

除氟剂 NY-Z02 在高盐含氟废水中除氟应用研究^①

陈亮¹, 向长柳¹, 周曜¹, 胡泽星^{1,2}

(1.金驰能源材料有限公司,湖南长沙 410203; 2.湖南长远锂科股份有限公司,湖南长沙 410205)

摘要: 针对废旧电池回收过程产生的高盐含氟废水,采用高效除氟剂(NY-Z02)除氟,考察了反应终点 pH 值、反应温度、反应时间、除氟剂用量对除氟效果的影响,在此基础上提出了两段除氟工艺,并进行了中试试验。结果表明,在反应终点 pH=7.0、反应温度 20 ℃、反应时间 20 min 条件下,采用单段除氟工艺、除氟剂用量 1.2%时废水中氟浓度降至 12.5 mg/L,采用两段除氟工艺、除氟剂用量 1.0%时,废水中氟浓度降至 12.4 mg/L;中试试验除氟剂用量减少至 0.768%,除氟后废水中氟浓度满足企业要求(不高于 20 mg/L)。采用 NY-Z02 进行废水除氟,氟离子与除氟剂形成沉淀物(AlF_3)或随除氟剂生成的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 絮凝沉淀得以去除,除氟效果好,且不引入杂质。

关键词: 废水处理; 高盐废水; 除氟; 含氟废水; 除氟剂; 电池回收

中图分类号: X703

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2023.04.024

文章编号: 0253-6099(2023)04-0110-05

Removal of Fluoride from High-Salt Fluoride-Containing Wastewater Using Defluorination Agent NY-Z02

CHEN Liang¹, XIANG Changliu¹, ZHOU Yao¹, HU Zexing^{1,2}

(1. Gold Shine Energy Material Co Ltd, Changsha 410203, Hunan, China; 2. Hunan Changyuan LICO Co Ltd, Changsha 410205, Hunan, China)

Abstract: An efficient defluorination agent (NY-Z02) was used to remove fluoride from high-salt fluoride-containing wastewater generated in the process of recycling spent batteries. The effects of pH value, reaction temperature, reaction time and dosage of defluorination agent on fluoride removal effect were investigated. On this basis, a two-stage fluoride removal process was put forward, with which a pilot test was carried out. Results show that by using a single-stage fluoride removal process, a reaction runs at 20 ℃ for 20 min with pH of 7.0 at the end and by adding defluorination agent at an amount of 1.2%, resulting in the fluoride concentration in the wastewater decreased to 12.5 mg/L. While by using a two-stage fluoride removal process, with addition of defluorination agent at an amount of 1.0%, the fluoride concentration in the wastewater can be decreased to 12.4 mg/L. In the pilot test with the dosage of defluorination agent reduced to 0.768%, the fluoride concentration in the wastewater after fluoride removal process met the requirement of enterprise ($F \leq 20$ mg/L). It is found that during the removal process with agent NY-Z02, fluoride ions in wastewater react with the agent and form precipitate of AlF_3 , or together with $\text{Al}(\text{OH})_3$ are removed by flocculation and precipitation. It is shown that this process has good fluoride removal effect without bringing in any impurities.

Key words: wastewater treatment; high salt wastewater; fluoride removal; fluoride-containing wastewater; defluorination agent; battery recycling

废旧电池回收过程中,因电解质及辅料带入,回收体系废水中含有一定量氟离子。含氟废水不仅对环境危害巨大,而且会腐蚀设备^[1]。根据目前工业生产要

求,在回收钴、镍、锰、锂等有价金属后,需要对回收体系废水进行除氟处理,使氟离子浓度不高于 20 mg/L 后才能进入后端 MVR 蒸发工序。

① 收稿日期: 2023-02-07

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFB1713000)

作者简介: 陈亮(1985—),男,湖南衡阳人,硕士,高级工程师,主要研究方向为湿法冶金及废旧电池回收。

目前, 废水除氟方法主要有化学沉淀法^[2-5]、吸附法^[6-12]、离子交换法^[13-14]、混凝沉降法^[15-16]等。化学沉淀法即氟化钙沉淀法工艺简单、成本低, 是较常用的废水处理方法。吸附法除氟效果好, 且吸附剂易实现再生, 但存在吸附剂损失率高、除氟效果不稳定等缺点。离子交换法操作简单, 但处理时间长、成本高。混凝沉降法即采用铝盐或铁盐进行深度除氟, 成本较低, 除氟效果较好。

笔者在前期试验中发现, 采用氟化钙沉淀法处理废旧电池回收过程中产生的高盐含氟废水时, 存在废渣量大、废水中钙含量高等问题, 后续蒸发过程易结垢; 而采用常规混凝沉淀法, 絮凝剂用量大, 且存在除氟渣颗粒细易使滤布堵塞等缺陷。NY-Z02 是一种高效除氟剂^[17], 采用 NY-Z02 对含氟矿井涌水进行除氟处理, 除氟后的氟浓度仅为 0.54 mg/L, 除氟效果好^[18]。本文首次提出选用除氟剂 NY-Z02 进行高盐废水除氟, 在实验室系统考察了反应终点 pH 值、反应温度、反应时间、除氟剂用量等因素对除氟效果的影响, 获得适宜工艺条件; 在此基础上进行了两段除氟优化试验和中试试验。

1 试验部分

1.1 试验试剂及仪器

试验所用原液为某废旧电池回收厂所产生的高盐废水, 其主要化学成分如表 1 所示。NY-Z02 为湖南某环保公司生产的专业除氟剂; 液碱为分析纯, 用于调节反应终点 pH 值。

表 1 试验原液化学成分 mg/L

F	P	Al	Ni	Co	Mn	Li	S	Na
409.13	943.26	1.44	0.49	ND	ND	349.8	35 944.5	52 389.1

注: 原液 pH=10.41, 密度为 1.128 g/mL。

试验仪器包括恒温磁力搅拌器、电子天平、真空抽滤泵、pH-3C 型精密 pH 计以及密度测试仪等。

1.2 试验方法

取 500 mL 废水溶液倒入三口烧瓶中, 将烧瓶置于水浴锅中加热到设定温度, 搅拌速度 200 r/min, 通过液碱调节反应终点 pH 值(误差 ± 0.1), 加入一定量除氟剂 NY-Z02, 反应一定时间后, 除氟剂与废水中的氟充分反应, 氟以沉淀形式进入渣相, 达到除氟目的。

采用电感耦合原子发射光谱仪(Thermo, iCAP7200)分析废水液相和渣相中 P、Al 等含量, 采用氟离子选择电极(雷磁, PHS-3C)分析废水中 F 含量, 采用碳硫

分析仪(EMIA Pro)分析渣中硫含量。

2 试验结果与讨论

2.1 废水除氟条件试验

2.1.1 反应终点 pH 值对废水除氟效果的影响

在除氟剂用量 0.8%、反应温度 20 °C、反应时间 30 min 条件下, 通过液碱调节反应终点 pH 值, 探究了不同反应终点 pH 值对废水除氟效果的影响, 结果如图 1 所示。

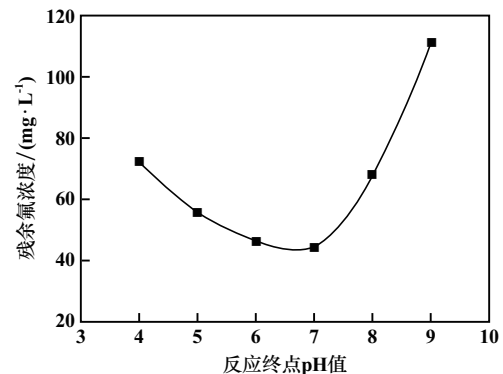


图 1 反应终点 pH 值对废水除氟效果的影响

由图 1 可知, 反应终点 pH 值对废水除氟效果的影响较为明显, 废水除氟后溶液中残余氟浓度随反应终点 pH 值增大先降低后升高。反应终点 pH 值由 4 增至 7 时, 残余氟浓度由 72.3 mg/L 降至 46.6 mg/L; 此后继续增大 pH 值, 溶液中氟浓度开始上升, pH=9 时, 氟浓度上升到 111.1 mg/L。综合考虑, 反应终点 pH=7.0 比较合适。

2.1.2 反应温度对废水除氟效果的影响

反应终点 pH=7.0, 其他条件不变, 反应温度对废水除氟效果的影响如图 2 所示。

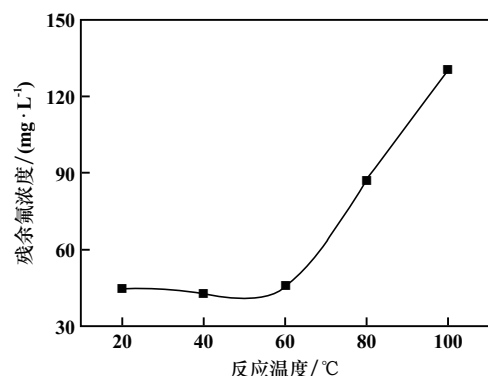


图 2 反应温度对废水除氟效果的影响

由图 2 可知, 废水除氟后溶液中残余氟浓度随反应温度提高先平缓波动后急剧升高。20~60 °C 时, 除氟效果较好, 残余氟浓度在 44 mg/L 左右; 温度由 60 °C

上升至 100 ℃,除氟效果明显下降。随着废水溶液温度上升,氟离子热运动加剧,导致吸附平衡向脱附方向进行^[6],除氟效果下降。综合考虑,反应温度 20 ℃ 比较合适。

2.1.3 反应时间对废水除氟效果的影响

反应温度 20 ℃,其他条件不变,反应时间对废水除氟效果的影响如图 3 所示。

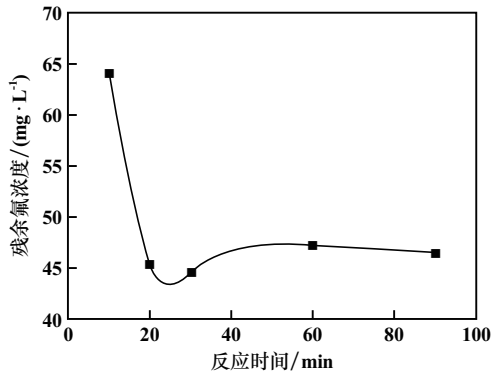


图 3 反应时间对废水除氟效果的影响

由图 3 可知,废水除氟后溶液中残余氟浓度随反应时间延长先降低后趋于稳定。反应时间由 10 min 增至 20 min 时,除氟效果迅速提升,反应时间 20 min 时废水中残余氟浓度仅为 45.3 mg/L;之后继续延长反应时间,残余氟浓度变化平缓。综合考虑,反应时间 20 min 比较合适。

2.1.4 除氟剂用量对废水除氟效果的影响

反应时间 20 min,其他条件不变,除氟剂 NY-Z02 用量对废水除氟效果的影响如图 4 所示。

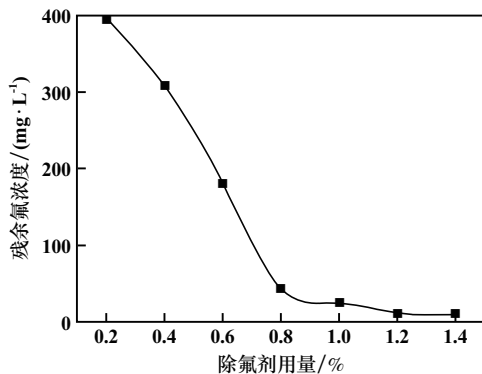


图 4 除氟剂用量对废水除氟效果的影响

由图 4 可知,废水除氟后溶液中残余氟浓度随除氟剂 NY-Z02 用量增大先迅速降低后趋于稳定。除氟剂用量从 0.2% 增至 0.8% 时,废水中氟浓度由 395.6 mg/L 迅速降至 44.6 mg/L;除氟剂用量增至 1.2% 时,废水中残余氟浓度降至 12.2 mg/L。为满足废水除氟标准、减少辅料使用,综合考虑,选择除氟剂 NY-Z02 用量 1.2%

比较合适。

2.1.5 废水除氟综合试验

通过上述单因素实验,确定高盐含氟废水除氟工艺优化参数为:反应体系 pH=7.0、反应温度 20 ℃、反应时间 20 min、除氟剂用量 1.2%。在此基础上开展了废水除氟综合试验,除氟后废水溶液化学成分如表 2 所示。

表 2 除氟后废水溶液化学成分 mg/L

F	P	Al	Ni	Co	Mn	Li	S	Na
12.5	9.17	3.87	0.40	ND	ND	332.6	31 987.5	45 015.9

注:除氟后液 pH=7.08,密度 1.115 g/mL。

由表 2 可知,除氟后废水溶液 F 含量为 12.5 mg/L,除氟率达到 99.97%;P 含量为 9.17 mg/L,除磷率达到 99.99%,符合废水除氟标准。Al 含量仅为 3.87 mg/L,微量杂质的引入对后端工序不会造成影响,除氟前后废水中 Ni、Co、Mn、Li 含量基本不变,主元素 S、Na 含量下降(进入渣相),导致废水密度略微下降。

2.2 两段除氟优化试验

为进一步提高除氟效果,在高盐含氟废水除氟工艺条件试验基础上,开展两段除氟试验研究。在反应终点 pH=7.0、反应温度 20 ℃、反应时间 20 min 条件下,除氟反应改为两段,具体除氟剂用量与优化试验结果如表 3 所示。

表 3 两段除氟优化试验结果

除氟剂用量	残余氟浓度/(mg·L ⁻¹)	除氟效率/%
一段 0.8%+二段 0.4%	4.6	99.99
一段 0.8%+二段 0.2%	12.4	99.97
一段 0.6%+二段 0.2%	30.3	99.92

由表 3 可知,除氟剂用量均为 1.2%,单段除氟废水残余氟含量为 12.5 mg/L,除氟率为 99.97%;两段除氟废水残余氟含量为 4.6 mg/L,除氟率为 99.99%。说明两段除氟效果优于单段除氟。两段除氟中对除氟剂用量进一步优化,当除氟剂用量降至 1.0% 时,废水残余氟浓度为 12.4 mg/L,仍然满足废水含氟浓度不高于 20 mg/L 的标准要求。

2.3 扩大试验

根据上述除氟工艺优化条件,采用两段除氟工艺开展扩大中试试验。考虑到实际废水含氟量存在波动,一段废水除氟在废水反应槽中处理,每批次 10 m³。加入一定量除氟剂,使一段除氟后废水中氟含量在 40~50 mg/L。一段除氟过滤后的废水转入中转槽储存,随

后进入除氟反应池,进行二段连续处理(1 m³/h),二段除氟过程中,除氟剂用量为 2 kg/m³废水,其他条件不变。工业扩大试验共进行了 10 批次,具体除氟剂用量与废水氟含量结果如表 4 所示。

表 4 工业扩大试验结果

试验批次	一段工艺		二段工艺	
	进水氟浓度/ (mg·L ⁻¹)	除氟剂用量/ kg	进水氟浓度 ¹⁾ / (mg·L ⁻¹)	出水氟浓度 ¹⁾ / (mg·L ⁻¹)
1	399	60	44.8	15.0
2	272	40	42.9	18.4
3	239	35	45.1	14.3
4	503	70	40.3	16.7
5	830	100	41.5	8.5
6	465	60	42.6	6.2
7	466	55	49.5	18.8
8	653	80	48.9	14.1
9	346	50	46.1	11.1
10	604	80	47.6	9.4

1) 氟浓度为不同时段多次取样检测的平均结果。

由表 4 可知,两段除氟工艺处理后,废水中残余氟含量在 10~20 mg/L,部分批次甚至低于 10 mg/L,均满足废水含氟浓度不高于 20 mg/L 标准。10 批次扩大试验处理废水总量为 94.7 m³,除氟剂用量共 820 kg,根据废水原液密度 1.128 g/mL,吨废水除氟剂用量折合 7.68 kg,即用量为 0.768%,低于两段除氟时的用量,验证了该工艺的工业化可行性。

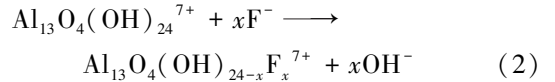
2.4 废水除氟机理分析

高盐废水中氟以 F⁻ 形式存在,除氟剂 NY-Z02 显弱酸性(pH=1.5~2.0),主要成分为铝盐,以 Al³⁺ 形式存在。根据高盐废水及除氟剂中元素赋存状态, F⁻-Al³⁺-H₂O 体系中,可能包含的主要物质为 H⁺、OH⁻、Al³⁺、F⁻、Al(OH)₃(aq)、AlF₃(aq),随着体系 pH 值及离子浓度改变,溶液中可能生成 Al(OH)₃、AlF₃ 等固态化合物。溶液中存在的主要物质及平衡方程式^[19]如表 5 所示。

表 5 F⁻-Al³⁺-H₂O 体系平衡方程式

序号	平衡方程式	lgK
1	H ₂ O = H ⁺ + OH ⁻	-14
2	Al(OH) ₃ (aq) = Al ³⁺ + 3OH ⁻	-27.0
3	AlF ₃ (aq) = Al ³⁺ + 3F ⁻	-15
4	Al(OH) ₃ (s) = Al ³⁺ + 3OH ⁻	-32.89
5	AlF ₃ (s) = Al ³⁺ + 3F ⁻	-16.343 9

采用铝盐进行废水除氟可能存在以下两种机理:



根据式(1), F⁻ 与加入的 Al³⁺ 发生化学反应形成沉淀物,除去氟离子;式(2)为吸附反应,即铝盐高价阳离子水解产物通过静电作用吸附废水中的 F⁻, F⁻ 随 Al(OH)₃ 絮凝沉淀^[20]。为验证上述反应机理,对废水除氟综合试验产出的废水渣进行分析,结果见表 6,废水渣 SEM-EDS 图谱见图 5,废水渣 XRD 图谱见图 6。

表 6 除氟后废水渣化学成分(质量分数) %

F	P	Al	Na	S	Ni	Co	Mn	Li
3.59	9.80	10.95	11.65	4.38	ND	ND	ND	0.11

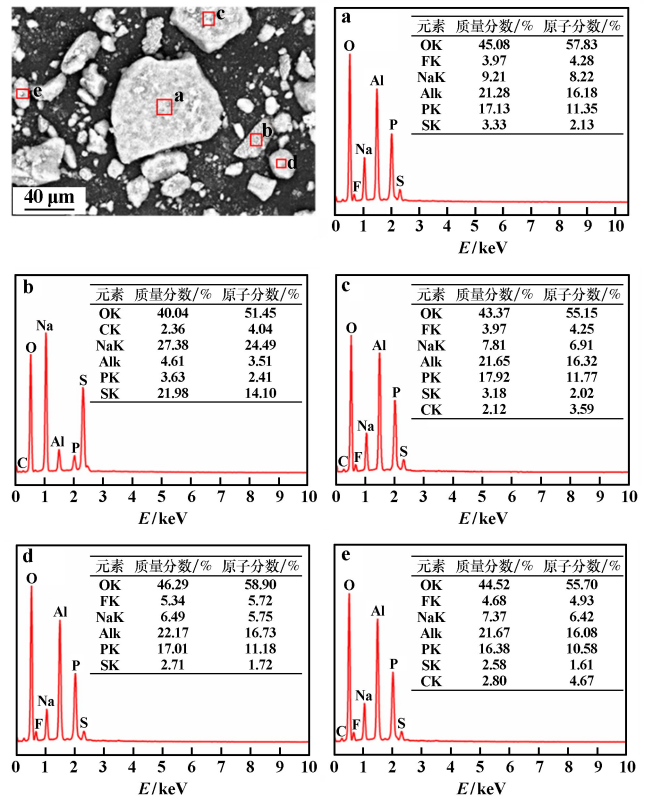


图 5 除氟废水渣 SEM-EDS 图谱

由表 6 可知,除氟后的废水渣中主要元素为 F、P、Al、Na、S,以及含量较低的元素 Li。由图 5 可知,废水渣呈块状和团聚态,其中的主要元素为 O、Na、Al、F、P、S,且在 a~e 区域均含这些元素。

结合图 6 可知,S、Na 以 Na₂SO₄ 形式存在,F 以 AlF₃ 形式存在,P 以 AlPO₄ 沉淀形式存在。同时渣中 Al 还以 Al(OH)₃ 形式存在,F⁻ 可能与 Al(OH)₃ 发生吸附反应,F⁻ 随 Al(OH)₃ 絮凝而沉淀。

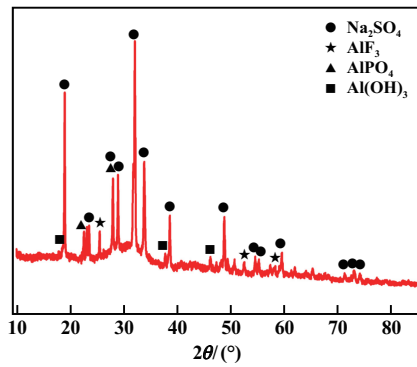


图6 除氟废水渣 XRD 图谱

3 结 论

1) 采用除氟剂 NY-Z02 对废旧电池回收过程产生的高盐含氟废水进行除氟处理,小试和中试除氟试验结果均能满足废水氟含量不高于 20 mg/L 的标准要求,可为后续工业化生产提供了理论支持。

2) 高盐含氟废水除氟工艺优化条件为:反应终点 pH=7.0、反应温度 20 °C、反应时间 20 min、除氟剂用量 1.2%,在此条件下,单段除氟工艺废水中氟含量降至 12.5 mg/L。除氟剂用量一定时,两段除氟效果优于单段除氟。两段除氟工艺中除氟剂用量为 1.0%时,即可将废水中氟含量降至 12.4 mg/L。

3) 中试试验中,两段除氟工艺处理后,废水中残余氟含量 10~20 mg/L,均满足废水含氟浓度不高于 20 mg/L 的标准要求,且除氟剂用量可降至 0.768%,优于两段除氟小试时的用量,论证了该除氟工艺工业化可行性。

4) 采用除氟剂 NY-Z02 除氟,除氟效果好,且不引入杂质,氟通过与除氟剂形成沉淀物(AlF_3)以及随除氟剂生成的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 絮凝沉淀得以去除。

参考文献:

[1] 于波,任桐,都兴红,等.含氟废水处理工艺研究[J].中国资源综合利用,2020,38(11):192-195.
 [2] 曹明义,何国凯,汤丹平.多级中和沉淀法在钢铁酸洗废水中的除氟应用[J].冶金动力,2021(5):73-75.
 [3] 薛英文,杨开,梅健.混凝沉淀法除氟影响因素试验研究[J].武汉大学学报(工学版),2010(4):477-480.

[4] 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(6):359-361.
 [5] 苟晓琴,韩海生,孙伟,等.氟离子在脱硫石膏表面的吸附转化行为及高浓度含氟废水净化技术[J].矿冶工程,2019,39(2):97-101.
 [6] 胡安生,张旭,沈庆峰,等.湿法炼锌硫酸盐溶液中除氟实验研究[J].矿冶工程,2015,35(4):101-103.
 [7] 杨小洪,魏世勇,李永峰.几种铁氧化物吸附氟的能力及影响因素的研究[J].湖北民族学院学报(自然科学版),2009,27(3):248-253.
 [8] 李连香,程先军.提高活性氧化铝吸附氟性能的试验研究[J].水利水电技术,2010,41(12):22-24.
 [9] 李益民,张华,李海洋.羟基金属柱撑膨润土吸附氟的性能研究[J].环境污染与防治,2006,28(1):1-4.
 [10] LV J F, ZHENG Y X, TONG X, et al. Clean utilization of waste rocks as a novel adsorbent to treat the beneficiation wastewater containing arsenic and fluorine[J]. Journal of Cleaner Production, 2021,293:126160.
 [11] Ghosh S, Malloum A, Igwegbe C A, et al. New generation adsorbents for the removal of fluoride from water and wastewater: A review[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022,346:118257.
 [12] WU L, LIN X, ZHOU X, et al. Removal of uranium and fluorine from wastewater by double-functional microsphere adsorbent of SA/CMC loaded with calcium and aluminum[J]. Applied Surface Science, 2016,384:466-479.
 [13] 王丽,王学军,陈越.全氟离子交换树脂的研究进展[J].现代化工,2013(4):28-32.
 [14] 邹维,杨大锦,刘俊场,等.硫酸锌溶液离子交换脱氟氟[J].有色金属(冶炼部分),2021(11):5-8.
 [15] 赵焰,陆梦楠,孙斌,等.含氟矿井水混凝吸附联合除氟技术工业化应用研究[J].煤炭科学技术,2020,48(9):166-172.
 [16] 鞠佳伟,高玉萍,何赞,等.pH对铝盐絮凝剂形态分布与混凝除氟性能的影响[J].环境工程学报,2015,9(6):2563-2568.
 [17] 陈亮.硫酸镍钴锰溶液中除氟工艺研究[J].矿冶工程,2022,42(6):115-118.
 [18] 胡克伟,杨康,何建,等.高效脱氟剂 NY-Z02 深度处理含氟矿井涌水[J].企业技术开发,2016,35(18):173-174.
 [19] JIE Y, YANG S, SHI P, et al. Thermodynamic Analysis and Experimental Investigation of Al and F Removal from Sulfuric Acid Leachate of Spent LiFePO_4 Battery Powder[J]. Metals, 2021,11(10):1641.
 [20] 杨爱云,刘士荣,胡云楚.硫酸铝水解产物氢氧化铝凝胶对饮水中氟离子吸附的特征方程[J].湖南师范大学自然科学学报,1994(4):46-52.

引用本文:陈亮,向长柳,周曜,等.除氟剂 NY-Z02 在高盐含氟废水中除氟应用研究[J].矿冶工程,2023,43(4):110-114.