

文章编号:1671-6833(2007)04-0020-04

## 硅胶负载氧化锆的吸附除氟研究

詹予忠, 朱小丽, 李玲玲, 刘家永, 徐 军, 陈宜俚

(郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001)

**摘 要:** 用静态吸附法研究了硅胶负载氧化锆的吸附除氟性能, 考察了溶液 pH、吸附剂投加量、初始浓度以及不同温度和不同初始浓度下吸附时间对吸附的影响。结果表明, 溶液 pH 对吸附有很大影响, 最大吸附的 pH 值为 3~4。吸附速率可用拟二级动力学方程描述, 200 min 内可达到吸附平衡。吸附等温线符合 Langmuir 方程, 计算的吸附平衡常数为 1.31 L/mg, 饱和吸附量为 7.46 mg/g, 表明该吸附剂对氟有较大的亲和力和高的饱和吸附量。

**关键词:** 除氟; 硅胶负载氧化锆; 吸附动力学; 吸附等温线

**中图分类号:** O 647.3 **文献标识码:** A

### 0 引言

吸附法除氟具有出水稳定、工艺流程简单、经济实惠等优点, 特别适合于较低浓度含氟水的处理<sup>[1]</sup>。吸附法除氟的关键是获得性能优异的吸附材料, 传统的除氟吸附剂是活性氧化铝, 但其吸附容量较低。近年研究的吸附材料包括廉价天然矿物<sup>[2]</sup>、工农业废弃物<sup>[3]</sup>、含稀土材料<sup>[4]</sup>等。

含锆除氟吸附剂也有较好的应用前景, 但相关研究较少。Tokunaga 等<sup>[5]</sup>研究了锆和其他金属复合氧化物的除氟性能。David 等<sup>[6]</sup>研究了将锆负载于螯合树脂上的除氟性能, 于桂生<sup>[7]</sup>、董庆洁等<sup>[8]</sup>研究了锆的水合氧化物吸附除氟性能, 张昱等<sup>[9]</sup>将锆负载在火电厂废旧树脂上用于含氟废水的深度处理。笔者将氧化锆负载于大比表面积、粗孔硅胶, 研究吸附条件对吸附除氟性能的影响以及吸附等温线和吸附动力学。

### 1 材料与实验

#### 1.1 实验材料

氟氧化锆( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ )为上海化学试剂公司生产, 分析纯。粗孔硅胶为南京天一无机化工厂生产, 粒径为 3~5 mm, 使用前研磨至粒径小于 0.15 mm。其他试剂均为市售分析纯试剂。

#### 1.2 吸附剂的制备

称取上述硅胶 20 g 于容器中, 移入 600 mL 浓度为 0.15 mol/L 的锆溶液, 密闭, 将其放入温度为 70 ℃, 转速为 140 r/min 的恒温水浴振荡器中振荡浸渍 4 h。然后置于烘箱中缓慢蒸发至干。再转移至马弗炉中于 450 ℃焙烧 2 h, 取出冷却后用去离子水洗至中性, 置于烘箱中于 105 ℃烘 4 h。

#### 1.3 吸附性能测试

除考察的参数变化外, 吸附性能按如下条件实验: 称取 0.30 g 吸附剂于锥形瓶中, 加入浓度为 10 mg/L 的氟离子溶液 100 mL, 用少量 0.1 mol/L 的盐酸或氢氧化钠溶液调节溶液 pH 至 3.8, 密闭, 放入恒温水浴振荡器中, 在 30 ℃振荡 4 h, 振荡速度为 140 r/min。将吸附后的体系过滤, 用离子选择电极法测定滤液中氟离子浓度。平衡吸附量按下式计算:

$$q_e = (C_0 - C_e) V / m$$

式中:  $q_e$  是平衡吸附量, mg/g;  $C_0$  是溶液的初始浓度, mg/L;  $C_e$  是吸附后溶液的平衡浓度, mg/L;  $V$  是溶液的体积, L;  $m$  是吸附剂的质量, g。

测定吸附动力学曲线时的基本操作与上述方法相同, 但在相同条件下同时进行多个吸附体系, 按一定时间间隔取出过滤, 测定滤液氟离子浓度。一定时间下的吸附量按下式计算:

$$q_t = (C_0 - C_t) V / m$$

收稿日期: 2007-09-18; 修订日期: 2006-10-12

基金项目: 河南省科技攻关项目(042427008)

作者简介: 詹予忠(1965-), 男, 郑州大学副教授, 博士, 研究方向为多孔材料的制备、改性、表征和应用。E-mail: zhanyz@zzu.edu.cn.

式中: $q_t$  是一定吸附时间时的吸附量,  $\text{mg/g}$ ;  $C_t$  是吸附一定时间后溶液的浓度,  $\text{mg/L}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH 值的影响

吸附液 pH 对吸附剂性能的影响如图 1 所示。当 pH 值约 3~4 时, 吸附量达到最大值约 3.2  $\text{mg/g}$ 。当  $\text{pH} > 4$  时, 随着 pH 值升高, 吸附能力迅速下降, 在 pH 值为 9 时, 吸附量仅约 0.4  $\text{mg/g}$ 。pH 的影响规律与其他吸附除氟材料是一致的。但是与其他吸附材料相比, 该吸附剂最大吸附值出现在较低的 pH 值范围, 说明它适合处理偏酸性的含氟水。

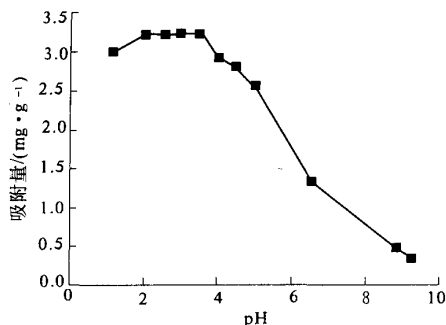
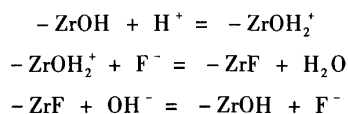


图1 pH 值对吸附除氟性能的影响

Fig.1 Effect of pH on fluoride removal

与其他金属氧化物的除氟机理一样, 负载氧化铅除氟吸附剂也是利用氟离子与氧化铅表面羟基的离子交换作用。在高酸度条件下, 由于质子化作用, 吸附剂表面带正电荷, 有利于氟离子的吸附。但是由于高酸度条件下溶液中氟离子形成 HF, 溶液中有效氟离子浓度降低, 吸附量较小。随着 pH 值升高, 有效氟离子浓度增加, 吸附量也增加。但是 pH 值升高也使溶液中的氢氧根浓度增加, 氢氧根与氟离子的竞争吸附, 使得氟的吸附量下降。特别在碱性条件下, 高浓度氢氧根的存在使氟的吸附量更小。因此, 可以用稀碱溶液使吸附剂脱附再生。吸附和脱附再生过程可由下式表示:



### 2.2 吸附剂投加量的影响

对相同浓度和体积的吸附液, 当投加吸附剂剂量不同时, 吸附量和吸附液的平衡浓度也不同, 实验结果如图 2 所示。增加吸附剂的投加量, 显然可以降低平衡液浓度, 但是同时单位质量吸附剂的吸附量降低。对于初始浓度为 10  $\text{mg/L}$ , 体积为

100 mL 的吸附液, 当投加量为 0.3 g 时, 吸附量为 3.21  $\text{mg/g}$ , 平衡液浓度为 0.37  $\text{mg/L}$ , 此时的平衡液浓度达到国家饮用水标准。

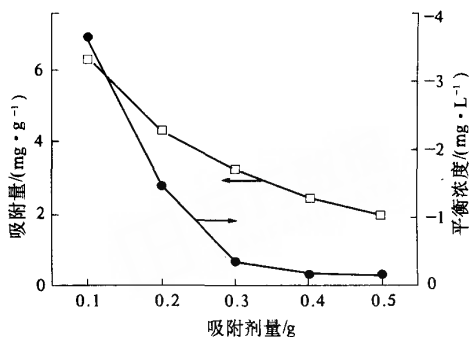


图2 吸附剂量对吸附量和平衡浓度的影响

Fig.2 Effect of adsorbent dose on adsorption and equilibrium concentration

### 2.3 吸附液初始浓度的影响

当吸附剂量一定时, 初始浓度越高, 吸附量越大, 但是平衡浓度也越高, 实验结果如图 3 所示。投加 0.30 g 吸附剂到 100 mL 的吸附液中, 当吸附液初始浓度小于 12  $\text{mg/L}$  时, 吸附量约 3.70  $\text{mg/g}$ , 吸附后溶液浓度小于 1  $\text{mg/L}$ , 达到国家饮用水标准。当吸附液初始浓度小于 25  $\text{mg/L}$  时, 吸附量约 6.05  $\text{mg/g}$ , 吸附后溶液浓度小于 10  $\text{mg/L}$ , 达到国家污水排放标准。

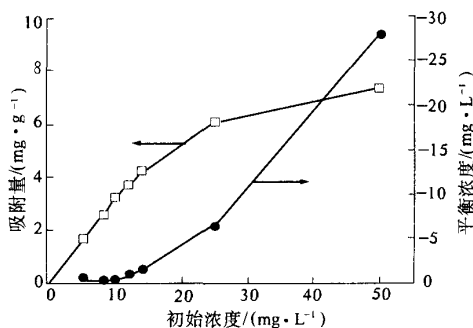


图3 初始浓度对吸附量和平衡浓度的影响

Fig.3 Effect of initial concentration on adsorption and equilibrium concentration

### 2.4 吸附温度的影响

图 4 为不同温度下, 吸附量随时间的变化曲线。由图可知, 吸附温度为 20, 30 和 50  $^{\circ}\text{C}$  的 3 条速率曲线几乎重合在一起, 表明在实验范围内温度对吸附过程没有很大影响, 也表明此吸附的热效应很小。

### 2.5 吸附动力学

图 5 反映了不同初始浓度下吸附时间对吸附剂量的影响。在吸附初期, 吸附速率都很快, 低浓

度时在 30 min 内接近最大吸附量,200 min 均可达到吸附平衡,这对实际应用非常有利。

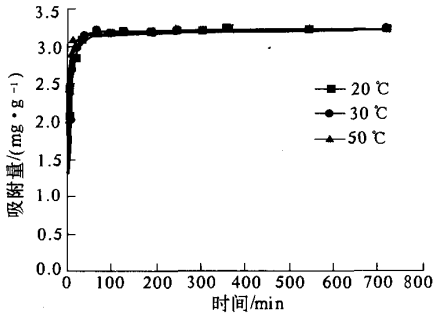


图4 不同温度下吸附时间对吸附的影响  
Fig.4 Effect of contact time on adsorption at different temperature

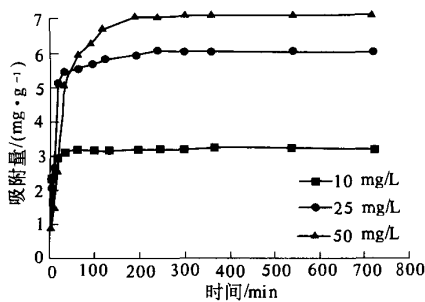


图5 不同初始浓度下吸附时间对吸附的影响  
Fig.5 Effect of contact time on adsorption at different initial concentration

描述吸附过程常用的动力学方程有拟一级吸附动力学方程和拟二级吸附动力学方程。由 Ho<sup>[10]</sup> 最早提出的拟二级吸附动力学方程可以用于更加广泛的吸附体系,用该方程重新研究历史文献中动力学实验数据,发现以前用拟一级吸附动力学方程描述的吸附过程,可以用拟二级吸附动力学方程更好的描述。

拟二级吸附动力学的模型为

$$\frac{dq_t}{dt} = K(q_e - q_t)^2.$$

式中: $t$  是吸附时间, min;  $K$  是拟二级吸附速率常数,  $g/(mg \cdot min)$ 。

经积分、整理可得常用的线性形式:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{Kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t$$

用  $t/q_t$  对  $t$  作图,可以获得一条直线,根据直线的截距和斜率可计算吸附动力学系数和平衡吸附量。用该方程处理的实验数据见图 6,可见拟合非常好,说明此吸附体系可用拟二级吸附动力学来描述吸附量与时间的关系。

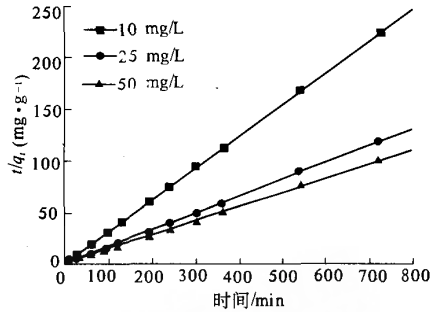


图6 不同初始浓度的拟二级吸附动力学方程拟合  
Fig.6 Linear fit using pseudo-second order adsorption kinetics model at different initial concentration

## 2.6 吸附等温线

图 7 是吸附等温线。由图可知,随着平衡浓度增加,吸附量快速上升,在平衡浓度很低时即达到较高的吸附量,这是该吸附剂的一个显著特征,表明吸附剂对氟离子有很强的亲和力。

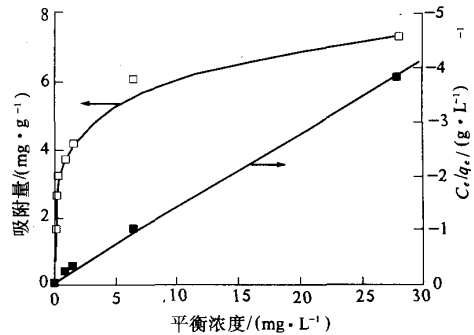


图7 吸附等温线及 Langmuir 方程拟合  
Fig.7 Adsorption isotherm and linear fit using Langmuir model

Langmuir 吸附等温式是最常用的描述吸附等温线的方程,其常用的线性形式为:

$$\frac{C_w}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e.$$

式中: $K_L$  是 Langmuir 吸附平衡常数,  $L/mg$ ;  $q_m$  是最大饱和吸附量,  $mg/g$ 。

$C_e/q_e$  与  $C_e$  成线性关系,如图 7 所示。根据直线的斜率和截距计算的吸附平衡常数为 1.31  $L/mg$ ,饱和吸附量为 7.46  $mg/g$ 。

文献报道的负载钨纤维吸附剂<sup>[4]</sup>饱和吸附量接近 20  $mg/g$ ,但吸附平衡常数仅有 0.192  $L/mg$ ,表明对氟的亲和力较弱。而活化红泥吸附剂<sup>[3]</sup>的吸附平衡常数达 3.082  $L/mg$ ,但饱和吸附量仅 0.33  $mg/g$ ,表明吸附活性位很少。比较而言,硅胶负载氧化锆吸附剂具有最优的综合性能,而且,还可以进一步改进制备工艺,获得更多的吸附活性位,达到较高的饱和吸附量。

### 3 结论

(1) 硅胶负载氧化锆吸附剂对氟离子的吸附是离子交换过程, 溶液 pH 的影响很大. 当 pH 值约 3~4 时, 吸附量达到最大值, 随着 pH 值升高吸附量迅速下降.

(2) 硅胶负载氧化锆吸附剂对氟离子的吸附速度非常快, 30 min 内接近平衡吸附量, 200 min 达到吸附平衡. 吸附温度对吸附剂除氟的影响很小, 吸附速率符合拟二级吸附动力学方程.

(3) 硅胶负载氧化锆吸附剂对氟的吸附符合 Langmuir 吸附等温式, 吸附剂对氟的亲合力大, 饱和吸附量高, 适合处理低浓度的含氟水.

### 参考文献:

- [1] 周春琼, 邓先和, 刘海敏, 等. 吸附法处理含氟水溶液的研究与应用[J]. 水处理技术, 2006, 32(1): 1-5.
- [2] 刘 雪, 骆定法. 改性天然沸石净化高氟饮用水研究[J]. 非金属矿, 2004, 27(1): 47-49.
- [3] YUNUS C, ESENGUL K, MUSTAFA E. Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud[J]. Separation and Purification Technology, 2002, 28(1): 81-86.
- [4] 刘瑞霞, 汤鸿霄. 负载镧纤维吸附剂对氟离子的吸附性能[J]. 环境科学, 2000, 21(4): 34-37.
- [5] TOKUNAGA S, HARON M J, WASAY S A, et al. Removal of fluoride ions from aqueous solutions by multi-valent metal compounds[J]. Int J Environ Stud, 1995, 48(1): 17-28.
- [6] DAVID A, PACHECO T, SUNAMANI K, et al. Adsorption of fluoride ion on the zirconium(IV) complexes of the chelating resins functionalized with amine-N-acetate ligands[J]. Separation Science and Technology, 2002, 37(4): 877-894.
- [7] 于桂生. 氟离子吸附剂活性氧化锆的除氟研究[J]. 天津化工, 2003, 17(4): 49-51.
- [8] 董庆洁, 宋宽秀. 介质条件对锆水合氧化物除氟性能的影响[J]. 天津理工学院学报, 1999, 15(2): 78-80.
- [9] 张 昱, 魏 国, 杨 敏, 等. 锆负载型树脂用于含氟废水深度处理的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(5): 46-48.
- [10] HO Y S, MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process Biochemistry, 1999, 34(5): 451-465.

## Absorption Removal of Fluoride from Aqueous Solution by Using Silica Gel Loaded with Zirconium Oxide

ZHAN Yu-zhong, ZHU Xiao-li, LI Ling-ling, LIU Jia-yong, XU Jun, CHEN Yi-liang

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** The removal of fluoride from aqueous solution by using silica gel loaded with zirconium oxide was studied with batch equilibration technique. Influence of pH, adsorbent dose, initial concentration and contact time at different temperatures and different initial concentrations on the absorption were investigated. The results showed that pH of the solution influenced the adsorption significantly. The optimized pH was 3-4. The absorption rate could be described by pseudo-second-order kinetics equation and the adsorption equilibrium could reach in 200min. The absorption isotherms could be modeled by Langmuir equation. The equilibrium constant and saturated absorption amount calculated from Langmuir equation were 1.31 L/mg and 7.46mg/g, respectively, showing that the absorbent has strong absorption affinity and high saturated absorption amount.

**Key words:** fluoride removal; silica gel loaded with zirconium oxide; absorption kinetics; adsorption isotherm