

酸性含氟废水处理回用工程实例

李万华*,王心齐,金琰斌,马瑞亮

(兰州华星高科技开发有限公司研发设计部,甘肃兰州730050)

摘要:某氢氟酸及制冷剂生产企业废水处理系统工艺流程为:调节池(曝气)→加药反应→絮凝→沉淀→脱硫塔(烟气脱硫)→加药反应→絮凝沉降。先用铝酸钙粉替代传统的石灰乳对含氟废水进行处理,再将处理后的高pH废水直接用于烟气脱硫,既节约了后续调节废水pH用的酸,又节约了烟气脱硫所用的碱,可以做到以废治废,实现了废水、废气达标排放。目前该系统已稳定运行3a,处理后的废水、废气均能达到《无机化学工业污染物排放标准》(GB 31573—2015)直接排放限值要求。

关键词:含氟废水;絮凝沉降;烟气脱硫;脱硫废水;以废治废

中图分类号:X781.3;X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)S1-0307-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S1.051

Engineering cases for the treatment and reuse of acidic fluorine-containing wastewater

LI Wan-hua*, WANG Xin-qi, JIN Yan-bin, MA Rui-liang

(R&D and Design Department, Lanzhou Huaxing High-Tech Development Co., Ltd., Lanzhou 730050, China)

Abstract: The process flow of the wastewater treatment system of a specific hydrofluoric acid and refrigerant production enterprise is as follows: regulating tank (aeration) → dosing reaction → flocculation → sedimentation → desulfurization tower (flue gas desulfurization) → dosing reaction → flocculation sedimentation. Initially, calcium aluminate powder is employed to substitute the traditional lime milk for the treatment of fluoride-containing wastewater. Subsequently, the treated wastewater with a high pH value is directly utilized for flue gas desulfurization. This approach not only saves the acid required for the subsequent pH adjustment of the wastewater but also the alkali used for flue gas desulfurization. It can achieve the goal of treating waste by waste and realize the standard-compliant discharge of wastewater and waste gas. Currently, the system has been operating stably for three years. Both the treated wastewater and waste gas can meet the direct discharge limit requirements stipulated in the "Emission Standard of Pollutants for Inorganic Chemical Industry" (GB 31573—2015).

Key words: fluorine-containing wastewater; flocculation sedimentation; flue gas desulfurization; flue gas desulfurization wastewater; waste treatment by waste

氟化工是化工行业的重要组成部分,由于具有产品性能优异、覆盖领域广泛、产业链完善以及高附加值等优势,被广泛应用于各个行业。氟化工在生产过程中需要大量的氟化氢(HF),而HF的制备中会产生大量的酸性含氟废水和高含量的二氧化硫(SO₂)烟气。其中,含氟废水具有酸性强(pH<2)、氟离子(F⁻)含量高(100~1 000 mg/L)等特点,造成了含氟废水处理的挑战性。目前,由于经济成本与治理技术的限制,含氟废水的处理仍以石灰法处理为主,即利用Ca²⁺可以与废水中F⁻发生反应生成氟化钙(CaF₂)沉淀的原理将F⁻除去。此外,烟气中的SO₂采用脱硫塔通过碱液进行净化处理。

在传统的化学沉淀法中,由于含氟废水中F⁻含量较高,且石灰不易溶解,为了使废水中F⁻能够达标排放,往往会向废水中加入大量的石灰乳,从而导致废水处理后的渣量较多,也造成了相应设备、电

力、人工等浪费。此外,处理后的出水pH往往很高(pH 12.0~13.0),为了废水排放能够满足pH 6~9的标准要求,还需要用大量的硫酸来中和pH,不仅造成了硫酸的大量使用,也促使了废水中硫酸根(SO₄²⁻)含量的增加。

为了解决上述问题,本研究采用铝酸钙粉替代石灰乳进行酸性含氟废水的处理^[1-2]。由于含氟废水酸性较强,和铝酸钙粉极易发生反应,不但中和了废水的酸度,同时也产生了大量的钙离子(Ca²⁺)、铝离子(Al³⁺)和少量的铁离子(Fe³⁺)、硅酸根离子(SiO₃²⁻)。一方面, Ca²⁺可以和F⁻生成氟化钙沉淀物^[3];另一方面, Al³⁺、Fe³⁺、SiO₃²⁻既是除氟剂也是性能良好的絮凝剂^[4-5],多种离子的复合除氟效果远胜于单一离子的除氟效果,大大减少了药剂投加量和废渣产生量。此外,将除氟后的高钙、高pH废水直接用于烟气处理^[6-7],既实现了废水的回用,又节

约了处理成本。本文中充分利用现有资源,实现以废治废,经济合理,对同类型废水、废气的处理具有较高的借鉴与参考意义。

1 工程概况

某氢氟酸及制冷剂生产企业年产氢氟酸 8 万 t、制冷剂 4 万 t,含氟废水主要来源为生产氢氟酸及制冷剂过程中的生产废水,废水排放量为 $300 \text{ m}^3/\text{d}$;该废水酸性强、氟离子含量高,进水水质情况见表 1。企业烟气排放量为 $6\,000 \text{ m}^3/\text{h}$,主要污染物为 SO_2 ,烟气产生情况具体见表 2。

表 1 含氟废水原水水质

项目	pH	悬浮物/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	$\text{COD}_{\text{Cr}}/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$	氨氮/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)
数值	1.0~1.2	80.1~85.3	195.1~230.6	33.0~39.0
项目	总氮/($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	总磷/($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	氟化物/($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	
数值	60.2~65.4	2.0~2.5	600.1~800.5	

表 2 烟气污染物产生情况

项目	颗粒物/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	氮氧化物/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	二氧化硫/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	硫化氢/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	氟化物/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)
数值	46.6~ 50.6	4.4~ 5.3	5400.00~ 5800.0	4.2~ 5.0	18.5~ 23.7

该企业废水处理工艺流程主要为:进水→调节池(曝气)→加药反应→絮凝→沉淀→缓冲池→脱硫塔(烟气脱硫)→脱硫废水→絮凝→沉降。经絮凝沉降处理后的脱硫废水用于设备冲洗和喷洒氟石膏。目前处理系统已稳定运行 3 a,处理后的废水能达到回用要求,废气也能达到排放要求。

2 主要工艺及设备

2.1 工艺流程

酸性含氟废水处理回用系统工艺流程如图 1 所示。

该工艺流程主要分 3 段,分别为含氟废水处理系统、烟气脱硫净化系统以及脱硫废水处理系统。

含氟废水处理系统:先在调节池对含氟废水进行曝气,目的是将原水进行充分混合,并利用空气中的氧气氧化去除部分 COD。然后往 1[#]反应池中加入铝酸钙粉、钡-银-镧-锆基离子抑制剂和镁基抑垢剂^[8-9],铝酸钙粉和含氟废水充分反应并中和 pH,产生的 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 SiO_3^{2-} 和 F^- 充分反应^[10-11],

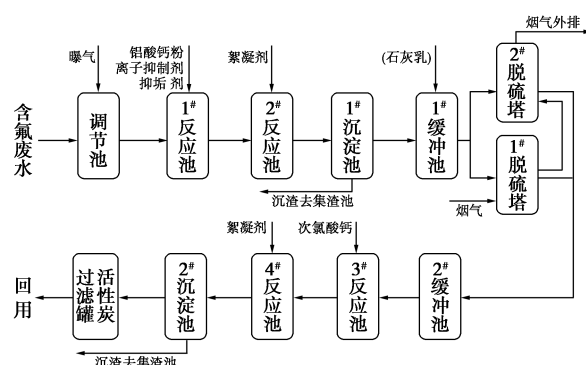


图 1 含氟废水处理及其回用烟气脱硫系统工艺流程

多余的 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 和 SiO_3^{2-} 又发挥了良好的絮凝作用;钡-银-镧-锆基离子抑制剂的作用是抑制 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等离子对除氟的干扰并增强除氟效果^[12];由于处理系统中大量使用了 Ca^{2+} ,加入镁基抑垢剂可以使碳酸钙晶格产生畸变,从而减缓设备及管道结上硬垢。在 2[#]反应池中加入复合絮凝剂,对形成的不溶物进一步絮凝,以达到较好的沉降效果。最后在 1[#]沉淀池进行渣-液分离,沉渣入集渣池,上清液进入 1[#]缓冲池。

烟气脱硫净化系统:将 1[#]缓冲池中的废水引入烟气脱硫净化系统,经脱硫净化后的烟气外排,废水(废浆)进入 2[#]缓冲池;若出现烟气 SO_2 含量突然偏高的突发状况时,可在缓冲池中适量补充石灰乳^[13]。

脱硫废水(废浆)处理系统:在 3[#]反应池中加入次氯酸钙 $[\text{Ca}(\text{ClO})_2]$,目的是去除废水中的 COD,同时也可以氧化未被氧化完全的亚硫酸根离子 (SO_3^{2-}),引入的 Ca^{2+} 可以继续去除 F^- 等^[14-16]。然后在 4[#]反应池中加入复合絮凝剂以增强固液分离^[17],在 2[#]沉淀池进行渣-液分离,沉渣入集渣池,上清液进入活性炭过滤罐^[18],经过滤吸附后的废水用于设备冲洗和喷洒氟石膏。

2.2 主要设备

2.2.1 含氟废水处理系统

该处理系统共设置 1 个调节池、2 个反应池、1 个沉淀池。调节池有效容积 480 m^3 ,内置 2 台潜没式搅拌器和 1 套曝气系统。1[#]反应池内径 $\phi 2\,500 \text{ mm}$,有效容积 10 m^3 ,设置搅拌桨及加药系统。2[#]反应池内径 $\phi 2\,000 \text{ mm}$,有效容积 5 m^3 ,设置搅拌桨及加药系统。1[#]沉淀池为辐流式沉淀池。

2.2.2 烟气脱硫净化系统

该净化系统设置 1 个缓冲池、1 套烟气脱硫系

统、2套罗茨风机。1[#]缓冲池内径 $\phi 5\ 000\ \text{mm}$,有效容积 $60\ \text{m}^3$,设置搅拌桨及石灰乳补入系统;缓冲池的主要用途为收集并储存前系统产生的高pH、高钙离子废水,以供1[#]、2[#]脱硫塔作吸收液使用;在特殊情况下,例如烟气二氧化硫含量突然偏高时,及时补充石灰乳。1[#]、2[#]脱硫塔串联运行,2套罗茨风机1用1备,烟气先通过1[#]脱硫塔,再通过2[#]脱硫塔,经两级脱硫净化后从30 m高烟囱排放。

2.2.3 脱硫废水处理系统

该处理系统设置1个缓冲池、2个反应池、1个沉淀池、2个活性炭过滤罐(1用1备)。2[#]缓冲池有效容积 $80\ \text{m}^3$,设置搅拌桨,主要作用为收集并储存前系统产生的脱硫废水(废浆)。3[#]反应池内径 $\phi 2\ 500\ \text{mm}$,有效容积 $10\ \text{m}^3$,设置搅拌桨及加药系统。4[#]反应池内径 $\phi 2\ 300\ \text{mm}$,有效容积 $8\ \text{m}^3$,设置搅拌桨及加药系统。2[#]沉淀池为辐流式沉淀池。

3 系统运行结果与分析

3.1 系统运行参数

3.1.1 含氟废水处理系统

该系统设计处理量为 $15\ \text{m}^3/\text{h}$,含氟废水在调节池中经混合均匀后,通过提升泵提升至1[#]反应池,后续均为高位自流,节能减耗。1[#]反应池停留时间40 min,使药剂和废水充分反应,铝酸钙粉加入量为1%~3%,离子抑制剂加入量为 $100\sim 300\ \text{mg/L}$,抑垢剂加入量为 $50\ \text{mg/L}$,2[#]反应池停留时间20 min,复合絮凝剂加入量为 $4\ \text{mg/L}$,1[#]沉淀池有效停留时间为1 h。

3.1.2 烟气脱硫净化系统

该系统设计处理烟气流 $7\ 500\ \text{m}^3/\text{h}$,实际运行 $6\ 000\ \text{m}^3/\text{h}$ 。烟气由风机引入脱硫塔,在1[#]脱硫塔中, SO_2 去除率可达到95%,经2[#]脱硫塔处理后, SO_2 去除率可达到99%以上, SO_2 可达标;此外,HF等废气污染物也得到了有效去除,烟气可做到达标排放。

3.1.3 脱硫废水(废浆)处理系统

该系统设计处理量为 $18\ \text{m}^3/\text{h}$,实际运行 $14\ \text{m}^3/\text{h}$ 。在2[#]缓冲池收集混匀,通过提升泵提升至3[#]反应池,后续均为高位自流。3[#]反应池停留时间40 min,使药剂和废水(废浆)充分反应, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 加入量为 $100\sim 200\ \text{mg/L}$,4[#]反应池停留时间20 min,复合絮凝剂加入量为 $3\ \text{mg/L}$,2[#]沉淀池有效停留时间为1 h,活性炭过滤罐设计处理量为 $280\ \text{m}^3/\text{d}$ 。

3.2 系统运行效果

目前,系统已经稳定运行3 a,处理后的废水、废气均能达标。处理后含氟废水各污染物排放浓度见表3。

表3 处理后废水排放浓度

项目	pH	悬浮物/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\text{COD}_{\text{Cr}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	氨氮/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
排放标准	6.0~9.0	<50.0	<50.0	<10.0
数值	12.0~13.0	8.0~13.5	6.1~10.0	2.3~5.7
项目	总氮/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	总磷/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	氟化物/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	钙离子/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
排放标准	<20.0	<0.5	<6.0	空白
数值	7.3~11.5	0.0~0.3	2.0~3.8	4100.5~4315.0

经脱硫塔净化处理后的烟气各污染物排放浓度见表4。

表4 烟气脱硫净化后污染物排放情况

项目	颗粒物/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	氮氧化物/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	二氧化硫/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	硫化氢/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	氟化物/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)
排放标准	<30	<200	<100	<10	<6
数值	11.4~15.3	1.0~2.5	48.0~59.8	0.1~1.2	0.4~2.3

经脱硫废水处理系统后的废水水质浓度见表5。

表5 处理后的脱硫废水水质

项目	pH	悬浮物/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\text{COD}_{\text{Cr}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	氨氮/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
排放标准	6.0~9.0	<50.0	<50.0	<10.0
数值	6.5~8.8	6.3~7.4	5.5~6.8	1.1~2.6
项目	总氮/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	总磷/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	氟化物/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	钙离子/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
排放标准	<20.0	<0.5	<6.0	空白
数值	5.2~8.3	0.0~0.3	0.8~1.6	51.1~113.5

从表3可以看出,经含氟废水处理系统处理后的废水,除pH以外,其他指标均可达到《无机化学工业污染物排放标准》(GB 31573—2015)的排放要求,且富含 Ca^{2+} 。如表5所示,如果将处理后的废水引入脱硫系统进行烟气脱硫净化后,pH降低,钙离子 Ca^{2+} 也降低,经后续处理,也达到了回用或排放要求。从表4可以看出,处理后的烟气也可达到《无机化学工业污染物排放标准》(GB 31573—2015)的排放要求。

3.3 与企业前期使用传统石灰法在相同进水水质条件下的运行对比

自从现行工艺运行后,与企业前期使用的传统石灰法相比,在进水水质条件相同的前提下,无论从药剂消耗量、污泥产量,出水 F^- 浓度,都有了大幅度的下降,详见表 6,且设备较之前运行更稳定,结垢、淤堵等现象极少出现。

表 6 与企业前期使用传统石灰法在相同进水水质条件下的运行数据对比

项目	药剂消耗量/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	污泥产量/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	出水 F^- 浓度/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
传统工艺	石灰(固体)50~80	41.3~	8.2~
	PAC(液体)10	98.8	20.5
	PAM(固体)0.01		
	浓硫酸(93%)4.8~6.5		
现行工艺	氯酸钙粉(固体)10~30	5.5~	0.8~
	离子抑制剂(液体)0.1~0.3	18.9	1.6
	抑垢剂(液体)0.05		
	复合絮凝剂(液体)0.05		
	次氯酸钙(固体)0.1~0.2		

4 工程经济性分析

4.1 运行成本分析

该企业含氟废水处理及其回用烟气脱硫系统占地面积 $4\ 600\ \text{m}^2$,总投资 890 万元,其中土建投资 385 万元,设备投资 505 万元。该系统日处理含氟废水 $300\ \text{m}^3$,日处理脱硫废水 $280\ \text{m}^3$,日处理烟气量 $144\ 000\ \text{m}^3$,全年运行 320 d。该系统运行成本见表 7~9。

表 7 含氟废水处理系统运行成本

项目	运行费用/($\text{元}\cdot\text{m}^{-3}$)	备注
电费	0.56	空白
药剂费	1.23	药剂包括铝酸钙粉、离子抑制剂、抑垢剂、絮凝剂等
人工费	1.86	定员 9 人,工资 5000 元(人/月)
维修费	0.18	空白
综合成本	3.83	空白

表 8 脱硫净化系统运行成本

项目	运行费用/($\text{元}\cdot\text{m}^{-3}$)	备注
电费	0.0008	空白
人工费	0.0040	人员和含氟废水系统共用
维修费	0.0003	空白
综合成本	0.0051	空白

表 9 脱硫废水系统运行成本

项目	运行费用/($\text{元}\cdot\text{m}^{-3}$)	备注
电费	0.46	空白
药剂费	0.15	药剂包括次氯酸钙、絮凝剂等
人工费	1.80	人员和含氟废水系统共用
维修费	0.14	空白
综合成本	2.55	空白

从表 7~9 可以看出,含氟废水处理系统运行综合成本为 $3.83\ \text{元}/\text{m}^3$,脱硫净化系统运行综合成本为 $0.0051\ \text{元}/\text{m}^3$,脱硫废水系统运行综合成本为 $2.55\ \text{元}/\text{m}^3$ 。

4.2 效益分析

4.2.1 环保效益和社会效益

该企业含氟废水处理及其回用烟气脱硫系统的实施,减少了工业废水以及废气污染物的排放,改善了当地的水环境及空气质量,改善了当地的生态环境,提升了企业形象;同时,也提供了社会就业岗位。

4.2.2 经济效益

该企业含氟废水处理系统中用铝酸钙粉替代了石灰乳,不仅中和了废水的酸度,而且避免了大量的铝盐、铁盐、钙盐等除氟剂的投加,大大减少了加药量和产渣量;与企业前期采用的传统处理法(投加石灰乳)相比,仅药剂及废渣处理费用,可以节约 408.32 万元/a。将处理后的高 pH 废水直接用于烟气脱硫净化,既避免了废水调 pH,节约了酸,又节约了脱硫净化所用的碱液;与企业前期采用碱液相比,可节约费用 186.52 万元/a。将处理后的脱硫废水用于冲洗设备及氟石膏喷洒水,一方面减少了自来水的用量,另一方面也减少了废水的排放量,可节约排污费及自来水费 211.20 万元/a。合计 3 项费用,企业每年可节约 806.04 万元。

5 结论

(1)在含氟废水处理系统中用铝酸钙粉替代传统的石灰乳,大大地减少了药剂的投加量,产渣量也大幅度减少。

(2)将处理后的高 pH 废水直接用于烟气脱硫净化,既避免了废水调节 pH,节约了硫酸,又减少了脱硫所用的碱液。

(3)将处理后的脱硫废水用于设备冲洗和喷洒氟石膏,既减少了自来水的用量,又减少了废水的排放量。

(下转第 315 页)