

文章编号:1674-2869(2011)08-0049-03

# 氧化铝废水除氟

熊祥祖,胡利峰,杜 文,徐 彪

(武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,湖北 武汉 430074)

**摘 要:**用工厂废弃氧化铝作除氟剂对工业废水中  $F^-$  的吸附性能进行了研究,分析了氧化铝的粒径、投加量、pH 值、吸附时间以及废水中氟离子浓度对吸附性能的影响. 研究表明:氧化铝对氟含量为 100 mg/L 以及氟含量在 5~35 mg/L 的原始废水处理实验中,粒径越小,吸附效果越好;pH 值为 4~6 除氟效果最佳;最佳投加量为 5‰;搅拌 30 min 基本达到吸附饱和;在氧化铝用量相同的情况下除氟效率与废水中氟离子浓度基本成线性正比的关系. 研究中测定了不同温度下氧化铝除氟的吸附等温线,并对吸附等温线进行拟合,证明其符合 Freundlich 等温吸附原理. 结论:粒度在 1.0~3.2 mm 之间,搅拌时间 30 min, pH 为 4~6,温度为 20 °C,氧化铝投入量 5‰时吸附效果最佳.

**关键词:**氧化铝;除氟;吸附容量

**中图分类号:** TQ110.9

**文献标识码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2011.08.012

## 0 引 言

氟污染作为构成人类生存环境环境的主要威胁之一<sup>[1-3]</sup>,除个别地区是因自然因素,大量的含有氟的工业废水的排放是其产生的主要因素. 我国含氟废水排放源主要包括三类:应用氟化物为原料加工生产其它产品的工业;以萤石为原料直接生产氟化物的工业;因工业原料中含氟而生产中排放出氟的工业. 但是国内部分生产厂的处理设施不是很完善,所排放的废水中氟含量超过国家排放标准,严重污染环境. 国家污水综合排放标准规定,废水中氟离子浓度应小于 10 mg/L;饮用水中氟离子质量浓度小于 1 mg/L<sup>[4]</sup>. 国内外常用的含氟废水处理主要有沉淀法和吸附法两种<sup>[5]</sup>.

化学沉淀法<sup>[5]</sup>是通过投加钙盐等化学药品,形成氟化物沉淀或氟化物被吸附于所形成的沉淀物中而共同沉淀. 该方法具有方法简单、费用低、处理方便的优点,但是其处理含氟废水的程度不高,只能达到 15 mg/L,不符合国标一级标准<sup>[6]</sup>. 吸附法的原理是含氟废水流经接触床时,通过与床中固体介质进行离子交换或化学反应以达到去除氟作用. 此方法适用于低浓度的含氟废水或经其他方法处理后氟化物质量浓度降至 10~20 mg/L 的废水<sup>[6]</sup>. 有研究表明其中活性氧化铝吸附除氟能力最强<sup>[7]</sup>.

一般工厂用氧化铝处理大量的含氟废水其运营成本比较高,同时又有些工厂中有很多废弃的干燥剂氧化铝,本着以废治废综合利用的目的,研究中采用化工厂中废弃干燥氧化铝作为吸附剂,直接对模拟工业废水处理进行试验,分析并优化了氧化铝作吸附剂对废水中  $F^-$  的吸附性能.

得到了氧化铝粒度在 1.0~3.2 mm 之间,投入量 5‰时,搅拌时间 30 min, pH 为 4~6,温度为 20 °C 条件下氧化铝吸附效果最佳的结论.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

氟化钠、硼酸、氯化钙、氯化镁、硫酸钠、氯化钠等试剂均为分析纯以及车间废弃氧化铝. pH 测试使用 220 型便携式酸度计和 ORION 台面式 pH 测试仪 828 型,氟离子测试使用 CSB-F-3 型氟离子选择电极,231 型玻璃电极,222 型甘汞电极. 氟标准溶液:预先在干燥器中干燥 4 h 的氟化钠称取 0.110 4 g,溶于水中,定容至 500 mL.

### 1.2 氧化铝的处理

将不同含水量的动力车间失效或废弃干燥剂氧化铝废渣凝聚胶摊平于表面皿上,在烘箱中 102 °C 烘干 1 h,取出冷却. 将烘干氧化铝废渣粉碎,分别过 3.2、1.0 mm 孔径筛,分为大、中、小三种颗粒.

### 1.3 实验操作步骤

制备实验用溶液氟离子浓度为 100 mg/L,氟

收稿日期:2010-11-29

作者简介:熊祥祖(1951-),男,湖北天门人,副教授. 研究方向:精细化工及废弃物质的利用.

含量在 5~35 mg/L 的原始废水.称取不同粒度氧化铝废渣 0.100~0.500 g 若干份,分别放在 100 mL 烧杯中,加入 50 mL 的 100 mg/L 氟离子溶液,用电磁搅拌器搅拌.搅拌速度为 120 r/min.不同搅拌时间,过滤溶液测其滤液中氟离子的含量.测出不同粒度的氧化铝废渣对氟离子去除的影响关系.改变溶液的 pH 值,测其对氟离子去除率的影响.在恒温水浴中,固定氧化铝投加量为 0.100 g,测定溶液中氟离子的平均浓度,绘制吸附等温线.在不同搅拌时间,取出溶液,用孔径为 0.45 μm 滤膜过滤,测其滤液中氟离子含量.

1.4 计算

为了分析方便直观,定义氧化铝对氟离子的吸附能力为:

$$q=(c_o-c)v/1\,000\,m$$

式中, $q$  为氧化铝对氟离子的吸附量( $mg/g$ ); $c_o$ 、 $c$  分别为吸附前后溶液中所含氟离子的质量浓度( $mg/L$ ); $v$  为原溶液体积( $L$ ); $m$  为氧化铝用量( $g$ ).

2 结果与讨论

2.1 pH 值对除氟的影响

称取粒度为粒度 1.0~3.2 的氧化铝废渣 0.200 g 7 份,分别放在 100 mL 烧杯中并加入 50 mL 的 100 mg/L 氟离子溶液,在 20.0 ℃ 下调节 pH 使得每个烧杯中的 pH 值不同,在搅拌速度为 120 r/min 下搅拌 30 min 后,过滤溶液并测定其滤液中氟离子的质量浓度,结果见表 1.

表 1 配制的原始溶液在不同 pH 值下处理后的含氟量

Table 1 The fluoride of original solution after treatment at different pH value

pH	4	5	6	7	8	9	10
含氟量/(mg/L)	4.3	5.2	6.1	8.2	8.5	8.1	9.2

由表 1 可得出 pH 值对氟离子的去除影响较大,随着 pH 值的增大,原始溶液中的含氟量增大,由此可见 pH 在 4~6 之间的除氟效果较好,这可能是由于氧化铝在酸性条件下离解,生成的  $Al_3(OH)_4^{5+}$ 、 $Al_7(OH)_{17}^{4+}$  等高价阳离子通过静电作用吸附  $F^-$ .

2.2 粒度和搅拌时间对氟离子去除的影响

称取不同粒度的氧化铝废渣 0.200 g 各 7 份,分别放在 100 mL 烧杯中并加入 50 mL 的 100 mg/L 氟离子溶液,并按照粒度不同分成三组.这三组分别在 20.0 ℃、pH 为 5、搅拌速度为 120 r/min 的条件下,改变搅拌时间.搅拌完成后过

滤溶液并测定其滤液中氟离子的含氟量.结果见表 2.

表 2 粒径和搅拌时间与所配制的溶液中含氟量的关系

Table 2 The fluoride of original solution with different particle size and mixing time

搅拌时间/min	粒度>3.2 含氟质量浓度/(mg/L)	粒度 1.0~3.2 含氟质量浓度/(mg/L)	粒度<1.0 含氟质量浓度/(mg/L)
5	82.1	33.2	15.3
10	38.2	22.1	10.2
15	30.1	17.2	10.1
20	23.5	15.1	9.2
25	19.4	15.2	8.9
30	16.2	14.3	9
35	14.6	14.1	8.2

由表 2 可知,不同粒度的氧化铝废渣随着搅拌时间的增加,其氟离子的去率增大且趋于定值.说明搅拌 30 min 便达到吸附平衡.粒度越小,由于其比表面积大,吸附效果最好.但是粒度小于 1.0 mm 溶液浑浊,不易于沉降分层.因此选用中等粒度氧化铝废渣为宜.

2.3 氧化铝投加量的选择

取 100 mL 烧杯 7 个并分别加入 50 mL 的 100 mg/L 氟离子溶液,往烧杯中加入不同量的粒度为 1.0~3.2 的氧化铝颗粒.分别在 20 ℃、pH 为 5、搅拌速度为 120 r/min 的条件下搅拌 30 min 后,过滤溶液并测定其滤液中氟离子的含氟量.结果见表 3.

表 3 氧化铝加入量对除氟效果影响表

Table 3 The table of fluoride effect with alumina addition

投加量	1‰	2‰	3‰	4‰	5‰
含氟量/(mg/L)	30.1	9.7	7.5	5.4	5.1

由表 3 可知,氧化铝投加量对去氟有明显的影 响.当氧化铝投加量为 1‰ 时,对 100 mg/L 的氟离子溶液去除率可达 70% 左右,达不到工业排放标准.当氧化铝投加量为 2‰ 时,去除率达到 90% 以上,达到标准,再增加投放量去氟效果不是很明显.

2.4 等温吸附

称取粒度为粒度 1.0~3.2 的氧化铝废渣 0.200 g 7 份分别放在 100 mL 烧杯中,向烧杯中加入氟质量浓度在 5~35 mg/L 的原始废水,在 20℃、pH 为 5、搅拌速度为 120 rpm 的条件下搅拌 30 min 后过滤溶液并测定其滤液中氟离子的含氟量.改变温度并重复上述实验,结果见表 4.

由表 4 可知,氧化铝废渣吸附氟离子是一个放热过程,吸附量随温度升高而下降,不利于氟离子的吸附,有利于解吸.不同温度下均存在吸附量

随氟离子浓度增加而增大,直至达到饱和吸附。20.0、25.0、和 30.0℃的饱和吸附量(qm)分别为 36.9、30.9 和 25.4 mg/g。

表 4 不同温度下氟离子浓度与吸附量的关系表  
Table 4 The table of relationship between the concentrations of fluoride and adsorption at different temperatures

氟离子质量 浓度 /(mg/L)	吸附量 (20℃) /(mg/g)	吸附量 (25℃) /(mg/g)	吸附量 (30℃) /(mg/g)
5	15.1	12.1	6.2
10	28.3	24.3	13.3
15	36.1	26.2	17.3
20	37	30.2	22.1
25	37.1	30.5	24.6
30	37.2	31.1	25.1
35	36.9	30.9	25.4

实验结果表明:在同一温度下,氧化铝废渣对溶液中氟离子的吸附,Lgq与Lgc<sub>e</sub>是线性正相关,其中c<sub>e</sub>为吸附平衡时氟离子的质量浓度(mg/L),相关系数为0.998,置信度95%,遵守Freundlich吸附模型:

$$Lgq=Lgk+ N Lgc_e \tag{1}$$

(1)式中k和n均是温度相关常数,见表5。  
表 5 氧化铝废渣吸附氟离子的 Freundlich 等温式常数

Table 5 The Freundlich isotherm of fluoride adsorption by waste alumina

温度/℃	k	N
20	14.58	0.41
25	8.24	0.42
30	6.45	0.33

同样实验结果表明:c<sub>e</sub>/q与c<sub>e</sub>呈线性正相关,相关系数为0.997,置信度为94.8%,符合Langmuir吸附等温式:

$$c_e/q=1/ab+c_e/b \tag{2}$$

说明氧化铝废渣吸附氟离子是单分子层吸附,即氟离子与氧化铝形成络合物,其吸附常数a和b见表6所示。

表 6 氧化铝废渣吸附氟离子的 Langmuir 等温式常数  
Table 6 The Langmuir isotherm of fluoride adsorption by waste alumina

温度/℃	a/(L·mg <sup>-1</sup> )	b/(mg·g <sup>-1</sup> )
20	0.21	50.1
25	0.16	38.3
30	0.14	31.2

由此可见按Langmuir吸附等温式线性化整理的相关性较差,因此可认为用Freundlich吸附等温式描述氧化铝的吸附平衡关系更为合适。

3 结 语

以工厂废弃氧化铝作为去氟吸附剂,在处理较低浓度含氟废水时取得较好的效果,其在处理酸性含氟废水时效果更好,pH为4~6时,粒度在1.0~3.2mm之间,搅拌时间30min,温度为20℃,氧化铝投入量5%时吸附效果最佳。氧化铝对氟离子的吸附符合Langmuir和Freundlich吸附等温线,且用Freundlich吸附等温式描述氧化铝的吸附平衡关系更为合适。说明氧化铝废渣吸附氟离子是单分子层吸附,即氟离子与氧化铝形成络合物。

参考文献:

[1] 任何江. 氟与人体健康[J]. 化学世界,1995,11(3):3-5.

[2] 胡培基,权攀,徐锐,等. 多晶硅厂含氟酸性废水的处理[J]. 生态农业,2011(6):166-167.

[3] Frederick P W. Regulations in 2000 and beyond[J]. JAWWA,2000,92:40.

[4] 李昂,付迪. 氟废水排放在线监测及废物的综合利用研究[J]. 节能与环保,2008(5):42-44.

[5] 张玲,薛学佳,周任明. 含氟废水处理的最新研究进展[J]. 化工时刊,2004,18(12):16-18.

[6] 凌波. 铝盐混凝沉淀除氟水[J]. 水处理技术,1990,16(6):418-421.

[7] 武丽敏,钱振华. 含氟工业废水处理的一种新方法[J]. 工业水处理,1995,15(3):20-22.

[8] Mastalerz T. Removal of fluorine from drinking water[J]. Gaz Teak Samit, 1980, 54:67.

[9] Reardon J. Limestone reactor for fluorine from the wastewaters[J]. Environment Science&Technology, 2000,34(15):3247-3253.

[10] 周霖,张彰,方瑜. 混凝沉淀法处理工业含氟废水的工艺研究[J]. 化学研究,2010,21(5):54-56.

[11] 刘庆斌. 无机含氟废水处理的研究进展[J]. 黄石理工学院学报,2009,25(4):7-10.

[12] 娄金生,刘金香,刘海波. 化学混凝沉淀吸附法处理含氟废水研究[J]. 南华大学学报,2009,23(4):102-106.