



首钢低浓度含氟水处理工艺改进及除氟机理探讨

肖洁¹ 朱伟明² 付婉霞³

(1 首钢工学院,北京 100041; 2 首钢污水处理厂,北京 100041; 3 北京建筑工程学院,北京 100088)

摘要 对首钢低浓度含氟废水处理工艺在生产运行中存在的问题进行分析,通过试验得出:硫酸铝投加量为 100~120 mg/L, pH 为 6.8~7 时,可避免酸性水环境对设备的腐蚀,同时氟的去除率可保持在较高水平。并探讨了硫酸铝的除氟机理。

关键词 钢铁废水 除氟工艺 加药量 pH 去除机理

钢铁生产行业中,石灰石和萤石(CaF_2)是炼钢和炼铁过程的辅助原料,由于萤石中含有一定量的氟,在冶炼过程中部分氟以气态的形式进入高炉尾气,形成含有氟的高炉煤气。高炉煤气经过重力除尘,进入洗涤设备,在洗涤煤气时一些矿物质和煤气中的酚、氯、氟等有害物质也被部分地溶入水中,形成了低浓度含氟工业废水,氟的含量为 3~5 mg/L,这部分水与其他工业废水及部分生活污水汇合后进入污水处理厂。

1 首钢污水处理厂生产运行中存在的问题

3.2 CASS 池启动与运行

种泥取自泰安国际学校 CASS 池好氧污泥,投加量为池容的 20%。自厌氧试验开始 2 个月后,对好氧污泥进行驯化。UASB 反应器出水自流入 CASS 池,进水 COD_{Cr} 控制在 800 mg/L 左右,进水量开始控制在 40 m^3/d ,之后每次增加进水量 5 m^3 ,运行 4 周后,镜检可以发现许多新生的菌胶团及豆形虫、钟虫等。

3.3 运行效果

工程运行后,经环保局监测站 72 h 监测,本系统出水各污染物去除率均达到设计要求,其中 COD_{Cr} 去除率约为 98%, BOD_5 去除率约为 99%, SS 去除率约为 98%, NH_3-N 去除率约为 95%。

4 技术经济分析

本工程总投资 143 万元,日处理废水 200 m^3 ,运行费用为 1.12 元/ m^3 ,其中电费 0.4 元/ m^3 ,人工费 0.1 元/ m^3 ,药剂费 0.2 元/ m^3 ,折旧费为 0.42 元/ m^3 。

首钢污水处理厂处理的废水主要产生于烧结、炼铁、炼钢和轧钢工段,SS、COD、BOD 和氟为主要污染物,处理工艺流程见图 1。回用线的机械搅拌混合池加石灰是为了去除暂时硬度。在外排线的混合池加入硫酸是为了调解 pH,以利于除氟^[1]。在原工艺中,设计进出水主要参数见表 1。

经过一段时间的生产运行发现该处理工艺在外排线低浓度氟的去除中存在一些问题:

(1)管道腐蚀严重。其工艺要求澄清池出水 pH 为 6.2~6.5,这种微酸环境使部分管道、设备出现

5 结果与讨论

(1)UASB 反应器设备简单,运行方便,不需填料,建设成本低,污泥量少,易于管理,且 COD_{Cr} 容积负荷高,可达到 5 $\text{kgCOD}_{\text{Cr}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 左右,水力停留时间短,池容小,颗粒污泥浓度高,处理效果好。

(2)调试运行过程中,必须控制 UASB 反应器的温度、pH 和进水负荷,才能缩短调试时间,达到预期效果。随着颗粒污泥的逐渐成熟,污泥床厚度的增加,抗冲击负荷增强。

(3)CASS 池运行稳定,不产生污泥膨胀,本工程从启动运行至今近一年,设施运行良好。由于 CASS 池剩余污泥直接回流到 UASB 反应罐,至今没有排放剩余污泥。

(4) UASB—CASS 工艺具有较好的脱氮效果。

@电话:13583818161
E-mail:gaotd73@tom.com
收稿日期:2004-12-15
修回日期:2005-07-12

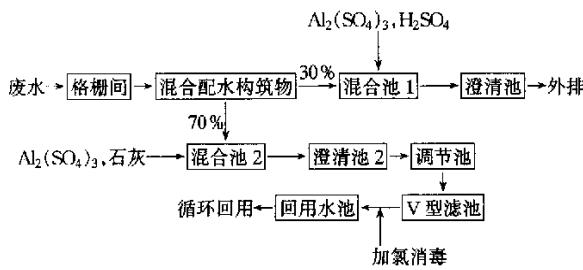


图 1 首钢污水处理厂工艺流程

表 1 原工艺设计进出水水质

指标	pH	SS/mg/L	CODCr/mg/L	BOD5/mg/L	F/mg/L
进水	7~8.5	200	150	40	3~5
回用水	7~8.5	5	30	10	
外排水	6~8.5	30	50	25	3

锈蚀。

(2) 硫酸铝和硫酸消耗量大。在实际生产运行中,由于原水含氟量发生较大波动,硫酸铝的投加量远远高于设计的 120 mg/L,达到 180~200 mg/L;硫酸投加量也高于设计值的 75 mg/L,达 160 mg/L 左右,消耗硫酸 1.5~2 t/d,使水中的含盐量增加,同时硫酸在使用中易发生喷溅和泄漏,使生产中的危险性增加。

(3) 除氟效果不够稳定。出水指标不能完全达到设计要求。

2 除氟工艺改造的试验及运行参数确定

除氟工艺的改造既要满足所需要的酸性环境($\text{pH}=6.8\sim7$)^[2,3],又要降低酸和混凝剂的用量,并能提高混凝沉淀对氟的去除率,提高设备的抗冲击负荷能力,这其中 pH 的调整和混凝剂的投加量是工艺改造的关键。

由于影响混凝沉淀的因素极为复杂,而在实际生产运行中一些工艺参数是固定不变的,无法进行人工干预,所以混凝效果只能靠试验获取。混凝试验是在原设计工艺参数不变的条件下通过改变加药量进行的,试验采用向水样中加入不同浓度的混凝剂进行搅拌,经沉淀后分别测定有关数据,并对数据进行分析。经过大量的试验,其结果见图 2、图 3。

由图 2 可知, pH 越小, 氟离子的去除率就越高, 这说明在酸性环境中有利于氟离子的去除; 加药量多, 去除率高, 由此得到了氟离子去除的主要影响因素及其规律。

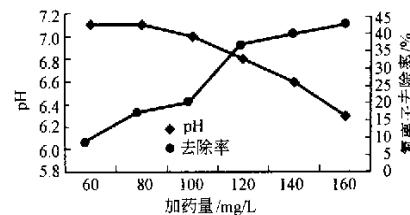


图 2 硫酸铝加药量与溶液 pH 和氟离子去除率的关系

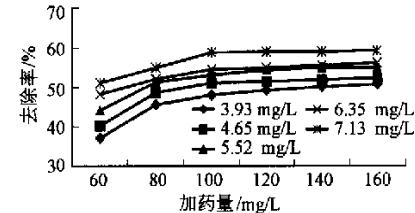


图 3 加药量与氟离子去除率之间的变化规律

在研究最佳运行参数时,采用了 5 种含氟量不同的水样,得到不同加药量条件下的氟离子去除率,见图 3, 经过对试验数据的分析,建议最佳运行参数如下:

(1) 为保证氟离子的去除效果,且不增大硫酸铝的消耗量,最佳加药量应控制在 100~120 mg/L,废水中含氟量较低时可取上限,含氟量较高时可取下限。

(2) 在建议最佳加药量时,对应运行工况的 pH 为 6.8~7,这样既能保证氟离子的去除,也能保证设备不会在酸性环境中受到腐蚀。

3 工艺改进后运行参数在实际生产中的验证

根据试验得出的运行参数,将硫酸铝投加量控制在 100~120 mg/L,此时所得 pH 为 6.8~7,工艺改进前后的水质比较见表 2。

由表 2 可知,首钢污水处理厂在改造之前出水含氟量不够稳定,除氟率虽然保持在 40% 左右,但进水含氟量高时,出水含氟量也高,有时无法达到排放标准($\leq 3 \text{ mg/L}$)的要求。工艺技术改进后氟去除率为 55% 左右,且抗冲击负荷的能力得到明显的改善,出水含氟量均在 3 mg/L 以下,达到了北京地区工业废水的排放要求。

4 混凝法去除低浓度氟的机理分析

4.1 $\text{Al(OH)}_{3(\text{am})}$ 对 F^- 的吸附作用

$\text{pH} \approx 7$ 时,硫酸铝的水解产物以 Al(OH)_3 为主,其中含有 $\text{Al(OH)}_{3(\text{am})}$,而 $\text{Al(OH)}_{3(\text{am})}$ 在除氟



表2 工艺改进前后水中含氟量及其去除率比较

取样次数		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
改进前	进水/mg/L	4.52	5.73	4.24	6.03	7.49	5.92	4.56	4.36	4.52	6.39	4.73	6.12
	出水/mg/L	2.36	3.01	1.77	3.31	3.91	3.33	2.42	2.81	2.86	3.23	2.93	3.41
	去除率/%	47.8	47.5	58.3	45.1	47.8	43.8	46.9	35.6	36.7	49.5	38.1	44.3
改进后	进水/mg/L	7.48	5.5	7.39	6.03	7.49	6.18	5.12	5.58	4.58	6.39	4.73	8.11
	出水/mg/L	2.9	2.47	2.89	2.98	2.47	2.93	2.42	2.81	2.45	2.9	2.93	2.99
	去除率/%	61.2	55.1	60.9	50.6	67.0	52.6	52.7	49.6	46.5	54.6	38.1	63.1

中起主要作用^[4]。pH>7时,Al(OH)_{3(am)}絮体不断减少,絮体发生碰撞凝聚的机会也相应减少^[2,5],因此氟的去除率明显下降,出水含氟量很难达标。

4.2 OH⁻与F⁻的交换作用

对首钢污水处理厂回用线的监测表明,pH≈10时,硫酸铝的除氟效果也较好。这主要是因为pH≈10时硫酸铝主要的水解产物Al(OH)₄⁻同样具有除氟作用,其作用机理是由于F⁻与OH⁻电荷相同、半径及电荷较为接近,Al(OH)₄⁻的OH⁻与F⁻发生交换^[1],从而使出水含氟量降低。这一交换过程是在等电荷条件下进行的,交换后所带电荷不变。

4.3 沉淀物的网捕作用

工艺改进后除氟效果明显好于小试,原因是在进行水样小试时,没有考虑污泥的回流,污泥浓度较低。而在实际运行时,由于污泥回流,澄清池的絮凝反应区和预沉-浓缩区中污泥浓度很高,污泥由大量的絮体组成,回流污泥中除含有部分Al³⁺外,主要成分是粘土颗粒。粘土颗粒具有很大的比表面积,能对水中的F⁻产生网捕作用,使其随污泥从水中分离出来^[6]。除氟工艺改造后实际运行效果好于试验结果就可说明回流污泥对F⁻有着较好的网捕作用。

5 改进后经济及社会效益分析

首钢污水处理厂外排线除氟工艺改进后,全年节约硫酸铝和硫酸的费用25.77万元,取消了硫酸投加系统和设备,提高了首钢污水处理厂运行的安全性,出水完全达到排放标准。由于外排水水质较好,大部分可用于农业灌溉,减少了农业生产使用的新水量。

6 结论

(1)用硫酸铝代替硫酸调节pH,既省去了投加硫酸的设备,降低了生产的危险性,又减少了混凝剂

的用量,同时,可使除氟工艺的抗冲击负荷能力提高,该工艺在首钢污水处理厂的实际运行中取得较好的效果。

(2)进水含氟量为3~7 mg/L时,经济有效的硫酸铝投加量为100~120 mg/L,最佳pH为6.8~7。

(3)pH为6.2~6.9时氟离子与氢氧化铝絮体的吸附作用和pH为10~11时氟离子与羟基氢氧化铝中的羟基发生的离子交换作用,对氟离子的去除起到了很重要的作用。此外氟离子的络合及沉淀物的网捕也发挥了重要的除氟作用。

参考文献

- 王九思,陈学民,肖举强编.水处理化学.北京:化学工业出版社,2002
- 卢建杭,刘维屏,郑巍.铝盐混凝去除氟离子的作用机理探讨.环境科学学报,2000,20(6):709~713
- 张超杰,周琪.含氟水治理研究进展.给水排水,2002,28(12):26~29
- 凌波.铝盐混凝沉淀除氟水.水处理技术,1990,16(6):418~421
- 周钰明,余春香.吸附法处理含氟废水的研究进展.离子交换与吸附,2001,17(5):369~376
- 常青编著.水处理絮凝学.北京:化学工业出版社,2003

@通讯处:100041 北京市石景山区晋元庄路6号

电话:(010)68860082

E-mail:xiaojie0517@163.com

收稿日期:2005-02-01

修回日期:2005-08-11

本期实习责任编辑:郭清斌