

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.23.008

载锰活性氧化铝除氟降铁效能研究

由 昆, 范维利, 傅金祥, 高禹佳

(沈阳建筑大学 市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168)

摘 要: 针对我国北方地区地下水型饮用水水源地氟超标问题,采用硫酸铝和硫酸锰改性制备载锰活性氧化铝对地下水进行同步除氟降铁,并通过静态试验和动态试验分析载锰活性氧化铝除氟降铁的影响因素、去除机理和再生效果。结果表明,活性氧化铝改性后表面呈现不规则凸起刺状颗粒结构,并出现锰的氧化物和氢氧化物特征峰,碱式氧化锰成功附着在氧化铝表面,改性后的除氟效果比改性前提高了70%,铁离子和氟离子去除率分别可以达到80.5%和81%。Box-Behnken响应曲面试验模型得出,载锰活性氧化铝去除氟离子和铁离子的最优参数如下:吸附时间为8 h、pH值为4、温度为25℃,其中pH值对除氟降铁的影响最大。载锰活性氧化铝吸附氟离子的动力学过程符合准二级动力学方程,吸附等温线符合Freundlich模型,表明该吸附过程主要以多层化学吸附为主。动态试验结果表明,载锰活性氧化铝的出水氟超标时间由原来的11 h延长至27 h,铁离子达标时间由原来的60 h缩短至5 h。改性后的载锰活性氧化铝的除氟降铁效果大大提高。经过3次再生后,载锰活性氧化铝滤柱的氟离子吸附量从0.7 mg/g降低至0.6 mg/g,再生后的载锰活性氧化铝吸附容量未出现明显衰减。

关键词: 载锰活性氧化铝; 氟离子; 铁离子; 地下水

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)23-0042-10

Fluorine and Iron Removal Efficiency of Manganese-loaded Activated Alumina

YOU Kun, FAN Wei-li, FU Jin-xiang, GAO Yu-jia

(School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China)

Abstract: In order to solve the problem of excessive fluorine and iron in groundwater-type drinking water source in northern China, manganese-loaded activated alumina (MAA) was prepared by modification with aluminum sulfate and manganese sulfate to simultaneously remove fluorine and iron from groundwater. Influencing factors, removal mechanism and regeneration performance of MAA removing fluorine and iron were analyzed by static and dynamic tests. Surface of the modified activated alumina presented irregular convex thorn-like granular structure and had characteristic peaks of manganese oxides and hydroxides. Alkaline manganese oxide was successfully attached to the surface of the alumina, and its removal efficiency of fluorine was 70% higher than that before modification. The removal efficiencies of iron ions and fluorine ions in effluent reached 80.5% and 81%. The optimal parameters for removing fluoride and iron ions by manganese activated alumina adsorbent were obtained by Box-Behnken response surface test model, which were as follows: adsorption time of 8 h, pH value of 4 and temperature of 25

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2014ZX07202-011)

℃. Among them, the pH value had the greatest influence on removal of fluorine and iron. Kinetics of fluoride ions adsorbed by MAA conformed to the pseudo-second-order kinetic equation. The adsorption isotherm conformed to the Freundlich model, indicating that the adsorption process was dominated by multi-layer chemical adsorption. The dynamic test results showed that penetration time of fluoride in the effluent treated by manganese activated alumina was extended from 11 h to 27 h, and the reaction time of iron ion was shortened from 60 h to 5 h. The removal efficiency of fluorine and iron by MAA was greatly improved. After three regenerations, fluoride ion adsorption capacity of the MAA filter column was reduced from 0.7 mg/g to 0.6 mg/g. The adsorption capacity of the regenerated MAA did not decrease significantly.

Key words: manganese-loaded activated alumina; fluoride ion; iron ion; groundwater

我国北方大部分地区以地下水为重要的饮用水水源,由于地质构造的原因,地下水中氟离子超标现象十分普遍,长期饮用高氟水会损害人体健康^[1]。但一些地区由于当地水质不稳定及经济环境条件等原因,无法采取水源置换的降氟措施^[2-3]。同时,由于一些人类生产活动及天然地球化学过程,导致大量铁离子流入水体中,使得地下水再次受到污染。因此,如何在铁超标的情况下控制氟污染问题是当前解决民生问题的迫切需求。

目前,处理含氟水的方法主要包括沉淀法^[4]、离子交换法^[5]、反渗透法^[6]、电化学法^[7]、吸附法^[8-10]等。其中,吸附法由于运行成本低和工艺操作简便等优势被广泛应用。目前常用的吸附剂有活性氧化铝、沸石和壳聚糖^[11-13]等。这些吸附剂有较好的吸附能力,但对氟的处理效果并不理想,饱和吸附量较小,吸附剂使用量大。近年来的研究表明,锰矿对氟的吸附能力很强^[14]。孙丽萍^[14]通过研究锰砂中几种物质的吸附性能认为, γ 型碱式氧化锰(MnOOH)对于氟离子的吸附性能更好。

笔者采用硫酸铝和硫酸锰对活性氧化铝进行改性,制备载锰活性氧化铝,采用静态试验分析投加量、吸附时间、pH 值对除氟效果的影响,分析铁离子含量对载锰活性氧化铝除氟降铁效果的影响。采用响应曲面 Box - Behnken 设计方法,分析吸附时间、pH 值、温度 3 个因素的相互作用及对除氟降铁效果的影响。通过吸附动力学和吸附热力学试验探究反应机理。采用动态试验对载锰活性氧化铝除氟降铁效果进行验证,并进行再生试验。

1 材料与方法

1.1 载锰活性氧化铝的制备与表征

载锰活性氧化铝的制备:向 200 mL 浓度为 4%

的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中加入 100 g 活性氧化铝颗粒,于恒温振荡器中以 120 r/min 的转速振荡 24 h,用去离子水洗至出水 pH 值不再变化后将其放入 103 ℃ 烘箱中烘干 2 h,冷却至室温。将 100 g 活化后的活性氧化铝颗粒加入 500 mL 的 MnSO_4 溶液(0.06 mol/L)中,持续搅拌,加入 10.2 mL 浓度为 30% 的 H_2O_2 ,加热温度至 95 ℃,加入 150 mL 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.2 mol/L),此时在活性氧化铝颗粒表面生成的棕褐色沉淀即为 MnOOH,以 165 r/min 的转速持续搅拌 6 h,使其充分反应。然后在 100 ℃ 下烘干 2 h,用热的去离子水洗涤 8 次,再烘干 4 h,冷却后贮存于干燥容器中待用。

材料表征:采用 SEM 和 XRD 对改性前后活性氧化铝的形貌和结构进行表征。

除氟效果对比分析:配制氟离子浓度为 5 mg/L 的水样,在 25 ℃、pH 值为 4 条件下,向装有 200 mL 水样的锥形瓶中分别投加 2.5、5、7.5、10、12.5、15 g/L 的载锰活性氧化铝和活性氧化铝颗粒,将其置于恒温振荡器中以 120 r/min 的转速进行吸附反应。吸附 12 h 后测定上清液中氟离子浓度。

1.2 影响因素及吸附性能试验

1.2.1 载锰活性氧化铝除氟单因素试验

采用人工配水,配制氟离子浓度为 2 和 5 mg/L 的水样,在 25 ℃、转速为 120 r/min 的条件下,通过改变 200 mL 模拟水样的吸附剂投加量、吸附时间、pH 值,分析投加量、吸附时间、pH 值对载锰活性氧化铝吸附氟离子效果的影响。

1.2.2 载锰活性氧化铝除氟降铁效能试验

配制氟离子浓度为 2 和 5 mg/L、铁离子浓度为 0.3 和 2 mg/L 的水样,在 25 ℃ 下调节 pH 值,向 200 mL 水样中加入载锰活性氧化铝颗粒,并置于恒温振

荡器中反应(转速为 120 r/min)。对比在不同铁离子浓度条件下,载锰活性氧化铝除氟降铁效果。

1.2.3 载锰活性氧化铝除氟降铁多因素试验

配制氟离子和铁离子浓度均为 2 mg/L 的水样,根据响应曲面法 Box - Behnken 中心组合试验设计原理,以吸附时间、pH 值和温度作为自变量,探究载锰活性氧化铝除氟降铁影响因素的主次关系,优化工艺参数。试验因素编码与水平的设计见表 1。

表 1 试验因素编码与水平

Tab. 1 Codes and levels of experimental factors

项 目	水平		
	- 1	0	1
吸附时间(A)/h	4	6	8
pH 值(B)	4	5	6
温度(C)/℃	15	20	25

1.2.4 吸附动力学试验

配制铁离子浓度为 2 mg/L,氟离子浓度为 2、5 mg/L 的模拟水样。在一定温度下,向装有 200 mL 水样的锥形瓶中加入载锰活性氧化铝颗粒,调节 pH 值为 4,将其置于 120 r/min 恒温振荡器中,保证改性吸附剂与水样充分接触。于不同时间下取样,测定上清液中氟离子浓度,建立载锰活性氧化铝吸附动力学模型,探究除氟机理。

1.2.5 吸附等温线试验

配制铁离子浓度为 2 mg/L、氟离子浓度为 2 ~ 15 mg/L 的模拟水样,在温度分别为 25、35、45 ℃ 条件下,向装有 200 mL 水样的锥形瓶中加入载锰活性氧化铝颗粒,调节 pH 值为 4,将其置于 120 r/min 恒温振荡器中,振荡吸附 12 h 后取样,测定上清液中氟离子浓度,建立载锰活性氧化铝吸附热力学模型,探究除氟机理。

1.2.6 载锰活性氧化铝同步除氟降铁动态试验

试验采用高为 60 cm、内径为 5 cm 的有机玻璃柱。有机玻璃柱底部装填 1 ~ 2 cm 普通石英砂作为承托层,其上装填活性氧化铝颗粒,原水氟离子浓度为 5 mg/L,铁离子浓度为 2 mg/L。采用上端进水下端出水的运行方式。定时检测出水中氟离子浓度,探究改性前后活性氧化铝动态除氟降铁效果。

1.2.7 载锰活性氧化铝再生试验

先用原水对载锰活性氧化铝进行反冲洗 10 min,使滤料膨胀率保持在 30% ~ 50%,去除滤层中的悬浮物,然后排空原水;使 2.5% 的碳酸钠溶液自上而下通过滤层,滤速为 1 m/h,再生 2 h,然后排空

再生液;进行二次反冲洗,强度为 3 ~ 5 L/(s · m²),反冲洗水自下而上,冲洗 1 h;用 1% 的硫酸进行中和,进水流速为 1 m/h,中和时间为 1 ~ 2 h,直至出水 pH 值至 8 ~ 9;对滤料进行淋洗,淋洗滤速为原水的 1/2,自上而下通过滤层,直到出水 pH 值在饮用水标准内为止。探究再生次数对再生效果的影响。

2 结果与分析

2.1 载锰活性氧化铝的表征

2.1.1 SEM 分析

图 1 为活性氧化铝、活化后活性氧化铝和载锰活性氧化铝的 SEM 照片。可以看出,活性氧化铝表面为氧化铝颗粒的堆积,堆块颗粒较大,无明显孔隙结构;活化后活性氧化铝部分孔隙中的杂质被清除,可见一定孔隙结构,有助于吸附水中的氟离子;经碱式氧化锰负载后,活性氧化铝表面形貌发生明显变化,出现一些不规则凸起刺状结构,颗粒表面的碱性氧化锰呈长方形,顶端为锥状。其分散性较好,与活性氧化铝结合稳定,改性后颗粒表面更加粗糙,比表面积更大,吸附能力更强。且改性活性氧化铝颗粒上分布着大小不一的孔隙,具有较好的孔隙率。这表明改性后的活性氧化铝表面具有更多的吸附位点,增强了对氟离子的吸附能力。

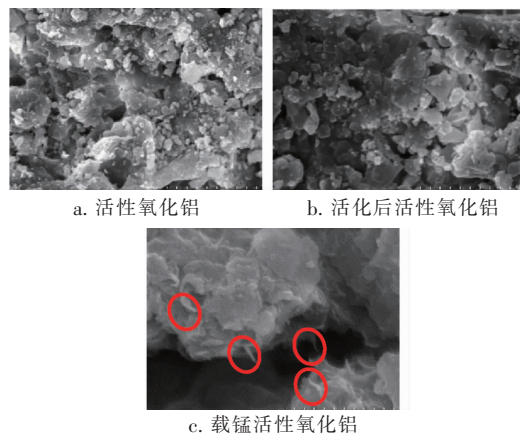


图 1 活性氧化铝、活化后活性氧化铝和载锰活性氧化铝的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photographs of activated alumina, sulfate-type activated alumina and manganese-loaded activated alumina

2.1.2 XRD 分析

图 2 为载锰活性氧化铝的 X 射线衍射结果。可知,改性过程对颗粒结构的影响较大。改性前活性氧化铝分别在衍射角为 18.5°、31°、42.6°、46.3° 和 67° 位置上出现 Al₂O₃ (JCPDS Card No. 13 -

0373)的特征衍射峰,说明改性前活性氧化铝中主要是 Al_2O_3 。同时,其衍射峰较尖锐且宽度较窄,说明活性氧化铝纯度很高,晶型完整。改性后的活性氧化铝分别在衍射角为 18.4° 、 26.2° 、 35.5° 和 55.6° 等位置上出现 MnOOH (JCPDS Card No. 41-1379)的特征衍射峰,且能同时检测出 Al_2O_3 特征峰,说明锰氧化物已很好地负载在活性氧化铝上,这与 SEM 检测结果相吻合。改性后活性氧化铝颗粒表面附着的锰氧化物含量增加,使其吸附性能增强。

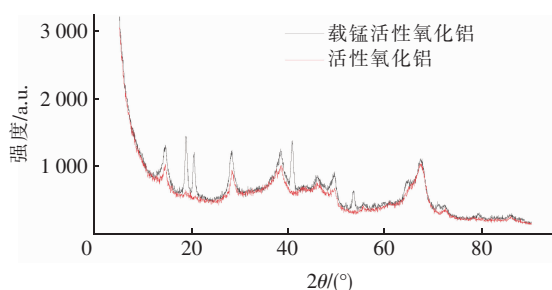


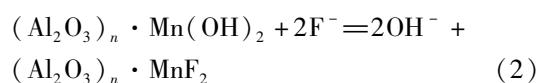
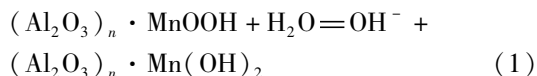
图 2 载锰活性氧化铝的 XRD 结果

Fig. 2 XRD results of manganese-loaded activated alumina

2.1.3 除氟效果分析

改性前后活性氧化铝对氟离子的去除效果表明,当吸附剂投加量为 2.5 g/L 时,普通活性氧化铝和载锰活性氧化铝对氟的去除率分别为 38.89% 和 68% ,吸附量分别为 0.78 和 1.36 mg/g ;当吸附剂投加量为 15 g/L 时,普通活性氧化铝和载锰活性氧化铝对氟的去除率分别为 50% 和 86.4% 。随着投加量的增加,载锰活性氧化铝和普通活性氧化铝对氟的去除效果均呈逐渐增强的趋势。载锰活性氧化铝的除氟效果均比普通活性氧化铝好,氟去除率相比改性前提高了 70% 。

这是因为 MnOOH 成功负载到活性氧化铝颗粒上后,载锰活性氧化铝 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n \cdot \text{MnOOH}$ 颗粒表面呈不规则凸起刺状颗粒结构,颗粒表面的离子受到的颗粒内部和表面作用力不均匀,导致载锰活性氧化铝有一定表面能,为了降低其表面能,载锰活性氧化铝会吸附水分子,发生表面羟基化, MnOOH 被还原成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 。此时,载锰活性氧化铝表面覆盖一定数量的羟基,增加了可以吸附氟离子的活性位点。由于 OH^- 与 F^- 的水合半径相近,在酸性溶液中会发生离子配位络合反应,通过表面羟基的交换作用吸附氟离子,见式(1)和式(2)。



2.2 载锰活性氧化铝除氟影响因素分析

2.2.1 吸附剂投加量对除氟效果的影响

载锰活性氧化铝投加量对除氟效果的影响如图 3 所示。随着投加量的增加,载锰活性氧化铝提供的吸附位点逐渐增多,氟离子去除率逐渐升高。在氟离子浓度为 2 mg/L 条件下,当吸附剂投加量为 5 g/L 时,氟离子去除率为 68.1% ,吸附量为 0.275 mg/g ;在氟离子浓度为 5 mg/L 条件下,当吸附剂投加量为 10 g/L 时,氟离子去除率为 80.8% ,吸附量为 0.4 mg/g 。随着投加量增加,氟离子与载锰活性氧化铝颗粒表面高结合能的活性位点迅速结合,氟去除率上升较快,曲线较陡;继续增大吸附剂投加量,氟离子去除率也随之升高,但增加幅度变小。当投加量增加到 15 g/L 时,氟离子为 2 和 5 mg/L 的原水中,氟离子去除率分别为 80.69% 和 86.40% ,除氟效果趋于稳定。此时,对氟离子的吸附量分别为 0.11 和 0.29 mg/g 。对氟离子的吸附量随投加量的增加而逐渐减小,这主要是由于随着吸附剂用量的增加,吸附剂所提供的吸附位点增多,在氟离子浓度不变的条件下,必然导致去除率增大,单位质量吸附剂对氟的吸附量降低。同时,增加投加量也会增大颗粒之间的碰撞概率,导致颗粒之间相互凝聚,不利于氟离子的吸附,因此单位吸附量减少。

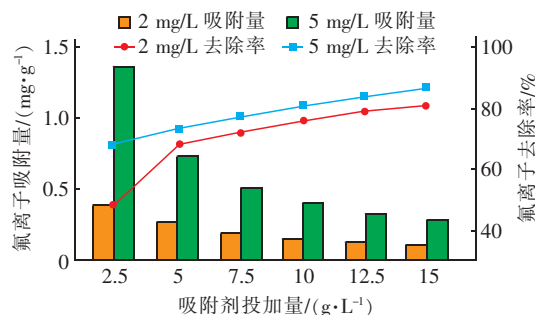


图 3 吸附剂投加量对除氟效果的影响

Fig. 3 Effect of adsorbent dosage on fluorine removal

尽管随着载锰活性氧化铝投加量增加,氟去除率有一定升高,但会导致活性氧化铝成本及再生费用的增加,因此在活性氧化铝除氟工艺中,选择合适的投加量十分重要。本试验以《生活饮用水卫生标准》为依据,仅需出水水质达到饮用水卫生标准,即出水氟离子浓度低于 1 mg/L 即可。因此,对于氟离子浓度为 2 mg/L 的地下水,选择的吸附剂投加量为

5 mg/L;对于氟离子浓度为5 mg/L的地下水,选择投加10 g/L的载锰活性氧化铝。

2.2.2 吸附时间对除氟效果的影响

吸附时间对除氟效果的影响如图4所示。可以看出,吸附初期除氟效果明显,氟离子吸附量和去除率随吸附时间显著上升;当吸附时间为2 h时,氟离子浓度为2和5 mg/L的原水中,氟离子吸附量分别为0.2和0.3 mg/g,氟去除率分别达到48.77%和58.66%;这是由于在初始阶段,吸附作用包括吸附剂的表面物理吸附和化学吸附,属于快速吸附阶段,故此时去除率增加较快。在吸附中期(4~12 h)氟离子去除率和吸附量上升缓慢,吸附12 h时去除率分别为79.31%和81.3%,比2 h时的去除率分别提高了30.54%和22.64%,此时氟离子吸附量分别为0.32和0.41 mg/g;这一阶段的吸附是以进入吸附剂内部的氟离子与羟基进行离子交换为主,属于缓慢的化学吸附。随着吸附时间的延长,至14 h时,氟离子吸附量分别为0.33和0.43 mg/g,固-液二相体系逐渐达到吸附平衡^[14]。

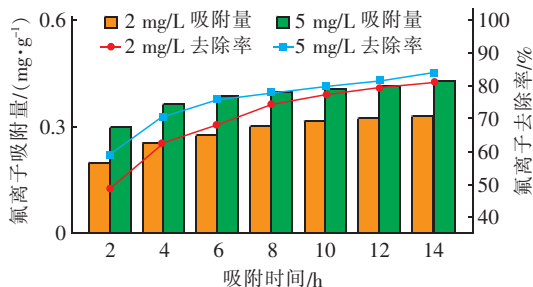


图4 吸附时间对除氟效果的影响

Fig.4 Effect of adsorption time on fluorine removal

2.2.3 pH 值对除氟效果的影响

图5为pH值对除氟效果的影响。可以看出,除氟效果随pH值的增大而降低。在pH值为3和4的酸性条件下,载锰活性氧化铝除氟效果较好,原水氟离子浓度为2 mg/L时,氟离子吸附量在0.16 mg/g左右,去除率在77.09%~80.3%之间;原水氟离子浓度为5 mg/L时,氟离子吸附量在0.41 mg/g左右,去除率在80.85%~83.27%之间,出水氟离子浓度均达到《生活饮用水卫生标准》的要求,其出水pH值为6.46~7.74。这是因为酸性条件下,在载锰活性氧化铝颗粒表面的羟基与F⁻发生离子交换作用的同时,吸附剂内部的SO₄²⁻也会与F⁻发生离子交换作用,延缓了溶液中pH值的升高,起到了缓冲pH值的作用,有利于F⁻的去除。但是随

着pH值的升高,水体中的OH⁻含量逐渐增加,溶液中的OH⁻与F⁻之间形成强烈的竞争作用,它们会共同竞争吸附剂表面存在的吸附位点,从而导致载锰活性氧化铝除氟效果下降。

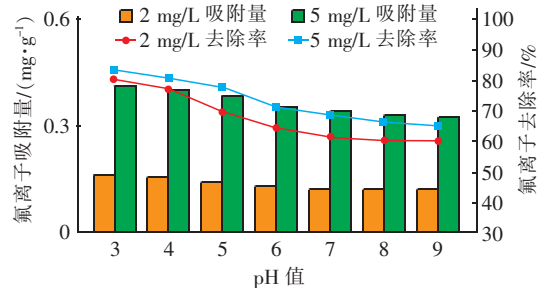


图5 pH值对除氟效果的影响

Fig.5 Effect of pH value on fluorine removal

2.3 载锰活性氧化铝除氟降铁影响因素分析

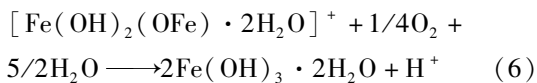
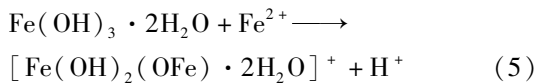
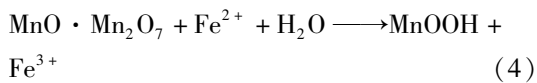
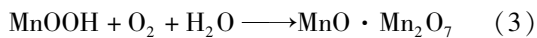
2.3.1 载锰活性氧化铝除氟降铁效能分析

当原水中初始铁离子浓度为从0.3 mg/L增加到2 mg/L时,出水中氟离子浓度相对比较稳定,氟离子浓度为2和5 mg/L的原水经吸附后出水氟离子浓度分别低于0.66和0.95 mg/L,去除率分别稳定在68%和81%左右,这与原水中不含有铁离子时的氟离子去除效果相当,说明铁离子的存在并没有抑制载锰活性氧化铝对氟离子的吸附效果。有研究表明,随着滤柱中铁离子的去除,改性活性氧化铝表面附着的铁氧化物越来越多,使其比表面积大大增加,而且铁质活性滤膜具有良好的孔隙结构和巨大的比表面积,是一种优良的离子吸附剂,也能提高氟离子去除效果。

当铁离子浓度为0.3 mg/L时,氟离子浓度为2和5 mg/L的原水中铁离子去除率分别为93.3%和96.7%,出水浓度分别为0.02和0.01 mg/L。当原水中铁离子浓度<0.3 mg/L时,铁离子几乎都能被载锰活性氧化铝反应去除。在原水氟离子浓度为2 mg/L的条件下,当铁离子浓度为0.3和2 mg/L时,出水铁离子浓度分别为0.02和0.85 mg/L,铁离子去除率分别为93.3%和57.5%。在原水氟离子浓度为5 mg/L的条件下,当铁离子浓度为0.3和2 mg/L时,对铁离子的去除率分别为96.7%和67%。说明原水中氟离子一定时,随着铁离子初始浓度的升高,铁离子去除率逐渐下降,但氟离子去除率相对稳定。

这是由于活性氧化铝颗粒表面负载的MnOOH

与氧气反应后,生成一种高价锰离子化合物。该物质可以与溶液中的铁离子发生接触氧化反应,将溶液中的二价铁离子氧化成为三价铁离子,生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 与溶液中的 Fe^{2+} 发生反应生成高价铁的氧化物,附着在改性活性氧化铝颗粒表面,从而形成铁质活性滤膜。铁质活性滤膜具有接触催化作用,水中的二价铁离子在铁质活性滤膜的催化作用下被氧化为高价铁离子,其生成物又成为新反应的催化剂,从而保持和更新滤膜,是一个自催化氧化过程。因此,载锰活性氧化铝具有同步除氟降铁的能力,反应过程见式(3)~(6)。



2.3.2 载锰活性氧化铝除氟降铁影响因素分析

响应曲面试验结果见表2。

表2 响应曲面试验结果

Tab.2 Results of response surface experiment

序号	因素			氟离子去除率/%	铁离子去除率/%
	A	B	C		
1	1	0	-1	56.98	62.82
2	0	-1	1	66.02	45.58
3	0	-1	-1	60.03	43.04
4	-1	0	1	49.10	75.21
5	1	1	0	58.71	87.57
6	-1	-1	0	48.92	7.20
7	0	0	0	52.55	73.65
8	-1	0	-1	39.97	84.43
9	0	1	-1	42.64	65.16
10	0	0	0	51.74	67.85
11	1	-1	0	63.27	49.15
12	-1	1	0	43.28	53.60
13	1	0	1	63.18	84.09
14	0	1	1	51.24	92.01
15	0	0	0	40.30	59.09
16	0	0	0	44.53	62.34
17	0	0	0	41.04	33.55

采用多元二次方程模型进行回归拟合,得到吸附时间、pH值和温度对氟离子去除率(Y_1)、铁离子去除率(Y_2)的响应结果,分别见式(7)和式(8)。

$$Y_1 = 48.06 + 7.61 \times A - 8.04 \times B + 3.65 \times C + 0.27 \times AB - 0.73 \times AC + 0.65 \times BC + 1.41 \times A^2 + 4.08 \times B^2 + 2.84 \times C^2 + 5.49 \times A^2B + 0.19 \times A^2C \quad (7)$$

$$Y_2 = 67.81 - 3.18 \times A + 17.23 \times B + 7.35 \times C + 1.89 \times AB + 7.62 \times AC + 6.08 \times BC + 0.32 \times A^2 - 14.87 \times B^2 + 8.51 \times C^2 - 4.33 \times A^2C + 18.28 \times AB^2 \quad (8)$$

通过方差分析及回归系数显著性检查可知,模型的 F_F 值为 7.69, P_F 值为 0.019 4 < 0.05, F_{Fe} 值为 43.53, P_{Fe} 值为 0.000 3 < 0.05, 表明回归模型显著,该模型可用于预测氟离子去除率和铁离子去除率。模型的失拟项均不显著,表明在 95% 的置信区间内模型可以较好地反映氟离子和铁离子的去除效果。

氟离子去除率的实测值与预测值的相关系数为 0.942 1,校正系数为 0.814 7;铁离子去除率的实测值与预测值的相关系数为 0.989 7,校正系数为 0.966 9,可见实测值与预测值的相关性高、误差小,模型拟合氟离子去除率和铁离子去除率的可信度高,可以利用该模型预测载锰活性氧化铝同步去除氟离子和铁离子的最佳吸附条件。模型中氟离子的信噪比为 8.843 > 4,铁离子的信噪比为 25.128 > 4,表明模型达到了显著水平,可用该模型代替试验真实点对结果进行分析。模型中氟离子的变异系数 C. V. 为 6.70% < 10%,铁离子的 C. V. 为 5.05% < 10%,表明此模型与实际情况拟合良好,稳定性较好,可信度与精度较高,该模型具有统计学意义,拟合效果比较理想。

对二次回归模型进行 P 值显著性分析可得, A 、 B 对氟离子去除率有非常显著的影响, B 、 C 、 AC 、 BC 、 B^2 、 C^2 、 AB^2 对铁离子去除率有非常显著的影响。通过比较 3 个影响因素的均方值可知,对氟离子去除率和铁离子去除率影响的显著关系分别为: $A > B > C$, $B > C > A$ 。由此可见, pH 值对载锰活性氧化铝除氟降铁效果的影响最为显著。

在吸附时间、pH 值和温度选定的优化范围内,利用回归模型分析得出,当载锰活性氧化铝吸附剂对氟离子去除率和铁离子去除率达到最大时的预测最优参数如下:吸附时间为 8 h、pH 值为 4、温度为 25 ℃,在此条件下载锰活性氧化铝吸附剂对氟离子去除率和铁离子去除率的预测值分别为 68.8% 和 60.3%。

2.4 载锰活性氧化铝吸附动力学分析

图6为载锰活性氧化铝对氟离子的吸附动力学曲线。可知,在不同原水氟离子浓度条件下,吸附速率曲线的变化趋势基本相似。在吸附初期的600 min内,载锰活性氧化铝吸附位点较多,曲线斜率很大,吸附速率很快。随着吸附的进行,表面上的吸附位点逐渐被氟离子覆盖或反应,吸附速率缓慢减小,吸附量缓慢上升并趋于稳定,直至2 000 min后逐渐达到吸附平衡。

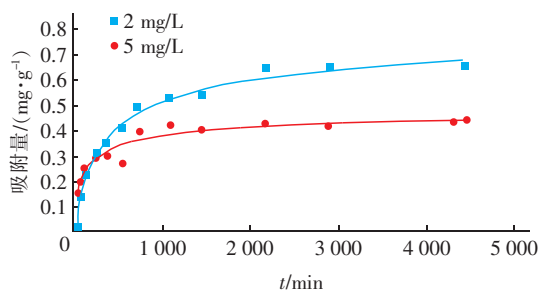


图6 载锰活性氧化铝对氟离子的吸附动力学曲线

Fig. 6 Adsorption kinetics curve of fluoride ion on modified activated alumina

准一级和准二级动力学拟合参数见表3。当原水中氟离子浓度为2和5 mg/L时,准一级动力学拟合回归系数分别为0.917 6和0.878 6,小于准二级动力学模型的拟合回归系数(0.999 5、0.997 6),因此该吸附过程更符合准二级动力学。在吸附过程中,包括外部扩散、内部扩散和化学吸附,且以化学吸附为主。通过比较发现,原水氟离子浓度越低,准二级吸附速率常数越高。这说明氟离子初始浓度越低,吸附速率越大,达到平衡所需时间越短。

表3 准一级动力学和准二级动力学拟合参数

Tab. 3 Kinetic parameters of the pseudo-first-order and pseudo-second-order equation

$C_0/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	准一级动力学		准二级动力学	
	k_1/min^{-1}	$q_1/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_2/$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	$q_2/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
2	0.001 2	0.504	0.019 3	0.705
5	0.000 9	0.166	0.004 6	0.450

注: C_0 为氟离子初始浓度; k_1 为准一级动力学吸附速率常数; q_1 、 q_2 为吸附平衡时吸附剂对氟离子的吸附量; k_2 为准二级动力学吸附速率常数。

2.5 载锰活性氧化铝吸附等温线分析

图7为载锰活性氧化铝吸附等温曲线。可知,不同温度下,平衡浓度的变化趋势基本一致,吸附量

均随着初始浓度的增加而增大。这主要是由于水中氟离子浓度较大时,载锰活性氧化铝晶体内外溶液浓度梯度增大,导致扩散组分的传质通量增加,扩散过程速度加快,对吸附产生促进作用。且在相同平衡浓度下,随着温度的升高,平衡吸附量随之增大。

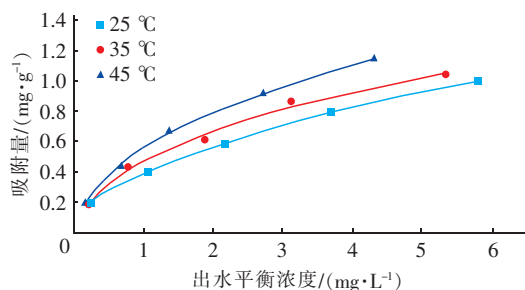


图7 载锰活性氧化铝吸附等温曲线

Fig. 7 Isothermal adsorption curves of modified activated alumina

采用Langmuir模型和Freundlich模型对该吸附过程进行拟合,热力学模型参数见表4。可知,Langmuir和Freundlich等温线模型均呈现很好的线性关系,均可以描述载锰活性氧化铝对氟离子的吸附过程。但Freundlich模型在25、35、45 °C的环境温度下更为显著,相关系数分别为0.999 1、0.991 6及0.997 1,故载锰活性氧化铝颗粒吸附氟离子符合Freundlich模型。同时综合吸附动力学的结果发现,改性活性氧化铝吸附作用主要包括物理吸附和化学吸附,这进一步说明了载锰活性氧化铝颗粒吸附氟离子符合Freundlich模型,属于发生在非均匀表面上的多层吸附过程。Freundlich方程中, $1/n$ 均在0~1之间,说明载锰活性氧化铝对氟离子的吸附为优先吸附,即在较低的浓度范围内也可以有较好的吸附效果;随着温度的升高, K_F 值逐渐增大,说明升高温度有利于载锰活性氧化铝对氟离子的吸附,该反应为吸热反应。

表4 热力学模型参数

Tab. 4 Parameters of thermodynamic model

温度/ °C	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	K_L	q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2	K_F	$1/n$	R^2
25	0.485	1.286	0.951 1	0.393 9	0.527 5	0.999 1
35	0.603	1.326	0.972 3	0.449 4	0.532 9	0.991 6
45	0.675	1.471	0.973 6	0.527 1	0.549 7	0.997 1

2.6 载锰活性氧化铝动态除氟降铁效果分析

图8为活性氧化铝除氟降铁动态试验结果。从图8(a)可知,普通活性氧化铝和载锰活性氧化铝对

氟离子去除效果的变化趋势基本一致。较普通活性氧化铝而言,载锰活性氧化铝氟去除率的变化更慢。普通活性氧化铝滤柱在反应初期的11 h内,氟离子出水浓度从0.65 mg/L增加至1 mg/L,去除率从87%降至80%;载锰活性氧化铝滤柱氟离子出水浓度随运行时间的延长而缓慢增加,运行至27 h时,氟离子出水浓度从0.77 mg/L增加至1.03 mg/L,去除率从84.6%降至79.4%。随着吸附反应的进行,内部扩散逐渐占主导地位,氟离子沿着活性氧化铝颗粒表面向孔隙内运动,当吸附剂的孔隙逐渐被氟离子占据后,其对溶液中游离氟离子的吸引力减小,吸附能力逐渐下降,氟离子出水浓度增加。装置运行60 h后,普通活性氧化铝滤柱中氟离子出水浓度为3.45 mg/L,去除率为31%;载锰活性氧化铝滤柱中氟离子出水浓度为1.56 mg/L,去除率为68.8%。可以看出,经化学改性后的活性氧化铝动态除氟的吸附性能得到了显著提高,普通活性氧化铝和载锰活性氧化铝的超标时间分别为11和27 h,载锰活性氧化铝的氟离子超标时间是普通活性氧化铝的2.5倍,可见经化学改性后活性氧化铝的吸附容量得到显著提升,除氟效果也大大提高。

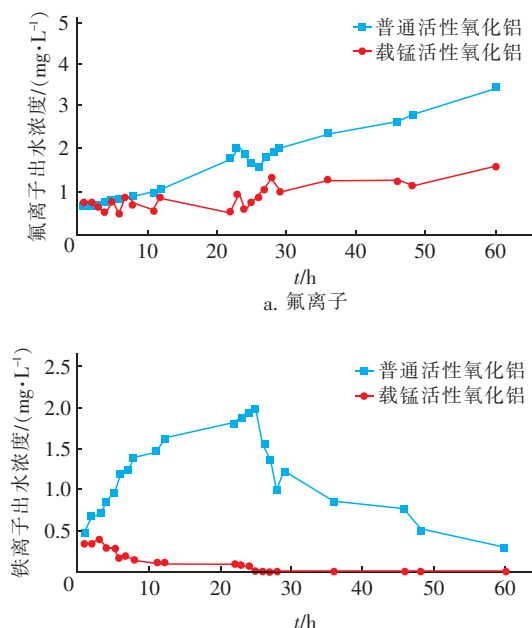


图8 活性氧化铝除氟降铁动态试验结果

Fig. 8 Dynamic contrast experiment results of fluorine and iron removal by activated alumina

从图8(b)可以看出,装置去除铁离子的变化趋势与氟离子不同,由于铁离子的去除过程中有自催

化氧化反应,因此到一定时间后铁离子在铁质滤膜的作用下可以保持达标状态,两曲线均呈现先上升后下降的趋势。反应初期,空气中的氧气与溶液中的铁离子发生反应的同时,滤柱中载锰活性氧化铝表面的碱式氧化锰也与溶液中的铁离子发生反应,将溶液中的亚铁离子转化成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,从而达到去除溶液中铁离子的效果。随着氧气和碱式氧化锰的消耗,铁离子出水浓度逐渐增加。

普通活性氧化铝滤柱运行25 h以后,铁离子出水浓度从0.46 mg/L增加至1.98 mg/L,此时铁离子浓度达到最高值。与此同时,滤柱中生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 与溶液中的 Fe^{2+} 反应生成高价铁的氧化物,附着在载锰活性氧化铝颗粒表面,从而逐渐形成铁质活性滤膜。直至溶液中铁离子与碱式氧化锰反应生成的铁质活性滤膜逐渐形成并发展成熟,溶液中铁离子浓度逐渐下降。载锰活性氧化铝滤柱运行至5 h时,铁离子出水浓度降至0.28 mg/L,出水浓度达标;而普通活性氧化铝滤柱运行60 h后铁离子出水浓度才能达标。

因此,普通活性氧化铝和载锰活性氧化铝的达标时间分别为60和5 h,载锰活性氧化铝对铁离子的去除效果是普通活性氧化铝的12倍,经化学改性后的活性氧化铝动态除铁性能得到了显著提高,可见碱式氧化锰涂层改性能显著提高活性氧化铝的除氟降铁效果。动态吸附除铁时普通活性氧化铝的铁离子达标时间较长,这是由于普通活性氧化铝表面没有能够促使其生成高价铁氧化物的物质,导致其形成铁质滤膜所需时间较长,因此载锰活性氧化铝同步除氟降铁效果更好。

2.7 载锰活性氧化铝再生效果分析

当进水氟离子浓度为5 mg/L、铁离子浓度为2 mg/L时,再生试验结果表明,经过3次再生后,氟离子吸附量从0.7 mg/g降至0.6 mg/g。随着再生次数的增加,载锰活性氧化铝的吸附量逐渐下降,但总体变化不大。随着再生次数的增加,除铁达到稳定效果所需要的时间越来越长。因为随着除氟容量的减少,滤料的处理水量也相应减少,使得生成的铁质滤膜不断减少。而每次再生都会反应掉大致相同数量的膜物质,所以载锰活性氧化铝表面的 MnOOH 和活性滤膜会越来越来少,从而导致达到稳定、高效的除铁效果所需时间越来越久。总体来看,再生可以有效提高载锰活性氧化铝的利用率,增加载锰活性

氧化铝的使用寿命。

2.8 常用吸附剂的吸附量对比分析

本试验对几种改性吸附剂的吸附量进行了分析,结果表明,活性氧化铝(3~5 mm)、载铁沸石^[15]、载铁煤矸石^[15]、载铁石英砂^[15]、稀土铈改性壳聚糖微球^[16]、载锰活性氧化铝、负载镧镁改性活性氧化铝^[13]的吸附量分别为0.24、0.33、0.06、0.07、0.27、0.71、7.66 mg/g。可以看出,用负载镧镁来改性活性氧化铝,镧对氟离子的去除效果很好,但镧试剂的价格相对较高,因此并不适用本试验。人造沸石的价格较低,但其吸附量小,所需投加量较大;煤矸石、石英砂等天然矿物材料的除氟效果并不理想。试验所采用的锰氧化物涂层活性氧化铝价格较低,经改性后处理效果有所提升,且具有经济性,可以为处理含氟地下水提供参考和借鉴。

3 结论

① 载锰活性氧化铝表面具有不规则凸起刺状结构,且具有锰氧化物和氢氧化物的特征峰,形成更多的吸附位点,比表面积增加,吸附能力增强,改性后的除氟效果比改性前提高了70%。负载在活性氧化铝上的MnOOH发生表面羟基化反应,被还原成Mn(OH)₂,继而在酸性溶液中发生离子配位络合反应吸附氟离子。载锰活性氧化铝可以实现同步除氟降铁,活性氧化铝颗粒表面负载的MnOOH与空气中的氧气反应生成一种高价锰离子化合物。该物质可将Fe²⁺氧化成Fe³⁺,生成Fe(OH)₃,其与溶液中的Fe²⁺发生反应生成高价铁的氧化物,附着在改性活性氧化铝颗粒表面,从而形成铁质滤膜,其将Fe²⁺氧化为高价铁离子,以去除水中的铁离子。

② 当原水中铁离子浓度为2 mg/L、氟离子浓度为2 mg/L时,在吸附时间为8 h、pH值为4、温度为25℃条件下,载锰活性氧化铝对氟离子和铁离子去除率的预测值分别为68.8%和60.3%。其中,pH值对载锰活性氧化铝除氟降铁效果的影响最为显著。载锰活性氧化铝吸附过程与准二级动力学模型拟合度更高,吸附过程以化学吸附为主。Freundlich模型和Langmuir模型均可以描述载锰活性氧化铝吸附氟离子的过程,但Freundlich模型显著性更强,表明该吸附过程主要以多层化学吸附为主,且为吸热反应。

③ 载锰活性氧化铝较普通活性氧化铝有更好的除氟降铁效果。载锰活性氧化铝滤柱的除氟稳定

达标运行时间由11 h延长至27 h时,除氟效果提升2.5倍;而出水铁离子浓度由普通活性氧化铝滤柱运行60 h后稳定达标,缩减至载锰活性氧化铝滤柱运行5 h达标。再生后载锰活性氧化铝滤柱的氟离子吸附量随再生次数的增加而缓慢下降。经过3次再生后,其吸附量从0.7 mg/g降低至0.6 mg/g。再生后的载锰活性氧化铝吸附容量未出现明显衰减,再生可延长载锰活性氧化铝的使用寿命。

参考文献:

- [1] 孟春霞,王成见,马振宇,等. 平度市高氟地下水的季节变化及成因分析[J]. 环境科学与技术,2018,41(S1):197-202.
Meng Chunxia, Wang Chengjian, Ma Zhenyu, et al. Distribution and impact factors of high fluoride groundwater in Pingdu City[J]. Environmental Science & Technology,2018,41(S1):197-202(in Chinese).
- [2] Ranasinghe N, Kruger E, Tennant M. Spatial distribution of groundwater fluoride levels and population at risk for dental caries and dental fluorosis in Sri Lanka[J]. Int Dent J,2019,69(4):295-302.
- [3] 韦庆明,林翰,蒋琬,等. 农村改水工程健康效应的实证研究:基于省际空间面板的计量分析[J]. 系统管理学报,2017,26(4):647-654.
Wei Qingming, Lin Han, Jiang Wan, et al. Empirical study on the health effects of rural water treatment projects: an econometric analysis based on provincial spatial panel data [J]. Journal of Systems & Management,2017,26(4):647-654(in Chinese).
- [4] 刘海波,左文武,林文周,等. 化学—混凝沉淀法处理低浓度含氟废水研究[J]. 中国给水排水,2008,24(11):76-79.
Liu Haibo, Zuo Wenwu, Lin Wenzhou, et al. Treatment of low-concentration fluoride wastewater by chemical/coagulation and sedimentation process[J]. China Water & Wastewater,2008,24(11):76-79(in Chinese).
- [5] 邹维,杨大锦,刘俊场,等. 硫酸锌溶液离子交换脱氟氯[J]. 有色金属:冶炼部分,2018(7):5-8.
Zou Wei, Yang Dajin, Liu Junchang, et al. Removal of fluorine and chlorine from zinc sulfate solution with ion exchange[J]. Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy, 2018(7):5-8(in Chinese).
- [6] 刘倩倩,王玉玲,王丽,等. 反渗透技术在光伏行业含氟废水回用中的应用[J]. 工业水处理,2015,35(7):110-112.

- Liu Qianqian, Wang Yuling, Wang Li, *et al.* Application of RO technology to the reuse of fluoride-containing wastewater from photovoltaic industry [J]. *Industrial Water Treatment*, 2015, 35(7): 110 – 112 (in Chinese).
- [7] 邵坚, 陆建红, 邹仲勋, 等. 锌铝电极电絮凝法处理高氟饮用水的研究[J]. *中国给水排水*, 2009, 25(15): 100 – 102.
- Shao Jian, Lu Jianhong, Zou Zhongxun, *et al.* Electroflocculation process with zinc-aluminum electrode for treatment of high-fluoride drinking water[J]. *China Water & Wastewater*, 2009, 25(15): 100 – 102 (in Chinese).
- [8] Craig L, Stillings L L, Decker D L. Assessing changes in the physico-chemical properties and fluoride adsorption capacity of activated alumina under varied conditions [J]. *Appl Geochem*, 2017, 76: 112 – 123.
- [9] 马兴冠, 贺一达, 高强, 等. 活性氧化铝吸附法处理含氟污水工况研究及应用[J]. *沈阳建筑大学学报: 自然科学版*, 2015, 31(6): 1120 – 1128.
- Ma Xingguan, He Yida, Gao Qiang, *et al.* Application analysis on the adsorption method with activated alumina for processing the fluorine-containing sewage [J]. *Journal of Shenyang Jianzhu University: Natural Science*, 2015, 31(6): 1120 – 1128 (in Chinese).
- [10] Dhawane S, Khan A A, Singh K, *et al.* Insight into optimization, isotherm, kinetics, and thermodynamics of fluoride adsorption onto activated alumina [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2018, 37(2): 766 – 776.
- [11] 李亚峰, 李亭亭, 秦亚敏. 铁改性沸石对含氟饮用水的吸附试验[J]. *沈阳建筑大学学报: 自然科学版*, 2010, 26(5): 962 – 965.
- Li Yafeng, Li Tingting, Qin Yamin. Adsorption research of iron-modified zeolite on fluoride drinking water[J]. *Journal of Shenyang Jianzhu University: Natural Science*, 2010, 26(5): 962 – 965 (in Chinese).
- [12] 杨维, 李世良, 杨肖肖, 等. 沸石的载铈改性及其用于含氟水除氟的试验[J]. *沈阳建筑大学学报: 自然科学版*, 2013, 29(1): 144 – 149.
- Yang Wei, Li Shiliang, Yang Xiaoxiao, *et al.* An experiment on zeolite modified by cerium and its use for fluoride removal from drinking water [J]. *Journal of Shenyang Jianzhu University: Natural Science*, 2013, 29(1): 144 – 149 (in Chinese).
- [13] 韩晓峰, 李红艳, 孟庆兰, 等. 负载镧镁活性氧化铝的制备及除氟性能研究[J]. *环境工程*, 2015, 33(7): 56 – 60, 71.
- Han Xiaofeng, Li Hongyan, Meng Qinglan, *et al.* Research on preparation and fluoride removal performance of lanthanum-magnesium-loaded activated alumina [J]. *Environmental Engineering*, 2015, 33(7): 56 – 60, 71 (in Chinese).
- [14] 孙丽萍. 地下水同步除锰降氟技术研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2011.
- Sun Liping. The Synchronous Removal of Manganese and Fluorine Performance in Groundwater [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2011 (in Chinese).
- [15] 张夏红, 何立芳, 欧阳清海, 等. 稀土铈改性壳聚糖微球对氟离子的吸附[J]. *龙岩学院学报*, 2016, 34(5): 107 – 111, 116.
- Zhang Xiahong, He Lifang, Ouyang Qinghai, *et al.* Study on the adsorption properties of fluoride ion by rare-earth cerium modified chitosan microspheres [J]. *Journal of Longyan University*, 2016, 34(5): 107 – 111, 116 (in Chinese).
- [16] 张鑫, 高元, 高旭波. 改性天然介质材料的除氟特性研究[J]. *安全与环境工程*, 2018, 25(6): 19 – 24.
- Zhang Xin, Gao Yuan, Gao Xubo. Characteristics of defluorination of modified natural medium materials [J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2018, 25(6): 19 – 24.



作者简介: 由昆(1978 –), 女, 黑龙江牡丹江人, 硕士, 副教授, 研究方向为饮用水处理理论与技术。

E-mail: 466755432@qq.com

收稿日期: 2019 – 10 – 11