



移动扫码阅读

郑利祥,刘伟,高杰.再生剂对饱和氧化铝脱氟再生效果的试验研究[J].能源环境保护,2019,33(6):14-17.  
ZHENG Lixiang,LIU Wei,GAO Jie. Experimental study on regeneration of saturated alumina by regenerants[J].  
Energy Environmental Protection,2019,33(6):14-17.

# 再生剂对饱和氧化铝脱氟再生效果的试验研究

郑利祥<sup>1</sup>,刘伟<sup>2</sup>,高杰<sup>1</sup>

(1.煤科集团杭州环保研究院有限公司,浙江杭州311201;

2.兖州煤业股份有限公司济宁三号煤矿,山东济宁272069)

**摘要:**为了分析饱和氧化铝脱氟再生效果并优化再生工艺条件,对氢氧化钠、碳酸氢钠、碳酸钠和偏铝酸钠四种碱性再生剂进行了对比试验,初步分析了饱和氧化铝的脱氟再生机理。结果表明:在偏铝酸钠溶液浓度为50 g/L,再生时间1.0 h,再生流速2.0 m/h的条件下,偏铝酸钠溶液对饱和氧化铝的脱氟再生效果最佳。氧化铝再生6次后的吸附量可达2.3 mg/g,仅比初始吸附量下降11.5%。再生15次后的吸附量降至0.1 mg/g,衰减幅度为96.2%。

**关键词:**氧化铝;再生剂;脱氟再生;偏铝酸钠;除氟

中图分类号:X703

文献标识号:A

文章编号:1006-8759(2019)06-0014-04

## Experimental study on regeneration of saturated alumina by regenerants

ZHENG Lixiang<sup>1</sup>, LIU Wei<sup>2</sup>, GAO Jie<sup>1</sup>

(1. Hangzhou Environmental Protection Research Institute of China

Coal Technology & Engineering Group, Hangzhou 311201, China;

2. Yanzhou Coal Mining Company Limited, Jining No.3 Coal Mine, Jining 272069, China)

**Abstract:** In order to compare the regeneration effect of different regenerants on saturated alumina and optimize the regeneration conditions, comparative tests between sodium hydroxide, sodium bicarbonate, sodium carbonate and sodium meta-aluminate were carried out. The mechanism of defluorination and regeneration were studied. The results show that the regeneration effect was best when sodium meta-aluminate solution was 50 g/L, the regeneration time was 1.0 h and the regeneration flow rate was 2.0 m/h. After 6 regenerations, the adsorbed amount of alumina still reached 2.3 mg/g, which was only 11.5% lower than the initial adsorption amount. However it fell to 0.1 mg/g, which was 96.2% lower than the initial adsorption amount, after 15 regenerations.

**Keywords:** Alumina; Regenerant; Regeneration; Sodium meta-aluminate; Fluorine removal

## 0 引言

为了保护煤矿矿区居民健康,维护矿区生态环境和提高矿井水资源化利用水平,必须对高氟矿井水或含氟地下饮用水进行除氟处理<sup>[1,2]</sup>。目前,活性氧化铝吸附法是国内外研究较为成熟并成功应用于含氟废水处理的一种有效方法<sup>[3,4]</sup>。但该方法存在吸附剂用量大,费用高(约占运行成本

的30%~50%<sup>[5]</sup>),再生剂用量大、再生效果有限等不足,同时再生方法和再生工艺改进的相关研究较少。

吸附剂的再生是指在不改变或不破坏吸附剂原有结构的前提下,采用物化或生物的方法使吸附剂表面的吸附质分解或脱附,恢复吸附剂的吸附性能以达到循环使用吸附剂的目的,从而降低水处理成本,减少二次污染。本文以饱和氧化铝

收稿日期:2019-09-17

基金项目:中国煤炭科工集团科技创新创业资金面上基金资助项目(2018MS017)

第一作者简介:郑利祥(1982-),男,浙江绍兴人,硕士,副研究员,主要从事水处理研究与设计工作。

Tel:0571-82725219, E-mail:zhenglx117@126.com

为脱氟再生研究对象,采用氢氧化钠、碳酸氢钠、碳酸钠和偏铝酸钠四种碱性再生剂进行脱氟再生效果对比试验研究,寻求适合再生剂和再生方法,以提高氧化铝利用率和再生效果。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试剂

$\gamma$  晶型颗粒氧化铝,粒径 1~3 mm;氟化钠(AR),硫酸铝(AR),氢氧化钠(AR),碳酸氢钠(AR),碳酸钠(AR),偏铝酸钠(AR),硫酸(AR),盐酸(AR),去离子水等。

### 1.2 仪器与分析方法

PHS-2F 精密 pH 计,HSC-19T 恒温磁力搅拌器,恒温调速振荡器,T600-1F 恒流泵。采用氟离子选择性电极法测定水中氟离子浓度<sup>[6]</sup>。

### 1.3 效果评价

以氟离子去除率作为除氟效果评价指标。再生率、再生次数和再生后氧化铝吸附量作为再生效果评价。再生率表示氧化铝再生后对氟离子的吸附量与新鲜活化氧化铝的吸附量之比。

## 2 实验部分

### 2.1 活化方法

氧化铝使用前需用硫酸铝溶液活化,转化成硫酸盐型氧化铝。活化方法是先将氧化铝用去离子水浸泡,再用 2% 的硫酸铝溶液浸泡 12 h,最后用去离子水冲洗至 pH 不变。

### 2.2 饱和氧化铝制备

称取 50.0 g 活化后的氧化铝放入盛有 250 mL, 1 g/L 氟化钠溶液的锥形瓶中。将锥形瓶置于恒温振荡器上匀速振荡。当溶液氟离子浓度达到平衡浓度,吸附饱和后的氧化铝用去离子水洗净,放入 105 °C 烘箱烘干备用。

### 2.3 再生方法

称取定量饱和氧化铝置于 200 mL 不同浓度的氢氧化钠、碳酸氢钠、碳酸钠和偏铝酸钠再生剂溶液中,将盛有溶液的锥形瓶置于恒温振荡器中匀速振荡。再生完成后加入酸液中和,再加入去离子水洗净,烘干,再生过程完成。

### 2.4 吸附实验

吸附实验分为静态和动态。静态实验中称取 2.5 g 再生后氧化铝放入盛有氟离子质量浓度为 6.0 mg/L、体积为 1 500 mL 含氟水样的烧杯中,在烧杯中以较低速度均匀恒温搅拌,一定时间后测定剩余氟离子浓度,计算吸附量;动态实验在吸附

柱内进行。吸附柱高 1 200 mm,内径 100 mm,底部进水。吸附柱上间隔 300 mm 设置取样口。

## 3 结果与讨论

### 3.1 4 种碱性再生剂再生性能比较

由于碱性再生剂对活性氧化铝吸附容量的影响相对酸性再生剂较小,试验选用碱性再生剂(2% 氢氧化钠、4% 碳酸氢钠、5% 碳酸钠和 4% 偏铝酸钠)作为研究对象,对比 4 种碱性再生剂的再生性能。实验结果如图 1 所示。

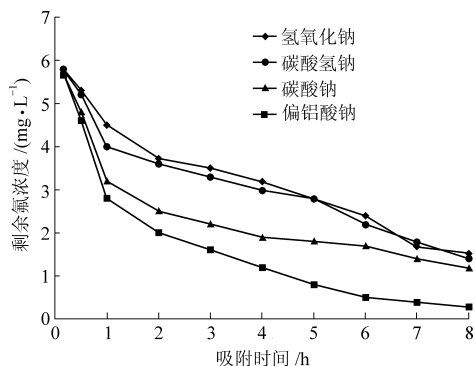


图 1 4 种碱性再生剂再生效能对比

由图 1 可以看出,经偏铝酸钠再生的氧化铝除氟效果最佳,剩余氟浓度最低,吸附 8.0 h 后剩余氟离子浓度由初始的 6.0 mg/L 降低到 0.3 mg/L。而氢氧化钠、碳酸钠和碳酸氢钠再生后的氧化铝吸附效果较偏铝酸钠差,吸附 8.0 h 后剩余氟浓度在 1.2~1.8 mg/L。经偏铝酸钠再生的氧化铝吸附 8.0 h 后吸附量仍有 2.3 mg/g。

### 3.2 偏铝酸钠再生影响因素分析

#### 3.2.1 偏铝酸钠浓度对再生效果的影响

采用 25、50、75 g/L 3 种不同浓度的偏铝酸钠溶液对吸附饱和的活性氧化铝进行再生,再生时间为 1.5 h,之后采用 30 g/L 硫酸溶液中和 30 min,经去离子水洗净后进行下一周期除氟实验。实验结果如图 2 所示。

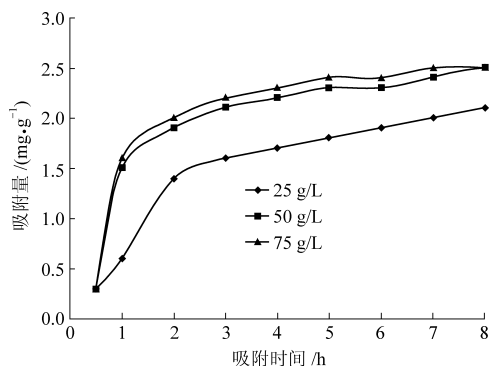


图 2 偏铝酸钠浓度对再生效果的影响

从图2可以看出,经50 g/L和75 g/L偏铝酸钠溶液再生后的活性氧化铝除氟效果大致相同。其中50 g/L偏铝酸钠溶液再生后吸附量可达2.50 mg/g。而25 g/L偏铝酸钠溶液再生后除氟效果最差,吸附8 h后吸附量只有2.1 mg/g。采用较低浓度的偏铝酸钠溶液再生时不能完全解析出吸附在活性氧化铝上的氟离子。从经济性考虑选用50 g/L偏铝酸钠溶液作为再生剂较为合适。

### 3.2.2 再生时间对再生效果的影响

采用50 g/L偏铝酸钠溶液对吸附饱和和活性氧化铝进行再生,再生时间分别为0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 h,再生后采用30 g/L的硫酸溶液中和30 min,去离子水洗净后再进行下一周期除氟实施。再生后活性氧化铝吸附1.0、3.0和6.0 h,实验结果如图3所示。

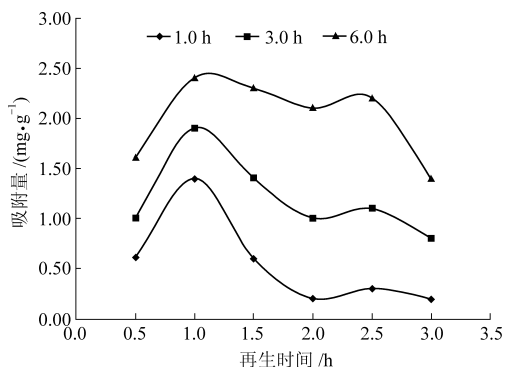


图3 再生时间对再生效果的影响

从图3可以看出,不论除氟吸附时间的长短,都以再生时间为1.0 h的再生效果最佳。吸附时间为6.0 h的吸附量达到2.4 mg/g。考虑经济性选取再生时间为1.0 h作为偏铝酸钠溶液对饱和氧化铝的最佳再生时间。

### 3.2.3 再生流速对再生效果的影响

采用50 g/L偏铝酸钠溶液对饱和氧化铝进行动态再生。再生流速分别为1.0、1.5、2.0、2.5、3.0和3.5 m/h,再生后采用30 g/L的硫酸溶液中和冲洗30 min,再用水洗后流入初始浓度为6.0 mg/L的含氟废水进行动态吸附除氟实验。实验结果如图4所示。

从图4可以看出,再生流速对活性氧化铝再生效果存在影响。再生流速由1 m/h增至3.5 m/h时,再生吸附量减少了0.70 mg/g。相对于高流速(>2.5 m/h),中低流速(1~2.5 m/h)条件下的再生率较高,可更好地促进偏铝酸钠溶液对饱和氧化铝脱氟再生效果。当再生流速为2 m/h时,再生后吸附量可恢复至2.3 mg/g,再生率为88.5%。

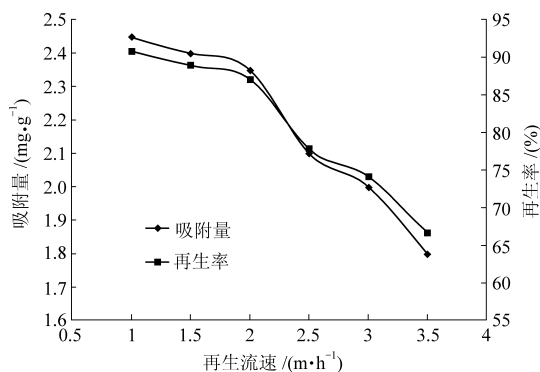


图4 再生流速对再生效果的影响

### 3.2.4 再生次数对再生效果的影响

相同实验条件下,对吸附饱和的氧化铝进行多次循环再生。实验结果如图5所示。

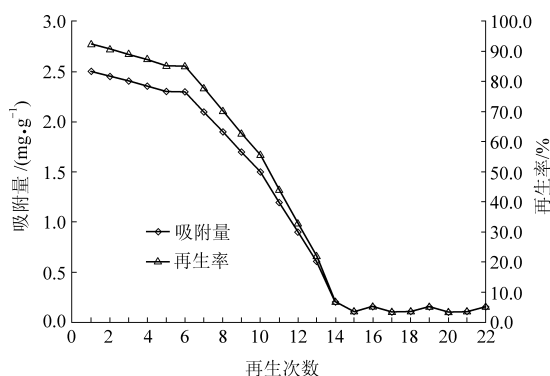


图5 再生次数对再生效果的影响

从图5可以看出,饱和氧化铝再生后的吸附量和再生率随着再生次数的增加呈递减趋势。再生次数在6次前,氧化铝再生恢复的吸附量在2.3 mg/g之上,再生率降幅较小;再生次数6次之后,氧化铝再生恢复的吸附量和再生率降幅增大。再生次数达到15次时,氧化铝再生恢复的吸附量仅为0.1 mg/g,再生率降至3.8%,之后趋于平衡。此时可以认为再生后的活性氧化铝基本失去了吸附能力,需要更换活性氧化铝吸附剂。

### 3.2.5 再生衰减对再生效果的影响

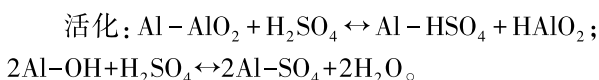
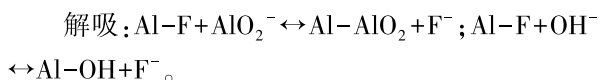
由图5得活性氧化铝再生后吸附量有所衰减,不同次数再生的衰减幅度也有所不同。前6次再生后,吸附量由2.6 mg/g降至2.3 mg/g,衰减幅度仅8%;再生至15次后,吸附量降至0.1 mg/g,衰减幅度为96.2%;之后衰减幅度趋于平稳。

多次再生后吸附性能有所衰减的原因:一是再生后改变了氧化铝表面静电性质,制约了静电吸引力与表面电位对氟离子的化学亲和力;二是氧化铝的过渡晶体结构降低了再生阴离子在孔道内的扩散率;三是氧化铝酸碱两性化合物的性质

易于溶解,造成吸附剂损失<sup>[7,8]</sup>。

### 3.3 再生机理探讨

再生过程是除氟过程的逆过程。工程中再生工艺包括反洗、再生和中和三个步骤,机理研究分为解吸和活化两个过程。饱和氧化铝脱氟再生机理如下式所示:



采用偏铝酸钠溶液对饱和氧化铝进行再生,是利用偏铝酸根阴离子与羟基基团将氟离子交换下来,从而对饱和氧化铝进行再生。同时,偏铝酸根与羟基基团重新交换到吸附剂表面,这个过程可能会破坏活性氧化铝的表面结构,因此需用酸液进行中和和水洗,这将造成吸附到氧化铝表面的活性点位减少,从而导致再生后氧化铝除氟效率降低,再生前期又不至于降幅过快。这与再生次数对再生效果影响的试验结果相一致。

此外,选用碱性再生剂由于碱度过高,会与孔道内氧化铝发生反应生成  $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ 、 $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$  和  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$  等高价阳离子和无定型的  $\text{Al}(\text{OH})_3$  絮体,与溶液中氟离子发生离子交换、吸附、卷扫等作用,将溶液中脱附下来的氟离子再次吸附到吸附剂孔道内,导致脱附率下降<sup>[9]</sup>。

## 4 结论

通过研究,得出以下结论与建议:

(1) 当偏铝酸钠溶液浓度为 50 g/L,再生时间

1.0 h,再生流速 2.0 m/h 时,偏铝酸钠溶液对饱和氧化铝的脱氟再生效果最佳。

(2) 偏铝酸钠溶液对饱和氧化铝脱氟再生 6 次后,吸附量仍达 2.3 mg/g,比初始吸附量仅下降 11.5%。再生 15 次后吸附量降至 0.1 mg/g,衰减幅度为 96.2%。经 6 次脱氟再生后的吸附量降幅明显大于前 6 次,再生 6 次后吸附性能衰减明显。

(3) 高效低廉的再生方法需要通过除氟机理的研究来寻找。由于受偏铝酸钠价格成本制约,推广应用仍需进一步研究来解决。

## 参考文献

- [1] 张素洁,张忠诚,徐祇云.微量元素氟与人体健康[J].微量元素与健康研究,2007,24(2):69-70.
- [2] 向全永,王彩生,梁友信.氟对神经系统的毒性作用[J].中国地方病学杂志,2005,24(1):114-116.
- [3] 张超杰,周琪.含氟水治理研究进展[J].给水排水,2002,28(12):26-29.
- [4] 李鼎,武道吉.活性氧化铝除氟工艺试验研究[D].济南:山东建筑大学,2011.
- [5] 邓勤.粒状膨润土复合吸附剂的药剂法解吸与再生试验研究[D].南宁:广西大学,2008.
- [6] XU Xiangyu, LIAO Yanqing, SUN Jianchuan, et al. Removal of fluorides from aqueous solutions using fresh and regenerated activated alumina[J]. Acta Phys.-Chim.Sin, 2019, 35(3): 317-326.
- [7] 张燕,谢虹,贾文波,等.活性氧化铝除氟剂的再生性能研究[J].武汉大学学报(理学版),2005,51(4):457-460.
- [8] H. Lounici, L. Addour, D. Belhocine. Novel technique to regenerate activated alumina bed saturated by fluoride ions[J]. Chemical Engineering Journal, 2001(81): 153-160.
- [9] 党丹.除氟活性氧化铝改性及再生过程研究[D].北京:北京化工大学,2011.
- [26] Penalver. J L, Pacheco. C G, Polo. M S. Degradation of tetracyclines in different water matrices by advanced oxidation/reduction processes based on gamma radiation [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2013, 88: 1096-1108.
- [27] C. Liang, H. Su. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate [J]. Industrial and Engineering Chemistry, 2009, 48: 5558-5562.
- [28] Ahmad. M, Teel. A, Furman. O S, et al. Oxidative and Reductive Pathways in Iron - Ethylenediaminetetra - acetic Acide - Activated Persulfate Systems [J]. Journal of Environmental Engineering, 2011, 138: 411-418.
- [23] Oliver. B G, Carey. J H. Photochemical production of chlorinated organics in aqueous solutions containing chlorine [J]. Environmental Science and Technology, 1977, 11 (9): 893-895.
- [24] Jo. E Y, Lee. T K., Kim. Y., et al. Effect of anions on the removal of bisphenol A in wastewater by electro-oxidation process [J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57: 29500-29508.
- [25] Buxton. G V, Subhani. M S. Radiation - chemistry and photochemistry of oxy chlorine ions. 1. Radiolysis of aqueous solutions of hypochlorite and chlorite ions [J]. Journal of the Chemical Society, 1972, 68: 947-957.

(上接第 13 页)

ozone and hydrogen peroxide in a semi-batch reactor [J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1989, 28: 1580-1587.