



移动扫码阅读

王吉坤,蒋雯婷,杜松,等. 活性氧化铝对矿井水除氟性能的试验研究[J]. 能源环境保护, 2019, 33(4): 17-21.

WANG Jikun, JIANG Wenting, DU Song, et al. The experimental study on adsorption of fluoride ions in mine water by activated alumina[J]. Energy Environmental Protection, 2019, 33(4): 17-21.

## 活性氧化铝对矿井水除氟性能的试验研究

王吉坤<sup>1</sup>, 蒋雯婷<sup>2</sup>, 杜松<sup>1,\*</sup>, 黄荣法<sup>3</sup>

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司, 北京 100013; 2. 煤科集团杭州环保研究院有限公司, 浙江 杭州 311201; 3. 萍乡煤科环保科技有限公司, 江西 萍乡 337022)

**摘要:** 为了促进活性氧化铝在矿井水除氟工艺中的有效应用, 分析了活性氧化铝粒径、pH、吸附时间、填充量、流速和再生次数对除氟性能的影响。结果表明: 对于 1~2 mm, 2~3 mm, 3~5 mm 三种粒径的活性氧化铝, 粒径 1~2 mm 的活性氧化铝除氟率最高, 可以达到 85%; 选用 1~2 mm 活性氧化铝进行连续吸附试验, 在 pH 5~6 的条件下, 除氟率达到最大值 88%; 除氟率随吸附时间的延长而呈下降趋势, 当吸附时间达到 48 h 后, 除氟率下降显著; 填充量的提高可以在较长吸附时间内保持较高的除氟效果, 而滤速的提高会导致除氟率的下降; 活性氧化铝的除氟能力会随着再生次数的增加而降低, 经过 5 次再生后连续吸附 60 h 的除氟率相比未再生的活性氧化铝下降 5%。

**关键词:** 活性氧化铝; 煤矿井水; 再生; 除氟性能

中图分类号: X752 文献标识码: A 文章编号: 1006-8759(2019)04-0017-05

### The experimental study on adsorption of fluoride ions in mine water by activated alumina

WANG Ji-kun<sup>1</sup>, JIANG Wen-ting<sup>2</sup>, DU Song<sup>1,\*</sup>, HUANG Rong-fa<sup>3</sup>

(1. China Coal Research Institute, Beijing 100013, China; 2. Hangzhou Environmental Protection Research Institute of China Coal Technology & Engineering Group, Hangzhou 311201, China; 3. Pingxiang Coal Science Environmental Protection Technology Co., Ltd., Pingxiang 337022, China)

**Abstract:** In order to promote the application of activated alumina in fluoride removal from mine water, the influences of particle size, pH, adsorption time, adsorption dosage, flow rate, and regeneration time on fluoride removal performance were studied. The results showed that, among all the particle sizes (1~2 mm, 2~3 mm and 3~5 mm), activated alumina with a particle size of 1~2mm provided the highest fluoride removal rate (85%). When activated alumina of this size was selected to carry out continuous defluorination experiments, the highest removal rate (88%) was reached at pH 5~6. Removal rate decreased slightly with adsorption time before 48 hours and significantly after 48 hours. High activated alumina dosage led to a high removal rate for a long time. High flow rate, however, led to a low removal rate. The fluoride removal performance of activated alumina decreased with increasing regeneration time. The 60-hour-adsorption removal rate of activated alumina after five times regeneration was 5% lower than that of fresh activated alumina.

**Key words:** Activated alumina; Mine water; Regeneration; Fluoride removal performance

收稿日期: 2019-03-30

第一作者简介: 王吉坤(1989-), 男, 山东聊城人, 硕士研究生, 研究方向为煤矿矿井水及煤化工废水处理。E-mail: 304336935@qq.com

通讯作者: 杜松(1987-), 男, 黑龙江齐齐哈尔人, 博士研究生, 研究方向为煤矿矿井水及煤化工废水处理。Tel: 13381166663。E-mail: dusong\_2019@126.com

## 0 引言

我国西北地区是重要的产煤区,但水资源严重匮乏。因采煤区的地下水氟化物含量高等原因会导致煤矿开采过程中矿井水氟化物含量超标。据分析国内氟化物超标矿井水的氟化物质量浓度一般为 1~15 mg/L<sup>[1-3]</sup>,如山西、陕北、内蒙古等部分煤矿的矿井水中氟化物含量为 1~10 mg/L,氟含量均超标。

氟是人体必需的微量元素之一,但过量时会引发慢性氟中毒。近年来,水中氟污染对人体健康造成的危害越来越受到重视<sup>[4-6]</sup>。世界卫生组织 WHO(World Health Organization)把饮用水中氟化物质量浓度 0.5~1.5 mg/L 作为对人体有益的最佳浓度范围<sup>[7]</sup>,我国生活饮用水卫生标准(GB5749-2006)规定,氟化物的质量浓度限值为 1.0 mg/L。

含氟废水处理的方法主要有吸附法、混凝沉淀法、电化学法、膜分离法等<sup>[8-12]</sup>。其中吸附法除氟效果好,吸附剂经再生后可多次使用,具有运行费用低、操作简单、占地面积小等优点,但存在处理量较小的问题;沉淀法工艺简单方便,费用低,但仅采用石灰进行沉淀除氟,效果往往不太理想,尾水很难达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)一级排放标准(10 mg/L 以下);反渗透法占地少,处理效果好,可以实现全自动化处理,但反渗透膜价格较高,一次性投资较大。

吸附法是目前饮用水除氟应用最广泛的方法,吸附剂的特性是决定除氟成本和效果的重要因素。目前常用的吸附剂包括活性金属氧化物、骨炭、泥土类吸附剂、沸石、生物质类吸附剂等。其中活性氧化铝法是世界上应用广泛的除氟方法。我国目前 60% 以上的除氟点采用了活性氧化铝<sup>[13-16]</sup>。为了使活性氧化铝广泛应用于煤矿矿井水除氟,本文研究不同粒径的活性氧化铝及不同的除氟工艺条件对除氟效率的影响,首先选用 3 种粒径的活性氧化铝(1~2 mm, 2~3 mm 及 3~5 mm 活性氧化铝)分别进行了除氟实验研究,优选并采用除氟效率最高的活性氧化铝进行不同工艺条件下的除氟试验研究,并对活性氧化铝吸附除氟的反应动力学进行研究,以为工程设计提供参考和借鉴。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要仪器与试剂

仪器:恒温水浴锅、便携式氟度计、pH 计、电子天平、电阻炉等。

试剂:工业 1~2 mm, 2~3 mm, 3~5 mm 活性氧化铝,硫酸(AR),硫酸铝(AR)。活性氧化铝为萍乡煤科环保科技有限公司生产。活性氧化铝的性能参数具体见表 1。

表 1 不同粒径活性氧化铝的性能参数

物性	单位	活性氧化铝		
		1~2mm	2~3mm	3~5mm
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	≥94	≥92	≥92
SiO <sub>2</sub>	%	≤0.1	≤0.1	≤0.1
比表面积	m <sup>2</sup> /g	≥285	≥280	≥280
孔径	cm <sup>3</sup> /g	≈0.5	0.38~0.42	0.38~0.42
堆积密度	g/cm <sup>3</sup>	0.7~0.75	≤0.75	0.68~0.75

### 1.2 原水水质

实验采用某煤矿矿井水,水质指标见表 2。

表 2 矿井水水质指标

序号	水质指标	含量
1	pH	8.09
2	溶解氧(mg/L)	6.32
3	高锰酸盐指数(mg/L)	2.1
4	化学需氧量(mg/L)	17
5	氨氮(mg/L)	0.552
6	总磷(mg/L)	0.08
7	氟化物(mg/L)	14.6
8	铜(mg/L)	0.05
9	总铬(mg/L)	0.03
10	五日生化需氧量(mg/L)	4.2
11	总氮(mg/L)	2.80

### 1.3 实验内容

(1) 选用 3 种粒径的活性氧化铝(1~2 mm, 2~3 mm 及 3~5 mm 活性氧化铝)在相同的实验条件下分别进行连续除氟实验,优选出除氟率最高的活性氧化铝进行除氟工艺条件的实验研究;

(2) 对优选出的除氟率最高的活性氧化铝进行工艺条件中的研究,采用单因素法,分别考察 pH、吸附时间、活性氧化铝装填量、流速对除氟性能的影响,优选出最佳的除氟工艺条件;

(3) 在优选出的最佳工艺条件基础上,研究活性氧化铝再生次数对连续除氟性能的影响。

### 1.4 实验装置

连续吸附实验装置如图 1,吸附柱用有机玻璃管制成,内部装填活性氧化铝(活性氧化铝从设备

顶部加入,装填过程尽量保证装填均匀),矿井水经计量泵由储液罐提升至吸附柱底部,经活性氧化铝吸附后,矿井水从吸附柱顶部流出。采集除氟后的矿井水,分析出水氟含量。吸附柱进水流量通过计量泵转速进行调节,煤矿井水的 pH 值通过向储液罐中加入  $H_2SO_4$  溶液进行调节。

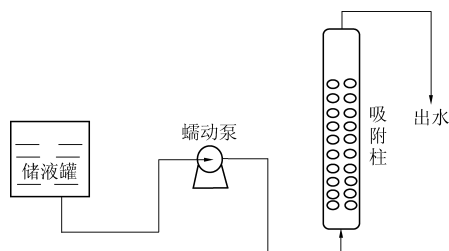


图1 连续吸附实验装置

## 2 结果与讨论

### 2.1 最佳粒径活性氧化铝选择

选用3种粒径的活性氧化铝(1~2 mm, 2~3 mm 及 3~5 mm)分别进行了连续除氟实验。除氟实验条件为:每种活性氧化铝装填量 100 g,进水量 0.45 L/h,进水 pH 6。连续进行除氟 24 h 后,采集出水,检测氟含量,计算除氟率,结果如图 2。

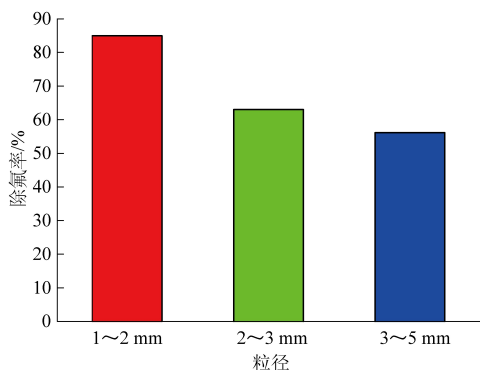


图2 不同粒径活性氧化铝除氟率

由图 2 可看出,不同粒径的活性氧化铝在同等条件下的除氟率不同,粒径越小除氟率越高,其中 1~2 mm 活性氧化铝除氟率最大,达到 85%;粒径越小除氟率越高的原因是活性氧化铝粒径越小,比表面积越大,与同质量的大粒径的活性氧化铝相比,除去水中氟化物的“空间”越大,因此在同等条件下,粒径越小的活性氧化铝除氟率越高。

根据同等条件的不同粒径活性氧化铝的除氟率,最终实验选择 1~2 mm 活性氧化铝进行煤矿井水除氟工艺试验的研究。

### 2.2 工艺条件对除氟性能的研究

#### 2.2.1 pH 对活性氧化铝除氟率的影响研究

选用 1~2 mm 活性氧化铝进行 pH 对活性氧

化铝除氟率的实验研究。除氟实验条件:活性氧化铝装填量 100 g,进水量 0.45 L/h。原水 pH 8.09, pH 通过硫酸分别调节到 3、4、5、6、7、8。在每个 pH 下进行连续除氟 24 h 试验,每隔 4 h 采集出水水样检测氟含量,计算除氟率,结果如图 3。

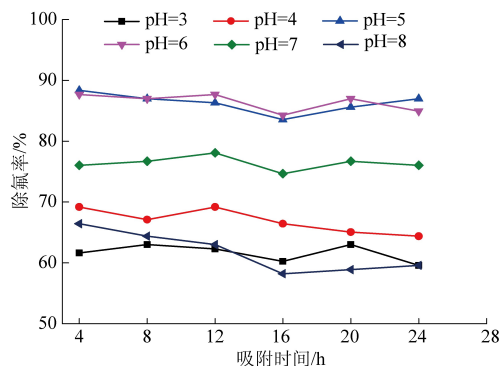


图3 pH对除氟率的影响研究

由图 3 可看出, pH 对除氟率的影响较大,当  $3 < \text{pH} < 7$  时,随着 pH 增大,除氟率逐渐增加;当  $\text{pH} > 7$  时,随着 pH 的增加,除氟率逐渐下降,在 pH 为 5~6 时,除氟率达到最大,为 88%;分析随着 pH 由 3 到 8,除氟率先增大后减小的原因:由于酸性条件下,活性氧化铝表面带正电,对  $F^-$  的静电吸附能力强,随着酸性的增加,  $F^-$  主要以  $HF$  和  $HF_2^-$  形式存在。溶液中有效  $F^-$  浓度降低,导致除氟率降低;在碱性条件下,则是溶液中高浓度的  $OH^-$  与  $F^-$  的离子半径相近,离子间相互竞争活化位点,产生同离子抑制效应,同时表面正电荷减少,对  $F^-$  静电吸附作用减弱,导致除氟率降低。

pH 值对活性氧化铝的吸附效果有显著影响。当 pH 值偏小或者偏大时,活性氧化铝的除氟效果均降低(吸附量明显下降)。以活性氧化铝作除氟剂,预先调节好矿井水的 pH 值,有利于活性氧化铝对氟离子的吸附。活性氧化铝的吸附量,在 pH 值为 5~6 时最佳,因此在活性氧化铝除氟工艺中,采用硫酸溶液调节矿井水 pH 值为 5~6,可提高活性氧化铝的吸附量。

#### 2.2.2 吸附时间对除氟率的影响研究

选用 1~2 mm 活性氧化铝进行吸附时间对活性氧化铝除氟率的实验研究。除氟实验条件:活性氧化铝装填量 100 g,进水量 0.45 L/h,采用硫酸溶液将 pH 调至 6。连续进行除氟实验 60 h,每隔 4 h 采集出水水样检测氟含量,结果如图 4。

由图 4 可看出,吸附时间对除氟率的影响较大,随着吸附时间的延长,除氟率会有降低的趋势,除氟率最大值为 88%,最小值为 70%;分析随

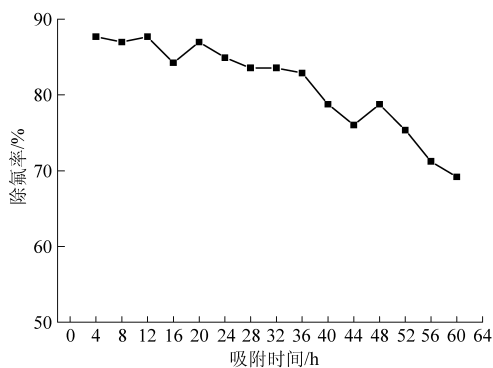


图4 吸附时间对除氟率的影响研究

随着时间延长,除氟率会逐渐降低的原因:由于是连续实验,进水的氟含量不变,但活性氧化铝的活性位点数会随着吸附时间的延长而逐渐降低,活性位点数的减少会导致氟离子没有被吸附的“空间”,进而除氟率会有一定的降低。

随着吸附时间的延长,活性氧化铝的除氟效果会逐渐降低。当吸附时间达到48 h后,除氟率会有明显的下降,因此在活性氧化铝除氟工艺中进行定期的再生处理,可提高活性氧化铝的吸附量,降低处理成本。

### 2.2.3 活性氧化铝投加量对除氟率的影响研究

选用1~2 mm活性氧化铝进行投加量对活性氧化铝除氟率的实验研究。除氟实验条件:进水量为0.45 L/h,采用硫酸溶液将pH调至6。活性氧化铝装填量分别为100、200、300、400、500、600、700、800、900、1 000 g。连续进行除氟实验60 h,每隔10 h采集出水水样检测氟含量,结果如图5。

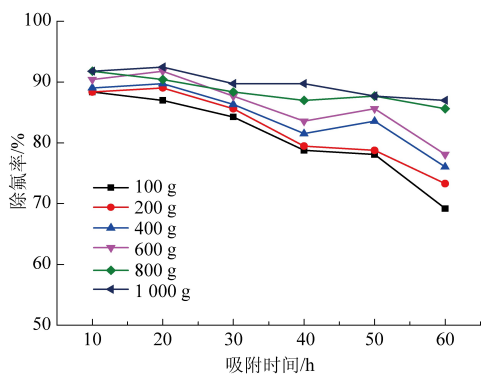


图5 投加量对除氟率的影响研究

由图5可看出,投加量对除氟率的影响较大,随着反应时间的延长,投加量越大的连续除氟试验,除氟率越能保持在较高的水平,而活性氧化铝投加量低的除氟率会有较明显的降低趋势,投加量为1 000 g的除氟率在反应60 h后除氟率仍能

保持在87%左右,投加量为100 g的除氟率在反应60 h后除氟率降至69%;随着反应时间的增加,活性氧化铝投加量越大的连续除氟试验越能延缓除氟率降低的“速度”,但除氟率并未随着氧化铝投加量的增加呈现线性提高。分析原因为活性氧化铝在短时间内进行吸附除氟试验时, $F^-$ 会与表面高结合能的活性点位迅速结合,除氟率会上升较快,达到吸附饱和;但随着投加量增加,高表面能位点数量下降,低表面能位点数量增多并占据主导作用,投加量增加也会增大颗粒之间的碰撞概率,导致颗粒之间相互凝聚,不利于 $F^-$ 吸附。活性氧化铝的除氟能力与投加量有密切的关系。活性氧化铝投加量增加,除氟率虽能在较长时间内保持较高的水平,但会导致活性氧化铝成本及再生费用的增加。因此在活性氧化铝除氟工艺中,选择适当装填量及合适的再生周期,可提高活性氧化铝的吸附量。

### 2.2.4 流速对活性氧化铝除氟率的影响研究

选用1~2 mm活性氧化铝进行流速对活性氧化铝除氟率的实验研究。除氟实验条件:活性氧化铝装填量为100 g,采用硫酸溶液将pH调至6。进水量通过计量泵分别调节为0.45、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0 L/h。连续进行除氟实验24 h,每隔4 h采集出水水样检测氟含量,结果如图6。

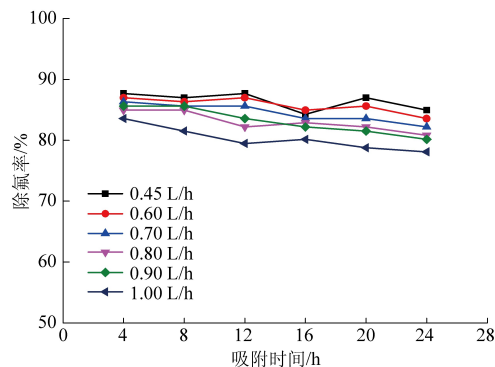


图6 流速对除氟率的影响研究

由图6可看出,流速对除氟率的影响较大,随着流速增大,在同等条件下除氟率降低。流速0.45 L/h,连续实验24 h后除氟率为85%,流速为1.0 L/h连续实验24 h后除氟率为78%;分析随着流速增大,在同等条件下除氟率降低的原因为流速越大,水中氟离子与活性氧化铝的接触时间越短,从而有效吸附的时间越短,因此除氟率会随着流速的增加而逐渐降低。

活性氧化铝的除氟能力与流速有密切的关系。流速越大,在同等条件下除氟率降低,但流速



低将会导致处理量降低。因此在活性氧化铝除氟工艺中,通过装填量选择合适的流速,可提高活性氧化铝的吸附量。

### 2.3 再生次数对连续除氟性能的影响研究

选用 1~2 mm 活性氧化铝考察再生次数对活性氧化铝除氟率的影响。除氟实验条件为:活性氧化铝装填量 100 g,进水量通过计量泵调节 0.45 L/h,采用硫酸溶液将 pH 调至 6。每次连续除氟实验 60 h,每隔 10 h 采集出水水样检测氟含量。对每次试验后的活性氧化铝再生处理后重新按上述条件进行,共进行 5 次再生处理,试验次数为 6 次。计算除氟率,结果如图 7。

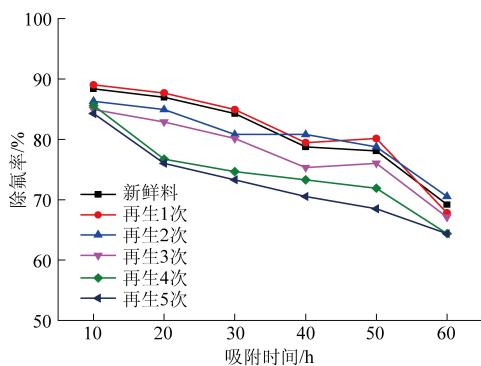


图7 再生次数对除氟率的影响研究

由图7可看出,活性氧化铝再生次数增加,出水氟含量会略有升高;未再生的活性氧化铝连续实验 60 h 出水氟含量为 4.5 mg/L,除氟率为 70%;第 5 次再生后的活性氧化铝连续实验 60 h 出水氟含量为 5.2 mg/L,除氟率仍能达到 65%。

综上所述:活性氧化铝的除氟能力会随着再生次数的增加而略有降低,但波动不大,在较长时间的连续试验后仍能达到较高的除氟率。

## 3 结论

(1) 通过考察不同粒径的(1~2 mm, 2~3 mm 及 3~5 mm)活性氧化铝对除氟率的影响,发现比表面积及孔隙率等最大的1~2 mm 活性氧化铝除氟率最高。故筛选 1~2 mm 活性氧化铝作为最佳活性氧化铝用于后续除氟工艺条件研究。

(2) 通过研究不同工艺条件对除氟性能的影响,发现如下规律:①pH 偏大或偏小均会导致除氟率降低,当 pH 在 5~6 时除氟率最佳;②吸附时间增长,活性氧化铝的除氟率会逐渐降低。当吸附时间达到 48 h 后,除氟率会有明显的下降;③活性氧化铝投加量增加,除氟率虽能在较长时间

内保持较高水平,但会导致活性氧化铝成本及再生费用的增加,因此在活性氧化铝除氟工艺中,选择适当装填量及合适的再生周期,可提高活性氧化铝的吸附量,降低出水成本;④流速越大,在同等条件下除氟率降低,但流速低将会导致处理量降低。因此在活性氧化铝除氟工艺中,通过装填量选择合适的流速,可提高活性氧化铝的吸附量。

(3) 活性氧化铝的除氟能力会随着再生次数的增加而略有降低,在较长时间的连续试验后仍能达到较高的除氟率,说明 1~2 mm 活性氧化铝具有较高且稳定的除氟性能。

## 参考文献

- [1] 张党育.深部开采矿井水害区域治理关键技术研究及发展[J].煤炭科学技术,2017,45(8):8-12.
- [2] 毛维东,周如禄,郭中权.煤矿矿井水零排放处理技术与应用[J].煤炭科学技术,2017,45(11):205-210.
- [3] 胡涛,李亚云.含氟废水的净化技术研究[J].云南环境科学,2006,25(1):57-59.
- [4] 朱其顺,许光泉.中国地下水氟污染的现状及研究进展[J].环境科学与管理,2009,34(1):42-44.
- [5] 郝阳,孙殿军,魏红联,等.中国大陆地方性氟中毒防治动态与现状分析[J].中国地方病学杂志,2002,21(1):66-71.
- [6] 赵印英,孟国霞,杨丽霞.山西农村饮水高氟水问题及处理措施分析[J].山西水利科技,2010(3):16-17.
- [7] WHO (World Health Organization). Guidelines for drinking water quality (vol. II): health criteria and supporting information [M]. World Health Organization, Geneva, Switzerland, 1984.
- [8] 王振宇,王金生,滕彦国,等.氟地下水混凝沉淀降氟试验研究[J].地质工程地质,2004(5):42-45.
- [9] Amor Z, Bariou B, Mameri N, et al. Fluoride removal from brackish water by electro-dialysis [J]. Desalination, 2001, 133(3): 215-223.
- [10] 张威,杨胜科,费晓华.反渗透技术去除地下水中氟的方法[J].长安大学学报:自然科学版,2002,22(6):116-118.
- [11] WU Daoji, LI Qiumei, YIN Mengmeng, et al. Experiment on  $Al_2O_3$  in removing fluorine of groundwater [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2007, 46: 331-332.
- [12] 周春琼,邓先和,刘海敏,等.吸附法处理含氟水溶液的研究与应用[J].水处理技术,2006,32(1):1-5.
- [13] 王东田,尹方平,杨兰.改性活性氧化铝的除氟效能及再生方法研究[J].工业水处理,2010,30(6):55-58.
- [14] LOUNICI H, BELHOCINE D, GRIB H, et al. Fluoride removal with electro-activated alumina [J]. Desalination, 2004, 161(1/3): 287-293.
- [15] Tripathy S S, Bersillon J L. Removal of fluoride from drinking water by adsorption onto alum-impregnated activated alumina [J]. Separation and Purification Technology, 2006, 50(3): 310-317.
- [16] Trond P F. Aluminum as a risk factor in Alzheimer's disease, with emphasis on drinking water [J]. Brain Research Bulletin, 2001, 55(2): 187-196.