

# 中和—膜过滤法处理酸性含氟废水的改进

傅秋生<sup>1</sup>, 阎震<sup>1</sup>, 谭明<sup>2</sup>

(1. 宝山钢铁股份有限公司特殊钢分公司, 上海 200940;  
2. 上海金源希弗环境保护设备工程有限公司, 上海 200003)

[摘要] 采用中和—膜过滤法处理酸性含氟废水时, 当中和池的 pH 在 6~9 范围时, 处理后废水中的氟离子和金属离子不能稳定控制在上海市污水综合排放标准以内。经研究分析发现, 提高中和池的 pH 在 10.5 时, 可提高废水中氟离子及金属离子的去除率。在排放前回调 pH, 可使废水水质稳定达标排放。

[关键词] 中和; 膜过滤; 溶度积; 含氟酸性废水

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-829X(2007)08-0074-03

## Improvement of the treatment of fluoride-bearing acidic wastewater by neutralization—membrane filtration process

Fu Qiusheng<sup>1</sup>, Yan Zhen<sup>1</sup>, Tan Ming<sup>2</sup>

(1. Special Steel Branch, Baoshan Iron & Steel Co., Ltd., Shanghai 200940, China;  
2. Shanghai Golden Sources-SFC EPE. Eng. Co., Ltd., Shanghai 200003, China)

**Abstract:** A neutralization—membrane filtration process has been used to treat the fluoride-bearing acidic wastewater. The result shows that when the pH of the fluid in the neutralizing tank is ranging from 6 to 9, the concentration of the discharged fluoride ions and the metallic ions in the wastewater can not steadily meet the discharge standard of Shanghai. The tests shows that the removal rates of fluoride ions and metallic ions in the wastewater are raised when the pH reaches 10.5 or above in the neutralization tank. Before discharging the wastewater the pH should be readjusted to 7 to assure each pollutant factors to steadily meet the discharge standard.

**Key words:** neutralization; membrane filtration; solubility product; fluoride-containing acidic wastewater

钢铁厂在对钢材产品的酸洗过程中会因冲洗而产生大量的酸性废水, 该废水中不仅含有废酸, 还有大量的金属离子, 需经过处理达标后才能排放或回用。目前该类酸性废水的处理方法主要有中和沉淀法、吸附法、中和—膜过滤法、反渗透法等<sup>[1]</sup>。宝山钢铁股份有限公司特殊钢分公司钢管厂(钢管厂)主要生产不锈钢管, 采用氢氟酸与硝酸的混酸酸洗工艺, 产生的冲洗废水中含有 Ni<sup>2+</sup>、F<sup>-</sup>、Mn<sup>2+</sup>等, 目前钢管厂采用中和—膜过滤法对其进行处理。

### 1 试验部分

#### 1.1 废水水质

钢管厂冲洗废水 69 t/h, pH 1.5 左右, 主要成分有 F<sup>-</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>等, 废水水质见表 1。

#### 1.2 中和—膜过滤法工艺流程

钢管厂采用中和—膜过滤法工艺处理该冲洗废水, 工艺流程见图 1。

表 1 冲洗废水水质

悬浮物	油	F <sup>-</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	pH
5 500	80	1 200	129	12	1.5

注: 除 pH 外, 其他项目单位均为 mg/L; 各项数据为 2006-01-03 的平均值。

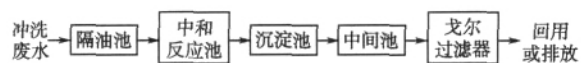


图 1 工艺流程

在该工艺中冲洗废水首先经隔油池处理后, 在中和反应池与碱液充分反应调节废水 pH 在 6~9 范围内, 同时金属离子与氢氧根离子结合, 氟离子与钙离子结合产生大量难溶的金属氢氧化物和氟化钙, 这些难溶物质经沉淀池沉淀后, 由戈尔过滤器进行固液分离使废水达标后排放或回用。戈尔过滤器采用膨体聚四氟乙烯材质、膜孔直径为 0.5 μm 的滤膜, 废水通过该滤膜使固液分离, 悬浮物在滤膜表面浓缩, 清水从滤膜上部压出外排或回用。

## 2 存在问题及原因分析

### 2.1 存在问题

钢管厂酸性含氟废水处理系统投入正式运行后,数据表明处理后的废水水质未达到《上海市污水综合排放标准》(DB 31/199—1997)二级标准。2005年的监测结果表明: $F^-$  2.04~10.86 mg/L,去除率97%; $Mn^{2+}$  0.044~8.480 mg/L,去除率94%; $Ni^{2+}$  0.071~12.500 mg/L,去除率仅为86%。超标废水需要再次处理后才能排放或回用,这样做不仅降低了钢管厂废水处理系统的处理能力,增加了运行成本,还造成资源的浪费。

### 2.2 原因分析

系统中戈尔过滤器使用的滤膜膜孔直径为0.5  $\mu m$ ,在此孔径下金属氢氧化物和氟化钙等悬浮物可以通过此滤膜,因此造成废水水质超标。

#### 2.2.1 金属离子超标原因

按溶度积公式, $A(OH)_m$ 的溶度积 $K_{sp}=[A^{m+}][OH^-]^m$ ,水中pH、 $H^+$ 浓度、 $OH^-$ 浓度的关系为 $pH=-\lg[H^+]$ 和 $[H^+][OH^-]=10^{-14}$ ,由此可以推算出pH与金属离子浓度的关系见式(1)、(2):

$$C_A = M_A \times K_{sp} / 10^{m(pH-14)} \quad (1)$$

$$pH = 14 + [\lg(M_A \times K_{sp} / C_A)] / m \quad (2)$$

式中: $C_A$ ——单位体积内所含溶质A的质量浓度,mg/L;

$M_A$ ——溶质元素A的摩尔质量,g/mol。

已知Mn的摩尔质量为54.938 g/mol, $Mn(OH)_2$ 的溶度积 $K_{sp} = 1.9 \times 10^{-13}$ ; $Ni^{2+}$ 的摩尔质量为58.69 g/mol, $Ni(OH)_2$ 的溶度积 $K_{sp} = 2 \times 10^{-15}$ 。按(1)式可以算出,当pH=9时水中 $Mn^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 的理论质量浓度分别为104.382 4、1.173 8 mg/L。超过《上海市污水综合排放标准》(DB 31/199—1997)二级标准。可见在中和反应池内将pH调到6~9,废水中的金属离子浓度不能达到排放标准。若要废水中的金属离子浓度低于排放标准,即 $C_{Mn} \leq 2.0$  mg/L、 $C_{Ni} \leq 1.0$  mg/L时,按(2)式可求得相应的pH应分别高于9.858 8和9.034 8。在实际操作过程中,需要将pH分别控制在10.2和9.5以上。

#### 2.2.2 氟离子超标原因

一般条件下氟化钙的溶解度为8.9 mg/L<sup>[2]</sup>,但生成氟化钙的反应在常温下比较缓慢,且废水中可能有络合形式的氟化物,这些氟化物不会参与中和反应<sup>[3]</sup>。因此钢管厂酸性废水排水中 $F^-$ 质量浓度不能稳定控制在<10 mg/L。大量研究表明废水中pH和钙浓

度都会影响氟化钙的沉淀过程。pH对 $F^-$ 去除率的影响见图2<sup>[4]</sup>。

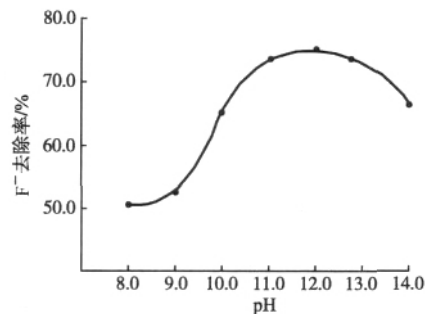


图2 pH对 $F^-$ 去除率的影响

由图2可以看出,当pH控制在12左右时, $F^-$ 去除率最高。但在实际操作过程中发现,若进水中 $F^-$ 质量浓度<7 000 mg/L,将pH调节到10.5就可以使水中 $F^-$ 质量浓度<10 mg/L,达到排放标准。

## 3 改进后工艺及运行情况

### 3.1 改进后工艺

钢管厂在实际操作时,根据处理前废水中 $F^-$ 的浓度确定氢氧化钙的投加量,调节废水pH。在中和反应池中先将废水的pH调节到10.5以上,使溶液中的大部分金属离子和氟离子生成难溶的沉淀物,通过沉淀池和过滤器去除。用这种方法可以有效地去除废水中的金属离子和氟离子。废水经过沉淀池和戈尔过滤器处理后pH没有明显减低,因此在排放前应用HCl回调,调节出水pH为6~9。

### 3.2 运行情况分析

根据2006年的第一季度监测数据表明,改进后的工艺处理该废水可使之达到排放标准,出水中 $F^-$ 最高质量浓度为4.12 mg/L、 $Mn^{2+}$ 最高质量浓度为0.227 mg/L、 $Ni^{2+}$ 最高质量浓度为0.581 mg/L。改进后工艺的出水水质见表2。

表2 改进后工艺的出水水质

pH	悬浮物	COD	$F^-$	$Ni^{2+}$	$Mn^{2+}$
7.9	75.1	59.8	2.34	0.375	0.159

注:除pH外,其他项目单位均为mg/L;各项数据为2006-01-03的平均值。

## 4 结论

改进后的废水处理工艺,排水水质能够稳定达标。可见在使用中和—膜过滤法处理酸性含氟废水时,应该先将废水pH调节到10.5以上,才能使废水中大部分氟离子和金属离子以沉淀物的形式去除,排放前再回调废水的pH,可使废水稳定达标。

# UNITANK 工艺曝气器材质的比选试验

张勇, 缪焕权, 雷明

(佛山市水业集团公司, 广东 佛山 528000)

[摘要] 在生产性试验条件下, 考察了橡胶膜片曝气器与钟罩式刚玉曝气器在 UNITANK 工艺中的实际应用情况。结果表明, 与橡胶膜片曝气器相比, 钟罩式刚玉曝气器具有足够的机械强度, 寿命较长, 能保证曝气系统始终正常稳定运行。运行中在曝气器数量相等及相同供气量条件下, 采用橡胶膜片曝气器的 UNITANK 边池的 DO 最高为 5.4 mg/L, 采用钟罩式刚玉曝气器的 DO 最高为 3.2 mg/L, 按目前的进水水质及出水标准, 刚玉曝气器能够满足当前工艺运行要求。

[关键词] 曝气器; 橡胶膜片曝气器; 钟罩式刚玉曝气器

[中图分类号] X703.3 [文献标识码] B [文章编号] 1005-829X(2007)08-0076-03

## Selection test of aerator material in UNITANK process

Zhang Yong, Miao Huanquan, Lei Ming

(Foshan Water Group Company, Foshan 528000, China)

**Abstract:** Under the condition of applying scale test of UNITANK process, rubber film aerator and campanulate corundum aerator have been investigated. The results show that comparing with the former, the latter is characterized by higher machine intensity and longer life-span, and can ensure the stable operation normally. When the quantity of aerator is equal and the air supplied is the same, the highest DO concentration in the side tank equipped with rubber film aerator is 5.4 mg/L, while that in side tank equipped with campanulate corundum aerator is 3.2 mg/L. According to the quality of inlet water and the discharge water standard, corundum aerator can meet the request of current operation.

**Key words:** aerator; rubber film aerator; campanulate corundum aerator

UNITANK(组合交替式活性污泥法)工艺因其占地省、一体化程度高的独特优点, 近几年应用越来越广泛。人们普遍认为 UNITANK 工艺间歇曝气运行, 其曝气器材质宜选用橡胶膜片类, 对 UNITANK 工艺曝气器的比较选型国内外尚未见相关报道。笔者针对佛山市东鄱污水处理厂原采用国外某公司的橡胶膜片曝气器由于橡胶老化、脆化等方面的原因而引起的膜片破裂问题, 拟采用国内某厂家生产的钟罩式刚玉(陶瓷)微孔曝气器进行取代性试验, 对钟罩式刚玉微孔曝气器充氧性能进行评价, 并与原

采用的橡胶膜片曝气器进行比较, 这对 UNITANK 工艺曝气器材质的比较选型具有一定的指导意义。

### 1 试验方法

曝气器性能评价指标为 UNITANK 反应器(边池)好氧段 DO 浓度, 判断在同等水量、水质、供气量及相同曝气器数量条件下, 钟罩式刚玉微孔曝气器能否满足工艺运行要求。

试验过程中选取已更换曝气器的 UNITANK 反应器(2# 生产线边池)与原橡胶膜片曝气器所在序列(1# 生产线边池)作为试验对象(单条生产线日处理

### [参考文献]

- [1] 汪大耀, 徐新华, 宋爽. 工业废水中专项污染物处理手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 2-3.  
[2] 李金城, 张华, 许立威, 等. 酸性高浓度含氟废水处理技术[J]. 化工环保, 2003, 23(1): 28-31.  
[3] 沈健. 含氟废水处理设计及有关问题探讨[J]. 污染防治技术, 1999,

30(1): 27-29.

- [4] 黄国林, 邹丽霞, 路达. 含氟工业废水处理技术研究[J]. 污染防治技术, 1999, 12(3): 131-132.

[作者简介] 傅秋生(1957—), 2004年毕业于同济大学法学专业, 工程师。电话: 021-26032320, E-mail: tiger\_fqs@126.com。

[收稿日期] 2007-03-21(修改稿)