

两级沉淀法处理液晶面板生产中含氟废水的研究

金月清¹, 曾 旭²

(1. 中新苏州工业园区环保技术有限公司, 江苏 苏州 215051; 2. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘 要: 采用两级沉淀法对某企业液晶面板生产中产生的含氟废水(氟离子浓度为 60.5 mg/L)进行处理,考察一级沉淀中 pH 值、氯化钙投加量、聚合氯化铝(PAC)投加量、聚丙烯酰胺(PAM)投加量和二级沉淀中 pH 值、PAC 投加量对氟离子去除率的影响,探讨了两级沉淀法的除氟机理,并采用实际工程验证了两级沉淀法的可行性。试验结果表明,在最优反应条件下,一级和二级沉淀法对氟离子的去除率分别为 83.0% 和 77.6%。实际工程应用中,一级沉淀对氟离子的去除率可以达到 70%~85%,出水氟离子浓度基本在 10~20 mg/L;两级沉淀法对氟离子的总去除率可以稳定在 90% 以上,出水浓度低于 5 mg/L,能够满足氟离子达标排放的要求。

关键词: 含氟废水; 两级沉淀法; 氯化钙; 聚合氯化铝; 聚丙烯酰胺

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)21-0109-04

Treatment of Fluoride Wastewater in Liquid Crystal Panel Production by Two-stage Precipitation Method

JIN Yue-qing¹, ZENG Xu²

(1. China - Singapore Suzhou Industrial Park Environmental Technology Co. Ltd., Suzhou 215051, China; 2. College of Environmental Science and Technology, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: A two-stage precipitation method was used to treat the fluoride wastewater (containing 60.5 mg/L fluoride ion). The effects of pH value, calcium chloride dosage, PAC dosage, PAM dosage in the primary precipitation and pH value and PAC dosage in the secondary precipitation on removal rate of fluoride ion were investigated, the mechanism of fluoride ion removal by the two-stage precipitation method was discussed, and feasibility of the two-stage precipitation method was verified by practical engineering. The results showed that the removal rate of fluoride ion by the primary and secondary precipitation methods could reach 83.0% and 77.6% under the optimal reaction conditions. In practical engineering applications, the removal rate of fluoride ion in primary effluent could reach 70% - 85%, and the concentration of fluoride ion in effluent was about 10 - 20 mg/L; the total removal rate of fluoride ion by the two-stage precipitation method was above 90%, and the concentration of fluoride ion was below 5 mg/L. The results illustrated that the two-stage precipitation method could satisfy the fluoride discharge standard.

Key words: fluoride wastewater; two-stage precipitation method; CaCl_2 ; PAC; PAM

近年来,半导体行业迅速发展,我国液晶面板产业的制造能力已接近世界先进水平。但是,液晶面

板生产过程中会产生大量高浓度的含氟废水。目前,对含氟废水的处理方法主要包括化学沉淀法、吸

附法、离子交换法、混凝沉淀法等^[1-2]。其中常规石灰沉淀法生成的氟化钙颗粒极细,沉降速度很慢,难以过滤,滤饼含水量高达70%以上,滤液浑浊且氟离子浓度超标,只能加入3~5倍理论量的石灰乳来改善沉降过滤性能,产生的废渣量巨大^[3]。总体来看,目前国内利用化学混凝沉淀法处理含氟废水的应用较多,即采用沉淀剂与混凝剂、助凝剂联用克服早期沉淀法存在的泥渣沉降缓慢且脱水困难等问题,具有设备操作简便、处理费用低、除氟效果好等优点^[4-6]。吸附法通常只适用于低浓度的含氟废水或对废水进行深度处理,吸附剂再生后可重复使用,但要加特殊的处理剂和特定设备,处理费用往往高于沉淀法,且过程复杂。笔者以液晶面板生产过程中产生的含氟废水为研究对象,为解决常规石灰乳沉淀法处理含氟废水沉降慢和过滤难的问题,针对氟离子浓度采取不同的沉淀过程,以期能够在高效去除氟离子的同时实现较高的经济效益。

1 试验材料与方法

1.1 试验用水

试验所用含氟废水来自苏州某液晶面板生产企业产生的高浓度酸性含氟废水,其pH值为3.5,氟离子浓度为60.5 mg/L。

1.2 试验方法

试验采用两级沉淀法去除废水中的氟离子。第一级,首先调节pH值,然后投加氯化钙,并进行搅拌,再调节pH值,投加聚合氯化铝(PAC)、聚丙烯酰胺(PAM)并搅拌,静置沉淀后取上清液测定氟离子浓度;第二级,取出上清液并投加10%的PAC,调节pH值后再投加0.1%的PAM,静置沉淀后取上清液测定氟离子浓度。

2 结果与讨论

2.1 一级沉淀中pH值的影响

取5份1 L的试验水样,用氢氧化钠将pH值调节至6.5左右,投加氯化钙(500 mg),在转速为200 r/min下搅拌30 min;然后调节pH值分别至7、9、10、11、12,在转速为200 r/min下搅拌30 min;最后投加PAC(100 mg),在转速为100 r/min下搅拌30 min,投加PAM(10 mg)在转速为40 r/min下搅拌30 min,沉淀60 min后测定上清液中氟离子浓度。试验结果表明,当pH值调节至7、9、10、11、12时,对氟离子的去除率分别达到54.3%、67.9%、71.6%、38.5%和15.5%,可见调节pH值为10时对氟离子

的去除率最大。当调节pH值至12和13时,对氟离子的去除率较低,分析原因主要是在添加过量碱的条件下,生成的沉淀会溶解,氟离子会再次溶解到水中,造成对氟离子的去除率下降。因此,在第一级沉淀工艺中,最佳pH值设定为10。

2.2 一级沉淀中氯化钙投加量的影响

在pH值为10条件下,考察氯化钙投加量对氟离子去除率的影响。试验结果表明,当氯化钙的投加量分别为800、1 000、1 100、1 200、1 400 mg时,对氟离子的去除率分别为75.6%、81.1%、82.8%、83.5%和84.5%。可见,一级沉淀工艺中氟离子去除率随着氯化钙投量的增加而增大。由于当氯化钙投加量高于1 100 mg时,对氟离子的去除率提高并不明显,因此在第一级沉淀工艺中,将氯化钙投加量的最佳值设定为1 100 mg。

2.3 一级沉淀中PAC投加量的影响

在pH值和氯化钙投加量均最佳条件下,考察PAC对氟离子去除率的影响。试验结果表明,当PAC投加量分别为50、75、100、125和150 mg时,对氟离子的去除率分别为68.1%、73.3%、83.0%、83.7%和84.1%。可见,氟离子去除率随着PAC投加量的增加而增大,并且当PAC投加量高于100 mg时氟离子去除率增加的幅度不明显,因此,从经济效益角度考虑,一级沉淀过程中PAC的最佳投加量为100 mg。

2.4 一级沉淀中PAM投加量的影响

在上述最佳试验条件下,考察PAM投加量对氟离子去除率的影响。试验结果表明,当PAM投加量分别为7、8、9、10、11、12 mg时,对氟离子的去除率分别为78.5%、81.7%、82.4%、83.0%、82.8%和82.6%。可见,当PAM投加量为10 mg时,对氟离子的去除率最大,因此后续试验中选取PAM的最佳投加量为10 mg。

2.5 二级沉淀中pH值的影响

取5份1 L的一级最优条件沉淀出水(氟离子浓度为22.3 mg/L),投加2 mL的PAC(10%),在转速为200 r/min下搅拌30 min,调节pH值分别为5、6、6.5、7、8,在转速为200 r/min下搅拌30 min。用30%的氢氧化钠调节pH值至8.5后投加5 mL的PAM(0.1%),在转速为40 r/min下搅拌30 min,沉淀60 min后取上清液测定氟离子浓度。结果表明,当pH值分别调节至5、6、6.5、7、8时,对氟离子的

去除率分别为 68.9%、74.6%、75.9%、77.6%、73.8%。可见,随着 pH 值的增加,对氟离子的去除率先增大后减小,且 pH 值为 6.5 时出水氟离子浓度已满足要求,考虑到经济性,在二级沉淀处理过程中确定最佳 pH 值为 6.5。

2.6 二级沉淀中 PAC 投加量的影响

在上述试验过程中(氟离子浓度为 17.36 mg/L),考察二级沉淀中 PAC 投加量对氟离子去除率的影响。结果表明,当 PAC 投加量为 1、2、2.5、3 mL 时,系统对氟离子的去除率分别为 29.5%、53.7%、54.8%、55.7%。可见,二级沉淀处理过程中,在其他运行条件相同的情况下,氟离子去除率随着 PAC

投加量的增加而增大,但当 PAC 投加量达到 2 mL 以上时,对氟离子的去除率变化不大,因此确定二级沉淀过程中 PAC(10%)的最佳投加量为 2 mL。

2.7 高浓度含氟废水的两级沉淀处理

取 3 份 1 L 含高浓度氟离子的废水(浓度为 60.5 mg/L),初始 pH 值为 3.5,一级沉淀中调节 pH 值至 9,并投加氯化钙和 PAC,考察二级沉淀工艺中 3 种混凝剂对氟离子的去除效果,结果见表 1。可知,一级出水中氟离子浓度为 15.78 mg/L。采用 3 种混凝剂进行二级沉淀处理,最终出水中氟离子浓度均可达到 2 mg/L 以下。因此,两级沉淀法处理高浓度的含氟废水能够满足氟离子达标排放的要求。

表 1 两级沉淀法处理高浓度含氟废水的效果

Tab.1 Removal effect of F^- by two-stage precipitation method

一级沉淀	一级沉淀出水中氟离子浓度/($mg \cdot L^{-1}$)	二级沉淀	二级沉淀出水中氟离子浓度/($mg \cdot L^{-1}$)
3 mL 的氯化钙 + 1.5 mL 的 PAC	15.78	1.3 mL 的 PAC(Al 为 10%)	1.42
3 mL 的氯化钙 + 1.5 mL 的 PAC	15.78	1.3 mL 的 $AlCl_3$	1.59
3 mL 的氯化钙 + 1.5 mL 的 PAC	15.78	1.3 mL 的 $Al_2(SO_4)_3$	1.83

关于两级沉淀法除氟的机理分析如下:第一级,调节 pH 值使废水呈强碱性,由于氢氧化钙在水中存在着溶解平衡,通过添加 PAC 和 PAM 形成沉淀进而能够促进对氟离子的去除;第二级,采用无机高分子物质 PAC,通过在水中电离和水解等化学作用,生成具有较大表面积的无定形 $Al(OH)_3$ 胶体,通过胶体的压缩双电层、吸附电中和、吸附架桥和沉淀物网捕等作用对氟离子产生氢键吸附,同时氟离子会与溶液中无定形 $Al(OH)_3$ 胶体中的 OH^- 发生等电荷交换,进而产生强化去除氟离子的效果。

2.8 两级沉淀处理法的工业化应用

图 1 展示了两级沉淀法去除氟离子的工业化应用效果。

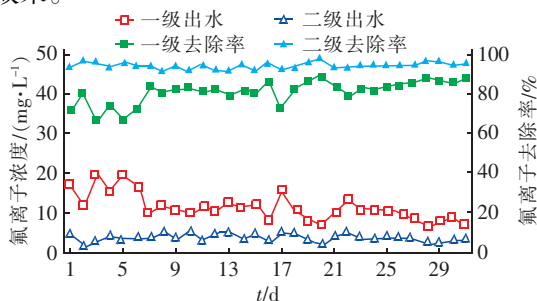


图 1 两级沉淀法去除氟离子的工业化应用效果

Fig.1 Removal effect of F^- by two-stage precipitation method in practical application

从图 1 可以看出,运行 10 d 以后,一级沉淀出水中氟离子浓度基本在 10 mg/L 左右,对氟离子的去除率可以达到 70%~85%。二级沉淀出水中氟离子浓度均低于 5 mg/L,两级沉淀法对氟离子的总去除率可达 90% 以上。可见,采用两级沉淀法能够有效处理高浓度含氟废水,且能够满足氟离子达标排放的要求。

3 结论

① 对某企业液晶面板生产中产生的含氟废水(氟离子浓度为 60.5 mg/L)进行处理,采用氢氧化钠将 pH 值调节至 6.5 左右,投加氯化钙(1 100 mg/L)后在转速为 200 r/min 下搅拌 30 min,然后调节 pH 值至 10 在转速为 200 r/min 下搅拌 30 min,投加 PAC(100 mg/L)在转速为 100 r/min 下搅拌 30 min,投加 PAM(10 mg/L)在转速为 40 r/min 下搅拌 30 min,静置沉淀 60 min 后,对氟离子的去除率可以达到 83.0%。

② 对一级最优条件下的沉淀出水(氟离子浓度为 22.3 mg/L)进行二级沉淀处理,投加 2 mL/L 的 PAC(10%)后在转速为 200 r/min 下搅拌 30 min,调节 pH 值至 6.5,在转速为 200 r/min 下搅拌 30 min,用氢氧化钠调节 pH 值至 8.5 后再投加 5 mL/L 的 PAM(0.1%),在转速为 40 r/min 下搅拌

30 min,静置沉淀60 min后,对氟离子的去除率可达77.6%。

③ 在工业化应用中,一级沉淀对氟离子的去除率可以达到70%~85%,出水中氟离子浓度基本在10~20 mg/L;两级沉淀法对氟离子的总去除率可以稳定在90%以上,氟离子出水浓度均低于5 mg/L,能够满足对高浓度含氟废水的处理要求。

参考文献:

- [1] 张超杰,周琪. 含氟水治理研究进展[J]. 给水排水, 2002,28(12):26-29.
Zhang Chaojie, Zhou Qi. Advances in F-bearing water treatment[J]. Water & Wastewater Engineering, 2002,28(12):26-29(in Chinese).
- [2] 李雪玲,刘俊峰,李培元. 石灰沉淀法除氟的应用[J]. 水处理技术,2000,26(6):359-361.
Li Xueling, Liu Junfeng, Li Peiyuan. Principle and application of fluoride removal by lime sedimentation method[J]. Technology of Water Treatment, 2000, 26(6):359-361(in Chinese).
- [3] 韩建勋,贺爱国. 含氟废水处理方法[J]. 有机氟工业,2004(3):27-36.
Han Jianxun, He Aiguo. Methods of treatment of wastewater containing fluorine [J]. Organic-fluorine Industry, 2004(3):27-36(in Chinese).
- [4] 唐文浩,饶义平,刘强. 稀土工业酸性含氟废水处理研究[J]. 中国环境科学,1996,16(4):267-270.
Tang Wenhao, Rao Yiping, Liu Qiang. Study on treatment of fluorine-containing rare earth acid wastewater [J]. Chinese Environmental Science, 1996, 16(4): 267-270

(in Chinese).

- [5] 王洪涛,季峻峰,刘连文. 蒙脱石降氟作用的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志,2003,22(1):71-73,76.
Wang Hongtao, Ji Junfeng, Liu Lianwen. An experimental study on defluoridation of drinking water with montmorillonite [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2003,22(1):71-73,76(in Chinese).
- [6] 马艳然,樊宝生,张秋花,等. 粉煤灰处理含氟废水[J]. 水处理技术,1993,19(6):355-359.
Ma Yanran, Fan Baosheng, Zhang Qiuhua, et al. The treatment of fluoride-containing wastewater using fly ash [J]. Technology of Water Treatment, 1993, 19(6): 355-359(in Chinese).



作者简介:金月清(1979-),男,江苏苏州人,硕士,工程师,主要从事工业废水项目的建设及运营方面的工作。

E-mail:jinyq@sz-hkcw.com

收稿日期:2019-04-22

贯彻《中华人民共和国水土保持法》,

建设生态文明