

活性氧化铝和骨炭除氟研究

仇付国, 王晓昌, 王云波

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 为了探索合理的除氟方法和工艺, 本论文对活性氧化铝和骨炭除氟性能及影响因素进行了实验研究, 得出较为合理的动态连续处理控制参数及再生条件, 在此基础上进行了实际高氟水处理, 并对处理前后的水质进行了分析比较。实验结果表明, 活性氧化铝和骨炭具有良好的除氟性能, 处理后的高氟水符合饮用水水质标准。

关键词: 除氟; 活性氧化铝; 骨炭; 吸附容量

中图分类号: X 52

文献标识码: A

文章编号: 1006-7930(2001)01-0056-05

A study on fluoride removal by activated alumina and bone char

QIU Fu-guo, WANG Xiao-chang, WANG Yun-bo

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

Abstract: In this paper, research on the use of activated alumina and bone char was carried out using batch and continuous-flow columns in order to remove fluoride from drinking water. On the basis of experimental results, the proper controlling parameters for continuous-flow column and regeneration procedure were discussed. The results show both adsorbents can remove fluoride from water effectively. The treated water can meet the demand for drinking water standard.

Key words: fluoride removal; activated alumina; bone char; adsorption capacity

氟是一种极活泼元素, 在地壳中的含量较为丰富, 氟也是人体正常发育必不可少的微量元素之一。但是氟的摄取量在有利和有害之间的变化范围极窄, 摄取量不足会引起龋齿, 而浓度高于 1.0 mg/L 则开始引起轻度氟斑牙, 长期摄入高剂量的氟可导致骨骼变形、疼痛, 关节僵硬, 筋腱钙化, 行走困难, 严重者可导致瘫痪。在我国内蒙地区调查研究发现^[1], 长期饮用氟离子浓度 2.0 mg/L 左右的井水的人群中患轻度氟斑牙的概率已接近 50%, 饮用含氟量为 $5 \sim 6 \text{ mg/L}$ 地下水 10 年会普遍导致氟斑牙。高氟地下水在我国分布范围很广, 遍及全国 27 个省、市和自治区, 全国约有 7000 万人饮用含氟量超标的地下水^[2], 其中西北、华北饮用高氟水的人口较多, 危害严重。80 年代曾在全国范围内开展了“防氟改水”运动, 但是迄今为止的“防氟改水”和饮用水除氟工作一是规模不够, 二是持久性不够, 因此近年来氟中毒的“回潮”现象非常突出。由于区域性水资源匮乏, 我国北方许多高氟水区处于“无水可改”的局面, 不得不采取有效措施进行饮用水除氟。活性氧化铝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 Available Technology)^[3], 国内不少研究成果也说明了这一点, 但现有成果还满足

收稿日期: 2000-05-15

基金资助: 日本“国际协力事业团”合作项目

作者简介: 仇付国(1974-), 男, 山东临沂人, 西安建筑科技大学博士研究生, 主要从事饮用水与废水深度处理研究

不了实际的需要 近些年来, 随着骨炭的大批量生产及其便宜的价格, 国内使用骨炭做为除氟剂也比较普遍, 因此选取活性氧化铝和骨炭为研究对象, 对它们的除氟性能及影响因素进行了实验研究

1 实验内容与方法

1.1 实验内容

实验所用活性氧化铝为浙江温州活性氧化铝厂生产, 粒径 1~ 3 mm; 骨炭为山东清河 BC 除氟剂厂生产, 粒径 2~ 4 mm. 本实验主要研究了两种除氟剂除氟性能、影响因素、吸附容量及再生条件, 确定连续流系统所需要的设计参数并取得流化床或固定床吸附柱的运行数据 在实验室研究的基础上进行了实际高氟地下水除氟实验

1.2 实验方法

实验中所用高氟原水为自来水加氟化钠溶液配制, 氟离子检测方法为离子选择电极法

1) 静态吸附实验: 在数个带塞的锥形瓶中, 固定吸附剂的投加量, 加入 1 L 浓度不同的高氟水, 恒温 25 ± 2.0 连续振荡, 达到吸附平衡后测定溶液中剩余氟离子浓度

2) 动态实验(微柱实验): 吸附柱为 $\phi 30 \times 1000$ 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实验, 每隔一定时间测定出水氟离子浓度, 终点氟浓度设为 1.0 mg/L .

2 静态实验结果与分析

2.1 吸附容量与原水氟浓度、pH 的关系

活性氧化铝与骨炭吸附容量与氟浓度实验结果如图 1 实验结果表明活性氧化铝和骨炭的吸附容量随原水氟浓度升高而增大, 在原水氟浓度小于 20 mg/L 范围内, 吸附容量与原水浓度基本上成线性关系 活性氧化铝和骨炭在 pH 为 4~ 9 条件下高氟水中平衡吸附量变化如图 2 所示 有文献^[4]表明 pH 对吸附容量有很大影响, 但从图上可以看出, pH 对骨炭吸附量基本没有影响; 活性氧化铝吸附量随 pH 增大略有降低趋势, 差别并不大

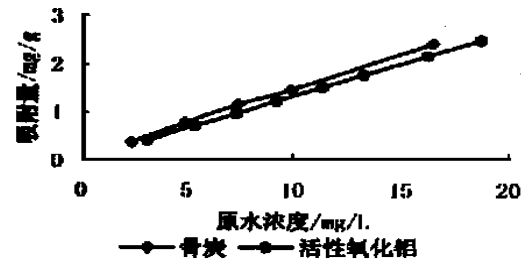


图 1 原水浓度对吸附容量影响

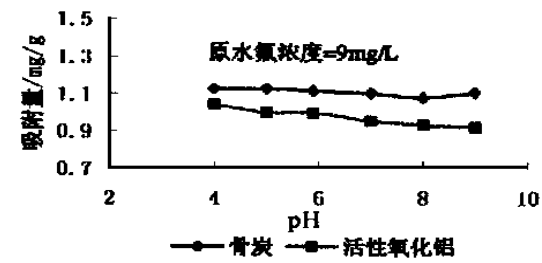


图 2 pH 与吸附容量关系

2.2 活性氧化铝和骨炭吸附等温线

吸附等温线为吸附平衡时吸附质在固—液两相中的浓度关系曲线, 它反映了吸附剂在一定条件下对吸附质的吸附能力 活性氧化铝和骨炭在温度为 25 ± 2 、pH = 7.5 条件下的吸附等温线如图 3、4 所示

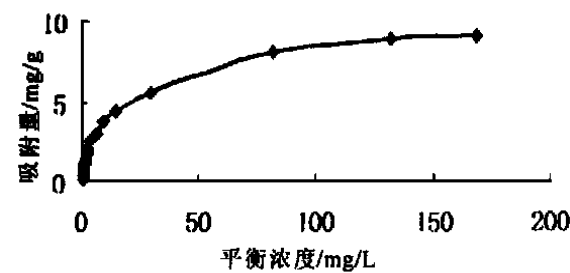


图 3 活性氧化铝吸附等温线

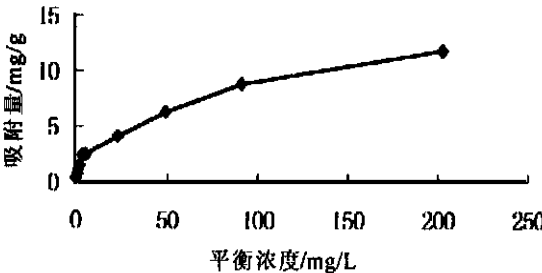


图 4 骨炭吸附等温线

对活性氧化铝吸附等温线, 以 c_e 为横坐标, c_e/q_e 为纵坐标作图, 结果为线性关系, 说明活性氧化铝对氟离子的吸附基本上符合 Langmuir 吸附等温线形式, 通过相关计算得到活性氧化铝在该条件下的吸附等温式为: $q_e = 0.72c_e / (1 + 0.074c_e)$ ($R = 0.994$), 饱和吸附容量为 9.6 mg/g 对骨炭而言, 将 (c_e) 与 (q_e) 绘于双对数坐标纸上, 结果符合线性关系, 说明骨炭对氟离子的吸附可用 Freundlich 等温式表示, 通过相关计算得到骨炭在该条件下的吸附等温式为: $q_e = 0.88C_e^{1/1.94}$ ($R = 0.968$).

3 微柱实验结果与分析

3.1 停留时间对吸附柱连续处理的影响

吸附层高度、流速对吸附柱的连续处理都有影响, 但对处理效果影响最大的是吸附装置的停留时间, 停留时间为滤层高度与滤速的比值 不同停留时间下活性氧化铝和骨炭在原水氟浓度 5 mg/L 条件下连续处理通水倍数 (处理水量与吸附剂体积的比值) 与吸附容量如表 1 所示 由表 1 可见, 吸附剂的吸附容量和通水倍数随停留时间的增大而增大, 在停留时间小于 12 min 时, 单位重量活性氧化铝吸附量和通水倍数明显大于骨炭, 但当停留时间增加为 15 min 时, 单位重量的两种吸附剂的处理水量和吸附量差别不大, 与图 2 所示达到静态平衡时的吸附容量相比有所不同

表 1 不同停留时间下活性氧化铝吸附容量和通水倍数

流速/ m/h		3			
吸附层高度/ cm		30	45	60	75
停留时间/ min		6	9	12	15
单位重量吸附剂	活性氧化铝	115	160	250	260
	骨炭		120	160	240
处理水量/ mL/g	活性氧化铝	106	146	230	238
	骨炭		85	116	170
通水倍数	活性氧化铝	0.64	0.95	1.3	1.32
	骨炭		0.58	0.86	1.12
吸附容量/ mL/g					

3.2 停留时间相同, 吸附层高度和流速同时变化实验

图 5 是原水氟浓度为 10 mg/L , 吸附层高分别为 25 cm 和 40 cm , 流速分别为 1 m/h 和 1.6 m/h , 停留时间均为 15 min 时活性氧化铝连续处理的实验结果; 图 6 是原水氟浓度 5.5 mg/L , 吸附层高分别为 30 、 50 cm , 滤速分别为 1.2 m/h 、 2 m/h , 停留时间均为 15 min 时骨炭连续吸附实验的结果

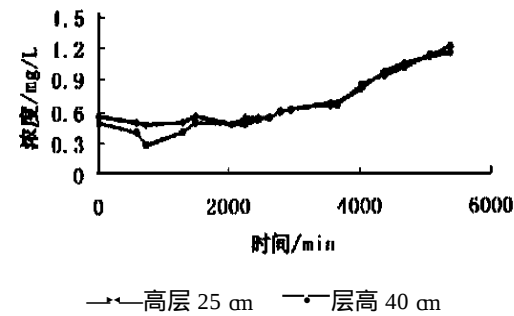


图 5 相同停留时间活性氧化铝实验

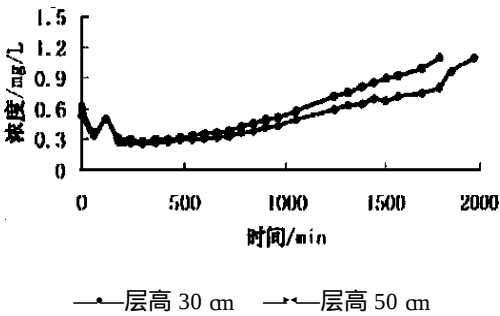


图 6 相同停留时间骨炭实验结果

由图可知, 只要保持停留时间相同, 吸附剂连续处理的出水浓度和产水量差别不大, 处理效果基本相同, 因此用停留时间作为除氟操作的控制指标是可行的

4 再生实验

4.1 活性氧化铝再生实验

将使用后的活性氧化铝用不同浓度硫酸铝溶液按体积比 $1 : 1$ 浸泡 36 h 并进行充分冲洗, 然后在原水浓度为 5 mg/L 、停留时间为 15 min 条件下进行连续吸附实验, 结果如图 7 (图中 c 为硫酸铝浓度 1% 、选定硫酸铝再生液浓度为 1% , 再生时间分别为 12 、 25 、 30 、 36 h 再生后的活性氧化铝在同样条件下进行连续吸附实验, 结果如图 8 (图中 t 为再生时间).

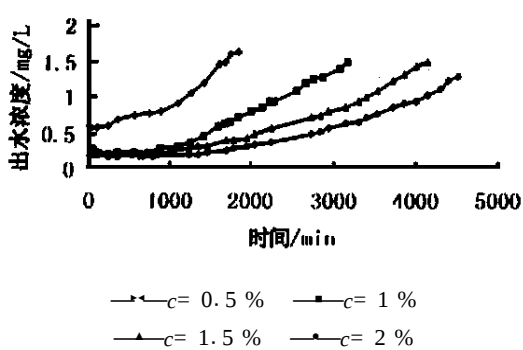


图 7 再生浓度实验

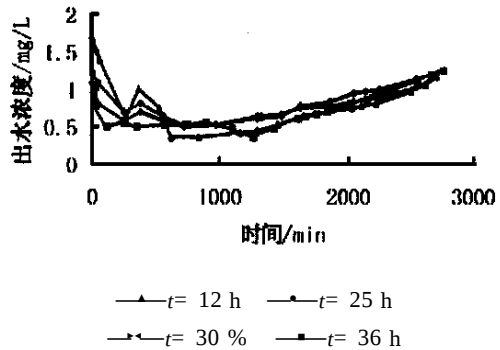


图 8 再生时间实验

图 7 结果显示,再生浓度为 0.5 % 时效果较差,随着再生液浓度的升高,再生效果得到相应改善,但再生液浓度达到 1.5 % 以上时,处理效果的差别已不显著,从实际运行角度考虑,再生液浓度选 1 % ~ 2 % 为宜。从图 8 可以看到,在 $t=12\sim 36\text{ h}$ 的范围内,再生时间对再生后活性氧化铝性能的影响主要在出水的初期浓度,而后期出水浓度以及运行周期均无明显差别。

4.2 骨炭再生实验

对骨炭也进行了不同再生液浓度与时间实验,再生后的骨炭用 0.5 % 硫酸溶液中和过量碱液,再生后骨炭在层高为 50 cm,停留时间 15 min,原水氟浓度为 5 mg/L 条件下连续处理实验,结果如表 2 所示。

表 2 不同条件再生后骨炭连续处理结果

再生时间/h	48	20	30	50
再生液浓度/%	0.5	1	1.5	1
吸附容量/mg/g	0.53	0.56	0.63	0.50
通水倍数	90	92	95	88

实验结果表明,骨炭在氢氧化钠再生液浓度 0.5 % ~ 1.5 % 范围,浸泡时间 20 ~ 50 h 条件下再生后除氟效果差别不大,连续处理实验的有效运行时间、通水倍数和吸附容量基本相同。

5 实际高氟水处理实验

使用活性氧化铝和骨炭为除氟剂,对陕西大荔县许庄镇黄都村高氟水进行了除氟实验,并对处理前后的水质进行了分析,结果如表 3。该村机井水中氟离子浓度为 5.3 mg/L,大大超出国家饮用水标准。除氟剂层高均为 30 cm,停留时间为 15 min。实验结果如图 9 所示。实验结果显示,吸附剂量分别为 410 g 和 320 g,体积均为 450 mL 的活性氧化铝和骨炭吸附层能够处理高氟水约为 90 L、40 L,两种除氟剂的通水倍数约为 210、90,与氟化钠配水实验结果基本一致。表 3 表明处理后各项水质指标均达到国家饮用水卫生标准。

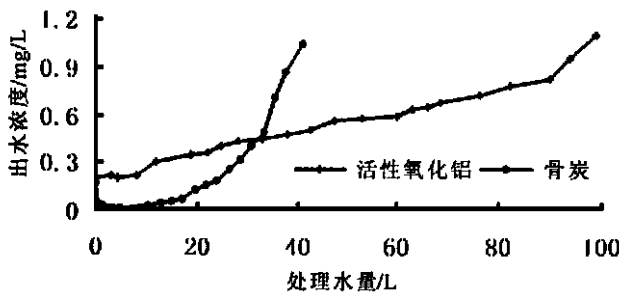


图 9 活性氧化铝和骨炭实际处理曲线

表 3 处理前后水质与饮用水标准的比较

检测项目	饮用水标准[GB 5749-85]	原水指标	处理后指标	
			活性氧化铝	骨炭
色	15 度	0	0	0
浊度(N TU)		0.32	0.2	0.21
臭和味	无	无	无	无
肉眼可见物	不得含有	无	无	无
pH 值	6.5—8.5	8.56	7.10	8.35
总硬度(CaCO ₃ 计)/mg/L	450	144	115	110
铁/mg/L	0.3	0.01	0.008	0.01
SO ₄ ²⁻ /mg/L	250	55.96	216.78	41.36
氯化物/mg/L	250	163.92	153.65	161.93
氟化物/mg/L	1.0	5.3	0.1~ 1.0	0.1~ 1.0
砷/mg/L	0.05	0.03	0.002	0.001
硒/mg/L	0.01	0.002	0.002	0.002
铅/mg/L	0.05	0.00	0.00	0.00
镉/mg/L	0.01	0.000 1	0.00	0.00
汞/mg/L	0.001	0.00	0.00	0.00
碳酸盐硬度(CaO 计)/mg/L		14.2	0	6.31
重碳酸盐硬度(CaO)/mg/L		224.32	175.25	161.93

6 结 论

活性氧化铝和骨炭都能有效去除高氟水中的氟化物,二者平衡吸附容量基本相同,但连续处理停留时间对骨炭影响更大,活性氧化铝连续处理停留时间控制在 15 m in 左右效果较好,骨炭停留时间应适当延长 再生条件活性氧化铝以 1 %~ 2 % 硫酸铝溶液浸泡 30~ 50 h 为宜,骨炭以 1 % 氢氧化钠浸泡 20~ 30 h 效果较好.两种除氟剂处理后的水质符合饮用水水质标准,不会产生新的污染物

参考文献:

[1] Wang X C Fluoride contamination of groundwater and its impacts on human health in InnerMongolia area[J] J Water SRT—A qua, 1999, 48(4): 146-153

[2] 吴王锁,岳廷盛,许君政 含氟饮用水降氟的简便方法及机理[J] 水处理技术, 1993, 19(4): 30

[3] Frederick PontiusW. Regulations in 2000 and beyond[J] Jour. AWWA. 2000, 92(3): 40-54

[4] 陈培康,裴本昌主编 给水净化新工艺 学术书刊出版社[M] 北京 1990: 208-212