

钨冶炼废水深度除氟工艺研究

赖敏明, 李忠岐, 曾 鹏, 洪 侃, 李奉真

(赣州有色冶金研究所有限公司, 江西 赣州 341000)

摘要:以某钨冶炼企业产生的含氟废水为研究对象, 针对现有工艺除氟后废水中 F^- 质量浓度无法达标问题, 对比研究了氯化钙沉淀法、氯化钙-铝盐混凝沉淀法、离子交换树脂除氟法 3 种工艺的除氟效果。结果表明: 单独采用氯化钙沉淀法除氟难以保证废水达标排放; 氯化钙-铝盐混凝沉淀法除氟和离子交换树脂除氟均可使废水中 F^- 质量浓度从 5845 mg/L 降至 10 mg/L 以下, 实现达标排放; 相较而言, 离子交换树脂除氟效果最好, 除氟率可达 99.64%, 有望作为深度除氟工艺, 与化学沉淀法联用。

关键词:钨冶炼废水; 混凝沉淀; 铝盐; 树脂; 除氟

中图分类号:TF803.25; X703.1

文献标识码:A

文章编号:1009-2617(2024)03-0327-06

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2024.03.016

钨是一种重要的战略金属, 在国防军工和国民经济中发挥重要作用^[1]。目前, 钨冶炼行业在 APT 生产中已形成了占据主流地位且成熟的“碱分解—离子交换”生产工艺^[2-4]。受矿石组成及冶炼工艺影响, 冶炼过程中会产生大量废水, 其中通常含有氟及其他有害元素, 如不经处理直接排放, 尤其是排入地下水中将会对环境和人类身体健康造成严重危害^[5-6]。因此, 如何寻找一种高效经济的处理工艺成为亟须解决的问题。目前, 常见的含氟废水的处理方法主要有化学沉淀法、混凝沉淀法和吸附法等^[7-11]。考虑到钨冶炼废水水质成分复杂、水量较大, 试验对比研究了氯化钙沉淀除氟法、氯化钙-铝盐混凝沉淀除氟法、离子交换树脂除氟法的效果, 以期为工业含氟废水的治理提供技术参考。

1 试验部分

1.1 试验原料及试剂

试验原料: 钨冶炼废水取自江西某钨冶炼企业的低钨交后液, 连续取样 2 次, 水样的水质指标检测结果见表 1。

表 1 钨冶炼含氟废水的水质指标

水样	$\rho_B/(mg \cdot L^{-1})$				pH
	F^-	P^{5+}	Si^{4+}	As	
1	58.45	0.14	6.72	4.06	4.25
2	64.42	0.15	6.18	2.13	4.15

试验试剂: 氯化钙、硫酸铝、氯化铝、盐酸和氢氧化钠, 均为分析纯; 聚合氯化铝(PAC), 工业级; PE-F 型除氟树脂, 粒径 0.3~1.2 mm, 芜湖华膜环保设备有限公司。

1.2 试验原理

氯化钙法是在含氟废水中加入钙盐, Ca^{2+} 和 F^- 发生化学反应形成 CaF_2 沉淀物, 通过自然沉降或压滤使 CaF_2 沉淀物与废水分离, 达到除氟的目的^[12]。混凝沉淀法是在废水中投加混凝剂并调节至适宜 pH, 通过混凝剂水解形成的氢氧化物胶体与氟离子发生吸附作用、离子交换及配合等反应, 在一定条件下形成共沉淀除氟。离子交换树脂除氟是通过除氟树脂中特定的官能团选择性与氟离子结合, 进而从废水中去除氟离子^[13]。化学反应式如下:

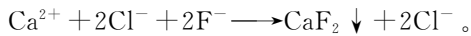
收稿日期: 2024-01-21

基金项目: 2021 年江西省重点研发计划项目(20212BBG73028)。

第一作者简介: 赖敏明(1996—), 男, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为废水处理及固废资源化。

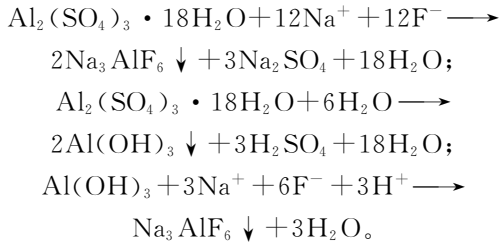
通信作者简介: 李忠岐(1989—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为有色金属冶金。E-mail: lizhongqi89@126.com。

氯化钙除氟主要反应式:

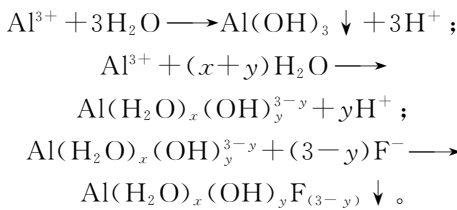


混凝沉淀除氟主要反应式:

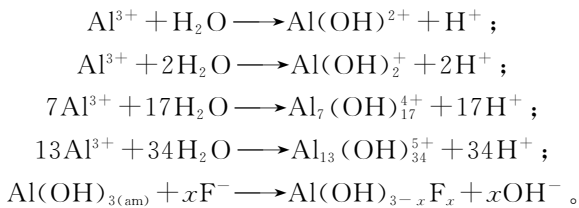
1) 硫酸铝混凝沉淀:



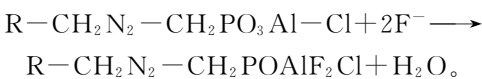
2) 氯化铝混凝沉淀:



3) PAC 混凝沉淀:



树脂除氟主要反应式:



1.3 试验及分析方法

1.3.1 氯化钙除氟

以控制变量法进行单因素条件试验。首先配制质量分数为 30% 的氯化钙溶液,取 100 mL 钨冶炼废水于 250 mL 锥形瓶中,用盐酸和氢氧化钠分别调节 pH,之后按设计方案,在常温下加入一定量氯化钙溶液并开启搅拌反应一定时间,反应结束后静置 30 min,过滤,得一段除氟滤液,测定滤液中氟浓度并计算除氟率。考察初始 pH、反应时间和氯化钙加入量对钨冶炼废水除氟效果的影响。

1.3.2 氯化钙-混凝除氟

以控制变量法进行单因素条件试验。首先配制质量分数为 10% 的硫酸铝、氯化铝、聚合氯化铝溶液,取 100 mL 经 CaCl₂ 处理后的一段除氟滤液 250 mL 于锥形瓶中,按设计方案加入一定量混凝剂并开启搅拌反应 45 min,反应结束后静置

一定时间,过滤,得二段除氟滤液,测定滤液中氟浓度并计算除氟率。考察初始 pH、混凝剂加入量等因素对钨冶炼废水除氟效果的影响。

1.3.3 离子交换法动态除氟

取一定量钨冶炼废水置于烧杯中,另准确称取 100 mL 树脂置于高 600 mm、内径 15 mm 的层析柱中,柱径比为 30/1,在室温条件下精确控制溶液流速,将钨冶炼废水以 1 mL/min 的流量经由蠕动泵自上而下输入到树脂柱,收集并测定尾液中氟浓度,计算除氟率。

1.3.4 分析方法

采用离子选择电极法(GB7484—87)或离子色谱法(ICS-2100)测定样品溶液中氟质量浓度。除氟率(x)计算公式如下:

$$x = \frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_0} \times 100\%。$$

式中: ρ_0 —钨冶炼废水中氟质量浓度,mg/L; ρ_t —除氟后液中氟质量浓度,mg/L。

2 试验结果与讨论

2.1 化学沉淀法除氟效果分析

2.1.1 氯化钙投加量对 CaCl₂ 除氟效果的影响

取 100 mL 钨冶炼废水,加入氯化钙,在废水 pH=4.25、初始氟质量浓度 58.45 mg/L、反应时间 60 min 条件下,考察氯化钙投加量对除氟效果的影响,试验结果如图 1 所示。

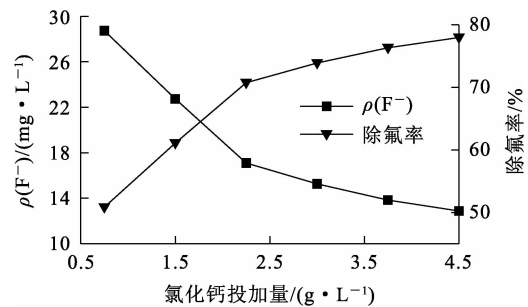


图 1 氯化钙投加量对除氟效果的影响

由图 1 看出,随氯化钙投加量增加,废水中 F⁻ 质量浓度逐渐降低:氯化钙质量浓度增至 2.25 g/L 时,F⁻ 质量浓度降至 17.10 mg/L,除氟率为 70.74%;继续增加氯化钙投加量,F⁻ 质量浓度下降趋势渐缓;氯化钙投加量增至 4.5 g/L 时,废水中 F⁻ 质量浓度降至 12.88 mg/L,除氟率为 77.96%。在 25 °C 时,CaF₂ 在水中的饱和溶解度为 16.5 mg/L,继续增加

氯化钙投加量也很难将 F⁻ 质量浓度降至 10 mg/L 以下,除氟效果不佳。考虑到经济成本等因素,选择氯化钙最佳投加量为 4.50 g/L。

2.1.2 反应时间对 CaCl₂ 除氟效果的影响

取 100 mL 钨冶炼废水,在废水中初始氟质量浓度 58.45 mg/L、pH=4.25、氯化钙投加量 4.50 g/L 条件下,考察反应时间对 CaCl₂ 除氟效果的影响,试验结果如图 2 所示。

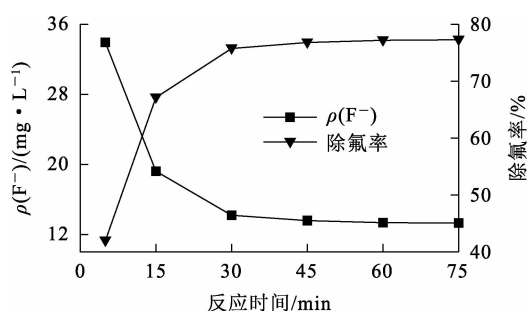


图 2 反应时间对除氟效果的影响

由图 2 看出,随反应时间延长,废水中 F⁻ 质量浓度随之降低:反应 30 min 时,废水中 F⁻ 质量浓度为 14.18 mg/L,除氟率为 75.74%;继续延长反应时间,废水中 F⁻ 质量浓度降低趋势渐缓;反应时间延长至 75 min 时,废水中 F⁻ 质量浓度降至 13.29 mg/L,除氟率为 77.18%。综合考虑经济成本等因素,选取最佳反应时间为 30 min。

2.1.3 废水初始 pH 对 CaCl₂ 除氟效果的影响

取 100 mL 钨冶炼废水,在废水中初始氟质量浓度 58.45 mg/L、氯化钙投加量 4.50 g/L、反应时间 30 min 条件下,考察废水初始 pH 对除氟效果的影响,试验结果如图 3 所示。

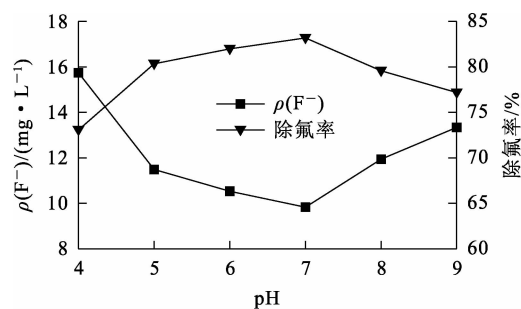


图 3 废水初始 pH 对除氟效果的影响

由图 3 看出,废水初始 pH 对钨冶炼废水除氟效果影响较大,随 pH 升高,废水中 F⁻ 质量浓度先降低后升高,除氟率先升高后降低;废水初始 pH=7 时,废水中 F⁻ 质量浓度为 9.83 mg/L,除氟率达 83.18%。废水初始 pH 过低或过高,除氟率均会大幅降低,可能的原因是在酸性条件下 H⁺ 与 F⁻ 会形成 HF、HF²⁻ 等,导致 F⁻ 质量浓度降低;而废水初始 pH 过高,Ca²⁺ 与 OH⁻ 会形成 Ca(OH)₂,使除氟效果降低^[14]。综合考虑,调节最佳废水初始 pH 为 6~8。

综上可知,用氯化钙除氟虽可将钨冶炼废水中氟质量浓度降至 10 mg/L 以下,但由于钨冶炼过程原料中的氟含量不稳定,在实际应用中可能会导致处理后废水中氟浓度超标,因此,考虑与混凝沉淀法除氟工艺联用。

2.2 化学沉淀-混凝法除氟效果分析

2.2.1 絮凝剂的选择

采用混凝沉淀法除氟时选择合适的混凝剂非常重要。常用的混凝剂主要分为铝盐混凝剂和铁盐混凝剂,铝盐混凝沉淀法和铁盐混凝沉淀法除氟的优缺点见表 2。

表 2 铝盐和铁盐混凝沉淀法除氟的优缺点

混凝剂种类	常用试剂	优点	缺点	参考文献
铁盐	改性 PFS、FeCl ₃ 、FeSO ₄	絮体沉降效果好	pH 要求较高,酸耗量大,渣量大	[12]
铝盐	硫酸铝、氯化铝、PAC	去除效果好,渣量少	处理氟含量较高的废水时难以达标	[15]

由表 2 看出:其中铁盐混凝剂因产生渣量大,调 pH 消耗酸碱,考虑到后续处理废渣成本,选择 PAC、无水氯化铝、硫酸铝 3 种混凝剂,分别与 CaCl₂ 沉淀除氟法联用并探索其除氟效果,为后续中试试验提供技术参数参考。考虑到经

济成本,根据氯化钙除氟条件试验确定氯化钙-硫酸铝除氟试验中氯化钙一段除氟工艺参数为:氯化钙投加量 3.0 g/L,反应时间 30 min,废水初始 pH=6。在此条件下所得氯化钙除氟后液中 F⁻ 质量浓度为 17.34 mg/L。

2.2.2 氯化钙-硫酸铝除氟

1) 初始 pH 对硫酸铝除氟效果的影响

取 100 mL 氯化钙除氟后液(F^- 质量浓度为 17.34 mg/L),用盐酸和氢氧化钠调节初始 pH,之后投加 2.5 g/L 硫酸铝,在常温下反应 45 min 后静置沉淀 15 min,考察初始 pH 对硫酸铝除氟效果的影响,试验结果如图 4 所示。

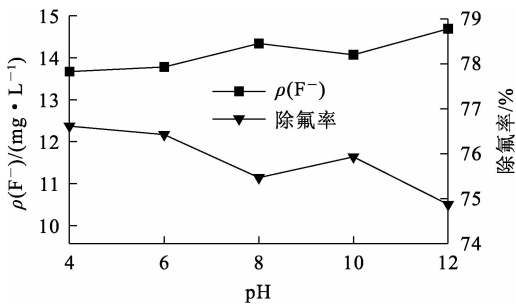


图 4 氯化钙除氟后液初始 pH 对硫酸铝除氟效果的影响

由图 4 看出:随氯化钙除氟后液初始 pH 升高,硫酸铝除氟率呈下降趋势,废水中残余 F^- 质量浓度呈逐渐升高趋势,这可能是随 pH 升高,除氟产物六氟铝酸钠溶解率增大,不利于反应正向进行,导致除氟率降低;初始 pH 为 4 时,除氟效果最好,此时滤液中 F^- 质量浓度为 13.67 mg/L,氯化钙-硫酸铝除氟率为 76.61%,氯化钙除氟后液 pH=7.03,如调酸会导致酸耗增加,但硫酸铝在除氟同时,自身也会发生水解反应生成酸。综合考虑,确定保持氯化钙除氟后液 pH 为 7.03 不变。

2) 硫酸铝投加量对除氟效果的影响

取 100 mL 氯化钙除氟后液(F^- 质量浓度为 18.55 mg/L、pH=7.03),加入硫酸铝,常温下反应 45 min 后静置沉淀 40 min,考察硫酸铝投加量对除氟效果的影响,试验结果如图 5 所示。

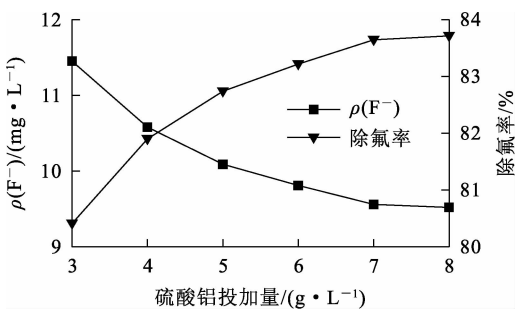


图 5 硫酸铝投加量对除氟效果的影响

由图 5 看出,氯化钙除氟后液中 F^- 质量浓度随

硫酸铝投加量增加而呈降低趋势:硫酸铝投加量增至 6 g/L 时,滤液中 F^- 质量浓度降至 9.81 mg/L,已达排放标准要求;继续投加硫酸铝,滤液中 F^- 质量浓度下降趋势变缓。因此,考虑到试剂消耗等因素,确定最佳硫酸铝投加量为 6 g/L。

2.2.3 氯化钙-氯化铝除氟

1) 初始 pH 对氯化铝除氟效果的影响

取 100 mL 氯化钙除氟后液(F^- 质量浓度为 17.34 mg/L),用盐酸和氢氧化钠调节初始 pH,之后投加 2.5 g/L 氯化铝,在常温下反应 45 min 后静置沉淀 15 min,考察初始 pH 对氯化铝除氟效果的影响,试验结果如图 6 所示。

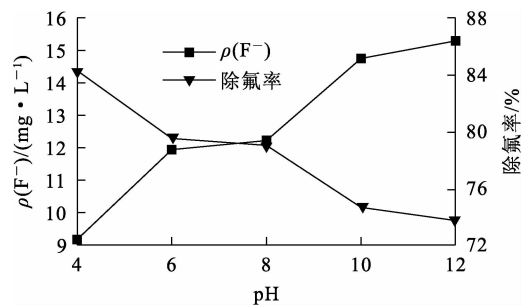


图 6 氯化钙除氟后液初始 pH 对氯化铝除氟效果的影响

由图 6 看出,随氯化钙除氟后液初始 pH 升高,滤液中 F^- 质量浓度升高;pH 大于 8.0 时, F^- 质量浓度升高趋势更加明显。这可能是因为氯化铝水解产生的氢氧化铝为两性物质,在酸性或弱酸性环境时, Al^{3+} 会水解成胶状氢氧化铝或相应配合物,能进一步吸附氟或与氟形成难溶化合物;初始 pH 大于 8.0 时, OH^- 会与溶液中 F^- 竞争氯化铝形成的氢氧化物上的吸附点位^[13]。酸性条件更有利于氯化铝除氟,但考虑到氯化钙除氟后液 pH 为 7.03,如调酸会导致酸耗增加,因此,确定保持氯化钙除氟后液初始 pH 为 7.03 不变。

2) 氯化铝投加量对除氟效果的影响

取 100 mL 氯化钙除氟后液(F^- 质量浓度为 17.34 mg/L、pH=7.03),加入 10% 氯化铝溶液,常温下反应 45 min 后静置沉淀 15 min,考察氯化铝投加量对除氟效果的影响,试验结果如图 7 所示。可以看出,随氯化铝投加量增大,滤液中 F^- 质量浓度呈降低趋势:氯化铝投加量增至 3.5 g/L 时, F^- 质量浓度降至 9.81 mg/L,已达排放标准要求;继续增

大氯化铝投加量至 4.0 g/L 时, 废水中 F^- 质量浓度降低至 7.69 mg/L。综合考虑试剂成本等因素, 确定最佳氯化铝质量浓度为 4.0 g/L。

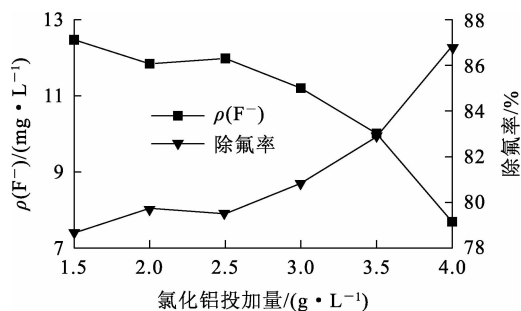


图 7 氯化铝投加量对氯化铝除氟效果的影响

2.2.4 氯化钙-PAC 除氟

1) 初始 pH 对 PAC 除氟效果的影响

取 100 mL 氯化钙除氟后液 (F^- 质量浓度为 17.34 mg/L), 用盐酸和氢氧化钠调节初始 pH, 之后投加 0.5 g/L PAC, 在常温下反应 45 min 后静置沉淀 15 min, 考察初始 pH 对 PAC 除氟效果的影响, 试验结果如图 8 所示。

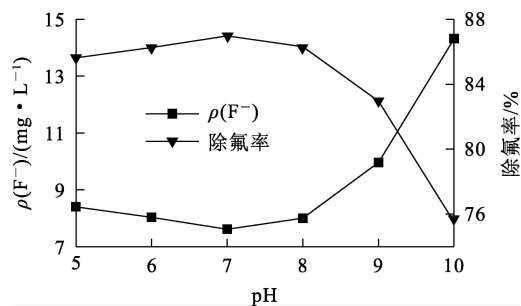


图 8 氯化钙除氟后液初始 pH 对 PAC 除氟效果的影响

由图 8 看出, 随氯化钙除氟后液 pH 升高, 除氟率呈先上升后下降趋势: pH 由 5 升至 7 时, 除氟率由 85.63% 升至 86.98%; pH=7 时, F^- 质量浓度为 7.61 mg/L, 已达排放标准要求, 此时除氟率为 82.87%; 继续升高 pH, 除氟率下降。因此, 确定 PAC 除氟的最佳溶液 pH 为 6~8, 考虑试剂成本等因素, 宜选择 pH 为 7。

2) PAC 投加量对除氟效果的影响

取 100 mL 氯化钙除氟后液 (F^- 质量浓度为 17.34 mg/L, pH=7.0), 投加 PAC, 常温下反应 45 min 后静置沉淀 15 min, 考察 PAC 投加量对除氟效果的影响, 试验结果如图 9 所示。

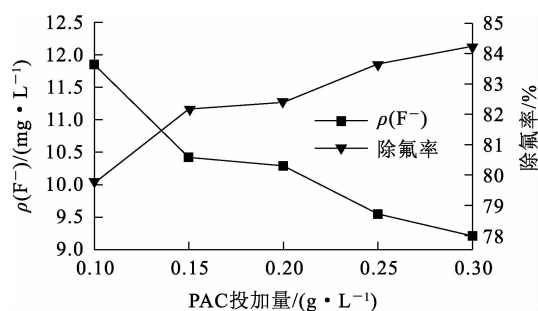


图 9 PAC 投加量对 PAC 除氟效果的影响

由图 9 看出, 随 PAC 投加量增加, 除氟率逐渐升高: PAC 投加量由 0.1 g/L 增至 0.30 g/L 时, 废水中 F^- 质量浓度由 13.1 mg/L 降至 9.21 mg/L, 除氟效果较好; PAC 投加量增至 0.25 g/L 时, 废水中 F^- 质量浓度降至 9.55 mg/L, 已达排放标准; 继续投加 PAC, 除氟率升高幅度较小。PAC 投加量过多会导致废水中絮体增多, 增加废水处理成本, 因此, 确定 PAC 最佳投加量为 0.25 g/L。

2.3 离子交换树脂吸附法除氟效果分析

树脂柱动态吸附曲线如图 10 所示。在树脂柱动态吸附试验中, 钨冶炼废水以上进液方式流入树脂柱, 流量为 1 mL/min。试验以 F^- 质量浓度为 10.00 mg/L 作为穿透终点, 处理 12 BV 的钨冶炼废水后发生树脂吸附穿透现象, 处理 20 BV 的钨冶炼废水后树脂吸附饱和。通过计算得树脂饱和吸附量为 0.82 mg/mL。综上可知, 离子交换树脂吸附法能有效处理钨冶炼含氟废水, 但处理能力有限, 可作为深度除氟工艺, 与化学沉淀法联用。

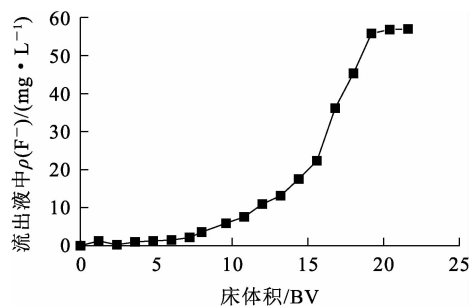


图 10 树脂柱动态吸附曲线

3 结论

针对钨冶炼废水, 开展氯化钙沉淀法、氯化钙-絮凝沉淀法和树脂吸附法除氟工艺试验, 对比研究了不同除氟方法对除氟率的影响, 所得结论如下:

1)采用氯化钙沉淀除氟法处理钨冶炼废水时,因 CaF_2 在水中的饱和溶解度为 16.5 mg/L ,在此基础上继续增大氯化钙投加量,除氟效果不佳,很难将 F^- 质量浓度降至 10.0 mg/L 以下,应考虑与其他工艺联用。

2)采用氯化钙-铝盐混凝沉淀除氟法处理钨冶炼废水时,调节适宜的pH并控制铝盐投加量,均可使废水中 F^- 质量浓度降至 10 mg/L 以下,其中PAC作为絮凝剂效果最好,试剂耗量少,成本低,采用氯化钙-PAC除氟工艺可有效处理钨冶炼含氟废水。

3)采用PE-F型离子交换树脂处理钨冶炼含氟废水时,树脂动态吸附除氟速率及效率较好,但饱和除氟容量较低,仅为 0.82 mg/mL ,在实际应用时需频繁再生,增加成本,探寻饱和吸附容量更高的树脂将是今后的研究重点。考虑到钨冶炼生产废水中氟含量波动较大,树脂吸附法可作为深度除氟工艺与化学沉淀法联用,以确保出水氟离子浓度达标。

参考文献:

- [1] 谢小豪,王云,汪艳亮,等.废旧硬质合金回收方法及其研究进展[J].有色金属科学与工程,2020,11(2):64-70.
- [2] 刘德刚,邹瑜,廖春发,等.碱煮钨渣脱除钨冶炼废水中氟的研究[J].中国钨业,2021,36(5):32-36.
- [3] 张玉静,成志平.物流角度下的仲钨酸铵生产工艺的研究[J].当代化工,2015,44(8):1962-1964.
- [4] 王涛,万莹.APT生产废水水质及适用处理技术分析[J].工业水处理,2020,40(6):18-22.
- [5] 雷绍民,郭振华.氟污染的危害及含氟废水处理技术研究进展[J].金属矿山,2012(4):152-155.
- [6] 韦岩松,车月燕.用石灰-混凝剂法从冶炼制酸废水中除氟的试验研究[J].湿法冶金,2017,36(2):128-132.
- [7] 鲁俊雀,吕志斌,刘勇奇,等.用硫酸铝去除高氟硫酸盐溶液中的氟[J].湿法冶金,2023,42(2):195-198.
- [8] 刘珊珊.铜冶炼废水深度除氟工艺优化实践研究[J].工业水处理,2021,41(1):118-121.
- [9] 张钰卿,刘佳,许兵,等.含氟废水处理中的除氟吸附技术研究进展[J].净水技术,2022,41(5):23-29.
- [10] 崔兵,金怡,杨泽坤.钙盐-混凝法处理高氟废水的实验研究[J].工业水处理,2023,43(6):150-155.
- [11] 单丽梅,李志宏,王泽忠,等.钙盐法脱除氧化锌烟尘硫酸浸出液中的氟[J].湿法冶金,2014,33(5):394-397.
- [12] 彭丙瑞.化学沉淀-混凝法处理电子工业含砷氟废水试验研究[D].北京:北京林业大学,2019.
- [13] 何光浪,钟石生,杨正锋,等. $\text{CaCl}_2\text{-AlCl}_3$ 混凝沉淀法深度脱除钨冶炼废水中 F^- 的研究[J].中国钨业,2020,35(4):52-56.
- [14] 王歆然,石健,严淑,等.pH值对氯化钙除氟效率的影响研究[J].消费导刊,2008(7):201.
- [15] 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.

Deep Defluorination from Tungsten Smelting Wastewater

LAI Minming, LI Zhongqi, ZENG Peng, HONG Kan, LI Fengzhen

(Ganzhou Nonferrous Metallurgy Research Institute Co., Ltd., Ganzhou 341000, China)

Abstract: Taking the fluorine-containing wastewater generated by a tungsten smelting enterprise as the research object, aiming at the problem that the defluorination effect of the existing process can not meet the requirements of the national comprehensive sewage discharge standard, three processes of calcium chloride precipitation method, calcium chloride aluminum salt coagulation precipitation method and ion exchange resin defluorination method were compared and studied. The results show that it is difficult to ensure the standard discharge of wastewater by using calcium chloride precipitation method alone. Both calcium chloride aluminum salt coagulation precipitation method and resin defluorination method can reduce F^- mass concentration in wastewater from 58.45 mg/L to below 10 mg/L and the discharge standard can be achieved. In contrast, the resin has the best fluoride removal effect and the defluorination rate of 99.64% . It can be used in combination with chemical precipitation as a combination of deep defluorination process.

Key words: tungsten metallurgy wastewater; coagulating precipitation; aluminum salts; resin; defluorination