

含氟废水处理方法的研究分析

杨萍萍

东莞市慧丰环保科技有限公司

DOI:10.32629/eep.v2i6.298

[摘要] 高浓度含氟废水的排放会对土壤、水体造成较严重的污染,本文主要探究钙离子化学沉淀法、离子交换树脂吸附法以及混凝沉淀法这三种去氟处理方法的机理,并阐述了各种方法的主要影响因素。

[关键词] 含氟废水; 沉淀; 离子; 交换; 络合

前言

人体摄入不同含量的微量元素氟有着很大的区别,适量的氟对牙齿、骨骼、新陈代谢有着积极的影响,然而过量的氟对同样的人体部位却有着危害^[1]。氟常以离子态形式存在,人体摄入氟元素主要通过饮水、蔬菜、肉类等途径,其根本都是回归到土壤与水体层面。而化工行业、线路板印刷行业、电池制造行业等是产生高浓度、高含量含氟废水排放的对象,因此国家通过法律法规指定废水中氟浓度的排放标准。

含氟废水的处理一直以来是各化工行业的学者、工程师研究的重点,由于排放的废水不一定是氟超标,还会存在其他离子超标,例如磷、铜、铬等,根据废水中离子共存情况的不同而有各种针对性的手段,下文将对多种含氟废水处理方法总结与分析。

1 技术对比与分析

1.1 化学沉淀法

利用化学沉淀法处理含氟废水是通过将氟离子与其它离子反应生成难溶于水的物质(氟化物),然后通过固液分离的手段(例如过滤)把该氟化物从水中分离出来,从而降低水中氟离子的浓度。工业常用钙离子来处理废水中的氟离子,尤其是对于氟离子浓度高的废水,使用钙离子沉淀的方法能取得良好的效果,其原理是:



利用钙离子处理氟水主要是通过加入钙盐、生石灰、熟石灰等手段,三者的使用主要考虑含氟废水的其他化学性质,例如来自于电池加工行业或者某些化工行业的含氟废水可能还存在酸性过强的情况($\text{pH} < 2$),该情况下直接加入钙盐主要只能去除氟离子,但选择加入生石灰或者熟石灰处理该废水,不仅能沉淀去除氟离子,还能中和废水中的酸性物质,中和反应为:



式(2)中的 OH^- 来源于熟石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶于水电离产生,或者生石灰 CaO 与水反应生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 产生,两者区别在于生石灰 CaO 与水反应时会产生大量热量,水会被煮沸。如图1所示,根据学者研究结果表明,在相同反应时间情况下,温度升高有利于氟离子与钙离子的沉降(纵坐标为残余氟浓度,横坐标为温度)^[2],一定程度上,选用生石灰 CaO 比熟石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$

更有利于促进废水中氟离子沉降。

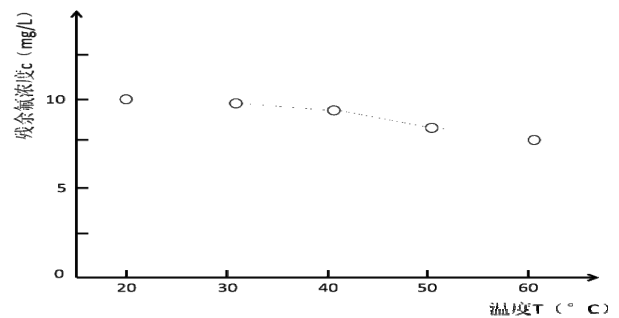
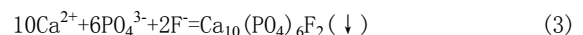


图1 残余氟浓度余温度的关系

然而,许多研究表明仅通过化学沉淀法还不完全能把废水中的氟浓度降低到 10mg/L 之内(国家污水一级排放标准),需要加以一些工艺手段辅助,例如配合磷酸盐使用生成多一种沉淀物(氟磷酸钙 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$),如式(3),氟磷酸钙实际上就是牙釉质的成分,该方法能把废水含氟浓度降低到 5mg/L 之内^[3],但注意的是该废水不能呈强酸性,需要事先做中和处理。



1.2 吸附法

利用吸附法处理含氟废水是通过废水接触多孔结构的吸附剂使得氟离子与吸附剂上的离子发生交换从而降低含氟浓度,其原理如图2所示,其吸附机理本质上是一种化学吸附,吸附剂的氢氧根离子与氟离子发生交换,氟离子与吸附剂结合为含氟化合物,交换后的氢氧根离子游离于水中,相应地溶液的 pH 会增大。常用的吸附剂有离子树脂、活性氧化铝等,尤其是离子树脂目前发展到能针对氟离子具有强烈选择吸附性。

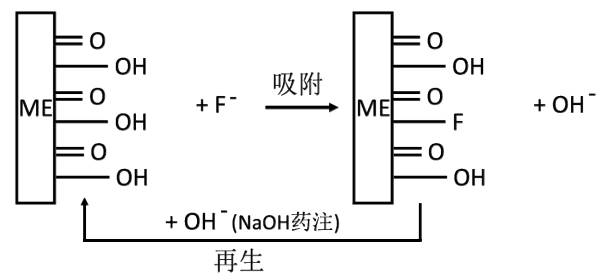


图2 离子交换原理

活性氧化铝也是目前行业内应用较多的一种吸附剂,为追求更好的吸附效果,随着研究的深入,学者还制备了改性活性氧化铝,其利用 γ - Al_2O_3 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 KMnO_4 合成 MnO_2 - Al_2O_3 吸附剂,如图3所示,根据该学者的研究表明,使用 MnO_2 - Al_2O_3 吸附剂处理废水中的氟离子选择 $\text{pH} \approx 3$ 时效果最佳^[4]。

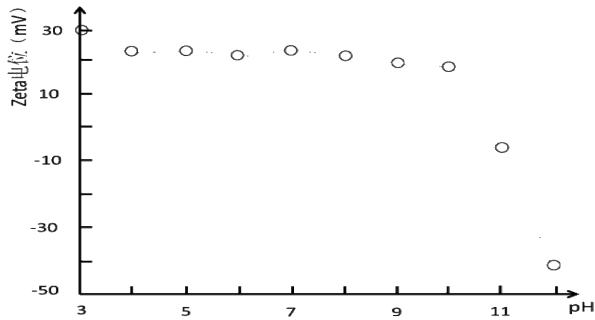


图3 不同pH条件下 MnO_2 - Al_2O_3 吸附剂的电位

1.3 混凝沉淀法

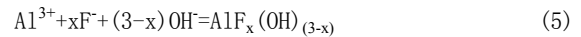
利用混凝沉淀法处理含氟废水是通过加入铝盐、铁盐、氢氧化钙粉末的混合物,主要发生离子交换、络合沉淀、絮状物沉淀等多种反应。加入铝盐,氟离子将至少发生两种叠加反应。

第一,一部分铝盐溶于废水中将发生水解生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 絮状物,由于 OH^- 与 F^- 电荷相同,将会局部发生上文所述的离子交换,即



第二,另一部分铝盐溶于废水电离产生的 Al^{3+} 将与 F^- 发

生络合反应,即



式中 $x=1, 2, 3 \dots 6$,例如 AlF^{2+} 、 AlF_2^+ 、 AlF_6^{3-} 等络合物。

以上两种反应物都会被 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 絮状物包裹沉淀,如此去除氟离子。加入铁盐,水解后的 Fe^{3+} 具有强氧化性并且带正电,对阴离子 F^- 具有吸附力,铁盐颗粒吸附氟离子后颗粒会增大,会逐渐形成沉降,同时 Fe^{3+} 也能发生类似 Al^{3+} 的络合反应,适当添加氢氧化钙粉末有利于以上双重络合反应,该法处理含氟废水也具有良好的效果。

2 结语

本文主要从沉淀原理、离子等价交换原理、络合原理等方面概述高浓度含氟废水的处理方法,旨在向环保行业、化工行业、电池制造行业提供有效的借鉴。

[参考文献]

- [1]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,(07):230+232.
- [2]刘鸿飞.高氟废水除氟新技术研究[D].昆明理工大学,2017,(01):76.
- [3]闫秀芝,王淑芬. CaCl_2 +磷酸盐法处理含氟废水的探讨[J].环境保护科学,1998,(02):13-15.
- [4]许乃才,刘忠. MnO_2 - Al_2O_3 对氟离子的吸附性能及机理研究[J].无机盐工业,2017,49(10):19-21+41.

作者简介:

杨萍萍(1992--),女,湖南新宁人,汉族,硕士,研究方向:环境保护工程。