doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.09.013

响应曲面法优化微波赤泥吸附废水中氟离子

张永臣[1],田野[2,3],刘中凯[2,3],康泽双[2,3],许罡正[1]

(1. 河南华慧有色工程设计有限公司,郑州 450041;
2. 中铝郑州有色金属研究院有限公司,郑州 450041;
3. 国家铝冶炼工程技术研究中心,郑州 450041)

摘要:为了优化微波赤泥吸附含氟废水的技术方法,基于响应面法(RSM)建立了 3 个影响因子(微波功率、吸附时间、废水温度)对赤泥吸附废水中氟离子吸附率的影响,并通过方差分析(ANOVA)研究了各个试验因子或交互作用对氟离子吸附的影响。结果表明,经过响应曲面优化后获得的最佳试验条件为:微波功率 308 W、废水温度 15 ℃、吸附时间 22 min,预测值为 96.83%,实际吸附效率为 96.08%,通过响应曲面建立的回归模型可以预测微波赤泥吸附废水中氟离子的吸附率,且误差仅为 0.77%。

关键词:赤泥;响应面法;含氟废水
中图分类号:X52　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1007-7545(2023)09-0109-06

Optimization of Adsorption of Fluoride Ions in Wastewater with Microwave Red Mud by Response Surface Method

ZHANG Yongchen[1], TIAN Ye[2,3], LIU Zhongkai[2,3], KANG Zeshuang[2,3], XU Gangzheng[1]

(1. Henan Huahui Non-ferrous Engineering Design Co., Ltd., Zhengzhou 450041, China;
2. Zhengzhou Non-ferrous Metals Research Institute Co., Ltd., of CHALCO, Zhengzhou 450041, China;
3. National Engineer Research Central of Aluminum Metallurgy, Zhengzhou 450041, China)

Abstract: To optimize the technical method of microwave red mud adsorption of fluorine-containing wastewater, based on the response surface method (RSM), the influences of three influencing factors (microwave power, adsorption time and wastewater temperature) on adsorption rate of fluoride ions in red mud wastewater were established. The influence of each experimental factor or interaction on fluorine ion adsorption was studied by ANOVA. The results show that the optimum experimental conditions obtained after response surface optimization are microwave power of 308 W, wastewater temperature of 15 ℃, and adsorption time of 22 min. The predicted adsorption efficiency is 96.83%, and the actual adsorption efficiency is 96.08%. The regression model established by response surface can predict the adsorption rate of microwave red mud to adsorb fluoride ions in wastewater, and the error is only 0.77%.

Key words: red mud; response surface method; fluorine-containing wastewater

氟元素是人体必需的元素,主要通过水进行微量摄取,一旦氟元素摄取超标,则会危及生命健康[1]。含氟废水主要来自地下水污染及人类传统生产活动,主要涉及钢铁生产、氢氟酸生产、电镀、有色

收稿日期:2023-04-10
基金项目:国家重点研发计划项目(2020YFC1908802)
作者简介:张永臣(1984-),男,工程师

金属冶炼生产的废水[2-3]。我国《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)规定,工业废水二级排放标准浓度应小于 10 mg/L,对于饮用水,氟离子浓度要求在 1 mg/L 以下[4]。目前除氟工艺已有大量研究,应用较广的方法主要包括吸附法和混凝沉淀法[5-7],其次是离子树脂、膜分离法(电渗析和反渗透)等[8-9],其他方法因为除氟效率低、成本及能耗较高未能普及。

赤泥作为铝工业固废,每年持续的增长已成为目前全球面临的环境问题之一[10]。赤泥是铝土矿生产氧化铝产生的一种工业固体废物,长期堆存危害周边生态环境,且利用率较低,所以提高赤泥的资源化综合利用率是铝工业发展的重点之一[11]。国内外研究学者对赤泥进行了大量相关研究,王涵睿等[11]研究了微波赤泥的微观结构变化及成分分析,发现赤泥经活化后,孔道清晰,为多孔吸附材料。郭庆等[12]采用微波对赤泥进行改性,制备 Fe-Al 基絮凝剂。目前对赤泥进行改性后再进行吸附被证明是可行的,赤泥作为吸附剂,不仅可解决赤泥长期堆存而浪费资源、影响环境的问题,还可提高其利用率,拓宽赤泥资源化利用途径。

本文以贵州某氧化铝厂拜耳法生产氧化铝排出的赤泥为研究对象,废水为实验室自制 10 mg/L 的含氟废水,前期单因素试验研究[13]表明,在 400 W 微波功率下改性赤泥吸附氟离子效果较好,但是由于 400 W 功率较高,后期中试存在能耗及安全等问题,因此本试验采用响应曲面法(RSM)中的 Box-Behnken模型设计优化试验,建立微波改性赤泥吸附废水中氟离子参数与微波工艺参数之间的数学模型,并继续优化微波改性赤泥的工艺条件,降低成本,为赤泥作为可行性吸附剂并应用于吸附废水中的氟离子,从而降低处理废水中氟离子成本及拓宽赤泥综合资源化利用方向,提高赤泥利用率提供技术支撑。

1 试验部分

1.1 仪器设备与试验原料表征

主要仪器设备有:D8 DISCOVER 型 X 射线衍射仪、XRF-1800 型 X 射线荧光光谱仪、JSM6360LV 型扫描电镜、GL224-1SCN 型电子天平、EM720KG1-PW 型微波发生器、PXSJ-226 型上海康仪离子计(包含 PF-1 型氟离子选择电极、pH 电极、232 型甘汞电极和铂金电极)、DHG 型真空干燥箱、UBE-V0.2L 型立式行星高能球磨机、HY-2B 调速多用振荡器。

主要试剂为分析纯氟化钠、去离子水。赤泥经烘干所得,改性赤泥为经微波改性后所得,主要化学成分(%):Fe_2O_3 26.53、Al_2O_3 20.42、SiO_2 16.03、CaO 11.30、Na_2O 6.13、TiO_2 3.25、K_2O 1.18、MgO 0.96。

原始赤泥主要物相组成以水化石榴石[$Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8$]和赤铁矿(Fe_2O_3)为主,并夹杂方解石($CaCO_3$)、钙霞石[$Na_8(Al_6Si_6O_{24})(OH)_{2.04}(H_2O)_{2.66}$]、绿泥石[$(Mg,Fe,Al)_{(3-x)}(SiAlO_5)(OH)_{(4-2x)}$]、伊利石[$KAl_2[(SiAl)_4O_{10}]\cdot(OH)_2\cdot nH_2O$]、钙钛矿($CaTiO_3$)及一水硬铝石(AlOOH)。赤泥经微波改性后,物相组成发生变化,且都较为稳定,主要以石榴石、钙钛矿及具有稳定态骨架结构的铝硅酸盐和玻璃相等矿物存在。如图 1 所示。

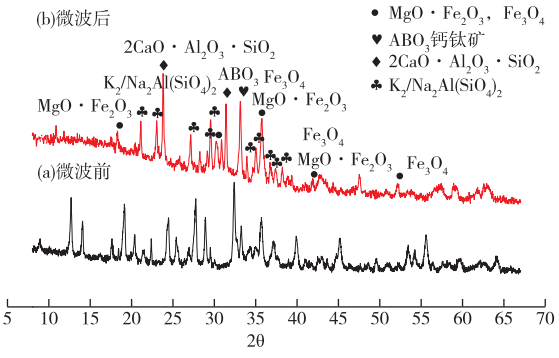

图 1 微波处理前后赤泥的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of red mud before and after microwave treatment

1.2 试验方法

含氟废水在实验室进行模拟配制,浓度为 10 mg/L。采用往复式水平振荡器恒温振荡进行吸附,然后过滤,固液分离得到待测液,根据《GB 7484—1987 水质 氟化物的测定 离子选择电极法》测定待测液中氟离子的浓度。微波赤泥由改性试验[13]制备所得。

$$Y=\left(1-\frac{C_1}{C_0}\right)\times 100\% \quad (1)$$

式中,响应值 Y 为吸附率(%);C_1 为吸附后氟离子浓度(mg/L);C_0 为吸附前氟离子浓度(mg/L)。

2 结果与讨论

2.1 响应面法试验设计和结果

基于前期赤泥改性机理研究及吸附单因素试验探究,本研究采用 Box-Behnken 模型,以吸附率 Y 为响应值,探究微波过程中的工艺参数 A-微波功率、B-废水温度、C-吸附时间对 Y 的影响。影响因

素及水平见表 1,响应曲面设计试验 17 组,具体试验设计和结果如表 2 所示。预测值与实际值对比见图 2。

表 1　试验因素与水平

Table 1　Factors and levels of experiment

因素	水平		
	−1	0	1
A-微波功率/W	235	274	313
B-废水温度/℃	15	25	35
C-吸附时间/min	10	20	30

表 2　响应曲面法试验设计和结果

Table 2　Experimental design and results of response surface method

序号	微波功率/W	温度/℃	时间/min	实际吸附率/%	预测吸附率/%
1	313	25	10	96.22	96.20
2	313	15	20	97.51	97.14
3	235	35	20	93.18	93.56
4	274	25	20	92.83	93.32
5	313	35	20	98.24	98.44
6	274	35	10	95.03	94.76
7	235	25	10	91.59	91.48
8	274	35	30	96.42	96.04
9	274	15	30	94.74	94.94
10	274	25	20	93.77	93.32
11	235	25	30	92.83	92.80
12	274	25	20	93.92	93.32
13	235	15	20	92.21	91.96
14	274	25	20	92.67	93.32
15	274	25	20	93.36	93.32
16	274	15	10	92.64	92.96
17	313	25	30	98.02	98.13

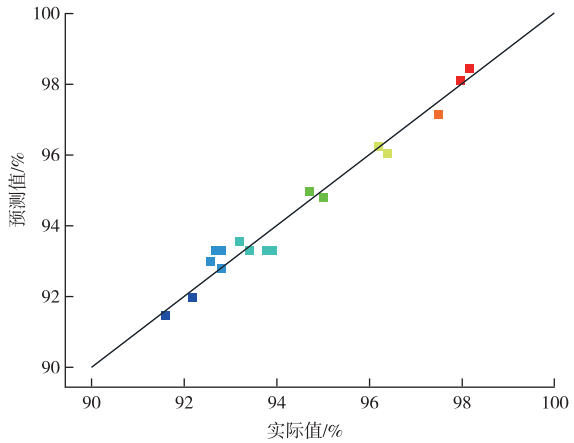

图 2　预测值与实际值对比

Fig. 2　Comparison between predicted values and actual values

2.2　回归模型建立及显著性检验

对试验结果进行拟合,得到吸附率多项式回归拟合模型:

$$Y = 93.32 + 2.51A + 0.725B + 0.8125C - 0.075AB + 0.15AC - 0.175BC + 0.965A^2 + 0.99B^2 + 0.365C^2 \quad (2)$$

经计算,实际因子回归方程:

$$Y = 127.42551 - 0.286141A - 0.334808B - 0.126385C - 0.000192AB + 0.000385AC - 0.00175BC + 0.000634A^2 + 0.0099B^2 + 0.00365C^2 \quad (3)$$

对模型进行 ANOVA 方差分析及回归系数显著性检验,结果如表 3 所示。由表 3 可知,微波赤泥吸附废水中氟离子的 RSM 模型 p 值为 0.000 1,说明是显著的,具有较高的可信度,而失拟项是 p 值为 0.534 7(>0.1),无显著性差异,即试验值和拟合模型的非正常误差非常小。说明建立的回归模型可以较为准确地预测试验结果。A、B、C、A^2、B^2 是模型显著项。F 值大小反应该影响因子对吸附率 Y 的影响程度[14]。因此,根据 F 值大小可以确定吸附率受影响因子的影响顺序为:微波功率>吸附时间>废水温度。

表 3　响应曲面模型方差分析

Table 3　Variance analysis of response surface model

来源	平方和	自由度	均方差	F 值	p 值	显著性
模型	69.67	9	7.74	26.95	0.000 1	显著
A	50.50	1	50.50	175.83	<0.000 1	显著
B	4.21	1	4.21	14.64	0.006 5	显著
C	5.28	1	5.28	18.39	0.003 6	显著
AB	0.02	1	0.02	0.08	0.787 7	不显著
AC	0.09	1	0.09	0.31	0.593 1	不显著
BC	0.12	1	0.12	0.43	0.534 6	不显著
A^2	3.92	1	3.92	13.65	0.007 7	显著
B^2	4.13	1	4.13	14.37	0.006 8	显著
C^2	0.56	1	0.56	1.95	0.205 0	不显著
残差	2.01	7	0.29			
失拟度	0.78	3	0.26	0.85	0.534 7	不显著
纯误差	1.23	4	0.31			
总离差	71.68	16				

注:p 值<0.05,表示显著;p 值>0.100 0,表示不显著。

模型相关性分析结果如表 4 所示。由表 4 可知,模型 R^2=0.972 0,R^2_{adj}=0.935 9,预测的 R^2=0.798 6,与 R^2_{adj} 差值小于 0.2,表明较为合理。相对准确度 16.939 0>4,变异系数 0.5676%,表明该模型能够真实可靠地反应试验情况,并且根据图 2 中

预测值和实际值比较可以看出,响应值吸附率的实际值和预测值具有高度的一致性,反应了预测结果可信度高,该模型的准确性和有效性。

表 4 试验模型相关性分析

Table 4 Correlation analysis of experimental model

名称	数值
标准差/%	0.535 9
均值/%	94.41
变异系数/%	0.567 6
模型相关系数(R^2)	0.972 0
校正决定系数(R^2_{adj})	0.935 9
预测决定系数 R^2	0.798 6
相对准确度	16.939 0

2.3 多因素交互作用分析

图 3～5 为微波赤泥吸附废水中氟离子的双因素交互作用响应曲面及等高线。其中响应面倾斜度代表双因素交互作用对响应值 Y 的影响程度[14],等高线的椭圆率是评判交互作用是否显著的标准。图 3 是微波功率和废水温度 2 个因素的相互作用对吸附率的影响。由图 3 可以看出,等高线近似圆形,响应面比较陡峭,说明微波功率和废水温度的相互作用对吸附率有一定影响,但不显著。由响应面可以看出,当微波功率范围在 235～313 W、温度在15～35 ℃时,吸附率都大于 90%,并且温度越高、微波功率越高,吸附率越高,这是由于温度加快反应速率,微波功率使得赤泥比表面积及孔隙结构增多,提升吸附效率。

图 4 是微波功率和吸附时间 2 个因素的相互作用对吸附率的影响。由图 4 可以看出,等高线趋于圆形,且响应面很陡峭,说明微波功率和吸附时间的相互作用对吸附率有一定影响,且较为显著。由响应面可以看出,随着微波功率的提升,吸附时间越久,吸附效率越高,最高可达 98%以上,这是由于吸附反应需要充分的时间。

图 5 是吸附时间和废水温度 2 个因素的相互作用对吸附率的影响。由图 5 可以看出,等高线趋于椭圆,且等高线较为平滑,说明吸附时间和废水温度的相互作用对吸附率影响较小且不显著。由响应面可以看出,随着温度及时间的增加,吸附率提升并不明显,始终在 94%～96%。

比较图 3～5,其中图 5 中的等高线椭圆率最低,表明吸附时间和废水温度之间的交互作用不显著,响应面倾斜度较低,说明交互作用对吸附率影响较低。图 4 相比图 3 倾斜度较为明显,说明吸附时间和微波功率的交互作用对吸附率影响显著,吸附时间和微波功率的交互作用影响大于废水温度和微波功率的交互作用。同样证明微波功率影响微波赤泥吸附废水中氟离子的作用最大。

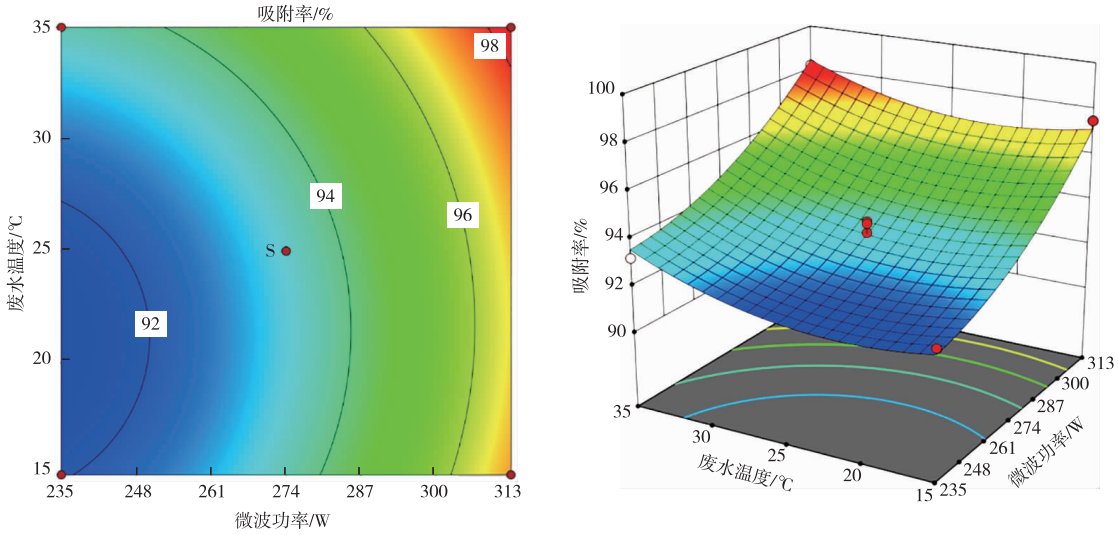

图 3 微波功率和废水温度对吸附率的影响

Fig. 3 Influences of microwave power and wastewater temperature on adsorption rate

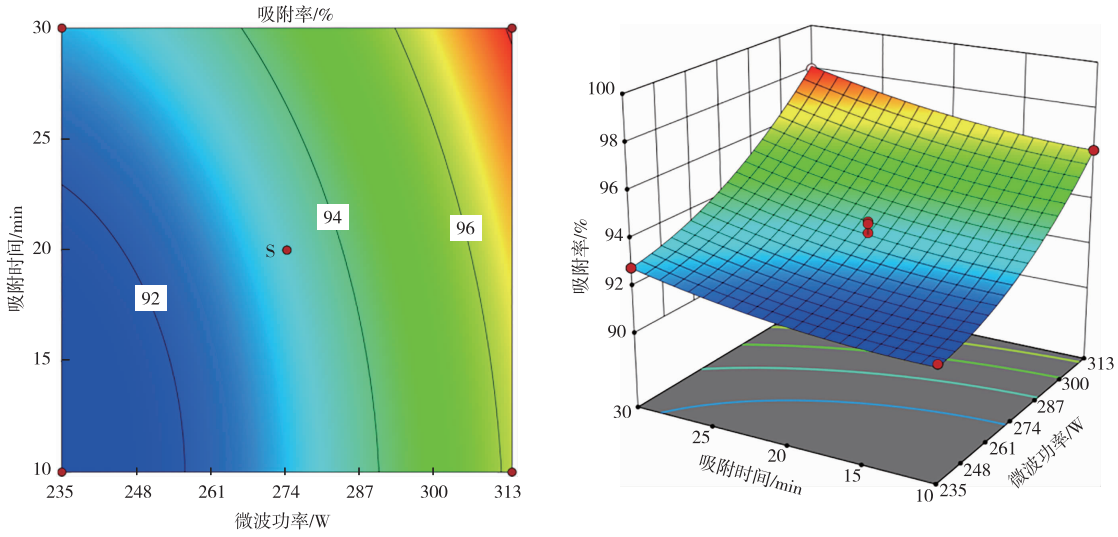

图 4　微波功率和吸附时间对吸附率的影响

Fig. 4　Influences of microwave power and adsorption time on adsorption rate

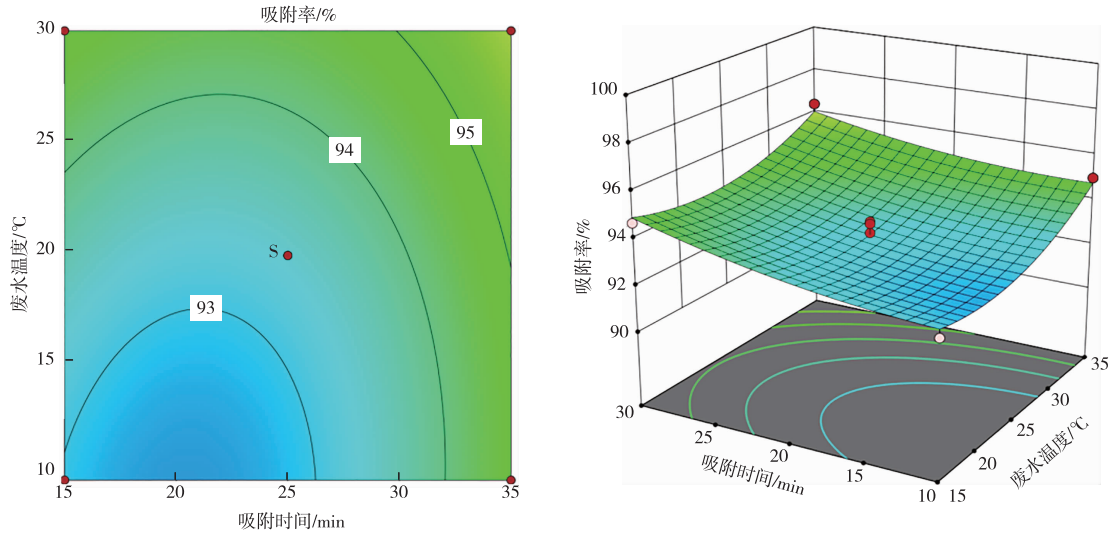

图 5　吸附时间和废水温度对吸附率的影响

Fig. 5　Influences of adsorption time and wastewater temperature on adsorption rate

2.4　最优吸附条件确定

通过响应曲面优化设计试验得到最理想工艺条件为:微波功率 308.184 W、废水温度 15.246 ℃、吸附时间 22.206 min。根据实际工况进行优化调整,修正微波功率为 308 W、废水温度 15 ℃、吸附时间 22 min,按此条件进行 3 次平行试验,最佳条件下 3 次平行试验吸附效率分别为 95.74%、96.40%、96.10%,平均 96.08%,与预测值误差仅为 0.77%。

3　结论

1)以赤泥为原料进行吸附试验,利用响应曲面法对微波赤泥吸附废水中氟离子的试验进行工艺优化,吸附效率为响应值,通过 F 值、响应曲面图、等高线得到影响因子大小的顺序:微波功率>吸附时间>废水温度。

2)经过响应曲面优化后的最佳试验条件为:微波功率 308 W、废水温度 15 ℃、吸附时间 22 min,预测值为 96.83%,实际吸附效率为 96.08%,通过响应曲面建立的回归模型可以预测微波赤泥吸附废水中氟离子的吸附率,且误差仅为 0.77%。

参考文献

[1]　于波,任桐,都兴红,等. 含氟废水处理工艺研究[J]. 中国资源综合利用,2020,38(11):196-199.

YU B,REN T,DU X H,et al. Study on the treatment process of fluorine-containing wastewater[J]. China Resources Comprehensive Utilization,2020,38(11):196-199.

[2] 宫有圣.含氟废水处理零排放工艺技术优化探讨[J].有机氟工业,2020(1):43-47.
GONG Y S. Study on zero-discharge technology of fluorine-containing wastewater treatment[J]. Gano-Fluorine Industry,2020(1):43-47.

[3] WANG B Y, CHEN Z L, ZHU J, et al. Pilot-scale fluoride-containing wastewater treatment by the ballasted flocculation process[J]. Water Science & Technology,2013,68(1):134-143.

[4] 张小东,赵飞燕,王永旺,等.废水除氟技术研究现状[J].无机盐工业,2019,51(12):6-9,19.
ZHANG X D,ZHAO F Y,WANG Y W,et al. Research status of wastewater defluoridation technology[J]. Inorganic Chemicals Industry,2019,51(12):6-9,19.

[5] 张金辉,李思,李萍,等.国内外含氟废水吸附处理方法研究进展[J].水处理技术,2013(5):13-18.
ZHANG J H,LI S,LI P,et al. The review on domestic and overseas adsorption treatment of fluorine wastewater[J]. Technology of Water Treatment,2013,39(5):13-18.

[6] NAIM M M, MONEER A, EI-SAID G F. Defluoridation of commercial and analar sodium fluoride solutions without using additives by batch electrocoagulation-flotation technique[J]. Desalination and Water Treatment,2012,44(1/2/3):110-117.

[7] 许德超,衷从强,朱婷婷,等.$CaCl_2$与纳米 SiO_2-聚硅酸铝铁复合混凝剂处理高氟废水[J].化工环保,2018,38(6):641-645.
XU D C,ZHONG C Q,ZHU T T,et al. Treatment of high fluoride-containing wastewater using $CaCl_2$ and nano SiO_2-polysilicate aluminum ferric composite coagulant[J]. Environmental Protection of Chemical Industry,2018,38(6):641-645.

[8] ALIASKARI M, SCHFER A I. Nitrate, arsenic and fluoride removal by electrodialysis from brackish groundwater[J]. Water Research, 2020, 190: 116683. DOI:10.1016/j.watres.2020.116683.

[9] BARATHI M, KUMAR A S K, RAJESH N. Aluminium hydroxide impregnated macroreticular aromatic polymeric resin as a sustainable option for defluoridation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering,2015,3(2):630-641.

[10] 张利祥,高一强,黄建洪,等.赤泥资源化综合利用研究进展[J].硅酸盐通报,2020,39(1):150-155.
ZHANG L X,GAO Y Q,HUANG J H,et al. Research progress on resource comprehensive utilization of red mud[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2020,39(1):150-155.

[11] 王涵睿,黎氏琼春,巨少华,等.新型多孔粒状赤泥吸附材料的制备及表征[J].有色金属(冶炼部分),2016(8):70-73.
WANG H R,LE THI Q X,JU S H,et al. Preparation and characterization of new porous granular red mud adsorbent material[J]. Nonferrous Metal (Extractive Metallurgy),2016(8):70-73.

[12] 郭庆,陈书文,张军红,等.微波强化赤泥制备 Fe-Al 基絮凝剂工艺研究[J].矿产综合利用,2019(4):117-121.
GUO Q, CHEN S W, ZHANG J H, et al. Study on preparation of Fe/Al-base flocculant from red mud by microwave[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources,2019(4):117-121.

[13] 田野,康泽双,刘中凯,等.用微波改性赤泥从废水中吸附去除氟离子试验研究[J].湿法冶金,2022,41(5):465-470.
TIAN Y, KANG Z S, LIU Z K, et al. Removal of fluoride ion from wastewater with microwave modified red mud[J]. Hydrometallurgy of China,2022,41(5):465-470.

[14] 王刚,王馨,宋小三,等.响应曲面法中 BBD 和 CCD 在优化巯基乙酰化壳聚糖制备条件中的比较[J].环境工程学报,2018,12(9):2502-2511.
WANG G, WANG X, SONG X S, et al. Comparison between BBD and CCD in response surface methodology to optimize preparation conditions of mercaptoacetyl chitosan[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering,2018,12(9):2502-2511.