

聚合氯化铝-聚丙烯酰胺处理含氟废水研究^①

黄志勇¹, 左晨鹏²

(1.贵州省水利水电勘测设计研究院有限公司, 贵州 贵阳 550002; 2.南京大学 环境规划设计研究院集团股份有限公司, 江苏 南京 210000)

摘要: 使用聚合氯化铝(PAC)-聚丙烯酰胺(PAM)联合处理含氟废水, 考察了PAC投加量、PAM浓度、pH值、反应时间以及搅拌速度对除氟效果的影响。结果表明, 在PAC投加量4400 mg/L、PAM浓度1 mg/L、溶液pH值7.0、反应时间20 min、搅拌速度300 r/min时, 氟去除率达97.98%, 除氟后溶液中氟离子残余浓度为0.81 mg/L。溶液中杂质离子的存在会降低PAC的除氟性能。

关键词: 废水处理; 聚合氯化铝; 含氟废水; 除氟; 混凝沉淀

中图分类号: X703

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.03.021

文章编号: 0253-6099(2024)03-0097-03

Experimental Study on Effects of Polymerized Aluminum Chloride-Polyacrylamide on Treatment of Fluoride-Containing Industrial Wastewater

HUANG Zhiyong¹, ZUO Chenpeng²

(1. Guizhou Water & Power Survey-Design Institute Co Ltd, Guiyang 550002, Guizhou, China; 2. Academy of Environmental Planning and Design, Co Ltd, Nanjing University, Nanjing 210000, Jiangsu, China)

Abstract: Fluoride-containing industrial wastewater was treated by using a composite coagulant of polymerized aluminum chloride (PAC) and polyacrylamide (PAM), and effects of PAC dosage, PAM concentration, pH value, reaction time and stirring speed on fluoride removal efficiency were explored. The results show that by adding 4400 mg/L PAC, with PAM concentration of 1 mg/L, solution with pH of 7.0, reaction time of 20 min and stirring speed of 300 r/min, the fluoride removal rate can reach 97.98%, leading to the residual concentration of fluoride ion at only 0.81 mg/L. However, the presence of impurity ions can reduce the fluoride removal rate by PAC.

Key words: wastewater treatment; polymerized aluminum chloride (PAC); fluoride-containing wastewater; fluoride removal; coagulation and sedimentation

氟是一种与健康密切相关、具有潜在毒性的元素^[1]。近年来,含氟矿物开采量、氟化物合成品以及金属冶炼产量快速增加^[2-3],加之电子工业蓬勃发展,导致含氟废水排放量急剧增加^[4]。随着环保意识增强,氟排放标准日渐严格,因此,必须对含氟废水进行经济有效处理^[5]。目前,含氟废水的处理方法有很多^[6-8],除氟药剂被广泛应用^[9]。常用的除氟药剂包括聚合氯化铝(PAC)、氢氧化铝、稀土元素等^[10-12]。PAC除氟效果受到多种因素影响,例如溶液pH值、搅拌速度、PAC投加量等^[4],在实际应用中,需要根据具体情况进行调整和优化,以实现最佳的除氟效果。

为了提高某金属冶炼企业含氟废水处理效果,减

少或替代絮凝剂PAC的用量,降低污水的处理成本,本文采用除氟剂PAC并结合助凝剂聚丙烯酰胺(PAM)联合处理含氟废水,研究了PAC投加量、PAM浓度、pH值、反应时间以及搅拌速度等对废水中氟的去除效果,明确杂质离子对除氟性能的影响,以为含氟工业废水的高效处理提供技术支持。

1 实验

1.1 实验原理

当PAC与水中的氟离子接触时,PAC中的铝离子会与氟离子结合,形成氟化铝沉淀,从而除去废水中的氟。反应如下:

① 收稿日期: 2023-11-24

基金项目: 国家自然科学基金(52269025); 贵州省水利科技项目(KT202226)

作者简介: 黄志勇(1993—),男,贵州贵阳人,工程师,主要从事市政给排水及水环境等设计研究工作。E-mail: 1252997642@qq.com



1.2 实验原水、材料与仪器设备

含氟工业废水(以下称“原水”)取自江苏省某金属冶炼企业原水。原水 pH 值约为 4.8, 氟离子质量浓度约为 40 mg/L。

实验药剂氟化钠、硫酸亚铁、硫酸镁、硫酸锰、硫酸铜、硫酸、氢氧化钠,均为分析纯,购自阿拉丁试剂(上海)有限公司。聚合氯化铝(PAC),工业级,盐基度 40%~85%, $w(Al_2O_3) \geq 30%$,购自河南双龙水处理材料有限公司;聚丙烯酰胺(PAM,阴离子型),工业级,分子质量 1 500 万,购自河南双龙水处理材料有限公司。其中,PAC 配制成浓度 10%的溶液,PAM 配制成浓度 0.1%的溶液,备用。

仪器设备:上海雷磁 PXSJ-216F 氟离子电极、上海尚仪 SN-MS-6D 磁力搅拌器、上海雷磁 PHB-4 型便携式 pH 计。

1.3 实验方法

用量筒量取 1 000 mL 原水倒入 1 000 mL 烧杯中备用,用 1 mol/L 的 H_2SO_4 或 1 mol/L 的 NaOH 调整原水 pH 值至 6.5;然后称取相应量的 PAC 至烧杯中,充分搅拌使其溶解,之后再次调节溶液 pH 值至设定值,并将烧杯放入磁力搅拌机上搅拌反应。待上述反应结束后加入一定量的 PAM 至废水中,使 PAM 浓度为 1 mg/L,再 100 r/min 低速搅拌反应 20 min,随后静置 30 min,取上清液测定氟含量。在含氟废水处理过程中,加入 PAM,通过其分离出絮状沉淀的凝结作用,可加快混凝物的形成,进而加快沉淀速度,强化除氟效果^[13]。

为了考察溶液中不同浓度杂质离子对除氟效果的影响,在单因素实验得到的优化除氟条件下进行相关实验。为了避免其他干扰因素对实验结果的影响,本实验所用废水为氟化钠配制的模拟废水。首先,向 2 000 mL 烧杯中加入 1 000 mL 模拟废水,并添加一定量的杂质离子使其达到相应浓度,之后按照前述除氟实验方法进行实验,并测定相应的氟含量。

1.4 分析方法

采用氟离子选择电极法测定溶液中氟离子浓度,其中氟离子选择电极与饱和甘汞电极作为参比电极,通过直接电位法进行测量。测量时需先构建氟离子选择电极的标准曲线,以便准确测定氟离子浓度^[14]。

2 实验结果与讨论

2.1 除氟剂投加量对除氟效果的影响

PAM 浓度 1 mg/L、反应时间 30 min、溶液 pH 值

7.0、搅拌速度 300 r/min 条件下,考察了 PAC 投加量对除氟效果的影响,结果如图 1 所示。

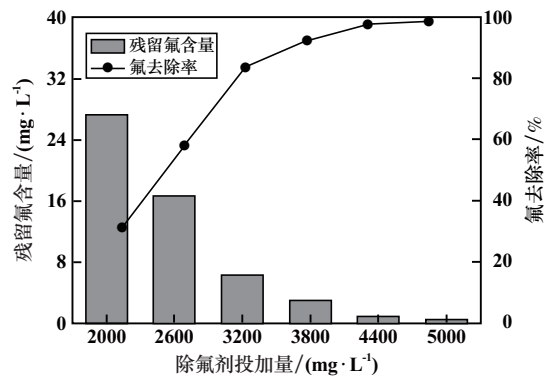


图 1 除氟剂投加量对除氟效果的影响

由图 1 可知,PAC 投加量越高,溶液中残留的氟含量越少。PAC 投加量分别为 2 000, 2 600, 3 200, 3 800, 4 400, 5 000 mg/L 时,溶液中残留的氟含量分别为 27.39, 16.74, 6.39, 2.98, 0.82, 0.49 mg/L, 对应的氟去除率分别为 31.53%, 58.15%, 84.03%, 92.55%, 97.95%, 98.78%。目前,《城镇污水处理厂污染物排放标准(征求意见稿)》(GB 18918—20)中对于氟化物的浓度限制为 F^- 浓度不大于 1.5 mg/L。为了确保排水达标,综合考虑去除率和处理成本,确定 PAC 投加量为 4 400 mg/L。

2.2 反应时间对除氟效果的影响

PAC 投加量 4 400 mg/L,其他条件不变,反应时间对除氟效果的影响如图 2 所示。

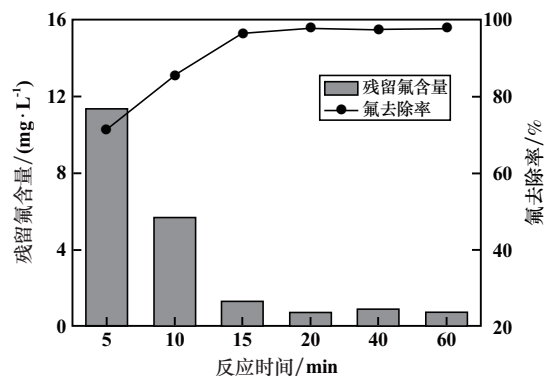


图 2 反应时间对除氟效果的影响

从图 2 可知,反应前 15 min,除氟率快速上升;反应 15~60 min,除氟率先逐渐提高,然后趋于稳定。为了确保反应充分,并节省反应时间,确定除氟反应时间 20 min。

2.3 pH 值对除氟效果的影响

反应时间 20 min,其他条件不变,溶液 pH 值对除氟效果的影响如图 3 所示。

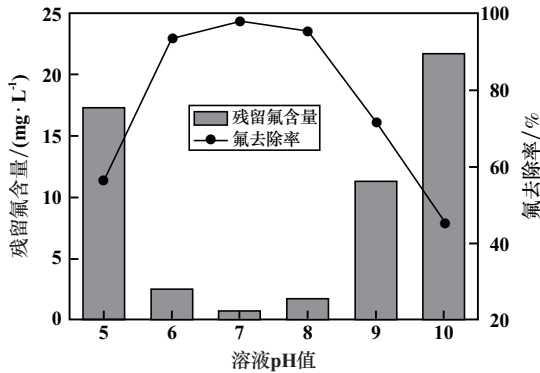


图3 溶液 pH 值对除氟效果的影响

由图3可知,溶液 pH 值从 5.0 增加至 10.0,溶液中残留氟含量先降低后增加。溶液 pH 值 7.0 时,溶液中残留氟含量最低,为 0.81 mg/L,对应氟去除率为 97.98%。pH 值对除氟效果具有显著影响^[15],在酸性溶液中, F^- 易与 H^+ 结合形成 HF 和 HF_2^- ,减少了与除氟剂发生反应生成氟化物沉淀的 F^- 含量;随着溶液 pH 值升高,溶液中 H^+ 含量降低, F^- 与 H^+ 发生反应的机会减少,有利于生成氟化物沉淀而除氟。然而,碱性条件下,其中的 OH^- 会耗用部分除氟剂,导致除氟剂的有效成分减少,从而降低除氟效果。中性范围内有利于除氟反应的发生,故选择溶液 pH 值为 7.0。

2.4 搅拌速度对除氟效果的影响

溶液 pH 值 7.0,其他条件不变,搅拌速度对除氟效果的影响见图 4。

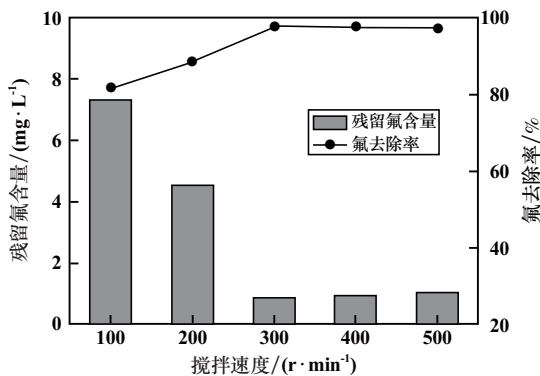


图4 搅拌速度对除氟效果的影响

由图4可知,搅拌速度从 100 r/min 增至 300 r/min,溶液中氟去除率从 81.6%提高至 97.73%;搅拌速度从 300 r/min 进一步增加至 500 r/min,溶液中氟去除率略微降低。合适的搅拌速度可使 PAC 迅速扩散到上清液中^[16],温度场和浓度场更均匀,促使 Al^{3+} 与 F^- 接触形成沉淀而除氟;但搅拌速度过高会打碎絮凝体,阻碍沉淀形成,从而使除氟效率降低。确定搅拌速度为 300 r/min。

2.5 杂质离子对除氟效果的影响

金属冶炼不同工段存在的杂质离子(如铁、镁、铜、锰等)含量各不相同。考虑到 PAC 可能会在不同工段使用,本节基于单因素实验确定的适宜除氟剂用量、反应时间、溶液 pH 值和搅拌速度,考察了溶液中不同浓度镁离子、亚铁离子、铜离子以及锰离子对除氟效果的影响。杂质离子的浓度区间均为 2~10 g/L,结果如图 5 所示。

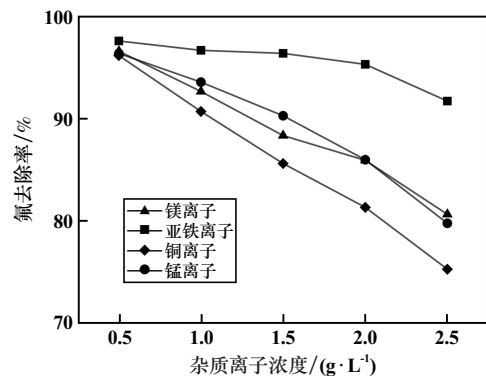


图5 杂质离子对除氟效果的影响

由图5可知,随着溶液中杂质离子浓度升高,除氟效率均下降。亚铁离子对 PAC 除氟性能的影响较小,而铜离子的影响较大。杂质离子的存在导致除氟率降低,可能是由于这些离子干扰了除氟剂对氟离子的选择性反应^[17]。

2.6 静态放大综合实验

通过除氟单因素实验,综合考虑经济、能耗等因素,确定了 PAC-PAM 除氟工艺优化条件为: PAC 投加量 4 400 mg/L、PAM 浓度 1 mg/L、反应时间 20 min、溶液 pH 值 7.0、搅拌速度 300 r/min,此时氟去除率达 97.98%,除氟后液中 F^- 残余浓度为 0.81 mg/L。在实验室小试基础上,开展了 10 倍静态放大综合实验,于室温条件下,取 10 L 原水,按相应实验步骤操作后,测定水中残留 F^- 浓度为 1.38 mg/L,达到了《城镇污水处理厂污染物排放标准(征求意见稿)》(GB 18918—20)对氟化物浓度的限制标准(F^- 浓度不大于 1.5 mg/L)。

3 结 论

1) PAC-PAM 除氟工艺优化条件为: PAC 投加量 4 400 mg/L(外加 1 mg/L PAM 助凝剂)、反应时间 20 min、溶液 pH 值 7.0、搅拌速度 300 r/min,此条件下可将含氟废水中 F^- 浓度从 40 mg/L 降至 1.5 mg/L 以下。

2) 溶液中杂质离子的存在会降低 PAC 除氟性能,其中亚铁离子对除氟性能影响较小、铜离子的影响较大。

(下转第 105 页)

合,筛选出浸金效果好、硫代硫酸盐消耗量低的新型浸金体系,并与传统的 Cu^{2+} -氨水-硫代硫酸盐体系进行比较。提出新催化体系浸金机理,构建新型、高效的硫代硫酸盐提金技术。主要的创新点和结论如下:

1) 金属离子和有机配体筛选结果表明: Ni^{2+} -甘氨酸-硫代硫酸盐体系 Au 浸出率、硫代硫酸盐消耗分别为 89.72%、15.28 kg/t,与传统 Cu^{2+} -氨水-硫代硫酸盐体系相比, Ni^{2+} -甘氨酸-硫代硫酸盐体系的 Au 浸出率更高、硫代硫酸盐消耗更低。

2) Ni^{2+} -甘氨酸-硫代硫酸盐体系浸金过程中,甘氨酸的主要作用为催化 Au^+ 与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 配位以及在碱性条件下稳定 Ni^{2+} 。 $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_2^0$ 被 O_2 氧化生成 Ni_3O_4 , Ni_3O_4 得到 Au 失去的电子又被还原成 $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_2^0$, $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_2^0$ 的主要作用是催化 O_2 的还原。

3) 采用树脂吸附法回收金时,传统 Cu^{2+} -氨水-硫代硫酸盐体系浸出液中 Cu 离子会与 Au 离子产生强烈的竞争吸附,导致 Au 吸附率较低,仅为 81.90%,载金树脂需先解吸 Cu 再解吸 Au。而 Ni^{2+} -甘氨酸-硫代硫酸盐体系浸出液中 Ni 离子的主要存在形式($\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_2^0$ 和 Ni_3O_4)与 Au 离子的主要存在形式($\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$)在结构和价态上存在较大差异,不会与 Au 离子产生竞争吸附,Au 吸附率可以达到 98.13%,载金树脂可以直接解吸 Au。

(上接第 99 页)

参考文献:

- [1] 马明,胡文涛.含氟废水处理方法综述[J].江西化工,2011(1):34-36.
- [2] 段良洪,郭远贵,刘伟,等.湿法炼锌过程中纳米级二氧化硅除氟技术工艺研究[J].矿冶工程,2022,42(2):113-116.
- [3] 胡安生,张旭,沈庆峰,等.湿法炼锌硫酸盐溶液中除氟试验研究[J].矿冶工程,2015,35(4):101-103.
- [4] 雷蕾,赵婧男,张成鑫,等.新型化学除氟剂处理含氟工业废水效果研究[J].工业安全与环保,2023,49(3):99-101.
- [5] 吴兆清,许国强,彭晓平.含氟水处理的研究进展[J].湖南有色金属,2003,12(4):38-42.
- [6] 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.
- [7] Aoudj S, Drouiche N, Ahcini M, et al. Coagulation as a post-treatment method for the defluoridation of photovoltaic cell manufacturing wastewater[J]. Procedia Engineering, 2012, 33: 111-120.
- [8] CHANG M F, LIU J C. Precipitation removal of fluoride from semiconductor wastewater[J]. Journal of Environmental Engineering, 2007, 133(4): 419-425.
- [9] 巩勤学,鲁俊雀,王杜,等.含铁、铝、钙复合除氟剂除氟性能[J].有色金属(冶炼部分),2020(6):87-91.

参考文献:

- [1] 周衍波,代淑娟,朱巨建.氰化提金工艺现状及非氰提金工艺的应用前景[J].有色矿冶,2016,32(2):28-31.
- [2] 李光胜.含铜金精矿铅盐预处理浸金技术研究[J].矿冶工程,2021,41(6):182-184.
- [3] 曹赓,郭军康,任倩,等.非氰化法浸金的技术进展及发展趋势[J].应用化工,2021,50(6):1672-1676.
- [4] 李桂春,卢寿慈.碘法浸金的研究[J].矿冶工程,2003,23(6):53-55.
- [5] White H A. The solubility of gold in thiosulphates and thiocyanates[J]. Journal of the Chemical, Metallurgical and Mining Society of South Africa, 1905(6):109-111.
- [6] 廖阳平,刘有才,朱忠泗.某硫铁矿烧渣的硫脲法浸金研究[J].矿冶工程,2021,41(6):178-181.
- [7] 余洪,蔡祥,陈聪.硫代硫酸盐浸金体系中活性炭表面 Zeta 电位研究[J].矿冶工程,2018,38(6):102-106.
- [8] 段玲玲,胡显智.硫代硫酸盐浸金研究进展[J].湿法冶金,2007,26(2):62-66.
- [9] Jeffrey M I. Kinetic aspects of gold and silver leaching in ammonia-thiosulfate solutions[J]. Hydrometallurgy, 2001, 60(1):7-16.
- [10] Abbruzzese C, Fornari P, Massidda R, et al. Thiosulphate leaching for gold hydrometallurgy[J]. Hydrometallurgy, 1995, 39(1-3):265-276.
- [11] 郝福来,张世鏢,郑晔,等.硫代硫酸盐浸金技术研究进展[J].黄金,2018,39(7):61-63.
- [12] 赖才书,胡显智,字富庭.硫代硫酸盐浸金溶液中金的回收研究现状及发展趋势[J].矿冶,2011,20(2):40-43.

引用本文:李光胜,吴金甜,徐超,等.新催化体系硫代硫酸盐法提金[J].矿冶工程,2024,44(3):100-105.

- [10] 凌波.铝盐混凝沉淀除氟水[J].水处理技术,1990,16(6):418-421.
- [11] 周忠跃,赵华,张庆兰,等.硫酸锌溶液除氟工艺研究[J].云南冶金,2022,51(5):79-83.
- [12] Plankey B J, Patterson H H, Cronan C S. Kinetics of aluminum fluoride complexation in acidic waters[J]. Environmental Science & Technology, 1986, 20(2):160-165.
- [13] 侯郊,何翠萍,侯彦青,等.高盐废水脱除氟离子实验研究[J].世界有色金属,2022(12):142-145.
- [14] Eishi Y, Atsushi S, Masatoshi F. Removal of boron from wastewater by the hydroxyapatite formation reaction using acceleration effect of ammonia[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 237:277-282.
- [15] 余文娟.化学沉淀法去除饮用水中微量超标的氟、硬度及硫酸根[D].太原:太原理工大学,2012.
- [16] 欧阳石保,谌志新,陈若葵,等.用氢氧化铝从高氟废水中去除氟[J].湿法冶金,2021,40(3):245-248.
- [17] 覃剑.硫酸锌溶液中氟的脱除试验研究[J].甘肃冶金,2022,44(4):77-79.

引用本文:黄志勇,左晨鹏.聚合氯化铝-聚丙烯酰胺处理含氟废水研究[J].矿冶工程,2024,44(3):97-99.