

# 水热结晶法处理含氟废水工艺技术 研究与应用

金 桥\*, 舒伟锋, 贾雪枫, 肖 鹏, 赵 灿

(湖北省宏源药业科技股份有限公司, 湖北省氟化工工程技术研究中心, 湖北 黄冈 438600)

**摘要:**应用水热结晶法对含氟废水进行了研究, 结果表明, 控制矿化剂投加量为 0.04%, 反应温度为 90~95℃, pH 在 8 左右, 反应 4 h 后, 出水氟化物(以 F 计)浓度降至 5 mg/L 以下, 并稳定存在, 满足排放标准要求。另外, 实验过程中发现加压至 3 MPa 的情况下, 出水氟化物(以 F 计)浓度甚至能降至 1 mg/L, 达到饮用水标准。

**关键词:**氟资源; 氟污染; 水热结晶法

**中图分类号:** X52

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2018)05-0194-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.05.044

## Study and application of fluorine-containing wastewater treatment by hydrothermal crystallization method

JIN Qiao\*, SHU Wei-feng, JIA Xue-feng, XIAO Peng, ZHAO Can

(Hubei Fluorine Chemical Engineering Technology Research Center, Hubei Hongyuan Pharmaceutical Technology Co., Ltd., Huanggang 438600, China)

**Abstract:** Application of the hydrothermal crystallization method in the treatment of fluorine-containing wastewater is studied. The results show that the concentration of fluorides (counting on F) in effluent can remain stably below 5 mg·L<sup>-1</sup> and the treated water can meet the discharge standard when the adding amount of mineralizer is 0.04%, the reaction temperature is in the range of 90~95℃, pH is around 8 and reaction lasts for about 4 h. In addition, it is found in experiments that when the pressure increases to 3 MPa, the concentration of fluorides (counting on F) in effluent can be reduced to 1 mg·L<sup>-1</sup>, which reaches the drinking water standard.

**Key words:** fluorine resources; fluorine-based pollution; hydrothermal crystallization

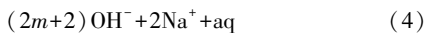
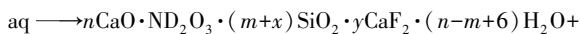
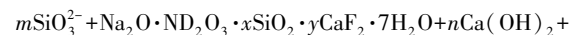
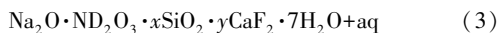
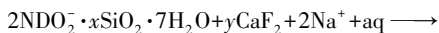
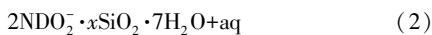
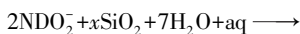
氟化工行业被誉为未来“黄金行业”, 传统氟相关行业主要包括磷肥、玻璃加工、蚀刻、氟化盐、制冷剂等。而随着社会经济的发展, “氟”与新能源行业的联系也日益加深, 尤其是新型含氟锂离子电池电解质材料六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)、四氟硼酸锂(LiBF<sub>4</sub>) 在动力电池领域的广泛使用<sup>[1-2]</sup>。目前六氟磷酸锂的生产制备过程中难免产生一定量的含氟、氯废水, 氟含量在 10% 左右<sup>[3]</sup>。当前对于含氟废水常用处理方法包括沉淀法、吸附法和混凝沉降法<sup>[4-5]</sup>, 其中沉淀法主要应用于工业高浓度含氟废水, 出水氟离子浓度往往难以达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996) 中氟化物(以 F 计) I 级排放标准 10 mg/L。同时由于含氟废水中往往还含有硅(Si)、砷(As)、磷(P)等, 而且通常与氟的结合形式复杂多变, 对废水除氟会产生一些影响, 甚至在实验过程中发现, 处理出水在条件改变的情况下还会出现反弹导致氟含量升高的现象, 不仅造成除氟效率降低, 而且给受纳水体带来了巨大的潜在危害, 因此在处理中必须考虑其对除氟过程的影响。面对当前

日益严格的环保法律法规, 废水未经处理达标必然不允许排放, 废水中氟、氯含量对处理设备存在严重腐蚀作用, 因此, 如何合理处理该废水成为摆在六氟磷酸锂生产企业面前的一道难题。

## 1 工艺原理及流程

### 1.1 工艺原理

通过石灰沉淀法进行简单预处理后, 由于 Ca<sup>2+</sup> 和 F<sup>-</sup> 发生反应生成 CaF<sub>2</sub> 沉淀, 氟化物(以 F 计)能降至 20~30 mg/L<sup>[6]</sup>, 然后含氟工业废水在水热状态下, 通过添加矿化剂(矿化剂为自主研配药剂, 主要成分为铁铝复合试剂配合稀土元素按一定比例组成)后可迅速发生水化反应生成水合物 1 沉淀, 同时以钙盐颗粒为内核, 包裹反应生成的水合物 1, 溶液中的硅酸根离子与表层的水合物 1 反应生成溶解度更小的水化物 2, 包裹在水合物 1 表面, 过程中通过包覆、离子交换、吸附、络合等作用进行深度除氟<sup>[7]</sup>。处理完成, 经过滤清液即为处理出水。过程中发生的主要反应如下。



通过上述反应先去除废水中的 Si, 实现氟硅分离, 同时通过包覆、吸附和离子交换作用将氟沉淀出来, 进而通过分离沉淀物除氟, 出水氟化物(以 F 计)降至 5 mg/L 以下, 满足水质达标排放。

## 1.2 工艺流程

除氟工艺流程如图 1 所示。

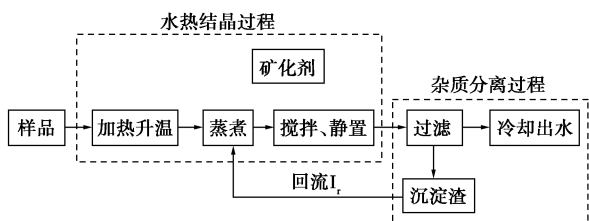


图 1 深度除氟工艺简化流程

## 2 实验部分

### 2.1 原料

预处理水样、矿化剂(矿化剂为自主研配药剂, 主要成分为铁铝复合试剂配合稀土元素按一定比例组成)。

### 2.2 主要设备仪器

塑料烧杯, 电动搅拌器, 平底烧瓶, 恒温水浴锅, 电子秤, 电子天平, 超纯水机, 循环水式真空泵, 氟离子选择电极, 烘箱、水热反应釜。

### 2.3 计算方法

本项目研究的主要目标是针对含氟废水的深度除氟, 即是以降低废水的氟含量为主要目的所展开的研究, 因此本项目的最主要的考核指标是出水氟化物(以 F 计)的浓度, 除氟效率作为比较各因素对出水氟化物浓度的影响大小, 从而判断研究因素对出水氟化物浓度的影响。

(1) 出水氟化物(以 F 计)的浓度  $\leq 5 \text{ mg/L}$ 。

(2) 除氟效率:

$$(\eta) = (C_0 - C) / C_0 * 100\%$$

式中,  $C_0$  为废水进水时的氟化物(以 F 计)浓度, mg/L;  $C$  为废水出水时的氟化物(以 F 计)浓度, mg/L。

## 3 实验结果及分析

反应温度、时间、矿化剂投加量、pH、反应压力等对实验结果具有重要影响, 是本实验的主要研究因素, 本文中围绕反应温度、反应时间和矿化剂投加量、pH、反应压力等因素, 展开实验研究分析。

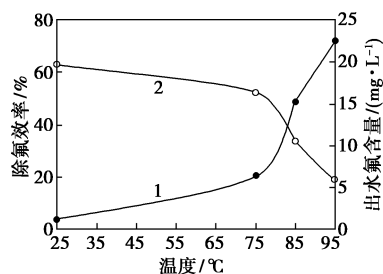
### 3.1 温度对实验结果的影响

在水热反应中, 通常反应温度均在  $100 \sim 1000^\circ\text{C}$ , 而在铝加工业中脱硅过程中最高也可以达到  $200^\circ\text{C}$  以上。在两段脱硅中二段通常是常压下进行的, 温度多在  $95^\circ\text{C}$  左右<sup>[8]</sup>。本研究主要控制温度在  $75 \sim 95^\circ\text{C}$ , 分别选择  $25$ 、 $75$ 、 $85$ 、 $95^\circ\text{C}$  进行不同温度条件下的实验。具体实验数据如表 1。

表 1 温度对反应的影响

温度/ $^\circ\text{C}$	原水氟含量/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	出水氟含量/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	除氟效率/ %
25	20.5	19.70	3.90
75	20.5	16.35	20.49
85	20.5	10.52	48.78
95	20.5	5.77	72.20

从图 2 可以看出, 温度对于反应的除氟效率具有显著影响, 当温度较低时, 除氟效率不高, 如温度为  $25^\circ\text{C}$  时, 除氟效率只有 3%。随着反应温度的升高, 除氟效率也在快速提高, 当温度升至  $90^\circ\text{C}$  时, 除氟效率达到 70%。说明温度对于反应的除氟效率具有显著的影响, 温度越高反应的除氟效率也越高, 因此在综合考虑除氟效率与节能环保下反应温度控制在  $90 \sim 95^\circ\text{C}$  为宜。



1—除氟效率; 2—出水氟含量

图 2 温度对反应的影响

### 3.2 时间对实验结果的影响

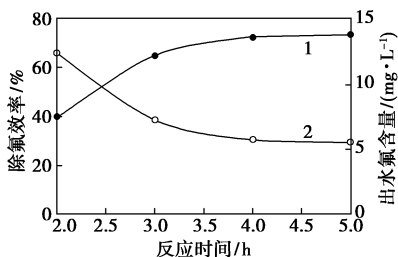
反应时间长短对于化学反应而言具有重要影响, 处理时间太短反应来不及充分进行, 效果不佳; 处理时间过长则反应效率较低。为了研究处理时间对于水化反应除氟的影响, 时间控制在  $2 \sim 5 \text{ h}$ , 分别

设定在 2、3、4、5 h 进行除氟效率的研究,具体结果如表 2。

表 2 时间对反应的影响

时间/ h	原水氟含量/ (mg·L <sup>-1</sup> )	出水氟含量/ (mg·L <sup>-1</sup> )	除氟效率/ %
2	20.5	12.42	39.51
3	20.5	7.27	64.88
4	20.5	5.74	72.20
5	20.5	5.49	73.66

从图 3 可以看出反应时间对整个反应除氟效率的影响较大,当反应时间较短为 2 h 时,除氟效率较低,仅为 40%。可能是反应时间过短,晶核未充分形成,同时对氟离子的吸附也需要一定时间所致。当反应时间延长至高于 4 h 时,除氟效率基本保持不变,维持在 73%左右。因此,考虑到除氟效率提升有限,同时结合节能的考虑,反应时间以 4 h 为佳。



1—除氟效率;2—出水氟含量

图 3 时间对反应的影响

### 3.3 矿化剂投加量对实验结果的影响

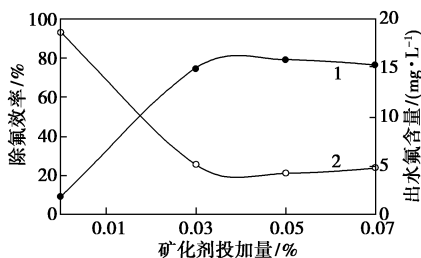
矿化剂在水热反应中具有重要作用,在水热过程中使用广泛,其使用量少,通常能获得较好的结晶效果。根据之前在水热处理过程中得到的经验数据表明,矿化剂的投加量一般低于处理水样 0.1% (按质量计),为获得具体效果进行了如下实验,实验结果如表 3。

表 3 矿化剂投加量对反应的影响

矿化剂投 加量/%	原水氟含量/ (mg·L <sup>-1</sup> )	出水氟含量/ (mg·L <sup>-1</sup> )	除氟效率/ %
0	20.5	18.68	8.88
0.03	20.5	5.13	74.98
0.05	20.5	4.23	79.37
0.07	20.5	4.78	76.68

结合实验结果和分析数据,可以看到矿化剂的投加对于废水的除氟效率具有很显著的影响,在不

投加矿化剂的情况下出水氟含量几乎没有降低,除氟效果微弱,而随着矿化剂的添加,出水氟含量显著降低,表明矿化剂确实对废水的除氟具有重要意义。同时也可以看到当矿化剂的投加量在 0.03% ~ 0.05% 处理出水氟的去除效率均较高,且出水氟含量较低,整体出水氟含量均低于 6 mg/L。且随着投加量的增加除氟效率先提高,后随着投加量的继续增加除氟效率略有降低,在投加量为 0.04% 左右时除氟效率最高,达到 80%,此时出水氟含量约为 4.17 mg/L。综合矿化剂的投加量与除氟处理效果分析,一般建议矿化剂的投加量为 0.04%。矿化剂投加量对反应的影响如图 4 所示。



1—除氟效率;2—出水氟含量

图 4 矿化剂投加量对反应的影响

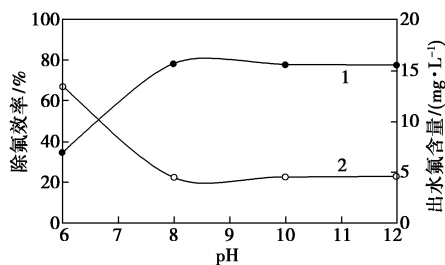
### 3.4 pH 对实验结果的影响

pH 对于化学反应同样具有重要的影响,在很多文献中都有报道,在含氟废水处理中通常要求在碱性环境中进行,本研究主要控制 pH 为 6、8、10、12,主要结果如表 4。

表 4 pH 对反应的影响

pH	原水氟含量/ (mg·L <sup>-1</sup> )	出水氟含量/ (mg·L <sup>-1</sup> )	除氟效率/ %
6	20.5	13.42	34.54
8	20.5	4.47	78.20
10	20.5	4.48	78.15
12	20.5	4.53	77.90

分析图 5 可以看出,pH 对除氟效率也会产生一



1—除氟效率;2—出水氟含量

图 5 pH 对反应的影响

定的影响,当 pH 在 8 左右时,除氟效率达到最大,继续增大 pH,除氟效率基本上维持在一个较稳定的状态,同时不少的文献也都表明,pH 高于 12 对除氟效率效果几乎不产生影响<sup>[9]</sup>。因此,综合成本考虑 pH 的最佳状态应控制在 8 左右。

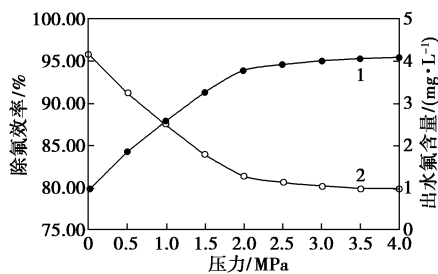
### 3.5 反应压力对实验结果的影响

反应压力对于废水除硅脱氟的影响,在很多文献中都有报道,在铝加工业中通常可以通过加压来取得更好的效果<sup>[10]</sup>。为研究反应压力对处理效果的影响,实验设计采取了梯度加压的方法研究压力对反应效果的影响,压力 0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0 MPa,主要结果如表 5。

表 5 压力对反应的影响

压力/ MPa	原水氟含量/ (mg·L <sup>-1</sup> )	出水氟含量/ (mg·L <sup>-1</sup> )	除氟效率/ %
0	20.5	4.17	79.66
0.5	20.5	3.25	84.15
1.0	20.5	2.48	87.90
1.5	20.5	1.78	91.32
2.0	20.5	1.27	93.80
2.5	20.5	1.12	94.54
3.0	20.5	1.02	95.02
3.5	20.5	0.97	95.27
4.0	20.5	0.95	95.37

分析图 6 可以看出,反应压力对除氟效率会产生明显影响,当反应压力从 0 MPa(常压)逐渐提高至 4 MPa 时,反应的除氟效率也随之提高。加压时除氟效果要明显高于常压,特别是当反应压力提高至 3 MPa 时出水氟化物(以 F 计)浓度甚至达到了 1.02 mg/L,不仅满足污水综合排放标准(GB 8978—1996)中氟化物一级排放标准 10 mg/L,而且已经达到《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)对于氟化物(以 F 计)浓度 1 mg/L 的高级别要求。



1—除氟效率;2—出水氟含量

图 6 压力对反应的影响

## 4 结论与展望

综合以上实验研究,在采用石灰沉淀法进行初步预处理后,经水热结晶处理最终出水中氟化合物(以 F 计)浓度可稳定控制在 5 mg/L 以下,完全满足《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中氟化物(以 F 计) I 级排放标准 10 mg/L 的要求,为行业的健康发展起到了重要的保障作用。

为获得较好的除氟效果,同时满足污水综合排放标准,应控制反应条件如下:①反应温度为 90~95℃;②反应时间控制在 4 h;③矿化剂使用量 0.04%;④pH 控制在 8 左右。

对于废水的加压处理,虽然其处理效果很好,然而目前效果仍不稳定需完善,同时处理过程对设备耐压、蒸汽消耗、系统控制及人员操作等各方面有较严格的要求。在下一步的研究中需对本工艺除氟原理进行深度剖析,以及工艺技术及操作流程进一步完善,使其能够更好地为含氟废水的处理服务,减少环境污染。

## 参考文献

- [1] Kock L D, Lekgoathi M D S, Crouse P L, *et al.* Solid state vibrational spectroscopy of anhydrous lithium hexafluorophosphate (LiPF<sub>6</sub>) [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2012, (1026): 145-149.
- [2] Manoj Kumar Vyas, Amita Chandra. Ion-electron-conducting polymer composites: Promising electromagnetic interference shielding material [J]. *ACS Applied materials & Interfaces*, 2016, (8): 18450-18461.
- [3] 张晓瑜, 兰涛, 武征. 六氟磷酸锂生产的产排污特征分析及污染控制 [J]. *有机氟工业*, 2013, (2): 54-56.
- [4] Kim Young-Im, Baek Mi-Hwa, Kim Dong-Su. Treatment features of fluorine-containing wastewater using calcium as a precipitant for its reuse [J]. *Journal of the Korean Institute of Resources Recycling*, 2007, (16): 27-32.
- [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, 159.
- [6] 陈燎原. 石灰-硫酸铝法处理高浓度含氟废水实验研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2005.
- [7] 刘瑛瑛, 张丽云. 铝酸钠溶液深度脱硅 [J]. *轻金属*, 2011, (10): 17-19, 52.
- [8] 杨小祥. 常压脱硅生产工艺降低能耗的实践 [J]. *能源与节能*, 2015, (9): 92-93.
- [9] 邱秋莺. 含氟废水混凝沉淀处理工艺的研究 [D]. 深圳: 哈尔滨工业大学深圳研究院, 2006.
- [10] 李志国. 常压脱硅与加压脱硅工艺技术比较 [J]. *轻金属*, 2009, (12): 9-11. ■