导致除氟率下降.

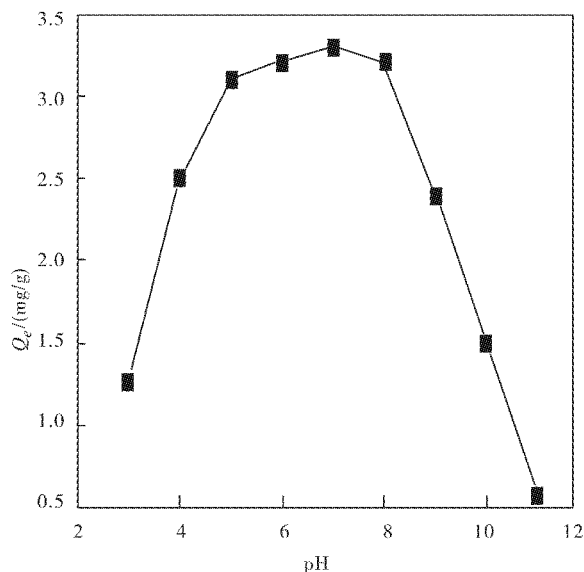


图 5 初始 pH 值对吸附剂吸附性能的影响

Fig. 5 Effect of initial pH on the adsorption of MgO-AC

3 结 语

a. 用 MgO-AC 进行除氟实验,吸附材料最佳投加量为 2.8 g/L,吸附达到平衡的时间为 180 min.

b. 伪二级动力学方程可以较好地拟合 MgO-AC 对氟离子的吸附过程.

c. Langmuir 模型可以较好的拟合 MgO-AC 对氟离子的吸附等温线,线性相关在 0.995 以上,说明该吸附是一个自发进行的吸热过程,提高吸附温度有利于吸附的进行.

d. 水溶液初始 pH 对 MgO-AC 吸附性能影响较大. 在 $pH = 6.0 \sim 8.0$ 时,吸附剂吸附量较大.

参考文献:

- [1] Sehn P. Fluoride removal with extra low energy reverse osmosis membranes: three years of large scale experience in Finland [J]. Desalination, 2008, 223 (1-3): 73-84.
- [2] Meeenakshi S, Viswanathan N. Identification of selective ion-exchange resin for fluoride sorption [J]. J Colloid Interface Sci, 2007, 308(2): 438-450.
- [3] Yang M, Zhang Y, Shao B, et al. Precipitative removal of fluoride from electronics wastewater [J]. J Environ Eng, 2001, 127(10): 902-907.
- [4] Ku Y, Chiou H M, Wang W. The removal of fluoride ion from aqueous solution by a cation synthetic resin [J]. Sep Sci Technol, 2002, 37(1): 89-103.
- [5] 熊祥祖, 徐彪, 胡利峰, 等. 磷复肥生产含氟废水处理 [J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(2): 28-30.

- [6] Amor Z, Bariou N, Mameri N, et al. Fluoride removal from brackish water by electrodialysis [J]. Desalination, 2001, 133: 215 – 223.
- [7] Maliyekkal S M, Anshup, Antony K R, et al. High yield combustion synthesis of nanomagnesia and its application for fluoride removal [J]. Science of the Total Environment, 2010, 408 (10): 2273 – 2282.
- [8] 魏海英, 张英杰, 陈艳红, 等. 活性氧化镁处理高氟水的实验研究 [J]. 环境科学与管理, 2010, 35 (11): 46 – 49.
- [9] Daifullah A A M, Yakout S M, Elreefy S A. Adsorption of fluoride in aqueous solutions using KMnO_4 – modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 147(1 – 2): 633 – 643.
- [10] Lagergren S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe [J]. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, 1898, 24, 1 – 39.
- [11] Blanchard G, Maunay M, Martin G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites [J]. Water Res, 1984, 189(12): 1501 – 1507.
- [12] Ho Y S, McKay G. Sorption of dye from aqueous solution by peat [J]. Chem Eng J, 1998, 70(2): 115 – 124.
- [13] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids [J]. J Am Chem Soc, 1917, 39(9): 1848 – 1906.
- [14] Freundlich H. Über die adsorption in lösungen [J]. Z Phys Chem, 1906, 57, 385 – 470.
- [15] Sundaram C S, Viswanathan N, Meenakshi S. Defluoridation of water using magnesia/chitosan composite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163(2 – 3): 618 – 624.
- [16] Maliyekkal M S, Sanjay S, Ligy P, et al. Enhanced fluoride removal from drinking water by magnesia – amended activated alumina granules [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 140(1 – 3): 183 – 192.

Adsorption of modified activated carbon to fluoride from aqueous solution

HE Zhi-li¹, HE Zhi-xia², CHEN Rui-qin²

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. Qingzhou Municipal Hospital, Qingzhou 262500, China)

Abstract: The new adsorbent magnesia modified activated carbon (MgO-AC) was used to remove fluoride from aqueous solution. The effects of contact time, optimization of adsorbent dosage, pH and temperature on fluoride adsorption efficiency were studied in a batch system. Adsorption reaches equilibrium in 180 min. The optimum dose was fixed as 2.8 g/L. Solution pH is one of the most important parameters affecting adsorption, and the optimum pH rang of the fluoride adsorption on MgO-AC was 6.0-8.0. Fluoride adsorption isotherm was well fitted by the Langmuir model, and the adsorption capacity increases with rising temperature. Kinetic studies showed that the kinetic data were well described by the pseudo-second-order kinetic model. The adsorption mechanism is discussed preliminary. Low cost, and high adsorption capacity indicate that the MgO-AC could be effectively employed as a promising fluoride adsorbent.

Key words: adsorption; fluoride; magnesia; activated carbon

本文编辑: 龚晓宁