

不同粒径生物炭和活性氧化铝吸附含氟模拟废水实验研究

杨 毓¹, 林曼利^{1,2*}, 杨 杰¹, 李 运¹, 李梦雨¹, 鲁文雅¹, 彭位华^{1,2}

¹宿州学院资源与土木工程学院, 安徽 宿州

²矿井水资源化利用安徽普通高校重点实验室(宿州学院), 安徽 宿州

收稿日期: 2022年2月2日; 录用日期: 2022年2月28日; 发布日期: 2022年3月7日

摘 要

沱河芦岭段部分水样中氟含量超过《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)中I~III类标准限值(1.0 mg/L)。为初步探究吸附法对该天然水域氟的去除效果, 本文选用了八种不同粒径的生物炭和活性氧化铝对含氟模拟废水开展了室内吸附实验研究。研究表明, 在F含量为1.3 mg/L模拟条件下, 粒径为1~3 mm活性氧化铝、粒径为4 mm柱状椰壳生物炭和粒径为5~8 mm活性氧化铝三种吸附材料对氟吸附效果相对较好, 氟的去除率分别为40.67%、37.41%和36.81%。本模拟实验研究初步筛选出的吸附材料可为开展下一步实际地表水降氟试验奠定基础。

关键词

氟, 生物炭, 活性氧化铝, 吸附法, 沱河

Study on Adsorption of Fluoride Containing Simulated Wastewater by Biochar and Activated Alumina with Different Particle Sizes

Yu Yang¹, Manli Lin^{1,2*}, Jie Yang¹, Yun Li¹, Mengyu Li¹, Wenya Lu¹, Weihua Peng^{1,2}

¹School of Resources and Civil Engineering, Suzhou University, Suzhou Anhui

²Key Laboratory of Mine Water Resource Utilization of Anhui Higher Education Institutes, Suzhou University, Suzhou Anhui

Received: Feb. 2nd, 2022; accepted: Feb. 28th, 2022; published: Mar. 7th, 2022

*通讯作者。

文章引用: 杨毓, 林曼利, 杨杰, 李运, 李梦雨, 鲁文雅, 彭位华. 不同粒径生物炭和活性氧化铝吸附含氟模拟废水实验研究[J]. 自然科学, 2022, 10(2): 117-122. DOI: 10.12677/ojns.2022.102015

Abstract

The fluorine content (F⁻) in some water samples of Luling section of Tuohe River exceeded the class I~III standard limit (1.0 mg/L) of the environmental quality standards for surface water (GB3838-2002). To investigate the removal effect of F⁻ in this natural water area by adsorption method, eight kinds of biochar and activated alumina with different particle sizes were used to carry out indoor adsorption experiments on F⁻ containing simulated wastewater in present paper. The results showed that, under the simulated condition of F⁻ = 1.3 mg/L, activated alumina with particle size of 1~3 mm, cylindrical coconut shell biochar with particle size of 4 mm, and activated alumina with particle size of 5~8 mm had relatively high adsorption effects for F⁻. The F⁻ removal rates of these three materials were 40.67%, 37.41% and 36.81%, respectively. The adsorption materials with high F⁻ adsorption efficiency preliminarily selected in this simulation experimental study can lay a foundation for the next F⁻ reduction test in actual surface water.

Keywords

Fluorine, Biochar, Activated Alumina, Adsorption Method, Tuohe River

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

宿州市地处安徽省东北部，位于黄淮平原，总面积 9939 km²，以开采煤矿为主，也是安徽省重要的粮食产地[1]。沱河流经宿州市，是当地重要的地表水资源，对当地排涝、农田灌溉、渔业等有重要影响[2]。在沱河芦岭段有一芦岭煤矿，该矿是宿州五大采煤区之一，挖掘煤矿已形成地面塌陷，芦岭段塌陷面积约为 3.6 km² [3] [4]。根据宿州市环境水文监测站沱河东关闸统计资料，2019 年和 2020 年沱河芦岭段部分水样氟离子含量为 1.3 ± 0.3 mg/L，超过 GB3838-2002《地表水环境质量标准》规定的 I-III 类水标准(1.0 mg/L) [5]。长期饮用高氟水可能会造成氟斑牙，氟骨病等地方性氟病[6]，很可能通过地下渗流、农业灌溉等方式危害当地居民身体健康。

目前，常见的除氟方法主要采用化学沉淀法、离子交换法、反渗透法、电絮凝法和吸附法[7]。其中化学沉淀法是将熟石灰投放到受污染水体中，反应会生成 CaF₂ 沉淀，但此方法石灰用量大，处理后的水体呈碱性。化学沉淀法一般不适用氟含量较小的天然水体[8]；离子交换法需要用到强碱性阴离子树脂一般也不适于 GB3838-2002 对 pH 的标准限值；反渗透法需要用到膜进行除氟[9]，该法具有出水水质优质稳定的特点，但成本过高、膜孔隙易被堵塞，适合用于高氟废水；电絮凝法是通过阳极溶解形成絮凝剂[10]，具有出水水质优质、且能处理其他污染物的特点，但具有对被处理水体水质要求高，絮凝时间长等缺点；吸附法主要是在待处理的含氟水体中加入吸附剂，使氟离子被离子交换或直接被吸附到吸附剂上，从而达到净化水质的目的。该方法的优点是可再生、可二次利用、工艺简单、费用低廉、除氟效率高[11]，因此吸附法除氟一直都是国内外饮用水除氟研究的热点之一，也已取得了良好的效果。日本在上个世纪 90 年代就利用铝盐来吸附氟离子，美国在此期间也制得了多孔微粒氧化铝来吸附氟离子[12]。近些年，国内也制得了许多新型吸附材料，如镧改性柚子皮生物炭[13]、聚吡咯改性葡萄藤炭[14]、石墨烯负载羟

基氧化铁[15]等, 已取得较好处理效果。

综上, 从研究区氟离子含量、水量、工程费用等角度考虑, 拟以吸附法作为主要工艺来降低研究区氟离子含量。本研究选取八种材料作为吸附剂, 在室内开展模拟含氟废水的吸附实验, 探究八种材料对氟离子的吸附能力, 同时考察吸附过程中 pH 和 TDS 变化情况, 最终初步挑选出对氟吸附效率较高的吸附材料, 以期为后续处理实地含氟水试验和沱河芦岭段的除氟工程提供参考。这对研究区水资源利用和水环境保护具有重要意义。

2. 材料与方法

2.1. 实验材料

本研究选用的八种材料分别是: 椰壳生物颗粒状 3 种(粒径分别为 1~2 mm、2~4 mm、4~6 mm)、椰壳生物柱状 2 种(粒径分别为 1.5 mm、4 mm)、活性氧化铝颗粒 3 种(粒径分别为 1~3 mm、3~5 mm、5~8 mm)。八种材料购自巩义市德源水处理有限公司。

根据研究区水质监测结果, 拟配置 F 含量为 1.3 mg/L 的含氟模拟废水。模拟废水具体配置过程为: 使用 200~1000 μ L 移液枪取 0.13 mL 的 100 mg/L 氟化钠标液, 移入 1000 ml 容量瓶并用去离子水定容。经测试, 模拟废水 F 含量为 1.3 ± 0.2 mg/L。

2.2. 实验方案

本吸附实验在 5.0 L 聚丙烯塑料桶内进行。每个塑料桶内放置 5.0 L、浓度为 1.3 ± 0.2 mg/L 的模拟含氟水。按照固液比 10:1 (g:L), 投加 50.0 g 的吸附材料。因吸附剂密度较小, 故需放置于无纺布过滤袋中, 且放入一定数量的玻璃珠, 保证吸附材料可以沉浸在水中。用去离子水做空白对照, 同样放入装有一定数量玻璃珠的过滤袋。每组处理设 2 个平行。整个吸附实验在恒温实验室内完成, 室内温度为 25℃、湿度 30%。吸附实验启动后, 分别在 3 h、6 h、12 h、24 h、36 h、48 h、96 h、144 h、168 h 时测定各处理组的 pH、TDS 和 F 含量变化。

2.3. 测试与分析

水质指标 pH、TDS 和氟离子分别由 pH 测试笔(美国 OHAUS 公司)、TDS 测试笔(美国 OHAUS 公司)和氟离子测试仪(HPFS-80, 上海海恒机电仪表有限公司)测定。利用 Excell 对相关指标测定结果进行统计分析, 折线图等主要利用 Origin 绘制。

2.4. 吸附过程 F 去除率的计算

各吸附时间点氟去除率按公式(1)计算。

$$R = \left[\frac{(C_0 - C_n)}{C_0} \right] \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 为氟离子初始浓度(mg/L); C_n 为各时间点氟离子浓度(mg/L); R 为去除率。

3. 结果与讨论

3.1. 吸附过程中 pH 和 TDS 变化

吸附实验过程中, 各时间点 pH 和 TDS 的变化如图 1 所示。除粒径为 2~4 mm 的椰壳生物炭外, 其他各处理组 pH 随吸附时间增加而总体呈增加趋势; 空白对照组变化不明显(图 1(a))。随着吸附实验延长,

除空白对照组无明显变化外,其他各处理组 TDS 总体呈增加趋势(图 1(b))。八种材料中,粒径为 2~4 mm 的椰壳生物炭处理组, pH 和 TDS 变化情况明显不同于其他处理组,其 pH 随时间总体呈降低趋势,而 TDS 总体呈增加趋势。吸附 168 h 后,该处理组实验体系中 pH 呈强酸性($\text{pH} = 3.03 \pm 0.04$), TDS 最高达到 121 mg/L。而其他处理组,在吸附 176 h 后, pH 均呈弱碱性(pH 范围为 7.7~8.7), TDS 变化也相对较小(TDS 范围为 5~31 mg/L)。

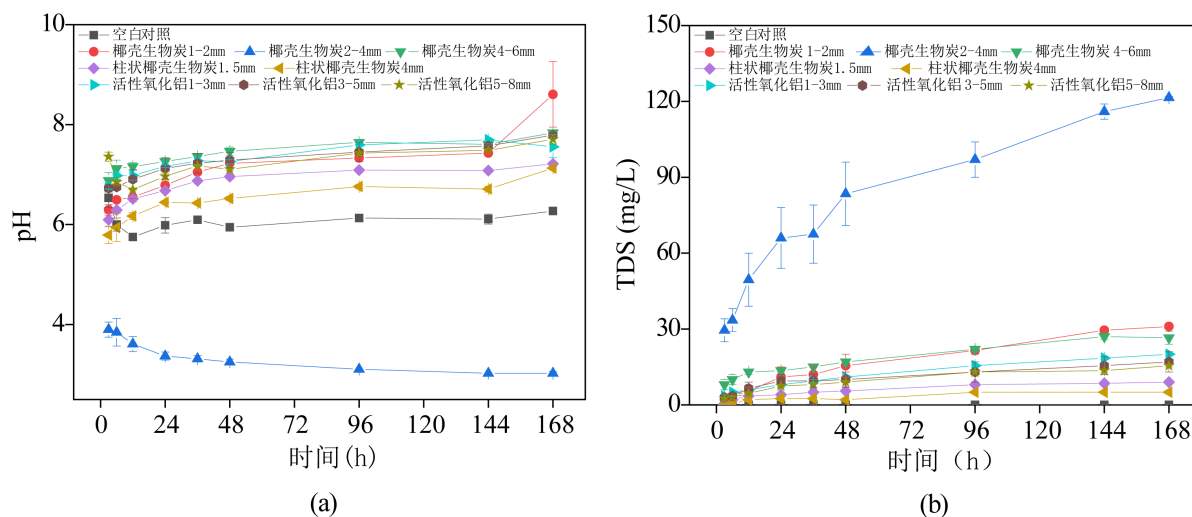


Figure 1. Changes of pH (a) and TDS (b) at each sampling time
图 1. 各时间点 pH (a) 和 TDS (b) 变化情况

生物炭的吸附能力主要与官能团、表面活性位点、比表面积、极性有关[16]。生物炭在高温裂解时,一些物质会气化附着在生物炭表面,会使生物炭表面富集钙、镁、钾等金属离子,这些金属离子为生物炭提供了表面活性位点,通过静电吸附作用吸附氟离子[16] [17]。生物炭表面富含的这些金属离子,可能是生物炭处理后的水样 TDS 会随时间增大的原因。

活性氧化铝表面也存在大量的活性位点和官能团,在吸附过程中也同时存在化学吸附和物理吸附[18]。物理吸附是在一定的 pH 范围内,氧化铝表面带正电会吸附带负电的氟离子[18] [19],化学吸附是活性氧化铝表面的羟基(-OH)与氟离子发生离子交换产生 OH^- ,活性氧化铝还会在水中发生水解生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 絮状物, Al^{3+} 与氟离子还会形成铝氟络合物[20],达到了除氟的作用。活性氧化铝的水解会使水体的 pH 增大,活性氧化铝水解过程中生成的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 絮体中的 OH^- 水中的 F^- 发生离子交换,水中的 OH^- 增多,水体的 pH 也会随之变大[20]。

3.2. 氟含量测试结果与分析

水体中氟含量和去除率随时间变化如图 2 所示。除粒径为 1~2 mm 椰壳生物炭最终处理的水样氟含量为 1.0 ± 0.2 mg/L 外,其余吸附剂均将氟含量降至 1.0 mg/L 以下。经过粒径为 2~4 mm 椰壳生物炭处理过的水样氟含量随吸附时间呈显著降低趋势,168 h 时氟含量达到最低(0.25 ± 0.05 mg/L),此时去除率最高达到 82.14%;粒径为 1.5 mm 柱状椰壳生物炭处理的水样氟含量变化幅度最小,从 1.0 ± 0.2 mg/L 变化至 0.8 ± 0.05 mg/L,去除率为 16.67%。经过 168 h,其余各处理组氟含量介于 0.8~0.95 mg/L 之间,去除率介于 24%~41% 之间。其余各处理组一般在 48 h~96 h 时氟含量出现最低,随后出现不同程度的波动,并最终趋于平稳。

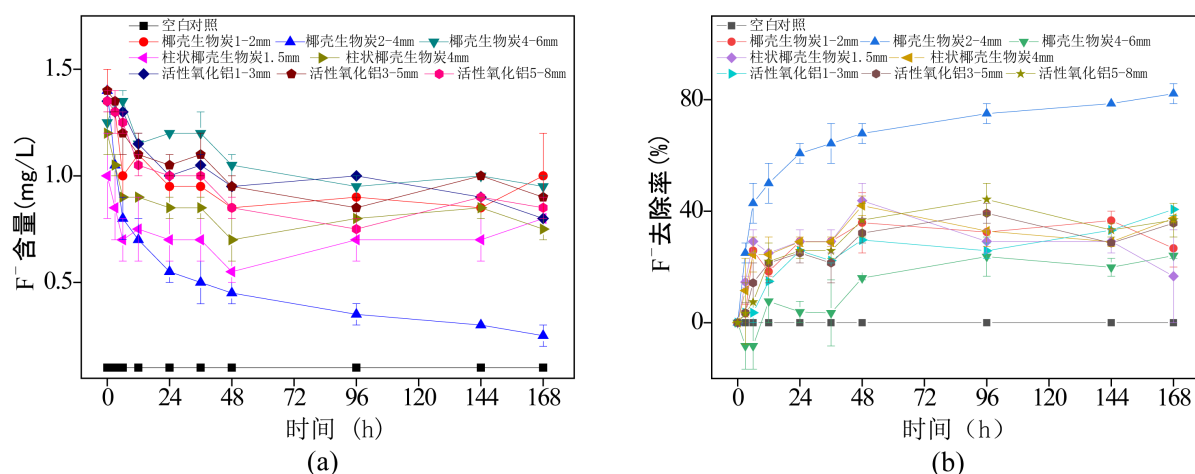


Figure 2. Changes of F-concentration (a) and F-removal rate (b) at each sampling time

图 2. 各时间点氟含量(a)和去除率(b)变化情况

4. 结论

1) 八种吸附材料中, 粒径为 2~4 mm 椰壳生物炭处理效果最好, 168 h 后氟含量最低达到 0.25 ± 0.05 mg/L, 去除率最高达到 82.14%, 但该处理组 pH 急剧降低, 最低降至 pH 为 3.03 ± 0.04 , 不符合 GB3838-2002 标准限值。

2) 综合考虑氟去除效率和水质标准限值, 粒径为 1~3 mm 活性氧化铝、粒径为 4 mm 柱状椰壳生物炭、粒径为 5~8 mm 活性氧化铝三种材料吸附效果相对较好, 其对氟的去除率分别为 40.67%、37.41% 和 36.81%, 这三种材料可作为下一步处理实地含氟地表水的备用实验材料。

基金项目

安徽省省级大学生创新训练计划项目(S202010379113)、宿州学院博士启动基金(2019jb15)、安徽省高校优秀青年人才支持计划重点项目(gxyqZD2021134)和宿州学院 2021 年度科研发展基金项目(2021fzjj28)共同资助。

参考文献

- [1] 宿州市信息中心. 自然地理[EB/OL]. <https://www.ahsz.gov.cn/zjsz/zrdl/index.html>, 2022-01-23.
- [2] 司方园. 沱河水质对宿州市开发区水源影响评价[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国地质大学, 2018.
- [3] 徐良骥, 严家平, 高永梅. 安徽省两淮矿区地质环境治理技术[J]. 煤田地质与勘探, 2007(6): 37-40.
- [4] 王福琴. 安徽省两淮采煤塌陷区的现状、存在问题及治理措施建议[J]. 安徽地质, 2010, 20(4): 291-293, 305.
- [5] 国家环保总局, 国家质量监督检验检疫总局. 地表水环境质量标准 GB3838-2002[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [6] 王五一, 李永华. 氟与健康的环境流行病学研究[J]. 土壤与环境, 2002(4): 383-387.
- [7] 刘丽. 新型氟离子吸附剂的除氟研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 成都理工大学, 2009.
- [8] 高海生. 化学沉淀法处理含氟废水的研究[D]: [硕士学位论文]. 太原: 太原理工大学, 2014.
- [9] 吴华雄, 孟林珍, 许维宗. 反渗透法处理含氟废水的试验研究[J]. 电力环境保护, 1998, 14(3): 1-5.
- [10] 徐越群, 刘佳, 顾吉浩. 锌铝电极电絮凝法对含氟水除氟效果研究[J]. 人民黄河, 2021, 43(5): 100-103, 109.
- [11] 汤家喜, 朱永乐, 李梦雪, 等. 不同生物炭对水中氟离子的吸附特征研究[J]. 生态环境学报, 2020, 29(11): 2270-2278.

- [12] 周钰明, 余春香. 吸附法处理含氟废水的研究进展[J]. 离子交换与吸附, 2001(5): 369-376.
- [13] 王建国. 镧改性柚子皮生物炭除氟性能及机理研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国地质大学, 2018.
- [14] 吕续永, 周建勤, 朱新萍, 等. 聚吡咯改性葡萄藤炭的制备及对水中氟的吸附效果[J]. 新疆农业大学学报, 2020, 43(3): 228-234.
- [15] 范云芳. 石墨烯负载羟基氧化铁吸附水中氟的研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 华东师范大学, 2016.
- [16] 李春鹭. 聚吡咯负载花生壳质生物炭去除水中氟的研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国地质大学, 2017.
- [17] 康彩艳, 李秋燕, 刘金玉, 等. 不同热解温度生物炭对 Cd^{2+} 的吸附影响[J]. 工业水处理, 2021, 41(5): 68-72, 79.
- [18] 宋宝城. 活性氧化铝除氟材料研究进展[J]. 化学工程与装备, 2021(8): 223-225.
- [19] 王吉坤, 李阳, 刘敏, 等. 活性氧化铝去除煤化工废水氟化物的性能研究[J]. 洁净煤技术, 2020, 26(6): 77-82.
- [20] 王文静, 仲丽娟, 黄保平, 等. 地表水强化混凝除氟方案[J]. 净水技术, 2020, 39(3): 95-98, 151.