

污水处理过程中添加除氟剂后氟离子检测值与真实值出现差异的原因研究

李金帅, 蔡连国*

山东产业技术研究院, 山东产研生态环境研究院有限公司, 山东 济南

收稿日期: 2022年11月28日; 录用日期: 2022年12月28日; 发布日期: 2023年1月5日

摘要

水体中的氟(F)含量超标, 会严重影响人体健康, 所以含氟废水的排放有严格标准。本文采用石灰乳除氟 + 除氟剂除氟 + 吸附除氟的三级工序对工业含氟废水进行处理后, 氟离子浓度下降至0.2 mg/L左右。但同时发现除氟后的水样氟离子检测浓度升高, 经实验发现这种现象与除氟过程中加入的除氟剂有关。当Al、Fe离子存在时, 氟离子检测浓度与真实浓度会出现较大偏差, 而检测时加入的掩蔽剂作用有限。Al、Fe、Ca离子存在时, 温度的变化也会影响氟离子的检测。

关键词

含氟工业废水, 除氟剂, 铝铁钙离子, 温度

Study on the Reasons for the Difference between the Measured and Real Values of Fluoride Ion Content after Addition of Defluorinating Agent in Wastewater Treatment Process

Jinshuai Li, Lianguo Cai*

Shandong Institutes of Industrial Technology, Research Institute of Ecological Environment of Sdiit Ltd., Jinan Shandong

Received: Nov. 28th, 2022; accepted: Dec. 28th, 2022; published: Jan. 5th, 2023

*通讯作者 Email: lianguocai@126.com

文章引用: 李金帅, 蔡连国. 污水处理过程中添加除氟剂后氟离子检测值与真实值出现差异的原因研究[J]. 水污染及处理, 2023, 11(1): 8-14. DOI: 10.12677/wpt.2023.111002

Abstract

Excessive fluoride (F) content in water bodies can seriously affect human health, so there are strict standards for the discharge of fluoridated wastewater. In this paper, the fluoride ion concentration decreased to about 0.2 mg/L after the treatment of industrial wastewater by the three-stage process of lime emulsion + defluorination agent + adsorption. However, it was found that the fluoride ion concentration of water samples increased after defluorination. This phenomenon was related to the defluorinating agent added. Al and Fe ions in the defluorinating agent would cause large deviations between the detected values and the true values, while the masking agent added to the detection has a limited effect. The change of temperature in the presence of Al, Fe and Ca ions would also affect the detection of fluoride ions.

Keywords

Industrial Fluorinated Wastewater, Defluorinating Agent, Aluminum, Iron, Calcium Ions, Temperature

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

氟(F)是人体所需的微量元素之一,但超量摄入就会引起氟骨病等,危害身体健康[1]。《生活饮用水卫生标准(GB5749-2006)》规定的生活饮用水含氟化物的最高浓度为 1.0 mg/L [2],《污水综合排放标准(GB8978-1996)》规定氟化物排放一级标准为 10 mg/L [3]。随着氟化工等行业的快速发展,我国含氟废水的排放量必然会逐年增加,对于含氟废水的治理具有重要意义[4] [5]。

在高浓度含氟工业废水的处理过程中,通常采用添加除氟剂的方式达到除去废水中氟离子的目的[6] [7] [8]。一般所用除氟剂为石灰乳液,利用钙(Ca)离子与氟离子形成氟化钙沉淀实现除氟。由于氟化钙沉淀的溶度积常数较大,在严格控制除氟条件的情况下,氟离子的残留浓度仍能达到 10 mg/L [7]。为了实现深度除氟,在采用石灰乳除氟的工艺后,通常再添加含有铝(Al)、铁(Fe)等金属离子的除氟剂(聚合氯化铝、聚合硫酸铁等)进行深度除氟。但在实践中,添加此类含有铝、铁等离子的除氟剂后,会导致氟离子检测浓度与真实浓度出现较大差异。徐荣等人在土壤水溶性氟化物的检测中发现,Al³⁺、Fe³⁺会对检测产生负干扰[9]。

本文以山东某石油化工企业生产过程中产生的高浓度含氟废水为对象,通过两级沉淀+吸附的方式,将含氟量降低到 0.2 mg/L。处理后的废水经一段时间停留后,出现氟离子浓度增长的情况,影响后续排放。本文将对该除氟工艺进行分析,探究除氟过程中加入的 Ca、Fe、Al 离子及温度变化等条件对氟离子浓度变化的影响,以达到稳定出水的目标,并保障氟离子测定结果的准确性及有效性。

2. 材料与方法

2.1. 实验材料

试剂: 氧化钙、氯化钙、聚合氯化铝(PAC)、聚合硫酸铁(PFS)、硫酸铝、氟化钠、柠檬酸钠等均为

分析纯; 实验用水均为去离子水。

实验仪器: PXSJ-216F 型离子计(上海仪电科学仪器有限公司); 氟离子选择性电极; 饱和甘汞电极; 电磁搅拌器、精密 pH 试纸、电子天平等。

2.1.1. 实验水样

实验水样来自于山东某石油化工企业。在某工艺中, 因气体三氟化硼作为聚合催化剂, 产生的高浓度含氟废水($F > 4500$ ppm, $pH > 12$)。

2.1.2. F 离子标准溶液的配制

用电子天平准确称取一定量分析纯 NaF, 配制成三份含氟离子浓度为 10^{-3} mol/L 左右的标准溶液, 贮存于聚乙烯瓶中待用。

2.1.3. 总离子强度调节缓冲液(TISAB)的制备

称取硝酸钠 85 g, 二水柠檬酸钠 58.8 g, 溶于 800 mL 蒸馏水中, 用盐酸溶液调节 pH 为 5.0~6.0 之间, 然后稀释至 1000 mL。

2.2. 实验方法

取自生产现场的含氟废水首先经过滤, 去除固体悬浮物及其他杂质。为了实现石灰乳液除氟的最佳效果, 利用稀盐酸将水样 pH 调节为 7~8。加入石灰乳, 搅拌静置后过滤, 并再次将水样 pH 调节为 7~8, 加入聚合氯化铝与聚合硫酸铁的复合除氟剂。经搅拌、静置、过滤后, 通过氧化铝小球吸附, 得到处理后的水样。

2.3. 分析方法

测定氟离子选择用氟离子选择性电极法, 以 TISAB 溶液为掩蔽剂, 在一定温度及浓度范围内, F 浓度的负对数与氟电极响应电位线性相关。按照氟离子选择性电极的使用要求, 尽可能避免 pH 对氟离子检测的影响, 统一利用稀盐酸溶液或者氢氧化钠溶液将待测水样 pH 调节为 5~6 之间。

3. 实验结果

3.1. 原水除氟后氟离子含量

实验水样来自化工厂生产现场, 除氟工艺为石灰乳除氟 + 除氟剂除氟 + 吸附除氟的三级工序。

图 1 为经过各工序除氟后, 水样的氟离子浓度, 从图中可以看出在在经过第一步氧化钙除氟后, 氟离子浓度由 4517 mg/L 降低到 11.52 mg/L, 说明石灰乳具有优异的除氟效果, 这得益于过量的钙离子, 在溶液中与氟离子形成氟化钙的沉淀, 但氟化钙的溶度积常数较大, 使得钙离子在深度除氟过程中的作用有限。第二步工序向水样中加入一定量 PAC 与 PFS 的复合除氟剂, 利用铝、铁聚合物的絮凝、吸附等作用, 氟离子浓度降低到 2.52 mg/L。最后经过氧化铝小球 4 h 的吸附后, 氟离子的浓度成功降低至 0.2016 mg/L。

后该化工厂反馈, 除氟达标后的废水, 停留一段时间后, 氟离子浓度上升。为解决该问题, 保证出水水质稳定, 在实验室对经过除氟工序后的水样进行持续检测。如图 2 所示, 图中两条曲线分别为经除氟后立即检测的水样以及经除氟后静置 16 h 后检测的水样, 从图中可以看出, 这两种情况下的水样, 氟离子浓度随时间的延长而不断增加, 分别在 72 h、48 h 后氟离子检测浓度达到 1 mg/L, 并在 312 h 后均超过了 5 mg/L。

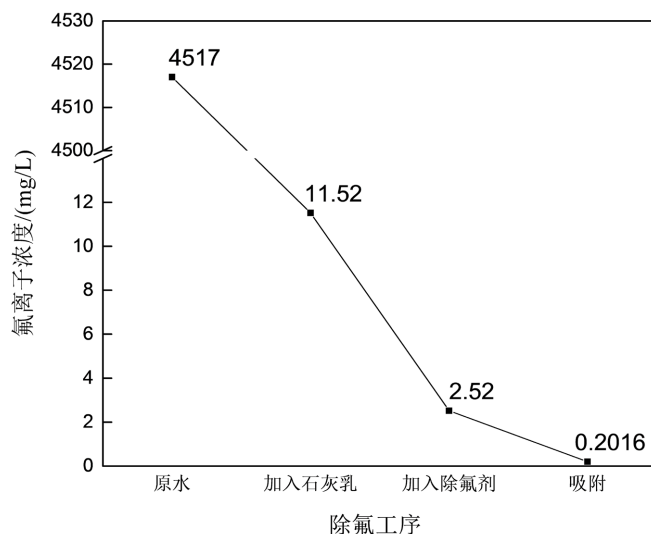


Figure 1. Change in fluoride ion concentration of wastewater after different defluoridation processes

图 1. 含氟废水经不同除氟工序后氟离子浓度变化

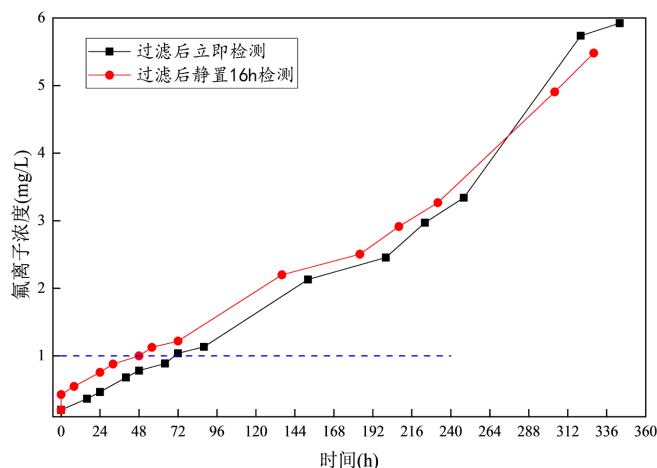


Figure 2. Change in fluoride ion concentration of water samples with time after defluoridation

图 2. 除氟后水样中氟离子的浓度随时间的变化

为排除除氟后溶液中含氟有机物发生解离等反应, 分解出氟离子, 对原溶液进行了 GC-MS 分析, 分析显示水样中含氟有机物为十七烷基七氟丁酸酯, 含量为 0.03%, 其余氟以离子状态存在, 所以含氟有机物不是影响氟离子浓度变化的主要原因。

为探究除氟工序中所使用的除氟剂对氟离子增长的影响, 在配制的 3 份 50 ml 含氟标准溶液(检测浓度分别为 0.9219 mmol/L, 0.9188 mmol/L, 0.9110 mmol/L)中, 分别添加 0.9 mmol 的 Al、Fe、Ca 离子(溶度积均小于各氟化物 K_{sp}), 并持续检测氟离子变化情况。

3.2. 含氟标准溶液添加铝离子

如图 3 所示, 在含氟标准溶液中加入 Al 离子后, 氟离子检测浓度由 0.9219 mmol/L 快速下降到 0.3572 mmol/L, 并随着时间的延长持续下降, 最终 24 h 后趋于稳定。这是由于溶液中的铝离子与氟离子之间形

成络合物, 减少了溶液中游离氟离子的量。同时这种络合物受外部条件的变化而变化, 所以检测时氟离子浓度的发生变化波动。

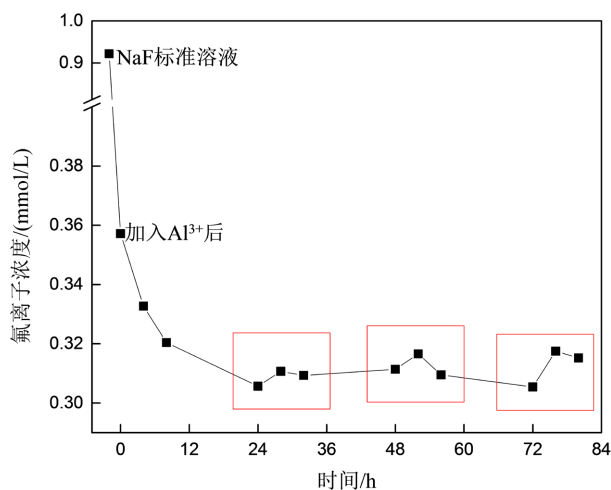


Figure 3. Effect of adding aluminum ions to NaF standard solution on the detectable content of fluoride ions

图 3. NaF 标准溶液添加铝离子对氟离子检测含量的影响

3.3. 含氟标准溶液添加铁离子

从图 4 中可以看出, 添加 Fe 离子后的含氟溶液, 氟离子浓度降低到 0.7508 mmol/L, 随时间增加氟离子浓度逐渐升高, 这与加入 Al 离子后氟离子浓度的变化有所差别, 这是因为 Al、Fe 离子与 F 离子形成络合物的能力存在差别, Al 离子形成的络合物相对稳定, 而 Fe 离子形成的络合物, 在外部条件变化时, 络合物易发生分解, 导致氟离子浓度下降后出现增长的情况。经过 80 h 后, 氟离子浓度上升到 0.8381 mmol/L。所以溶液中存在 Fe 离子比溶液中存在 Al 离子时, 对氟离子浓度的影响更小, 两者存在时, TISAB 溶液作为掩蔽剂防干扰能力有限。

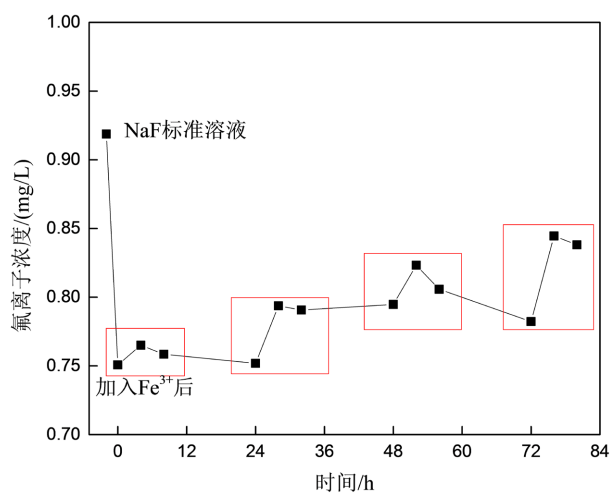


Figure 4. Effect of adding iron ions to NaF standard solution on the detectable content of fluoride ions

图 4. NaF 标准溶液添加铁离子对氟离子检测含量的影响

3.4. 含氟标准溶液添加钙离子

碱土金属在溶液中一般不发生络合反应, 加入 Ca 离子后, 与 F 离子发生静电相互作用, 导致 F 离子在溶液中的活度降低, 同时检测时温度的变化也影响了检测, 导致 F 离子检测浓度小幅度下降, 如图 5 所示。随后浓度上升趋于稳定, 说明 Ca 离子的存在对氟离子的检测影响较小。

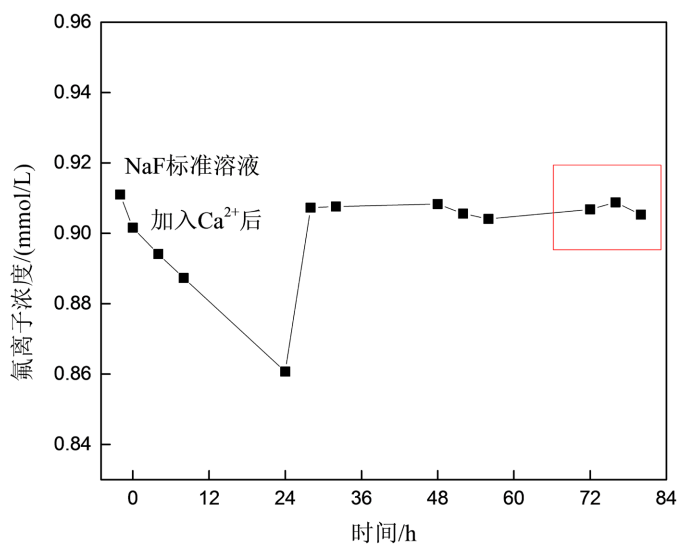


Figure 5. Effect of adding calcium ions to NaF standard solution on the detectable content of fluoride ions

图 5. NaF 标准溶液添加钙离子对氟离子检测含量的影响

3.5. 温度对氟离子去除的影响

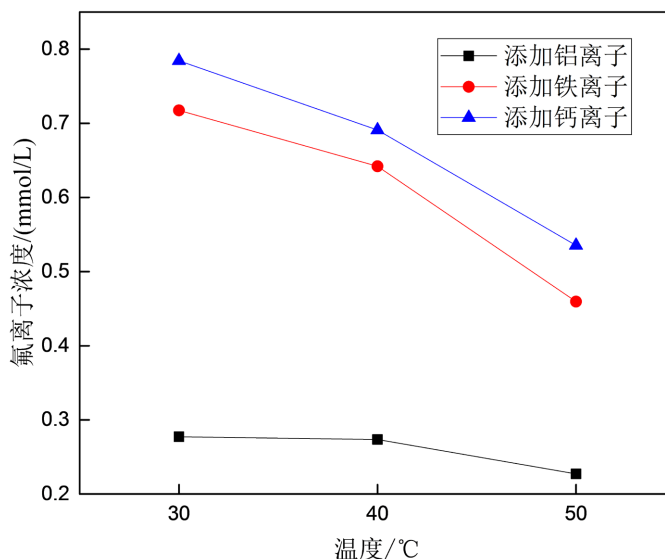


Figure 6. Detected concentrations of fluoride ions at different temperatures after the addition of aluminum, iron and calcium ions to NaF standard solutions

图 6. NaF 标准溶液添加铝、铁、钙离子后, 不同温度下氟离子检测浓度

由图 3~5 红框标注的早中晚三个检测点可以看出, 氟离子浓度呈周期性的变化, 先升高在降低, 这是由于添加 Al、Fe、Ca 离子后温度影响了溶液中的 F 离子浓度, 且 Al、Fe 离子比 Ca 离子受温度影响更加明显。

从图 6 中可以看出, 添加 Al、Fe、Ca 离子后的含氟标准溶液, 氟离子检测浓度均随着温度的升高而降低, 这种变化与图 3~5 红框内所表示的早中晚三个检测时间点时实验室内的温度变化相一致。夏季早上实验室内气温较高, 所以检测浓度低; 随空调降低实验室温度后, 氟离子的检测浓度升高; 下午关闭空调后, 氟离子的检测浓度降低。

Fe、Ca 存在时氟离子受温度影响变化更加明显, 如图 6。因为 Fe、Ca 离子与 F 离子的络合作用较弱, 溶液中游离的 F 离子较多, 温度的升高促进水的电离, F 离子与 H 离子结合形成弱酸 HF, 使得氟离子检测浓度降低。添加 Al 离子后, 游离氟离子浓度较小, 所以受温度影响的氟离子的浓度变化较小。

4. 结论

1) 高浓度含氟工业废水($F > 4500 \text{ mg/L}$)经过石灰乳除氟 + 除氟剂除氟 + 吸附除氟的三级工序处理可以降低到 0.2016 mg/L 。经处理后的含氟废水浓度随停留时间变化而增加, 72 h 后增长至 1 mg/L 。

2) 含氟浓度变化与所加入的除氟剂中的金属离子有关, 虽然加入了 TISAB 溶液作为掩蔽剂, 但其作用有限。Al、Fe 离子影响较大, Ca 离子影响较小。

3) 温度影响氟离子的检测, 水样中存在 Fe 离子与 Ca 离子时, 温度升高会使氟离子的检测浓度大幅度降低, 这与温度升高后, 氟离子与金属离子更容易络合有关。

参考文献

- [1] 张小磊, 何宽, 马建华. 氟元素对人体健康的影响[J]. 微量元素与健康研究, 2006, 23(6): 66-67.
- [2] 金银龙, 鄂学礼, 陈昌杰, 等. GB5749-2006. 生活饮用水卫生标准[S]. 2007.
- [3] GB 8978-2002. 污水综合排放标准[S]. 1998.
- [4] 赵立群. 我国氟化工行业现状分析与建议[J]. 有机氟工业, 2021(4): 49-53, 64.
- [5] 李喜林, 张颖, 曹娟, 等. 氟化工产业园区污水处理工程实例[J]. 水处理技术, 2019, 45(4): 135-138.
- [6] 方佳洁, 祁泓博, 吕龙俊, 等. 化学混凝法处理含氟废水的研究[J]. 辽宁化工, 2021, 50(11): 1648-1650.
- [7] 王杰, 李梅, 张绪锐, 等. 沉淀法处理含氟工业废水的研究现状[J]. 低温与特气, 2021, 39(5): 1-3, 41.
- [8] 谢虹, 贾文波, 吴志刚. 活性氧化铝除氟剂的除氟性能研究[J]. 华中科技大学学报(医学版), 2005, 34(5): 644-646.
- [9] 徐荣, 孙娟, 胡晓乐. 铁和铝离子对土壤水溶性氟化物检测的干扰研究[J]. 环境监测与预警, 2018, 10(3): 21-24.