

氧化锆基除氟剂协同无定形氢氧化铝除氟实验研究^①

郑宇^{1,2,3}, 刘勇奇^{1,2,3}, 巩勤学^{1,2,3}, 石泉清^{1,2,3}, 周启^{1,2,3}, 刘少葵^{1,2,3}, 仇雅丽^{1,2,3}

(1 湖南邦普循环科技有限公司, 湖南长沙 410604; 2. 广东邦普循环科技有限公司, 广东佛山 528000; 3. 广东省电池循环利用企业重点实验室, 广东佛山 528000)

摘要: 对某企业酸性浸出废水进行了一段氧化锆除氟、二段无定形氢氧化铝除氟实验研究。一段氧化锆除氟实验考察了反应温度、反应时间和氧化锆除氟剂加入量对废水除氟效果的影响, 结果表明, 升高温度、延长反应时间都能促进除氟剂除氟率提高; 反应温度 75 °C、除氟剂加入量 50 g/L、反应时间 50 min 时, 除氟率达到 96%, 废水中氟质量浓度由 600 mg/L 降至 25 mg/L。一段除氟后废水进行二段无定形氢氧化铝除氟, 反应温度 70 °C、反应时间 60 min、氢氧化铝加入量 5 g/L 时, 废水氟质量浓度由 25 mg/L 降至 6.5 mg/L; 除氟渣晶型良好、衍射峰明显, XRD 检测结果显示 Na_3AlF_6 是除氟渣中主要成分。

关键词: 废水处理; 含氟废水; 除氟剂; 氧化锆; 氢氧化铝; 除氟

中图分类号: X703; TQ115

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.04.045

文章编号: 0253-6099(2024)04-0234-03

Experimental Research on Fluoride Removal with Zirconia-Based Reagent Combined with Amorphous Aluminum Hydroxide

ZHENG Yu^{1,2,3}, LIU Yongqi^{1,2,3}, GONG Qinxue^{1,2,3}, SHI Quanqing^{1,2,3}, ZHOU Qi^{1,2,3}, LIU Shaokui^{1,2,3}, QIU Yali^{1,2,3}

(1. Hunan Brunp Recycling Technology Co., Ltd., Changsha 410604, Hunan, China; 2. Guangdong Brunp Recycling Technology Co., Ltd., Foshan 528000, Guangdong, China; 3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Battery Recycling, Foshan 528000, Guangdong, China)

Abstract: An experimental study was carried out on fluoride removal from the wastewater after acid leaching process in one enterprise. In the experiment, zirconia was used in the 1st-stage reaction and amorphous aluminum hydroxide was adopted in the 2nd-stage reaction for fluoride removal, and effects of reaction temperature, reaction time and adding amount of zirconia-based reagent on the fluoride removal effect were explored. It is found that both higher temperature and longer reaction time can promote fluoride reduction effect of fluoride removing reagent. 1st-stage reaction ran for 50 min at 75 °C with an addition of 50 g/L zirconia-based reagent, the fluoride reduction rate was up to 96% and fluoride mass concentration in the wastewater was reduced from 600 mg/L to 25 mg/L. After that, 2nd-stage reaction at 70 °C ran for 60 min, by adding 5 g/L amorphous aluminum hydroxide, the fluoride mass concentration in the wastewater was down from 25 mg/L to 6.5 mg/L. It is shown that the residue left after fluoride removal process has a good crystal structure and obvious diffraction peak. XRD analysis shows that Na_3AlF_6 is the main component in the residue.

Key words: wastewater treatment; fluoride-containing wastewater; fluoride removing reagent; zirconia; aluminum hydroxide; fluoride removal

氟是人体必需的微量元素之一, 正常饮用水中的氟质量浓度 0.5~1.0 mg/L。但水中氟质量浓度超过 1.0 mg/L 会引起氟中毒, 严重患者有可能丧失劳动能力或造成其他不可逆伤害。随着人们生活水平的提高和环境保护要求日趋严格, 水体中氟污染治理是当前工业企业及环保部门关注的重点^[1-3]。

废水除氟方法主要有石灰石法^[4-5]、电渗析法、混凝法^[6]、吸附法等^[7-8]。其中吸附法除氟具有出水稳定、工艺流程简单、经济实惠等优点, 特别适合于较低浓度含氟废水的处理^[9]。吸附法除氟的重点工作是制备性能优异的吸附材料, 近年研究的除氟吸附材料包括廉价天然矿物、工农业废弃物和含稀土

① 收稿日期: 2024-03-06

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFC1901803)

作者简介: 郑宇(1991—), 男, 湖南长沙人, 硕士, 工程师, 主要从事环境保护及湿法冶金研究。E-mail: zhengyu@brunp.com.cn

材料等^[10-12]。

经过几十年的研究,科研工作者采用稀土化合物进行吸附法除氟,结果表明,稀土材料及其化合物对氟的吸附容量大、解离吸附能力强,是目前化工、冶炼行业处理含氟废水的重要材料^[13]。本文基于稀土材料的特点,对氧化锆基吸附剂除氟性能及铝基络合物除氟效果进行研究。

1 实验原料及实验方法

1.1 实验原料

实验所用含氟废水取自湖南长沙某废旧锂离子电池回收公司,该废水中氟质量浓度 600 mg/L。

实验所用氧化锆基除氟剂主要化学成分见表 1, X 射线衍射图谱(XRD)见图 1,扫描电子显微镜(SEM)照片见图 2。该除氟剂主要成分为 Zr、P、S、Hf、Si,其中 Zr 质量分数达到了 78.8%。XRD 图中无明显衍射峰,2 θ 约 30°附近出现 1 个馒头峰,说明该稀土粉料呈无定形态。SEM 图显示,ZrO₂ 颗粒尺寸 20~30 μm ,晶体形状不规则,大多为 3~5 μm 块状或椭球状聚合物聚集而成的不规则多面体,具有较大的比表面积,有利于吸附反应的进行。

表 1 氧化锆基除氟剂主要化学成分(质量分数) %

Zr	P	S	Hf	Si
78.8	13.3	5.6	1.9	0.3

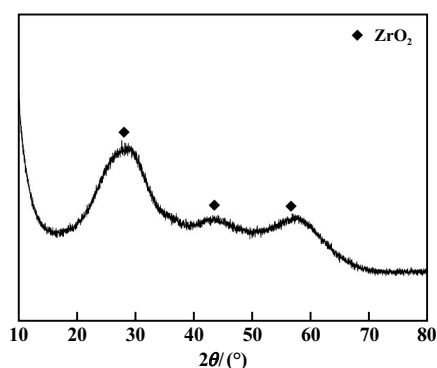


图 1 氧化锆基除氟剂 XRD 图

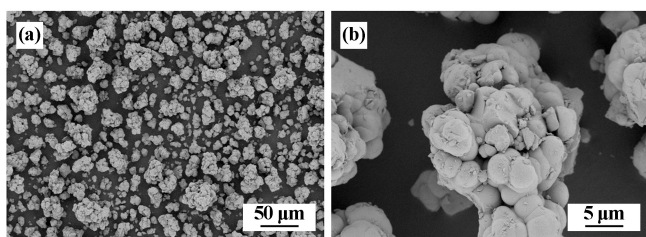
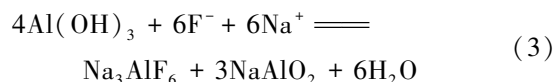
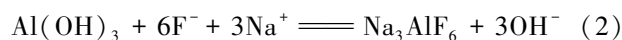
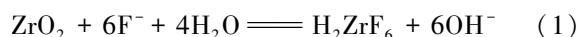


图 2 氧化锆基除氟剂 SEM 图

1.2 实验原理与方法

采用氧化锆协同铝基络合物进行分步脱氟,主要化学反应如下:



首先将数字显示电子恒温水浴锅固定在实验平台上,用量筒量取实验预定用量的含氟溶液,置于烧杯中,将烧杯固定在恒温水浴锅内。然后设定恒温水浴锅温度,开启具有转速显示功能的无级调速电动搅拌机对液体进行搅拌和加热;加热到预定实验温度后,将预备好的实验用量的除氟材料一次性加入烧杯中,开始反应并计时;观察并记录反应过程中的实验现象。达到预定反应时间后,停止搅拌和加热,并对冷却后的反应终点液体进行固液分离,将所得液体送检测分析。

2 实验结果与讨论

2.1 一段氧化锆除氟实验

2.1.1 除氟剂加入量对除氟率的影响

氧化锆基除氟剂加入量是废水处理成本控制的关键参数,也影响水质处理效果。吸附剂的有效成分 ZrO₂ 与水溶液中氟离子生成络合物 H₂ZrF₆ 沉淀,达到除氟的目的^[13]。

设定反应温度 75 °C、反应时间 40 min,除氟剂加入量对除氟率的影响如图 3 所示。随着除氟剂加入量增加,除氟率逐渐上升。除氟剂加入量 30 g/L 时,除氟率仅 40%;除氟剂加入量 50 g/L 时,除氟率达到 92%,对应的废水中氟质量浓度由 600 mg/L 降至 36 mg/L。适宜的除氟剂加入量为 50 g/L。

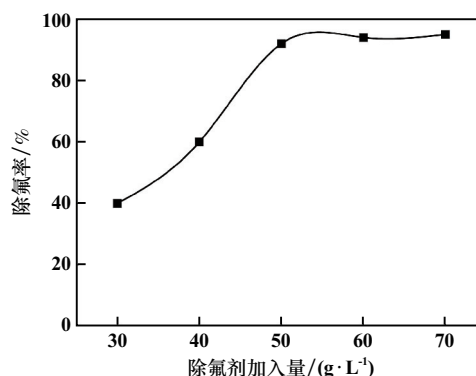


图 3 除氟剂加入量对除氟率的影响

2.1.2 反应温度对除氟率的影响

反应时间 40 min、除氟剂加入量 50 g/L,反应温度对除氟率的影响如图 5 所示。反应温度对除氟率的影

响不显著,反应温度 45 ℃ 时,除氟率 70%;提高反应温度促进了氟离子与除氟剂的接触概率,除氟率进一步提高;反应温度 75 ℃ 时,除氟率达到 93% 以上。工业生产中一般采用的是水蒸气加热或保温,虽然反应温度由 75 ℃ 提高到 80 ℃ 除氟率有一定提高,但升高温度意味着水蒸气消耗量增加,所以反应温度控制在 75 ℃ 比较符合实际生产要求。

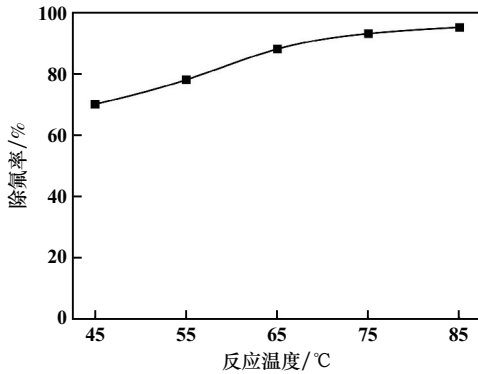


图4 反应温度对除氟率的影响

2.1.3 反应时间对除氟率的影响

反应温度 75 ℃、除氟剂加入量 50 g/L,反应时间对除氟率的影响如图 5 所示。反应时间 20 min 时,除氟率不到 50%;反应时间延长,除氟率缓慢上升,反应时间 50 min 时除氟率达到 94% 以上;继续延长时间,除氟率没有明显上升趋势,可能是除氟剂的吸附性能已趋于饱和。

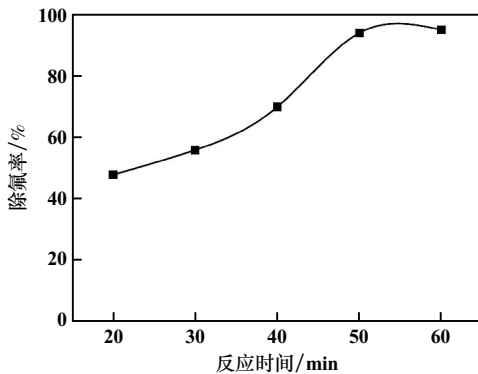


图5 反应时间对除氟率的影响

2.1.4 一段氧化锆除氟综合实验

在单因素实验基础上,确定适宜的反应条件为:反应温度 75 ℃,除氟剂加入量 50 g/L,反应时间 50 min。在该条件下进行了验证实验,结果表明,废水除氟率达到 96%,废水中氟质量浓度由 600 mg/L 降至 25 mg/L。

2.2 二段无定形氢氧化铝除氟实验

二次除氟实验所用铝基除氟剂主要成分为无定形氢氧化铝,其 SEM 检测结果如图 6 所示。该材料具有

较多的孔洞结构,结构疏松,比表面积大。无定形氢氧化铝除氟过程中,设定反应温度 70 ℃、反应时间 60 min、氢氧化铝加入量 5 g/L,该条件下废水中氟质量浓度由 25 mg/L 降至 6.5 mg/L,满足 GB 8978—1996《污水综合排放标准》一类水质要求。氢氧化铝除氟剂及除氟渣 XRD 检测结果如图 7 所示。氢氧化铝除氟剂无明显衍射峰,说明该氢氧化铝呈无定形态。无定形氢氧化铝对工业废水中氟离子的吸附属于优惠性吸附,最大吸附容量较大,具有良好的吸附动力学性能。除氟渣晶型良好、衍射峰明显,XRD 检测结果显示除氟渣中主要成分为 Na_3AlF_6 。

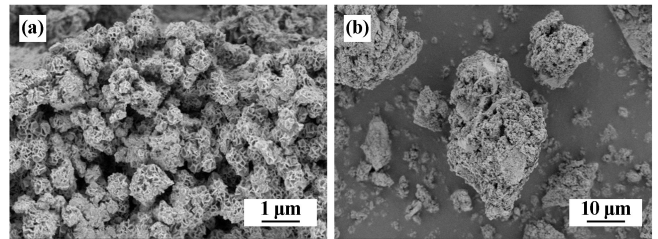


图6 氢氧化铝除氟剂 SEM 图

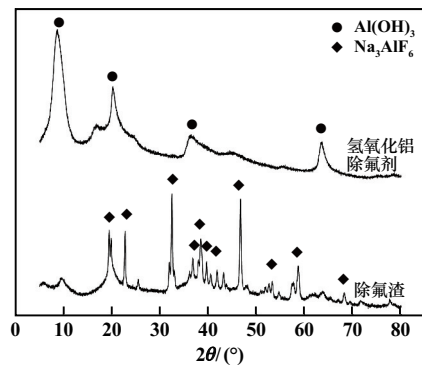


图7 氢氧化铝除氟剂及除氟渣 XRD 检测结果

3 结 论

1) 一段氧化锆除氟实验中,增加除氟剂加入量、升高温度、延长反应时间都能提高除氟率;反应温度 75 ℃、除氟剂加入量 50 g/L、反应时间 50 min 条件下,废水除氟率达到 96%,废水中氟质量浓度由 600 mg/L 降至 25 mg/L。

2) 针对一段氧化锆除氟后废水进行二段无定型氢氧化铝除氟,无定型氢氧化铝加入量 5 g/L、反应温度 70 ℃、反应时间 60 min 条件下,废水中氟质量浓度由 25 mg/L 降至 6.5 mg/L,满足 GB 8978—1996《污水综合排放标准》一类水质要求。采用无定型氢氧化铝材料进行废水除氟,所得除氟渣晶型稳定、过滤性能良好;XRD 分析衍射峰明显,除氟渣中主要成分为 Na_3AlF_6 。

(下转第 240 页)

综合实验,所得净化后液中锰质量浓度为 1.5 mg/L,达到 GB 8978—2002《污水综合排放标准》中的一级排放标准,锰去除率达到 99.5%。

3 结 论

1) 以赤泥为原料制备 PAC 基液,并以该 PAC 基液处理含锰酸性废水,适宜的处理条件为:沉降时间 5 h, PAC 基液与废水体积比 1:120,搅拌转速 140 r/min, pH 值 8,反应温度 30 ℃, PAM 投加量 20 mg/L。在该条件下,通过中和-混凝-絮凝-沉降分离工艺处理含锰酸性废水,净化后液中锰质量浓度降至 1.5 mg/L,锰去除率达 99.5%。

2) 以赤泥制备 PAC 基液,实现了对赤泥中铝的回收利用,减少了赤泥堆积对环境的危害;使用该 PAC 基液处理含锰酸性废水,以废治废,除锰效果好,在综合利用赤泥的同时实现了含锰酸性废水治理。

参考文献:

- [1] 李仕友,胡忠清,廖建彪,等. 高锰酸钾改性生物炭对 U(VI) 的吸附特性[J]. 安全与环境学报, 2018,18(2):671-677.
- [2] 闭伟宁,许英鹏,杨勇,等. 曝气条件下氧化锰砂处理含锰废水研

究及工程应用[J]. 中国锰业, 2021,39(1):51-54.

- [3] 丘海珍,唐平,曾军. 蔗渣白泥中和硫酸锰溶液中钠、钾离子除杂试验研究[J]. 山东化工, 2023,52(1):40-41.
- [4] 董爱国,王冬冬. 石灰乳沉淀工艺制备的 MHP 酸浸-中和试验研究[J]. 中国有色冶金, 2022,51(5):62-67.
- [5] 杨程,岳正波,许庆升,等. 共存阳离子对含锰酸性矿山废水化学中和处理过程的影响[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2023,46(12):1610-1615.
- [6] 郭建辉,陈小松,谌思磊,等. 铜锰渣酸浸及选择性硫化沉淀法回收铜工艺[J]. 有色金属科学与工程, 2021,12(3):70-76.
- [7] 方海嫣,刘海燕,魏宗武,等. 黄钠铁矾和硫化锰分步去除硫酸锰溶液中铁钴镍[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(12):35-41.
- [8] 朱静薰. 共沉淀法制备镍钴锰三元材料的研究[J]. 世界有色金属, 2023(9):157-159.
- [9] 缪亚兵,薛珂,赵文坡,等. 铅锌矿选矿尾矿絮凝沉降及溢流水回用于浮选评价试验研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(5):80-84.
- [10] 崔红梅,祝凤蕊,尹玲,等. 无机-有机杂化高分子絮凝剂研究进展[J]. 应用化工, 2023,52(5):1546-1551.
- [11] 闫玉才,常征,符勇. 赤泥资源化利用研究进展[J]. 能源与环保, 2020,42(10):134-138.
- [12] 刘万超. 拜耳法赤泥中铁的提取及残渣制备建材实验研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2007.

引用本文: 阎丽, 陈冬素. 赤泥用于酸性含锰废水中锰的净化研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(4):237-240.

(上接第 236 页)

参考文献:

- [1] 陈亮,向长柳,周曜,等. 除氟剂 NY-Z02 在高盐含氟废水中除氟应用研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(4):110-114.
- [2] 荀晓琴,韩海生,孙伟,等. 氟离子在脱硫石膏表面的吸附转化行为及高浓度含氟废水净化技术[J]. 矿冶工程, 2019,39(2):97-101.
- [3] 欧阳崇钟,刘兴华,马鸣泽,等. 某高氟铁矿脱氟工艺研究[J]. 矿冶工程, 2021,41(2):59-62.
- [4] 陈飞燕,汪玉泉. 石灰乳代替氯化钙除氟试验研究[J]. 化学工程师, 2007,145(10):53-54.
- [5] LU N C, LIU J C. Removal of phosphate and fluoride from wastewater by a hybrid precipitation-microfiltration process[J]. Separation and Purification Technology, 2010,74(3):329-335.
- [6] 王国建,王东田,陈霞,等. 吸附法除氟技术的原理与方法[J]. 环境科学与管理, 2008,33(8):121-124.
- [7] 李林波,孔海林,方钊,等. 硅藻土改性及其在硫酸锌溶液中脱氟性能[J]. 有色金属工程, 2015,5(4):30-34

- [8] 詹予忠,朱小丽,李玲玲,等. 硅胶负载氧化锆的吸附除氟研究[J]. 郑州大学学报(工学版), 2007(4):20-23.
- [9] 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(1):1-5.
- [10] 肖佳俊,申湘兵,章聪华,等. 焙烧态钙铝类水滑石的制备及其对氟的吸附性能研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(4):131-134.
- [11] 刘瑞霞,汤鸿霄. 负载碳纤维吸附剂对氟离子的吸附性能[J]. 环境科学, 2000(4):34-37.
- [12] 李晓云,宋宽秀,颜秀茹,等. 稀土化合物在水体除氟技术中应用研究的进展[J]. 化学工业与工程, 1999(5):286-291.
- [13] 于桂生. 氟离子吸附剂活性氧化锆的除氟研究[J]. 天津化工, 2003(4):49-51.

引用本文: 郑宇,刘勇奇,巩勤学,等. 氧化锆基除氟剂协同无定形氢氧化铝除氟实验研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(4):234-236.