

文章编号: 1673- 0062(2009) 04- 0102- 05

化学混凝沉淀——吸附法处理含氟废水研究

娄金生¹, 刘金香², 刘海波³

(1. 南华大学 老年科协, 湖南 衡阳 421001; 2 南华大学 城市建设学院, 湖南 衡阳 421001;
3 湘潭市规划设计院, 湖南 湘潭 411101)

摘 要: 研究了化学混凝沉淀——吸附法处理含氟废水的效果与影响因素. 实验结果表明, 单投 CaCl_2 沉淀除氟其出水残氟浓度大于 15 mg/L, 而 CaCl_2 分别与混凝剂聚合氯化铝 (PAC)、 FeSO_4 、 $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ 联用时, CaCl_2 + PAC 除氟效果比单投 CaCl_2 有显著提高, 出水残氟浓度为 5.1 mg/L, 去除率达 95.75%. 当 CaCl_2 沉淀剂分别与上述三种混凝剂联用, 然后再分别加入助凝剂 PAM 2~3 mg/L, 其处理效果比不加聚丙烯酰胺 (PAM) 时都分别有明显提高, 出水残氟浓度都小于 10 mg/L, 但效果最好的为 CaCl_2 + PAC + PAM 组合, 其出水残氟浓度仅为 3.9 mg/L. 另外, 羟基磷灰石 (HAP) 的吸附容量、吸附速率、除氟效果都优于活性氧化铝, 其除氟效率高达 92.75%.

关键词: 化学混凝沉淀; 吸附法; 含氟废水; 碱式氯化铝; 羟基磷灰石

中图分类号: X532

文献标识码: B

Study on Treatment of Fluoride Wastewater by Chemical Coagulation and Precipitation-absorption Method

LOU Jin-sheng¹, LIU Jin-xiang², LIU Hai-bo³

(1. Science Association of Old Age, University of South China Hengyang Hunan 421001, China
2. School of Urban Construction, University of South China Hengyang Hunan 421001, China
3. Urban Plans and Design Institutes, Xiangtan, Hunan 411101, China)

Abstract The treatment performances and impact factors of fluoride wastewater using chemical coagulation and precipitation-absorption process were introduced in this paper. The results showed that the content of fluoride ion in the effluent was over 15 mg/L by CaCl_2 precipitation method alone, while the combined process of CaCl_2 with PAC achieved quite good removal efficiency when CaCl_2 was combined with PAC, FeSO_4 and $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ separately. The fluoride ion concentration of effluent was 5.1 mg/L, and the removal rate of fluoride ion in wastewater was over 95.75%. When 2~3 mg/L of PAM Coagulant aids was posed separately in the above combined processes, the removal rates were efficiently improved. The best treatment process is the combination of CaCl_2 , PAC and PAM among

收稿日期: 2009- 10- 21

作者简介: 娄金生 (1942-), 男, 湖南浏阳人, 南华大学教授, 主要研究方向: 水处理技术.

all the treatment methods and the residual fluoride ion concentration from the effluent was only 3.9 mg/L. In terms of the absorption capacity rate and effect, the absorbent of HAP is superior to activated alumina in the treatment of fluoride wastewater, and the removal efficiency of fluoride ion reached 92.75% by HAP method.

Key words Chemical Coagulation and Precipitation process; absorption; fluoride wastewater; PAC; Synthesized hydroxyapatite

0 引言

由于氟化工、磷酸磷肥工业、集成电路板生产和铝的冶炼等行业都会产生含氟废水, 如果不经处理排放水体, 将会使水体中氟化物浓度大大提高, 危害环境和人体健康。当饮用水源中氟化物浓度(以 F^- 计)超过 1.0 mg/L 时, 就会对人引起氟斑牙, 而长期摄入高剂量的氟可导致骨骼变形、疼痛、关节僵硬、行走困难, 严重时可导致引起瘫痪。我国地表水环境质量标准 (GB3838-2002) 对生活饮用水源规定氟化物(以 F^- 计) ≤ 1.0 mg/L, 而污水综合排放标准 (GB8978-1996) 中一级排放标准 $[F^-] < 10$ mg/L, 所以要对含氟废水进行处理, 使之达到一级排放标准。目前国内外常用的含氟废水处理方法是采用石灰沉淀法^[1-4]、吸附法^[5-7]、反渗透法^[8]、混凝—气浮法^[9]等。但石灰沉淀法处理后出水 F^- 仍高达 20~30 mg/L。为了使含氟废水经处理后出水低于排放标准, 研究采用化学混凝沉淀—吸附处理含氟废水的二级处理方法, 并寻求具有较好处理效果的沉淀剂、混凝剂和吸附剂。首先通过烧杯试验探索出 $CaCl_2$ 是一种较好的沉淀剂, 在此基础上进行一系列试验研究。

1 试验方法

1.1 试验方案

- 1) $CaCl_2$ 沉淀法对除氟效果研究
- 2) 沉淀剂与混凝剂联用对除氟效果的研究
 - (1) $CaCl_2$ + PAC 除氟效果的研究
 - (2) $CaCl_2$ + $FeSO_4$ 除氟效果的研究
 - (3) $CaCl_2$ + $Al_2(SO_4)_3$ 除氟效果的研究
 - (4) $CaCl_2$ + 混凝剂 + PAM 除氟效果的研究
- 3) 活性氧化铝、羟基磷灰石吸附法除氟效果研究

1.2 试验步骤

1.2.1 $CaCl_2$ 投加量对除氟效果研究的试验步骤

将 6 份 0.8 L 氟离子 $[F^-]$ 浓度为 120 mg/L, $pH = 7$ 的水样放入 1.0 L 的 6 个烧杯中, 分别投

加不同量的 $CaCl_2$, 在 150 r/min 转速下搅拌 30 min 静沉 1.5 h 后取上清液 20 mL 测 $[F^-]$ 。

1.2.2 沉淀剂与混凝剂联用试验步骤

取 6 份 0.8 L 试验水样, $[F^-]$ 为 120 mg/L, 分别置于 6 个 1.0 L 烧杯中, 首先加入在 1.1 的 1) 中研究得出的最佳 $CaCl_2$ 投加量 800 mg, 以 150 r/min 快速搅拌 10 min 后, 再分别投加不同量混凝剂 $Al_2(SO_4)_3$ 、PAC、 $FeSO_4$ 分别进行试验, 在 150 r/min 转速下快速搅拌 1 min 后, 调节转速为 45 r/min 再慢速搅拌 15 min, 最后静沉 1.5 h 取上清液 20 mL 测 $[F^-]$ 。

1.2.3 活性氧化铝、羟基磷灰石吸附法除氟试验步骤

分别称取一定量的活性氧化铝和 HAP, 放入 250 mL 氟离子浓度为 16 mg/L 的试验水样中, 温度 $(20 \pm 1)^\circ C$, $pH = 8$ 低速搅拌 45 min 取上清液测 $[F^-]$ 。

1.3 试验水样

化学混凝沉淀试验水样采用 NaF 与去离子水配制而成, $[F^-] = 120$ mg/L, $pH = 7$ 。吸附试验水样采用 NaF 与去离子水配制而成, $[F^-] = 16$ mg/L, $pH = 8$ 。

1.4 仪器设备

TA6-1 程控混凝试验搅拌机, PHS-3 型精密 pH 计, PF-1 型氟离子选择电极, 饱和甘汞电极。

2 结果与分析

2.1 单投沉淀剂 $CaCl_2$ 用量对除氟效果的影响

$CaCl_2$ 沉淀法除氟, pH 是影响除氟效果的一个重要因素。通过烧杯试验, 发现 $pH = 7$ 时除氟效果较好。所以在 $pH = 7$ 水样氟离子浓度为 120 mg/L, 投加不同量的 $CaCl_2$ 进行沉淀试验, 试验结果如表 1 所示。

由表中可以看出: 随着氯化钙投加量的增加, 出水中残余氟离子浓度明显变小, 当氯化钙投加量为 1 000 mg/L 时, 出水中残余氟离子浓度为 15.9 mg/L, 此后随氯化钙投加量的增加, 出水中残余氟离子浓度基本保持不变。因此, 氯化钙最佳

投加量为 1 000 mg/L左右为宜.

单独投加 CaCl_2 除氟, 生成的 CaF_2 是一种细微的沉淀物, 沉降速度很慢, 出水中氟离子浓度很难降到 15 mg/L 以下.

表 1 氯化钙投加量对除氟效果影响的试验数据

Table 1 The experimental data of CaCl_2 on fluoride ion removal efficiency

水样 编号	水样含 氟浓度 $/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	CaCl_2 投加量 $/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	上清液 $[\text{F}^-]$ $/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	去除 率 %
1	120	400	53.2	55.7
2	120	500	38.5	67.9
3	120	600	31.1	74.1
4	120	700	28.6	76.2
5	120	800	25.2	79.0
6	120	900	20.5	82.9
7	120	1000	15.9	86.8
8	120	1200	15.9	86.8

2.2 沉淀剂 CaCl_2 与混凝剂联用对除氟效果的影响

在前述试验取得最佳 CaCl_2 投加量和最佳 pH 值的基础上, 选取碱式氯化铝 (PAC)、硫酸亚铁、硫酸铝三种混凝剂, 分别与 CaCl_2 联用, 探索其除氟效果. 按照 1.2.2 试验步骤分别进行混凝沉淀试验, 试验结果见图 1 所示.

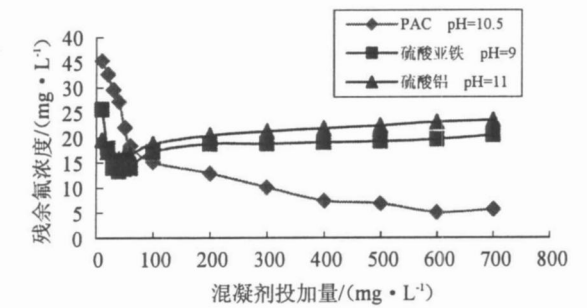


图 1 CaCl_2 与混凝剂联用对除氟效果的影响
Fig 1 Effect of the combined process of CaCl_2 and Coagulant on fluoride ion removal efficiency

由图 1 中曲线 1 可以看出, 随着 PAC 投加量的增加, 出水中残余氟离子的浓度逐渐降低, 当 PAC 投加量为 400 500 600 mg/L 时, 其出水中残余氟离子浓度分别为 7.5 6.9 5.1 mg/L; 但 PAC 投加量增至 700 mg/L 时, 出水中残余氟离子浓度回升至 5.7 mg/L. 由此可见, 在 $\text{pH} = 10.5$ PAC 投

加量大于 400 mg/L 均能使出水中残余氟离子浓度降至 10 mg/L 以下, 但当投加量大于 600 mg/L 时, 处理效果反而下降, 这可能是大量 PAC 水解使 pH 值降低, 不利于 $\text{Al}_3\text{O}_4(\text{OH})_{24}$ 及其水解形成的 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{am})$ 凝胶的生成, 因此 PAC 最佳投加量为 600 mg/L. 采用 $\text{CaCl}_2 + \text{PAC}$ 联用除氟时, 最终出水的氟离子浓度很难降至 5 mg/L 以下, 这是由于 $\text{Al}_3\text{O}_4(\text{OH})_{24-x}\text{F}_x^{7+}$ 等阳离子形成后可进一步水解生成 $\text{Al}_3\text{O}_4(\text{OH})_{21}\text{F}_{10}$ 等羟氟铝化合物, 而这一类化合物在水中有一定的溶解度.

从图 1 曲线 2 可看出: 在硫酸铝投加量为 10 ~ 40 mg/L 时, 随着硫酸铝投加量的增加, 出水中残余氟离子浓度逐渐降低, 在投加量为 40 mg/L 时, 出水中残余氟离子浓度最小, 为 15.9 mg/L, 此时除氟效果最好. 此后, 随着硫酸铝投加量的增加, 出水中残余氟离子浓度反而升高, 这可能是过量的铝与氟离子络合后的产物没有转入沉淀物中除去, 而是悬浮在上清液中, 在测量上清液氟含量时被加入的氟离子缓冲溶液释放为氟离子状态, 致使氟含量升高.

从图 1 曲线 3 可看出: 在硫酸亚铁投加量为 30 ~ 50 mg/L 时, 随着硫酸亚铁投加量的增加, 出水中残余氟离子浓度逐渐下降; 当投加量为 50 mg/L 时, 除氟效果最好, 出水中残余氟离子浓度为 13.4 mg/L, 此后, 随着硫酸亚铁投加量的增加, 出水中残余氟离子浓度反而逐渐升高, 除氟效果下降, 这可能是大量的 FeSO_4 的水解使溶液中 pH 值降低, 不利于 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀的生成, 从而降低了除氟的效果.

比较 CaCl_2 分别与上述 3 种混凝剂的协同除氟效果, 只有 $\text{CaCl}_2 + \text{PAC}$ 可使出水氟离子浓度 $< 10 \text{ mg/L}$, 可达一级排放标准, 但 PAC 最佳投加量为 600 mg/L, 药剂用量太大, 会使出水中存在一定量的对人体健康有害的溶解铝. 而 $\text{CaCl}_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{CaCl}_2 + \text{FeSO}_4$ 联用除氟, 其出水氟离子浓度均大于 10 mg/L, 但混凝剂的投加量小, 其最佳投加量分别为 40 mg/L 和 50 mg/L.

2.3 $\text{CaCl}_2 +$ 混凝剂 + PAM 联用, PAM 投加量对除氟效果的影响

在投加 CaCl_2 沉淀反应之后, 由 1.1.3 试验分别得出 FeSO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 PAC 的最佳投加量, 再以此最佳投加量, 分别进行混凝试验, 待混凝反应完成后, 最后加入不同量的 PAM, 以 45 r/min 慢速搅拌 10 min 后, 静沉 1.5 h, 取上清液 20 mL 测其氟离子浓度, 试验结果如图 2 所示.

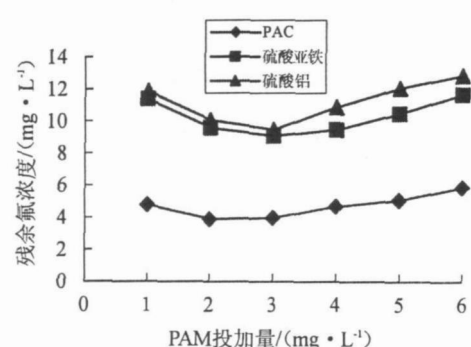


图 2 CaCl_2 + 混凝剂 + PAM 联用对除氟效果的影响

Fig 2 Effect of the combined process of CaCl_2 , Coagulant and PAM on fluoride ion removal efficiency

由图 2 可见: $\text{CaCl}_2 + \text{FeSO}_4 + \text{PAM}$ 药剂组合和 $\text{CaCl}_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{PAM}$ 药剂组合在 PAM 投加量为 3 mg/L 时除氟效果最佳, 出水中残余氟离子浓度分别为 9.1 mg/L 和 9.5 mg/L 而 $\text{CaCl}_2 + \text{PAC} + \text{PAM}$ 的药剂组合明显优于前二者的药剂组合, 随着 PAM 投加量从 1 mg/L 变化到 6 mg/L , 出水中除氟浓度均在 5 mg/L 以下. 当 PAM 最佳投加量为 2 mg/L 时, 其出水中残余氟浓度仅为 3.9 mg/L , 远低于一级排放标准.

图 2 与图 1 相比较可以得出, 投加 PAM 以后, 除氟效果都有明显提高, 在 PAM 最佳投加量时出水氟离子浓度都在 10 mg/L 以下, 特别是 PAC 混凝沉淀后出水 $[\text{F}^-] < 5 \text{ mg/L}$, 都达到了一级排放标准. 这是由于 PAM 是一种线型高分子物质, 通过对絮状沉淀物的吸附架桥作用, 加快了混凝物的形成, 进而加快沉淀速度, 强化了除氟效果.

2.4 活性氧化铝和 HAP 羟基磷灰石 (HAP) 吸附剂吸附除氟试验结果

分别称取活性氧化铝、HAP 各 2 g 分别放入氟离子浓度为 16 mg/L 的水样中, 温度 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, pH 为 7.5 进行吸附剂吸附量试验, 测得其活性氧化铝、HAP 吸附容量分别为 1.28 mg/g 和 1.99 mg/g HAP 吸附容量比活性氧化铝高出 50% .

2.4.1 pH 值对吸附剂吸附除氟的影响

分别称取活性氧化铝和 HAP 各 6 份, 每份 2 g 再分别放入 250 mL 氟离子浓度为 16 mg/L 的水样中, 调节 pH 为 $4, 5, 6, 7, 8, 9$ 在温度 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$, 低速搅拌 60 min , 取上清液测 $[\text{F}^-]$, 试验结果见图 3.

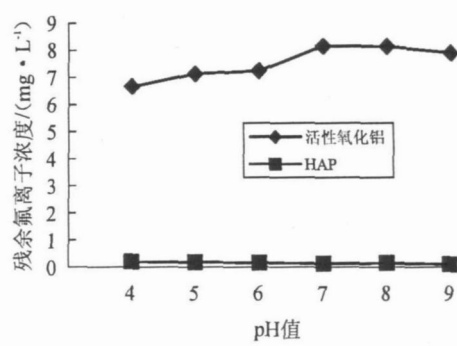


图 3 pH 值对活性氧化铝和 HAP 吸附除氟效果的影响

Fig 3 Effect of pH on activated alumina and HAP in fluoride removal efficiency

从图中活性氧化铝吸附试验曲线可知: 随着水样 pH 升高, 出水残余氟离子浓度逐渐升高, 残余氟离子浓度在 $6.4 \sim 8.2 \text{ mg/L}$, 变化不大.

由 HAP 吸附试验曲线可看出: 随着水样 pH 升高, 出水残余氟离子浓度有所降低, 但变化很小, 残余氟离子浓度均在 0.5 mg/L 以下.

可见, HAP 除氟效果比活性氧化铝好.

2.4.2 吸附时间对活性氧化铝与 HAP 吸附除氟效果的影响

分别称取活性氧化铝和 HAP 各 8 份, 每份 5 g 再分别放入 1 L 氟离子浓度为 16 mg/L 水样中, 温度 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, pH 值 7.5 低速搅拌, 控制搅拌时间为 $15, 30, 45, 60, 120, 180, 270, 360 \text{ min}$ 静沉 1 h 分别取其上清液测残余氟离子浓度, 实验结果如图 4 所示.

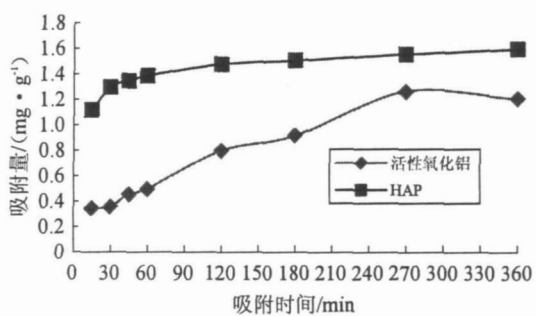


图 4 吸附时间对活性氧化铝和 HAP 吸附量的影响

Fig 4 Effect of absorption time on activated alumina and HAP in the extent of absorption

从图中可以看出: 在吸附 30 min 内, HAP 吸附量迅速达到 1.30 mg/g 为其平衡吸附量的 65.3% , 而活性氧化铝的吸附量却只达到 0.46 mg/g 为其平衡吸附量的 35.9% . 当吸附时

间为 1 h HAP 吸附量达 1.39 mg/g 为其平衡吸附量的 69.8%, 而活性氧化铝吸附量为 0.5 mg/g 为其平衡吸附量的 45.3%. 可见羟基磷灰石的吸附速率远大于活性氧化铝. 这主要是因为 HAP 具有特殊的表面特征, 吸附开始时对氟离子以物理吸附为主, 随后因氟离子在 HAP 晶格内部的扩散与 OH⁻ 交换过程十分缓慢, 致使 0.5 h 后, 吸附量上升缓慢. 另外, 在相同吸附时间内, HAP 吸附残余氟离子浓度均低于活性氧化铝. 当吸附时间为 1 h 时, HAP 吸附后残余氟离子浓度 < 5 mg/L, 而活性氧化铝吸附后残余氟离子浓度为 11.2 mg/L. 可见 HAP 比活性氧化铝的除氟效果要好.

2.4.3 活性氧化铝和 HAP 投加量对除氟效果的影响

分别称取活性氧化铝和 HAP 吸附剂各 0.5 g、1.0 g、2.0 g、3.0 g、4.0 g、5.0 g, 再分别加入到 250 mL 氟离子浓度为 16.0 mg/L 的水样中, 温度 (20 ± 2) °C, pH 为 7.5, 低速搅拌 1 h 后, 静沉 1 h, 测其上层液残余氟离子浓度, 试验结果见表 2.

由表 2 可知, 随着吸附剂投加量增加, 出水中残余氟离子浓度明显降低, 但当投加量为 3.0 mg/L 以后, 下降速度大大减小, 在投加量为 2.0 mg/L 时, 二种吸附剂吸附后残余氟离子浓度均小于 10 mg/L, 尤其是 HAP 吸附后残余氟离子浓度仅为 1.16 mg/L, 去除率高达 92.75%. 可见, HAP 的吸附效果优于活性氧化铝.

表 2 活性氧化铝、羟基磷灰石投加量对除氟效果的影响上清液

Table 2 Effect of activated alumina and HAP effluent on fluoride ion removal efficiency		
投加量 /(mg·L ⁻¹)	上清液 [F ⁻] / (mg·L ⁻¹)	
	吸附剂为活性氧化铝	吸附剂为 HAP
0.5	14.04	12.32
1.0	12.18	8.82
2.0	8.22	1.16
3.0	4.24	0.15
4.0	3.14	0.10
5.0	2.28	0.10

3 结论

1) 单投 CaCl₂ 沉淀剂除氟, 在 pH = 7, [F⁻] = 120 mg/L, CaCl₂ 投加量 1 000 mg/L, 反应 30 min 静沉, 1.5 h 除氟效果最好, 其上层液残余

浓度为 15.9 mg/L, 但不能达到 GB8978-1996 的一级排放标准——10 mg/L.

2) CaCl₂ 沉淀剂分别与 PAC、FeSO₄、Al₂(SO₄)₃ 混凝剂联用, 进行化学混凝沉淀除氟试验, 结果表明 CaCl₂ + PAC 的除氟效果最佳: 当 PAC 投加量为 600 mg/L, pH = 10.5 时, 上层液残余氟浓度为 5.1 mg/L, 但其投加量比 FeSO₄、Al₂(SO₄)₃ 大得多. 在上述 CaCl₂ 加三种混凝联用的情况下, 再分别加入助凝剂 PAM 进行试验, 结果显示 CaCl₂ + PAC + PAM、CaCl₂ + FeSO₄ + PAM、CaCl₂ + Al₂(SO₄)₃ + PAM 在 PAM 投加量为 2~3 mg/L 时, 三者的上层液残余氟浓度均小于 10 mg/L, 与不加 PAM 比较, 其除氟效果均有明显提高, 但以 CaCl₂ + PAC + PAM 的除氟效果最佳, 出水中残余氟可达 3.9 mg/L.

3) 在 pH = 7.5, [F⁻] = 16.0 mg/L, 吸附剂投加量为 2 g 时, 吸附 1 h 静沉 1 h 后, 测其上层液残余氟浓度, 结果表明 HAP 吸附除氟效果优于活性氧化铝, HAP 吸附除氟去除率为 92.75%. 吸附后出水残余氟浓度为 1.16 mg/L.

4) 在 pH = 4~9 范围内, pH 值对 HAP 活性氧化铝吸附剂吸附氟影响较小.

5) HAP 的吸附量和吸附速率远高于活性氧化铝, 当吸附时间 1 h, HAP 对氟吸附量可达到 1.39 mg/g 为其平衡吸附量的三分之二, 而活性氧化铝仅为 0.50 mg/g 还未达到吸附容量的一半.

参考文献:

[1] 韩建勋, 贺爱国. 含氟废水处理方法 [J]. 有机氯工业, 2004(3): 27-36

[2] 余 锋, 陈鸿福. 含氟废水的处理 [J]. 无机盐工业, 2001, 33(6): 31-32

[3] 吴北清, 许国强, 彭晓平, 等. 含氟废水处理的研究进展 [J]. 湖南有色金属, 2003, 4(12): 38-42

[4] 崔佳丽, 王增长. 含氟废水处理试验研究 [J]. 太原理工大学学报, 2006, 37(6): 634-636

[5] 于桂生. 氟离子吸附剂活性氧化铝的除氟研究 [J]. 天津化工, 2003, 17(4): 49-51

[6] 周 珊, 谢志勇, 王代芝, 等. 粉煤灰处理含氟废水的实验研究 [J]. 湖北师范学院学报 (自然科学版), 2003, 23(4): 68-70

[7] 张力平, 魏 国. 含氟废水深度处理的研究 [J]. 北京林业大学学报, 2003, 25(1): 82-85

[8] 吴华雄, 孟林珍. 反渗透法处理含氟废水的试验研究 [J]. 电力环境保护, 1998, 14(3): 1-5

[9] 黄大勇, 刘国胜, 何长顺, 等. 絮凝-气浮工艺处理含氟废水技术研究 [J]. 江西科学, 2004, 22(5): 373-375