钙盐沉淀-混凝沉淀法处理酸性含氟工业废水

作者：郑文钗

摘要：通过对某化工厂排放的酸性高浓度含氟废水进行多种方法处理的试验，最终确定采用NaOH中和、氯化钙化学沉淀，PAC二级絮凝沉淀进行处理，出水中的氟浓度可以小于4mg・L^{-1}可以达到国家规定的一级排放标准。

我国现行的《污水综合排放标准》（GB8978-1996）规定排放水中F-的质量浓度不超过10mg・L^{-1}，而一般条件下氟化钙的溶解度为8.9mg・L^{-1}，因此，处理含氟工业废水的难度较大，很难稳定地控制出水中F-的质量浓度小于10mg・L^{-1}。

含氟废水的处理方法有多种，国内外常用的方法大致分为两类，即沉淀法和吸附法。目前，对于高浓度含氟工业废水，一般采用钙盐沉淀法，即向废水中投加石灰乳，使氟离子与钙离子生成CaF2沉淀而除去。但该方法处理后出水难达标、泥渣沉降缓慢且脱水困难。絮凝沉淀法及吸附法主要用于中低浓度含氟废水。对于高浓度的含氟废水，为保证出水质量，往往需进行两步处理，先用石灰进行沉淀，使氟含量降低到20～30mg・L^{-1}，继而用吸附剂处理使氟含量降到10mg・L^{-1}以下。

文章结合化学沉淀和絮凝沉淀，在钙盐沉淀的基础上，从配合不同铝盐混凝沉淀以及碱的种类等多种因素上考虑，对福建某化工厂含氟废水进行小试实验，发现采用NaOH调节废水pH，以$CaCl_2$作为沉淀反应剂并辅助PAC的混凝沉淀作用，出水氟离子浓度小于4mg・L-1，达到排放标准，效果稳定。

1试验部分

1.1试剂与仪器

JJ-4六联电动搅拌器，PHS-25型pH计(上海雷磁厂)，PXS-270型离子活度计(上海雷磁厂)，E-201-C型pH电极，PF-1型氟电极，217型双盐桥甘汞电极。

$Ca(OH)_2$配制成10%乳液，$CaCl_2$、PAC、$Al_2(SO_4)_3$配制成10%溶液。NaF(分析纯)105°C～l10°C烘干2小时后干燥器中保存，配制成所需的不同浓度的含氟水溶液，用于标定氟离子电极。试验所用废水为福建某化工厂含氟工业废水，该化工厂是集萤石开采、加工、氟化物生产销售为一体的氟化工公司，主要产品有氟化氢、氟化氢铵、氟化铵等氟化盐。

1.2试验方法

取一定量的含氟废水，氟离子浓度为975～1094mg・L^{-1}，pH值2.95～3.23，采用下述方法进行试验：

用$Ca(OH)_2$调节pH值到中性或碱性，反应1h，投加PAC或$Al_2(SO_4)_3$等混凝剂反应10min，沉淀2h后测定上清液氟离子浓度。

用NaOH调节pH值到中性或碱性，加入$CaCl_2$反应1h，投加PAC作为混凝剂反应10min，沉淀2h后测定上清液氟离子浓度。

2结果及讨论

2.1钙离子浓度对氟离子去除的影响

石灰沉淀法处理工艺运行成本低，是目前使用最多的处理方法。通过投加$Ca(OH)_2$调节废水pH值，同时钙离子与氟离子形成CaF2沉淀，反应1h后，投加PAC作为混凝剂，投加浓度为400mg・L-1，反应10min后沉淀2h，测定上清液氟离子浓度，实验结果如下表所示：

表1 钙离子浓度对氟离子浓度的影响

序号	Ca^{2+}投加量 mg·L^{-1}	反应后pH	出水F^-浓度 mg·L^{-1}
1	1027	7.38	67.4
2	1081	7.72	53.5
3	1460	10.11	19.0

氟离子与钙离子之间的静电引力强，晶格能高，氟化钙的溶解度小。其溶度积为Ksp=4×10 $^{-11}$(25°C)。

2F-+Ca2+一CaF $_2$↓

从反应方程式来看钙离子浓度越大，溶液中的氟离子浓度越小。试验结果与理论分析相一致，随着钙离子浓度的增加，废水中的氟离子浓度下降。但投加石灰乳时，即使其用量使废水pH达到12，也只能使废水中氟离子浓度下降到15mg/L左右，且水中悬浮物含量很高。

2.2不同混凝剂对氟离子浓度的影响

单独采用Ca(OH) $_2$作为化学沉淀剂时，生成的CaF_2
颗粒细小，难于沉淀，考虑投加混凝沉淀剂协助CaF_2
的沉淀。氟离子废水的絮凝沉淀法常用的絮凝剂为铝盐。铝盐投加到水中后，利用Al3+与F-
的络合以及铝盐水解中间产物和最后生成的$Al(OH)_3$
（am）矾花对氟离子的配体交换、物理吸附、卷扫作用去除水中的氟离子。

本试验中先在废水中投加Ca(OH) $_2$
作为化学沉淀剂，反应1h后，投加PAC和$Al_2(SO_4)_3$
作为混凝剂，投加浓度为400mg·L^{-1}，反应10min后沉淀2h，测定上清液氟离子浓度，实验结果如下：

表2 不同混凝剂对氟离子浓度的影响

序号	Ca^{2+}投加量 mg·L^{-1}	混凝剂种类	反应后pH	出水F^-浓度 mg·L^{-1}
1	1027	PAC	7.38	67.4
2	1081	PAC	7.72	53.5
3	1460	PAC	10.11	19.0
4	920	$Al_2(SO_4)_3$	6.38	8.1
5	810	$Al_2(SO_4)_3$	6.21	9.3

由表2可见，Al $_2(SO_4)_3$
作为混凝剂，即使在Ca2+投加量较少的条件下，对氟离子的去除效果也优于PAC。有研究表明，在PAC对氟离子的絮凝沉淀过程中，离子吸附是一项重要的作用方式，
当水中SO_4^{2-}，Cl-等阴离子的浓度较高时，由于存在竞争，会使絮凝过程中形成的Al(OH)3(am)矾花对氟离子的吸附容量显著减少[3]。

此外，F-能与Al3+等形成从AlF2+，AlF2+，AlF3到AlF63-共6种络合物，这些铝氟络合离子在絮凝过程中会形成铝氟络合物(AlFx(OH)(3-x)和Na(x-3)AlFx)或夹杂在新形成的$Al(OH)_3$(am)絮体中沉降下来。

在此基础上，考察了Al $_2(SO_4)_3$投加浓度对氟离子去除效果的影响，实验结果如图1所示。

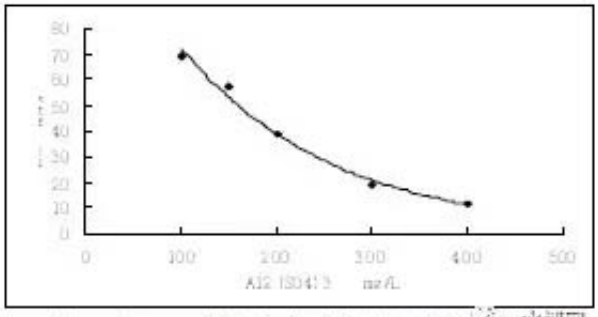

图 1 $Al_2(SO_4)_3$ 投加浓度对氟离子浓度的影响

本试验中，增大$Al_2(SO_4)_3$的投加量，出水中氟离子浓度降低。当$Al_2(SO_4)_3$投加浓度达到400mg・L^{-1}时，出水氟离子浓度达到11.4mg・L^{-1}，高于表2中相对应数据。铝盐絮凝沉淀法氟离子去除效果受搅拌条件、沉降时间等操作因素及水中SO_4^{2-}，Cl-等阴离子的影响较大，出水水质不够稳定。

2.3以NaOH调节pH值$CaCl_2$作为化学沉淀剂对氟离子的影响

废水使用25%NaOH调节pH值至中性或碱性，加入$CaCl_2$（2240mg・L^{-1}）反应1小时后，投加PAC作为混凝剂，投加浓度为400 mg・L^{-1}，反应10min后沉淀2h，测定上清液氟离子浓度，实验结果如表3所示：

表 3 $CaCl_2$ 沉淀法对出水氟离子浓度的影响

序号	反应后 pH	出水 F^- 浓度 mg・L^{-1}
1	6.58	3.46
2	6.78	3.54
3	9.64	3.62

以$CaCl_2$作为化学沉淀剂，出水中氟离子浓度小于4mg・L^{-1}，远小于排放标准中要求的10mg・L^{-1}，也小于氟化钙的溶解度8.9mg・L^{-1}，且效果稳定。这是因为当水中含有氯化钙、硫酸钙等可溶性的钙盐时，由于同离子效应而降低氟化钙的溶解度，使出水中氟离子浓度大大降低。

3小结及结论

通过对福建某化工厂含氟废水的小试试验，得出以下结论：

3.1随着钙离子浓度的增加，废水中的氟离子浓度下降。

3.2以$Ca(OH)_2$作为化学沉淀剂时，投加$Al_2(SO_4)_3$作为混凝剂比投加PAC作为混凝剂对氟离子的去除效果更好。随着$Al_2(SO_4)_3$投加量的增大，氟离子去除效率增高。但是铝盐对废水中氟离子的去除作用不稳定。

3.3用NaOH调节废水pH值，以$CaCl_2$作为沉淀反应剂并辅助PAC的混凝沉淀作用，出水氟离子浓度小于4mg・L^{-1}，达到排放标准，效果稳定。

在工程实践中，$Ca(OH)_2$难溶于水，多以乳化液形式投加。由于出水氟离子浓度随着钙离子浓度增大而降低，以$Ca(OH)_2$作为钙盐，要保证出水效果，要求$Ca(OH)_2$投加量大，由于生产的CaF2沉淀包裹在$Ca(OH)_2$

颗粒的表面，使之不能被充分利用，因而用量进一步增大，出水pH值要回调。

此外，$Ca(OH)_2$
乳化液投
加过程中，溶药过
程操作难度大，管道容易堵塞，维修
频繁。采用NaOH调节废水pH值，以$CaCl_2$
作为钙盐，其溶解度大，
溶解投加均方便，操作方便，设备投资小，耗电少
。同时，$CaCl_2$产生的同离子效应有效降低出水氟离子浓度，稳定出水效果。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/109240.html