

x781.103

中温下铁盐法处理含氟硼酸根 废水的工艺研究

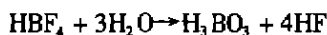
成都双流国际机场扩建机场工程指挥部 成都双流 许卫 610202

摘要 本文研究了含氟硼酸根废水在常压中温下的铁盐法处理工艺。在生产性试验条件下,当废水中 BF_4^- 含量为 1810mg/L 时,在温度 50℃ 条件下,添加适量 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、钙盐等处理,全部达到国家工业废水排放标准。

关键词 氟硼酸 中温 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 电镀废水处理工艺

1 前言

氟硼酸为氟配位于硼的一种十分稳定的化合物。含氟硼酸根废水的处理目前尚属含氟废水处理的一大难题。废水处理较为现实和有效的方法是水解沉淀法,即将 BF_4^- 分解放出 F^- ,再采用处理游离氟的方法将 F^- 去除。化学方程式如下:

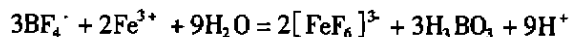


一般按温度条件可将水解法分为:加压加热分解法,常压加热分解法等。常压加热分解法即加入铝盐等混凝剂进行处理的方法。高温(80—90℃)下投加铝盐分解 BF_4^- 的方法已在国内外一些文献上有所报道,而有关中温(50—70℃)下铁盐法处理氟硼酸废水的文献报道十分少见,尤其对其具体的实施条件及优越性未作详细的阐述。本文试图说明含氟硼酸根废水在中温下分解的新工艺试验,以求得中温下氟硼酸根水解的最佳条件,取得了较好的效果。

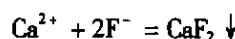
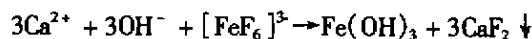
2 实验原理及工艺流程

2.1 铁盐处理法反应机理

2.1.1 F^- 与 $\text{Fe}(\text{III})$ 可形成一系列的 F^- - Fe 络合物 FeF_m ($m=1-6$)。当形成 FeF_5^{2-} ,其累积不稳定常数已可达到 $\beta_5 = 1.7 \times 10^{16}$,若形成 FeF_6^{3-} ,则具有更高的稳定性。如果适当提高 $\text{Fe}(\text{III})$ 的投加量,就十分有利于 FeF_6^{3-} 的形成,从而有效地促进 BF_4^- 的分解。反应体系中平衡式为:



2.1.2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的加入使溶液中生成大量 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮状沉淀,同时游离出 F^- ,而 Ca^{2+} 与 F^- 生成 CaF_2 沉淀。由于 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的凝聚及吸附作用,有效地改善了 CaF_2 的沉淀性能,使 F^- 得以较彻底地去除。反应方程式如下:



2.2 工艺流程

工艺流程见图 1

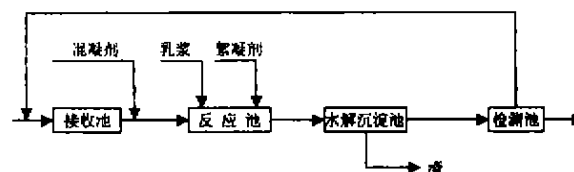


图 1 废水处理工艺流程简图

2.3 试验及结果

2.3.1 模拟废水的制备

实验废水采用某厂印制板生产车间的电镀母液及排放废水配制。

2.3.2 氟硼酸根水解优化试验

2.3.2.1 氟硼酸根的水解因素

① PH 值对 BF_4^- 离子水解的影响

用稀氢氧化钠溶液将含 BF_4^- 离子的试液调成不同 pH 值,测定不同时间内游离和总 F^- 离子浓度,换算出 BF_4^- 离子的水解率(见图 2),由图 2 可知

BF_4^- 水解率与 pH 值呈正比关系。

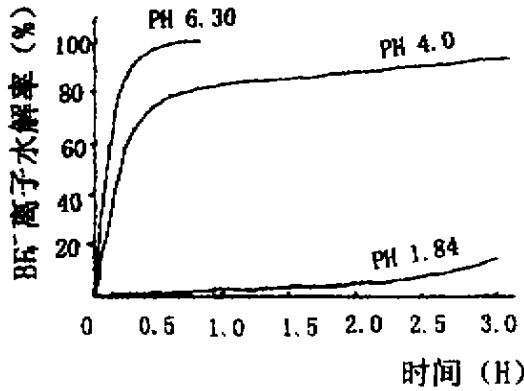


图2 pH 值对 BF_4^- 离子水解的影响

② 温度对 BF_4^- 离子水解的影响

在相同 BF_4^- 离子浓度的溶液中,以不同时间、不同温度下测定原废水中 BF_4^- 存在的游离 F^- 及其水解后 F^- 离子的总浓度换算出 BF_4^- 的水解率(见表1)。由表1可知, BF_4^- 自然水解在中温条件下就能达到一个较高的水解率。

表1 温度对 BF_4^- 离子水解的影响

时间(h)	常温	50℃	70℃	90℃
0.5	0	27.0	61.0	91.8
1.0	0	40.0	86.7	94.6
1.5	20.3	47.3	90.3	100
2.5	27.0	74.0	91.9	100
3.0	40.0	80.8	94.5	100

③ 钙离子浓度对 BF_4^- 离子水解的影响

钙离子浓度取决于原试样中总氟离子浓度的当量数。在室温下,测定原试样中游离 F^- 离子浓度及水解后残存的 F^- 离子浓度,其水解率见表2,可知钙离子浓度比最佳值为 5:1。

表2 钙离子浓度对 BF_4^- 离子水解的影响

时间	水 解 率				
	0.5:1	1:1	2:1	5:1	7:1
0.5	60.1	60.8	62.7	63.4	62.8
1.0	60.7	62.1	64.0	64.3	63.9
1.5	61.8	62.3	64.1	64.6	64.1
2.0	62.1	62.5	64.2	64.6	64.1
3.0	62.3	62.1	64.2	64.7	64.3

2.3.2.2 试验方案

影响氟硼酸根水解的主要因素是温度、pH 值、反应时间、钙离子浓度比和混凝剂的选用等。根据氟硼酸根水解的上述特点,特选定温度、pH 值、反应时间、混凝剂 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 四个因素作为研究对象,每

个因素考察三个水平,设计如下方案,见表3、表4。

表3 BF_4^- 水解因素水平表

水平	pH 值 (终点)	温度 ℃	时间 (分钟)	Fe(III)盐 (Fe:F)摩尔比
1	8	50	30	1.2
2	8.5	55	45	1.4
3	9	60	60	1.6

表4 BF_4^- 水解正交实验设计方案

试验号	因 素			
	pH 值	温度 ℃	时间 (分钟)	(Fe:F)摩尔比
1	8	50	30	1.2
2	8	55	45	1.4
3	8	60	60	1.6
4	8.5	50	45	1.6
5	8.5	55	60	1.2
6	8.5	60	30	1.4
7	9	50	60	1.4
8	9	55	30	1.6
9	9	60	45	1.2

注:钙离子浓度比为 5:1

2.3.3 结果及分析

正交试验结果见表5。

表5 BF_4^- 水解正交实验结果

试验号	F 浓度(mg/L)		排放标准(mg/L)
	处理前	处理后	
1	1810	16.3	10
2	1810	10.4	
3	1810	4.12	
4	1810	12	
5	1810	6.25	
6	1810	8.21	
7	1810	2.9	
8	1810	11.2	
9	1810	7.3	

2.3.3.1 铁盐投加量的影响

随着溶液中 Fe(III) 浓度升高,残余 F^- 浓度逐渐下降,当铁氟比达到 1.4 时,已达到很好效果,见图3。

(1) 氟脱除率

(2) 残余 F^-

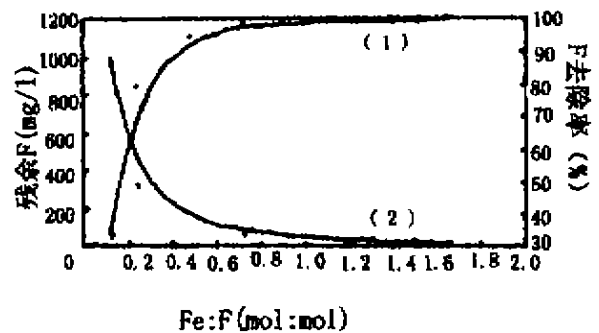


图3 铁盐投加量与除氟效果的关系

2.3.3.2 铁盐投加后 pH 值的控制

pH 值与除氟率的关系见图 4、5。

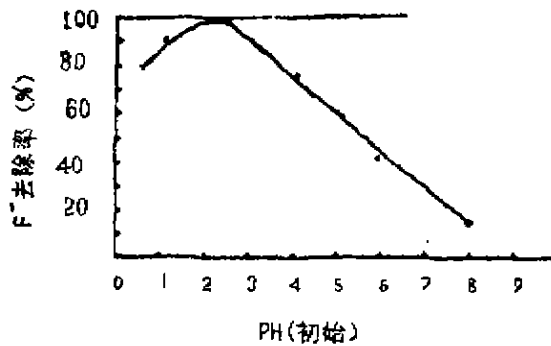


图 4 初始 pH 与除氟率的关系

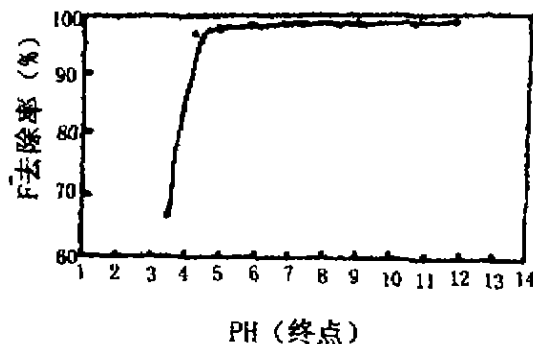


图 5 终点 pH 与除氟率的关系

(上接第 17 页)

在出厂储藏过程中腐蚀级别不再增加。二是在储存和运输过程中,污染物不断富集,罐底沉积物不断积累,其中硫化物逐渐由少而多,前后由量变到质变导致喷气燃料银片腐蚀不合格;另外微生物通过多种渠道进入喷气燃料中,在适当温度条件下(30℃—60℃)微生物生长和繁殖,把大量含硫物质转化为硫化氢和硫酸,排放到喷气燃料和水中,硫化氢在空气中氧的作用下氧化为元素硫,硫酸腐蚀罐体,产生的物质又进一步促进微生物的生长,恶性循环,导致喷气燃料银片腐蚀不合格。污染物的混入主要靠水作为介质传入喷气燃料中,部分有机物经喷气燃料的抽取而溶入喷气燃料中;另一部分则随水分沉入罐底,形成淤泥,不断积累从而影响喷气燃料的性能。所以在喷气燃料的生产、储存和运输中,控制喷气燃料的技术是防止发生银片腐蚀的关键。

3 结论

3.1 含氟硼酸根废水在中温下处理完全能实现达标排放。处理工艺条件为:反应温度 50℃,反应时间 60 分钟,混凝剂采用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 。钙离子浓度比为 5:1, $\text{Fe}:\text{F}(\text{mol}:\text{mol}) = 1.4$,水解时初始 $\text{pH} < 2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 加入后控制 $\text{pH} > 5$ 。

3.2 反应容量较大时,需有足够的时间使药剂与废液均匀混合及反应,因此根据不同水量可考虑适当延长反应时间。

参考文献

- 1、《电镀废水处理手册》,中国冶金工业出版社,1989
- 2、大澄克好,《含氟硼酸盐及氟化物废水的处理方法》,公开特许公报,1987
- 3、《废水处理原理与方法》,西安冶金建筑学院环境保护教研室,1980
- 4、袁文艺,《电镀混合废水处理方法》,西安仪表厂内部资料,1985

五、预防措施

加强油品质量管理,防止喷气燃料腐蚀项目—铜片腐蚀和银片腐蚀现象再度发生的基本措施,除了在加工中采用脱硫或加氢精制工艺、切实有效地降低硫含量外,加强喷气燃料在储运过程中的监控,防止外来污染物的侵入是非常重要的一项基础工作。具体措施可以从以下几个环节入手:

- 加强对铁路槽车、油船舱和油罐车等运输工具以及油罐、油车等容器的定期清洗,特别是在装卸过不同性质的液体后。
- 在喷气燃料的运输、储存过程中,尽量作到容器的密封,防止外来污染物的混入。
- 在喷气燃料的储存过程中,定期排放,特别是在南方多雨、潮湿的地区。建议定期测量罐底油的 pH 值和硫化物含量。