

微米氧化锆/沸石分子筛处理高氟地下水的研究

郜玉楠, 茹雅芳, 王 静, 刘佳琦

(沈阳建筑大学 市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168)

摘 要: 为解决北方地区高氟地下水污染问题,采用微米氧化锆/沸石分子筛作为吸附剂,考察了吸附时间、pH值、吸附温度对微米氧化锆/沸石分子筛吸附 F^- 的影响,并对吸附动力学、吸附等温线、吸附热力学等进行了研究。结果表明:微米氧化锆/沸石分子筛在吸附时间为8 h、pH值为5~7、温度为10~25℃条件下对地下水中 F^- 有较好的去除效果; Lagergren 准二级动力学模型可以更好地描述微米氧化锆/沸石分子筛吸附 F^- 的动力学行为($R^2=0.9999$); Freundlich 吸附等温线模型可以更准确地描述 F^- 吸附特性,即多层吸附; 吸附热力学表明微米氧化锆/沸石分子筛对水中 F^- 的吸附是一种自发进行的吸热反应,温度升高有利于吸附反应的进行。

关键词: 高氟地下水; 微米氧化锆; 沸石分子筛

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)03-0049-05

Treatment of High Fluoride Groundwater by Micron Zirconia/Zeolite Molecular Sieve

GAO Yu-nan, RU Ya-fang, WANG Jing, LIU Jia-qi

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

Abstract: To solve the problem of high fluoride pollution in groundwater in northern China, micron zirconia/zeolite molecular sieve was used as adsorbent. The influence of adsorption time, pH, and adsorption temperature on the adsorption efficiency were investigated, and the adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamics were studied. The results showed that the micron zirconia/zeolite molecular sieve had good removal efficiency on F^- in groundwater under the adsorption time of 8 h, pH value of 5-7 and temperature of 10-25℃. The reaction of micro-zirconia/zeolite molecular sieve to remove F^- conformed to the Lagergren quasi-secondary kinetic model ($R^2=0.9999$). Freundlich adsorption isotherm model could accurately describe F^- adsorption characteristics, which was a multilayer adsorption. The adsorption thermodynamics results showed that the process of F^- adsorption by micron zirconia/zeolite molecular sieve was a spontaneous endothermic reaction, and temperature rise was favorable to the adsorption reaction.

Key words: high fluoride groundwater; micron zirconia; zeolite molecular sieve

氟是日常生活中广泛应用的非金属元素,也是人体中不可或缺的微量元素^[1]。适当摄入氟对人

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51508342); 辽宁省自然科学基金资助项目(201602607); 沈阳建筑大学科研创新培育计划项目(CXPY2017008)

体是有益的,过量摄入则会造成氟中毒,例如氟斑牙、氟骨症等。氟含量 $> 1 \text{ mg/L}$ 的水称为高氟水^[2],据不完全统计,我国约有 3 000 多万人长期饮用高氟水^[3]。若不及时处理高氟饮用水,将会给我国居民的身体健康带来极大危害。

目前,常用的除氟技术主要有吸附法、电凝聚法、反渗透法等^[4-6]。其中,吸附法因为操作简便、吸附剂种类繁多等优点而被广泛使用。沸石分子筛是一种呈四面体结构、人工合成的硅铝酸盐^[7],其内部孔道规整、比表面积大、扩散路径短^[8],可以选择性地筛分一些极性分子或大颗粒物质,而且不易改变形态,因此常作为载体用于吸附分离^[9]。微米氧化锆粒径小,含有大量活泼的 Zr-OH 、 Zr-O ,能通过离子交换等作用去除 F^- 等污染物,但是单独使用时,因其为粉末状、无固定形态、易流失、易发生团聚,且处理后水浑浊、沉降性能差,给后续处理带来困难^[10-11]。

为提高微米氧化锆的利用率,笔者采用物理混合与负载相结合的方式,将微米氧化锆与改性沸石分子筛相结合,使微米氧化锆依托于沸石分子筛稳定的四面体结构,利用其 Zr-OH 、 Zr-O 与 F^- 进行交换而去除 F^- ,考察了吸附时间、pH 值、吸附温度对微米氧化锆/沸石分子筛吸附 F^- 的影响,并对吸附动力学、吸附等温线、吸附热力学等进行了研究,旨在为水中 F^- 的去除提供理论依据。

1 试验材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂:微米氧化锆、盐酸、氟化钠、氢氧化钠,均为分析纯;氟化物的 SPADNS 试剂。

仪器:HJ-6A 数显恒温六联磁力加热搅拌器、LSC-20H 智能台式离心机、电热恒温鼓风干燥箱、DDHZ-300 台式恒温振荡器、pHS-25 数显式 pH 计、哈希 DR3900 台式可见分光光度计。

1.2 微米氧化锆/沸石分子筛的制备

取若干沸石分子筛置于研磨皿中碾碎,过 200 目筛,备用;称取 5 g 过筛后的沸石分子筛粉末置于烧杯中,量取 100 mL 浓度为 6% 的盐酸溶液倒入烧杯中,静置 30 min;称取 4 g 微米氧化锆加入沸石分子筛-盐酸混合溶液中,置于磁力搅拌器上搅拌 10 h,将所得混合液在离心机中以 4 000 r/min 的转速离心 3 min 后,将下层固体在 80 °C 下烘干 2 h,即制得微米氧化锆/沸石分子筛吸附剂。

1.3 试验方法

使用氟化钠模拟我国北方地区高氟地下水,浓度范围为 4 ~ 5 mg/L。

吸附时间的影响:分别称取 2.0 g 微米氧化锆/沸石分子筛置于 6 组 150 mL 浓度为 4 ~ 5 mg/L 的含氟溶液中,于室温、150 r/min 转速下分别振荡 2、4、6、8、10、12 h 后测定 F^- 浓度。

pH 值的影响:分别称取 2.0 g 微米氧化锆/沸石分子筛置于 8 组 150 mL 浓度为 4 ~ 5 mg/L 的含氟溶液中,用 0.1 mol/L 的 HCl 溶液和 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液分别调节溶液 pH 值为 3、4、5、6、7、9、11、12,在室温、150 r/min 转速条件下振荡 8 h 后测定 F^- 浓度。

温度的影响:分别称取 2.0 g 微米氧化锆/沸石分子筛置于 6 组 150 mL 浓度为 4 ~ 5 mg/L 的含氟溶液中,分别在 5、10、15、20、25、30 °C 条件下以 150 r/min 转速振荡 8 h 后测定 F^- 浓度。

吸附动力学:分别称取 2.0 g 微米氧化锆/沸石分子筛置于 150 mL 浓度为 4 ~ 5 mg/L 的含氟溶液中,于室温、150 r/min 转速下分别振荡 30、60、120、180、240、300、360、420、480、540、600、660、720 min 后测定 F^- 浓度。

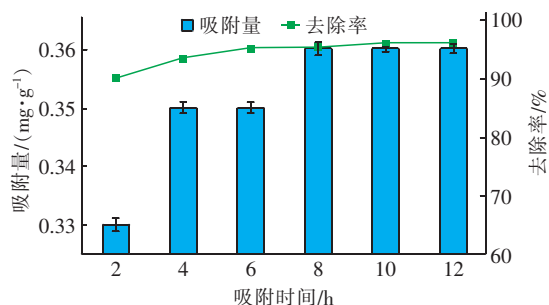
吸附等温线:称取 2.0 g 微米氧化锆/沸石分子筛置于 150 mL 浓度分别为 2、4、6、8、10、12 mg/L 的含氟溶液中,在室温条件下以 150 r/min 的转速振荡 8 h 达到吸附平衡后测定 F^- 浓度。

吸附热力学:分别称取 2.0 g 微米氧化锆/沸石分子筛置于 150 mL 浓度为 4 ~ 5 mg/L 的含氟溶液中,分别在温度为 5、10、15、20、25、30、35、40 °C 条件下,以 150 r/min 转速振荡 8 h 后测定 F^- 浓度。

2 结果和分析

2.1 吸附时间对 F^- 去除效果的影响

吸附时间对 F^- 去除效果的影响见图 1。可知,当吸附时间 $< 8 \text{ h}$ 时, F^- 的吸附量和去除率均随着吸附时间的增加而升高,这是由于在较短的吸附时间内,微米氧化锆中的 OH^- 并未与 F^- 完全交换,吸附剂上依旧剩余大量吸附点位,同时溶液中也残留大量游离的 F^- 。而在 8 h 后, F^- 的吸附量已经趋于稳定,去除率只缓慢上升,说明吸附剂上的吸附点位已基本被占满,达到了吸附平衡。鉴于 8 h 后 F^- 吸附量与去除率皆趋于平稳,综合考虑成本等因素,确定最佳吸附时间为 8 h。

图1 吸附时间对F⁻去除效果的影响Fig. 1 Influence of adsorption time on F⁻ removal effect

2.2 pH 值对吸附效果的影响

试验结果表明,当pH值为3~5时,F⁻的吸附量和去除率随着pH值的升高而升高,这是由于在酸性环境中,H⁺与F⁻结合生成HF,同时大量H⁺的存在抑制了HF的水解,使得吸附剂无法与F⁻进行配位交换^[12],去除率较低;pH值介于5~7之间是吸附剂的高效吸附区间,吸附量和去除率最高分别可达到0.36 mg/g和95.48%;pH值>7时,在碱性环境中,由于OH⁻与F⁻形成了竞争关系,抢夺F⁻的吸附点位,使吸附量与去除率皆下降。因此,确定最佳pH值区间为5~7。

2.3 温度对去除效果的影响

试验结果表明,当温度≤25℃时,F⁻的吸附量和去除率均随着温度的升高而升高,在25℃时达到顶峰,分别为0.34 mg/g和94.97%;当温度>25℃时,吸附量和去除率变化皆不大。此外,当温度为10~25℃时F⁻的去除率皆能达到90%以上,适应北方特别是东北地区地下水常年的水温特点,这为该吸附剂的实际应用提供了可能。

2.4 吸附动力学

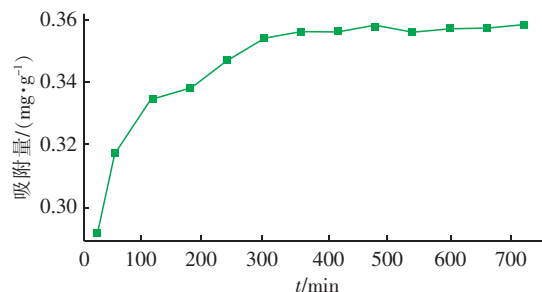
采用 Lagergren 准一级和准二级动力学模型对微米氧化锆/沸石分子筛吸附F⁻的过程进行拟合。Lagergren 准一级动力学方程和准二级动力学方程分别见式(1)、(2)。

$$\lg(q_{e1} - q_t) = \lg q_{e1} - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{t}{q_{e2}} \quad (2)$$

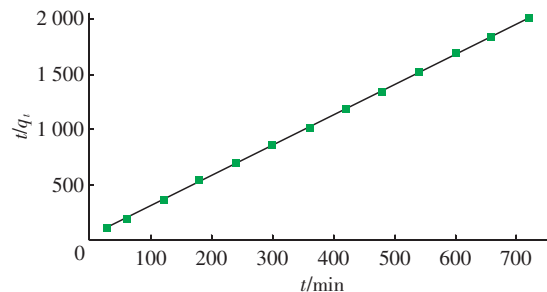
式中: q_t 为 t 时刻吸附量,mg/g; t 为吸附时间,min; k_1 为准一级方程吸附速率常数,min⁻¹; k_2 为准二级方程吸附速率常数,g/(mg·min); q_{e1} 、 q_{e2} 分别为准一、二级方程平衡吸附量,mg/g。

微米氧化锆/沸石分子筛吸附水中F⁻的动力学曲线如图2所示。

图2 微米氧化锆/沸石分子筛吸附F⁻的动力学曲线Fig. 2 Adsorption kinetics curve of F⁻ by micron zirconia/zeolite molecular sieve

由图2可以看出,反应开始的前2h内,微米氧化锆/沸石分子筛对F⁻的吸附呈线性吸附,由于吸附剂表面存在大量的吸附点位,吸附速率较快。随着反应的持续进行,吸附点位减少,且已被吸附的F⁻与溶液中游离的F⁻之间存在静电斥力^[13],使反应速率逐渐变缓,F⁻的吸附量逐渐增加;在8h时达到吸附平衡,此时F⁻的吸附量为0.358 mg/g。

由微米氧化锆/沸石分子筛吸附F⁻的动力学数据,对 $\lg(q_e - q_t)$ 、 t/q_t 与 t 进行线性拟合(R^2 分别为0.890 4、0.999 9),并求得参数 q_{e1} 、 k_1 、 q_{e2} 、 k_2 分别为0.051 mg/g、0.005 min⁻¹、0.364 mg/g、0.280 g/(mg·min)。可知,微米氧化锆/沸石分子筛吸附F⁻的过程更符合准二级动力学模型(见图3),F⁻的理论吸附量为0.364 mg/g,速率常数为0.280 g/(mg·min)。准二级动力学模型描述的是吸附剂与吸附质之间电子共用与电子转移的问题,说明该吸附剂吸附F⁻的过程以化学吸附为主。

图3 微米氧化锆/沸石分子筛吸附F⁻的准二级动力学曲线Fig. 3 Quasi-secondary kinetic curve of F⁻ adsorption by micron zirconia/zeolite molecular sieve

2.5 吸附等温线

Langmuir 吸附等温线模型:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

Freundlich 吸附等温线模型:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

式中: q_e 为 F^- 的平衡吸附量, mg/g; C_e 为平衡吸附浓度, mg/L; q_m 为最大吸附量, mg/g; b 为 Langmuir 常数, L/mg; K_f 是与吸附容量有关的常数, (mg/g)/(mg/L) $^{1/n}$; n 为无量纲系数。

对微米氧化锆/沸石分子筛的 F^- 吸附数据进行 Langmuir 和 Freundlich 等温线拟合 (R^2 分别为 0.794、0.960), 求得参数 q_m 、 b 、 K_f 和 n 分别为 0.092 mg/g、2.822 L/mg、5.898 (mg/g)/(mg/L) $^{1/n}$ 、0.531。可知, Freundlich 吸附等温线模型能更好地描述微米氧化锆/沸石分子筛吸附 F^- 的过程 (见图 4), 且该吸附过程为多层吸附。鉴于吸附剂表面是不均匀的, 吸附热随覆盖度的增加呈指数下降趋势, 当吸附剂上的吸附点位全部达到饱和后, 吸附量将不再增加。通常认为 $n < 0.5$ 时, 吸附难以进行^[14], 该等温式中 $n = 0.531$, 因此该吸附反应易进行。

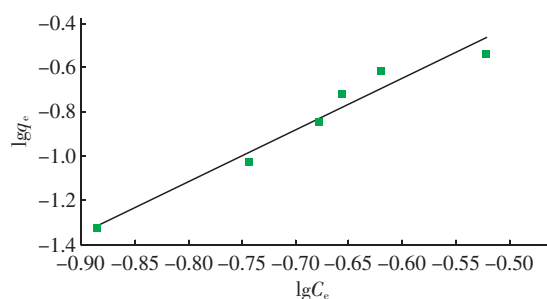


图4 微米氧化锆/沸石分子筛吸附 F^- 的 Freundlich 吸附等温线模型拟合曲线

Fig. 4 Fitting curve of Freundlich adsorption isotherm model for F^- adsorption by micron zirconia/zeolite molecular sieve

2.6 吸附热力学

为了研究微米氧化锆/沸石分子筛吸附 F^- 的热力学参数, 研究了不同温度下的吸附平衡态。标准吉布斯自由能 (ΔG^0)、标准焓 (ΔH^0) 和标准熵 (ΔS^0) 通过下式计算:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (5)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (6)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (7)$$

式中: K_d 为平衡吸附分配系数; T 为开氏温度,

K ; R 为理想气体常数, 8.314 J/(mol · K)。

根据微米氧化锆/沸石分子筛不同温度 (5、10、15、20、25、30、35、40 °C) 下对水中 F^- 的吸附平衡数据, 可计算出 K_d 、 ΔG^0 , 最后对 $\ln K_d$ 和 $1/T$ 关系进行线性拟合 (见图 5), 求得吸附反应所对应的 ΔH^0 和 ΔS^0 分别为 19.9 kJ/mol、68.35 J/(K · mol)。

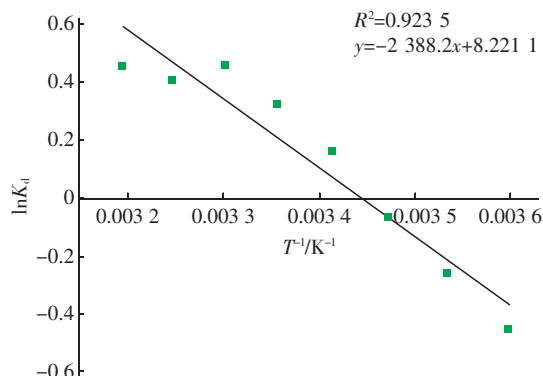


图5 微米氧化锆/沸石分子筛吸附 F^- 时 $\ln K_d$ 和 T^{-1} 的关系

Fig. 5 Relationship between $\ln K_d$ and T^{-1} during F^-

adsorption process by micron zirconia/zeolite molecular sieve

试验结果表明, ΔH^0 为正值, ΔG^0 先正后负 (1.043 2、0.617 4、0.165 2、-0.396 4、-0.792 6、-1.144 3、-1.103 8、-1.182 1 kJ/mol), 同时随着温度升高, ΔG^0 越来越小, 说明微米氧化锆/沸石分子筛对 F^- 的吸附是自发进行的吸热反应, 即升温有利于吸附的进行且自发程度随着温度的升高而越来越大。 $\Delta S^0 > 0$, 表明微米氧化锆/沸石分子筛对 F^- 的吸附反应混乱度增加, 混乱程度随着反应的进行而增大, 有利于吸附过程的进行。

3 结论

① 采用微米氧化锆/沸石分子筛处理 F^- 浓度为 4 ~ 5 mg/L 的原水, 当吸附时间为 8 h、温度为 10 ~ 25 °C、pH 值为 5 ~ 7 时对 F^- 的去除效果较好, 最高去除率可达到 95.48%。

② Lagergren 准二级动力学模型可以更好地描述微米氧化锆/沸石分子筛吸附 F^- 的动力学行为; Freundlich 吸附等温线模型可以更准确地描述 F^- 吸附特性, 即多层吸附; 微米氧化锆/沸石分子筛对水中 F^- 的吸附是一种自发进行的吸热反应, 温度升高有利于吸附反应的进行。

参考文献:

[1] 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(in Chinese).
- [2] 李斌,杨继富,赵翠,等. 农村高氟水处理现状典型调查与分析[J]. 中国农村水利水电,2018(9):106-110.
- Li Bin, Yang Jifu, Zhao Cui, *et al.* Typical investigation and analysis of the status of high fluoride water treatment in rural areas[J]. China Rural Water and Hydropower, 2018(9):106-110(in Chinese).
- [3] Zhang Y Z, Xiong L, Xiu Y F, *et al.* Defluoridation in fixed bed column filled with Zr(IV)-loaded garlic peel [J]. Microchemical Journal, 2018. DOI: 10. 1016/j. microc. 2018. 11. 007.
- [4] 柳山,李燕妮,罗朝晖,等. 电促灰岩离解动态除氟实验研究[J]. 化学通报,2019,82(2):163-168.
- Liu Shan, Li Yanni, Luo Zhaohui, *et al.* The experimental study on dynamic de-fluorination with limestone in electric field[J]. Chemistry, 2019, 82(2): 163-168(in Chinese).
- [5] 李恩超,尹婷婷. 焦化反渗透浓水除氟试验研究[J]. 冶金动力,2015(4):50-53.
- Li Enchao, Yin Tingting. An experimental study on defluorination of reverse osmosis concentrated coking wastewater[J]. Metallurgical Power, 2015(4):50-53(in Chinese).
- [6] 赵凌波,夏传,吴班. 石灰沉淀-电凝聚法处理高含氟酸性废水工程设计[J]. 硫酸工业,2017(10):32-33,37.
- Zhao Lingbo, Xia Chuan, Wu Ban. Engineering design of treating acid wastewater with high fluorine by lime precipitation - electrocoagulation [J]. Sulphuric Acid Industry, 2017(10):32-33,37(in Chinese).
- [7] 郜玉楠,周历涛,王静,等. 壳聚糖包覆沸石分子筛处理微污染水中的氨氮[J]. 环境工程,2018,36(12):108-112,176.
- Gao Yunan, Zhou Litao, Wang Jing, *et al.* Treatment of ammonia nitrogen in micro-polluted water by chitosan coated zeolite molecular sieve [J]. Environmental Engineering, 2018, 36(12): 108-112, 176(in Chinese).
- [8] 孙学义. 纳米级Y型沸石分子筛的可控制备研究[J]. 化学工程与装备,2018(12):96-98.
- Sun Xueyi. Controllable preparation of nano-sized Y-type zeolite molecular sieves[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2018(12):96-98(in Chinese).
- [9] Lad J B, Makkawi Y T. Adsorption of dimethyl ether (DME) on zeolite molecular sieves[J]. Chem Eng J, 2014, 256:335-346.
- [10] Liu T, Feng J K, Wan Y Q, *et al.* ZrO₂ nanoparticles confined in metal organic frameworks for highly effective adsorption of phosphate[J]. Chemosphere, 2018. DOI: 10. 1016/j. chemosphere. 2018. 07. 085.
- [11] Sun T Y, Zhao Z W, Liang Z J, *et al.* Efficient removal of arsenite through photocatalytic oxidation and adsorption by ZrO₂-Fe₃O₄ magnetic nanoparticles [J]. Applied Surface Science, 2017, 416:656-665.
- [12] 张开胜. 纳米吸附材料的设计、制备及对水中氟离子去除机理研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2016.
- Zhang Kaisheng. Design and Preparation of Nano-adsorbents and Adsorption Mechanism for Fluoride in Water[D]. Hefei:University of Science and Technology of China, 2016(in Chinese).
- [13] Nie Y L, Hu C, Kong C P. Enhanced fluoride adsorption using Al(III) modified calcium hydroxyapatite [J]. J Hazard Mater, 2012, 233/234:194-199.
- [14] 陈东. 氧化锆改性沸石除氟剂的制备及除氟性能研究[D]. 成都:成都理工大学,2012.
- Chen Dong. Preparation of Zeolite Modified by Zirconium and Its Ability for Fluoride Removal [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2012(in Chinese).



作者简介:郜玉楠(1981-),女,河北献县人,博士,副教授,研究方向为饮用水处理技术。

E-mail: gaoyunan01@163.com

收稿日期:2019-07-12