

低浓度含氟废水的粉煤灰综合处理

熊祥祖¹, 杜 文², 徐 彪³, 胡利峰⁴

(武汉工程大学化工与制药学院, 绿色化工过程省部共建教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘 要:处理低浓度含氟废水以达到排放要求, 试验利用粉煤灰直接除去废水中的氟离子, 分别考察了 pH 值、粉煤灰用量和处理时间对氟去除率的影响, 获得了合适的工艺条件. 但单独采用粉煤灰直接处理的结果达不到排放标准, 另又做了如下复合改进: 先用电石渣预处理, 后配合使用 A 型混凝剂进一步处理. 考察了不同电石渣用量、搅拌时间、不同 A 型混凝剂用量和混凝沉降时间对氟去除率的影响, 得出了适宜的工艺条件能使含氟为 70 mg/L 的原始废水(原水)经两级除氟后, 氟除去率达 97%, 达到了良好的效果.

关键词:粉煤灰; 净化; 除氟

中图分类号: TQ110.9

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2011.04.009

0 引 言

某热电厂在湿式除尘过程中产生了大量含高浓度氟离子和超标悬浮物(粉煤灰)的废水, 如直接排放必然污染环境, 因此, 必须对废水进行处理使之达到排放或回用的要求. 处理含氟废水一般有吸附法、电凝聚法和混凝沉淀法等^[1-3]. 其中混凝沉淀法应用最为广泛. 我国堆放的粉煤灰达 4 亿吨以上, 而且还以每年 300 多万吨的速度在增加, 但我国粉煤灰利用率不到 30%. 本试验利用粉煤灰制备的 A 型混凝剂处理热电厂的含氟废水^[4-6], 取得了较理想的结果, 并达到了以废治废、资源综合利用的目的.

粉煤灰是以煤为燃料的火力发电厂排出的固体废弃物, 每 10 000 kW 发电机组排灰渣量约 1 万吨, 其中 85% 为粉煤灰. 它是燃烧煤的发电厂将煤磨成 100 μm 以下的煤粉, 用预热空气喷入炉膛成悬浮状态燃烧, 产生混杂有大量不燃物的高温烟气, 经集尘装置捕集而得. 它的化学组成与粘土质相似, 主要成分为三氧化铝、二氧化硅、氧化钙、三氧化铁和未燃尽碳, 具有较强的吸附能力, 能物理吸附和化学吸附. 物理吸附效果取决于粉煤灰的多孔性及较大的比表面积; 化学吸附主要是因为其表面具有大量的 Al—O—Al 键、Si—O—Si 键与有一定极性的分子产生偶极-偶极键的吸附, 或是由于阴离子与粉煤灰中次生的带正电荷的硅酸铝、硅酸铁、硅酸钙之间形成离子交换或离子对的吸附. 粉煤灰所含的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 具有

混凝作用可与粉煤灰吸附作用在除氟处理中构成协同作用. 在研究中根据粉煤灰的这些固有性质和作用, 将其用于含氟废水的除氟试验.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

PH-2C 型酸度计(上海精密仪器仪表有限公司); 甘汞电极(江苏姜堰市江阳电子仪器厂); AB204-N 电子天平(武汉宏伟大公衡器有限公司); GG-4 型六联动搅拌器(金坛富华仪器厂); SHZ-D 循环真空泵(西安波意尔精密仪器有限公司); 85-2 控温磁力搅拌器(金坛市城西天竞实验仪器厂); PF-1B 型氟离子选择电极(杭州索神电子科技有限公司); 电热恒温鼓风干燥箱(武汉精达仪表厂); 232 型玻璃电极; PXD-3 数字式离子计; DBJ-612 型定时变速搅拌器; 氢氧化钙, 三氯化铝, 氯化钠, 硫化钠, 氟化钠, 三氯化铁, 氢氧化钠, 浓硫酸等均为分析纯.

1.2 实验方法

如下为本实验的具体操作方案.

1.2.1 粉煤灰与含氟废水的成分分析及氟含量检测方法 实验使用的含氟废水和粉煤灰取自电厂, 主要成分如下: 电厂浮选灰 SiO_2 46.66%; Al_2O_3 29.28%; Fe_2O_3 6.65%; CaO 4.89%; MgO 1.25%; 烧失量 9.09%.

废水 pH 值 6~8; F^- 质量浓度为 60~110 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

氟含量: 氟离子选择电极法.

1.2.2 pH 值与氟去除率的关系 称取 10.0 g 经过预处理的粉煤灰 8 份,一次加入到 8 份 200 mL 含氟 250 mg/L、pH 值 3.5 的废水中,分别调节 pH 值为 1、2、3、4、5、6、7、8,以 200 r/min 速度搅拌 30 min,过滤,取滤液测其含氟量。

表 1 pH 值对除氟的影响

Table 1 pH effect on fluoride removal

pH	1	2	3	4	5	6	7	8
剩余含氟量/(mg/L)	52	65	104	130	143	156	169	208

表 1 表明,在酸性条件下,除氟效果好,pH 值为 1 时除氟效果最好.但从经济指标考虑,由于原水的 pH 值为 3.5 左右,故以后处理时调节 pH 值至 3 左右.同时实验表明:酸性含氟废水经粉煤灰处理后,pH 值由 3 上升至 6,说明粉煤灰具有一定中和酸的作用。

1.2.3 粉煤灰用量与氟去除率关系 称取 1.0 g、2.0 g、3.0 g、4.0 g、5.0 g、6.0 g、7.0 g 粉煤灰,分别加入到 100 mL 含氟 250 mg/L、pH 值为 3.5 的废水中,调节 pH 值至 3,以 200 r/min 速度搅拌 30 min,过滤,测定滤液含氟量.结果如表 2。

表 2 粉煤灰用量对除氟的影响

Table 2 The impact of fly ash dosage on fluoride removal

粉煤灰用量/(g/L)	10	20	30	40	50	60	70
含氟量/(mg/L)	193	137	124	117	98	118	111

表 2 表明,氟去除率与粉煤灰用量不成线性关系.当 100 mL 原水加入 5 g 粉煤灰时即灰水比为 1:20 时,处理效果最佳。

1.2.4 处理时间与氟去除率关系 称取 10.0 g 粉煤灰数份,分别加入到盛有 200 mL 含氟 250 mg/L、pH 值为 3.5 的废水中,调节 pH 值至 3,以 200 r/min 速度分别搅拌 10、15、20、25、30、35、40 min 后,过滤,测定滤液含氟量。

表 3 搅拌时间对除氟的影响

Table 3 The relationship between mixing time and fluoride removal

搅拌时间/min	10	15	20	25	30	35	40
含氟量/(mg/L)	169	143	122	104	96	97	105

表 3 表明,搅拌 30 min 后,氟去除率高达 61.6%。30 min 后搅拌时间增加,氟去除率呈下降趋势,表明此时粉煤灰量已饱和,产生解吸现象.故选择处理时间为 30 min。

从上述实验可见,用集尘捕集的粉煤灰直接对含氟废水除氟难以达到排放标准,为此在粉煤灰的基础上,自制了 A 型混凝剂来处理含氟污水^[12]。可能是由于初始氟离子浓度过高导致除氟效果仍不理想,再次对以上试验做了些改进,先用

电石渣^[7-11]对含氟废水进行预处理,因为电石渣中的钙离子可以中和一部分氟离子,再配合使用 A 型混凝剂^[13-15]作进一步处理.试验过程如下:

2 改进复合试验部分

2.1 自制除氟剂

A 型混凝剂(利用粉煤灰自制)^[6]:液体产品,pH 值为 2~3,有效 Fe³⁺、Al³⁺ 质量分数为 6%;8.30 mg/mL(以 Ca²⁺ 计)电石渣(原质量分数为 16.40%)。

2.2 实验过程

用 6 个 1 000 mL 的塑料烧杯中同时进行试验,取等量浓度为 70 mg/L 的含氟废水,在搅拌条件下,改变电石渣用量、反应时间、A 型混凝剂用量和处理终止后的静置沉降时间等条件进行试验,取距液面 35 mm 处的上层清液测定处理后水中 F⁻ 质量浓度。

2.3 电石渣与除氟效果的关系

2.3.1 不同电石渣用量下的除氟离子结果

含氟废水水样中加入不同量的电石渣,反应时间为 25 min,静置时间 30 min,电石渣用量对除氟效果的影响见表 4。

表 4 电石渣用量对除氟效果的影响

Table 4 Carbide effect of dosage on fluoride removal

电石渣用量/(mg/L)	20	40	60	80	100	120	140
清液含氟量/(mg/L)	60.1	41.2	31.1	23.4	20.3	15.2	14.1
清液 pH	6.1	6.5	7	8.5	9	9.5	10

从表 4 可知,电石渣用量越大,上清液中残余的 F⁻ 质量浓度越小,但 pH 值会逐渐升高.根据残余 F⁻ 质量浓度和上清液的 pH 值,笔者选择电石渣用量为 80 mg/L,这时残余的 F⁻ 质量浓度为 23.4 mg/L,pH 值为 8.5,然后加 A 型混凝剂作进一步处理。

2.3.2 搅拌时间与除氟率之间的关系

取一定含氟废水,电石渣用量为 170 mg/L,与废水充分混匀,静置 30 min 后上清液的水质分析结果如表 5 所示。

表 5 搅拌时间对除氟效率的影响

Table 5 Mixing time on fluoride removal efficiency

反应时间/min	5	10	15	20	25	30	35	40
上层清液含氟量/(mg/L)	11.2	10.3	9.3	7.7	7.3	7	7.1	7

由表 5 可见,反应时间对除氟效果的影响较大,反应时间短,除氟效果差,但反应速度快;反应时间延长,反应速度会减慢.大部分氟离子是在加入电石渣后反应 25 min 之内去除的,反应时间再长对除氟效果无明显的影响,因此选择反应时间为 25 min。

2.3.3 A 型混凝剂用量与除氟效果的关系

取一定的废水,电石渣用量为 80 mg/L,反应时间为 25 min,加不同量的 A 型混凝剂反应 30 min 后,A 型混凝剂的用量对除氟效果的影响见表 6 所示.

表 6 A 型混凝剂的用量对除氟效果的影响
Table 6 A-coagulant dosage on the effect of fluoride removal

A 型混凝剂的用量(mg/L)	5	10	15	20	25	30	35	40
清液含氟量/(mg/L)	20.2	13.1	8.9	6.1	4.5	2.3	2.4	2.2
清液 pH	8.5	8.3	8.1	7.8	7.6	7.5	7.3	7.47

从表 6 可知,随着 A 型混凝剂用量的增加,残余氟离子质量浓度逐渐降低.当 A 型混凝剂的用量大于 30 mg/L 以后,残余的氟离子质量浓度几乎不变,这时上清液中残余的氟离子质量浓度为 2.3 mg/L,氟去除率达 97%,pH 值为 7.5.

2.3.4 混凝沉降时间与除氟效果的关系 取 30 mg/L 的废水在 6 个烧杯中同时进行试验,各加入 30 mg/L 的 A 型混凝剂,快速搅拌 5 min,再慢速搅拌 10 min,沉降不同的时间,分别测定上清液中含氟量.结果表明,上清液中残余含氟量与沉降时间呈相反趋势,当沉降时间达 25 min 后,水中残余含氟量趋于一定值,表明 A 型混凝剂已基本完成了沉淀、络合、凝聚和絮凝等过程. A 型混凝剂是在酸性条件下制备的,酸性溶液中已溶解有部分 Ca^{2+} ,能够与 F^{-} 生成氟化钙沉淀;当 A 型混凝剂投入到碱性介质中, Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等都能形成多核羟基络合正离子对氟离子具有吸附的络合作用以及对水中的悬浮物具有絮凝作用;在分子聚硅酸的桥链网捕下,使废水中的悬浮微粒失去稳定性,胶粒物相互凝聚使微粒增大,形成絮凝体而迅速沉降.所以 A 型混凝剂具有良好的除氟和净水效果. A 型混凝剂的除氟机理是沉淀、络合、凝聚和絮凝等多种作用于一体,是良好的除氟净水剂.

3 结 语

粉煤灰具有一定的除氟能力,对含氟 250 mg/L 的废水除氟率能达到 61%左右,而且对酸性废水有一定的中和能力.粉煤灰除氟的最佳反应条件为:温室下,灰水比为 1:20,pH 值为 3,搅拌时间为 30 min.在利用电石渣及粉煤灰研制的 A 型混凝剂处理热电厂含氟废水,能够使含氟为 70 mg/L 的原水经两级除氟处理后,氟去除率达

97%,排出水含氟量降至工业废水的排放标准以下.此方法可用于热电厂的除尘水或冷却水等较高浓度的含氟废水的处理.用本法除氟与其它除氟法相比,有就地取材,处理成本低,操作简单,处理后的水质达到了国家工业废水排放标准等优点.达到了减少环境污染、以废治废、综合利用的目的,为热电厂废弃资源的综合利用与环境治理提供了新的途径和方法.

参考文献:

[1] 张玲,薛学佳,周任明.含氟废水处理的最新研究进展[J].化工时刊,2004,18(12):34-36.

[2] 彭天杰,余文涛,袁清林,等.工业污染治理技术手册[M].成都:四川科学技术出版社,1985:13-14.

[3] 艾劲松,张在利.氟废水的混凝剂沉淀处理[J].污染防治技术,1999,12(4):26-28.

[4] 国家环保局.水和废水监测分析方法[M].北京:环境科学出版社,1989:574-575.

[5] 马艳然,樊宝生,张秋花,等.粉煤灰处理含氟废水[J].水处理技术,1993,19(6):355-359.

[6] 夏畅斌,何湘栓,易清风,等.煤矸石灰渣研制硅酸铝混凝剂及应用研究[J].中国环境科学,1996,16(5):396-400.

[7] Machoy M A. Fluorine in toxicology, medicine, and environment protection[J]. Fluorine, 1999, 32(4): 248-250.

[8] Reardon J. Limestone reactor for fluorine from the wastewaters[J]. Environment Science&Technology, 2000,34(15):3247-3253.

[9] Parthasathathy N, Buffle J. Combined use of calcium salts and polymeric aluminium hydroxide for defluoridation of wastewater[J]. Water Research, 1996;29(4):443-448.

[10] 唐锦涛,曾凡勇.萤石矿高氟废水处理[J].环境化学,1990,9(3):20-24.

[11] 李雪玲,刘俊峰,李培元.石灰沉淀法除氟的应用[J].水处理技术,2000,26(6):359-361.

[12] 武丽敏,钱振华.含氟工业废水处理的一种新方法[J].工业水处理,1995,15(3):20-22.

[13] 凌波.铝盐混凝沉淀除氟水[J].水处理技术,1990,16(6):418-421.

[14] 卢建杭,刘维屏,王红斌.铝盐混凝法除氟离子的一半作用规律[J].化工环保,2000,20(6):7-11.

[15] 刘士荣,杨爱云,胡云楚,等.硫酸铝混凝处理磷肥厂高氟废水数学模型[J].水处理技术,1992,18(2):96-101.

Removal of low concentration fluoride from wastewater using fly ash

XIONG Xiang-zu , DU Wen , XU Biao , HU Li-feng

(School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology,
Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430074, China)

Abstract: This study was research on removal of low concentration fluoride from wastewater using fly ash. Fly ash dosage, pH and treatment time on removal of fluoride were investigated and the appropriate condition was achieved. Fly ash was modified by calcium carbide residue and A-coagulant. The effects of different carbide content, mixing time, A-coagulant dosage and the coagulation time on fluoride removal were examined, after twice treatments to 70 mg/L fluoride-containing wastewater, defluoridation rate was up to 97% under the optimum condition. The effectiveness of the modified fly ash was satisfactory.

Key words: fly ash; purification; defluoridation

本文编辑:张瑞



(上接第 34 页)

Study of preparation and color measuring method
for standard color cards of ferric oxide red

WANG Ji-ke¹, LIU Qing-hua², CHEN Jin-fang³

- (1. Department of Science and Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;
- 2. Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430074, China;
- 3. Hubei Novel Reactor & Green Chemical Technology Key Laboratory, Wuhan 430074, China)

Abstract: In order to study on standard color cards of ferric oxide red, 20 standard samples of ferric oxide red were prepared by matching principle, which were used to prepare standard color cards for color measuring; additionally, a new color measuring method was established, namely, the sample was located on the blank spaces of standard color cards of ferric oxide red that was used to be reference, then the sample was scanned and processed by scanner and photoshop software, respectively. Finally, color measuring of sample was performed by color picker. The results show that the color measuring method displays a good stability and repeatability.

Key words: ferric oxide red; standard color cards; preparation

本文编辑:张瑞