



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.201911005

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

李雅丹, 朱书法, 周鸣, 等. 赤泥中水溶性氟化物的电渗析去除[J]. 环境工程学报, 2020, 14(7): 1934-1943.

LI Yadan, ZHU Shufa, ZHOU Ming, et al. Electrodialysis removal of water-soluble fluoride from red mud[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(7): 1934-1943.

赤泥中水溶性氟化物的电渗析去除

李雅丹, 朱书法*, 周鸣, 刘亚纳

河南科技大学化工与制药学院, 洛阳 471023

第一作者: 李雅丹(1994—), 女, 硕士研究生。研究方向: 固体废物处理与资源化。E-mail: 18437920557@163.com

*通信作者: 朱书法(1972—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 环境电化学等。E-mail: hwgoodluck@haust.edu.cn

摘要 为减少赤泥中的氟化物含量, 采用自制电渗析装置, 通过单因素实验对赤泥中的氟化物进行了电渗析去除研究, 考查了电压梯度和液固比对电流以及悬浮液 pH 和电导率的影响, 分析了电渗析技术去除赤泥中氟化物的效果。结果表明: 电渗析初期, 电流从最大值迅速减小; 在同一电压梯度下, 电流随着液固比的增大而减小; 在电渗析过程中, 悬浮液 pH 和电导率随时间的延长而减小; 电渗析技术可有效去除赤泥中的水溶性氟, 其去除量随着电压梯度的升高而增大, 最高去除率可达 77.22%; 液固比增大减小了水溶性氟的去除量, 在 1.0 和 2.0 V·cm⁻¹ 电压梯度下, 较大的液固比有助于水溶性氟的去除。利用电渗析技术去除赤泥中氟化物时, 应综合考虑电压梯度和液固比对去除量及去除率的不同影响, 在保证去除效果的同时尽可能降低能耗。研究结果可为赤泥的进一步综合利用提供参考。

关键词 电渗析; 赤泥; 氟化物污染; 离子交换膜

赤泥是铝土矿提取氧化铝后排放的固体废弃物。每生产 1 t 氧化铝约产生 0.5~2 t 赤泥^[1-2]。我国是世界上最大的赤泥产生国, 每年产生赤泥约 7×10⁷ t^[3-4]。目前, 大多数国内氧化铝厂将赤泥输送至堆场筑坝堆存, 全国累积堆存量约 7×10⁸ t^[1,4], 这不仅需要大面积占用稀缺的土地资源, 而且由于铝土矿本身含有 0.01%~0.15% 的氟, 从而使赤泥中存在大量的氟化物^[3,5-6]。同时, 在大气降水作用下, 赤泥中的水溶性氟化物会通过渗透作用对附近土壤和地下水造成严重污染^[7-8]。因此, 如何有效去除赤泥中的氟, 促进赤泥的进一步综合利用是氧化铝行业可持续发展亟需解决的难题。

近年来, 国内外学者对如何去除土壤、水体中的氟进行了大量探索, 先后出现了化学淋洗^[9-10]、吸附^[11-12]、电渗析^[13-15]等技术。电渗析技术因具有操作简便、去除率高、能同时去除各种污染物等优点, 从而在土壤、污泥、沉积物的污染去除方面得到了较多研究^[16-20]。但是, 利用电渗析技术去除赤泥中的氟化物却鲜见报道。本研究利用电渗析技术去除赤泥中的氟化物, 在自制的电渗析装置中, 将赤泥粉及去离子水搅拌形成悬浮液, 以电压为推动力驱使悬浮液中的氟通过两端的离子交换膜, 分析电渗析过程中电流、悬浮液 pH 和电导率 (EC) 的变化趋势, 考察不同电压梯度及液固比下赤泥中氟化物的去除情况, 旨在有效减少赤泥的环境污染, 为其进一步综合利用提供参考。

收稿日期: 2019-11-05; 录用日期: 2020-03-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (41471256); 河南省自然科学基金资助项目 (18230041010)

1 材料与方法

1.1 赤泥和离子交换膜

赤泥采自河南某铝业公司尾矿库，将赤泥样品风干，过 0.1 mm 筛后备用。其化学成分为 Al_2O_3 含量 7.48%、 SiO_2 含量 25.36%、 Fe_2O_3 含量 11.29%、 TiO_2 含量 1.72%、 K_2O 含量 1.04%、 Na_2O 含量 3.19%、 CaO 含量 40.88%、 MgO 含量 2.12%。其比表面积为 $10.74 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，孔容为 $10.96 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ，平均孔径为 3.78 nm，电导率为 $3450 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，pH 为 10.51，总氟含量为 $3000.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，水溶性氟含量为 $425.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

异相离子交换膜购于杭州华膜科技有限公司 (HMED-1680)，分阴离子交换膜 (AEM) 和阳离子交换膜 (CEM) 2 种。

1.2 实验装置和仪器

图 1 为电渗析装置示意图。装置由 3 室电渗析槽 ($22 \text{ cm} \times 8 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}$)、离子交换膜、高纯石墨板电极、电解液储存室、搅拌器、直流稳压电源、无纸记录仪、pH 控制器、蠕动泵组成。电渗析槽、电解液储存室及其盖板均由有机玻璃制成。蠕动泵通过硅胶管将储存室和电极室相连。

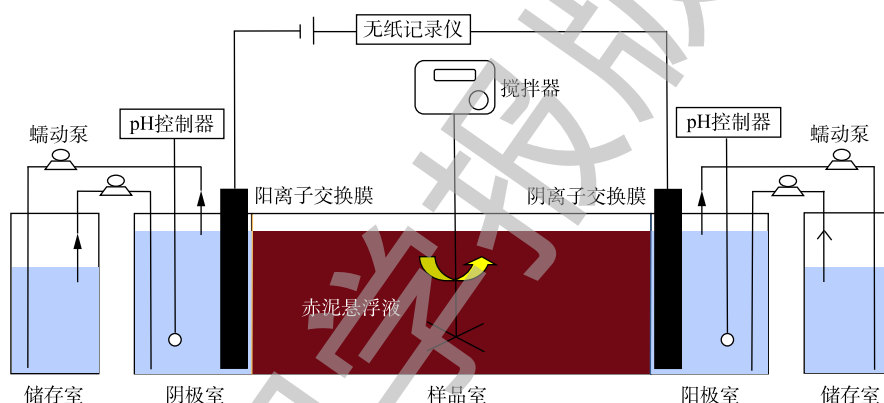


图 1 电渗析装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the electro-dialysis setup

OS20-S 型搅拌器 (大龙兴创实验仪器有限公司); GPC-6030D 型直流稳压电源 (台湾固伟电子实业股份有限公司); MIK-200D 型电流变送器、MIK-DZI-500 型无纸记录仪、MIK-PH160 型 pH 控制器 (杭州美控自动化技术有限公司); pHSJ-3F 型 pH 计、DDS-307A 电导率仪、PF-1-01 氟离子选择电极、232-01 饱和甘汞参比电极 (上海仪电科学仪器股份有限公司); BT100-1F+DC-4-B 型蠕动泵 (保定兰格恒流泵有限公司); TGL-10B 型高速离心机 (上海安亭科学仪器厂); Autosorb-1-C 型全自动物理/化学吸附分析仪 (Quantachrome Instruments); PW2403 型波长色散 X 射线荧光光谱仪 (帕纳科 Magix)。

1.3 实验方法

为考查电压梯度和液固比对电渗析技术去除赤泥中氟化物效果的影响，通过单因素实验，在 1.0、1.5 和 $2.0 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的电压梯度下 (以 A、B 和 C 系列表示)，分别在液固比为 6、8、10 和 $12 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 的条件下进行 12 组电渗析实验。

电压梯度的选择依据是：在尽量减小两极水电解能耗的同时，施加电压有利于赤泥悬浮液中离子向两极迁移；考虑到赤泥具有类似于黏土的特性，液固比的选择既使赤泥悬浮液能够搅拌均匀，又保证悬浮液中具有足够多的可移动污染物离子。

在电渗析实验开始前,称量一定量的赤泥放入样品室,按设定的液固比加入一定体积的去离子水。阴、阳极电解液储存室分别加入 750 mL 去离子水作为电解液,盖上盖板。结合已有研究^[16-17,20]得出的电解液流量及阴、阳极室的容积,同时为了减弱阴极的结垢作用和阳极的腐蚀作用,2台蠕动泵的流量分别设定为 $6.4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $7.2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,使电解液在储存室和阴、阳极室循环。小流量蠕动泵的4个通道分别负责将阴、阳储存室中的电解液输送至阴、阳极室,大流量蠕动泵的4个通道分别负责将阴、阳极室的电解液回送至阴、阳储存室。打开蠕动泵,调整阴、阳极室中大流量硅胶管头部的位置高低,使阴、阳极室中电解液与样品室中悬浮液的液面保持水平。设定搅拌机转速为 $500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,打开搅拌器及稳压电源开始电渗析实验。

电渗析电流由无纸记录仪自动记录,每天定时测量悬浮液的电导率和 pH。每 24 h 更换阴、阳极电解液,将收集的电解液测定体积后装入 1 L 小口塑料瓶内,编号放入冰箱待测。每组电渗析实验持续时间为 168 h。电渗析结束后,通过高速离心对样品室悬浮液进行泥水分离,赤泥室温风干粉碎保存,上清液低温冷藏待测。

1.4 分析方法

使用波长色散 X 射线荧光光谱仪对赤泥化学成分^[21]进行分析;采用全自动物理/化学吸附分析仪对赤泥的比表面积、孔容、平均孔径^[3]进行测定;采用 2.5:1 液固比测定赤泥 pH 和电导率^[22];赤泥中总氟含量^[23]、水溶性氟含量^[24]、电解液及上清液中氟含量分析采用氟离子选择电极法^[25]。

电渗析结束后,用赤泥中水溶性氟的去除率表征氟的去除效果,计算方法如式(1)所示。

$$R = \frac{(M_0 - M_t)}{M_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: R 为赤泥中水溶性氟的去除率; M_0 为电渗析前赤泥中水溶性氟的质量, mg; M_t 为电渗析后赤泥中水溶性氟的剩余量, mg。

处理单位质量赤泥的能耗由式(2)计算。

$$W = \frac{\int (UI) dt}{M} \quad (2)$$

式中: W 为能耗, $\text{kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$; U 为两极施加电压, V; I 为电流, A; t 为时间, h; M 为赤泥质量, kg。

2 结果与讨论

2.1 电渗析电流的变化

在电渗析过程中,电流的传导是通过溶液中离子的定向迁移而完成的。离子迁移率随着电流的减小而减慢,从而使单位时间内溶液中离子的去除量随着电渗析电流的减小而减小^[13-15],同时电流也是影响污染物去除率和能量消耗的重要因素。图 2 列出了不同电压梯度和液固比下电渗析电流的变化。可以看出,通电初始电流从最大值迅速减小,由图 2(a) 看出,电流的最大值为 34.96 mA, 24 h 后电流减小幅度变缓,72 h 到电渗析结束,电流减小的趋势更加微弱。由图 2 看出:同一电压梯度下,随着液固比的增大,电流小幅减小;同一液固比下,从开始通电至 72 h,电流随着电压梯度的升高而增大,此后不同电渗析实验之间电流的差异很小。

在电渗析过程中,电流与两极施加电压及悬浮液电导率密切相关,而悬浮液电导率的大小主要取决于其中可移动离子浓度的高低。两极施加电压及悬浮液中可移动离子浓度越高,通过样品室的电流越大^[26-27]。在通电初期,悬浮液中含有大量溶解性的可移动离子,由图 2(a) 看出,在最高的电压梯度 ($2.0 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$) 和离子浓度下,电流具有最大值 34.96 mA。随着电渗析的进行,离子在电场作用下向两极迁移并通过离子交换膜,使悬浮液中可移动离子浓度降低,电流从最大值迅速减

小。24 h后，悬浮液中可移动离子数目减少，悬浮液电导率减小；同时，离子交换膜靠近悬浮液一侧表面所生成的少量沉淀也导致膜电阻逐渐增大。由图2可见电流减小幅度变缓。在同一电压梯度下，随着液固比增大，悬浮液中溶解性离子浓度降低导致其电导率减小，电流小幅减小^[28]。在同一液固比下，悬浮液中可移动离子浓度相等，开始通电时，电流与两极施加的电压成正比，电流随着电压梯度的升高而增大^[26]。此后，不同电渗析实验之间电流差异较小，这可能是由于离子交换膜内表面所生成的沉淀导致系统电阻增大。

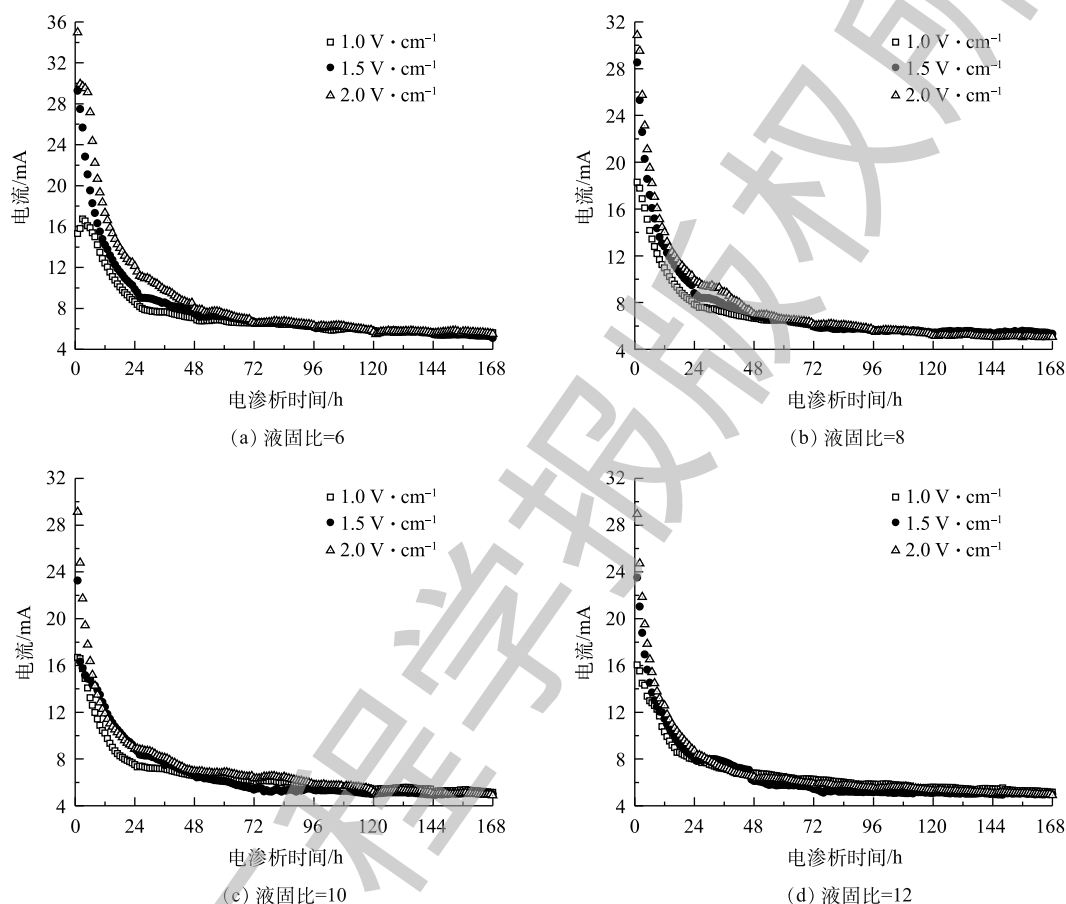


图2 电渗析电流随时间的变化

Fig. 2 Variation of electrodesialysis current with time

2.2 赤泥悬浮液 pH 和电导率的变化

在电渗析前，采用 2.5:1 液固比测得赤泥 pH 为 10.51。赤泥中可溶性碱性物质 (如 NaOH、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ 、NaF 等) 溶解，形成具有缓冲作用的碱性阴离子 OH^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 F^- ，使赤泥的 pH 保持在 9.2~12.8^[2,7,29-30]。在电渗析过程中，赤泥悬浮液 pH 的变化不仅反映了悬浮液中可溶性碱性物质浓度的高低，同时也是影响悬浮液中氟化物存在形式的重要因素，如在碱性条件下，悬浮液中氟主要以 F^- 形式存在，少量以 AlF_2^{2+} 、 AlF_2^+ 形式存在^[31-32]。图3是电渗析过程中赤泥悬浮液 pH 随时间的变化。图3(a)显示，悬浮液初始 pH 最大值为 9.95。对比图3(a)~图3(d)可以看出，悬浮液初始 pH 随液固比的增大而减小，图3(d)悬浮液初始 pH 最小值为 9.73。这是因为电渗析实验开始时将赤泥制成不同液固比的悬浮液，悬浮液中碱性阴离子 OH^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 F^- 的浓度随着液固比的增大而降低，从而使悬浮液初始 pH 有所减小。随着电渗

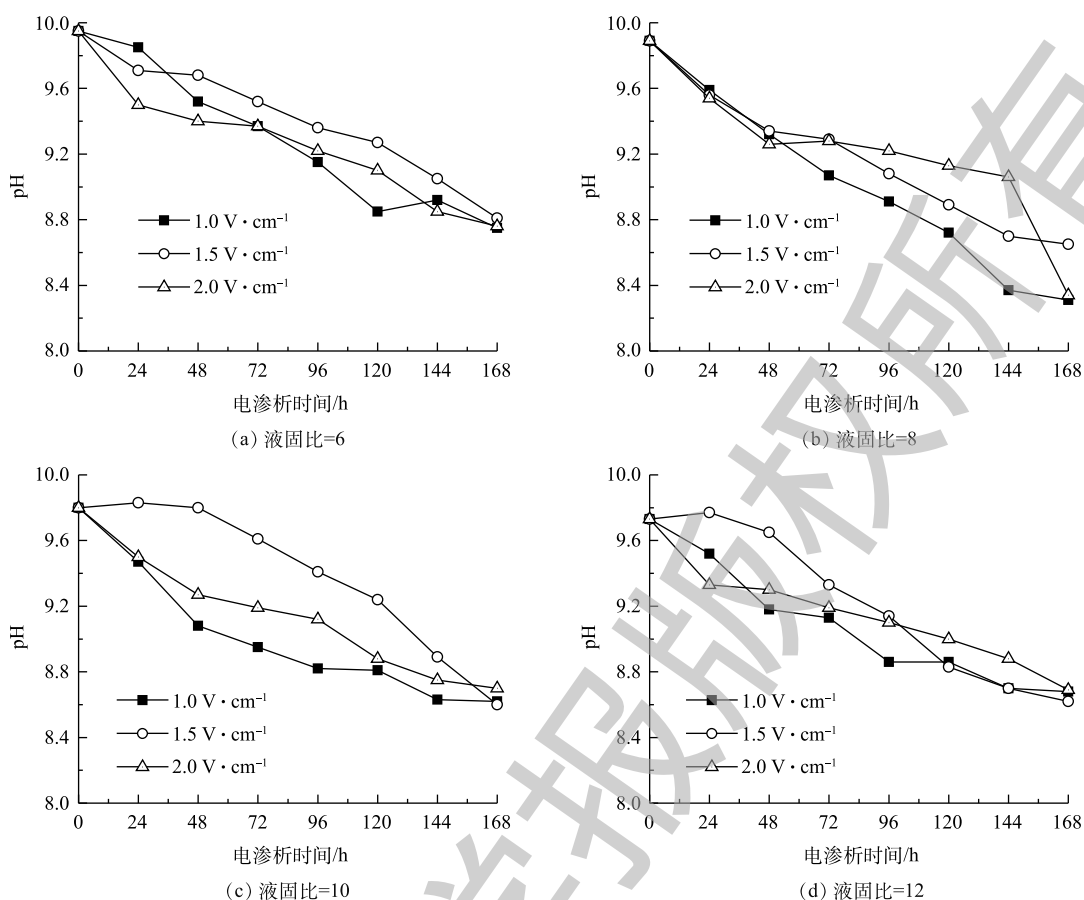


图3 悬浮液 pH 随时间的变化

Fig. 3 Change of suspension pH with time

析的进行, 悬浮液中碱性阴离子通过离子交换膜而被去除, 从而导致悬浮液 pH 逐渐减小, 最小值为 8.31。

电渗析前采用 2.5:1 液固比测得赤泥电导率为 $3\,450\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 悬浮液电导率与赤泥中 Na^+ 和 OH^- 含量的相关性分别达到 0.989 4 和 0.974 4。因此, 赤泥中高 Na^+ 和 OH^- 含量是其高电导率的主要原因^[29-30,33]。影响悬浮液电导率的主要因素是离子浓度和离子所带电荷, 悬浮液电导率随着离子浓度的减小(即导电粒子数的减少)而降低^[28,31,34]。因此, 通过悬浮液电导率的变化可以直接看出电渗析过程中溶解性离子的去除情况。图 4 是电渗析过程中不同液固比的赤泥悬浮液电导率随时间的变化。由图 4(a) 可见, 悬浮液初始电导率最大值为 $529.5\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 这是因为较小的液固比使悬浮液中离子浓度较高。随着电渗析的进行, 赤泥中可溶性碱性物质如 NaOH 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ 、 NaF 等解离形成的阴离子 (OH^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 F^- 等) 和阳离子 (Na^+) 向两极移动, 分别通过 AEM 和 CEM 进入阳极室和阴极室而被去除, 离子浓度的降低使得悬浮液电导率随时间的延长而减小, 最小值为 $91.4\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (图 4)。这与图 3 所示悬浮液 pH 逐渐减小相一致。由图 4 还可以看出, 通电前期悬浮液电导率减小的幅度较大, 这是因为前期电流较大(图 2), 离子从悬浮液中迁出的速率较快, 从而使悬浮液中的离子浓度降幅较大。在同一液固比下, 电流随着电压梯度的升高而增大(图 2), 单位时间内移出悬浮液的离子数目增多, 使悬浮液电导率减小的幅度增大^[27]; 在同一电压梯度下, 悬浮液电导率随液固比增大即离子浓度的降低而减小。

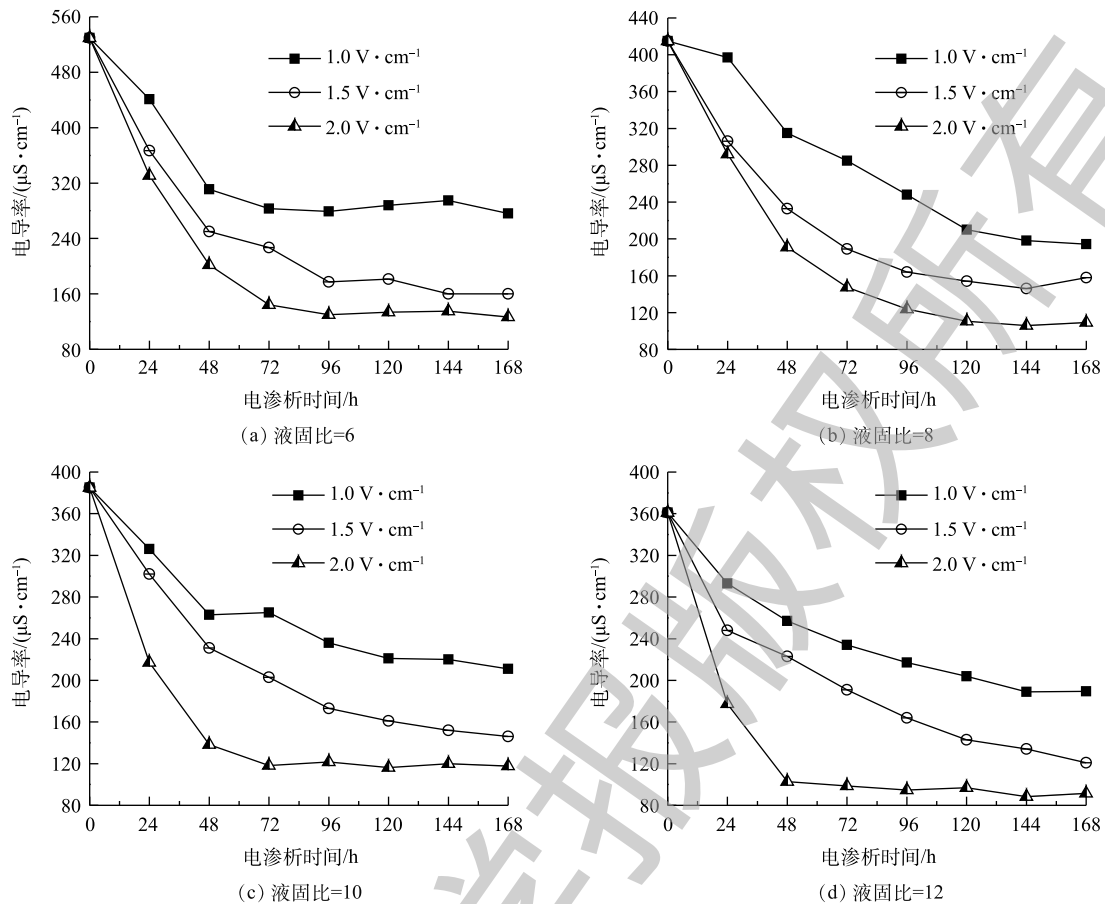


图 4 悬浮液电导率随时间的变化

Fig. 4 Change of suspension EC with time

2.3 赤泥中水溶性氟的去除及能耗

赤泥中水溶性氟的含量是指在一定量的赤泥中加入去离子水，在 $(25 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴温度下，超声提取 30 min 后，离心所得上清液中的氟含量^[24]，其初始含量为 $425.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。图 5 反映了电渗析过程中水溶性氟的去除与时间的关系。图 5 中水溶性氟去除率为每 24 h 水溶性氟的去除量与电渗析前赤泥中水溶性氟的质量比值，可以看出，水溶性氟去除率随着电流的减小而减小。这是因为电渗析过程是以电压为推动力，驱使离子通过离子交换膜从溶液中去除的电化学分离过程，单位时间内氟离子的去除量随着电渗析电流的减小而减小^[13-15,28]。这也与赤泥悬浮液电导率的变化相一致，即通电后期，较小的电流使包含氟离子在内的各种离子从悬浮液中迁出的速率减慢，悬浮液电导率减小的幅度较小(图 4)。

图 6 是电渗析结束后水溶性氟在上清液、阴/阳极电解液和赤泥中的分布情况，阴/阳极电解液中氟的累积量是每天所收集的阴/阳极电解液中氟的质量之和。可以看出，12 组电渗析实验上清液中所含氟的质量很小，不到赤泥初始水溶性氟的 1%。这说明：氟主要以溶解性的 AlF_2^+ 、 AlF_2^+ 或 F^- 进入阴、阳极电解液而被去除，部分以吸附性氟的形式留在赤泥中^[7]；同时，电渗析过程中非水溶性氟的动态析出并沉积在离子交换膜内表面，这可能也是氟的一个归宿。

由图 6 还可以看出，阴极电解液中氟的累积量远小于阳极电解液中氟的累积量。这是因为，在不同液固比和电压梯度下的电渗析过程中，赤泥悬浮液 pH 的变化范围为 8.31~9.95(图 3)，在此碱性条件下，悬浮液中氟主要以 F^- 形式向阳极移动通过 AEM 进入阳极电解液，少量以 AlF_2^+ 、

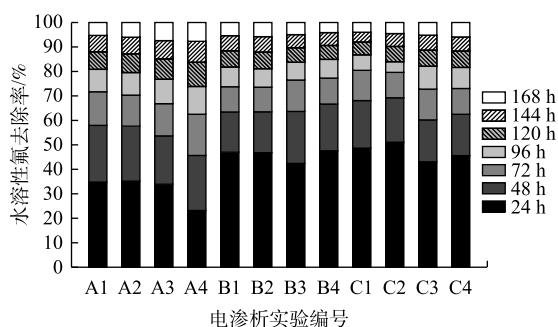


图5 电渗析过程中水溶性氟的去除与时间的关系

Fig. 5 Relationship between the removal of water-soluble fluoride and time in electro-dialysis

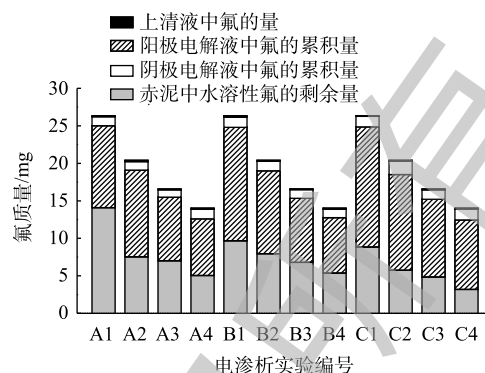


图6 电渗析结束后水溶性氟的分布

Fig. 6 Distribution of water-soluble fluoride after electro-dialysis

AlF_2^+ 形式移向阴极通过 CEM 进入阴极电解液^[31-32], 从而使阴极电解液中氟的累积量远小于阳极电解液中氟的累积量。

赤泥中的 Fe、Al 氧化物对氟具有较强的吸附作用, 在水浴温度 (25 ± 5) $^\circ\text{C}$ 下, 超声提取 30 min 后, 赤泥中水溶性氟并没有在 $500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 搅拌下通过电渗析作用全部被去除^[7-8]。在同一电压梯度下, 随着液固比的增大, 悬浮液中赤泥的质量减小, 即悬浮液中溶解性氟的浓度降低, 在电渗析结束后, 电解液中氟的累积量和赤泥中水溶性氟的剩余量逐渐减小。在同一液固比下, 初始悬浮液中溶解性氟的浓度相同, 电流随着电压梯度的升高而增大 (图 2), 单位时间内向两极迁移的 F^- 和 AlF_2^+ 、 AlF_2^+ 数目增多, 电解液中氟的累积量逐渐增大, 赤泥中水溶性氟的剩余量逐渐减小。

表 1 列出了电渗析结束后赤泥中水溶性氟的去除及能耗。可以看出: 在 $1.0\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $2.0\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ 电压梯度下, 大的液固比有助于水溶性氟的去除; 而在 $1.5\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ 电压梯度下, 不同液固比下水溶性氟的去除率相差较小, 这可能是两极施加电压与悬浮液中可移动离子浓度共同作用的结果^[26]。在同一液固比下, 随着电压梯度的升高, C 系列 (见表 1) 较大的电流使水溶性氟去除率普遍较大, C4 具有最大值 77.22%。电压梯度的升高使电流增大, 液固比的增大使悬浮液中可移动离子浓度降

表 1 赤泥中水溶性氟的去除及能耗

Table 1 Removal of water-soluble fluoride from red mud and energy consumption

电渗析 实验编号	电压梯度/ ($\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$)	液固比/ ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	悬浮液中 赤泥质量/g	电渗析前赤泥中 水溶性氟的质量/mg	电渗析后赤泥中 水溶性氟的剩余量/mg	水溶性氟的 去除率/%	能耗/ ($\text{kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$)
A1	1.0	6	62.0	26.36	14.09	46.55	0.26
A2	1.0	8	48.0	20.40	7.54	63.02	0.32
A3	1.0	10	39.0	16.58	7.01	57.73	0.39
A4	1.0	12	33.0	14.03	5.05	64.00	0.46
B1	1.5	6	62.0	26.36	9.69	63.26	0.43
B2	1.5	8	48.0	20.40	7.95	61.01	0.51
B3	1.5	10	39.0	16.58	6.80	58.98	0.58
B4	1.5	12	33.0	14.03	5.37	61.75	0.68
C1	2.0	6	62.0	26.36	8.85	66.44	0.63
C2	2.0	8	48.0	20.40	5.75	71.81	0.72
C3	2.0	10	39.0	16.58	4.85	70.74	0.84
C4	2.0	12	33.0	14.03	3.20	77.22	0.96

低,从而使处理单位质量赤泥能耗随着电压梯度和液固比的增大而升高。

3 结论

1) 电渗析电流从初始最大值迅速减小,同一液固比下,电流随着电压梯度的升高而增大;同一电压梯度下,电流随着液固比的增大而减小。72 h后不同电渗析实验之间电流差异较小。

2) 电渗析过程中,赤泥悬浮液 pH 和电导率随时间延长而逐渐减小, pH 初始最大值为 9.95, 处理后的最小值为 8.31; 电导率初始最大值 $529.5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 处理后的最小值 $91.4 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

3) 电渗析技术可有效去除赤泥中的水溶性氟,去除量随电压梯度的升高而增大。在 $1.0 \text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $2.0 \text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$ 电压梯度下,大的液固比有助于水溶性氟的去除;同一液固比下,电压梯度为 $2.0 \text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时去除率较大,最大值为 77.22%。

4) 实际利用电渗析技术去除赤泥中的水溶性氟时应综合考虑电压梯度和液固比对去除率的影响,在保证去除效果的同时尽可能降低能耗,使电渗析成为一种去除赤泥中水溶性氟化物的经济有效的技术。

参考文献

- [1] KONG X F, LI M, XUE S G, et al. Acid transformation of bauxite residue: conversion of its alkaline characteristics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 324: 382-390.
- [2] XUE S G, KONG X F, ZHU F, et al. Proposal for management and alkalinity transformation of bauxite residue in China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(13): 12822-12834.
- [3] LIU W C, CHEN X Q, LI W X, et al. Environmental assessment, management and utilization of red mud in China[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2014, 84: 606-610.
- [4] XUE S G, ZHU F, KONG X F, et al. A review of the characterization and revegetation of bauxite residues (red mud)[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(2): 1120-1132.
- [5] 高华. 离子选择电极法测定铝土矿、赤泥中的氟[J]. *山西科技*, 2004(2): 73-74.
- [6] 南相莉, 张延安, 刘燕, 等. 我国主要赤泥种类及其对环境的影响[J]. *过程工程学报*, 2009, 9(S1): 459-464.
- [7] 袁霄梅, 熊飞, 李光, 等. 赤泥中氟的赋存状态[J]. *中国环境监测*, 2008, 24(4): 46-49.
- [8] 袁霄梅, 王冰莹, 原学政, 等. 赤泥中氟迁移转化的影响因素分析[J]. *中国岩溶*, 2010, 29(3): 319-324.
- [9] 袁立竹, 王加宁, 马春阳, 等. 土壤氟形态与氟污染土壤修复[J]. *应用生态学报*, 2019, 30(1): 13-23.
- [10] MOON D H, JO R, KOUTSOSPYROS A, et al. Soil washing of fluorine contaminated soil using various washing solutions[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2015, 94: 334-339.
- [11] KUMAR P S, SUGANYA S, SRINIVAS S, et al. Treatment of fluoride-contaminated water: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, 17: 1707-1726.
- [12] FAN Z Z, GAO Y F, NING X, et al. Adsorption of fluoride ions from water by SF/PP nonwoven fabrics[J]. *Fibers and Polymers*, 2019, 20(4): 863-867.

- [13] DAMTIE M M, WOO Y C, KIM B, et al. Removal of fluoride in membrane-based water and wastewater treatment technologies: Performance review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 251: 109524.
- [14] SHARMA P P, YADAV V, MARU P D, et al. Mitigation of fluoride from brackish water via electrodialysis: An environmentally friendly process[J]. *Chemistry Select*, 2018, 3(2): 779-784.
- [15] AMOR Z, BARIOU B, MAMERI N, et al. Fluoride removal from brackish water by electrodialysis[J]. *Desalination*, 2001, 133(3): 215-223.
- [16] FERREIRA A R, COUTO N, RIBEIRO A B, et al. Electrodialytic arsenic removal from bulk and pretreated soil[J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 2019, 230(4): 78-88.
- [17] SUN T R, OTTOSEN L M, JENSEN P E, et al. Electrodialytic remediation of suspended soil: Comparison of two different soil fractions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 203: 229-235.
- [18] PEDERSEN K B, JENSEN P E, OTTOSEN L M, et al. An optimised method for electrodialytic removal of heavy metals from harbour sediments[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 173: 432-439.
- [19] KAPPEL A, VIADER R P, KOWALSKI K P, et al. Utilisation of electrodialytically treated sewage sludge ash in mortar[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2018, 9(12): 2503-2515.
- [20] VIADER R P, JENSEN P E, OTTOSEN L M. Electrodialytic remediation of municipal solid waste incineration residues using different membranes[J]. *Chemosphere*, 2017, 169: 62-68.
- [21] 白万里, 马慧侠, 刘静, 等. X射线荧光光谱法测定高铁铝土矿中8种组分[J]. *理化检验(化学分册)*, 2018, 54(8): 973-979.
- [22] CLARK M W, JOHNSTON M, REICHEL-T-BRUSHETT A J. Comparison of several different neutralisations to a bauxite refinery residue: Potential effectiveness environmental ameliorants[J]. *Applied Geochemistry*, 2015, 56: 1-10.
- [23] MURAVYEVA I V, BEBESHKO G I. Determination of fluorine in aluminum production waste[J]. *Inorganic Materials*, 2014, 50(14): 1408-1411.
- [24] 环境保护部. 土壤水溶性氟化物和总氟化物的测定离子选择电极法: HJ 873-2017[S]. 北京: 中国环境出版社, 2017.
- [25] 国家环境保护局. 水质氟化物的测定离子选择电极法: GB 7484-1987[S]. 北京: 中国标准出版社, 1987.
- [26] GHERASIM C V, KŘIVČÍK J, MIKULÁŠEK P. Investigation of batch electrodialysis process for removal of lead ions from aqueous solutions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 256: 324-334.
- [27] BANASIAK L J, KRUTTSCHNITT T W, SCHÄFER A I. Desalination using electrodialysis as a function of voltage and salt concentration[J]. *Desalination*, 2007, 205(1/2/3): 38-46.
- [28] ARAHMAN N, MULYATI S, LUBIS M R, et al. The removal of fluoride from water based on applied current and membrane types in electrodialysis[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2016, 191: 97-102.
- [29] KONG X F, GUO Y, XUE S G, et al. Natural evolution of alkaline characteristics in bauxite residue[J]. *Journal of Cleaner*

[Production](#), 2017, 143: 224-230.

- [30] GRÄFE M, POWER G, KLAUBER C. Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 108(1/2): 60-79.
- [31] GRÄFE M, KLAUBER C. Bauxite residue issues: IV. Old obstacles and new pathways for in situ residue bioremediation[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 108(1/2): 46-59.
- [32] JOHNSTON M, CLARK M W, MCMAHON P, et al. Alkalinity conversion of bauxite refinery residues by neutralization[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 182(1/2/3): 710-715.
- [33] WENZEL W W, BLUM W E H. Fluorine speciation and mobility in F-contaminated soils[J]. *Soil Science*, 1992, 153(5): 357-364.
- [34] MANOHARAN V, LOGANATHAN P, TILLMAN R W, et al. Interactive effects of soil acidity and fluoride on soil solution aluminium chemistry and barley (*Hordeum vulgare* L.) root growth[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 145(3): 778-786.
(本文编辑: 金曙光, 郑晓梅, 张利田)

Electrodialysis removal of water-soluble fluoride from red mud

LI Yadan, ZHU Shufa*, ZHOU Ming, LIU Ya'na

School of Chemical Engineering and Pharmacy, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China

*Corresponding author, E-mail: hwgoodluck@haust.edu.cn

Abstract In order to reduce the fluoride content in the red mud, self-made electrodialysis equipment was used to conduct a single-factor experiments studying the electrodialysis removal of fluoride in the red mud. The influences of voltage gradient and liquid-solid ratio on the current, as well as on the pH and conductivity of the suspension were investigated. The removal efficiency of fluoride in red mud by electrodialysis technique was analyzed. The results showed that the current decreased rapidly from the maximum value at the initial stage of electrodialysis. Under the same voltage gradient, the current decreased with the increase of liquid-solid ratio. During electrodialysis process, the pH and conductivity of the suspension decreased with the extension of time. The electrodialysis technique could effectively remove water-soluble fluorine in the red mud. The removal amount increased with the rise of the voltage gradient and its highest removal rate was 77.22%. The increase of the liquid-solid ratio reduced the removal amount of water-soluble fluorine. At $1.0 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ or $2.0 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ voltage gradient, higher liquid-solid ratio helps to remove water-soluble fluorine. When the electrodialysis technique was used to remove fluoride in the red mud, the different influence of voltage gradient and liquid-solid ratio on the removal amount and removal rate should be fully considered, so as to reduce the energy consumption as much as possible while ensuring the removal effect. The study can provide reference for the further comprehensive utilization of red mud.

Keywords electrodialysis; red mud; fluoride pollution; ion exchange membrane