活性氧化铝除氟吸附容量利用分析

仇付国, 王晓昌

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院,陕西西安 710055)

摘 要: 根据静态和动态试验结果, 对不同控制条件下活性氧化铝除氟可利用吸附容量和实际吸附容量进行 了分析, 从吸附容量利用率的角度论述了确定活性氧化铝除氟柱控制参数的方法 试验及计算结果表明, 停 留时间控制在 12~ 15m in, 活性氧化铝吸附容量较大, 吸附容量利用率较高 关键词: 除氟; 活性氧化铝; 可利用吸附容量

中图分类号: TU 991. 26⁺ 6 文献标识码: A

A 文章编

文章编号: 1006-7930(2002)02-0141-04

Analysis on the fluoride removal capacity of activated alum ina

QIU Fu-guo, WANGX iao-chang

(School of Envir. & Muni Eng., Xi'an Univ. of Arch. & Tech., Xi'an 710055, China)

Abstract In this paper, according to the results of batch and continuous- flow columns experiments, analysis on the maximal and available fluoride removal capacity of activated alum ina was conducted with mathematical method. The proper controlling parameters for continuous- flow column were also discussed.

Key words: f luoride rem oval; activated alum ina; adsorption capacity

多年来,人们饮用高氟水所带来的病痛,一直是个严峻的问题,氟骨症和氟斑牙高发区遍布全国 20 多个省,饮用高氟水造成的氟中毒是一种主要地方病^[1]. 根据中央爱卫会 1983—1985 年对全国饮用水 近 2 9 万个水样的调查结果,约 7 700 万人饮用高氟水,全国约 3 500 万人患氟斑牙,170 万人患氟骨 症^[2],其中西北 华北饮用高氟水的人口较多,危害最为严重 我国生活饮用水标准规定氟离子浓度不 超过 1 0m g/Ĺ,北方地区高氟地下水很普遍,由于区域性水资源匮乏,不得不考虑有效措施进行除氟, 在众多除氟方法中,活性氧化铝是最为广泛采用的一种,在美国被推荐为去除包括氟化物在内的多种无 机离子的最佳处理技术(Best A vailable Technology)^[3]. 很多研究认为活性氧化铝除氟装置的接触时 间应控制在 15m in 以上,终点出水氟浓度不超过 1 0m g/Ĺ,但对不同接触时间和出水浓度下活性氧化 铝吸附容量的利用结果没有深入研究,不同条件下吸附容量的利用情况还不明确 本文结合静态和动 态试验结果,对控制参数(接触时间和出水浓度)变化时活性氧化铝的吸附容量利用率进行了数值计算, 并在此基础上得出合理的除氟控制条件.

1 试验材料和方法

试验所用活性氧化铝为浙江温州活性氧化铝厂生产, 粒径 1~ 3mm; 试验中所用高氟水为自来水加 氟化钠溶液配制, 氟离子检测方法为氟离子选择电极法

7

^{*} 收稿日期: 2002-02-28

作者简介: 仇付国 (1974-), 男, 山东临沂人, 现为西安建筑科技大学博士研究生

^{© 1994-2009} China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

第 34 卷

1) 静态吸附试验: 在数个带塞的锥形瓶中, 固定吸附剂的投加量, 加入 IL 浓度不同的高氟水, 恒温 25 ± 2 连续振荡, 达到吸附平衡后测定溶液中剩余氟离子浓度

2) 动态试验: 吸附柱为 Φ(50 mm × 1 000 mm 有机玻璃柱, pH 为 7.5 左右, 选取不同的控制参数进 行下向流连续通水试验, 直到完全穿透停止通水

2 可利用吸附容量理论分析

2.1 静态条件下吸附量与平衡浓度关系

吸附等温线表达了吸附平衡时吸附质在固液两相的平衡分配,利用平衡等温式可以求出在给定平 衡浓度的吸附量 根据静态试验的结果,可以估计动态连续处理的可利用吸附容量,并能比较连续处理 条件的优劣,对连续处理控制条件进行优化 吸附等温线一般具有图 1 形式,对应于任一浓度 cei都能给 出一个吸附量 qei,从而吸附量 qe 是平衡浓度 ce 的函数:



1 平衡浓度和平衡吸附量关系示意图

图 2 吸附层内浓度分布示意图

2 2 连续流条件下吸附层内氟离子浓度分布

在动态连续处理过程中,吸附层内的浓度分布是不断变化的,但在某一时刻,如图 2 所示,在吸附层 hi 处任取一微元薄层 dh,可近似认为在该薄层内达到了相对平衡,从而在吸附层内部存在如图所示的 某种浓度分布 假设吸附层进水浓度为 Co,出水浓度为 Ch,在时刻 t 层高 hi 处浓度为 Ci,则该微元层的 平衡吸附量(qei)表示为:

$$q_{ei} = f(c_i) \tag{2}$$

当进水浓度为定值, 出水浓度 C_h 达到某一给定数值 C_t 时, 吸附柱内水中氟离子浓度分布是 h 的函数:

$$c = c(h) \tag{3}$$

式(3)的关系随进水浓度 Co和给定出水浓度 Co而变化,可改写为:

$$c = c(c_0, h, c_i) \tag{4}$$

边界条件为: $h = 0, c = c_0; h = h, c = c_k$

2 3 吸附剂的最终可利用吸附容量

出水浓度达到 C_i 时, 微元 dh 内吸附剂的吸附量为 $PA_f[c(c_0, h, c_i)]dh$, 对整个吸附柱积分即可求得吸附剂理论上的最大可利用吸附容量 $q(c_0, h, c_i)$.

$$q(c_0, h, c_t) = \frac{\rho_A \int_0^{h} f[c(c_0, h, c_t)] dh}{\rho_A h} = \frac{1}{h} \int_0^{h} f[c(c_0, h, c_t)] dh$$
(5)

式中 ρ — 吸附剂的堆积密度 (g/cm³); h— 吸附层高度 (cm); A — 吸附柱横截面积 (cm²); $q(c_0, h, c_i)$ — 吸 附剂可利用吸附容量 (mg/g).

如果考虑连续流操作条件与吸附等温线的静态试验条件的差别和其他因素的影响,可在(5)式中 引入系数 α(实际吸附容量占可利用吸附容量的比例),则有:

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$$q(c_0, h, c_t) = \frac{\alpha \rho A \int_0^h f[c(c_0, h, c_t)] dh}{\rho A h} = \frac{\alpha}{h} \int_0^h f[c(c_0, h, c_t)] dh$$
(6)

3 可利用吸附容量和实际利用吸附容量

温度为 25 ± 2 , pH = 7.5 条件下实测的吸附等温线如图 3 所示, 该吸附等温线基本符合L angmuir 吸附等温线形式, 相关方程为: $q_e = 0.72 c_e/(1+0.074c_e)$ (R = 0.994), 从而推算出饱和吸附容量 为 9. 6m g/g 在滤速 5m /h 条件下, 进行不同层高(h) 的完全穿透试验, 其结果如图 4 所示





60cm 处在该时的出水浓度 C (30)、C (45) 和 C (60), 从而得出该时刻吸附层内氟离子浓度分布曲线 用同样的方法可以得出不同时刻吸附层内的浓度分布曲线, 用上述方法得到的不同时刻不同层高处氟离子浓度列于表 1. 相应的不同时刻氟离子浓度分布图如图 5 所示

| h/cm | t/m in | | | | | | |
|------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| | 850 | 1 600 | 2 300 | 3 600 | 4 400 | 5 300 | |
| 0 | 5 0 | | | | | | |
| 30 | 1. 0 | 2 0 | 2 50 | 3 30 | 38 | 3 96 | |
| 45 | 0 52 | 1. 0 | 1.50 | 2 30 | 3 0 | 3 4 | |
| 60 | 0 31 | 0 39 | 0 60 | 1. 30 | 2 0 | 2 5 | |
| 75 | 0 30 | 0 36 | 0 50 | 1. 00 | 1.5 | 2 0 | |



以 *t*= 3 600m in 的实测数据为例,此时,吸附柱出水浓度为 1. 0m g/L,根据数据拟合的吸附层内氟离子浓度分布函数:



-1 = 1600 -

- / =2 300

-1=850

 $c(h) = 4 \times 10^{-7} h^4 - 5 \times 10^{-5} h^3 + 0 \ 001 \ 9h^2 - 0 \ 078 \ 3h + 5 \quad -\mathbf{X} - t = 3600$ (7)

将静态试验所得活性氧化铝吸附平衡关系式 $q_e = 0.72 c_e/(1 + 10.5 m)$ 吸附层内氟离子浓度分布图 $0.074c_e$) 和(7) 式代入(5) 式可得该条件下的可利用吸附容量:

 $q(5,7,5,1,0) = \frac{1}{75} \frac{7.5}{0} \frac{2.88 \times 10^{-7} h^4 - 3.6 \times ^{10-5} h^3 + 1.37 \times 10^{-3} h^2 - 0.056h + 3.6}{2,96 \times 10^{-8} h^4 - 3.7 \times 10^{-6} h^3 + 1.4 \times 10^{-4} h^2 - 0.0058h + 1.37} dh$ = 1.65m g/g 根据动态完全穿透试验结果,应用图解积分法,可求得相同条件下活性氧化铝实际吸附容量为

1. 32m g/g.

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

取不同的 *C*, 值, 可以按照上述方法得出吸附层为 45cm、60cm 和 75cm 时最大可利用吸附容量和实际利用吸附容量的值, 计算结果列于表 2 中. 从表中可以看出, 在滤速恒定条件下, 随吸附层增高, 可利用吸附容量和实际利用吸附容量相应增大; 出水氟离子浓度控制在 1.0~1.5mg/L, 吸附层高分别为 60cm 和 75cm (相应停留时间分别为 12m in 和 15m in)时, 可利用吸附容量和实际利用吸附容量都较大, 实际利用吸附容量和可利用吸附容量的比值 α 约为 0.8, 说明吸附容量利用率为 80% 左右, 吸附容量利用较为充分.

| | 我之一们与梁阳法同们出外代及广观的百里竹并北不 | | | | | | | |
|---|-------------------------|----------------------------|-------|--------------------|------|--|--|--|
| | 吸附层 | 出水浓度/(mg·L ⁻¹) | | | | | | |
| | 高度/cm | 0.5 | 1.0 | 1.5 | 2 0 | | | |
| 可利用吸 附 容 量/ | 45 | 1. 0 | 1. 45 | 1.70 | 1. 6 | | | |
| | 60 | 1. 0 | 1. 61 | 1.94 | 2 4 | | | |
| $(\mathbf{m} \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^{-1})$ | 75 | 1. 1 | 1. 65 | 0 _{1. 97} | 2 56 | | | |
| 实际吸附 容量mg/g | 45 | 0 60 | 0.94 | 1. 21 | 0 95 | | | |
| | 60 | 0.75 | 1. 13 | 1.56 | 1.76 | | | |
| | 75 | 0.85 | 1. 32 | 1. 57 | 2 0 | | | |
| | 45 | 0 60 | 0 65 | 0 70 | 0 59 | | | |
| α | 60 | 0 75 | 0 70 | 0 80 | 0 73 | | | |
| | 75 | 0 77 | 0 80 | 0 80 | 0 78 | | | |

表 2 不同吸附层高和出水浓度下吸附容量计算结果

4 讨 论

根据静态试验和动态试验实测结果,利用上述方法,可以计算不同控制条件下活性氧化铝除氟柱吸 附容量利用情况,从而进一步调整优化控制参数 从本例的计算结果得出,活性氧化铝除氟装置停留时 间控制在 12~ 15m in 吸附容量较大,吸附容量利用率较高,实际利用吸附容量占可利用吸附容量的 80% 左右

参考文献:

[1] 郑保山 地方性氟中毒及工业氟污染研究[M] 北京:中国环境科学出版社, 1992 30-45.

- [2] 许保玖 给水处理理论[M] 北京: 中国建筑工业出版社, 2000 741-745.
- [3] Frederick W. Pontius Regulations in 2000 and beyond [J] Jour AWWA, 2000, 92(3): 40-45.
- [4] 陈培康, 裘本昌主编 给水净化新工艺[M] 北京: 学术书刊出版社, 1990 208-212
- [5] 严煦世, 范瑾初 给水工程(第3版) [M] 北京: 中国建筑工业出版社, 1995. 378

(上接第132页)

参考文献:

2

- [1] Roeder CW. Composite and mixed construction [M] New York: Published by A SCE, 1984
- [2] Bryson J O, M athey R G Surface condition effect on bond strength of steel beams in concrete [J] J. of AC I, 1962, 59(3): 397-406
- [3] 坪井善胜, 若林实 铁骨铁筋 ² ² ⁷ ¹ ¹ ¹ に关ちる实验的研究[J] 日本建筑学会论文报告集第 57 号, 1956(7):
 549-552
- [4] 孙国良,王英杰 劲性混凝土柱端部轴力传递性能的试验研究与计算[J] 建筑结构学报,1989(6):40-49
- [5] 李红等. 型钢与混凝土粘结性能的试验研究[J]. 哈尔滨建筑工程学院学报, 1993(增刊): 214-222.
- [6] 邵永健等. 不对称钢骨混凝土梁正截面承载力的试验研究[J]. 建筑结构, 2001(12): 47-49.
- [7] 日本建筑学会著 冯乃谦等译 钢骨钢筋混凝土结构计算标准及解说[M] 北京:能源出版社, 1998
- [8] (前苏联). 钢骨混凝土结构设计指南(C -78).
- [9] 钢骨混凝土结构设计规程(YB 9082-97)[S].
- [10] 徐德新 钢与混凝土组合梁[M] 武汉: 武汉工业大学出版社, 1996

144