

·环 保·

# 高浓度酸性含氟废水处理试验研究

吴兆清

(湖南有色金属研究院,湖南长沙 410015)

**摘要:**采用石灰-铝盐两段净化工艺,对高浓度酸性含氟废水进行处理研究。介绍了 pH 值、沉淀时间、搅拌时间、Al/F 等条件对处理水残氟的影响。结果表明:控制一段 pH=11,沉淀 1 h,二段 pH=6~8, Al/F=4,沉淀 2 h,处理后外排水中氟浓度小于 10 mg/L,达到国家排放标准。该工艺简单可行、操作方便,经现场验证,效果良好。

**关键词:**高浓度酸性含氟废水;除氟;石灰中和;搅拌;CaF<sub>2</sub> 沉淀

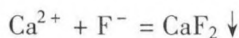
**中图分类号:**X703 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-5540(2004)03-0031-03

氟是人体必需的微量元素,但长期饮用过量的氟或接触高浓度含氟废水会引起疾病,甚至急性氟中毒。某些行业,如萤石矿开采、铝盐加工、玻璃、电子行业产生的废水含氟较高,高浓度含氟废水进入环境水体易引起地方性氟中毒病症。因此,高浓度含氟废水的处理日益引起人们广泛的关注。

受某厂的委托,对该厂高浓度含氟废水(含氟约 4 000 mg/L)进行处理试验。经试验研究,采用石灰-铝盐法两段净化工艺处理,取得了良好的效果,处理后净化水氟浓度可稳定达到 GB8978-1996 一级标准要求。

## 1 石灰-铝盐法除氟原理

高浓度酸性含氟废水,氟的存在形态以 F<sup>-</sup> 为主。在废水中加入石灰,利用 F<sup>-</sup> 与 Ca<sup>2+</sup> 反应生成难溶的 CaF<sub>2</sub> 沉淀而达到除氟的目的。其反应原理如下:

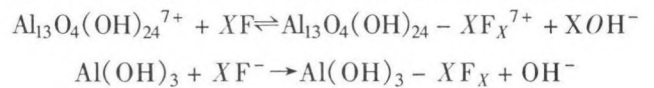


单一采用石灰法处理,即使 pH 值高达 12 以上,也只能使沉淀后出水含氟控制在 15~20 mg/L 左右,达不到排放标准要求。其原因,一方面由于石灰乳的溶解度较小,未能提供充足的自由 Ca<sup>2+</sup> 使之形成 CaF<sub>2</sub> 沉淀,另一方面新生成的 CaF<sub>2</sub> 微粒具有一定的溶解度(18℃时为 16.3 mg/L),同时,废水中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 离子吸附在反应中形成的 CaF<sub>2</sub> 微粒

上,影响 CaF<sub>2</sub> 的反应快速进行。因此,本研究采用在石灰一段处理基础上,投加铝盐作为混凝剂,进一步除氟,使处理水稳定达标排放。

常用的除氟混凝剂有铁盐和铝盐两大类。在选择混凝剂上,考虑到投加铁盐会污染氟石膏(该厂氟石膏作为一种副产品)影响其质量,且在试验中筛选混凝剂时也发现铝盐的混凝效果比铁盐要好,因此本方案最终选定铝盐作为除氟混凝剂。

铝盐加入到废水中后,Al<sup>3+</sup> 与 F<sup>-</sup> 络合生成羟基氟化铝化合物以及铝盐水解中间产物,部分 Al<sup>3+</sup> 生成 Al(OH)<sub>3</sub> 矾花对 F<sup>-</sup> 的配位体交换、物理吸附、网捕作用而去除废水中的氟。其反应式可表示为:



本研究针对高浓度含氟酸性废水的特点,采用化学沉淀法和混凝沉降法相结合,综合了两种方法的优点,克服了单一方法的缺点,可确保处理水达到国家标准要求。

## 2 试验研究结果

### 2.1 试验条件及对象

**试验设备与试剂:**ER4 混凝搅拌试验机、2L 烧杯、PHS-III C 酸度计、20 L、30 L 搪瓷桶;工业石灰(含 Ca 约 65%),用自来水配成 10% 石灰乳投加;工业硫酸铝用自来水配制成 10% 的溶液投加。

**试验对象:**本试验用水以某厂的干法氟化盐和湿法氟化盐工艺废水为试验研究对象,该废水特点

是酸度大、含氟浓度高、其他有害物质含量微,其水质成分: $\text{pH} = 1.7$ ;  $\text{F}^- : 4\ 100\ \text{mg/L}$ 。



图 1 试验流程图

## 2.3 试验结果及讨论

### 2.3.1 一段石灰中和 pH 值与上清水残氟的关系

原废水加入不同量的石灰乳,控制不同的 pH 值,搅拌 30 min,沉淀 1 h,取上清水化验,结果见图 2。随 pH 值的升高,上清水残氟迅速下降,当 pH 值到达 6.5 左右时,上清水残氟出现一个低谷; pH 值再上升,上清水中残氟浓度有一定程度的升高; pH 值大于 8.5 后,上清水残氟又降低;当 pH 值大于 10.5 后,上清水残氟迅速下降,至 pH 值为 12.0,上清水中的氟已较低,可达到 25 mg/L 的水平。

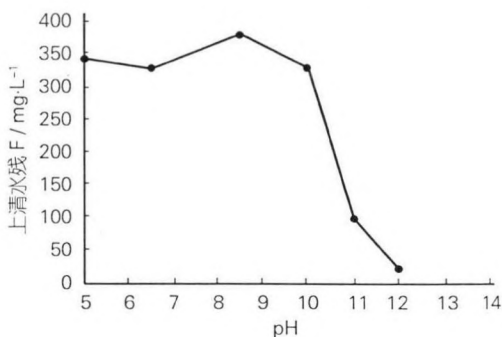


图 2 一段中和石灰中和 pH 值与上清水残氟的关系

### 2.3.2 一段反应搅拌时间与处理水残氟关系

取 10 L 原水加入石灰乳调整 pH 至 11 左右,从 10 min 开始取样,每隔 10 min 取一次样(每次取样

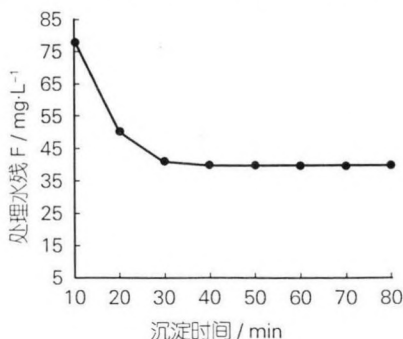


图 3 搅拌反应时间与处理水残氟量的关系

## 2.2 试验流程

试验流程如图 1 所示。

300 mL),用定量滤纸过滤化验,结果见图 3。由图 3 可知,处理水残氟与反应时间成反比,反应时间越长,处理水中残氟量越低,当搅拌反应时间到达 30 min 后,处理水残氟量无明显变化,反应基本达到平衡。

### 2.3.3 一段中和沉淀时间与处理水残氟关系

取 12 L 原水加入石灰乳调整 pH 至 11 左右,搅拌反应 30 min,等量分成 12 份自然沉淀,在不同的时间段取上清水化验,结果见图 4,由图 4 可知,一段石灰中和除氟反应生成物沉降速度较快,沉淀 20 min 后,上清水残氟降至 65 mg/L,至 60 min 后可降至 35 mg/L 的水平,以后随着时间的延长,上清水残氟量无明显的变化。

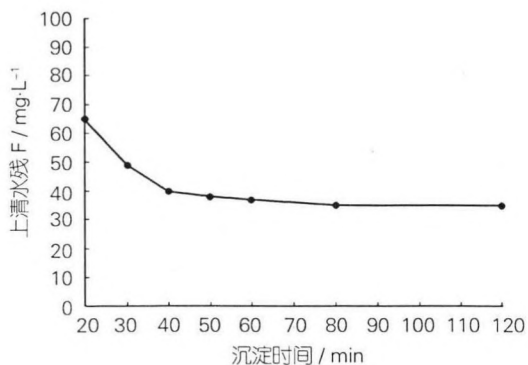


图 4 一段中和石灰中和沉淀时间与上清水残氟的关系(原水  $\text{F}^- = 4\ 100\ \text{mg/L}$ ,  $\text{pH} = 1.4$ )

### 2.3.4 二段铝盐混凝 pH 值与上清水残氟的关系

用一段中和沉淀处理后的上清水( $\text{pH} = 11$ ,  $\text{F} = 40.1\ \text{mg/L}$ ),投加 10% 的硫酸铝溶液( $\text{Al}/\text{F} = 4$ ),调整不同 pH 值沉淀 2 h,考查铝盐混凝 pH 值与上清水残氟的关系见图 5。由图 5 可知,二段混凝 pH 值过高或过低均对除氟效果有较大的影响, pH 值控制在 6~8 之间,上清水均可达到排放标准要求, pH 值控制在 6~7 之间效果最好。

2.3.5 二段混凝 Al/F 与上清水残氟的关系

用一段中和处理后的上清水 (pH = 11, F = 39 mg/L), 按不同的 Al/F 比投加硫酸铝溶液, 控制 pH 值在 6~7 之间, 沉淀 2 h, 二段混凝 Al/F 与上清水残氟关系见图 6。由图 6 可知, 在一定 pH(6~7) 的条件下, Al/F 比越大, 上清水残氟越低, 二段 Al/F ≥ 4 可确保上清水达标排放。

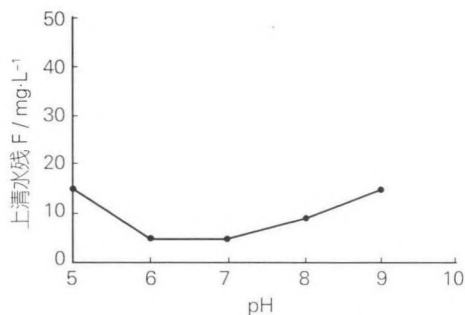


图 5 二段混凝 pH 值与上清水残氟的关系

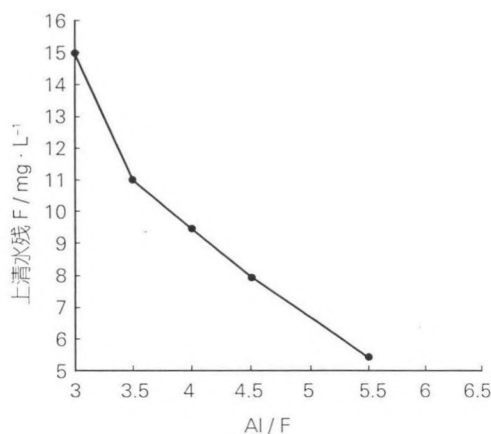


图 6 二段混凝 Al/F 与上清水残氟的关系

2.3.6 二段混凝沉淀回流一段石灰中和试验

为避免对二段沉淀渣单独过滤处理与堆存, 在实际工程应用中会增加投资及管理上的诸多不便, 试验用二段混凝沉淀渣(约占二段处理量 15%)回流至一段石灰中和和沉淀工序, 考查二段渣回流对一段处理效果的影响, 结果列于表 1。由表 1 可见, 二段回流对一段中和处理效果及回流后对二段混凝处理效果均无影响, 二段渣回流到一段中和处理是可行的。

表 1 二段渣回流对一段中和处理效果的影响

一段中和处理			二段混凝处理			状态	
pH	沉淀 /min	上清水残氟 /mg·L <sup>-1</sup>	pH	Al/F	沉淀 /min		上清水残氟 /mg·L <sup>-1</sup>
10.9	60	37.6	6.8	5	120	6.9	二段渣不回流时
10.9	60	35.2	6.9	5	120	6.7	二段渣回流时

2.3.7 综合条件试验

综合一段和二段试验条件, 对原水 (30 L) 进行了综合条件试验。控制一段 pH = 11、反应 30 min、沉淀 1 h, 二段 pH = 7、Al/F = 5, 沉淀 2 h, 上清水可稳定达到 GB8978 - 1996 一级标准。综合条件试验结果列于表 2。

表 2 高浓度含氟酸性废水处理结果

项目	水质	
	pH	F/mg·L <sup>-1</sup>
原废水	1.7	4 100
处理水	7.1	6.8

3 结 论

1. 采用石灰 - 铝盐两段处理高浓度酸性含氟废水, 工艺简单, 投加药剂种类少, 操作方便。该试验研究成果已在某厂现场由厂方进行验证, 效果良好。

2. 用本工艺处理高浓度酸性含氟废水, 外排废水可稳定达到 GB8978 - 1996 一级标准要求。废水处理产生的污渣可用于生产氟石膏(副产品), 投加铝盐作为混凝剂对氟石膏的质量无影响。

3. 经权威机构查新表明, 该工艺处理高浓度酸性含氟废水在国内未见相关报导。目前, 该工艺应用正在实施过程中。

参考文献:

[1] 唐文浩, 饶义平, 刘强. 稀土工业酸性含氟废水处理研究[J]. 中国环境科学, 1996, 16(8): 267 - 269.  
 [2] 吴敦虎, 宁晓民. 氢氧化铝废渣处理含氟废水试验研究[J]. 城市环境与城市生态, 1999, 12(2): 8 - 10.  
 [3] 姜利群, 季民. 化学混凝剂法处理高浓度含氟废水试验研究[J]. 城市环境与城市生态, 1998, 11(4): 7 - 9.  
 [4] 黄国林, 邹丽霞, 路达. 含氟工业废水处理技术研究[J]. 污染防治技术, 1999, 12(3): 131 - 133.

收稿日期: 2004 - 04 - 05

(下转第 55 页)

## Modification Designs for Dust Remover in No.1 I.S.P Furnace Flux Bath

XIE Yan-fei

(*Shaoguan Smelter, Shaoguan 512024, China*)

**Abstract:** To counter the defects existing in No1 I.S.P furnace Zinc holding bath, separation bath, flux bath act of a certain company. The overall improving designs are made and good dust-removing results are achieved.

**Key words:** I.S.P furnace; dust remover; improving designs

---

(上接第30页)

## Process and Quality Control in Hot Dip Zinc Alloys Production

LUO Jian-sheng

(*Zhuzhou Smelter Group Co. Ltd, Zhuzhou 412004, China*)

**Abstract:** To the questions that arise from the client's concern about alloy quality, this paper analyzes the factors affecting alloy quality in alloy production process, and describes some technical measures aiming at improving and controlling alloy quality.

**Key words:** Zinc alloy; hot dip Zinc alloy; production process; quality control

---

(上接第33页)

## Study on Treating High-fluoride-acid Wastewater with Lime-aluminium Salt Process

WU Zhao-qing

(*Hunan Research Institute of Nonferrous Metals, Changsha 410015, China*)

**Abstract:** The lime-aluminium salt process with two-stage purification was used for treating the highly consistency acidity wastewater which contains fluoride. The impact of such factors as pH, time of subside, mix round and A1/F on the rest of the fluoride of treatment water were studied. The results of tests show that under the condition of pH = 6 ~ 8, A1/F = 4, and precipitation for two hour for second stage, the treated wastewater with an fluoride content of less than 10 mg/L come up to the national discharge standard. The process is simple in technology, easy in operation and has been validate in the case, the effect of locale is all right.

**Key words:** high-fluoride-acid-containing; fluoride removal; lime neutralization; mix round; CaF<sub>2</sub> precipitation