

含氟离子和氯离子酸性废水处理技术

公新忠 丁德馨* 李广悦 胡 南

(南华大学铀矿冶生物技术国防重点学科实验室, 衡阳 421001)

摘 要 本实验研究了石灰乳和铝酸钠处理废水中的氟离子和氯离子的效果。通过正交实验得出:影响除氟离子效果因素的主次顺序为:pH值>氟离子浓度>反应时间;影响除氯离子效果因素的主次顺序为:氯离子浓度>铝酸钠与氯离子的质量浓度比>反应时间。通过单因素实验得出:在pH=9、反应时间为5 min的条件下,废水中氟离子含量可由370.37 mg/L降低到2 mg/L以下,去除率可达99.45%;在铝酸钠与氯离子的质量浓度比为1:10,反应时间为5 min的条件下,废水中氯离子含量可由503.4 mg/L降低到201 mg/L以下,去除率可达60%。

关键词 氟离子 氯离子 石灰乳 铝酸钠

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)09-3157-04

A treatment method for fluorine ion and chlorine ion-containing wastewater

Gong Xinzhong Ding Dexin Li Guangyue Hu Nan

(Key Discipline Laboratory for National Defense for Biotechnology in Uranium Mining and Hydrometallurgy, University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract A method for treating the fluorine ion and chlorine ion-containing wastewater with sodium aluminate and lime was studied. The primary and secondary factors that affected removing fluoride ion by adding lime were pH, fluoride ion concentration and reaction time. The primary and secondary factors that affected removing chloride ion by adding sodium aluminate and slaked lime were chloride ion concentration, the ratio of sodium aluminate dosage and chloride ion concentration and reaction time. Under the best experimental conditions, the content of fluoride ion in wastewater could be reduced below 2 mg/L, the content of chloride ion in wastewater could be reduced below 201 mg/L and meet the national discharge standard.

Key words fluorine ion; chlorine ion; slaked lime; sodium aluminate

近二、三十年来,国内外对含氟水的处理进行了大量的研究,对除氟工艺及相关基础理论的研究也取得了一些进展。目前,含氟水的处理方法主要有吸附法、电凝聚法、反渗透法、离子交换法、化学沉淀法和混凝沉降法等^[1-3]。这些方法中,离子交换法费用高,且对废水水质要求严格,电凝聚法及反渗透法装置复杂,耗电量大,因而都极少采用。经常采用的是化学沉淀法、混凝沉降法和吸附法,但也存在出水水质不稳定、吸附容量小、所需试剂投加量大等缺点^[4-11]。本实验采用化学沉淀法:采用氢氧化钙与废水中氢氟酸反应生成氟化钙沉淀物,使氟离子得以从废水中去除。反应方程式如下: $2F^- + Ca(OH)_2 = CaF_2 \downarrow + 2OH^-$ 氯离子是水中常见腐蚀性离子,容易引起不锈钢的孔蚀,在含有不锈钢设备的循环冷却水系统中,国家行业标准要求循环水中的氯离子质量浓度小于300 mg/L。人体摄入氯过多引起对机体的危害作用并不多见。仅见于严重失水、持续摄入高氯化钠或过多氯化铵;临床上可见于

输尿管-肠吻合术、肾功能衰竭、尿溶质负荷过多、尿崩症以及肠对氯的吸收增强等,以上均可引起氯过多而致高氯血症。此外,敏感个体尚可致血压升高。目前国内外对含氯离子的废水处理方法主要有①泡料、洗料:硝酸钾、硝酸钠、硫酸钠、无水亚硫酸钠、硼酸等泡洗氯根都有较好的效果。②重结晶法:此法普遍使用,一般都有良好效果。③Ag盐沉淀法:Ag和Cl⁻作用而生成难溶的AgCl,如NaNO₃、Li₂SO₄、KF等都曾应用此法提纯。但是,银盐价格昂贵,尽量少用。④其他方法:溶剂萃取技术、复合絮凝剂絮凝处理、膜处理技术^[12-20]。⑤国外利用铝酸钠和熟石灰处理含氯离子废水,取得较好效果^[21]。

考虑到处理效果、对环境的友好程度和经济因

收稿日期:2011-03-21; 修订日期:2011-07-05

作者简介:公新忠(1982~),男,硕士研究生,主要从事矿山修复研究工作。E-mail: gongxz007@126.com

* 通讯联系人, E-mail: dingdxzz@163.com

素,本实验选用石灰乳和铝酸钠作为处理剂,处理含氟和氯离子酸性废水。本实验研究石灰乳和铝酸钠处理含氟离子和氯离子的酸性废水过程中的工艺参数的影响。

1 材料与方法

1.1 供试废水

供试废水取自某尾矿库中的废水。废水中的氟离子和氯离子的含量分别为 370.37 mg/L 和 503.4 mg/L。

1.2 实验试剂与实验仪器

本实验使用的试剂主要有:氧化钙 CaO(天津市北联惊喜化学品开发有限公司,AR 级)、铝酸钠(天津市光复精细化工研究所,AR 级)。

本实验使用的仪器主要包括:721 型分光光度计;AL-104 电子天平;PHS-3C 型 pH 计;SHA-B 恒温水浴摇床。

1.3 实验设计

1.3.1 第 1 部分

设计正交表进行正交实验,通过正交实验确定实验的较适条件。

(1)使用自来水配制梯度标准氟溶液,加入石灰乳,参考大量论文资料,确定实验的多个因素和水平,本实验选 3 因素 5 水平进行正交实验。分析、研究实验结果确定实验的氟去除影响因素。

(2)使用自来水配制梯度标准氯离子溶液,加入铝酸盐加氢氧化钙法参考大量论文资料,确定实验的多个因素和水平,本实验选 3 因素 5 水平进行正交实验。分析、研究实验结果确定实验的氯离子去除影响因素。

1.3.2 第 2 部分

通过正交实验得出的较适实验工况,进行单因素实验,从而得出实验的最佳影响因素,确定最佳实验条件。

①使用尾矿库废水,按照第 1 部分确定的最佳实验条件加入石灰乳。

②使用尾矿库废水,按照第 1 部分确定的最佳实验条件加入铝酸盐加氢氧化钙法。

1.4 测定内容

- (1)氟离子的测定:采用氟试剂分光光度法。
- (2)氯离子的测定:采用硝酸银沉淀法。

2 实验结果

2.1 正交实验结果

2.1.1 石灰乳除氟正交实验

根据直观分析计算表可知,最佳水平组合为:氟

浓度为:100 mg/L,pH 值为 12,反应时间为 5 min。

表 1 石灰乳除氟离子正交实验表
Table 1 Orthogonal table of treatment
fluorine ion by adding lime

因素	氟浓度 (mg/L)	pH	反应时间 (min)	实验结果
1	100	8	5	95.23
2	100	9	10	99.35
3	100	10	15	99.43
4	100	11	20	99.73
5	100	12	30	99.81
6	200	8	10	94.31
7	200	9	15	99.52
8	200	10	20	99.71
9	200	11	30	99.78
10	200	12	5	99.65
11	300	8	15	91.21
12	300	9	20	99.45
13	300	10	30	99.66
14	300	11	5	99.47
15	300	12	10	99.44
16	400	8	20	90.21
17	400	9	30	98.45
18	400	10	5	98.86
19	400	11	10	99.17
20	400	12	15	99.24
21	500	8	30	88.31
22	500	9	5	96.41
23	500	10	10	96.66
24	500	11	15	97.47
25	500	12	20	97.64
T_{i1}	493.55	459.27	489.62	
T_{i2}	492.97	493.18	488.93	
T_{i3}	489.23	494.32	486.87	
T_{i4}	485.93	495.62	486.74	
T_{i5}	476.49	495.78	486.01	
$\overline{K}_{i1}$	98.71	91.85	97.92	
$\overline{K}_{i2}$	98.59	98.64	97.79	
$\overline{K}_{i3}$	97.85	98.86	97.37	
$\overline{K}_{i4}$	97.19	99.12	97.35	
$\overline{K}_{i5}$	95.3	99.16	97.2	
R	3.41	7.31	0.72	

根据极差的大小可知,影响的主次顺序为:pH 值 > 氟浓度 > 反应时间。

2.1.2 铝酸盐和熟石灰除氯离子正交实验

根据直观分析计算表可知,最佳水平组合为:氯离子浓度为 200 mg/L,铝酸盐投加量为 80 mg,熟石灰投加量为 160 mg,反应时间为 5 min。

根据极差的大小可知,影响的主次顺序为:氯离子浓度 > 铝酸盐和熟石灰投加量 > 反应时间。

表 2 铝酸盐和熟石灰除氯离子正交实验
Table 2 Orthogonal table of treatment chloride ion by adding lime and aluminate

因 素	氯离子浓度 (mg/l)	铝酸盐 + 熟石灰 (mg)	反应时间 (min)	实验 结果
1	100	10 + 20	5	59.48
2	100	20 + 40	10	55.23
3	100	40 + 80	15	51.19
4	100	80 + 160	20	45.56
5	100	100 + 200	30	40.78
6	200	10 + 20	10	55.43
7	200	20 + 40	15	61.32
8	200	40 + 80	20	60.09
9	200	80 + 160	30	58.35
10	200	100 + 2 008	5	57.45
11	400	10 + 20	15	30.56
12	400	20 + 40	20	50.33
13	400	40 + 80	30	60.25
14	400	80 + 160	5	58.43
15	400	100 + 200	10	56.22
16	800	10 + 20	20	38.9
17	800	20 + 40	30	45.34
18	800	40 + 80	5	50.13
19	800	80 + 160	10	58.43
20	800	100 + 2 009	15	55.67
21	1 000	10 + 20	30	36.87
22	1 000	20 + 40	5	40.32
23	1 000	40 + 80	10	46.14
24	1 000	80 + 160	15	50.89
25	1 000	100 + 200	20	54.45
T_{i1}	252.24	221.24	269.97	
T_{i2}	292.64	252.54	262.72	
T_{i3}	255.79	267.8	264.84	
T_{i4}	248.47	271.66	250.1	
T_{i5}	228.67	264.57	230.18	
$\overline{K_{i1}}$	50.45	44.25	53.99	
$\overline{K_{i2}}$	58.53	50.51	52.54	
$\overline{K_{i3}}$	51.16	53.56	52.97	
$\overline{K_{i4}}$	49.69	54.33	50.02	
$\overline{K_{i5}}$	45.73	52.91	46.04	
R	12.8	10.08	7.95	

$$T = \sum_{z=1}^n y_z$$

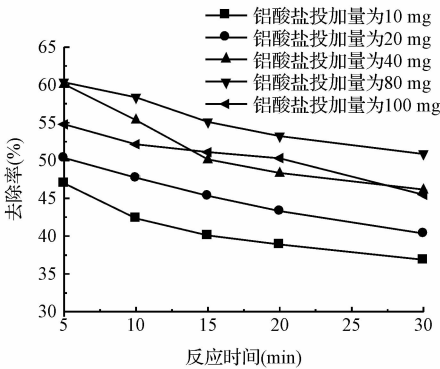


图 1 不同 pH 值下氟的去除率
Fig. 1 Removal of fluorine at different pH

2.2.2 反应时间对氯离子去除效果的影响

由图 2 可知,氯离子去除率均随着反应时间的增加而降低,这是因为该反应是可逆反应;铝酸钠投加量为 10、20 和 80 mg 时,氯离子去除率随时间的增加均平缓的下降;铝酸钠投加量为 100 mg 时,氯离子去除率在开始一段时间明显降低,中间有一段时间降低不明显,随后又明显降低;铝酸钠投加量为 80 mg,氯离子去除率不论反应时间长短均处于最高水平。

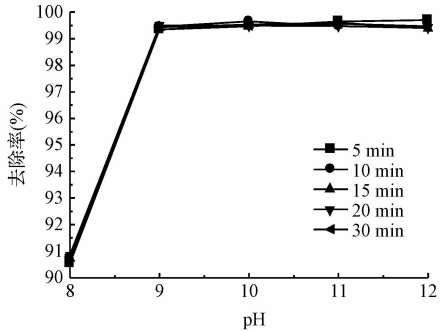


图 2 不同的反应时间下氯离子的去除率
Fig. 2 Removal of chloride ion at different reaction times

3 结果与讨论

(1)本实验利用石灰乳处理含氟离子废水,除氟效果明显。采用氢氧化钙与废水中氢氟酸反应生成氟化钙沉淀物,使氟离子得以从废水中去除,其原理为: $2F^- + Ca(OH)_2 = CaF_2 \downarrow + 2OH^-$ 。通过实验得出在 pH=9、反应时间为 5 min 的条件下,废水中氟离子含量可由 370.37 mg/L 降低到 2 mg/L 以下,去除率可达 99.45%;配石灰乳所需的生石灰,来源广泛,价格低廉,处理工艺简单,并具有化害为利、变废为宝、节约资源等优点,因此,具有广阔的应用前景。

2.2 单因素实验结果

2.2.1 pH 值比对氟去除效果的影响

通过图 1 可以看出,当 pH 为 8 时,氟的去除率可以达到 90% 左右;当 pH 达到 9 时,氟的去除率可以达到 99% 以上;当 pH 分别达到 9、10、11 和 12 时,氟的去除率差别很小,说明当 pH 达到 9 时,废水中的氟离子大部分已经去除,pH 再升高,对氟离子的去除不再起作用,因此石灰乳去除水中氟离子只需将废水的 pH 调高到 9 即可。

(2)石灰乳和铝酸钠去除氯离子的原理是:
 $4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 2\text{Cl}^{-} + 12\text{OH}^{-} = \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_{12}$
 $\downarrow$ 。根据实验结果得出氢氧化钙与铝酸钠的投加比例为2:1,铝酸钠与氯离子的质量浓度比为1:10,反应时间为5 min的条件下,废水中氯离子含量可由503.4 mg/L降低到201 mg/L以下,去除率可达60%。

(3)通过石灰乳和铝酸钠联合处理含氟离子和氯离子的尾矿库废水的实验表明:石灰乳对氟离子具有很好的去除效果,铝酸钠和石灰乳对氯离子具有很好的去除效果,反应时间、石灰乳调pH的大小和铝酸钠的投加量对去除效果有很大影响。

(4)下一步需要考虑的是如何处理反应产生的污泥,一种途径是从污泥中提炼出氟,实现变废为宝;另一种途径是对没有提炼价值的污泥采用无害化处理。

参考文献

- [1] Subhashini Ghorai, Pant K. K. Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina. *Separation and Purification Technology*, **2005**, 42(3): 265-271
- [2] Ensar Oguz. Adsorption of fluoride on gas concrete-materials. *Journal of Hazardous Material*, **2005**, 117(2-3): 227-233
- [3] 石荣, 刘梅英. 含高氟废水处理方法的研究. *环境保护科学*, **2002**, 28(2): 18-20
 Shi Rong, Liu Meiyang. Study of technological conditions for fluoride removal from high fluoride-containing wastewater. *Environmental Protection Science*, **2002**, 28(2): 18-20(in Chinese)
- [4] GB 8978-1996 Chinese National Standards for Draining Waste Water(中华人民共和国污水综合排放标准).
- [5] R. M. 格鲁什科(苏). 工业污水中的有毒金属及其无机化合物. 北京: 科学出版社, **1979**. 29-31
- [6] Karthikeyan M., Satheeshkumar K. K., Elango K. P. Conducting polymer/alumina composites as viable adsorbents for the removal of fluoride ions from aqueous solution. *Journal of Fluorine Chemistry*, **2009**, 130(10): 894-901
- [7] Karthikeyan M., Satheeshkumar K. K., Elango K. P. Removal of fluoride ions from aqueous solution by conducting polypyrrole. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 167(1-3): 300-305
- [8] Natrayasamy V., Sairam S. C., Meenakshi S. Removal of fluoride from aqueous solution using prorogated chatoyant beads. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 161(1): 423-430
- [9] Patricia M., Alicia F. C. Fluoride removal from water by chatoyant derivatives and composites. *Journal of Fluorine Chemistry*, **2011**, 132(4): 231-240
- [10] 徐金兰, 王宝泉, 王志盈, 等. 石灰沉淀-混凝沉淀处理含氟废水的试验. *水处理技术*, **2003**, 29(5): 282-285
 Xu Jinlan, Wang Baoquan, Wang Zhiying, et al. Treatment of wastewater-containing fluoride by lime-sedimentation and coagulation precipitation. *Technology of Water Treatment*, **2003**, 29(5): 282-285(in Chinese)
- [11] 李雪玲, 刘俊峰, 李培元. 石灰沉淀法除氟的应用. *水处理技术*, **2000**, 26(6): 359-361
 Li Xueling, Liu Junfeng, Li Peiyuan. Principle and application of fluoride removal by lime sedimentation method. *Technology of Water Treatment*, **2000**, 26(6): 359-361(in Chinese)
- [12] 胡静, 吕亮. 镁铝水滑石去除氯离子性能研究. *工业水处理*, **2008**, 28(6): 59-61
 Hu Jing, Lü Liang. Researches on the removal capacity of chloride ions from aqueous solution by calcined Mg-Al- CO_3 LDH. *Industrial Water Treatment*, **2008**, 28(6): 59-61(in Chinese)
- [13] 董丙坤, 徐慧琴. 离子交换树脂法去除过氧化氢中氯离子研究. *河北化工*, **2009**, 32(1): 17-18
 Dong Bingkun, Xu Huiqin. Research on peroxide chloride in hydrogen by the removal of ion-exchange resins. *Hebei Chemical Engineering and Industry*, **2009**, 32(1): 17-18(in Chinese)
- [14] 姚武, 雷芳华. 电化学方法萃取砂浆中氯离子的试验研究. *同济大学学报(自然科学版)*, **2009**, 37(3): 363-368
 Yao Wu, Lei Fanghua. Experimental study on electrochemical chloride extraction from mortar. *Journal of Tongji University (Natural Science)*, **2009**, 37(3): 363-368(in Chinese)
- [15] Erdem E., Ali T., Yunus C., et al. Electrodialytic removal of fluoride from water: Effects of process parameters and accompanying anions. *Separation and Purification Technology*, **2008**, 64(2): 147-153
- [16] Hyun Han Kim, Yong Keun Chang. Removal of potassium chloride from ion-exchanged solution containing potassium clavulanate by diafiltration with nanomembrane and its modeling. *Journal of Membrane Science*, **2009**, 342(1-2): 173-178
- [17] Manuel C., Angel P., Antonio de L., et al. Removal of chloride ions from an industrial polyethylenimine flocculent shifting it into an adhesive promoter using the anion exchange resin Amberlite IRA-420. *Reactive and Functional Polymers*, **2008**, 68(8): 1218-1224
- [18] Irina T., Tuomo S. Modeling of adsorptive removal of benzalkonium chloride from water with a polymeric adsorbent. *Separation and Purification Technology*, **2009**, 69(2): 185-194
- [19] Tomohito K., Naoya U., Kye-Sung P., et al. Removal of hydrogen chloride from gaseous streams using magnesium-aluminum oxide. *Chemosphere*, **2008**, 73(5): 844-847
- [20] Liang Lü, Peide Sun, Zhengyu Gu. Removal of chloride ion from aqueous solution by ZnAl- NO_3 layered double hydroxides as anion-exchanger. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 161(2-3): 1444-1449
- [21] Bikul'chus G. Chloride removal from reinforced concrete and relevant loss of strength. *Protection of Metal*, **2005**, 41(5): 520-522