

响应面法优化石灰处理高氟废水的研究

彭赵旭,牛宁琪,王炬,娄天宇,姜昆,刘奥

(郑州大学 水利科学与工程学院,郑州 450001)

摘要:为强化石灰法处理高氟废水的效率,采用响应面 Box-Behnken 设计,考察了投量、温度、pH 值等因素对除氟效率的影响.结果表明,投量为理论值(14.73 g)的 118%、温度 62.25 °C、pH 值 8.0 的最优工况时, F⁻ 可从初始 10 000 mg · L⁻¹ 降至 107.026 mg · L⁻¹. 投加石灰后, F⁻ 除了与溶解的 Ca²⁺ 生成结晶,还可被未溶解的石灰吸附. 据此建立了石灰法结晶-吸附除氟模型,发现常温时(20 °C)吸附是主要除氟途径.因 OH⁻ 与被吸附 F⁻ 离子之间有交换作用,当 pH 值大于 10.0 时 F⁻ 的最大吸附量随 pH 值增加而降低.

关键词:高氟废水;响应面;石灰;吸附

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

含氟矿物是钢铁、磷肥、半导体、玻璃、水泥等行业的原料,生产过程会产生大量高氟废水^[1].高氟工业废水在造成生态污染的同时还会危害人类身体健康^[2].人们长期摄入过量的氟会导致氟斑牙、氟骨病等,甚至可能引发某些肿瘤^[3].因此我国对工业排水和饮用水标准中的氟均控制地很严格.目前含氟废水的处理方法主要有化学沉淀法、混凝沉淀法等.其中化学沉淀法因其工艺成熟且成本较低,得到了广泛应用^[4].其主要流程是投加 Ca²⁺ 等药剂与 F⁻ 结晶,通过沉淀、离心等方式和水分离.

影响化学沉淀法除氟效率的因素较多,例如 pH 值、加药量、搅拌强度、反应时间等^[5].现有研究多采用单因素统计分析和正交优化法^[6],在实验组分复杂、影响因素较多的情况下,单因素统计法所需实验次数多,实验周期长,且往往无法达到预期效果;正交优化法虽然精简了实验次数,但有时需结合如模糊数学理论等预处理数据而不能直接使用,使用范围受限^[7].响应面分析法可以克服上述弊端,通过合理的实验设计,在实验次数较少的情况下,直接对实验进行全面分析,并以多元二次回归方程拟合因素与响应值之间的函数关系来寻求最优的参数条件^[8-9],但是利用其来考察沉淀除氟的研究还鲜有报道.本文利用响应面 Box-Behnken 法设计实验,考察石灰处理高氟废水时投加量、温度、pH 值等主要因素对除氟的影响,明确了沉淀除氟的最优条件参数,探究了除氟效果较好的原因,并且建立了石灰法结晶-吸附除氟模型,明晰限制除氟效率的瓶颈因素,为实际沉淀法处理高氟废水提供理论借鉴和技术支持.

1 材料与amp;方法

为减少杂质离子影响,利用科密欧分析纯 NaF 提供 F⁻,采用蒸馏水配制浓度为 0.53 mol · L⁻¹ 的高氟废水(每升水投加 22.11 g 的 NaF),F⁻ 质量浓度控制在 10 000 mg · L⁻¹.

1.1 实验装置和方法

以 1 L 的烧杯开展序批实验,分别倒入 500 mL 模拟废水,投加石灰粉末后以 150 r · min⁻¹ 的转速反应 30 min.通过 10%(质量分数)的盐酸和 1 mol · L⁻¹ 的 NaOH 溶液调节初始 pH 值,用恒温水浴锅控制反应温度.反应后混合液以 4 000 r · min⁻¹ 离心,离心 1 min 后取上清液检测.依据响应面 Box-Behnken 法,优化

收稿日期:2021-05-17;修回日期:2021-08-12.

基金项目:河南省高等学校重点科研项目(20B560018);郑州大学全国大学生创新创业训练计划资助项目(202010459114).

作者简介(通信作者):彭赵旭(1983-),男,黑龙江哈尔滨人,郑州大学副教授,博士,研究方向为污水脱氮除磷技术, E-mail:pengzhaoxu1983@163.com.

石灰沉淀除氟的条件参数,响应值为 F^- 出水质量浓度,设置 3 因素 3 水平开展序批实验(表 1).采用 Design-Expert 8.0.6 软件分析实验数据,响应面数据分析采用二次二阶模型如下:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^4 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^4 \sum_{j \geq 1}^4 \beta_{ij} x_i x_j, \quad (1)$$

式中: Y 是响应值, β_0 , β_i , β_{ii} 和 β_{ij} 分别为常数项、线性项、平方项、二次交互项的系数, x_i , x_j 为自变量.用方差分析评价最终模型的拟合度,并用 Design-Expert 8.0.6 做出三维曲面和相应的等值线图.

1.2 检测分析项目

采用离子选择电极法检测 F^- [10], pH 计采用 PHS-3C 型, F 电极采用 PF-1(01) 型选择电极.为减少杂质离子影响,检测时向水样中加入总离子强度缓冲溶液(TISAB),其配方为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸钠和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸钠,用盐酸调节 pH 值为 5 ~ 6.搅拌器采用德国弗鲁克的 FLUKO-G30 型德之星搅拌器,离心机采用 GT10-1 型离心机,水浴采用 DK-92-II 型电热恒温水浴锅.

表 1 响应面分析因素及水平

Tab. 1 Factors and levels in response surface design

自变量	符号	编码水平		
		-1	0	1
石灰投量/g	A	14.73	16.20	17.68
$t/^\circ\text{C}$	B	20	50	80
初始 pH 值	C	8	10	12

2 结果与讨论

2.1 响应面实验结果

依据实验数据,利用(1)式计算出出水 F^- 质量浓度,结果见表 2.

表 2 响应面实际设计方案及结果

Tab. 2 Response surface design and results

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
A	0	0	-1	0	0	0	0	0	1	-1	0	1	1	-1	0	1	-1
B	0	0	1	1	0	-1	0	0	1	0	1	0	0	-1	-1	-1	0
C	0	0	0	1	0	-1	0	0	0	-1	-1	1	-1	0	1	0	1
实验出水 F^- 质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	427	427	1 762	540	427	369	427	427	347	604	174	351	119	3 734	1 090	734	1 783

用 Design-Expert 8.0.6 软件回归分析实验数据,优化石灰处理高氟废水的条件,并做出响应面图.多元回归拟合分析得到各因素和响应值之间的拟合回归方程,如(2)式所示:

$$Y = 427 - 791.5A - 388B + 312.25AB - 236.75AC - 88.75BC + 694.13A^2 + 523.12B^2 - 406.87C^2. \quad (2)$$

2.2 回归方程方差分析

对回归方程进行方差分析,由表 3 可知,建立的回归模型 P 值 $0.0057 < 0.0500$,表明方程拟合度好;失拟项值为 $0.2749 (> 0.1000)$ 、 $0.6704 (> 0.1000)$,表明失拟项并不显著,随机误差造成残差,模型选择正确;相关系数 R^2 为 0.9129 ,说明预测值和实验值之间相关性较高;调整性决定系数为 0.8008 ,说明方程模型可信度较高,可较好描述本次实验结果[11].同时自变量一次项 A, B ,二次项 A^2, B^2 对吸附量的影响极显著(P 值 < 0.0500).一次项 C ,二次项 AB, C^2 对吸附量的影响显著(P 值 < 0.1000).

2.3 响应面分析

在响应面分析中,固定一个因素于零水平,分析另外两个因素,从而得到各因素对响应值的影响.图 1 表示在温度(50°C)不变条件下,考察石灰投量和 pH 值对出水 F^- 质量浓度的影响.理论上 Ca^{2+} 与 F^- 按照 1:2 原子比进行,为提高除氟效率常增加石灰投量,但是投量过大又会引发结垢.鉴于此本研究设置投量为理论值的 $100\% \sim 120\%$,从图 1 中可知,出水 F^- 质量浓度随着石灰投量的增大呈减小趋势,这是因为石灰溶解度较低,增加投量时出水 F^- 质量浓度显著下降,石灰投量为理论值(14.73 g)的 110% 时出水 F^- 质量浓

度减少到 $377.416 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 出水 F^- 质量浓度随 pH 值的增大呈增大趋势, 理论上认为, 氟在酸性条件下主要以 HF^{2-} , HF 形式存在, 在碱性环境下主要以 F^- 存在^[12]. 但是在 pH 值较高时, Ca^{2+} 会结合 OH^- 生成 $\text{Ca}(\text{OH})^+$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 进而降低其有效浓度^[13]. 另外, 对于那些吸附在未溶解石灰和 CaF_2 结晶表面的 F^- , 高 pH 值下会与 OH^- 发生离子交换作用, 进而增加出水 F^- 质量浓度, 如图 2、图 3 所示.

表 3 方差分析表

Tab. 3 Analysis of variance table

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	10.19	9	9.54	8.15	0.005 7	极显著
A	19.26	1	19.62	31.36	0.000 8	极显著
B	9.27	1	9.27	7.54	0.028 7	极显著
C	26.20	1	26.20	4.88	0.062 9	显著
AB	22.07	1	22.07	3.93	0.087 9	显著
AC	11.09	1	11.09	1.40	0.274 9	不显著
BC	31 506.25	1	31 506.25	0.20	0.670 4	不显著
A^2	11.52	1	11.52	12.69	0.009 2	极显著
B^2	9.13	1	9.13	7.21	0.031 3	极显著
C^2	23.95	1	23.95	4.36	0.075 1	显著
误差	9.04	7	9.34			
失拟项	9.04	3	15.14			
纯误差	0	4	0			

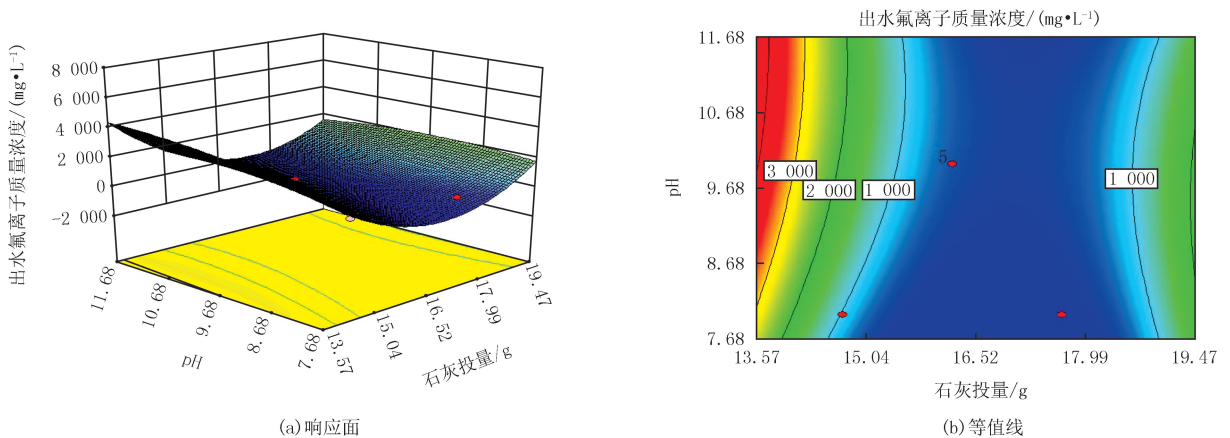


图1 石灰投量和pH值对出水 F^- 质量浓度的影响

Fig.1 Effect of lime dosage and pH value on F^- concentration in effluent

维持 pH 值($\text{pH}=10$)不变, 石灰投量和温度对出水 F^- 质量浓度的影响如图 4 所示. 从图 4 可以看出出水 F^- 质量浓度随着石灰投量和温度的增加呈先减小后增大的趋势. 石灰投量增加, 溶解在水中的石灰增多, 出水 F^- 质量浓度下降, 此时提高温度会增加反应速率. 本实验在 30 min 时各温度下都能充分进行. 由化学热力学可知, $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ 与 $\text{F}^-(\text{aq})$ 生成 $\text{CaF}_2(\text{s})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 大于 $0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 因此升高温度有助于提高除氟效率. 但是本实验当温度大于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 时反而会恶化除氟. 其原因是水中由离子生成的 CaF_2 粒径非常细小, 能依靠其强吸附性来吸附水中的 F^- ^[14]. 当升高温度时吸附平衡逆向进行, 解吸的 F^- 增多. 另外石灰在水中的溶解度随着温度升高而下降 ($20 \text{ }^\circ\text{C}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 时分别为 0.165 g , 0.138 g 和 0.094 g), 溶解的 Ca^{2+} 浓度降低进而影响了除氟效率.

图 5 表示在石灰投量(16.20 g)不变的条件下,考察温度和 pH 值对出水 F^- 质量浓度的影响.从图 5 中可以看出当石灰投量不变时,出水 F^- 质量浓度随着温度的增大呈先减小后增大趋势,随着 pH 值的增大呈先增大后减小趋势,pH 不宜超过 9.5,温度不宜超过 60 $^{\circ}C$,否则会使生成 CaF_2 粒径的平衡逆向进行,解吸的 F^- 增多,且随着温度升高,石灰溶解度下降,若此时再升高 pH,会使溶解的 Ca^{2+} 浓度更低,从而影响除氟效率,增加出水 F^- 质量浓度.

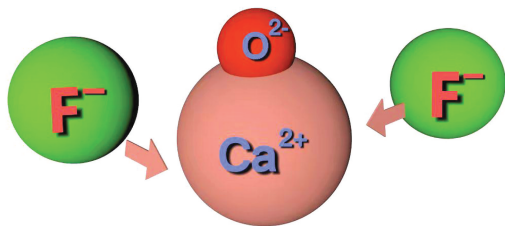


图2 石灰吸附 F^- 模型图

Fig.2 F^- model diagram of lime adsorption

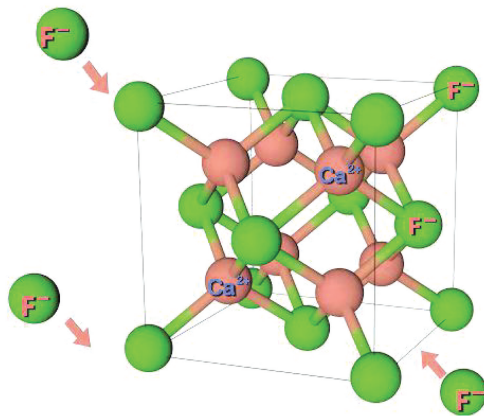


图3 CaF_2 吸附 F^- 模型图

Fig.3 F^- model diagram of CaF_2 adsorption

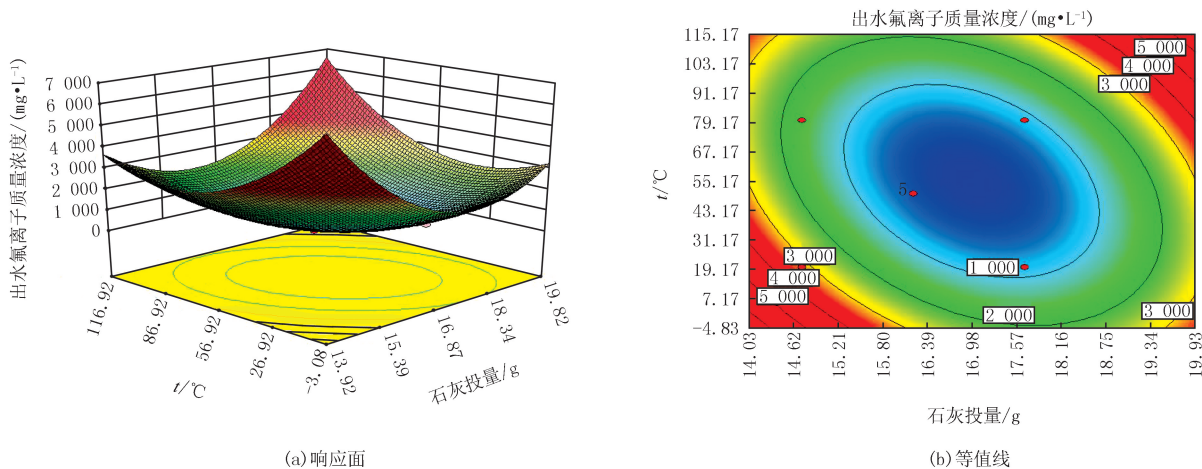


图4 石灰投量和温度对出水 F^- 质量浓度的影响

Fig.4 Effect of Lime dosage and temperature on F^- concentration in effluent

2.4 最佳反应条件的确定及差异分析

根据模型可得石灰沉淀除氟的最优条件为:投量为理论值(14.73 g)的 118%、温度 62.25 $^{\circ}C$ 、pH 值 8.0 的最优工况时,在此条件下得到的理论出水 F^- 质量浓度为 119 $mg \cdot L^{-1}$.为了检验预测结果与真实情况是否一致,依据上述结果开展验证实验.考虑实际操作情况,修整热处理温度为 62 $^{\circ}C$,在此条件下开展实验得到出水 F^- 质量浓度为 107.026 $mg \cdot L^{-1}$,和预测理论值相近,可知优化结果可靠.分析理论值与实际值均存在差异的原因,因为氟与钙在溶液中存在多种形式,且投加石灰后实际除氟过程远不止 Ca^{2+} 与 OH^- 生成 $Ca(OH)_2$ (25 $^{\circ}C$ 时溶度积 $K_{sp-Ca(OH)_2} = 5.5 \times 10^{-6}$) 以及 Ca^{2+} 与 F^- 生成 CaF_2 (25 $^{\circ}C$ 时溶度积 $K_{sp-CaF_2} = 5.3 \times 10^{-9}$) 两个反应,还包括吸附等其他作用.有学者研究发现,在石灰沉淀除氟时加入 $Al_2(SO_4)_3$ 等混凝剂,依靠所形成絮体的吸附性能,能显著强化除氟效果^[15].本实验中结晶产生的 CaF_2 和未溶解的石灰,其粒径细小也具有较强的吸附性能,这是其除氟效果较好的主要原因.

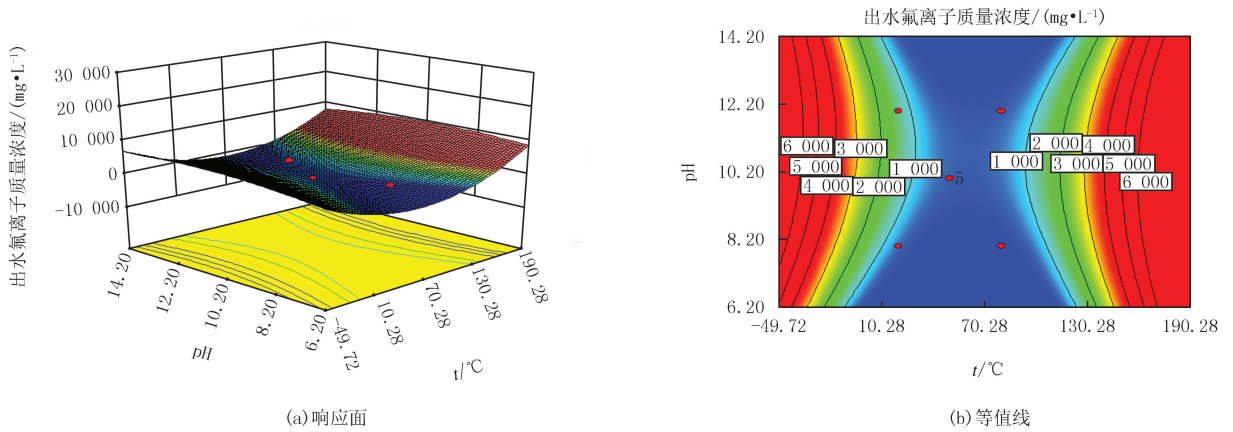


图5 温度和pH值对出水F⁻质量浓度的影响

Fig.5 Effect of temperature and pH value on F⁻ concentration in effluent

2.5 石灰除氟反应模型的建立

通过上述分析,以结晶、吸附作用为基础,建立石灰除氟反应模型.假设反应都进行充分,且未溶解的石灰和结晶的 CaF₂ 都能够吸附 F⁻,则在平衡状态下根据物料平衡方程有方程式(3)~(8).当遵循 Langmuir 吸附等温式时,有方程(9).当遵循 Freundlich 吸附等温式时,有方程(10).

$$m_{投} + m_{溶} + m_{结晶} = m, \tag{3}$$

$$m_{溶} = m_{溶1} + m_{溶2}, \tag{4}$$

$$m_{溶1} = m_{溶解度} \times 5, \tag{5}$$

$$m_{溶2} = [K_{sp-CaF_2} / (C/19\ 000)^2 - m_{溶1} / (56 \times 0.5)] \times 0.5 \times 56, \tag{6}$$

$$m_{结晶} = m_{溶} \times 78/56, \tag{7}$$

$$q = [(C_0 - C) \times 0.5 - m_{结晶} \times 1\ 000 \times 38/78] / m, \tag{8}$$

$$q = kCq_m / (1 + kC), \tag{9}$$

$$q = KC^{\frac{1}{n}}, \tag{10}$$

其中: $m_{投}$ —投加的石灰粉末质量,g; $m_{溶}$ —溶解的石灰粉末质量,g; $m_{结晶}$ —结晶析出的 CaF₂ 质量,g; m —平衡状态下混合液中的悬浮物质质量,g; $m_{溶1}$ —因溶解度而溶解的石灰粉末的质量,g; $m_{溶2}$ —因平衡转移而溶解的石灰粉末的质量,g; $m_{溶解度}$ —该温度下石灰在水中的溶解度,g/100 g 水; K_{sp-CaF_2} —某温度下 CaF₂ 的溶度积常数;0.5—混合液的总体积,L; q —平衡时的吸附容量,mg · g⁻¹; C_0 —F⁻ 初始质量浓度,mg · L⁻¹; C —F⁻ 平衡质量浓度,mg · L⁻¹; k —吸附常数,L · mg⁻¹; q_m —最大吸附容量,mg · g⁻¹; K, n —与溶液温度、pH 值以及吸附反应有关的常数.

将(3)~(8)式代入(9)式,整理得(11)式:

$$\frac{\{(C_0 - C) \times 0.5 - [K_{sp-CaF_2} / (C/19\ 000)^2] \times 19\ 000\}}{[m + 11 \times K_{sp-CaF_2} / (C/19\ 000)^2]} = kCq_m / (1 + kC). \tag{11}$$

将(3)~(8)式代入(10)式,整理得(12)式:

$$\frac{\{(C_0 - C) \times 0.5 - [K_{sp-CaF_2} / (C/19\ 000)^2] \times 19\ 000\}}{[m + 11 \times K_{sp-CaF_2} / (C/19\ 000)^2]} = KC^{\frac{1}{n}}. \tag{12}$$

根据实验数据计算 20 °C 不同 pH 值下各模型参数值(表 4 所示),从中可见遵循 Langmuir 时最大吸附量 q_m 随 pH 值增加而降低.这说明在高 OH⁻ 时,部分吸附的 F⁻ 被置换回溶液,这验证了 2.3 节的分析.通过结晶除氟的比例很低,这可能是因为本模型仅考虑了 CaF₂,实际溶液中会有多种结晶形式.遵循 Freundlich 时吸附除氟占比先增加后降低.其原因是当 pH 值在 8~10 时,随着 OH⁻ 增加更多的氟以 F⁻ 存在,同时未溶解的石灰与结晶的 CaF₂ 都具有吸附性.当 pH 值在 10~12 时,Ca²⁺ 浓度因与 OH⁻ 生成 Ca(OH)₂ 而降

低, F^- 的交换解吸作用增加。

本文采用响应面法设计,通过单独投加石灰处理高氟废水,在没有过度超投 Ca^{2+} 的情况下取得了理想效果。若通过优化工艺流程(把单级除氟拓展为多级、投加高效吸附剂),势必会进一步强化除氟效果,这还需要今后深入的研究。

表 4 Langmuir 与 Freundlich 模型常温下(20 °C)不同 pH 值的模型参数值

Tab. 4 The model parameters of Langmuir and Freundlich models at room temperature(20 °C) with different pH values

$t/^\circ C$	pH	Langmuir			Freundlich		
		$k/(L \cdot mg^{-1})$	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	吸附除氟比例/%	$k/(L \cdot mg^{-1})$	$q/(mg \cdot g^{-1})$	吸附除氟比例/%
20	8	0.010 3	375.14	99.99	151.041	275.283	97.32
20	10	0.007 0	313.11	96.79	151.041	262.102	98.12
20	12	0.012 3	295.01	92.93	151.041	274.947	93.04

3 结 论

根据响应面分析法,单独投加石灰除氟时最优组合参数为投加量 118%、温度 62.25 °C、pH 值 8,在此工况下可将出水 F^- 质量浓度从 10 000 $mg \cdot L^{-1}$ 降至 107.026 $mg \cdot L^{-1}$ 。投加石灰可以通过结晶、吸附等作用联合除氟,溶解的 Ca^{2+} 与 F^- 结晶生成的 CaF_2 ,以及未溶解的石灰小颗粒均能够吸附水中的 F^- 。建立了石灰法结晶—吸附除氟模型,发现在常温时(20 °C)以吸附除氟为主,且在 pH 只大于 10 时最大吸附容量随 pH 值的增加而降低。

参 考 文 献

- [1] 李国才,陈彦如.工业含氟废水回用技术进展[J].浙江化工,2019,50(12):39-41.
LI G C, CHEN Y R. Technology progress in industrial fluoride wastewater reuse[J]. Zhejiang Chemical Industry, 2019, 50(12): 39-41.
- [2] 邓建国,赵金芳.含高氟工业废水去除氟的技术探讨[J].世界有色金属,2018(7):230.
DENG J G, ZHAO J F. Technical discussion on removing fluorine from industrial wastewater containing high fluoride[J]. World Nonferrous Metals, 2018(7): 230.
- [3] 葛兴彬.工业含氟废水的处理[J].中国资源综合利用,2019,37(4):35-37.
GE X B. Treatment of industrial fluorine-containing wastewater[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2019, 37(4): 35-37.
- [4] 王明明,辛海霞,巫国雄.含氟废水处理方法的研究[J].有机氟工业,2017(4):31-35.
WANG M M, XIN H X, WU G X. Research on the method of fluoride wastewater treatment[J]. Organo-Fluorine Industry, 2017(4): 31-35.
- [5] 蒋颖.化学沉淀-吸附复合工艺处理含氟选矿废水的研究[D].绵阳:西南科技大学,2020.
JIANG Y. Study on treatment of fluoride-containing beneficiation wastewater by chemical precipitation and adsorption composite technology[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2020.
- [6] 周勇.化学沉淀法处理高浓度含氟废水的研究[J].中国资源综合利用,2013,31(2):23-25.
ZHOU Y. Study on Treatment of High Concentration Fluorine Containing Wastewater by Chemical Precipitation[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2013, 31(2): 23-25.
- [7] 肖怀秋,李玉珍.微生物培养基优化方法研究进展[J].酿酒科技,2010(1):90-94.
XIAO H Q, LI Y Z. Research progress in the optimization of microbial culture medium[J]. Liquor-Making Science & Technology, 2010(1): 90-94.
- [8] KHOBRADE M U, NAYAK A K, PAL A. Application of response surface methodology to evaluate the removal efficiency of Mn(II), Ni(II), and Cu(II) by surfactant-modified alumina[J]. Clean Technologies and Environmental Policy, 2016, 18(4): 1003-1020.
- [9] DEMIM S, DROUCHE N, AOUABED A, et al. Study of heavy metal removal from heavy metal mixture using the CCD method[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(2): 512-520.
- [10] 王宁宁,王杨柳.水体中氟离子的检测和去除方法研究进展[J].河南化工,2021,38(3):5-9.
WANG N N, WANG Y L. Research progress on detection and removal of fluoride in water[J]. Henan Chemical Industry, 2021, 38(3): 5-9.
- [11] 周鑫,孙海龙,张泽乾.响应面法在污水处理工艺优化中的应用[J].化学研究与应用,2017,29(6):753-760.
ZHOU X, SUN H L, ZHANG Z Q. Application of process optimization of wastewater treatment using response surface methodology[J].

- Chemical Research and Application, 2017, 29(6): 753-760.
- [12] 刘鸿飞. 高氟废水除氟新技术研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
LIU H F. Study on New Technology of Fluorine Removal from High Fluorine wast-ewater[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017.
- [13] 余文娟, 岳秀萍. 钙盐沉淀法处理氟微量超标饮用水[J]. 科学之友, 2012(8): 135-136.
YU W J, YUE X P. Calcium salt precipitation method to deal with the fluorine trace exceeded drinking water[J]. Friend of Science Amateurs, 2012(8): 135-136.
- [14] BHATNAGAR A, KUMAR E, SILLANPÄÄ M. Fluoride removal from water by adsorption: A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171(3): 811-840.
- [15] 胡熹. 硫酸铝对活性氧化铝动态除氟效能的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
HU X. Effect of aluminum sulfate on dynamic removal of fluoride by activated alumina[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.

Study on optimizing lime treatment of high fluoride concentration wastewater by response surface methodology

Peng Zhaoxu, Niu Ningqi, Wang Ju, Lou Tianyu, Jiang Kun, Liu Ao

(College of Water Conservancy Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In order to enhance the removal efficiency of lime process in the treatment of high fluoride concentration wastewater, the effects of dosage, temperature and pH value on fluoride removal efficiency were investigated by the Box-Behnken design of Response Surface Methodology. The results show that F^- could be reduced from $10\ 000\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ to $107.026\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ when the dosage was 118% of the theoretical value (14.73 g), the temperature was $62.25\ ^\circ\text{C}$ and the pH value was 8.0. After adding lime, F^- could not only be crystallized by dissolved Ca^{2+} , but also been adsorbed by undissolved lime. Based on this phenomenon, a fluoride removal model of crystallization-adsorption by lime was established, and it was found that adsorption at room temperature ($20\ ^\circ\text{C}$) was the main way to remove fluoride. Because of the exchange between OH^- and adsorbed F^- ions, the maximum adsorption capacity of F^- decreased with the increase of pH when pH value was greater than 10.0.

Keywords: high fluoride concentration wastewater; response surface; lime; adsorption

[责任编辑 赵晓华 陈留院]