

活性氧化铝对饮用水中氟离子的吸附行为

王峰^{1,2} 张昱² 杨敏² 崔建云¹

(1. 中国农业大学 食品科学与营养工程学院,北京 100083;

2. 中国科学院生态环境研究中心 环境水化学国家重点实验室,北京 100085)

摘要 研究了 WZ 和 KHD 两种活性氧化铝对饮用水中氟离子的吸附平衡及其吸附动力学,利用传质理论模型对试验数据进行了处理。吸附平衡试验结果表明,Langmuir 方程能够很好地描述 WZ 和 KHD 对氟离子的吸附平衡,WZ 和 KHD 的静态饱和吸附容量分别达到 9.47 和 6.38 mg·g⁻¹。动力学研究表明,氟离子在 WZ 和 KHD 上的吸附均为颗粒内孔扩散控制,颗粒内孔扩散过程是决定吸附速度的控制步骤,颗粒内孔扩散速率常数分别为 3.35 × 10⁻²和 2.36 × 10⁻² min^{-1/2}。

关键词 活性氧化铝; 饮用水; 氟离子; 吸附平衡; 动力学

中图分类号 TU 991.2

文章编号 1007-4333(2003)04-0063-03

文献标识码 A

Study on adsorption of fluoride ion in drinking water with activated alumina

Wang Feng^{1,2}, Zhang Yu², Yang Min², Cui Jianyun¹

(1. College of Food Science & Nutrition Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract The equilibrium and kinetics of fluoride ion adsorption by WZ and KHD activated alumina in drinking water were studied, data from test was fitted to mass transfer theory model. The adsorption equilibrium test result showed that the Langmuir's equation can be used to describe the adsorption equilibrium of fluoride ion on WZ and KHD activated alumina, the static saturation adsorbing capacity was 9.47 mg·g⁻¹ and 6.38 mg·g⁻¹. The kinetic experiment showed that the particle diffusion of fluoride ion on WZ and KHD activated alumina was the rate-controlling step and the diffusion rate coefficient was 3.35 × 10⁻² min^{-1/2} and 2.36 × 10⁻² min^{-1/2}.

Key words activated alumina; drinking water; fluoride ion; adsorption equilibrium; kinetics

成人对氟的日需量为 1.0~1.5 mg,人体所需的氟大部分可以从饮用水中直接摄取。饮用水中的氟离子对于人类的健康来说是一柄双刃剑^[1]:一方面氟是人体生长过程中一种必需的微量元素,摄入适量的氟可以有效地预防龋齿;另一方面,氟是亲骨性元素,摄入过量会引起氟斑牙、氟骨症等疾病。自从 Smith 等^[1]发现氟中毒症状起源于水中氟化物含量过高后,人们研究了各种去除饮用水中过量氟的方法^[2],主要有:吸附法、电凝聚法、反渗透法、离子交换法、化学沉淀法和混凝沉降法等。其中活性氧化铝吸附法由于成本低廉,除氟效果好,操作方便,

而得到研究人员的广泛关注;但是,目前国内对活性氧化铝去除饮用水中氟的研究多限于工艺方面,对其吸附热力学和动力学方面的研究报道较少。笔者在饮用水除氟工艺研究的基础上,仅就改性后的活性氧化铝对饮用水中氟离子的吸附平衡及其吸附动力学进行了试验研究,并求出了颗粒内孔扩散速率常数。

1 试验材料与仪器

试验所用材料见表 1。

收稿日期:2002-10-22

基金项目:国家自然科学基金青年基金(20207013);中科院知识创新项目(KZCX2-409)

作者简介:王峰,硕士,主要从事水质净化分离技术的研究

试剂:氯化钠、盐酸、氢氧化钠、六次甲基四胺、硝酸钾和钛铁试剂等,均为分析纯。

表 1 试验材料

Table 1 Test materials

项 目	活性氧化铝	
	WZ	KHD
产地	温州	日本
粒径/mm	1.0	1.0~2.0
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	300	300
性质	活化	活化
晶体结构	无定型	无定型

仪器:日本 TOA IM-40S 离子计,美国 ORI-ON828 型 pH 测试仪、HZQ-C 型空气恒温振荡器,国产 JTY-6 型混凝实验搅拌器和 CS101-2A 型电热鼓风干燥箱。

2 试验方法

活性氧化铝的活化条件:用去离子水分别将各样品浸泡 1 h,再用一定浓度的酸活化液浸泡 4 h 后洗至中性,在烘箱内 100 ℃ 烘干 24 h 后保存在干燥器内,试验时取出。

氟离子的测定采用离子选择电极法^[3]。试验温度 20 ℃。

试验操作流程:

1) 吸附平衡试验。准确称取干燥器中酸活化后的活性氧化铝 2.0 g 装入锥形瓶,然后在每个锥形瓶中分别加入预先配制的质量浓度为 5~50 mg·L⁻¹ 的氟原水 0.5 L,密封,静置于恒温振荡器中并定时振荡,平衡后取出,测定原水中氟离子的平衡浓度。

2) 吸附动力学试验。将 2.0 g 活性氧化铝和预先配制的质量浓度为 10.45 mg·L⁻¹ 的氟原水 0.5 L 加入锥形瓶,密封,置于恒温振荡器中并以 100 r·min⁻¹ 的速度缓慢转动,定时取样测定原水中氟离子的浓度。

分别进行 2 种活性氧化铝对氟离子的单组分吸附平衡试验和吸附动力学试验,并利用传质理论模型对试验数据进行分析。

3 结果与讨论

3.1 吸附平衡数据的处理方法

与气-固相的吸附相比,液-固相的吸附在机理

上要复杂得多。通常情况下,在稀溶液吸附平衡的研究中,由于稀溶液相对更接近理想状态,实际应用较多的平衡方程是 Langmuir 方程^[4],该方程是基于均一表面单分子层吸附这一假设的。其一般形式为

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

可变形为

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{q_m b} \right) \left(\frac{1}{C_e} \right) \quad (2)$$

式中: C_e 为溶液中吸附质的平衡质量浓度, mg·L⁻¹; q_e 和 q_m 分别为平衡吸附容量和饱和吸附容量, mg·g⁻¹; b 为与温度、吸附过程焓变有关的常数。

20 ℃ 条件下 2 种活性氧化铝的吸附性能见图 1,其 $1/q_e - 1/C_e$ 图见图 2。由图 1 和 2 可见,酸活化后活性氧化铝的吸附容量比文献[5]中常规方法活化后的要高,并且 WZ 的饱和吸附容量为 KHD 的 1.5 倍。拟合得到的 2 种活性氧化铝的饱和吸附容量 q_m 和吸附平衡常数 b 见表 2。

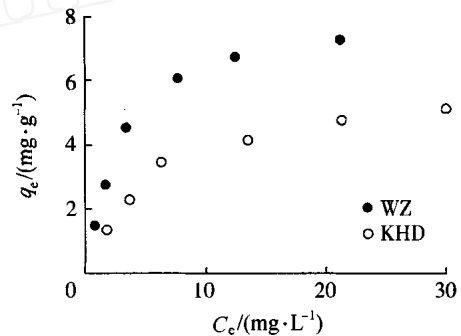


图 1 活性氧化铝 WZ 和 KHD 对氟离子的平衡吸附容量

Fig. 1 The equilibrium adsorption capacity of fluoride ion on WZ and KHD activated alumina

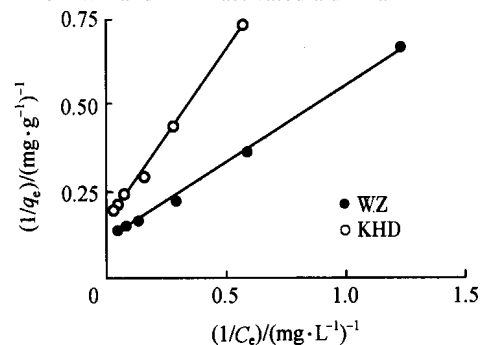


图 2 活性氧化铝 WZ 和 KHD 吸附氟离子的 $1/q_e - 1/C_e$ 图

Fig. 2 Langmuir isotherm of fluoride ion on WZ and KHD activated alumina

表 2 活性氧化铝对氟离子的饱和吸附容量 q_m 和吸附平衡常数 b

Table 2 The saturation adsorbing capacity q_m and adsorption equilibrium constant b

氧化铝种类	$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	b
WZ	9.47	0.236
KHD	6.38	0.157

3.2 吸附动力学分析^[4,6]

吸附过程实质上是氟离子向活性氧化铝吸附剂扩散的过程,吸附过程一般由 3 步组成:第 1 步,溶液中氟离子由液相向吸附剂外表面的扩散(膜表面扩散);第 2 步,氟离子在吸附剂孔内的扩散(孔扩散);第 3 步,氟离子在活性位点上被吸附。这 3 步中,第 3 步是吸附反应,其速度比第 1 步和第 2 步快得多,对整个吸附过程来讲,可以忽略不计;所以前 2 步的速度是控制吸附剂对氟离子吸附速率的主要因素。将 Fick 第一定律和第二定律用于吸附过程,结合物料平衡方程,可获得用膜扩散控制和孔扩散控制描述的吸附动力学方程。

对于膜扩散控制,由 Fick 第一定律和物料平衡方程可得

$$Y = \frac{q(t)}{q_e} = \frac{3}{R_s} \frac{D_f}{q_e} \int_0^t C(t) dt = A \int_0^t C(t) dt = AX \quad (3)$$

式中: q 为吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 1 和 s 分别为液相密度和吸附剂密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; D_f 为膜扩散常数, $\text{m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$; R 为吸附剂颗粒半径, m ; l 为液膜厚度, m ; C 为溶液中吸附质的质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; t 为吸附时间, min ; A 为常数。

对于孔扩散控制,由 Fick 第二定律和物料平衡方程可得

$$C_t / C_0 = 1 - Kt^{1/2} \quad (4)$$

式中: C_t 和 C_0 分别为溶液中吸附质的瞬时质量浓度和初始质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; K 为颗粒内孔扩散速率常数, $\text{min}^{-1/2}$,

$$K = [6m / (sVR)] (D_c / l)$$

式中: m 为吸附剂质量, kg ; l 为分配因数; V 为液相体积, m^3 ; D_c 为孔扩散常数, $\text{m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ 。

分别作 $Y-X$ (图 3) 和 $C_t / C_0 - t^{1/2}$ 图 (图 4)。可以看出,2 种材料的 $Y-X$ 曲线的线性关系均较差,

而 $C_t / C_0 - t^{1/2}$ 曲线则均呈良好的线性关系;因此推测氟离子在 2 种材料上的吸附过程均由颗粒内孔扩散步骤控制。线性相关系数 r 和由式 (4) 估算出的颗粒内孔扩散速率常数 K 见表 3。可以看出,WZ 的 K 值高于 KHD。

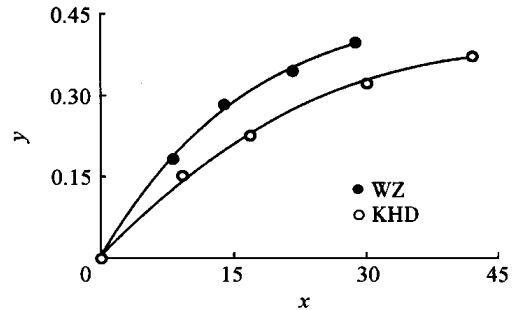


图 3 膜扩散控制步骤的确定

Fig. 3 The confirmation of film diffusion controlling steps

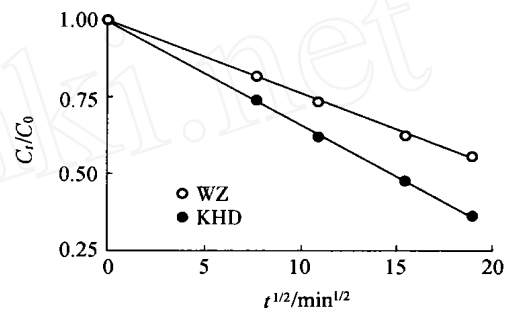


图 4 孔扩散控制步骤的确定

Fig. 4 The confirmation of particle diffusion controlling steps

表 3 20 两种材料的颗粒内孔扩散速率常数 K 和线性相关系数 r

Table 3 20 particle diffusion rate coefficient K and Linear correlation coefficient r

体系	$K / \text{min}^{-1/2}$	r
氟离子-WZ	3.35×10^{-2}	0.999
氟离子-KHD	2.36×10^{-2}	0.999

4 结 论

1) Langmuir 方程能够很好地描述 WZ 和 KHD 对氟离子的吸附平衡,WZ 对氟离子的吸附容量优于 KHD,其饱和和吸附容量可达 $9.47 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2) 氟离子在 WZ 和 KHD 上的吸附均为颗粒内孔扩散控制,拟合得到的颗粒内孔扩散速率常数 K 分别为 3.35×10^{-2} 和 $2.36 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1/2}$ 。

(下转第 80 页)

表 2 第 T 年企业价值链的最优成本结构Table 2 Optimal cost structure of value chain in T th year

价值活动最优成本分摊值 x_i^5 /元	1962.27	575.00	1255.00	575.00	3122.73	1975.00	375.00	575.00	1822.73	1275.00	775.00	1962.27
$\left(\frac{x_i^5}{\sum_{i=1}^{12} x_i^5} \right) / \%$	12.08	3.54	7.72	3.54	19.22	12.15	2.31	3.54	11.22	7.85	4.77	12.08

加得到最优总成本为 16 250。

由表 2 可以看出,零部件生产 x_5^5 这个价值活动在最优总成本中所占比例最大,说明企业应当首先重视零部件生产的成本投入;其次是整机组装 x_6^5 ;再次之是工艺设计 x_1^5 和维修 x_{12}^5 这 2 个价值活动;然后是促销 x_9^5 。依此类推,可排出其余价值活动的次序。企业决策者可以根据优化的结果及时调整战略重点,实现顾客价值与价值活动成本的互动协调。

企业必须准确地分析其内部的资源优势,才能合理地进行价值链成本优化。资源越充足,企业期初成本分摊值计算得越合理,则经过价值链优化所得出的成本结构越合理。经过优化后所得到的某一个价值活动的成本比例越大,则说明这个价值活动是企业的战略发展重点,企业在这个价值活动上应当注入更多的资金来获取价值链的整体效益,从而实现顾客价值最大化与企业利润长期增长的双重目标。

4 结束语

应用模糊线性规划方法并结合时间因素对企业

价值链优化问题展开数量化研究,为企业进行战略规划,分析其竞争优势并准确把握市场机会提供了数量化根据。

参 考 文 献

- [1] 张继焦. 价值链管理:优化业务流程和组织,提升企业综合竞争能力[M]. 北京:中国物价出版社,2001.9:8~10
- [2] 迈克尔·波特. 竞争优势[M]. 陈小悦译. 北京:华夏出版社,1997:36~39
- [3] 莱希·赫尔德. 忠诚的价值[M]. 常玉田译. 北京:华夏出版社,2001.1:22~25
- [4] 冯泽峰. 管理经济学[M]. 北京:中国统计出版社,1999.2:116~118
- [5] Higgins S Richard. Competitive managerial and decision economics[J]. Vertical Foreclosure,1999,20(4):29
- [6] 曼斯菲尔德. 管理经济学[M]. 王志伟等译. 北京:经济科学出版社,1997:325~326
- [7] 黄庆生. 进入汽车时代——21世纪车迷宝典[M]. 北京:机械工业出版社,1999.2:113~117

(上接第 65 页)

参 考 文 献

- [1] 李晓云,王建萍. 负载铈的 D412 螯合树脂除氟性能的研究[J]. 离子交换与吸附,2001,17(2):131~137
- [2] 陈培康 主编. 给水净化新工艺[M]. 学术书刊出版社,1990,28
- [3] 国家环保局. 水和废水检测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社. 1989,281
- [4] 金卫东,朱慎林. 大孔树脂吸附苯和甲苯的平衡及动力学研究[J]. 离子交换与吸附,1999,15(3):199~206
- [5] 刘士荣,杨爱云. 几类固体吸附剂的吸氟能力研究[J]. 水处理技术,1989,15(3):154~158
- [6] 郑 忠. 胶体化学导论[M]. 北京:高等教育出版社,1989.305