化学混凝法处理高浓度含氟废水试验研究

姜利群 季 民 顾 平

（天津大学环境工程系，天津 300072）

摘要 本文对华北某铝加工工厂的高浓度含氟废水进行小试处理研究，此种废水平均含氟浓度 190mg/L、pH 值 7.5，经过几种方案的实验比较，投加石灰、硫酸铝和 PAM 的方法来处理此种废水效果最好，并据此提出了该厂污水处理站的工艺设计。

关键词 化学混凝 含氟废水 除氟

氟是一种微量元素，饮用含氟量在 0.4～0.6 mg/L 的水对人体无害有益，而长期饮用含氟量大于 1.5 mg/L 以上的高氟水则会给人体健康带来不利影响，严重的会引起氟斑牙和氟骨病。我国某些地区特殊的地球化学特征使该区域水源含量大于 1.0 mg/L，从而造成地方性氟中毒[1]，某些高浓度含氟工业废水的排放，更对人们身体健康造成很大威胁，所以必须对含氟工业废水加以治理。

华北某铝厂亲水箔车间引进国外铝加工工艺，在其酸处理和钝化两个工艺阶段产生高氟废水，最高氟浓度达 4000 mg/L，同其它废水混合后平均氟离子浓度为 190 mg/L。另外水中还含有磷、铝、钛、锆等多种污染物，增加了废水处理的复杂性。本文基于化学混凝的处理思想，针对此种废水作了小试研究，分别对几种加药方案作了比较和分析，得出了最佳方案。并以此方案为基础进行了该厂污水处理站的工艺设计。

1 药剂的选择及化学反应原理

1.1 消石灰

石灰来源广泛，价格便宜。作为主要絮凝剂，在除氟过程中主要起沉淀和调节 pH 值的作用。向含氟废水中加入消石灰（主要成分是 $Ca(OH)_2$），当 $[Ca^{2+}][F^-]^2 \geq K_{sp}$（$K_{sp}$ 为离子积常数）时发生离子反应：

$$Ca^{2+} + 2F^- \rightarrow CaF_2 \downarrow \qquad (1)$$

生成沉淀经过固液分离使氟离子得以去除。

1.2 氯化钙

氯化钙溶解性很好，能有效提高钙离子浓度，当与消石灰并用时发生同离子效应，使方程式(1)平衡向右移动而有效降低了氟离子浓度，强化了沉淀效果。

1.3 硫酸铝

硫酸铝溶于水生成絮绒状难溶物，具有很强的吸附能力，能吸附氟离子与之共沉并去除。提高溶液的 pH 值有利于水解平衡向生成难溶胶体的方向移动，即形成中性氢氧化铝沉淀，增强了去除效果。因此，若与适量石灰并用则效果甚佳。

1.4 高分子絮剂

选用阴离子型聚丙烯酰胺（PAM）为助凝剂，该有机高分子聚合物具有线性结构，其线形分子的链节对水中胶体颗粒（尤其是类似硫酸铝胶体颗粒这样带正荷的胶体颗粒）有强烈的吸附作用，从而在水中形成一座连接各固体小颗粒的桥梁，使形成粗大颗粒并迅速下沉（即吸附架桥作用）。随着粗大颗粒的形成并开始沉降，对水中游离的氟离子和其他悬浮物产生吸附、卷带和网捕作用，强化了除氟效果。

1.5 其他

因此种废水中还含有磷酸根离子，向废水中加入钙离子后再与氟离子形成比氟化钙溶解度还小的氟磷灰石沉淀，有助于除氟[2]。

$$3PO_4^{3-} + F^- + 5Ca^{2+} \Leftrightarrow CaF(PO_4)_3 \downarrow \qquad (2)$$

2 实验设备及方法

拟采用以上几种混凝剂的适当复配组合

收稿日期：1998-04-29

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

达到除氟目的，主要有以下几个方案：①石灰加PAM；②石灰加氯化钙加PAM；③石灰加硫酸铝加PAM；④硫酸铝加氯化钙加PAM。废水原水1000 mL，加入混凝剂，实验用机械搅拌快速搅拌，再加入助凝剂，慢速搅拌，静沉30min，取上清液采样分析。

主要分析方法：氟离子选择电极法（《水和废水监测分析方法（第三版）》

主要仪器：PHsj－4型pH计（上海雷磁仪器）、PF—1型氟离子电极、PYXDG16－91标准参比电极、水银温度计。

3 实验结果及讨论

3.1 消石灰除氟

将消石灰粉配成10%乳液，取生产原水1000 mL，原水氟浓度143.2 mg/L、pH值7.7，加入石灰乳液，快速搅拌，再加入0.1% PAM溶液5 mL，慢速搅拌，静沉30 min，取上清液采样分析。从试验结果可知，石灰投加浓度与余氟浓度及出水pH值的关系，随石灰乳液加量的增大，pH值上升，残余氟浓度降低，氟的去除率上升，这与类似研究结果是相似的[3]。当石灰投加浓度达3000 mg/L后，去除率的增长趋势变缓，再增加石灰的投量，余氟浓度也变化不大。

此时要进一步降低氟离子浓度，只通过加石灰的办法已很难实现，且造成出水碱度和硬度过高，沉渣量大，应采取别的措施。

3.2 石灰、氯化钙复配除氟

将石灰和氯化钙分别配成10%溶液，加入到1000 mL原水样中，原水氟浓度140.2 mg/L，pH值7.6，快速搅拌，再加入0.1% PAM溶液5mL，慢速搅拌静沉30 min，取样分析。结果见表1。

表1 石灰加氯化钙对氟的去除效果

石灰投量(g/L)	氯化钙投量(g/L)	余氟浓度(g/L)	pH值	去除率(%)	比方案一提高(%)
1	3	10.0	9	92.8	48.3
1	5	10.5	8	92.5	48.0
3	7	11.0	11	92.2	16.0
3	5	9.0	11	93.6	17.4

由以上结果可以看出，同方案一相比较，在加入石灰浓度较小（≤3g/L）时加入氯化钙溶液使出水氟离子浓度很容易就降到了10 mg/L左右。这证明加入氯化钙后增加了体系中钙离子浓度，从而增大了氟离子向氟化钙沉淀转化的驱动力，即所谓的同离子效应，使出水余氟得以有效降低。至于石灰和氯化钙加量的最佳复配，可另通过正交设计试验来进一步确定。

3.3 石灰、硫酸铝复配除氟

分别配制10%的石灰和硫酸铝溶液，加入废水水样1000 mL，原水平均氟浓度133.0 mg/L，pH值7.5快速搅拌，加入0.1%PAM5 mL慢速搅拌，静沉30 min，取样分析。结果见表2。

表2 石灰硫酸铝复配除氟效果

硫酸量(g/L)	石灰(g/L)	余氟(mg/L)	出水pH值	去除率(%)
10	1	3.0	5.6	97.7
7	1	8.5	6.2	93.6
5	1	13.5	6.0	89.8
2	1	86.4	6.0	35.0
3	0	95.5	5.5	28.3

结果表明：加入少量的石灰乳液，再加入硫酸铝可使出水氟浓度小于10 mg/L，硫酸铝的加量与去除率基本成正比关系。当硫酸铝加量在7 g/L以上时，去除率在90%以上。而随着硫酸铝量的减少去除率亦降低。

由实验还可看出若硫酸铝不与石灰并用则效果也不佳。另外，硫酸铝水解呈酸性，与石灰处理后的碱性废水中和后出水近中性。同时矾花较方案一的细小且沉淀缓慢。

3.4 硫酸铝、氯化钙复配除氟

配制10%的硫酸铝和氯化钙溶液，分别加入到1000 mL水样中，快速搅拌，再加入0.1%PAM5 mL，慢速搅拌，观察到矾花细密沉淀困难，延长静沉时间至1 h，采样分析，结果见表3。

表3 硫酸铝与氯化钙复配除氟效果

硫酸铝(g/L)	5	5
氯化钙(g/L)	5	5
原水氟(mg/L)	72.6	133.0
原水pH值	7.5	8.2
余氟(mg/L)	3.0	5.0
出水pH值	4.5	5.1
去除率(%)	95.8	96.2

此法去除效果显著，去除率在95%以

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

上。硫酸铝和氯化钙均易溶，不会造成管道的堵塞。另一方面，此法渣量较大且难沉。

4　小结

用化学混凝法处理此种铝加工废水简单易行、经济有效。比较几个方案可以得出以下几点结论：①单独使用石灰除氟，余氟浓度在10～30mg/L之间，加大石灰用量不但带来过量的碱度和硬度造成新的污染，而且余氟也很难降到10mg/L以下；生产中大量使用石灰，药剂投配操作条件较差。②石灰与氯化钙配合使用，余氟浓度在10mg/L左右，减少了石灰用量，出水氟离子浓度稳定。③石灰与硫酸铝配合使用，氟浓度小于10mg/L，去除率在90%以上，能够达到国家排放标准，处理效果好，并使出水近中性。从技术和经济的角度考虑，本文推荐此方案作为工艺设计的基础。建议硫酸铝加药浓度5 g/L、石灰浓度1 g/L。④硫酸铝与氯化钙配合使用，余氟浓度小于10mg/L，处理效果最好，操作卫生条件好，不堵塞管道，但处理成本偏高。

5　工艺设计

基于化学混凝的思想，并经过小试研究，建议采用试验方案三作为工艺设计基础。工艺流程如图1。

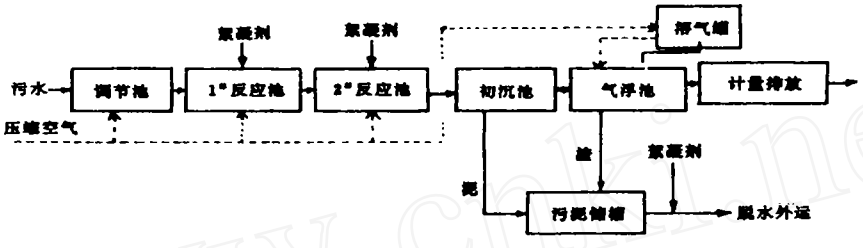

图1　废水处理系统工艺流程

生产废水来水经调节池曝气搅拌进入1号反应池与石灰混合反应，进入2号反应池与硫酸铝混合反应，并加入助凝剂PAM，然后经初沉池初步沉淀较大的颗粒，鉴于使用硫酸铝有渣量大且难沉的特点，特设高效溶气气浮池为后续工艺使细小颗粒得以去除。另外，根据出水要求的实际需要还可增设一过滤单元以提高出水水质。产生的泥和渣由离心脱水加以处置。

参考文献

1　彭天杰，余文涛，袁清林，毛文永．工业污染治理技术手册．四川科学技术出版社，成都：1985：234～245

2　陶秀成，宫出国，邵明望，谢冬根．石灰—硫酸铝—聚丙烯酰胺法处理含氟废水的实验研究．工业水处理，1988；(1)，27～30

3　刘鸿仪，刘立群，许九根，谢冬根．石灰—硫酸铝—聚丙烯酰胺法处理含氟废水的实验研究．工业水处理，1988；8(1)，27～30

作者简介：姜利群　天津大学建筑工程学院硕士研究生。

Experimental Study on Removing Fluoride from Wastewater with High Fluoride Concentration by Coagulation Method

Jiang Liqun　　*Ji Min*　　*Gu Ping*

(Department of Environmental Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract　This paper reports a small-scale research on removing fluoride from high concentration of flouride-containing wastewater in an aluminium processing factory. By comparision, the feasibility of treating wastewater containing fluoride 190 mg/L and pH7.5 was evaluated by dosing quick lime mixed with $Al(SO_4)_3$ and PAM. A process design for wastewater treatment unit of the factory was presented also.

Key words　chemical coagulation　　wastewater containing fluoride　　fluoride reduction

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net