

表1 采用逆流漂洗前后的水质水量比较

废水	水量 (t/d)	pH	COD(mg/L)	COD 排放负荷 (kg/d)	Cl ⁻ (mg/L)
原工艺洗涤水	500	9.5	6550	3275	48800
逆流漂洗浓废水	75	8.3	7700	577.5	42000

3.2 产品质量

逆流漂洗工艺的应用应该首先保证洗涤物料中的多菌灵含量不受影响,表2是逆流漂洗与原洗涤工艺所得产品中多菌灵含量的比较。多菌灵的含量检测方法有二种,一为电位滴定测定,二为液谱测定法,随机抽检的经逆流漂洗的9批物料,在2种检测方法中其多菌灵含量均高于原洗涤工艺。

表2 逆流漂洗试验与原洗涤工艺所得产品中多菌灵含量比较 (%)

物料批号	逆流漂洗工艺									原洗涤工艺
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
含量检测 (电位滴定)	99.1	99.1	98.3	98.5	99.1	99.2	99.6	99.6	99.5	97.8
含量检测 (液谱测定)	--	98.5	--	---	---	---	---	---	---	

4 结论

1. 将逆流漂洗工艺应用于多菌灵生产上是可行可靠的,产品中的多菌灵含量也比原洗涤工艺的含量高,产品质量的指标也达到了企业标准。逆流漂洗工艺结合自动化控制,可使操作更简便、经济和有效。

2. 采用逆流漂洗工艺后,洗涤水量减少了85%,COD排放总量减少了82.4%,洗涤水量与COD排放负荷的大幅度减少为废水的预处理和生化处理创造了有利条件。

参考文献

- [1] 嵇雅颖, 乌锡康. 多菌灵生产废水中污染成分的分析研究, 上海环境科学, 1999, 18(11):501 - 503, 506
- [2] 李静贞, 梅若兰. 多菌灵及其中间体生产过程废水的处理研究, 江苏化工, 1990, 2:44 - 48
- [3] 冯晓西, 顾印玉, 乌锡康. 染料中间体废水的逆流漂洗法处理, 上海环境科学, 2001, 20(1):2830, 40

含氟废水的化学沉淀法处理

王秋华 吴耀国*

(西北工业大学应用化学系, 西安, 710072)

摘要: 综述了最近十年来化学沉淀在含氟废水处理中的应用及发展,重点阐述了石灰沉淀法、电石渣沉淀法和钙盐与-磷酸盐、铝盐或镁盐等的共混沉淀法以及诱导沉淀技术等的应用和发展,以期待为含氟废水的高效率处理提供一定的借鉴作用。

关键词: 含氟废水; 化学沉淀; 诱导沉淀

氟是人体必需的微量元素之一。微量氟有促进儿童生长发育和防龋齿的作用。成人每日氟化物的摄入量一般为1.0-1.5 mg。过量摄入则会危害健康。但随着现代工业的发展,氟及其化合物的生产、合成日益增多。含氟矿石的开采加工、金属冶炼、铝电解、焦炭、玻璃、电子、电镀、化肥、农药、化工等行业排放的废水常含有高浓度的氟化物,造成了环境污染,氟污染日益受到人们的关注,含氟

废水治理技术研究一直是国内外环保领域的重要课题。近十年来,国内外在含氟废水处理研究方面开展了大量工作,在除氟的基础理论及除氟工艺、方法研究上取得了一些进展。

目前国内外含氟废水的处理方法有多种,主要有化学沉淀法、吸附法、混凝沉降法、电凝聚法、离子交换树脂法、反渗透法、液膜法、电渗析法等,经常采用的方法是化学沉淀法、吸附法、混凝沉降法,其他方法应用较少。化学沉淀法是含氟废水处理最常用的方法,在高浓度含氟废水预处理应用中尤为普遍。沉淀法系加化学品处理,形成氟化物沉淀物或氟化物在生成的沉淀物上共沉淀,通过沉淀物的固体分离达到氟离子的去除。因此,其处理效率取决于固液分离的效果。常用的化学品有石灰、电石渣、磷酸钙盐、白云石或明矾等。

一、化学沉淀法在含氟废水的应用及进展

1 石灰沉淀法

对于高浓度含氟工业废水,一般采用石灰沉淀法,利用石灰中的钙离子与氟离子生成 CaF_2 沉淀而除去氟离子。石灰投加的方式可采用投加石灰乳或投加石灰粉,一般情况下,投加石灰粉适合在酸性较强的场合,投加石灰乳多在 pH 值相对较高的场合。石灰的价格便宜,但溶解度低,因此很多时候只能以乳状液投加,由于生成的氟化钙沉淀包裹在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒的表面,使之不能被充分利用,因而用量大。除去 1mg 氟理论上约需要消耗氧化钙的量为 1.47mg,但由于废水中其他物质的影响以及氧化钙除氟效果比较差,实际处理过程中,石灰投加量往往需要过量 50%以上^[1]。张希祥等^[2]提出以氧化钙粉末代替石灰乳处理高浓度含氟废水,可使废水中 F 含量降到 10mg/L 以下,该方法可节约处理成本 70%~80%,回收纯度 80%以上的氟化钙,实验得出适宜的处理工艺条件:氧化钙实际用量为理论用量的 11 倍,搅拌时间为 60min,温度为 60~80℃。

单一使用石灰作除氟剂,即使 pH 高达 12 以上,也只能使沉淀后出水含氟控制在 15~20 mg/L 左右,很难达到 GB8979-96《污水综合排放标准》一级标准要求。原因是,一方面由于石灰乳的溶解度较小,未能提供充足的 Ca^{2+} 使之形成 CaF_2 沉淀;另一方面新生成的 CaF_2 微粒具有一定的溶解度(18℃时为 16.3mg/L),废水中 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 离子吸附在反应中所形成的 CaF_2 微粒上,影响生成 CaF_2 的反应快速进行。因此,在除氟处理中,常将石灰与其它可溶性钙盐联合使用。

用水溶性较好的钙盐(如 CaCl_2)作为石灰的补充,其实际用量为理论用量的 2 倍左右。这可能是因为, Ca^{2+} 和 F 生成 CaF_2 的反应速度较慢,达到平衡需要较长的时间,为使反应速度加快,须使得加入的 Ca^{2+} 和水中 F 的摩尔比达 2 倍以上,以致 CaCl_2 的投加量常高达 500~1200 mg/L。投加 CaCl_2 作为补充除氟剂,一般在投加石灰后的上清液中进行。这样一方面可以控制相对较低的一段中和 pH,还可能在二段中和沉淀中投加 CaCl_2 能取得较好的除 F 效果。

对于 pH 偏中性的废水,可直接投加 CaCl_2 作除氟剂,再配以凝聚剂,可使废水中 F 降至 10mg/L 以下。如罗彬^[3]在利用萤石矿处理高氟废水研究发现,在萤石矿选矿废水(pH9~10)中加入 CaCl_2 、碱式氯化铝、聚丙烯酰胺等药剂,搅拌 2~10min,三种药剂的投加顺序对处理效果无明显影响,通过向尾沙库前的尾沙池投加药剂,利用砂泵和输送管道混合,在尾沙库内沉淀,进库废水含 FT 2400~9400mg/L, F20~40mg/L,尾沙库出水含 F<10mg/L,此类废水处理采用库前处理较库后处理可节省基建投资 40%,运行费用节约 27%左右。

2 电石渣沉淀法

在含氟废水实际处理过程中更多的是使用更廉价的电石渣(废渣)来代替石灰。电石渣是生产乙炔气、聚氯乙烯、聚乙烯醇等产品排出的废渣,其主要成分是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。

电石渣代替石灰石处理含氟废水,其基本原理与石灰石处理基本一致,但处理效果优于石灰法,且沉渣易于脱水和沉淀。按废水 10%的比例,将电石渣投入废水中,用机械搅拌中和,控制 pH=5.5~6.5,排入沉淀池,中和效果与石灰石相似,但沉降速度比石灰快 2-3 倍,并且进一步降低了处理费用,达到以废治废的目的。

3 钙盐与磷酸盐、铝盐或镁盐的共混沉淀法

近年来有些研究者提出在投加钙盐的基础上联合使用镁盐、铝盐、磷酸盐等共混工艺,处理效果比单纯加钙盐效果好,可使废水中的氟浓度降至更低。主要原因是形成了新的更难溶的含氟化合物。闫秀芝、王淑芬等^[4]用钙盐和磷酸盐的共混去除废水中的氟离子,钙盐、磷酸盐和废水中的氟离子生成氟磷酸钙,从而去除废水中的氟,可采用的磷酸盐有 NaH_2PO_4 、六偏磷酸钠、化肥级过磷酸钙等。其工艺过程为:先在废水中加 CaCl_2 ,调 pH 至 9.8~11.8,反应 0.5h, 然后加入磷酸盐,再调 pH 为 6.3~7.3,反应 4~5h,最后静置澄清 4~5h,出水氟的浓度降至 5mg/L,钙盐和磷酸盐和氟三者摩尔比为 15~20:2:1。文献^[5]中报道了一种用 CaCl_2 和 AlCl_3 联合处理含氟废水的方法,其工艺过程为:先在废水中投加 CaCl_2 ,搅溶后再加入 AlCl_3 ,混合均匀,最后用 NaOH 调 pH 至 6~9,沉降 15min 后进行砂滤,出水氟质量浓度为 5mg/L。两种盐的投加量按 CaCl_2 、 AlCl_3 及水中氟的摩尔比为 0.8~1:2~2.5:1 计量。

CaCl_2 和 AlCl_3 合用时,形成一种由 Ca、Al、F 组成的络合物沉淀,其具体组分和结构尚待进一步研究。一些由多种元素组成的氟化物,比单一元素组成的氟化物具有更低的溶解度,对它们形成条件的研究,有助于除氟工艺的改进和新方法的研究和开发。此工艺过程为:先在废水中投加氯化钙,搅溶后再加入三氯化铝,混合均匀,然后用氢氧化钠调 pH 至 7-8。沉降 15 min 后砂滤,出水氟离子浓度为 4mg/L。氯化钙、三氯化铝和氟的摩尔比为 (0.8~1):(2~2.5):1。

CaCl_2 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 或 PAC 合用的工艺过程为:向废水中投加石灰乳,调节 pH 在 6-7.5,投加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 或 PAC 生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 混凝体,吸附水中 CaF_2 及 F,沉淀后除去。其除氟效果与投加铝盐量成正比。若兼投水玻璃,既可减少 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 用量,又可提高除氟效果。加明矾除氟基本上是一种共沉淀现象,因而氟离子是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀物去除的。据报道,初始[F]=1000 mg/L,当 pH 在 6-7 之间时,先以石灰沉淀法降到 5-5.2 mg/L,再以明矾凝聚法降到 1.7mg/L,其氟的最终含量与最初含量关系不大,而与处理时的 pH 值和明矾量有关。钙盐—镁盐法中,镁盐可采用 MgSO_4 、 MgCl_2 、白云石等。钙盐—镁盐法的一般工艺过程是,先向废水中投加石灰乳,调节 pH 在 10-11 之间,然后投加镁盐,生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 混凝体,吸附水中 CaF_2 及 F,沉淀后除去。镁盐投加量 F: Mg=1:12~18。采用石灰—镁盐法的缺点在于会使出水硬度增大^[6]。

4 诱导沉淀技术

目前在水处理领域,成功开发了一些新型的化学沉淀技术,其共同特点是在沉淀反应体系中加入粒状固体物质以促进沉淀结晶、沉降迅速进行,使工艺时间大大缩短,从而克服了传统化学沉淀法的缺陷。因固相杂质加速晶核出现的作用实际上为诱导作用,故将这种新型的化学沉淀技术称为诱导沉淀结晶技术,将所用的固相物质统称为诱晶材料。该技术已在水质软化及废水处理等领域得到应用。

诱导沉淀结晶技术的主要方式有流化床结晶、诱垢载体沉积式除垢和结晶沉淀—膜滤技术。流化床结晶技术使用的反应器有流化床结晶器(Fluidizedbed crystallizers,简称 FBCS 或 FBC)、照粒反应器(Pelletreactor)、流化床反应器(Fluidizedbed reactor,简称 FBR),其技术核心是在反应器底部填充适当的粒状诱晶材料(一般为 0.3~1.0mm 砂粒),将水或废水泵入反应器底部以使诱晶材料处于流化态,通过加入化学试剂使目标组分在诱晶材料上沉淀结晶,随着沉淀结晶诱晶材料不断增长、变重,逐渐沉到反应器底部,定期放出一定大颗粒的诱晶材料,其含水率低,不需脱水、干化处理。到目前为止,已出现四种类型流化床结晶反应器: Spiractor、Black pool、Amsterdam、Woerden^[7]。粒丸反应器将传统化学沉淀中的凝结、絮凝、泥水分离、污泥脱水四步合为一步完成,所得粒丸纯度较高,同时可回收沉淀物质。反应器上部一般均为圆柱形,其结构应满足以下原则:推流水、水和试剂均匀混合、粒子按粒径分级、反应器底部的密度和比面积大。诱晶材料的选择原则为:密度大、无磁性、无腐蚀性,石英砂、银砂、石榴石、大理石渣、精矿等均可作为诱晶材料。分析认为,诱晶材料粒径、形状、密度、强度的选择原则与生物流化床载体相同。

去除氟离子有专利介绍了柱状流化床结晶器脱除废水中氟的方法。Krisrel Vanden Broeck 等^[8]利

用 Crystalactor 流化床反应器处理半导体工业的含 HF 废水, CaF_2 结晶在反应器内的砂粒上, 为了避免局部过饱和, 含钙溶液宜采用多点进入, 单点进入时氟的最大负荷为 $3.5\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, 而多点进入时氟负荷可达 $7\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。Yang^[9]认为, 在用沉淀法处理低浓度 (50mg/L) 含 F 废水时, 加入 4mg/L 新形成的 CaF_2 沉淀作为晶种, 可大大增强对 F 的去除效果。

低氟浓度废水钙盐沉淀法处理效果不佳, 主要可能是因为诱导沉淀形成的晶核很难生成, 可采用加入新形成的 CaF_2 沉淀作为晶种, 可增强对 F 去除效果。王而力等^[10]研究了低氟浓度条件的氟化钙沉淀反应行为和氟化钙晶核对氟化钙沉淀反应的作用, 结果表明: 低氟浓度条件下, 诱导沉淀形成的晶核很难生成, 致使氟化钙沉淀难以生成, 而加入氟化钙晶核可以促进氟化钙沉淀生成, 氟化钙晶核既可降低沉淀反应启动钙浓度; 在相同钙浓度的条件下, 又可使废水中氟浓度降得更低, 在处理低氟浓度的废水中, 氟化钙晶核的适宜用量为 2.5kg/T 废水。有研究者认为在低氟浓度废水中 SiF_6^{2-} 或 PO_4^{3-} 的存在是造成对 F 的去除效果不好与不稳定的主要原因, 降低 pH, 可减少 SiF_6^{2-} 和 PO_4^{3-} 的不利影响, 并用几种实际的电子废水进行了验证, 要有效地除去 SiO_2 与 F 比值高的废水中 F, pH 应当低于 9, 处理 PO_4^{3-} 浓度比较高的废水, 甚至需要将 pH 值降到更低。还有研究还发现, 晶体生成法对处理 PO_4^{3-} 浓度高的废水也是有效的。在处理低浓度 (50mg/L) 含 F 废水时, 先将少部分废水与全部剂量的 Ca^{2+} 混合, 然后再与剩余的废水混合, 明显地改善了 F 的去除性能, 并可用来代替加入晶种的方法。

诱导沉淀结晶技术是一种新型的化学沉淀技术, 其中的流化床结晶技术已用于水质软化及废水中重金属离子、磷酸盐、氟离子的脱除, 该技术将传统化学沉淀中的凝结、絮凝、泥水分离、污泥脱水四步合为一步完成, 克服了传统的化学沉淀法沉淀结晶速度慢、固液分离慢、污泥含水率高、需要复杂的污泥脱水处理的缺点^[11]。

5 结论与展望

化学沉淀法具有方法简单、处理方便、成本低、效果好的特点, 是目前工业上广泛应用的方法。利用化学沉淀法可以处理高浓度的含氟废水, 氟离子初始浓度为 $1000\text{-}3000\text{ mg/L}$ 时, 石灰法处理后的最终浓度可达 $20\text{-}30\text{ mg/L}$ 。但在一定程度上存在处理后出水很难达标、泥渣沉降缓慢且脱水困难等缺点, 常常需要添加氯化钙或其他混凝剂, 使沉淀加速。设法提高钙离子浓度及保持高的 pH 而使氟化钙沉降是降低氟离子浓度的主要途径。

对于高浓度含氟废水的处理, 一般联合使用化学沉淀法和混凝沉淀法, 低浓度含氟废水则可采用吸附法或混凝沉淀法。但在传统的钙盐沉淀法的基础上联合使用磷酸盐、镁盐、铝盐, 比单纯使用钙盐除氟效果要好。采用一些新技术、新方法可提高氟的去除率, 如戈尔膜过滤技术。目前, 人们已认识到除氟机理主要有生成难溶氟化物沉淀、离子交换或配位体交换、物理和化学吸附和络合沉淀等, 在除氟处理过程中各种除氟机理有可能同时发生, 开展除氟机理的研究工作, 有助于现有除氟工艺的改进和一些新的除氟方法与药剂的研究开发。

参考文献

- [1] 韩建勋, 贺爱国. 含氟废水处理[J], 有机氟工业, 2004 年, 第 3 期 27-36
- [2] 张希详, 段德智. 氯化钙粉末处理高浓度含氟废水的实验研究[J], 四川大学学报(工程科学版), 2001, 33(6):111-113
- [3] 罗彬. 萤石矿高氟废水处理[J], 冶金矿山设计与建设, 1998, 30(4):55-58
- [4] 闰秀芝, 王淑芳. CaCl_2 加磷酸盐处理含氟废水的探讨[J], 环境保护科学, 1998, 24(2):12-14
- [5] 凌波. 铝盐混凝法沉淀降氟[J], 水处理技术, 1993, 16(6):418
- [6] Saha, S. Treatment of Aqueous Effluent for Fluoride[J]. Water Research.1993, 27(8):1347-1350
- [7] Willard Harms Jr, Robinson Brace. Softening by fluidized bed crystallizers [J]. Environmental Engineering, 1992, 118(4):513-529.
- [8] Horng ren yang, Lee Mao sung, Liao Chi chuang. Crystal lization process for removing fluoride from wastewater [P].US:6235203, 2001-05-22.
- [9] Min Yang .Precipitive remove alof fluoride from electronics wastewater[J]. Environmental Eengeering, 2001,

- [10] 王而力, 刘子愉. 氟化钙晶核在处理低氟浓度含氟废水的作用[J], 辽宁城乡环境科技, 2001, 21(1):21-24
[11] 陈平, 金奇庭. 诱导沉淀结晶技术在水处理中的应用, 中国给水排水, 2004, 20(9):24-26

高浓度氨氮废水的短程硝化研究

王 厦 冯晓西

(华东理工大学环境工程研究所, 上海 200237)

摘要: 通过采用普通好氧活性污泥驯化培养启动亚硝化反应器, 探索了在本实验室条件下, 亚硝化反应的最适条件。结果表明, 在温度(T)为 35℃、pH 值为 7.5 左右, 初始污泥浓度 0.7g/L 时, 控制较高的初始进水氨氮浓度和较低的 DO 浓度有利于亚硝化反应的启动; 驯化后, 反应器内氨氮处理效果良好, 即使进水氨氮浓度高达 2400mg/L 时, 氨氮去除率也能达到 95% 以上; 在本实验中, 亚硝化的最适宜条件为: 温度: 29~35℃、pH 值: 7.0~8.0, 同时实验结果表明在一定范围内, 溶解氧浓度越高, 亚硝化反应速率越快; C/N 过高会严重抑制亚硝化反应。
关键词: 高浓度氨氮废水; 短程硝化; 生物降解

随着城市化和工业化程度的不断提高以及在农业中化肥和农药的广泛使用, 氮、磷等营养物质引起的水体富营养化问题日益突出, 危害严重^[1]。尤其是工业生产中排放的废水, 如化肥、焦化、味精、石油精炼及煤加工废水等, 含氮量较高, 而且废水中 C/N 比较低。若采用常规的全程硝化反硝化工艺很难满足这类高氨低碳废水的处理要求。

上个世纪九十年代末期, 荷兰学者 C. Hellinga 等人开发了 SHARON 工艺^[2], 发现了短程硝化反硝化这一新型脱氮途径, 这一途径具有节约能源、碳源, 减少污泥产量和占地面积省等几个大优点, 因此自开发以来成为国内外污水处理专家的重视^[3,4,5], 并成为污水生物脱氮研究领域的热点。

本实验着重研究了短程硝化对于高浓度氨氮废水的去除, 并对相关因素进行了动力学分析。研究表明, 经过本实验驯化培养的活性污泥对高浓度氨氮废水有很强的降解能力。不同的温度、溶解氧浓度、pH 值对氨氮降解有显著影响。同时, 废水中有机物浓度也对活性污泥的性状有一定影响。

1 实验部分

1.1 实验水样和污泥

实验中所用的高浓度的氨氮废水采用人工配水。配水的配制是在自来水中投加一定浓度的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaH_2PO_4 及其他微量元素。

实验中所用的污泥取自华东理工大学污水处理站的活性污泥。

1.2 实验装置及方法

整个实验采用连续流进行研究, 实验装置见图 1。

废水经过进水泵从进水桶中输送到反应器底部, 经过反应后从出水口进入到沉淀池的中心管内, 经过沉淀后上清液排出以供测定, 污泥则通过污泥回流泵再输送到反应器内。空气通过气泵, 由气体流量计控制气量, 然后再输送到反应器底部的曝气软管。实验中 pH 采用在线控制, 碱液用 Na_2CO_3 配制, 通过输送泵投加到反应器内。反应器内的温度由带有温度自动控制的加热棒来调节, 温度控制在 35℃ 左右。

反应器采用 CSTR 形式, 由有机玻璃加工而成, 呈圆柱状, 有效容积为 10L。

1.3 分析方法

本实验分析项目与分析方法如下: 氨氮: 蒸馏-纳氏试剂分光光度法; 亚硝态氮: N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法; 硝态氮: 紫外分光光度法; DO: 溶氧仪法; COD: 重铬酸钾法; MLSS: 质量法。