

含氟废水的化学改进处理方法

刘田杰 冯汉翔 杨萍萍 叶万川

东莞市慧丰环保科技有限公司

DOI:10.32629/eep.v2i6.296

[摘要] 针对传统的利用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与含氟废水生成 CaF_2 去除 F^- 的方法存在结晶效率低以及产生大量污泥的不足,本文提出通过加入 CaCl_2 以及晶种的方法来去除废水的 F^- ,通过严格控制实验条件、控制单一变量进而探究两组不同方法的实验随时间推移的反应情况,结果表明,在含氟废水中依次加入晶种、 CaCl_2 ,能促进生成沉淀物 CaF_2 ,即能有效提高 CaF_2 的沉淀转化效率。

[关键词] 环保; 废水; 化学; 沉淀

前言

随着我国工业的增长,含氟废水的排放量持续地在增加,已经存在一些地区的水源含氟量超过 1mg/L ,造成了区域性的水质氟毒化。氟是一种微量元素,相关研究表明,若每升饮用水只有 $0.4\sim 0.6$ 毫克的含氟量,其对人体无害,而如果每升水具有大于 1.5 毫克的含氟量,则会对人体带来不利的影响,其又称高氟水,严重的情况会引起氟骨病^[1],因此多年来国家一直严格控制含氟废水的排放。

对于含氟废水的处理,一直以来有着众多的学者进行研究,目前行业中使用最多的是 F^- 沉淀法,该方法是把石灰加入排放的废水中进行化学反应 (F^- 与 Ca^{2+} 反应),生成氟化钙沉淀从而可以除去 F^- ^[2]。该方法对于大多数企业来说处理成本比较低,容易被企业接受,但在使用过程中发现仅使用 F^- 沉淀法处理后的废水的含氟浓度不能稳定地达到一级排放标准的要求,因此相关人员都期望进一步研究辅助石灰沉淀法的工艺以再降低含氟浓度。除了石灰沉淀法,当然还有其他方法,例如电渗析法、离子交换树脂法^[3]等,但这两种方法的缺点是处理成本高,除氟效率不高,目前尚难以推广使用。本文围绕使用最多的氟离子沉淀法进行另一角度的研究,从工艺上改进以提高 CaF_2 的沉淀转化效率。

1 实验

1.1 实验背景

化学研究表明,例如 CaCO_3 这类钙盐的晶格能高,而水合能小,导致溶解度低,因此难溶于水^[4]。根据学者过去的研究可知 CaX_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 都可溶于水,而 CaF_2 难溶于水,如表1所示,因此本文选用 CaCl_2 作为处理剂,对由纯净水与 NaF 配制的溶液(模拟含氟废水)进行处理。传统方式是直接将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 投入含氟废水中,本文为控制变量,利用 CaCl_2 替代 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,避免 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 本身对实验结果的影响,而将 CaCl_2 投入含氟废水中让其发生沉淀反应,本文改进的方法是先加入适量的晶种于含氟废水中,再加入 CaCl_2 进行反应。下文将围绕加不加晶种这个变量进行实验对比。

表1 CaF_2 随温度的溶解度

温度	18° C	30° C
溶解度	$1.6 \times 10^{-3}\text{g}/100\text{mL}$	$8.575 \times 10^{-3}\text{g}/100\text{mL}$

1.2 实验过程

为控制单一变量,两组实验的含氟废水、 CaCl_2 溶液的参数一样。利用纯净水与 NaF 配制含 F^- 浓度为 2g/L 的含氟废水 1L , 两组实验各取 300mL ; 利用纯净水与 CaCl_2 配制含 Ca^{2+} 浓度为 1g/L 的 CaCl_2 溶液 1L , 同样的,两组实验各取 300mL , 如此含氟废水、 CaCl_2 溶液的 PH 都呈中性,对反应物不存在二次酸碱反应的情况。根据表1,本文的实验适合在 24°C 环境的实验室进行。

第一组实验,模拟传统的石灰沉淀法,将 300mL 的含氟废水与 300mL 的 CaCl_2 溶液混合于同一烧杯里,如图1A所示,并开始计时,在计时时间段内连续搅拌。

第二组实验,先将 20g 晶种投入 300mL 含氟废水的烧杯中,搅拌一会,然后继续将 300mL 的 CaCl_2 溶液倒入含氟废水的烧杯中,如图1A所示,并开始计时,在计时时间段内连续搅拌。

两组实验各进行4次,探究两组实验在化学反应时间推移上的差异,分别计时 1min 、 2min 、 3min 、 4min ,计时结束后停止搅拌,并将进行过滤,过滤方法是把一张 A4 纸卷成漏斗状并放置于漏斗内表面并且紧贴漏斗,如图1B所示, A4 纸卷的漏斗口大约保持为 0.5mm 即可,过滤完成后, A4 纸连同沉淀物一起通过烘干机烘干,两组实验的烘干时间相同 (5 分钟),烘干后及时对烘干对象进行称重并记录。

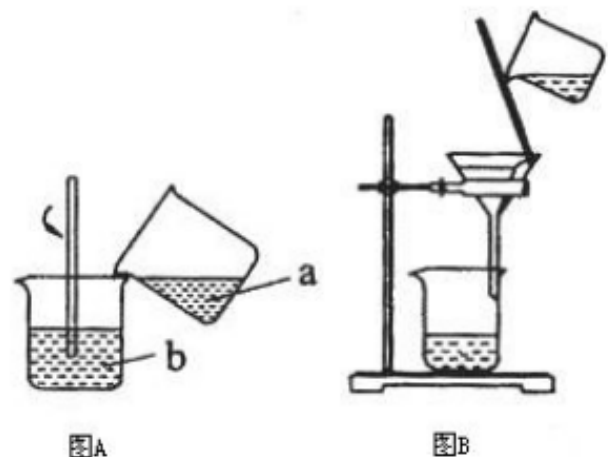
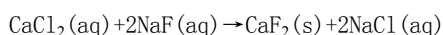


图1 实验操作——溶液混合及过滤

根据化学反应原理: 溶解度较大的氯化钙可与含F⁻的溶液发生复分解反应生成溶解度较小的沉淀[5], 化学反应方程式为:



因此, 反应后的沉淀物主要为CaF₂, 其中第二组实验的沉淀物还有实验前加入的晶种。

两组实验分别同时、同条件进行4个反应时间不同的实验, 反应时间即搅拌时间。以时间为横坐标, 重量为纵坐标, 对4个实验分别所得的数据进行记录与统计, 两组实验方法取得的沉淀物CaF₂的重量随反应时间的变化如图2所示:

第一组沉淀物CaF₂的重量为:

$$m(\text{CaF}_2) = m_{\text{测}} - m_{\text{纸}} \quad (1)$$

式中, $m_{\text{测}}$ 为烘干后测量的实际重量数据, $m_{\text{纸}}$ 为A4纸的重量。

第二组沉淀物CaF₂的重量为:

$$m(\text{CaF}_2) = m_{\text{测}} - m_{\text{纸}} - m_{\text{晶种}} \quad (2)$$

式中, $m_{\text{晶种}}$ 为第二组实验加入的晶种的重量。

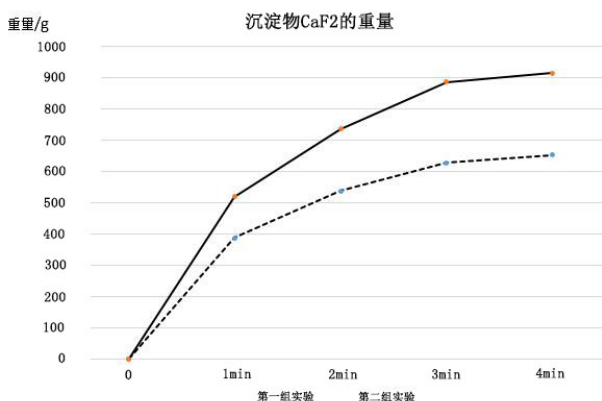


图2 沉淀物CaF₂的重量与反应时间的关系

1.3 结果分析

由图2可见, 在相同实验环境与实验条件的情况下, (1)

同一沉淀反应的时间内, 加了晶种的第二组实验比不加晶种的第一组实验的沉淀转化物多; (2) 再对比两条曲线, 随着反应时间的增加, 两组实验的沉淀转化物的重量的差距越大。由此可见, 在含氟废水中依次加入晶种、CaCl₂, 能促进生成沉淀物CaF₂, 即能有效提高CaF₂的沉淀转化效率。进一步探究其原因, 是晶种形成了晶核, 能促进与之晶型相同的F⁻结晶在晶种的表面, 加快了与Ca²⁺的沉淀反应。

2 结语

含氟废水对环境、人体有危害, 国家严格限制含氟废水的排放, 工业的增长同时需要环保行业需要对废水进行处理, 本文主要探究加入CaCl₂以及晶种来去除废水的F⁻的效果, 设置了实验, 验证了该方法具有效率高、效果好的优势, 可为环保行业提供处理含氟废水的方法借鉴。CaF₂的用途十分广泛, 含氟废水处理后的这个生成物可再利用, 其中就有用于制造玻璃、搪瓷、釉等方面。

[参考文献]

- [1]白焱, 刘巍. 水域氟污染与人体健康[J]. 东北水利水电, 2006, (11): 52-54.
- [2]姜华, 刘佳, 苏国栋. 含氟废水的处理[J]. 化工生产与技术, 2012, 19(06): 21-24+8.
- [3]葛兴彬. 工业含氟废水的处理[J]. 中国资源综合利用, 2019, 37(04): 35-37.
- [4]李静萍, 韩小茜. 水中离子晶体溶解度规律浅析[J]. 读与写(教育教学刊), 2015, 12(01): 61.
- [5]蒋良. 对氯化钙溶液与氢氧化钠溶液混合能否反应的探讨[J]. 化学教与学, 2017, (10): 66-70.

作者简介:

刘田杰(1991--), 男, 广东佛山人, 汉族, 本科学历, 研究方向: 环境保护工程。