

彩管厂含氟废水的强化混凝处理效果研究

朱佳¹, 王俊岭², 陈忠林¹, 杜红¹, 王宝贞¹

(1. 哈尔滨工业大学, 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 唐山钢铁公司炼铁厂, 河北 唐山 063000)

[摘要] 针对彩管厂含氟废水常规处理工艺存在的问题, 提出了合理的污泥回流强化混凝处理工艺, 并在实验室小试研究和实际生产运行中取得了很好的处理效果, 出水 F 质量浓度控制在 10.5 mg/L 以下, 工厂混合后的排放水 F 质量浓度基本稳定在 4~6 mg/L。同时, 省去了氯化钙投药系统, 石灰用量比原来减少 40%, 产污泥量减至原来的一半, 混凝剂用量减至原来的 1/5~1/4, 沉淀效率比原来提高 50%, 处理成本则由 2.75 元/m³ 降至 1.35 元/m³, 取得了显著的经济效益。

[关键词] 含氟废水; 三氯化铁; 强化混凝; 污泥回流

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-829X(2005)09-0071-04

Enhanced coagulation effect of fluorine-containing wastewater in the color television kinescope factory

Zhu Jia¹, Wang Junling², Chen Zhonglin¹, Du Hong¹, Wang Baozhen¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Iron Works, Tangshan Steel Co., Tangshan 063000, China)

Abstract: Aiming at the problems of conventional treatment of fluorine-containing wastewater in color television kinescope factory, an experiment on the enhanced coagulation treatment by sludge recirculation is carried out. The experimental results in lab and full-scale running show that the sludge recirculation has enhanced the coagulation of fluorine-containing wastewater and got a good treatment effect. The fluoride of effluent water can be controlled at a level of below 10.5 mg/L, and the fluoride in discharged water of the color television kinescope factory is stabilized at 4-6 mg/L. Compared with the conventional treatment process, the enhanced coagulation process do not need to dose calcium chloride, and it reduces the lime dosage 40%, reduces half sludge production, saves the coagulant 75%-80%, and increases the sedimentation efficiency 50%. The treatment cost reduces from 2.75 yuan/m³ to 1.35 yuan/m³ and gets a considerable economic benefits.

Key words: fluorine-containing wastewater; ferric chloride; enhanced coagulation; sludge recirculation

彩管厂含氟废水主要来源于彩管生产工艺中用 HF 洗屏及屏锥再生的生产过程。该类废水的主要污染指标: pH 值 2~4, F 质量浓度 50~1 500 mg/L, SS 20~150 mg/L。氟作为生命活动所必需的微量元素, 具有多方面的生理作用, 一定量的氟及其有机化合物具有防龋齿的作用, 但当摄入氟量过高时, 将对机体产生一系列的副作用, 过量的氟对骨、肝、肾、心血管系统、免疫系统、生殖系统等组织均有不同程度的损害^[1]。氟属于第二类污染物, 根据国家含氟废水排放标准的要求, 排放废水中的氟质量浓度应低于 10 mg/L^[2]。

常规的含氟废水处理一般为石灰钙盐混凝

沉淀法, 即向含氟废水中投加石灰和氯化钙, 使之与水中的 F 反应生成氟化钙(CaF₂)沉淀来去除。石灰价格便宜, 但溶解度较差, 只能以乳液形式投加, 而且为使最终出水(与石墨、荧光粉上清水混合后)达到排放标准 10 mg/L 以下, 含氟废水系列上清水残氟质量浓度需要低于 15 mg/L, 为提高对 F 的去除效率, 需投加适量的氯化钙溶液来提高水中的钙离子浓度, 同时还需要投加混凝剂, 以加快絮凝速度并提高固液分离效果^[3]。常用的无机混凝剂有铝盐和铁盐两大类。在该处理方法中使用的是铁盐混凝剂三氯化铁。

在常规的含氟废水处理工艺中, 混凝剂质量分数为 40%的三氯化铁液体的设计投加量为 0.6~1.0 mL/L。

该工艺存在处理水发黄,出水 F 很难达标、泥渣沉降缓慢、泥量多且脱水困难等缺点。为此,进行了含氟废水强化混凝污泥回流工艺的研究。

1 强化彩管含氟废水处理工艺实验研究

1.1 材料与方法

1.1.1 药剂

所用药剂包括:工业用质量分数 40%的三氯化铁 (FeCl₃),质量分数0.1%的聚丙烯酰胺(PAM)(相对分子质量为 1.2 ×10⁸ 以上),化学纯质量分数 >95%的石灰粉 Ca(OH)₂,质量分数 1%的硫酸(H₂SO₄),质量分数 1%的氢氧化钠(NaOH)。

1.1.2 实验仪器

B4- 1A 六联变速搅拌器,ABB 肯特 pH340 型酸度计,IM- 5S- TOA(氟电极为 F- 125)型离子计,HACH2100 型浊度仪。

1.2 水样

用彩管厂生产的用 55% HF 液制备成不同浓度的含氟水样。

1.3 实验方法

取水样 500 mL 置于 1.5 L 的混凝反应桶中,投加石灰,以 150 r/min 的转速搅拌 5 min,使水中的 F 与 Ca²⁺充分混合反应生成氟化钙(CaF₂)沉淀颗粒,之后再投加 FeCl₃,以相同转速搅拌 5 min,使之形成絮凝体,同时用 1%的 NaOH 溶液和 1%的稀硫酸溶液将其 pH 值调整在 7~9 范围。之后再投加 PAM,以 100 r/min 的转速搅拌 5 min,使之絮凝生成大的矾花,之后将反应液倾倒入 500 mL 的锥形量筒中静沉 5 min。取上清液 350 mL 测定水质指标(浊度、含氟量),同时记录污泥量。

2 试验结果与讨论

2.1 石灰投加量对除氟效果的影响

当 40%FeCl₃ 投加量为 2 mL/L,0.1%的 PAM 投加量为 3 mL/L 时,不同投量石灰的除氟效果如图 1 所示。

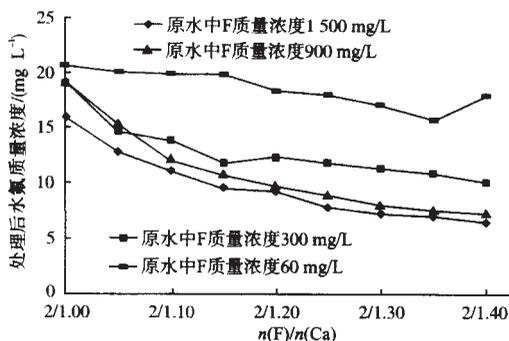


图 1 不同氟钙比对含氟废水的处理效果

根据图 1 的出水试验数据及生产工艺长期实验总结,其适宜的 n(F) /n(Ca) 值归纳为表 1 所示。

表 1 不同浓度含氟废水的适宜氟钙比

F 质量浓度 / (mg·L ⁻¹)	1 500	900	300	60
n(F) /n(Ca)	1.05	1.05	1.3	1.8

根据图 1 和表 1 可知,石灰需用量随着 F 浓度的增大而增多。上清水 F 随着石灰投加量的增多而降低,但是,当石灰投加量过多时石灰利用率低。而彩管厂 F 系列废水的水质波动很大,无法固定石灰投加量,只能通过在线 pH 计的设定值来有效控制石灰的投加。

2.2 温度的影响

在 10~40 范围内进行实验,除氟效果均较好,因此废水的温度对除氟的影响不大^[4]。

2.3 pH 值的影响

pH 值为 7~9 的范围内,除氟效果均无波动,最佳除氟效果的 pH 值为 7.2~8.6, pH 值太高或太低均影响除氟的混凝效果。

2.4 PAM 用量的影响

试验结果及现场工艺运行结果表明,适宜的 PAM 投量为 3~4 mL/L。浓度太低,絮凝矾花小,沉降速度慢,浓度过高不仅增加成本,而且会导致污泥黏度增大难以脱水。

2.5 FeCl₃ 投加量的影响

2.5.1 FeCl₃ 投加量对除氟效果的影响

当氟钙比值 n(F) /n(Ca) 固定为表 1 所示的适宜数值时,FeCl₃ 投加量不同时上清水 F 含量见图 2。

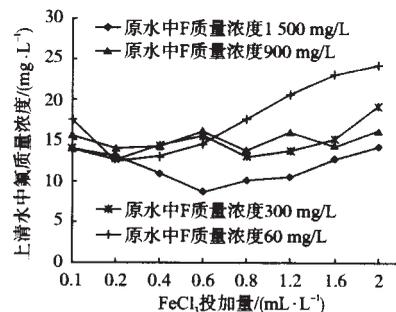


图 2 FeCl₃ 投加量对除氟效果的影响

从图 2 可以看出,FeCl₃ 投加量对 F 含量较高(1 500 mg/L)的废水的除氟效果呈现折点变化,当 FeCl₃ 投加量为 0.1~0.6 mL/L 时,上清水 F 随着 FeCl₃ 投加量的增加而降低,这是因为当 F 含量较高时,石灰用量大,生成氟化钙(CaF₂)颗粒浓度高,尚

未反应的石灰颗粒表面被反应生成的氟化钙沉淀所包裹, 并与 FeCl_3 混凝后形成絮体, FeCl_3 在发挥混凝作用的同时尚有能力与水中的游离 F 生成络合物 (FeF^{2+} 、 $(\text{FeF}_2)^+$ 、 FeF_3), 并被众多絮体所包裹与其一道沉降成为污泥, 从而使上清水中 F 含量有所降低; 而 FeCl_3 投加量在 0.6~2.0 mL/L 时, 上清水中 F 随着 FeCl_3 投加量的增加而增高, 这是因为随着 FeCl_3 投加量的增大, 混凝生成的絮凝体随之松散, 被包裹于絮体中的络合物 (FeF^{2+} 、 $(\text{FeF}_2)^+$ 、 FeF_3) 重回到上清水中, 不易被沉淀去除。

而 F 含量较低 (60 mg/L) 的废水的除氟效果亦随 FeCl_3 投加量的增大呈现折点变化, 当 FeCl_3 投加量由 0.1 mL/L 增大到 0.2 mL/L 时, 上清水 F 含量最低, 除氟效果最佳, 这是因为虽然此时水中的氟与钙混合充分, 但是生成的氟化钙 (CaF_2) 颗粒沉淀浓度低, 且絮凝体松散, 而随着 FeCl_3 投加量的增加, 本来就不密实的絮体更加松散, 漂浮于水中的絮体越来越多, 因此导致上清水中的 F 含量 (主要是絮体中的 F) 升高。

而中等浓度 F 废水 (F 质量浓度 300~900 mg/L) 随 FeCl_3 投加量的变化的波动幅度 (± 1.4 mg/L) 较小, 这是因为该浓度范围时水中的氟与钙混合充分, 石灰利用率高, 因此与 FeCl_3 反应生成的络合物少 (因为钙优先于铁与氟反应), 即使氟化钙的颗粒生成的絮体随 FeCl_3 投加量的增大而松散, 释放到水中的络合物 (FeF^{2+} 、 $(\text{FeF}_2)^+$ 、 FeF_3) 的数量少, 并且该状态下的絮体因较密实, 基本沉降下去成为污泥。因此 FeCl_3 投加量的变化对该浓度范围 F 废水的除氟效果影响较小。

实际运行中考虑到 F 废水浓度的波动, 将 FeCl_3 投加量固定在 0.8 mL/L。

2.5.2 FeCl_3 投加量对除油效果的影响

当氟钙比 $n(\text{F})/n(\text{Ca})$ 值固定为表 1 所示的适宜数值时, FeCl_3 投加量不同时上清水浊度见图 3。

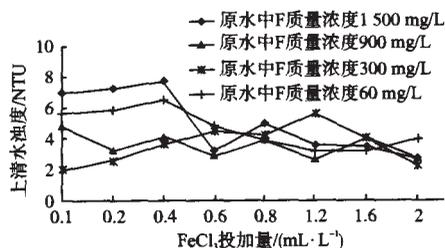


图 3 FeCl_3 投加量对含氟废水除油的影响

从图 3 可以看出, FeCl_3 投加量对 F 含量不同废水的除油效果影响不大, 其出水浊度均在 8 NTU 以下。

2.5.3 FeCl_3 投加量对产泥量及污泥含水率的影响

当氟钙比 $n(\text{F})/n(\text{Ca})$ 值固定为表 1 所示的适宜数值时, FeCl_3 投加量对含 F 废水产泥量影响见图 4。

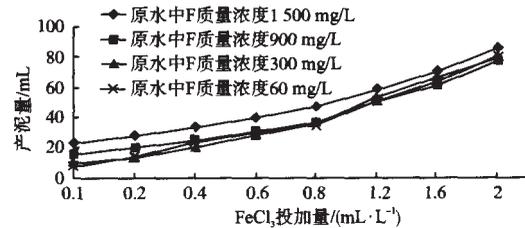


图 4 FeCl_3 投加量对含 F 废水产泥量的影响

从图 4 可以看出, 各系列含 F 废水的污泥产量 (以体积计) 均随着 FeCl_3 投加量的增多而增大, 也就是说随着 FeCl_3 投加量的增多污泥的含水量增大, 且 F 浓度越低则随着 FeCl_3 投加量的增多其上涨幅度越快。有研究表明, 随着絮体之间的相互靠近, 结构中的自由水不断减少, 絮体越来越紧密^[5]。因此, F 含量高 (1 200 mg/L) 的水样与等当量的石灰中和反应生成的氟化钙 (CaF_2) 颗粒含量也高, 所以絮凝生成的絮体较密实, 由此所产生的污泥的含水率也相对低。而随着 FeCl_3 投加量的增多, 混凝所生成的絮体就越来越松散, 因此空隙中填充的自由水越来越多, 污泥体积越来越大, 含水率则越来越高。

2.5.4 污泥回流除氟效果

根据图 1 和表 1 及理论计算可知, 污泥颗粒中含有相当数量的尚未反应的石灰, 当将该部分污泥回流到反应槽, 充分搅拌使物料混合均匀, 则能剥落包裹在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒表面的 CaF_2 颗粒, 提高钙的利用率^[6]。当中和反应的 pH 值设定在适宜区域, 并由此来控制石灰的投加, 混凝反应的 FeCl_3 投加量固定为 1.5 mL/L, 回流污泥比为 15% 时, 污泥回流前、后的除氟效果对比见图 5。

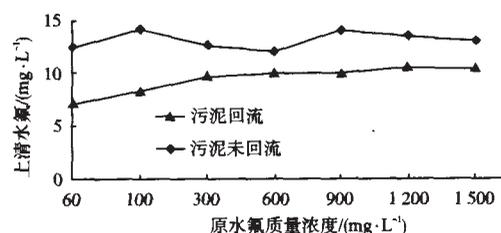


图 5 污泥回流前、后除氟效果比较

根据图 5 可知,采用污泥回流上清水的 F 质量浓度基本稳定在 10.5 mg/L 以下,优于无污泥回流时的除氟效果。这主要是由于污泥中含有相当一部分尚未反应的石灰,当水质波动大, F 浓度高时,污泥中贮存的石灰释放出来参与了反应, F 浓度低时,多余的石灰可以贮存于污泥中,无须投加氯化钙 (CaCl_2) 补充钙离子。且回流污泥可保障适宜最佳混凝的悬浮颗粒物的浓度,生成的絮体密集,随着絮体之间的相互靠近,结构中的自由水不断减少^[6],沉淀效果更好,且新增污泥量少。污泥回流处理含氟工艺实际运行中,也取得了与实验室小试基本一致的效果,即上清水 F 质量浓度基本控制在 10.5 mg/L 以下。

3 经济效益及社会效益分析

(1) 含氟废水增设污泥回流工艺后,省去了氯化钙投药系统,且石灰用量比原来减少 40%,污泥量减至原来的一半,混凝剂用量减至原来的 1/5~1/4 (实际运行中为适应各种浓度的含 F 废水,将 FeCl_3 投加量设定为 0.8 mL/L),其沉淀效率比原来提高 50%,新建项目中沉淀池体积可以减小 50%,而处理成本则由 2.75 元/ m^3 降至 1.35 元/ m^3 ,取得了良好的经济效益。

(2) 采用污泥回流处理含 F 废水,不仅大幅度降低了处理成本,同时也使出水水质得到改善,混合后的排放水 F 质量浓度基本稳定在 4~6 mg/L,比

原来降低 50%,年减少 F 排放量 9.72 t,年减少污泥排放量 2 160 t,为缓解城市环境污染,减少污染源做出了应有的贡献。

4 结论

强化混凝和污泥回流工艺处理含 F 废水与传统工艺相比,无论在出水水质、经济效益及社会效益方面都远远优于传统处理工艺,具有灵活的控制调节能力和较强的抗冲击负荷能力,同时,处理能力大幅提高,是用于彩管废水处理的最佳被选工艺。该方法在深圳某显像管有限公司运行 4 年,效果良好。

[参考文献]

- [1] 刘梅英,苏永渤,陈立杰.酸性高氟废水处理方法的研究[J].工业水处理,2003,23(7):39
- [2] 国家环保局.水和废水检测分析方法[M].北京:环境科学出版社,1989.574-575
- [3] 邹家庆.工业废水处理技术[M].北京:化学工业出版社,2003.288-289
- [4] 唐维学,叶富华,杨改霞.铝型材厂含氟废水的除氟工艺研究[J].工业水处理,2000,20(10):20
- [5] 钱宁,万兆惠.泥沙运动动力学[M].北京:科学出版社,2003.76

[作者简介] 朱佳(1965—),1988年毕业于吉林建筑工程学院,高级工程师,哈尔滨工业大学博士研究生,联系电话:0755-81069095,13802201050,E-mail:zhujiat65@963.net.

[收稿日期] 2005-04-29

水处理动态

西门子大举进入中国水处理市场

2005年8月23日,西门子工业服务及技术服务集团(I&S)在上海召开了“2005年西门子水处理技术亚洲区新闻发布会”,介绍了西门子在水处理领域的战略、技术和成功经验。I&S总裁 Joergen Ole Haslestad、中国区总经理 Hans Werner Linne 分别作了“西门子关注水世界”、“服务于本地解决方案的全球专家技术”的主题演讲,高调宣布了西门子大举进入中国水处理市场。

其实,早在2004年5月,西门子就通过从国际水务巨头 Vedia 手中购入 USFilter 公司,整合了多家在水处理领域活跃的知名品牌公司,如 Envirex、GF、Zimpro、WALLACE & TIERNAN、microfloc 等。打造并不断完善其水处理平台,西门子水技术部(Water Technologies)作为西门子工业服务及技术服务集团的下属公司,提供面向工业、城市供水和处理设施的各种处理技术、解决方案和服务,致力于使有限的水资源得到经济、高效的利用。在其重点关注的三个水处理领域:工业水处理,市政水处理和饮用水处理,西门子公司已经制定相应的发展策略和截至2010年的增长目标。

目前,西门子水技术部在全球约有6000个员工,高达15亿欧元的销售额和1200多个合作伙伴。在中国,其已经建立42家分支机构和几乎涵盖全国各地的网络,与本地客户建立紧密的联系,从而迅速解决客户的需要。

面对中国国内同行业市场的竞争,西门子水技术部将继续推进技术和人才本地化战略。I&S加大了对其合资公司天津国水设备工程有限公司的投资,并加强与中国市政工程华北设计研究院的合作。天津国水设备工程有限公司旨在提供适合于中国水和废水处理行业的创新产品和解决方案。“中国供水和废水处理市场需要本地化技术和本地化解决方案”,Hans Werner Linne 说,“该合资公司为巩固和扩展西门子在中国快速增长的中国水处理市场的业务提供了新的机会。”迄今,西门子和天津国水设备工程公司已为十多个污水处理项目提供了交钥匙工程服务。

西门子水技术部与清华大学、哈尔滨工业大学、同济大学等国内16家大学建立了合作关系,志在为西门子和中国水处理工业输送大量的水处理专业人才。