

张钰卿, 刘佳, 许兵, 等. 含氟废水处理中的除氟吸附技术研究进展[J]. 净水技术, 2022,41(5):23-29,61.

ZHANG Y Q, LIU J, XU B, et al. Research progress of adsorption technology for defluorination in fluoride-containing wastewater treatment[J]. Water Purification Technology, 2022,41(5): 23-29,61.



扫我试试?

含氟废水处理中的除氟吸附技术研究进展

张钰卿¹, 刘佳², 许兵^{1,*}, 张晓丽¹

(1. 山东建筑大学市政与环境工程学院, 山东济南 250101; 2. 济南水务集团有限公司, 山东济南 250118)

摘要 工业的快速发展使含氟废水大量产生, 水体中过多的氟离子不但危害生态安全, 还会对人体健康造成威胁, 因此, 对工业高氟废水的处理成为目前的热点问题。吸附法是处理含氟废水的有效方法之一, 随着对水质要求的提升, 其处理优势日益突显。按照金属基物质、矿物、工业废弃物、生物质及高分子有机物的分类, 对吸附剂处理效果的研究进行叙述, 并介绍了吸附法与过滤、化学沉淀法、混凝沉淀法和超磁分离技术耦合处理工业废水的应用及研究情况。针对水质合理选择工艺组合, 可实现工业废水经济、高效除氟; 加强吸附剂的实际应用、再生和机理研究, 开发新型吸附剂, 是未来吸附法的研究方向。

关键词 除氟 工业废水 吸附法 吸附剂 除氟工艺

中图分类号: X703;TQ09 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2022)05-0023-08

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2022.05.004

Research Progress of Adsorption Technology for Defluorination in Fluoride-Containing Wastewater Treatment

ZHANG Yuqing¹, LIU Jia², XU Bing^{1,*}, ZHANG Xiaoli¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China;

2. Jinan Water Group Co., Ltd., Jinan 250118, China)

Abstract With the rapid development of industry, a large quantity of fluoride-containing wastewater are produced. Excessive fluorine ions in water not only endanger ecological security, but also pose a threat to human health. Therefore, the treatment of industrial high fluoride wastewater has become a hot issue at present. Adsorption is one of the effective methods to treat fluoride-containing wastewater. With the improvement of water quality requirements, its treatment advantages are becoming more and more prominent. According to the classification of metal-based materials, minerals, industrial waste, biomass and polymer organic matter, the research on the treatment effect of adsorbent is described. The application and research situation of adsorption combined with filtration, chemical sedimentation, coagulation sedimentation and ultra-magnetic separation technology in the treatment of industrial wastewater are introduced. Reasonable selection of process combination according to water quality can realize economic and efficient defluorination from industrial wastewater. Strengthening the practical application, regeneration and mechanism research of adsorbents and developing new adsorbents are the research orientation of adsorption method in the future.

Keywords defluorination industrial wastewater adsorption method adsorbent defluorination process

[收稿日期] 2021-06-25

[作者简介] 张钰卿(1996—), 男, 硕士, 研究方向为污水除氟, E-mail: 1733435964@qq.com。

[通信作者] 许兵(1977—), 男, 博士, 副教授, 研究方向为污水生态化处理及雨水综合利用, E-mail: xubing1977@sdjzu.edu.cn。

氟化工产业被誉为现代“黄金产业”, 在国家发展中占有重要地位^[1], 氟化工产品也被广泛应用于诸多行业, 如玻璃、造纸、制药、冶金、电子、光伏等。随着工业的蓬勃发展, 高浓度含氟废水也在大量产生, 如石英制品废水中氟离子质量浓度可达 50~200 mg/L^[2]、长石选矿废水中氟离子质量浓度可达

1 064 mg/L^[3]、铝电解废旧阴极的浮选废水中氟离子质量浓度可达 19 000 mg/L^[4]。水体中过量的氟会污染土壤,形成固体污染源;氟污染对植物有毒害作用,抑制农作物的新陈代谢,降低产量;人体氟摄入过量容易患氟斑牙、氟骨症等疾病,对人体健康带来极大威胁^[5]。我国《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中规定氟化物一级排放标准为不超过 10 mg/L,《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中规定 I 类、II 类、III 类水域中氟化物含量不超过 1.0 mg/L,IV 类、V 类水域中氟化物含量不超过 1.5 mg/L。因此,加强对工业废水中氟离子的去除不仅是对环境的有效保护,也是对人体健康的保障。

废水除氟常用的方法有化学沉淀法^[6]、混凝沉淀法^[7]和吸附法^[8]。化学沉淀法利用钙离子与氟离子生成沉淀的方式进行除氟,是处理高浓度含氟工业废水的经济、有效的方法,但处理效果有限,一般可处理至 20~30 mg/L,且容易产生大量废渣。混凝沉淀法通过混凝剂形成的胶体与氟离子凝聚为絮凝体,沉降后固液分离实现氟离子的去除,该方法简单稳定,但由于受成本和污泥量的影响,混凝沉淀适用于低浓度含氟废水。吸附法是通过静电作用、络合作用、离子交换等实现对氟离子的吸附、收集,进而进行分离的过程,相比于前两种方法其产生的废渣量少,能适应较大的 pH 范围,运行管理方便,且部分吸附剂可再生使用。由于受吸附容量、吸附效率、选择性吸附等因素的限制,吸附法除氟常被应用于饮用水和低浓度含氟废水处理领域。工业废水氟离子浓度高且成分复杂,采用单一的除氟方法往往不能满足排放条件,吸附法作为深度处理的重要环节可与化学沉淀、混凝沉淀等方法形成组合工艺,依托吸附剂的吸附作用,使前段处理出水的氟离子浓度进一步降低,满足排放标准的同时还可大大提升出水氟离子浓度的稳定性,在废水除氟上具有广阔的发展前景。本文介绍了金属基物质、矿物、工业废弃物、生物质及高分子有机物用于工业废水处理的研究现状以及吸附法与其他工艺耦合处理实际废水的应用情况,并对今后的发展方向进行展望。

1 吸附剂

1.1 金属基物质

金属氧化物对带负电的氟离子有较强的亲和力,是一类高效的除氟剂。目前应用较多的为铝基

吸附剂,特别是活性氧化铝,其运行稳定、价格低廉,但自身吸附容量低,受 pH 影响较大(在碱性条件下吸附能力下降),通过改性提升氧化铝的比表面积是增强吸附能力的有效方法之一。张婷等^[9]制备了比表面积高达 409.03 m²/g 的介孔氧化铝微粉,该吸附剂在碱性条件下,投加量为 20 g/L 时除氟率可达 94.2%,吸附量可达 9.28 mg/g。除多孔构造外,层状结构也有利于吸附位点的增加。Yang 等^[10]灼烧富马酸铝金属有机骨架化合物得到非晶态多孔层状 Al₂O₃ 来去除工业硫酸锌溶液中的氟离子,该吸附剂投加量为 10 g/L,在适宜条件下处理 120 min 可得到较好的除氟效果,吸附量最高可达 12.05 mg/g;且吸附饱和后可依次经过氢氧化钠、硫酸浸泡再生,5 次循环后除氟率依旧保持在 90% 以上。近年来,探寻新的金属基吸附材料成为研究热点(表 1),针对它们的研究也多集中在吸附量和对氟离子的选择性吸附上,特别是纳米材料和金属复合氧化物。纳米材料得益于其表面效应,有着很大的比表面积和化学活性。Borghain 等^[11]分别用溶胶-凝胶法和水热法合成了多孔氧化镁纳米结构,制得的 3 种氧化镁均有极高的吸附量和吸附效率,在处理高氟废水上极具潜力。由于金属之间的协同作用,金属复合氧化物对氟离子的吸附能力明显增强。Chen 等^[12]研究指出铁-钛氧化物纳米吸附剂在吸附容量上强于铁氧化物和钛氧化物,且该吸附剂并不是铁、钛两种金属氧化物的简单混合,生成的 Fe-O-Ti 键和表面的羟基为吸附提供了活性位点。此外,金属氧化物与其他无机、有机物质形成的复合材料在除氟上可以做到优势互补。一方面,无机、有机物质成为金属氧化物的载体,提升废水除氟过程的稳定性,另一方面,复合材料可以减少高造价金属的用量,降低成本。

层状双金属氢氧化物(LDHs)包括水滑石和类水滑石化合物,由带正电荷的主体层板和层间阴离子构成,具有良好的层间阴离子交换性和记忆效应,经过焙烧后可得到金属复合氧化物,使其吸附性能显著提升。Teixeira 等^[20]以工业废水为原料,通过制备三元 Mg-Mn-Al LDHs 来去除废水中的锰,然后将 Mg-Mn-Al LDHs 高温灼烧后制得的吸附剂处理氟离子质量浓度为 162 mg/L 的工业废水,其投加量约为 37.6 g/L 时除氟率可达 95.11%,吸附量可达 4.1 mg/g。可见锰离子的存在并没有对氟离子的去

表 1 几种金属基物质的适宜 pH 值、吸附容量和最大影响离子

Tab. 1 Suitable pH Value, Adsorption Capacity and the Most Influential Ions of Several Metal-Based Substances

吸附剂	适宜 pH 值	吸附量/(mg·g ⁻¹)	最大影响离子	参考文献
多孔纳米结构 MgO	6.7	5 716~15 691	HPO ₄ ²⁻	[11]
铁-钛氧化物纳米吸附剂	-	47.0	-	[12]
γ-Fe ₂ O ₃ 纳米微粒	3.6~6.0	3.65	-	[13]
负载 MnO ₂ 陶器	7.15	9.02	SO ₄ ²⁻	[14]
负载 ZrO ₂ 生物炭	3~9	11.04	HCO ₃ ⁻	[15]
聚吡咯/HSnO 纳米复合材料	3.5~8.5	28.99	PO ₄ ³⁻	[16]
HBOs(由 Bi ₂ O ₃ 制备)	4~9	1.93	SO ₄ ²⁻ /Cl ⁻	[17]
La、Fe 复合氧化物纳米微粒	3~10	14.49	-	[18]
CeO ₂ -ZrO ₂ 纳米笼	3.5~4.5	175	HCO ₃ ⁻	[19]

除造成干扰,这是由于两者在处理位于 LDH 结构中的不同位置,锰位于由六个羟基组成的八面体结构的中心,而氟位于与八面体薄片交替的层间,这得益于 LDHs 的结构优势。

1.2 矿物

黏土矿物指主要包含铝、镁等物质的含水硅酸盐矿物,其具有离子交换性、吸水膨胀性等特点,可用于吸附重金属、有机物、氟等,但吸附能力有限,一般需要进行改性处理。沸石具有架状结构和大量孔隙,是除氟上常用的黏土矿物。Zhang 等^[21]制备了 CaCl₂ 改性沸石,适宜 pH 值为 5~7,吸附量可达 1.766 mg/g,投加量为 50 g/L 下,该吸附剂处理铝工业废水 6 h 后可使氟离子质量浓度从 82.93 mg/L 降至 9.06 mg/L,吸附饱和后的改性沸石可通过氢氧化钠浸泡再生,但吸附容量出现了明显下降;该吸附剂的除氟可分为两步,首先氟离子以较快的速率吸附在改性沸石表面,然后是孔隙中发生的慢速内扩散过程。因此,对沸石进行预处理去除孔隙内的杂质有助于其吸附能力的提升。膨润土主要成分为蒙脱石,蒙脱石具有层状结构,彭明国等^[22]使用半干法制备了羟基钙膨润土使其处理含量为 120 mg/L 的含氟模拟废水,该吸附剂通过表面氟化钙的生成和层间的离子交换实现对氟离子的去除,投加量为 2.5 g/L 时,160 min 达到吸附平衡,当 pH 值=1.72 时最大吸附量可达 31.83 mg/g。还有一些黏土矿在碱性条件下表现出良好的吸附能力。凹凸棒石又称坡缕石,具有特殊的层链状结构,Yin 等^[23]对天然富钙凹凸棒石进行 700 °C 高温焙烧,制得的吸附剂处

理高质量浓度含氟废水(200~2 000 mg/L)的除氟率可达 90%以上,吸附剂投加量为 20 g/L,适宜 pH 值为 7~10,吸附量可达 140.1 mg/g;该吸附剂主要通过氟化钙的形成以及氟离子与吸附剂表面羟基的络合作用实现除氟,吸附达到饱和后可通过氢氧化钠溶液进行再生,且除氟效果在两个使用周期内较为理想。高岭石又称高岭土,具有层状结构,卢承龙等^[24]指出高岭石在低 pH 和高 pH 的情况下除氟率更高,除氟率与 pH 的关系曲线呈 U 型,pH 值为 1.5 时吸附量可达 8.024 4 mg/g;此外,在处理 pH 值为 13 的模拟废水时,投加量为 10 g/L 时,该吸附剂除氟率可达 82.44%,这与强碱作用下高岭石的层间距变化有关。

硅藻土主要成分为 SiO₂,是一种生物成因的硅质岩石,具有特殊的多孔构造,可用于处理废水中的细菌、有机物、重金属、氟等。郭正景等^[25]将活化后的硅藻土用于某矿山废水除氟、砷,无需投加其他药剂,加药量达到 0.8 g/L 后处理 60 min 时废水达到排放标准,氟离子质量浓度从 5.12 mg/L 降至 0.83 mg/L,简化了工艺流程,处理过程高效且价格低廉,适合长期运行。

多种矿物复合或合成矿物也可用于除氟。王恩文等^[26]以改性层状黏土、层状炭质矿物、无定型硅土等为原料制备轻质多孔吸附材料来处理石英纯化废水,该吸附剂适合偏碱性的环境,投加量为 20 g/L 时,在适宜条件下处理 90 min 可使氟离子质量浓度从 3 590.00 mg/L 降至 118.47 mg/L,最高吸附量可达 308.86 mg/g,且通过盐酸再生后吸附效果良好,

循环使用 5 次后除氟率仍保持较高水平。

1.3 工业废弃物

采矿工业产生的废石会占用大面积土地,且在雨水侵蚀作用下有土壤重金属污染的风险,因此,需要对废石进行合理化利用。废石中含有多种黏土矿物,Lü 等^[27]用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 改性废石处理选矿废水中的氟和砷,改性后的废石表面变得疏松,层间距增大且改变了表面电位,有利于静电吸引过程,氟离子、 HAsO_4^{2-} 与废石羟基的配位体交换也起到了关键作用;该吸附剂最佳除氟率和除砷率分别为 86.13% 和 98.13%,适宜投加量为 10 g/L,最大吸附量可达 11.3 mg/g,效果安全稳定,不会造成二次污染。煤矸石是煤伴生废石,陈乐^[28]以煤矸石为原料制备了含有微介孔的 NaA 沸石,该吸附剂的投加量为 3 g/L,在适宜条件下处理含量为 15 mg/L 的含氟废水 60 min,除氟率可达 98.11%,其吸附量(4.91 mg/g)为原煤矸石的 3~5 倍。

燃煤过程会产生大量粉煤灰和煤渣,粉煤灰又称飞灰,是粒径在 1~100 μm 的微小灰粒,其成分复杂且极易污染大气,但粉煤灰中存在的二氧化硅、金属氧化物等物质又使其有着优良的吸附性能。Epshtein 等^[29]在处理磷酸工业废水新工艺中选择粉煤灰-石英砂混合物作为吸附剂用于硅反应器除氟阶段,可使氟离子质量浓度从 4 100 mg/L 降至无检出,且除氟后产生的六氟硅酸盐沉淀物还可作为副产物用于高新技术产业。煤渣主要成分是硅、铝、铁、钙、镁的氧化物等,其大量堆放不仅占用土地还容易造成环境污染。与粉煤灰类似,酸改性可以破坏煤渣原有的结构,使其孔隙、比表面积增大,吸附位点增多。程伟玉等^[30]使用硫酸改性煤渣处理含量为 400 mg/L 的含氟废水,投加量为 20 g/L、pH 值为 5 时除氟率可达 78.36%,吸附量可达 15.672 mg/g,可考虑用于高浓度工业废水的初步处理^[31]。

冶金会带来大量废渣。赤泥是一种有色金属渣,产自于铝土矿提取氧化铝过程,主要成分为硅、铝、铁、钙的氧化物等。马淞江等^[32]制备了赤泥负载铈吸附剂,该吸附剂投加量为 4 g/L 时,在适宜条件下处理含量为 40 mg/L 的含氟废水 90 min,除氟率可达 98% 以上,吸附量可达 61.35 mg/g。邹瑜^[33]使用钨冶炼渣处理钨冶炼废水中的氟、磷、砷,投加量为 500 g/L 时,在适宜条件下处理 30 min 可使废

水中的氟、磷、砷浓度达到国家工业废水排放标准,吸附量最高可达 0.58 mg/g;其中,钨冶炼渣的羟基磷酸钙组分可通过羟基与氟离子的交换,生成更稳定的氟磷酸钙,且酸性条件下有利于该过程的进行。炉渣产生于火法冶金过程,可经过加工后实现综合利用。Islam 等^[34]对炉渣进行热活化处理,制得的吸附剂在 35 min 达到吸附平衡,投加量为 5 g/L 时,最佳反应 pH 值为 6~10,吸附量可达 8.07 mg/g。改性炉渣中的氧化钙是除氟的主要物质,除表面吸附外,内部扩散过程可使吸附量进一步增加,升高温度有利于氟离子运输、扩散到吸附剂的孔隙中。地质聚合物是一种具有三维立体网状凝胶结构的无机聚合物,多用于建筑和材料领域。Wang 等^[35]以炉渣为原料制备了负载 CeO_2 地质聚合物微球,该吸附剂适合在酸性条件下除氟,适宜投加量为 1 g/L,对氟离子的吸附有较好的固化效果,吸附量可达 121.77 mg/g,其相较于纳米颗粒和金属有机骨架化合物具有较高的经济效益,且球状吸附剂更具有实用性。

1.4 生物质

生物质材料多取自于农业、林业和畜牧业生产的农作物、木材、骨骼、粪便等,大部分材料绿色天然,且其表面有丰富的含氧官能团,经加工改性后对氟离子有优良的吸附能力。骨炭由家畜、家禽骨骼加工制得,主要成分为碳酸磷灰石、磷酸钙和碳酸钙,是应用较早的生物质除氟材料。沈小娃^[36]用骨炭处理含量为 20 mg/L 的含氟模拟废水,投加量为 6 g/L 时,在适宜条件下处理 60 min 的除氟率可达 88%,吸附量为 2.93 mg/g,吸附饱和后的骨炭可使用氢氧化钠溶液进行再生,经过 3 次循环后除氟率还可保持在 90%;此外,该吸附剂经 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 改性后吸附容量显著提高,这是由于铝离子载入到骨炭内部,与氟离子形成络合物,强化了除氟过程。相比于骨炭,由农作物及其废弃物制得的生物炭有着更低的成本和更广的适用范围,适合处理大水量工业废水。Mei 等^[15]以油茶籽壳为原料制备了氧化锆生物炭,最佳投加量为 1.6 g/L,适宜 pH 值为 3~9,吸附量可达 11.04 mg/g,氧化锆负载于生物炭表面,其吸附过程主要通过氟离子与氧化锆上的羟基进行离子交换实现,饱和后的吸附剂可通过氢氧化钠溶液浸泡完成再生,再生 3 次后吸附量会降低一

半以上。Zhang 等^[37]制备了铝改性玉米秸秆生物炭,该吸附剂含有更高的极性、更多的芳香性和含氧官能团,表面的 AlOOH 片状物和氧化铝形态化合物的存在有利于吸附的进行,该吸附剂投加量为 1 g/L 时,吸附量可达 81.65 mg/g,在处理氟、镉共存废水时明显优于原生物炭。

1.5 高分子有机物

高分子有机物如纤维素、淀粉、腐植酸等有着丰富的活性基团(羧基、氨基、羟基),可用于去除多种离子,也为金属离子改性提供了便利。邓慧等^[38]制备了负载锆的胶原纤维吸附剂,适用 pH 值为 4~9 (此时吸附量稳定在 30~40 mg/g),该吸附剂在适宜条件下处理高氟地下水(吸附剂投加量约为 0.25 g/L)和模拟工业废水(处理水量和吸附剂体积比小于 146.25)均可满足饮用水标准,但吸附剂制备时锆离子不宜过量,过多的锆离子会以白色沉淀的形式附着在胶原纤维表面从而减弱吸附效果。腐植酸是一种具有“海绵状”结构的高分子有机酸,有着良好的生理活性和较大的比表面积,其相关物质在吸附方面也具备一定的优势。刘咏等^[39]制备了铝盐和钙盐改性腐植酸钠吸附剂,铝和钙都可以促进腐植酸钠的凝聚,且三者的协同作用进一步提升了除氟效果;该吸附剂具有良好的稳定性,适用 pH 值为 5~9,最高吸附量可达 208.77 mg/g,在处理太阳能电池厂废水时其吸附效果明显优于 γ -Al₂O₃,且在

投加量上改性腐植酸钠(10 g/L)远低于 γ -Al₂O₃(160 g/L)。海藻酸盐、羧甲基纤维素可与金属阳离子交联形成凝胶,凝胶因其空间网状结构而具有吸附和离子交换能力。Wu 等^[40]制备了负载钙、铝的双功能海藻酸盐/羧甲基纤维素微球吸附剂去除废水中的铀和氟,该吸附剂的凝胶强度优于单一使用海藻酸盐或羧甲基纤维素制备的吸附剂,其在适宜条件下处理氟离子质量浓度为 100 mg/L 的废水,吸附量可达 35.98 mg/g,除离子交换外,钙、铝与氟的配位反应促进了除氟过程。

1.6 吸附剂的比较

表 2 为 5 类吸附剂的优缺点和处理废水类型。金属基物质在处理效果上最佳,且其组成、结构等具有一定的可调控性,一直是吸附剂研究的热门,但其成本相对较高,共存的阴离子容易对除氟造成干扰;除以金属基物质为主体外,其他吸附剂也可以通过负载金属离子或形成复合物的方式提升吸附性能;矿物、生物物质、高分子有机物类吸附剂多取材天然,在成本、安全方面具备优势,但对氟离子的选择性吸附能力较低。改性处理有助于改善这 3 种吸附剂的物理性质和化学稳定性。工业废弃物一般经过加工后才能作为吸附材料,面对工业发展带来的大量固体废弃污染物和日渐提高的环境安全要求,工业废弃物作为除氟剂进行再利用具有重要意义。

表 2 5 类吸附剂的比较
Tab. 2 Comparison of Five Types of Adsorbents

吸附剂类型	优点	缺点	处理废水类型
金属基物质	吸附效率高、选择性吸附效果好	出于对使用寿命的考虑,其对进水水质要求较高,且须注意金属离子的溶出	化工、火力发电废水等
矿物	成本较低、处理效果稳定	吸附性能需要通过改性进一步提升	冶金、选矿废水等
工业废弃物	可以实现以废治废,降低处理成本	需注意二次污染问题	化工、冶金、选矿废水等
生物物质	材料来源广泛、成本低、可再生	难以处理较极端条件下的废水,稳定性有待加强	化工废水等
高分子有机物	绿色安全、易于降解	机械强度、吸附容量较低	化工、光伏产业废水等

2 吸附法耦合其他工艺除氟应用研究

2.1 过滤-吸附工艺

过滤-吸附工艺适用于水质成分简单、氟离子浓度不高的情况。薛志伟^[41]针对河南某煤化工循环外排水氟离子质量浓度(3~5 mg/L)超标问题,增加多介质过滤和活性氧化铝除氟装置,工艺流程如

图 1 所示。多介质过滤器采用无烟煤石英砂作为滤料,用于去除水中杂质、悬浮物,以提高活性氧化铝的使用寿命。活性氧化铝吸附饱和后采用硫酸铝溶液浸泡再生,再生后的废液进行脱水,产生的污泥可与煤渣混合制成工程用砖。装置设计处理量为 500 m³/h,经过处理后出水氟离子质量浓度 ≤ 1 mg/L。

该工艺需要注意滤料种类和粒径的选择应与吸附剂相适应,过滤是为了让水质澄清,同时也应为后续的吸附工作做好预处理,使吸附剂处于较适宜的吸附条件。

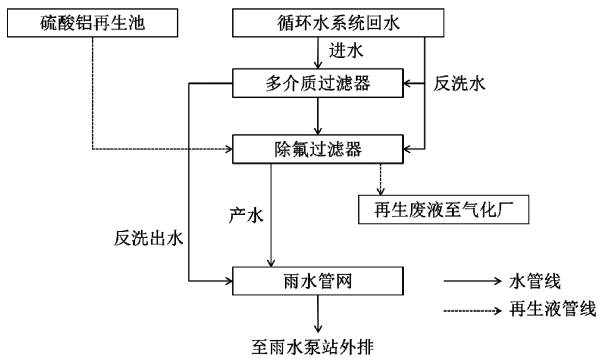


图 1 过滤-吸附工艺流程图^[41]

Fig. 1 Flow Chart of Filtration-Adsorption Process^[41]

2.2 化学沉淀-吸附工艺

化学沉淀法适合处理高浓度的含氟废水,可作为一级处理工艺,其中氟化钙的生成情况影响着除氟效果的优劣,但化学沉淀法处理效果不稳定,处理后出水浓度难以达到排放标准,其后适合添加吸附装置作为深度处理段。蒋颖^[3]以氟离子质量浓度为 1 064 mg/L 的长石选矿废水为处理对象,选择熟石灰-工业级氯化钙作为沉淀剂,投加晶种萤石以提升去除效果,然后选择镁铝类水滑石作为吸附剂,处理后氟离子质量浓度降至 1.43 mg/L,且 COD_{Cr}、总氮等指标均达到排放标准,工艺流程如图 2 所示。增加吸附段后,有助于提高出水的稳定性,且与单纯使用吸附法相比,该工艺有着更广阔的使用范围。但在运行过程中应注意化学沉淀段的出水以及沉降情况,避免氟化钙附着在吸附剂表面对吸附过程造成干扰。

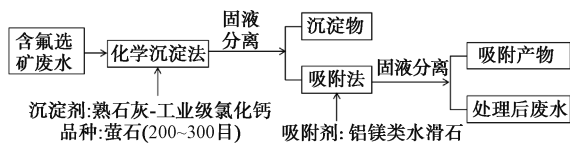


图 2 化学沉淀-吸附工艺流程图^[3]

Fig. 2 Flow Chart of Chemical Sedimentation-Adsorption Process^[3]

2.3 化学沉淀-混凝沉淀-吸附工艺

混凝沉淀法和吸附法都可作为深度处理段,在化学沉淀后加入混凝沉淀处理,一方面可以通过混

凝沉淀去除其他污染物,另一方面混凝剂可以促进沉降,进一步降低氟离子浓度,减轻吸附剂的处理压力。董建威^[2]采用化学沉淀-混凝沉淀-吸附组合工艺处理某石英制品企业的高浓度含氟废水,工艺流程如图 3 所示。沉淀剂选择 Ca(OH)₂ 溶液和 CaCl₂ 溶液,混凝剂为聚合氯化铝(PAC),絮凝剂为聚丙烯酰胺(PAM),吸附剂为活性氧化铝(吸附饱和后,再生液以与废水相反的流向进入除氟器),氟离子质量浓度可从 50~200 mg/L 降至 5 mg/L 以下。化学沉淀-混凝沉淀-吸附工艺可用于处理成分较为复杂的工业废水,且处理效果稳定,对吸附剂友好。但化学沉淀、混凝沉淀受 pH 影响较大,在实际处理时应根据废水的性质合理选择药剂和投加量,以降低处理成本。

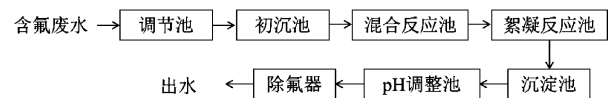


图 3 化学沉淀-混凝沉淀-吸附工艺流程图^[2]

Fig. 3 Flow Chart of Chemical Sedimentation-Coagulation Sedimentation-Adsorption Process^[2]

2.4 超磁分离-吸附工艺

超磁分离技术是在水体中投加混凝剂的同时投加磁种,通过磁混凝反应使水体中不带磁性的污染物形成磁性絮团,使用超磁分离机强化固液分离达到除氟的目的。相比于传统混凝沉淀法,其处理过程快速高效,且后续的污泥处理得以简化,再通过吸附可大大提升氟离子的去除率。何嵩德等^[42]使用超磁分离-吸附法处理高浓度含氟废水,氟离子质量浓度可从 816 mg/L 降至 1 mg/L 以下,其工艺流程如图 4 所示。沉淀剂选择 CaCl₂,混凝剂为 PAC,助凝剂为 PAM,吸附剂为碳基磷灰石,在碱性条件下进行超磁分离仅投加足量 CaCl₂(2 g/L)除氟率便可达 95%以上,节约了 PAC 的投加成本。

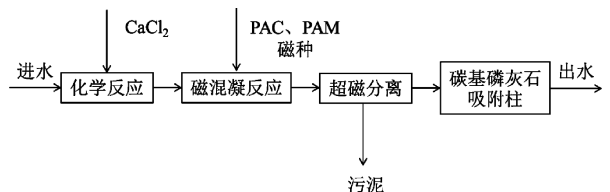


图 4 超磁分离-吸附工艺流程图^[42]

Fig. 4 Flow Chart of Ultra-Magnetic Separation-Adsorption Process^[42]

3 总结与展望

在除氟过程中,根据工业类型和水质的不同,合理选择除氟工艺和药剂可起到事半功倍的效果。吸附法处理效果的优劣由吸附剂自身的性能决定,众多研究也是围绕吸附剂进行展开。首先,吸附剂的实用性问题关系到除氟工艺的效能和成本,目前,吸附法的应用多为吸附剂填充反应器的形式进行动态除氟,而许多研究在此方面存在欠缺,且吸附剂在处理不同类型的含氟废水时其性能存在差异。因此,需要加强对实际工业废水的除氟应用研究、扩大可处理工业废水的范围,吸附剂的制备成本也应控制在合理区间。再者,吸附饱和后吸附剂的更换会降低运行效率、增加运行成本,且部分吸附剂再生困难,不利于循环使用,因此,增加再生及后续处置的研究、提升吸附剂的使用寿命和再生能力是目前吸附除氟的迫切需求。对于可再生的吸附剂,再生药剂(酸、碱、盐溶液)的使用成本控制 and 再生废液的合理处置是实现吸附剂循环、经济实用的保障;对于已经不能再生的吸附剂,其无害化处理可有效避免二次污染。同时,加强对吸附的机理研究,克服干扰因素,有助于新型吸附剂的开发,也可以更好应用于实际工艺处理,扩充吸附剂的适宜工况。此外,探寻新的材料和制备改性工艺,开发高性价比、绿色安全可再生的新型吸附剂依然是研究的重要方向。

参考文献

- [1] 薛旭金. 无机氟化物的现状及发展方向[J]. 无机盐工业, 2014, 46(5): 1-5.
- [2] 董建威. 初沉-混凝沉淀-吸附工艺处理高浓度含氟废水工程实例[J]. 工业水处理, 2014, 34(8): 82-84.
- [3] 蒋颖. 化学沉淀-吸附复合工艺处理含氟选矿废水的研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2020.
- [4] 程浩铭. 高氟废水处理研究方法研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2019.
- [5] 罗文婷, 张鑫, 高旭波. 运城盆地人类活动氟污染的环境效应研究[J]. 安全与环境工程, 2017, 24(2): 46-52.
- [6] 高海生, 李瑞, 樊彩梅. 化学沉淀法处理酸性含氟废水研究[J]. 水处理技术, 2014, 40(11): 107-110, 114.
- [7] GAN Y H, WANG X M, ZHANG L, et al. Coagulation removal of fluoride by zirconium tetrachloride: Performance evaluation and mechanism analysis[J]. Chemosphere, 2019, 218: 860-868. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.11.192.
- [8] KUMARI U, SIDDIQI H, BAL M, et al. Calcium and zirconium modified acid activated alumina for adsorptive removal of fluoride: Performance evaluation, kinetics, isotherm, characterization and industrial wastewater treatment[J]. Advanced Powder Technology, 2020, 31(5): 2045-2060. DOI: 10.1016/j.appt.2020.02.035.
- [9] 张婷, 刘桂华, 陈斌斌, 等. 高比表面积氧化铝微粉从碱性废水中除氟[J]. 材料导报, 2020, 34(4): 4020-4024, 4055.
- [10] YANG K, LI Y F, ZHAO Z J, et al. Amorphous porous layered- Al_2O_3 derived from AlFu MOFs as an adsorbent for removing fluorine ions in industrial ZnSO_4 solution [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2020, 153: 562-571. DOI: 10.1016/j.cherd.2019.11.019.
- [11] BORGHAIN X, BORUAH A, SARMA G K, et al. Rapid and extremely high adsorption performance of porous MgO nanostructures for fluoride removal from water[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 305: 112799. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.112799.
- [12] CHEN L, HE B Y, HE S, et al. Fe-Ti oxide nano-adsorbent synthesized by co-precipitation for fluoride removal from drinking water and its adsorption mechanism [J]. Powder Technology, 2012, 227: 3-8. DOI: 10.1016/j.powtec.2011.11.030.
- [13] JAYARATHNA L, BANDARA A, NG W J, et al. Fluoride adsorption on γ - Fe_2O_3 nanoparticles [J]. Journal of Environmental Health Science & Engineering, 2015, 13(1): 1-10. DOI:10.1186/s40201-015-0210-2.
- [14] SIVASANKAR V, RAMACHANDRAMOORTHY T, DARCHEN A. Manganese dioxide improves the efficiency of earthenware in fluoride removal from drinking water [J]. Desalination, 2011, 272(1): 179-186. DOI: 10.1016/j.desal.2011.01.021.
- [15] MEI L P, QIAO H H, KE F, et al. One-step synthesis of zirconium dioxide-biochar derived from camellia oleifera seed shell with enhanced removal capacity for fluoride from water[J]. Applied Surface Science, 2020, 509: 144685. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.144685.
- [16] PARASHAR K, BALLAV N, DEBNATH S, et al. Rapid and efficient removal of fluoride ions from aqueous solution using a polypyrrole coated hydrous tin oxide nanocomposite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 476: 103-118. DOI: 10.1016/j.jcis.2016.05.013.
- [17] SRIVASTAV A L, SINGH P K, SRIVASTAVA V, et al. Application of a new adsorbent for fluoride removal from aqueous solutions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 263: 342-352. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.04.017.
- [18] ADITHYA G T, RANGABHASHIYAM S, SIVASANKARI C. Lanthanum-iron binary oxide nanoparticles: As cost-effective fluoride adsorbent and oxygen gas sensor [J]. Microchemical Journal, 2019, 148: 364-373. DOI: 10.1016/j.microc.2019.05.003.

(下转第 61 页)

- 效能及机制[J]. 环境科学学报, 2020, 40(10): 3590-3597.
- [36] 王皓, 钱琪卉, 丁瑞睿, 等. 电解强化人工湿地对农村生活污水中氮磷的去除性能[J]. 环境工程学报, 2021(3): 1-10.
- [37] YAO Z Q, SONG B, LI Z, et al. Effects of submerged plants on the growth of eutrophic algae and nutrient removal in constructed wetlands[J]. Open Access Library Journal, 2016, 3(10): 2333-9705.
- [38] 何强, 龙熙, 周健, 等. 序批式深床人工湿地处理效能分析[J]. 重庆大学学报, 2011, 34(11): 148-154.
- [39] 张翔, 李子富, 周晓琴, 等. 我国人工湿地标准中潜流湿地设计分析[J]. 中国给水排水, 2020, 36(18): 24-31.
-
- (上接第 29 页)
- [19] WANG J, XU W H, CHEN L, et al. Excellent fluoride removal performance by CeO₂-ZrO₂ nanocages in water environment[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 231: 198-205. DOI: 10.1016/j.cej.2013.07.022.
- [20] TEIXEIRA M A, MAGESTE A B, DIAS A, et al. Layered double hydroxides for remediation of industrial wastewater containing manganese and fluoride [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 171: 275-284. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.10.010.
- [21] ZHANG Z J, TAN Y, ZHONG M F. Defluorination of wastewater by calcium chloride modified natural zeolite[J]. Desalination, 2011, 276(1): 246-252. DOI: 10.1016/j.desal.2011.03.057.
- [22] 彭明国, 封红旗, 李志宏, 等. 羟基钙改性膨润土吸附处理含氟废水[J]. 中国给水排水, 2016, 32(21): 90-95.
- [23] YIN H B, KONG M, TANG W Y. Removal of fluoride from contaminated water using natural calcium-rich attapulgite as a low-cost adsorbent[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2015, 226(12): 1-11. DOI: 10.1007/s11270-015-2691-0.
- [24] 卢承龙, 苟晓琴, 韩海生, 等. 天然铝硅酸盐矿物对氟离子的吸附性能研究[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(1): 28-36.
- [25] 郭正景, 简文荣, 卢致明, 等. 活化型硅藻土处理含砷氟工业废水应用研究[J]. 云南冶金, 2019, 48(4): 102-105.
- [26] 王恩文, 郭振华, 雷绍民, 等. 高氟选矿废水的吸附净化技术研究[J]. 矿业研究与开发, 2015, 35(10): 71-74.
- [27] LÜ J F, ZHENG Y X, TONG X, et al. Clean utilization of waste rocks as a novel adsorbent to treat the beneficiation wastewater containing arsenic and fluorine [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 293(4): 126160. DOI: 10.1016/J.JCLEPRO.2021.126160.
- [28] 陈乐. 煤矸石合成 NaA 沸石及对模拟含氟、含磷废水的吸附性能研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古师范大学, 2020.
- [29] EPSHTEIN A, NIR O, MONAT L, et al. Treatment of acidic wastewater via fluoride ions removal by SiO₂ particles followed by phosphate ions recovery using flow-electrode capacitive deionization[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 400: 125892. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125892.
- [30] 程伟玉, 高宇, 张军生, 等. 改性煤渣对含氟废水吸附性能的研究[J]. 山东化工, 2017, 46(11): 181-184.
- [31] 李娟, 刘新春, 余志晟, 等. 煤渣吸附水中氟和砷的研究[J]. 中国科学院大学学报, 2014, 31(4): 471-476.
- [32] 马淞江, 罗道成. 赤泥负载铈吸附剂对废水中氟的吸附性能研究[J]. 水处理技术, 2013, 39(1): 50-54.
- [33] 邹瑜. 钨冶炼渣净化钨冶炼废水新工艺及机理研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2018.
- [34] ISLAM M, PATEL R. Thermal activation of basic oxygen furnace slag and evaluation of its fluoride removal efficiency [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 169(1): 68-77. DOI: 10.1016/j.cej.2011.02.054.
- [35] WANG K T, LEI H Y, MUHAMMAD Y, et al. Controlled preparation of cerium oxide loaded slag-based geopolymer microspheres (CeO₂@SGMs) for the adsorptive removal and solidification of F from acidic waste-water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 400: 123199. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123199.
- [36] 沈小娃. 骨炭去除低浓度含氟废水的实验研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2011.
- [37] ZHANG X Q, QI Y L, CHEN Z H, et al. Evaluation of fluoride and cadmium adsorption modification of corn stalk by aluminum trichloride[J]. Applied Surface Science, 2021, 543: 148727. DOI: 10.1016/J.APSUSC.2020.148727.
- [38] 邓慧, 廖学品. 胶原纤维负载钨(IV)吸附剂的制备及其吸附水中氟离子的研究[J]. 工业用水与废水, 2011, 42(6): 67-70.
- [39] 刘咏, 刘娅, 任越琳, 等. 金属离子改性腐植酸钠吸附剂的制备及其除氟性能[J]. 中国环境科学, 2014, 34(4): 942-950.
- [40] WU L P, LIN X Y, ZHOU X B, et al. Removal of uranium and fluorine from wastewater by double-functional microsphere adsorbent of SA/CMC loaded with calcium and aluminum[J]. Applied Surface Science, 2016, 384: 466-479. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.05.056.
- [41] 薛志伟. 活性氧化铝在工业循环外排水除氟中的应用[J]. 化工设计通讯, 2020, 46(6): 258, 275.
- [42] 何嵩德, 吉青青, 黄光华, 等. 超磁分离+吸附法除高浓度含氟废水试验研究[C]. 北京: 《环境工程》2019年全国学术年会论文集, 2019.