

Research on the Treatment of Phosphorus-containing Fluorine Wastewater

Huan Wang

Wuhan Junteng Testing Technology Co., Ltd., Wuhan, Hubei, 430000, China

Abstract

Industrial wastewater containing fluorine and phosphorus is generally treated by precipitation method. Due to the characteristics of low fluorine and complex composition of the wastewater in this topic, no existing technology can be used. Therefore, it is necessary to develop targeted wastewater fluoride and phosphorus removal process. The research on the removal of fluorine and phosphorus is to develop a suitable process for the treatment of wastewater containing phosphorus and fluorine in refinery catalyst production.

Keywords

fluorine; phosphorus; wastewater; catalyst

含磷含氟废水的处理研究

王欢

武汉珺腾检测技术有限公司, 中国·湖北 武汉 430000

摘要

工业含氟含磷废水一般采用沉淀法处理, 由于本课题的废水具有含氟高, 其成分较复杂的特点, 没有现存的技术可以利用, 因此需要开发针对性的废水除氟、除磷工艺。该除氟、除磷工艺研究, 就是要开发出适合炼油催化剂生产中含磷、含氟废水处理工艺。

关键词

含氟; 含磷; 废水; 催化剂

1 引言

在石油的加工过程中, 需要使用催化裂化催化剂, 随着原油劣质化越来越严重, 油品质量要求越来越高, 对催化剂的要求越来越高。超稳分子筛就是一种用来生产高性能催化剂的活性组分, 现已广泛应用于催化裂化催化剂中, 对提高油品的质量, 改善产品分布有明显的作用。在超稳分子筛的生产过程中引入了氟硅酸和磷酸, 而绝大部分的氟硅酸和磷酸要被排入污水中, 使污水中的氟和磷超过国家的有关排放标准氟 $\leq 10\text{mg/L}$, 磷 $\leq 0.5\text{mg/L}$, 因此治理很有必要。

2 含氟废水处理概况

近年来, 现代工业的快速发展, 特别是电子工业和含氟矿物的开采加工以及催化剂生产排放的废水含大量氟化物, 导致每年的含氟废水排放量急剧增加。

氟是人体必需的微量元素之一, 适量的氟有益于人体健康, 但是含量过低或过多都会危害健康, 特别是过多会引起氟中毒。人们日常饮用水含氟量一般控制在 $0.4\text{--}0.6\text{mg/L}$,

长期饮用氟离子浓度大于 1mg/L 水对人体不利, 严重的会引起氟斑牙与氟骨症以及其他一些疾病, 甚至会诱发肿瘤的发生, 严重威胁人类健康。氟的大量排放污染环境的同时威胁着人类的健康, 因此必须加强对含氟工业废水的处理^[1]。当前, 中国及其他国家高浓度含氟废水的处理方法有多种, 根据所用的除氟剂, 大致可归纳为三类。

2.1 用氧化钙或氧化镁进行化学沉淀

此法只能将氟浓度降至 10mg/L , 达到国家排放标准。用生成氟化钙沉淀除氟的极限为 CaF_2 的饱和溶解度, 理论上, 18°C 时氟化钙的溶解度为 16.3mg/L , 折合成氟为 7.9mg/L 。这就是说, 一般用中和沉降法处理含氟废水的极限值 7.9mg/L 。如果操作正常, 处理后的水含氟小于 10mg/L , 可以达到国家排放标准。

2.2 石灰—铝盐混凝沉淀法

此法可使排水中氟含量降至 3mg/L 以下。先用石灰沉淀法使氟含量降到 10mg/L 以下, 然后调pH值到 $5.9\text{--}7$ 时, 加入铝盐(如硫酸铝)进行沉淀, 使排水中氟含量降至 3mg/L 以下。

2.3 吸附法

吸附法它是一种深度处理方法, 有两种方式: 一是先

【作者简介】王欢(1984-), 男, 中国湖北桃仙人, 硕士, 工程师, 从事污废水的处理及环境监测研究。

用石灰沉淀使氟含量降至 10mg/L，然后，使其通过活性矾土接触床进行吸附，使氟进一步降到 1mg/L 左右。活性矾土吸附饱和后，用氢氧化钠溶液再生，再生剂用石灰处理后，可循环使用。每再生 100 个周期，矾土约损失 4%，再进行补充。二是在石灰—铝盐沉淀的基础上（氟小于 3mg/L），加入六偏磷酸钠或羟基磷灰石进行吸附沉淀，也能使氟含量降至 1mg/L 左右。此时，六偏磷酸钠与硫酸铝的剂量比为 1 : 4。

对高含氟的废水处理，据有关资料记载，当氟浓度为 10000mg/L 以下时，用氯化钙化学沉淀法处理。实际情况表明，在 pH 值小于 6 的情况下，随溶液 pH 升高，处理水中残氟浓度迅速下降，直到 pH 等于 6，此时，残氟浓度为 50mg/L。而后，随 pH 值的升高，残氟浓度先逐步增大到一个最大值，即 pH 为 9 时，溶液中残氟浓度为 100mg/L，再升高 pH 值时，残氟浓度又有所下降。可见，为了将高浓度含氟废水一次中和沉淀达到国家排放标准是很困难的，需经二级中和二级沉淀才能满足要求。即先将废水一级中和到 5~6，把沉淀物通过一级沉淀分离出去，再用石灰进行二次中和，这样，残氟浓度继续呈下降趋势，然后通过二次沉降将氟化钙进一步分离掉，最终达到 10mg/L 的排放标准。

因氟化钙的沉淀影响因素很多，像沉降时间、沉淀槽结构、PH 值、温度、盐效应和同离子效应等。所以，对不同的废水，虽然氟含量相近，在用同一种方法处理时，处理效果均有差异。就普钙高含氟废水而言，从实际操作来看，即使一次中和 pH 控制在 7~8 的情况下，生成的氟化钙沉淀经沉降槽分离后，排水中的残氟浓度平均只有 20mg/L 左右，比预期的效果好很多。这是因为废水中含有盐酸，经石灰中和后生成氯化钙，与氟化钙产生了同离子效应，从而大大降低了氟化钙的溶解度，使处理水总残余的氟含量迅速下降。这样，大大减轻了二级中和二级沉降的负担^[2,3]。

3 高含氟含磷废水的处理

3.1 除氟除磷反应机理

除氟除磷反应机理见表 1。

表 1 除氟除磷反应机理

1	沉淀除 F ⁻	$Ca^{2+}+2F^{-}=CaF_2 \downarrow$
2	沉淀除 PO_4^{3-}	$3Ca^{2+}+2PO_4^{3-}=Ca_3(PO_4)_2 \downarrow$
3	沉淀除 SiO_3^{2-}	$Ca^{2+}+SiO_3^{2-}=CaSiO_3 \downarrow$
4	沉淀 Al^{3+}	$Al^{3+}+OH^{-}=Al(OH)_3 \downarrow$
5	助沉、混凝	$CaF_2+Al(OH)_3=CaF_2 \cdot Al(OH)_3 \downarrow$ $4F^{-}+5Ca^{2+}+2PO_4^{3-}=Ca_5(PO_4)_2F_4 \downarrow$

该方法优点：① F⁻、 PO_4^{3-} 达标同时沉淀 Al^{3+} 、 SiO_3^{2-} 等；②中和 H⁺，使 pH 达标；③不需加入过量 Ca^{2+} ，减少了沉淀剂的消耗量，降低处理成本；④减少了 $CaSO_4$ 的沉淀，减少污泥量。

3.2 废水水质

论文以某催化剂生产公司的废水为实验对象，进行除磷除氟处理，该含氟含磷废水的水质数据如表 2 所示。

该废水成分复杂，其中含有大量的干扰成分，尤其是硫酸根高，利用传统的除氟除磷试剂，会产生大量悬浮且极易结垢的硫酸钙污泥，难以处理。我们对该污水进行系统研究的前提下，通过污水 pH 值的控制，药剂的加入顺序，排除硫酸根离子的干扰，减少污泥的产生，并引入高效的助沉剂，在保证废水处理达标的情况下，提高污泥分离效率。

3.3 试验条件

3.3.1 pH 的选择

控制加药量与加药种类不变，调整 pH 在 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 条件下，测定氟离子、磷酸根及污泥含量，以便确定最佳 pH 操作条件。

3.3.2 沉淀剂钙源的选择

①酸性条件下，选用氯化钙、硫酸钙、碳酸钙等，试验沉淀效果用量，以及成本核算，从而选用最优钙源沉淀剂。

②中和沉淀剂，选用氧化钙、氢氧化钙、碳酸钙作为中和废水时的用量效果及进行成本核算。

3.3.3 助沉剂的单向选择及加量

选定 Al^{3+} 、 SiO_3^{2-} 、PAM 等助沉剂，试验加量大小对沉淀效果的影响，同时核算加量成本。

3.3.4 污泥的处理研究

水中氟离子、磷酸根离子最终以氟化钙与磷酸钙沉淀

表 2 废水水质数据

水量 (m ³ /h)	pH	悬浮物 (mg/L)	氨氮 (mg/L)	SiO ₂ (mg/L)	Al ₂ O ₃ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)
10~15	3.0~5.0	400	1000~3000	100~500	2000~3500	5000~8000	10000~20000	10~50

表 3 试验方案

方案	操作描述	药剂用量
方案一	先加无水 CaCl ₂ 沉淀，再用 Ca(OH) ₂ 中和	4.1gCaCl ₂ +5.18gCa(OH) ₂
方案二	先加 Ca(OH) ₂ 中和，再加入无水 CaCl ₂	5.18gCa(OH) ₂ +2.2gCaCl ₂
方案三	先加入 CaCO ₃ 中和 pH=5，再用 NaOH 中和到中性，再加入无水 CaCl ₂	5.35gCaCO ₃ +1.12gNaOH+0.5gCaCl ₂
方案四	先加入 CaCO ₃ 中和至 pH=5，再加入 Ca(OH) ₂ ，以及 NaOH 中和溶液至中性，最后加入无水 CaCl ₂	2.2gCaCO ₃ +3.3gCa(OH) ₂ +0.3gNaOH

注：* 废水取样为 200mL。

污泥的形式除去,污泥经过压滤或离心脱水填埋。由于氟化钙与磷酸钙是比较稳定,溶解度很小的物质,一般以固体形式存在,不会对环境造成影响。这种方法是目前冶金、化工行业常用的处理方法。

3.4 具体试验方案

试验方案见表3。

3.5 试验结果

取一定量废水分别按四种试验方案进行多次试验,并进行成本核算,结果见表4及表5。

表4 试验结果数据表

	试验方案	方案一	方案二	方案三	方案四
第一次 试验	氟含量 (mg/L)	9.1	8.4	6.4	7.5
	磷含量 (mg/L)	0.4	0.3	0.5	0.5
	污泥量(g)	46	44	41	40
	污泥含水率 (%)	91	91	91	90
第二次 试验	氟含量 (mg/L)	8.9	8.2	6.7	7.7
	磷含量 (mg/L)	0.3	0.4	0.5	0.4
	污泥量(g)	46	44	42	40
	污泥含水率 (%)	92	91	91	91
第三次 试验	氟含量 (mg/L)	9.3	8.6	7	7.6
	磷含量 (mg/L)	0.3	0.4	0.5	0.4
	污泥量(g)	46	43	42	40
	污泥含水率 (%)	92	92	91	91

表5 不同方案成本核算

试剂类别	CaO	CaCl ₂	CaCO ₃	NaOH	助凝剂	成本 (元/t水)	
试剂单价 (元/kg)	0.35	0.9	0.1	2	12		
试剂用 量(kg/ t水)	方案一	26.1	20.5	—	—	0.18	30
	方案二	26.1	11	—	—	0.18	21
	方案三	—	2.5	26.8	5.6	0.18	18
	方案四	5.8	—	1.1	3	0.18	12

4 结语

经过上述大量试验后,最终确定一种处理效果最好、流程简单的处理工艺,并对药剂使用量,电耗等基本成本进行核算。

首先,在酸性条件下,加入钙离子,可使氟离子大部分沉淀,避免了硫酸钙的沉淀,然后加入氧化钙或氢氧化钙,中和,同时加入助沉剂、絮凝剂,促使氟离子进入沉淀并达标,磷酸根同时也被沉淀,而达到规定指标要求。经过室内大量的小试,该方法完全可行,能使出水达标,同时避免了硫酸钙大量沉淀析出,该法具有较强的经济性。

试验结果表明:先沉淀—后中和—一再沉淀的处理工艺路线适用于改高含磷含氟废水;以上四种方法处理后的废水都达标排放($F^- \leq 10\text{mg/L}$, $\text{PO}_4^{3-} \leq 0.5\text{mg/L}$)。其中方案四为最优方案,其试剂处理成本最低;加入助沉剂后,易于沉降,缩短固液分离时间,污泥结构比较紧密,污泥量减少。

使用上述工艺会产生少量的污泥,为了避免二次污染,必须对污泥妥善处理。该污泥的主要成分为 CaF_2 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CaSiO_3 ,它们都是很稳定的物质,不易降解、分解。这部分沉渣可汇同综合车间的污泥经压滤后外运填埋。

参考文献

- [1] 成国飞.含氟废水的处理研究[J].中国新技术新产品,2009(1):7.
- [2] 熊鸿斌,刘文清,李鸿敬.钙法处理高浓度含磷废水[J].给水排水,2003,19(5):91-92.
- [3] 李亚峰,徐文涛.混凝—吸附法处理高浓度含氟磷废水的研究[J].当代化工,2001(4):197-199.