



矿物土壤对氟离子的吸附特性研究

王 昶¹, 徐永为², 贾青竹¹, 吕晓翠¹

(1. 天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457; 2. 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要:选用三种矿物土壤,研究它们对氟离子的吸附特性,探讨投加量、吸附时间、pH 以及煅烧温度等因素的影响。结果表明:不同土壤对氟离子具有不同的吸附能力,郴州土壤对氟离子的饱和吸附量可达 909.09 mg/kg,吸附行为符合 Langmuir 方程式;当矿物土壤的投加量为 30 g/L 时,吸附行为可在 5 h 内达到平衡,pH 的变化对矿物土壤的吸附能力影响不明显;将土壤经过高温煅烧后,吸附能力会有所增加,经过 300 °C 煅烧的矿物土壤对氟离子的吸附效果最佳,比煅烧前增加了 19.2%。

关键词: 土壤; 氟离子; 吸附; 煅烧温度

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2009)06-0030-05

Study on Adsorption Character of Fluorion by Mineral Soil

WANG Chang¹, XU Yong-wei², JIA Qing-zhu¹, LÜ Xiao-cui¹

(1. College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2. College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Three types of mineral soil were selected to discuss the effect of mass, adsorbed time, pH and calcination temperature on fluorion adsorbed. The results showed that there is certain fluorion adsorption capacity for soil. The maximum adsorption capacity of fluorion could reach 909.09 mg/kg by soil from Chenzhou, and the adsorption behavior was identical with the Langmuir model. When optimum dosage was 30 g/L, the adsorption behavior would balance in five hours, changes in pH have little effect on the adsorption capacity of the soil. After high calcination temperature, fluorion adsorption capacity of soils could be enhanced in some degree, the optimum calcination temperature is 300 °C, adsorption capacity is increased 19.2%.

Keywords: soil; fluorion; adsorption; calcination temperature

在我国,很多地区的地下水中氟含量偏高,这直接影响人们生活饮用水的质量,长期饮用高氟水则会产生致癌,致突变等不良反应,因此含氟饮用水的深度处理成为必然。国内外对含氟的废水处理主要采用的有吸附法、沉淀法、混凝法、渗透法等^[1]。相对于其他水处理技术,吸附法以其处理效率高、吸附干扰小,吸附剂可再生重复使用,对环境不会或很少产生二次污染等优点得到广泛关注。土壤是天然的矿物材料,也是水体中氟离子很好的吸附材料。与活性炭、沸石以及其他改性吸附剂相比,土壤来源广泛,成本

低廉,经过不同改性提高其吸附能力,用于实际含氟地下水中氟离子的去除,改善饮用水水质符合我国的经济现状,具有很高的经济效益和社会效益。

土壤以其巨大的比表面积和带电性成为天然的吸附剂和载体^[2],同时土壤矿物容易黏合、易改性、费用低、无二次污染、资源分布广、可再利用^[3-4]。许多研究者^[5-8]为此做了大量研究工作,主要讨论了不同土壤的吸附效果,但是以矿物材料土壤为主要的吸附剂,加以改性,提高吸附能力的研究还很少。本文选择了三种不同的矿物材料土壤,对它们改性的前期进行

收稿日期: 2009-05-04; 修回日期: 2009-06-17

基金项目: 天津市农委重大资助项目(0604140)

作者简介: 王 昶(1958—),男,江苏人,教授,博士, wangc88@163.com.

了实验性研究,比较了它们对氟的吸附能力,并对其吸附性能较好的土壤进行分析,探讨了其最优条件,为氟污染治理、新型土壤改性降氟材料的研制提供基础的实验数据。

1 材料与方法

1.1 供试土样

实验选择的土样为采自江苏靖江长江沿岸的灰质土壤、南京汤山地区和湖南郴州地区的棕红色土壤,其中湖南郴州地区的土壤为黏土。取土深度为 20 cm。土样剔除土壤以外的侵入体(如植物残根、昆虫尸体和砖头石块等)和新生体(如石灰结核等)后,风干,磨细,过筛,取粒径 1~2 mm 的土样备用。

1.2 吸附方法

吸附实验主要采用静态实验方法,向一定体积的不同浓度氟离子溶液中投加 1.00 g 的土粒,间歇性搅拌,将液体在 5 000 r/min 转速下离心分离 20 min,取出上层清液进行定量分析。氟离子溶液采用分析纯的氟化钠和无氟蒸馏水进行配制,氟离子标准液质量浓度为 1 g/L。实验所用不同浓度氟离子溶液均由标准储备液逐级稀释得到。

1.3 分析方法

土壤成分的测定参照《土壤理化分析》中的方法进行^[9];氟离子的测定按照 GB 7484—1987《水质·氟化物的测定·离子选择电极法》进行。

2 结果与讨论

2.1 不同矿物土壤对水体中氟离子的吸附特性

2.1.1 氟离子浓度对土壤吸附量的影响

在 25 °C, pH=6.86, 土壤投加量为 20 g/L, 氟离子初始浓度不同时,不同土壤对氟离子的吸附能力如图 1 所示。可以看出,不同采集地点和不同种类的土壤对氟离子的吸附性能有很大差别,随着氟离子初始浓度的增大,吸附量明显增大。其中郴州土壤对氟离子

的吸附效果更明显,吸附量为其他土壤的 3~4 倍,顺序为郴州土壤>南京土壤>靖江土壤。在低浓度时吸附量增加明显,并有成倍增加的趋势,高浓度时增加趋势缓慢,土壤对氟离子的吸附量变化不大。当浓度高于 20 mg/L 时,南京和靖江土壤对氟离子的吸附几乎不变,这主要是由于土壤对氟离子的吸附主要发生在铁、铝以及带电黏粒等活性位点上。当氟离子初始浓度低时,活性位点对氟离子的吸附尚未饱和,存在很大的吸附量,随浓度的增加,土壤中的活性位点被氟离子所占据,逐渐达到吸附饱和;当浓度再增加时,氟离子的吸附量会有所增加,但是由于氟离子的吸附-解吸平衡,吸附量增加不大,这种反应过程和磷在土壤中的动态反应过程^[10]是相似的。

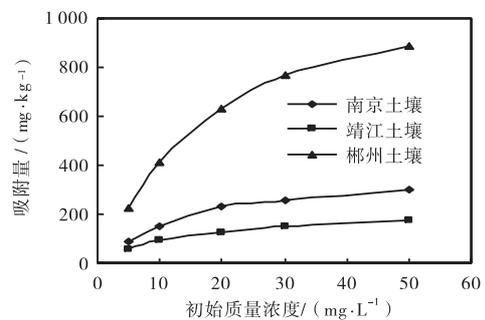


图 1 不同土壤对氟离子的吸附等温线

Fig.1 Adsorption isotherms of fluorine of soils

土壤对氟离子的吸附除了与氟离子浓度有关之外,还主要与土壤的基本物理化学性质、黏土矿物组成及土壤胶体表面类型、氧化物含量等有关。从表 1 中可看出,郴州土壤的铁、铝、钙、镁总含量和黏粒含量均高于其他两种土壤,这主要是由于郴州地区的亚热带湿润气候,使土体中的铝硅酸盐矿物酸化解,而铁、铝等成分相对富集,其中铝的稳定性最强,是土壤吸附氟离子的主要活性物质。同时,土壤中的黏粒含量多,活性表面积大,表面带有永久性负电荷能老化无定形铝氧化物,对氟离子有强大的吸附作用。溶液中的氟离子可通过物理、化学吸附作用^[8]而聚集在土粒上,继而可以通过离子络合、交换吸附、絮凝作用而沉降去除。

表 1 供试土壤的部分理化性质

Tab.1 Some physics-chemical characteristics of the tested soils

土壤类型	pH	CEC/(cmol·kg ⁻¹)	黏粒含量/%	主要化学成分质量分数/%				
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
南京土壤	4.72	11.21	40.27	39.56	12.13	8.58	0.52	0.62
郴州土壤	5.80	7.53	56.28	38.96	29.31	17.92	0.88	0.71
靖江土壤	7.94	26.15	25.36	47.78	15.74	8.32	1.31	0.65

注:表中所指黏粒粒径<0.01mm; CEC 为阳离子交换量。

2.1.2 土壤对氟离子的吸附等温线

利用 Langmuir 或 Freundlich 吸附等温模型来描述三种不同土壤在等温的条件下的吸附量随平衡浓度的变化关系,其公式如下:

Langmuir 吸附等温模型:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} C_e + \frac{1}{kQ_m} \tag{1}$$

Freundlich 吸附等温模型:

$$\lg Q_e = \frac{1}{n} \lg C_e + \lg k \tag{2}$$

式中: Q_e 为平衡吸附量, mg/kg; Q_m 为最大吸附量, mg/kg; C_e 为吸附平衡时液相中氟离子的浓度, mg/L; n 为 Freundlich 常数.

为了比较土壤对氟离子的吸附特征,将图 1 中的数据经过处理转换为线性的 Freundlich 和 Langmuir 曲线,并由此求出相应的模型参数,见表 2. 由表 2 可知, Freundlich 吸附等温模型和 Langmuir 吸附等温模

型来拟合这些实验数据,所得到的直线相关系数 $R^2 > 0.95$. 可见氟离子在土壤上的吸附能较好地符合这两个模型. Langmuir 吸附等温模型的线性相关性好于 Freundlich 吸附等温模型,说明实验结果更能与 Langmuir 吸附等温模型吻合. 当溶液浓度较高时,曲线表现为 Freundlich 吸附等温模型,但仍属于 Langmuir 吸附等温模型的一部分. 用 Langmuir 吸附等温模型拟合土壤的吸附行为更加合理. Freundlich 曲线中的 $n > 1$,表明土壤吸附剂对氟离子的吸附是有优势的^[11].

表 2 中反映的最大吸附量 Q_m 与图 1 的数据存在一定的差值,这说明在氟离子初始浓度为 50 mg/L 时仍未达到其最大吸附量,尚有吸附氟离子的潜力,其中郴州土壤的潜力最大,其吸附能力也远大于其他土壤,用其作为吸氟剂极为有利,文中的实验将采用郴州土壤作为研究对象.

表 2 不同土壤的吸附等温线特征

Tab.2 Character of adsorption isotherm of soils

土壤类型	Langmuir 曲线			Freundlich 曲线		
	$1/Q_m$	$1/(k \cdot Q_m)$	R^2	$1/n$	$\lg k$	R^2
南京土壤	0.002 7	0.026 9	0.999 0	0.468 6	1.755 0	0.958 4
郴州土壤	0.001 1	0.002 6	0.995 1	0.322 3	2.500 3	0.973 1
靖江土壤	0.004 6	0.052 4	0.994 6	0.436 1	1.542 0	0.986 5

2.2 吸附时间对氟离子去除的影响

图 2 表示的是温度为 25 °C, pH=6.86, 土壤投加量为 20 g/L, 氟离子初始浓度为 13 mg/L 时, 不同吸附时间下郴州土壤对氟离子去除效果.

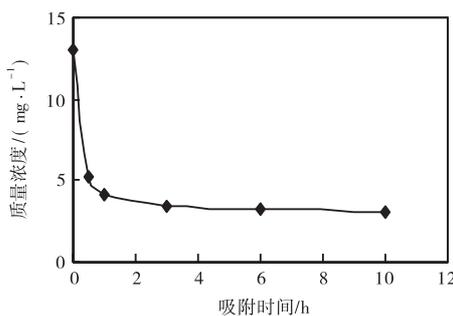


图 2 吸附时间对去除效果的影响

Fig.2 Effect of adsorbed time on removal efficiency soils

由图 2 可以看出,随着吸附时间的延长,液相氟离子浓度逐渐降低,开始时下降较快,2 h 内吸附量可达到饱和吸附量的 90%以上,说明吸附速率较快,在接触时间为 5 h 以后氟离子浓度基本不发生变化,保持在 3.2 mg/L 左右,吸附速率基本为 0,即吸附达到平衡. 开始吸附速率较快,主要是由于土壤吸附剂表

面含有水化羟基,形成巨大的吸附区,此外溶液中氟离子浓度较高,浓度梯度较大,有利于氟离子的吸附;当反应时间超过 5 h 以后,吸附区部分表面被吸附的氟离子所覆盖而减小,并且溶液中氟离子浓度梯度小,所以吸附速率较低;当达到 5 h 后,吸附剂内表面吸附反应可认为已经达到平衡,这说明黏土对氟离子有很好的吸附性能,吸附过程可在较短时间内完成,这对于实际应用是极为重要的.

2.3 土壤投加量对氟离子去除的影响

在温度为 25 °C, pH=6.86, 吸附时间为 120 min 的条件下,研究了郴州土壤投加量对氟离子浓度为 20 mg/L 废水去除效果的影响,结果见图 3. 由图 3 可以看出,随着土壤投加量的增加,氟离子的去除率也逐步增加,但是土壤的吸附量逐步降低. 当土壤投加量 < 30 g/L 时,增加土壤的投加量,氟离子去除率增加很快,吸附量变换较慢;当土壤投加量 > 30 g/L 时,增加土壤的投加量,氟离子去除率增加很缓慢,故确定土壤最佳投加量为 30 g/L. 由于土壤溶于水后会发生产生溶胀现象,沉降性差,土壤投加量大,水质浊度低,需长时间的静置后方可使水质澄清,同时所形成的工

业污泥量大,对土壤的利用也不充分,在实际应用中存在处理成本高的问题. 实验过程中采用的土水质量体积比(g:L)为1:20,既可使土壤吸附饱和,同时又节约成本,为土壤改性提供基础依据. 由实验可知,单纯使用原土很难达到实际应用,需要对其改性,提高土壤的强度,减少它的溶胀性.

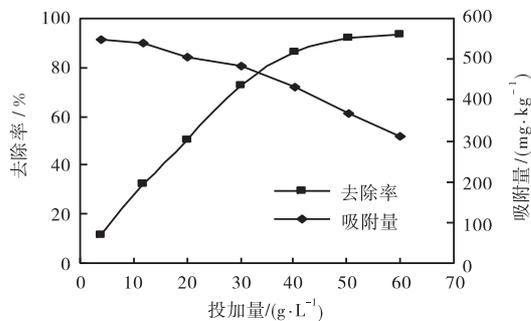


图3 投加量对土壤吸附氟离子的影响

Fig.3 Effect of mass on Fluorion adsorbed by soil

2.4 pH对吸附的影响

图4表示的是在温度为25℃,氟离子初始浓度为20 mg/L、土壤投加量为20 g/L,吸附时间为2 h的条件下,pH对吸附量的影响. 由图4可知,不同pH的含氟溶液与郴州土壤相互作用后,土壤对氟离子的吸附效果会发生变化,pH=6.29时出现最小吸附量,为542.52 mg/kg,平衡质量浓度为9.12 mg/L,而最大吸附量出现在pH=4.09时,为602.54 mg/kg,平衡浓度为7.86 mg/L,说明郴州土壤对含氟废液具有强适应性,吸附后的水pH控制在6~7,可有效地改变强酸、强碱性废水的出水pH.

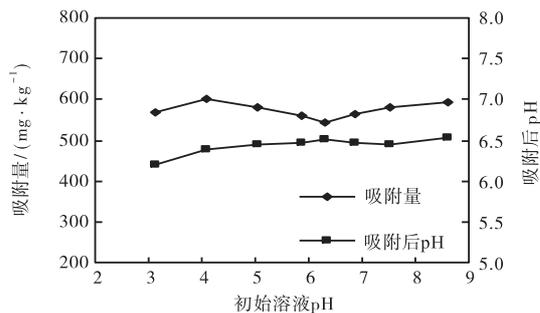


图4 不同pH对吸附氟离子的影响

Fig.4 Effect of pH on fluorine adsorbed by soil

土壤中含有碳酸、硅酸、磷酸、腐殖质和其他有机酸等弱酸,构成一个良好的缓冲体系. 在pH<5的土壤中,Al³⁺周围有6个水分子围绕,两性的有机酸释放OH⁻与Al³⁺结合,这种带有OH⁻的铝离子团容易吸附氟,同时OH⁻也会表现为氟离子的竞争作用,所以并不是pH越低,土壤的吸附能力越强. 在pH>5.5时,铝离子开始形成氢氧化铝沉淀,这些带有OH⁻的

铝离子都可以吸附氟离子,这也是在酸性和碱性溶液中土壤对氟离子的吸附量增加的一个原因^[12].

在酸性条件下F⁻取代了土壤胶体上的OH⁻,导致pH增高. 当pH增大时,铝离子形成氢氧化铝沉淀可与F⁻发生络合,由于土壤的缓冲作用,pH降低,但变化范围不大,吸附后的水pH控制在6~7之间.

2.5 不同煅烧温度对氟离子去除的影响

煅烧原土壤,可使土壤中的有机杂质热分解,降低出水浊度,另外,高温使土壤矿物水分和晶体结构发生变化,对除氟的性能也有影响. 由图5可知,随着煅烧温度增加,郴州土壤对氟离子的吸附量先上升后下降,与天然土壤的吸附量相比,300℃煅烧后的土壤吸附量增加的最大,达到19.2%,当煅烧温度高于200℃时,土壤在水体中稳定性好,水质澄清,易于控制. 300℃以下煅烧后的土壤矿物除氟能力逐渐增加,300℃以上的高温煅烧,降低了土壤矿物的除氟能力.

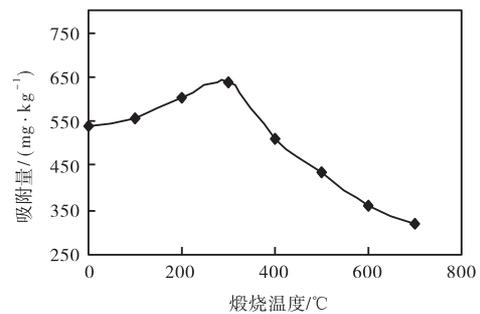


图5 不同煅烧温度的除氟效果

Fig.5 Different calcination temperature of the soil and ability of fluorine removal

土壤经过煅烧,在100℃时逸出的是晶层间的吸附水和表面水,在300℃左右层间吸附水可被蒸发,这样既驱除了结构中的水,又不破坏结构骨架,土壤中的有机质、金属沉积物在高温下分解,使孔道得到疏通,增加了比表面积,煅烧可能生成Fe³⁺和活性氧化铝,对吸附量的提高有影响. 当温度大于400℃后,土壤矿物的结构骨架发生破裂,非晶体黏土矿物向结晶体黏土矿物变化,提高了土壤矿物中蒙脱石的含量和性能,土壤矿物失水,表面上看土壤是颗粒状的,但受到外力作用时易粉碎,粒子表面活性丧失,吸附能力下降. 当温度高于600℃时,铝、铁等会形成惰性物质,也是导致吸附量降低的原因.

3 结论

(1) 同一土壤对氟离子的吸附量随氟离子初始浓

度的增大而增大,不同土壤对氟离子的吸附效果差别很大,郴州土壤吸附能力最大,土壤对氟离子的吸附可以用 Langmuir 吸附等温模型进行描述。在 25 ℃, pH=6.86, 土壤投加量为 20 g/L 条件下,郴州土壤对低浓度含氟废水氟的去除率可达 90%以上,饱和吸附量为 909.09 mg/kg。

(2) 郴州土壤对氟离子的吸附速率较快,当吸附时间为 5 h 时,土壤基本吸附饱和;当土壤的投加量为 30 g/L 时,土壤的吸附量和去除率均可达到较好效果;废液 pH 的变化对土壤的吸附能力影响不明显,出水 pH 控制在 6~7 即可。

(3) 在一定温度范围内对土壤进行煅烧改性,300 ℃ 为最佳煅烧温度,此时土壤对氟的吸附量比未煅烧的土壤增加了 19.2%。

参考文献:

- [1] 李雪玲,刘俊峰,李培元. 石灰沉淀法除氟的应用[J]. 水处理技术,2000,26(6):359-361.
- [2] 梅朋森,张丽萍,潘家荣,等. 土壤在环境污染治理中的研究与应用[J]. 分析科学学报,2008,24(6):718-722.
- [3] Zhu M X, Jiang X, Ji G L. Investigation of time-dependent reactions of H⁺ ions with variable and constant

charge soils:a comparative study [J]. Applied Geochemistry,2005,20(1):169-178.

- [4] 郑喜坤,鲁安怀,高翔,等. 土壤中重金属污染现状与防治方法[J]. 土壤与环境,2002,11(1):79-84.
- [5] 魏志远,黎成厚,漆智平. 几种土壤氟吸附动力学研究[J]. 土壤通报,2006,37(4):720-722.
- [6] 魏世勇. 湖北恩施几种典型土壤对氟的吸附与解吸特性[J]. 土壤通报,2008,39(1):71-75.
- [7] 万红友,黎成厚,师会勤,等. 几种土壤的氟吸附特性研究[J]. 农业环境科学学报,2003,22(3):329-332.
- [8] 江霜英,高廷耀. 黏土对水中氟离子吸附去除机理的研究[J]. 化工环保,2003,23(4):204-208.
- [9] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析[M]. 上海:上海科学技术出版社,1978:146-152.
- [10] 李学垣. 土壤化学[M]. 北京:高等教育出版社,2001:288-289.
- [11] Saltal K, Sar A, Aydn M. Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural Turkish (Yıldızeli) zeolite for environmental quality [J]. Journal of Hazardous Materials,2007,141(1):258-263.
- [12] 杨杰文,蒋新,徐仁扣,等. 铝与氟的络合作用对土壤吸附铝和氟的影响[J]. 环境科学学报,2002,22(2):161-165.

(上接第 29 页)

活化时间 6 h, 尿素溶液浸泡时间 16 h, 酯化反应温度 150 ℃, 在该条件下, CC 含氮量可达 4.71%。

参考文献:

- [1] Domasic B. Preparation of cellulose carbamate, its properties and application[J]. Polimery,1990,35(7/8):233-236.
- [2] Keunecke G, Struszczyk H, Mikolajczyk W, et al. Method for modified manufacture of cellulose carbamate;US, 5906926[P]. 1999-05-25.
- [3] Kaempf R, Wolf R. Production of cellulose carbamate by conversion of alkaline or ammoniacal cellulose with urea;DE,10040341C1[P]. 2001-12-13.
- [4] Chiappe C, Pieraccini D. Ionic liquids:solvent properties and organic reactivity [J]. Journal of Physical Organic Chemistry,2005,18(4):275-297.
- [5] Kubisa P. Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes[J]. Progress in Polymer Science,2004,29(1):3-12.
- [6] Kadokawa Jun-ichi, Murakami Masa-aki, Akihiko Take-

gawa, et al. Preparation of cellulose-starch composite gel and fibrous material from a mixture of the polysaccharides in ionic liquid [J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 75(1):180-183.

- [7] Li F, Chen Z L. Research progress on dissolution and functional modification of cellulose in ionic liquids [J]. Journal of Molecular Liquids,2008,142(1/2/3):1-5.
- [8] Egorov V M, Smirnova S V, Formanovsky A A, et al. Dissolution of cellulose in ionic liquids as a way to obtain test materials for metal-ion detection [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry,2007,387(6):2263-2269.
- [9] Kilpeläinen I, Xie H, King A, et al. Dissolution of wood in ionic liquids[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,2007,55(22):9142-9148.
- [10] Heinze T, Schwikal K, Barthel S. Ionic liquids as reaction medium in cellulose functionalization[J]. Macromolecular Bioscience,2005,5(6):520-525.
- [11] Swatoski R P, Spear S K, Holbrey J D, et al. Dissolution of cellulose with ionic liquids[J]. Journal of the American Chemical Society,2002,124(18):4974-4975.