



# 可溶性钙盐沉淀法处理含氟废水的热力学分析及应用设计

贺军四<sup>1,2</sup>, 胡泽宇<sup>1,2</sup>, 蔡沛沛<sup>1,2\*</sup>, 林业伟<sup>1,2</sup>, 蔡耿生<sup>1,2</sup>, 蔡志红<sup>2</sup>, 张晓宏<sup>1</sup>, 刘福平<sup>1</sup>  
(1. 广州有研焊接材料科技有限公司, 广东 广州 510650; 2. 广东省科学院中乌焊接研究所, 广东 广州 510650)

**摘要:** 针对可溶性钙盐处理含氟废水的工艺过程较为复杂,且处理效果存在不确定性问题,通过热力学分析,研究了可溶性钙盐沉淀反应处理含氟废水的过程,揭示了去除 $F^-$ 过程的化学和物理现象,由此设计出两阶段可溶性钙盐处理含氟废水工艺。通过推导出的残余 $F^-$ 含量与 $Ca^{2+}$ 浓度的平衡关系式,计算出残余 $F^-$ 含量低至 $1.91\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,明显低于国家现行的污水处理排放标准。含氟废水两阶段处理工艺:第一阶段,将待处理含氟废水的pH值调整至5.0—6.5,边搅拌边加入氯化钙,其加入量为理论计算总量的1/4,搅拌10 min后静止30 min;第二阶段,将经第一阶段处理后的污水pH值调整至7.5—8.5,加入剩余的氯化钙,搅拌30 min后静止20 min,再加入 $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的聚合氯化铝絮凝剂。结果表明,当氯化钙药剂的实际添加总量为理论计算添加总量的82.29%时,采用两阶段可溶性钙盐处理工艺可去除含氟废水中99.88%的 $F^-$ ,残余 $F^-$ 的含量为 $3.33\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,符合国家现行的污水处理排放标准。当含氟废水中 $F^-$ 含量大于 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,随着可溶性钙盐添加量增加残余 $F^-$ 含量迅速下降;而当含氟废水中 $F^-$ 含量小于 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,随着可溶性钙盐添加量增加 $Ca^{2+}$ 与 $F^-$ 反应的速率减慢,残余 $F^-$ 的含量下降趋缓。可溶性钙盐处理偏碱性含氟废水时,适当提高处理后污水的pH值有助于降低残余 $F^-$ 的含量,同时也能相应地减少 $Ca^{2+}$ 的添加量。若含氟废水处理后的pH值小于处理前时,其pH值下降越少,添加可溶性钙盐的量亦越少。因此,pH值是影响 $Ca^{2+}$ 添加量及处理结果的重要因素。

**关键词:** 可溶性;可溶性钙盐;沉淀反应;处理;氟废水;热力学;沉淀物;pH值

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:1673-9981(2024)05-0819-07

**引文格式:** 贺军四,胡泽宇,蔡沛沛,等. 可溶性钙盐沉淀法处理含氟废水的热力学分析及应用设计[J]. 材料研究与应用, 2024,18(5):819-825.

HE Junsu, HU Zeyu, CAI Peipei, et al. Thermodynamic Analysis and Comprehensive Utilization Design of Fluorine-Containing Wastewater Treatment Using Soluble Calcium Salts Precipitation [J]. Materials Research and Application, 2024, 18 (5) : 819-825.

## 0 引言

氟主要以萤石、冰晶石、氟磷灰石等化合态的形式存在于自然界,其含量达0.06%—0.09%,在元素周期表中位列第13,是人体必需的14种微量元素之一<sup>[1]</sup>。人体若每天摄入生理所需的氟化物(以氟离子计)达1.0—1.5 mg时可预防龋齿,对促进骨骼生长起重要作用<sup>[2]</sup>。但是,长期饮用氟含量超过 $1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水会产生氟斑牙和氟骨病,还可引起体内大部分器官、神经系统和细胞膜等的损害<sup>[2-4]</sup>。因此,饮用水容许的 $F^-$ 含量为0.5— $1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[5]</sup>。

化合态的氟被广泛用于合成化工材料、制造半

导体部件(如硅晶片)、炼铝和铝合金表面处理、钢铁加工、金属选冶等,若对应用过程中产生的含氟废水处理不当,将严重污染环境及危害人体健康<sup>[6]</sup>。随着人们对公共健康和水质日益关注,氟化物污染已成为世界性问题。对此,中国政府高度重视,制定了GB/T 31962—2015污水排入城镇下水道水质标准<sup>[7]</sup>,其中规定除黄磷工业及低氟地区外,直排污水中氟化物最高允许排放的浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。国内外处理含氟废水的方法包括电化学法、离子交换法、吸附法和沉淀法等<sup>[8-9]</sup>。电化学法处理含氟废水,能较好地控制废水含氟量,不需要添加药剂吸附剂和吸附剂再生处理。但是,该法处理的水量较小且耗

收稿日期:2024-01-10

基金项目:广州市产学研协同创新重大专项项目(201704030113)

作者简介:贺军四,硕士,工程师,研究方向为焊接材料。E-mail: hjsxws@126.com。

通信作者:蔡沛沛,硕士,高级工程师,研究方向为焊接材料研发。E-mail: caidpe@139.com。

电大,处理成本较高,因此该法很少采用<sup>[6,10]</sup>。离子交换树脂法处理含氟废水时,对废水水质要求较高,主要用于处理低含氟(最佳除氟容量为5.30 mg·g<sup>-1</sup>)废水<sup>[11]</sup>。阴离子交换树脂处理含氟废水,对F<sup>-</sup>的选择吸附交换能力较低,是处理小水量含氟废水的主要方法。沉淀法是将可溶性钙盐添加到含氟废水中,离解的Ca<sup>2+</sup>与F<sup>-</sup>反应生成CaF<sub>2</sub>沉淀物,从而达到除氟目的。该法尤为适用于处理含氟浓度高的废水,是处理含氟废水常用的方法。但是,CaF<sub>2</sub>沉淀物的理论溶解度在18℃的纯水中仍有16.3 mg·L<sup>-1</sup><sup>[12]</sup>,不能达到国家现行的污水排放标准,需控制处理后污水中CaF<sub>2</sub>沉淀物的饱和溶解度,使其符合国家排放标准<sup>[13-14]</sup>。

可溶性钙盐处理不同含氟废水的工艺技术,需通过可溶性钙盐处理试验确定<sup>[15-16]</sup>。本研究拟对可溶性钙盐处理含氟废水工艺技术的热力学原理进行分析论述,探讨处理过程中的化学反应规律,建立相关影响因素之间的关系,揭示处理过程中化学和物理现象,为设计和激发新的或改进的可溶性钙盐处理含氟废水工艺技术提供指导。同时,在环保治理政策日趋紧缩下,为使节能、环保和绿色成为行业发展主流,各行各业都严格限制工业用新鲜水及废水的排放。通过设计CaCl<sub>2</sub>处理含氟废水的工艺流程,分析CaCl<sub>2</sub>理论和实际用量及处理后废水的pH值对处理结果的影响,丰富水污染治理技术中的化工原理和化学反应,实现废水及废料的综合利用。

## 1 可溶性钙盐处理氟污水的热力学分析

聚焦于可溶性钙盐与F<sup>-</sup>沉淀反应产生CaF<sub>2</sub>沉淀物,对可溶性钙盐沉淀去除F<sup>-</sup>过程进行热力学分析,以期建立可溶性钙盐处理后污水中的Ca<sup>2+</sup>浓度和pH值对残余F<sup>-</sup>含量的影响关系。

### 1.1 可溶性钙盐除氟离子反应的热力学计算

设含氟废水中的氟均为离解的F<sup>-</sup>,在25℃的含氟废水中加入可溶性钙盐(完全离解,下同)。根据GB/T 31962—2015污水排入城镇下水道水质标准规定,处理后污水的pH值应7<pH<9。此时,处理过程中Ca<sup>2+</sup>与F<sup>-</sup>存在如下反应。(1)Ca<sup>2+</sup>与F<sup>-</sup>反应生成Ca(F)<sup>+</sup>。反应式为Ca<sup>2+</sup>+F<sup>-</sup>⇌Ca(F)<sup>+</sup>,反应平衡常数为 $\frac{C_{Ca(F)^+}}{(C_{Ca^{2+}} \cdot C_{F^-})} = 10^{1.00[17]}$ ,式中C<sub>Ca<sup>2+</sup></sub>、C<sub>F<sup>-</sup></sub>、C<sub>Ca(F)<sup>+</sup></sub>分别为25℃下含氟废水经可溶性钙盐处理后Ca<sup>2+</sup>、F<sup>-</sup>、Ca(F)<sup>+</sup>离子的平衡摩尔浓度, mol·L<sup>-1</sup>。(2)Ca<sup>2+</sup>和F<sup>-</sup>反应生成CaF<sub>2</sub>沉淀物。反应式为Ca<sup>2+</sup>+2F<sup>-</sup>⇌CaF<sub>2</sub>(s),反应的平衡常数为

$(C_{F^-})^2 = 10^{-10.40[17]}$ ,式中C<sub>(F<sup>-</sup>,t)</sub>为25℃下含氟废水经可溶性钙盐处理后残余F<sup>-</sup>的摩尔浓度。根据化学平衡和物质守恒原理,可知C<sub>(F<sup>-</sup>,t)</sub>=C<sub>F<sup>-</sup></sub>+C<sub>Ca(F)<sup>+</sup></sub><sup>[17]</sup>,即 $C_{(F^-,t)} = (C_{Ca^{2+}})^{-\frac{1}{2}}(10^{-4.20}C_{Ca^{2+}} + 10^{-5.22})$ ,由此可计算出维持反应平衡所需的Ca<sup>2+</sup>摩尔浓度C<sub>Ca<sup>2+</sup></sub>。假设C<sub>(F<sup>-</sup>,t)</sub>=y、(C<sub>Ca<sup>2+</sup></sub>)<sup>1/2</sup>=x,则可得 $y = \frac{10^{-5.22}}{x} + 10^{-4.20}x$ ,对x求导得出 $y' = 10^{-4.20} - \frac{10^{-5.22}}{x^2}$ 。令y'=0,求得x<sup>2</sup>=0.10,即C<sub>Ca<sup>2+</sup></sub>=0.10 mol·L<sup>-1</sup>,此时残余F<sup>-</sup>含量最小为1.91 mg·L<sup>-1</sup>,换算成CaF<sub>2</sub>不溶物的含量则为3.91 mg·L<sup>-1</sup>,明显低于国家现行污水排放标准中氟化物的最高允许浓度。因此,添加性可溶性钙盐处理含氟废水的技术可行,且处理后的残余F<sup>-</sup>含量与其所含的Ca<sup>2+</sup>浓度存在确定关系。

### 1.2 可溶性钙盐除氟离子过程Ca<sup>2+</sup>与OH<sup>-</sup>反应的分析

根据GB/T 31962—2015规定,我国现行容许排放污水的pH值为6.5—9.5。假设处理后的污水7<pH<9,此时处理过程中除生成Ca(F)<sup>+</sup>和CaF<sub>2</sub>(s)反应物外,还可存在Ca(OH)<sup>+</sup>、Ca(OH)<sub>2</sub>(l)和Ca(OH)<sub>2</sub>(s)反应物。此时,处理过程中Ca<sup>2+</sup>与OH<sup>-</sup>存在如下反应。(1)Ca<sup>2+</sup>与OH<sup>-</sup>反应生成水溶性Ca(OH)<sup>+</sup>。反应式为Ca<sup>2+</sup>+OH<sup>-</sup>⇌Ca(OH)<sup>+</sup>,反应的平衡常数为 $\frac{C_{Ca(OH)^+}}{C_{Ca^{2+}} \cdot C_{OH^-}} = 10^{1.40[17]}$ ,式中C<sub>Ca(OH)<sup>+</sup></sub>、

C<sub>OH<sup>-</sup></sub>分别为25℃下含氟废水经处理后Ca(OH)<sup>+</sup>、OH<sup>-</sup>离子的平衡摩尔浓度, mol·L<sup>-1</sup>。(2)Ca<sup>2+</sup>与OH<sup>-</sup>反应也可生成水溶性Ca(OH)<sub>2</sub>。反应式为Ca<sup>2+</sup>+2OH<sup>-</sup>⇌Ca(OH)<sub>2</sub>(l),反应的平衡常数为 $\frac{C_{Ca(OH)_2}}{C_{Ca^{2+}} \cdot (C_{OH^-})^2} = 10^{2.77[17]}$ ,式中C<sub>Ca(OH)<sub>2</sub></sub>为水溶性Ca(OH)<sub>2</sub>的平衡摩尔浓度, mol·L<sup>-1</sup>。(3)Ca<sup>2+</sup>与OH<sup>-</sup>反应还可生成沉淀物Ca(OH)<sub>2</sub>。反应式为Ca<sup>2+</sup>+2OH<sup>-</sup>⇌Ca(OH)<sub>2</sub>(s),反应的平衡常数为C<sub>Ca<sup>2+</sup></sub>·(C<sub>OH<sup>-</sup></sub>)<sup>2</sup>=10<sup>-5.22[17]</sup>。当废水处理过程偏碱性时,反应可分别向生成Ca(OH)<sup>+</sup>和Ca(OH)<sub>2</sub>(l)、Ca(OH)<sub>2</sub>(s)方向进行,从而消耗Ca<sup>2+</sup>。因此,添加可溶性钙盐处理含氟废水需要考虑这些反应对消耗Ca<sup>2+</sup>的影响。

### 1.3 可溶性钙盐添加量计算

采用可溶性钙盐处理含氟废水,且废水偏碱性时,根据所进行反应的热力学分析计算,可溶性钙盐的添加量主要由处理废水中F<sup>-</sup>所需Ca<sup>2+</sup>的添加量、

$\text{Ca}^{2+}$ 与 $\text{OH}^-$ 反应生成水溶性 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 所需的可溶性钙盐量,以及维持残余 $\text{F}^-$ 含量为最小值时所需的可溶性钙盐量,其理论添加量(以 $\text{Ca}^{2+}$ 计) $W = \frac{u}{2} + 0.10 + 10^{(m-n-1.40)}$ ,式中 $u$ 为含氟废水处理前的 $\text{F}^-$ 含量( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), $m$ 为偏碱性含氟废水的pH值( $7 < m < 9$ ), $n$ 为处理后偏碱性污水的pH值( $7 < n < 9$ )。

## 2 氟废水处理工艺流程设计及结果分析

### 2.1 处理工艺流程设计

根据对可溶性钙盐处理含氟废水的分析,本研究设计了一套实用可行的含氟废水处理工艺流程。该流程主要设施包括收集含氟废水的集水池、药剂处理含氟废水反应生成 $\text{CaF}_2$ 沉淀物的反应池、快速分离 $\text{CaF}_2$ 沉淀物的竖流沉淀池、收集和排放处理后

上清液的排水池和浓缩沉淀物的污泥池。含氟废水处理流程如图1所示<sup>[13]</sup>。从图1可见,含氟废水流入集水池后,随即被抽入反应池中,用酸碱将含氟废水的pH值调节到所需值后,加入氯化钙溶液进行沉淀反应,反应完成后取上清液检测 $\text{F}^-$ 残余量,待达标后利用斜渠让液体自流进入竖流沉淀池。如果氟化钙微粒聚合度差,再加PAC(聚合氯化铝)絮凝剂,在偏碱性水溶液中进行絮凝沉淀,使 $\text{F}^-$ 残余量进一步降低,以提高处理后废水的水质。竖流沉淀池的清液从自流管溢出流入排水池,沉积物则被抽入污泥池以进一步沉淀浓缩。排水池的清水按规定向外排放或循环使用,而污泥池的沉积物经抽入压滤机脱水压滤成饼,可用作生产氟化物或建筑材料的原料,实现废料的综合利用。

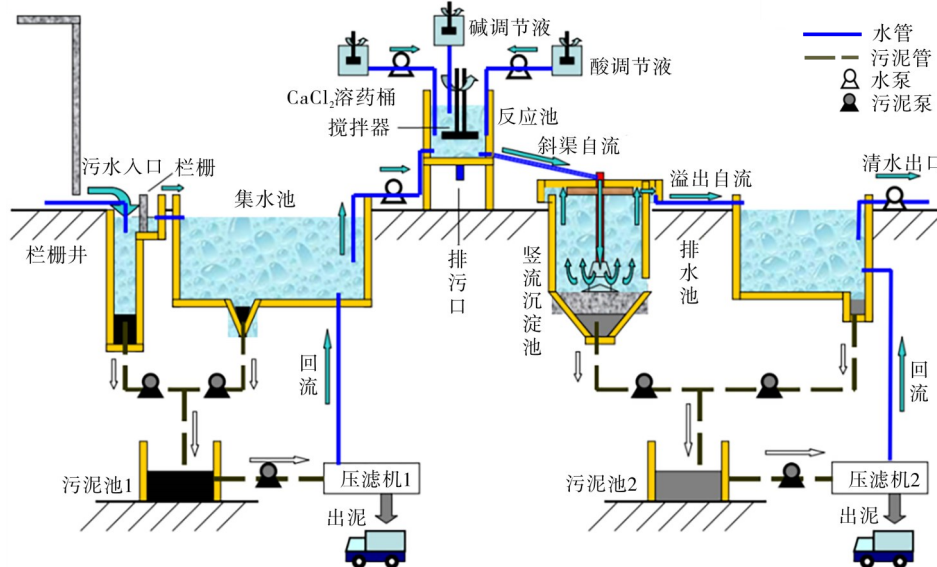


图1 废水处理流程示意图

Figure 1 Diagram of wastewater treatment process

### 2.2 测定氟离子含量

#### 2.2.1 试样采集

根据氟化物的测定标准<sup>[18]</sup>,当含氟废水的 $\text{F}^-$ 含量不高(小于 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )及 $\text{pH} > 7$ 时,可直接用聚乙烯瓶采集和储存含氟废水试样。当含氟废水的 $\text{F}^-$ 含量较高时,用聚乙烯瓶采集后,用二次去离子水稀释调节使 $\text{pH} > 7$ ,制成 $h$ 倍废水采集量容积的稀释液( $\text{F}^-$ 含量 $< 40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),将稀释液储存作为试样。

#### 2.2.2 试剂与仪器

用二次去离子水将 $1 \text{ mol}$ 的二水合柠檬酸钠(分析纯)与硝酸钾完全溶解,用盐酸调成pH值为 $5.0\text{—}6.0$ 的 $1 \text{ L}$ 溶液,该溶液作为测定 $\text{F}^-$ 含量的总离子强度调节缓冲液<sup>[19]</sup>。用二次去离子水将氟化

钠(分析纯)完全溶解,配制成 $\text{F}^-$ 含量为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液,该溶液作为氟化物标准溶液(浓度 $C_s$ )。

使用pHS-25型pH计,测量废水处理前后的pH值。使用PXSJ-216F型离子计(精确到 $0.1 \text{ mV}$ )测定废水处理前后的 $\text{F}^-$ 含量,其中以222型甘汞电极为参比电极、氟化镉单晶膜氟离子电极作为指示电极。使用JB-1型磁力搅拌器,搅拌待测溶液。

#### 2.2.3 测定过程

按GB7484—87标准中的方法测试氟离子电极的空白电位,其值要大于生产厂家规定的电极电位值。

采用一次标准加入法测定 $\text{F}^-$ 含量。取体积为 $V$ 的试样和 $10 \text{ mL}$ 的总离子强度调节缓冲液,将二者倒入 $100 \text{ mL}$ 的烧杯中,加入二次去离子水定容至 $V_1$

作为待测溶液,其 $F^-$ 含量设为 $C_x$ ( $C_x < 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),此时用 $C_x$ 代替其活度<sup>[18]</sup>。当待测溶液电位值相对稳定(1 min内电位值变化小于0.5 mV)时,在不断搅拌下读取电位值记为 $E_1$ 。然后,在温度不变及不断搅拌下滴入体积为 $V_2$ 和 $F^-$ 含量为 $C_s$ 的氟化物标准溶液,待电位相对稳定后读取电位值并记为 $E_2$ , $E_2$ 与 $E_1$ 相差30—40 mV为宜。测量完毕后,取出电极用二次去离子水清洗干净,按要求保存。

#### 2.2.4 计算氟离子含量

当氟电极与含氟溶液接触时,其电位值随溶液中氟离子活度的变化可用能斯特(Nernst)方程计算,并由电位值变化推导出待测溶液 $F^-$ 含量的计算公式 $C_x = \left[ \frac{V_2 C_s}{V_1 + V_2} \right] / \left[ 10^{\frac{\Delta E}{S}} - \frac{V_1}{V_1 + V_2} \right]$ <sup>[20]</sup>。式中: $V_1$ 为待测溶液的容积,mL; $C_x$ 为待测溶液的 $F^-$ 含量, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; $C_s$ 为氟化物标准溶液的 $F^-$ 含量, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; $V_2$ 为加入的氟化物标准溶液的容积,mL; $\Delta E = E_2 - E_1$ ,mV; $S$ 为能斯特方程中的电极斜率, $S = 2.303RT/F$ 。其中: $F$ 代表法拉第常数为 $9.6487 \times 10^4, \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $R$ 代表气体常数为 $8.314, \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $T$ 为待测溶液的绝对温度,K。设试样的实际 $F^-$ 含量为 $C$ ,则有 $C = \frac{hC_x V_1}{V}$ ,式中 $h$ 为试样被稀释的倍数,且 $h \geq 1$ 。

### 2.3 添加 $\text{CaCl}_2$ 处理氟废水过程及结果

选用易溶于水的无水 $\text{CaCl}_2$ (分析纯)作为处理含氟废水的药剂,其溶解量按100%计。含氟废水的 $F^-$ 含量经检测为 $2805 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH值为8.02,按

公式计算处理含氟废水所需的 $\text{CaCl}_2$ 药剂量 $W_T$ (处理后的污水pH值为某一设定值)。

用可溶性钙盐处理偏酸性含氟废水或偏酸性污水时,反应形成的 $\text{CaF}_2$ 沉淀物更细小,约60%的 $\text{CaF}_2$ 沉淀物粒径小于 $3 \mu\text{m}$ <sup>[13]</sup>,而细小的 $\text{CaF}_2$ 沉淀物不易沉降<sup>[21]</sup>。为充分利用作为沉淀物晶核的 $\text{CaF}_2$ 微粒,将可溶性钙盐处理含氟废水的过程设计为二个阶段。第一阶段,在偏酸性条件下处理含氟废水时,将部分 $\text{CaCl}_2$ 药剂加入含氟废水中,并保持处理后的污水偏酸性;第二阶段,将第一阶段余下的 $\text{CaCl}_2$ 药剂继续加入,且保持处理过程及处理后的污水偏碱性。在第一阶段处理过程中,pH值保持为5.0—6.5,添加的 $\text{CaCl}_2$ 药剂量占 $W_T$ 的25.0%,在搅拌速率为 $120 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下搅拌反应10 min,静止30 min后进入第二阶段。在第二阶段处理过程中,将第一阶段处理后的液体pH值调整为7.5—8.5,将第一阶段余下的 $\text{CaCl}_2$ 药剂加入其中,在搅拌速率为 $120 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下搅拌反应30 min<sup>[22]</sup>,静止20 min后进行沉降处理。沉降处理时,根据情况以药液形式添加PAC絮凝剂,添加量设为 $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[13]</sup>,先快速搅拌2 min再慢速搅拌4 min后静止沉淀15 h,并保持处理后的污水偏碱性,以进一步提高 $\text{CaF}_2$ 微粒的絮凝沉降效率和处理后污水的水质。

取上清液测 $F^-$ 含量及pH值,结果列于表1。由表1可知,当 $\text{CaCl}_2$ 实际添加量为理论计算添加量的82.29%时,处理后污水中残余 $F^-$ 含量为 $3.33 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,折算成 $\text{CaF}_2$ 的含量为 $6.84 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,含氟废水中99.88%的 $F^-$ 被去除。处理后的污水符合国家规定的排放标准,处理效果较好。

表1  $\text{CaCl}_2$ 添加量对去除 $F^-$ 效果的影响

Table 1 The influence on  $F^-$  removal efficiency with adding of  $\text{Ca}^{2+}$

序号	$\text{CaCl}_2$ 理论计算添加量 $W_T/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\text{CaCl}_2$ 实际添加量/ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	处理后污水pH值	残余 $F^-$ 含量/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
1	23.92	13.10	8.00	414.85
2	24.97	17.11	7.91	108.58
3	26.14	21.51	7.83	3.33

需要指出,所有的化学反应均是在理想溶液中进行,且设定各反应最终均达到平衡状态,所有公式的推导和计算均按照理想状态进行,且未考虑实际溶液中如电解质溶液对 $\text{CaF}_2$ 沉淀物溶解度的影响、离子强度调节剂对 $F^-$ 含量测量结果及各反应过程的动力学影响,以及可溶性钙盐溶解量按100%计算等,致使公式计算出的 $\text{CaCl}_2$ 添加量与实际添加量存有一定差异,但这并不影响计算含氟废水所需的 $\text{CaCl}_2$ 药剂量的指导作用。

#### 2.3.1 $\text{CaCl}_2$ 添加量对处理氟废水结果的影响

图2为 $\text{CaCl}_2$ 添加量对含氟废水处理残余 $F^-$ 含量的影响。从图2可见,随着 $\text{CaCl}_2$ 实际添加量的增加,残余 $F^-$ 含量降低。该结果与相关的研究结果<sup>[23]</sup>相符。当含氟废水中 $F^-$ 含量大于 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,随着 $\text{CaCl}_2$ 实际添加量增加,残余 $F^-$ 含量下降较快;而当含氟废水中 $F^-$ 含量小于 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,随 $\text{CaCl}_2$ 实际添加量增加,残余 $F^-$ 含量下降趋缓,表明, $\text{Ca}^{2+}$ 和 $F^-$ 反应速率随 $F^-$ 浓度缓慢降低而减慢。

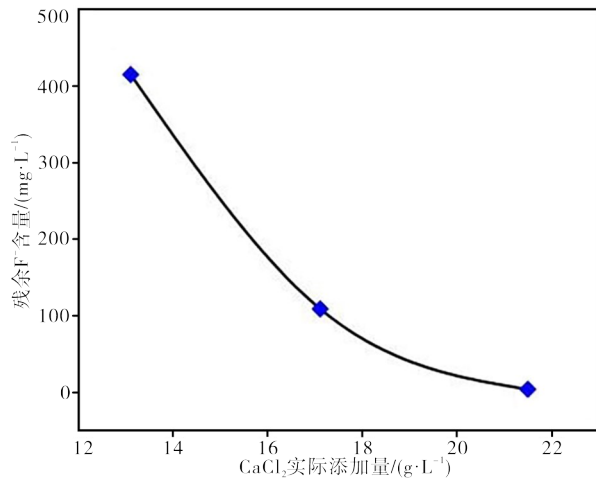


图2 CaCl<sub>2</sub>添加量对氟废水处理残余F<sup>-</sup>含量的影响  
Figure 2 Effects of the actual addition of CaCl<sub>2</sub> on residual F<sup>-</sup> content

2.3.2 pH值的影响

2.3.2.1 pH值对F<sup>-</sup>含量测定的影响

采用离子选择电极测定法测定F<sup>-</sup>含量时,pH值对测定结果有较大影响,且其影响程度随着F<sup>-</sup>活度的降低而增大。当含氟水样的F<sup>-</sup>浓度为某一定值时,若升高水样的pH值,氟电极的氟化镧单晶片在碱性溶液中可释放出F<sup>-</sup>,水样的电极电位将随之降低,导致测定的F<sup>-</sup>含量偏高;若降低水样的pH值,则F<sup>-</sup>可与溶液中的H<sup>+</sup>生成HF或HF<sub>2</sub><sup>-</sup>,从而升高水样的电极电位,导致测定的F<sup>-</sup>含量偏低。文献[24]指出,测定含氟废水的F<sup>-</sup>含量的适宜pH值为5—8。有研究<sup>[25]</sup>测试了不同pH值的F<sup>-</sup>标准溶液电位值,对实验结果进行回归分析后得出:当pH值分别为5.0、5.5和6.0时,测定的F<sup>-</sup>含量均很接近,且相关系数的平方值均接近1;当pH值偏离5.0—6.0时,不管是偏碱性还是偏酸性,测定的F<sup>-</sup>含量均有较大偏差,而且相关系数的平方值亦明显小于1;当pH值偏离5.0—6.0的区间越远,测定的F<sup>-</sup>含量偏差越大。为降低pH值对测定F<sup>-</sup>含量的影响,pH值宜选为6.0左右。

2.3.2.2 pH值对残余F<sup>-</sup>含量的影响

根据同离子效应理论可知,若第一阶段处理过程的pH<4.0,则CaF<sub>2</sub>沉淀物的溶解度增大,F<sup>-</sup>含量不易降低。由文献[26]报道及结合反应可知:若pH>10.0,Ca<sup>2+</sup>可与OH<sup>-</sup>反应生成Ca(OH)<sup>+</sup>和Ca(OH)<sub>2</sub>,使离解的Ca<sup>2+</sup>浓度下降,不利于CaF<sub>2</sub>沉淀物的生成和降低F<sup>-</sup>含量;当处理过程及处理后的污水偏酸性(pH=5.0—6.5)时,反应形成的CaF<sub>2</sub>沉淀物微小,利于成为第二阶段处理过程形成CaF<sub>2</sub>沉淀物的晶核。

第二阶段处理过程中,先将第一阶段处理后的废水pH值调为7.5—8.5,再添加第一阶段余下的CaCl<sub>2</sub>药剂。对于处理pH值为m的偏碱性(m>7)含氟废水,当处理后污水的7<n<m时,n值降低越少Ca<sup>2+</sup>的理论添加量越少;当处理后废水的m<n<9时,适当提高处理后污水的n值有助于降低残余F<sup>-</sup>含量。图3为处理后污水的pH值对残余F<sup>-</sup>含量的影响。从图3可见,随着污水pH值的增大残余F<sup>-</sup>含量降低,相应地降低了Ca<sup>2+</sup>的理论添加量。这与文献[27]报道的研究结果吻合。表明,采用可溶性钙盐处理含氟废水时,处理后污水的pH值是影响可溶性钙盐添加量及处理结果的主要因素。

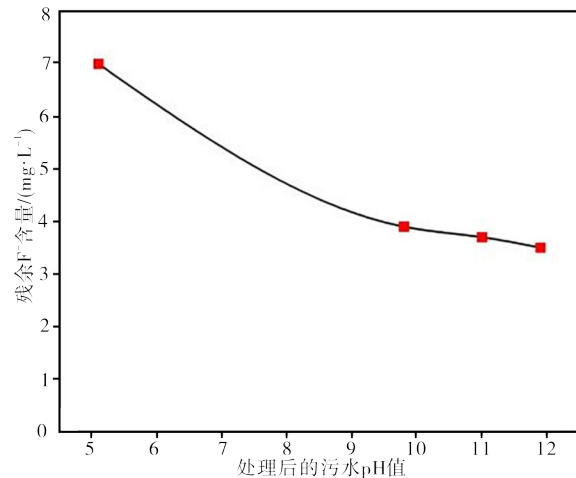


图3 处理后废水的pH值对残余F<sup>-</sup>含量的影响  
Figure 3 Effect of pH value on residual F<sup>-</sup> content

2.3.3 适量投加PAC絮凝剂

用可溶性钙盐处理含氟废水时,Ca<sup>2+</sup>与F<sup>-</sup>反应生成的CaF<sub>2</sub>沉淀物是一种细微的结晶体。根据斯托克斯公式,微粒的沉降速度与其粒径的平方成正比,故微小的CaF<sub>2</sub>沉淀物难于沉降,易存在于处理后的污水中,稀释后会再溶解使F<sup>-</sup>含量上升<sup>[21]</sup>。因此,当CaF<sub>2</sub>沉淀物不易沉降时,需投加适量的絮凝剂(PAC),以加速细微的CaF<sub>2</sub>沉淀物沉降。

由于被处理水的水质计算PAC药剂用量的模式尚未建立,因此PAC药剂用量一般通过烧杯试验来确定。结合前期研究<sup>[13]</sup>确定PAC固态药剂用量为400 mg·L<sup>-1</sup>。在适用絮凝剂PAC时,应将固态药剂配成水溶液进行添加。为使PAC固态药剂充分溶于水,需用搅拌器以200 r·min<sup>-1</sup>速率搅拌5 min,随后用盐酸调至溶液pH=3.0—4.0,然后再以40 r·min<sup>-1</sup>速率搅拌10 min,最终配制成PAC质量分数为4.5%的水溶液。

### 3 结论

(1)根据化学平衡和物质守恒原理,通过对在偏碱性含氟废水中加入可溶性钙盐去除 $F^-$ 反应过程的热力学分析,计算出经可溶性钙盐处理后的残余 $F^-$ 含量可低至 $1.91\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,确定了处理后的污水偏碱性时残余 $F^-$ 含量与 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度的关系,推导出处理偏碱性含氟废水所需可溶性钙盐量的计算公式。

(2)设计的两阶段添加可溶性钙盐及PAC絮凝的处理含氟废水工艺,结果表明:当 $\text{CaCl}_2$ 实际添加量为理论计算添加量的82.29%时,废水中99.88%的 $F^-$ 能被去除,残余 $F^-$ 含量为 $3.33\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;废水的 $F^-$ 含量大于 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,随着 $\text{CaCl}_2$ 添加量增加,残余 $F^-$ 含量下降较快;而当 $F^-$ 含量小于 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,随 $\text{CaCl}_2$ 添加量增加,残余 $F^-$ 含量下降趋缓。絮凝 $\text{CaF}_2$ 沉淀物时,宜将PAC固态药剂宜配成pH值为3.0—4.0、质量分数为4.5%的水溶液进行添加。

(3)处理偏碱性的含氟废水,当处理后废水的pH值小于处理前时,其pH值下降越少,添加 $\text{Ca}^{2+}$ 的量越少;当处理后废水的pH值大于处理前时,适当提高处理后废水的pH值有助于降低残余 $F^-$ 含量,相应地降低了 $\text{Ca}^{2+}$ 的添加量。

### 参考文献:

- [1] PIOTR R, KLAUDIA S, ONDRA S. Fluoride ions in groundwater of the Turkana County, Kenya, East Africa[J]. Acta Geochimica, 2021, 40(6): 945-960.
- [2] 李兴扬,王茹,张旭,等. 乳液液膜分离富集氟离子的应用研究[J]. 化工进展, 2014, 33(9): 2304-2308.
- [3] 蒋雯雯,聂鹏飞,胡彬,等.  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AC}$  正极选择性电容吸附水中氟离子[J]. 化工学报, 2021, 72(5): 2817-2825.
- [4] 李德贵,王贤婷. 硫酸铝改性活性氧化铝的除氟性能试验研究[J]. 材料研究与应用, 2015, 9(1): 32-35.
- [5] 韩建勋,贺爱国. 含氟废水处理方法[J]. 有机氟工业, 2004(3): 27-36.
- [6] 熊宇,王伯铎,蒋立荣. 含氟污水处理方法的技术经济综合比较[J]. 地下水, 2010, 32(5): 46-47.
- [7] GB/T 31962—2015 污水排入城镇下水道水质标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 4-10.
- [8] 李金城,张华,许立威,等. 酸性浓度含氟废水处理技术[J]. 化工环保, 2003, 23(1): 28-31.
- [9] 张启贤,张成,徐瑶,等. 高氟水处理技术发展现状[J]. 绿色科技, 2021, 23(12): 46-47.
- [10] KARTHIKEYAN M, SATHEESHKUMAR K K, ELANGO K P. Removal of fluoride ions from aqueous solution by conductive medium [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 167(13): 300-305.
- [11] 王晓波,张晓. 用AI型强酸性阳离子交换树脂除氟的试验研究[J]. 齐齐哈尔大学学报, 2000, 16(4): 87-90.
- [12] 张超杰,周琪. 含氟水治理研究进展[J]. 给水排水, 2002, 28(12): 26-29.
- [13] 刘宏江,李鹏,贺军四,等. 含氟废水处理的机理和工艺流程的研究[J]. 铜业工程, 2012, 118(6): 81-84.
- [14] 贾林. 同离子效应理论在含氟废水处理中的应用[J]. 工业用水与废水, 1991(3): 7-10.
- [15] 肖雪峰,孙永军,梅凯,等. 钙沉淀混凝处理太阳能电池生产高氟废水研究[J]. 水处理技术, 2017, 43(5): 30-32.
- [16] 窦若岸,陈彬彬,罗生乔,等. 化学沉淀法处理高浓度含氟废水的研究[J]. 有机氟工业, 2016(2): 9-11, 27.
- [17] 丁治英,赵中伟. 氟盐溶液浸出白钨矿的热力学分析[J]. 稀有金属与硬质合金, 2004, 32(1): 8-10.
- [18] GB 7484—87 离子选择电极法[S]. 北京: 中华人民共和国环境保护部, 1987: 263-267.
- [19] 赖心,谢辉,张婷,等. 离子选择电极法测定锆钨合金中的氟含量[J]. 材料研究与应用, 2019, 13(3): 242-246.
- [20] 贺军四,黄永达,李鹏. 离子选择电极测定氟离子方法的改进[J]. 铜业工程, 2012, 115(3): 15-17.
- [21] 高学睿,郑彤,王鹏. 石墨精制废水中氟离子浓度测定偏差问题的解析[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2018, 50(8): 70-75.
- [22] 闫秀芝,王淑芬.  $\text{CaCl}_2$ +磷酸盐法处理含氟废水的探讨[J]. 环境保护科学, 1998, 24(2): 12-14.
- [23] 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.
- [24] 邱会东,雷新超,咎陆军,等. 影响离子选择电极法测定污水中氟化物的几种因素[J]. 表面技术, 2005, 34(5): 87-88.
- [25] 王婷. pH值对氟离子选择法测定水中氟化物的影响探讨[J]. 天津化工, 2010, 24(4): 43-44.
- [26] 姜科,周康根,李程文. 粒径对 $\text{CaF}_2$ 沉淀-溶解平衡的影响[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(12): 3195-3201.
- [27] 李程文,周康根,姜科,等. 晶种法处理含氟废水与氟化钙沉淀砂状化研究[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(5): 157-160.

## Thermodynamic Analysis and Comprehensive Utilization Design of Fluorine-Containing Wastewater Treatment Using Soluble Calcium Salts Precipitation

HE Junsi<sup>1,2</sup>, HU Zeyu<sup>1,2</sup>, CAI Peipei<sup>1,2\*</sup>, LIN Yewei<sup>1,2</sup>, CAI Gengsheng<sup>1,2</sup>, CAI Zhihong<sup>2</sup>,  
ZHANG Xiaohong<sup>1</sup>, LIU Fuping<sup>1</sup>

(1. Guangzhou Youyan Brazing Materials Technology Co., Ltd., Guangzhou 510650, China; 2. China-Ukraine Institute of Welding, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

**Abstract:** The process of treating fluorine-containing wastewater by adding soluble calcium salts is complex, and the treatment effect is uncertain. By analyzing the thermodynamics of calcium salts precipitation reactions in the treatment of fluorine-containing wastewater, this study reveals the chemical and physical phenomena of fluoride removal process. It is calculated that the residual fluorine ion content after treatment can be as low as  $1.91 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . A formula for calculating the amount of fluorine ion added was established. The designed fluorine-containing wastewater treatment process is divided into two stages: the first stage involves adjusting the pH value of fluorine-containing wastewater to 5.0—6.5 (acidic dissolving one-quarter of the theoretically calculated amount of calcium chloride in water, adding it to the wastewater under stirring for 10 min, and then allowing it to stand for 30 min. The second stage adjusts the pH value to 7.5—8.5 (alkaline), adds the remaining calcium chloride, stirs for 30 min, and let it rest for 20 min before adding  $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  of aluminium chlorohydrate flocculant. The results show that when 82.29% of the theoretical dosage of calcium chloride is added, 99.88% of fluoride ions are removed, resulting in a residual fluoride ion content of  $3.33 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , significantly lower than the current national wastewater treatment and discharge standard. When the fluorine ion content of wastewater exceeds  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , the residual fluorine ion content decreases rapidly with increased calcium salt addition. Conversely, when the fluorine ion content is less than  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , the decrease in residual fluorine ion content slows as calcium salt addition increases. Properly increasing the pH value of treated wastewater can help reduce residual fluoride ion content and calcium ion addition if the pH value is higher post-treatment than pre-treatment. If the pH value decreases post-treatment, a smaller decrease results in less calcium salt addition. Therefore, pH value is an important factor affecting calcium salt addition and the treatment outcomes.

**Keywords:** soluble; calcium salt; precipitation reaction; treatment; fluorine-containing wastewater; thermodynamics; precipitate; pH value

(学术编辑:孙文)