



# CaCl<sub>2</sub>+除氟药剂两段法处理焦化浓盐水中氟化物研究

章丽萍 姚瑞涵 赵晓曦 崔行健 段梦楠 王丽芳 陈加乐 马泽钰

## 引用本文：

章丽萍, 姚瑞涵, 赵晓曦, 等. CaCl<sub>2</sub>+除氟药剂两段法处理焦化浓盐水中氟化物研究[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(11): 255–263.

ZHANG Liping, YAO Ruihan, ZHAO Xiaoxi. Study on two-stage treatment of fluoride in coking concentrated brine with CaCl<sub>2</sub>+defluorination agent[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(11): 255–263.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12438/est.2023-1162>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 焦化废水深度处理现状及技术进展

Status and progress of coking wastewater advanced treatment technology

煤炭科学技术. 2020, 48(1) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/1b253333-59f1-4d24-be77-720496beeaaa>

#### 高铁酸钾氧化法对焦化废水中煤颗粒的氧化沉降性能研究

Study on oxidation flocculation property of coal particles in coking wastewater by potassium ferrate oxidation process

煤炭科学技术. 2021, 49(7): 192–196 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/7308aae4-8b1c-4565-afda-91703af7d5c6>

#### 神东矿区天然矿物中的氟化物浸出规律研究

Study on fluoride leaching regularity of natural minerals in Shendong Mining Area

煤炭科学技术. 2023, 51(2): 436–448 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.est.2022-1834>

#### 吸附法去除矿井水中F研究进展

Research progress in the removal of fluoride ions from mine water by adsorption method

煤炭科学技术. 2023, 51(5): 269–283 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.est.2022-1835>

#### 含氟矿井水混凝吸附联合除氟技术工业化应用研究

Research on industrial application of coagulation and adsorption combined with fluorine removal technology in fluorine-containing mine water

煤炭科学技术. 2020, 48(9): 166–172 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/4d59b58d-79a9-4fee-b964-41cef5d379e3>

#### F e ( VI ) / H 2 O 2 体系对焦化废水中有机物和煤颗粒物的协同处理研究

Study on coordinated treatment of organic matter and coal particles in coking wastewater by Fe (VI) / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation process

煤炭科学技术. 2022, 50(7): 277–283 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/ddd59a85-a66d-44ba-b266-d894d696e941>



关注微信公众号，获得更多资讯信息



章丽萍, 姚瑞涵, 赵晓曦, 等.  $\text{CaCl}_2$ +除氟药剂两段法处理焦化浓盐水中氟化物研究[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(11): 255–263.

ZHANG Liping, YAO Ruihan, ZHAO Xiaoxi, et al. Study on two-stage treatment of fluoride in coking concentrated brine with  $\text{CaCl}_2$ +defluorination agent[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(11): 255–263.

移动扫码阅读

## CaCl<sub>2</sub>+除氟药剂两段法处理焦化浓盐水中氟化物研究

章丽萍, 姚瑞涵, 赵晓曦, 崔行健, 段梦楠, 王丽芳, 陈加乐, 马泽钰

(中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083)

**摘要:** 我国内蒙古、陕西、山西等部分地区背景氟浓度偏高, 致使以煤为原料的焦化行业废水通过膜处理后的浓盐水中含有高浓度的氟离子, 结晶分盐是浓盐水实现“零排放”的必要手段, 而过高的氟浓度会对浓盐水的处理产生不良影响。为了降低浓盐水中高浓度氟离子对蒸发器的腐蚀及其对分盐纯度的影响, 以河北某焦化企业浓盐水为研究对象, 基于浓盐水的水质特征以及课题组研发的高效除氟药剂, 研究了共存离子  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$  对除氟药剂效果的影响; 采用 SEM 和 EDS 表征了除氟药剂及处理后絮体, 分析了除氟的机理; 探讨了  $\text{CaCl}_2$ 、PAC(聚合氯化铝)、除氟药剂一段法处理工艺对实际焦化浓盐水的处理效果; 设计并优化了  $\text{CaCl}_2$ +除氟药剂两段法除氟工艺及主要影响参数, 分析了不同处理方案的经济成本。研究结果表明: 浓盐水中 3 种主要的共存离子对除氟药剂效果影响的顺序为  $\text{SO}_4^{2-}>\text{NO}_3^->\text{Cl}^-$ ; SEM 和 EDS 分析表明 F 元素均匀分布于絮体中, 可通过除氟药剂的表面吸附、表面络合、表面羟基交换等作用机理高效去除;  $\text{CaCl}_2$ 、PAC、除氟药剂一段法中, 除氟药剂一段法效果最好, 投加量为 8 g/L 时去除率达到 92.3%;  $\text{CaCl}_2$ +除氟药剂的两段除氟工艺能将氟离子质量浓度从 238.27 mg/L 降至 10 mg/L 以下;  $\text{CaCl}_2$  投加量 6 g/L 和除氟药剂投加量 2 g/L 的方案处理成本最低, 处理每吨焦化浓盐水为 14.03 元。 $\text{CaCl}_2$ +除氟药剂的两段除氟工艺可经济高效地去除焦化浓盐水中高浓度氟离子, 为焦化行业废水零排放提供技术参考。

**关键词:** 除氟药剂; 共存离子; 两段法除氟; 焦化浓盐水; 废水处理

**中图分类号:** X703.1      **文献标志码:** A      **文章编号:** 0253-2336(2023)11-0255-09

### Study on two-stage treatment of fluoride in coking concentrated brine with $\text{CaCl}_2$ +defluorination agent

ZHANG Liping, YAO Ruihan, ZHAO Xiaoxi, CUI Xingjian, DUAN Mengnan,  
WANG Lifang, CHEN Jiale, MA Zeyu

(School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining & Technology-Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Due to the high background fluoride content in part of China's Inner Mongolia, Shaanxi, Shanxi and other high-fluorine regions, the concentrated brine with high concentrations of fluoride ions was produced after membrane treatment of coking industry wastewater using coal as raw material. Crystallization and salt separation of brine salt is a necessary method to achieve "zero emission", but the excessive fluoride concentration can have adverse effects on the treatment of concentrated brine. In order to reduce the corrosion of evaporator caused by high concentration of fluoride ions in concentrated brine and its impact on the purity of salt separation, this paper took concentrated brine from a coking enterprise in Hebei, discussed the effects of co-existing ions  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{Cl}^-$  on defluorination agents based on the water quality characteristics of concentrated brine and the defluorination agent developed by our research group. Meanwhile, SEM and EDS were used to characterize the defluorination agents and treated flocs, and the mechanism of defluorination was analyzed. The defluorination effect of one stage treatment process with  $\text{CaCl}_2$ , PAC and defluorination agent was compared. The combined process of  $\text{CaCl}_2$  and defluorination agent applied in the actual concentrated brine was designed and optimized, then analyzed the economic costs of differ-

ent treatment schemes. The results showed that the influence order of the three co-existing ions on the effect of defluorination agent was  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ . SEM and EDS analysis indicated that F element was uniformly distributed in the floc and could be efficiently removed through the surface adsorption, surface complexation, and surface hydroxyl exchange mechanism. One stage treatment process with defluorination agent was better than the effect of  $\text{CaCl}_2$  or PAC, when the dosage of defluorination agent was 8 g/L, the removal rate reaches 92.3%. The combined process of  $\text{CaCl}_2$  and defluorination agent could reduce the concentration of fluoride ions from 238.27 mg/L to less than 10 mg/L. The combination cost of  $\text{CaCl}_2$  dosage of 6 g/L and fluoride removal agent dosage of 2 g/L was the lowest, which was 14.03 yuan per ton of coking concentrated brine. The two-stage defluorination process with  $\text{CaCl}_2 +$  defluorination agent can economically and efficiently remove high concentration fluoride ions from coking concentrated brine which can provide a technical reference for zero discharge of wastewater in the coking industry.

**Key words:** defluorination agent; coexisting ion; two-stage defluorination; coking wastewater concentrated brine; wastewater treatment

## 0 引言

据国家统计局数据显示,我国2021年焦炭产量为46 455.78万t,焦化行业产排污系数为吨焦炭产生0.58 t废水,据此可估算仅2021年产生的焦化废水约为2.7亿t<sup>[1-4]</sup>。中国炼焦行业协会2021年1月关于《焦化行业“十四五”发展规划纲要》的通知中指出到2025年焦化废水产生量减少30%,并提出园区的废水“零排放”。随着各项政策的出台,为实现废水零排放以及有效利用,对焦化废水反渗透工段后的浓盐水也提出要求,需要进行浓缩提盐来实现焦化废水的零排放。目前,焦化废水浓盐水通常采用“预处理+反渗透膜浓缩+纳滤膜分盐+蒸发结晶/冷冻结晶”处理工艺,产出回用水、氯化钠和硫酸钠工业盐以及少量杂盐。反渗透浓水几乎包含了整个处理工段的所有污染物<sup>[5]</sup>,其污染物浓度高、生物毒性大,是废水实现零排放的一大障碍<sup>[6]</sup>,而在内蒙古、陕西、山西、河北等地区因其煤炭中氟元素的存在,导致焦化浓盐水中氟离子质量浓度通常大于150 mg/L<sup>[7-9]</sup>,浓盐水中过高的氟离子含量会降低结晶盐的纯度,不符合我国GB/T 5462—2015《工业盐》<sup>[10]</sup>和GB/T 6009—2014《工业无水硫酸钠》<sup>[11]</sup>的要求,且对热蒸发设备易造成腐蚀、结垢、堵塞等问题,故需在预处理工段中将氟离子去除。目前我国对焦化浓盐水中氟离子浓度的限值没有非常明确的要求但大多数工业企业为减轻后续蒸发结晶处理工段的压力,通常需将氟离子质量浓度降至10 mg/L以下。

针对高浓度含氟废水,工程中通常采用双钙盐法<sup>[12-13]</sup>、混凝法<sup>[14-16]</sup>等。李恩超等<sup>[17]</sup>采用 $\text{Ca(OH)}_2$ 和 $\text{CaCl}_2$ 两种钙盐处理氟离子质量浓度为85.6 mg/L的焦化浓盐水,结果表明 $\text{Ca(OH)}_2$ 投加量达3 g/L时,出水氟质量浓度降至10 mg/L以下,且需回调出水pH值; $\text{CaCl}_2$ 投加量为2 g/L时,出水氟质量浓度降至10 mg/L以下。朱仁俊等<sup>[18]</sup>采用 $\text{CaCl}_2 + \text{PAC}$ 处

理氟离子质量浓度为70.59 mg/L的焦化反渗透高碱度浓水, $\text{CaCl}_2$ 投加量为1 g/L、PAC投加量为0.2 g/L时,浓水中氟离子可降至10 mg/L以下。然而钙盐法存在投加量过大、难以降至10 mg/L以下、管道设备易结垢、水质浑浊等问题;混凝法与钙盐法联用则存在单一混凝剂投加量大、使用pH值范围窄、污泥产量大等问题。有必要研发一种高效除氟药剂去除焦化浓盐水中的氟离子,探讨焦化浓盐水除氟的主要影响因素及除氟机理,并设计优化焦化浓盐水除氟工艺,可为工程实践提供切实可行的技术参考。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

试剂:氟化钠(NaF)、氢氧化钠(NaOH)、某铁盐、某镁盐,均为分析纯,购于上海麦克林生化科技有限公司;盐酸(HCl),分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司;某硅盐,分析纯,购于福晨化学试剂有限公司;某高分子化合物,分析纯,购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;聚合氯化铝(PAC)、阴离子型1 600万聚丙烯酰胺(APAM),均为工业级,购于河南科泰净水材料有限公司。

仪器:DHG-9053A型电热恒温鼓风干燥箱;BSA124S型电子分析天平;B11-1型恒温磁力搅拌器;PXS-270型离子计;JB-10型搅拌器;MP511型台式pH计;MY3000-6M彩屏混凝试验搅拌仪器。

### 1.2 试验水样

#### 1.2.1 模拟含氟水样

将适量NaF放入烘箱中105℃干燥2 h,冷却后准确称量4.4210 g溶于去离子水中,转移到1 000 mL容量瓶中,定容至标线,摇匀制备成氟离子质量浓度2 000 mg/L原液。试验时将其稀释,以氟离子质量浓度20 mg/L为模拟含氟废水。

#### 1.2.2 焦化浓盐水

焦化浓盐水来自河北某焦化企业废水深度处理

的反渗透工段产生的浓盐水。

该焦化企业废水采用预处理+生物处理+深度处理工艺,  $\text{A}^2\text{O}$  生化出水后进入深度处理。深度处理采用预处理+超滤+反渗透工艺, 浓盐水采用高密池+多介质过滤器+树脂软化+二级反渗透+专项除氟+DTRO 膜系统+蒸发结晶工艺。焦化浓盐水水质分析见表 1。

**表 1 焦化浓盐水水质**  
**Table 1 Water quality of coking brine**

水质指标	取值
pH	7.0~9.0
COD质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	1 750~2 000
总氮质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	340~480
总硬度/(mg·L <sup>-1</sup> )	100~400
电导率/(ms·m <sup>-1</sup> )	30~45
F <sup>-</sup> 质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	140~250
Cl <sup>-</sup> 质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	7 800~9 800
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	6 900~8 300
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	200~500

### 1.3 高效除氟药剂

高效除氟药剂由课题组研发<sup>[19-20]</sup>, 是由铝盐、铁盐、镁盐、硅盐和高分子化合物共 5 种组分按一定比例配制成的质量浓度为 11.5% 的溶液。目前该除氟药剂已广泛应用于煤矿矿井水、光伏太阳能电池板生产废水、选矿废水、火电厂废水、氟化工生产废水等的处理, 出水氟离子浓度可稳定达到各行业废水排放标准的限值要求。

### 1.4 焦化浓盐水中 3 种共存离子对除氟药剂的影响试验

根据表 1 数据可知, 焦化浓盐水中与 F<sup>-</sup>共存的主要阴离子主要有 Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>。以 NaF 配水作为模拟含氟废水, 探讨共存离子对除氟药剂的影响。除氟试验在室温下使用六联搅拌器进行, 取模拟含氟废水 500 mL 共 6 份, 分别加入不同质量的 NaCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaNO<sub>3</sub>, 投加 1.25 g/L 除氟药剂, 400 r/min 搅拌 5 min 后, 用 0.1 mol/L NaOH 调节 pH 值至 6.3~6.7, 投加 0.4 mg/L 1 600 万阴离子型聚丙烯酰胺(APAM), 60 r/min 搅拌 1 min 后静置沉淀 20 min, 取上清液测剩余氟离子浓度。氟离子浓度测定方法参照《水质氟化物的测定离子选择电极法》(GB 7484)。

### 1.5 焦化浓盐水除氟试验

焦化浓盐水初始氟离子质量浓度为 238.27 mg/L, pH 为 8.75, 分别采用一段法除氟工艺和两段法除氟

工艺。一段法除氟工艺中取实际焦化浓盐水 250 mL, 分别投加  $\text{CaCl}_2$ 、PAC、除氟药剂, 120 r/min 反应 10 min, 按比例投加质量分数为 0.1% 的 1 600 万 APAM, 60 r/min 反应 1 min, 静置沉淀 30 min, 取上清液测剩余氟离子质量浓度。两段法除氟工艺采用先投加  $\text{CaCl}_2$ 、处理后上清液再投加除氟药剂,  $\text{CaCl}_2$  处理方法按 1.5 节, 除氟药剂处理段按 1.4 节除氟试验。通过试验探究 Ca/F 摩尔比、除氟药剂投加量对除氟效果的影响, 并分析两段法处理药剂不同投加方案的经济成本。

## 2 结果与讨论

### 2.1 焦化浓盐水中三种共存离子对除氟效果的影响

除氟药剂对氟的去除主要通过金属络合、羟基与氟离子交换、表面吸附等机理, 水中共存的阴离子对氟的去除具有竞争影响, 而焦化浓盐水中 Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度均较高, 因此需探讨其对除氟效果的影响。

#### 2.1.1 Cl<sup>-</sup>对除氟效果的影响

焦化浓盐水中 Cl<sup>-</sup>浓度在 1 000~10 000 mg/L 范围内<sup>[7-9, 21-22]</sup>。在模拟含氟废水中投加不同质量的 NaCl, 配制 Cl<sup>-</sup>质量浓度分别为 100、500、1 000、2 000、5 000、10 000 mg/L 的模拟含氟废水, 按 1.4 节进行除氟试验。Cl<sup>-</sup>浓度对除氟效果的影响如图 1 所示。

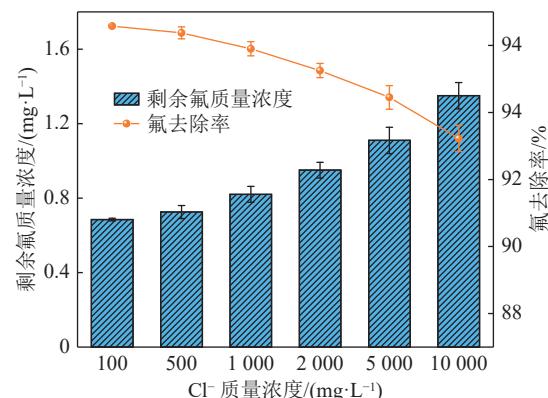


图 1 Cl<sup>-</sup>质量浓度对除氟效果的影响  
Fig.1 Effect of Cl<sup>-</sup> concentration on defluorination

图 1 结果表明, 上清液剩余氟离子浓度随 Cl<sup>-</sup>质量浓度的升高而缓慢升高, 当 Cl<sup>-</sup>质量浓度从 100 mg/L 升至 2 000 mg/L 时, 上清液剩余氟离子质量浓度从 0.69 mg/L 升至 0.95 mg/L, 氟去除率均在 95% 以上; 当 Cl<sup>-</sup>质量浓度继续升高至 10 000 mg/L 时, 上清液剩余氟离子质量浓度升至 1.35 mg/L, 可见溶液中 Cl<sup>-</sup>质量浓度对除氟药剂的效果影响不明显, 出水氟离子质量浓度远低于行业废水蒸发结晶的 10 mg/L

限值要求。一方面除氟药剂形成了以铝硅氧为基础的四面体结构,将氟离子有效地锁在骨架结构之中,另一方面,除氟药剂水解后形成多核多羟基络合物、Al-Si-OH 和 Fe-Si-OH 等,  $F^-$ 与  $OH^-$ 半径及电荷都较为相近,其中的  $OH^-$ 与  $F^-$ 发生交换、吸附、表面络合作用,形成絮体沉淀从水中达到高效除氟作用<sup>[21]</sup>,水中的  $Cl^-$ 的竞争吸附较弱。薛英文等<sup>[23]</sup>用 PAC 作为除氟剂时,探讨共存离子  $Cl^-$ 的影响,当  $Cl^-$ 质量浓度从 25 mg/L 升至 500 mg/L 时,对剩余氟浓度基本没有影响。

### 2.1.2 $NO_3^-$ 对除氟药剂的影响

焦化浓盐水中硝酸盐质量浓度通常在 500 mg/L 左右<sup>[7-8, 23]</sup>。模拟含氟废水中投加  $NaNO_3$ , 分别配制  $NO_3^-$ 质量浓度为 100、300、500、700、1 000、2 000 mg/L 的模拟含氟废水。按 1.4 节进行除氟试验,  $NO_3^-$ 质量浓度对除氟效果的影响如图 2 所示。

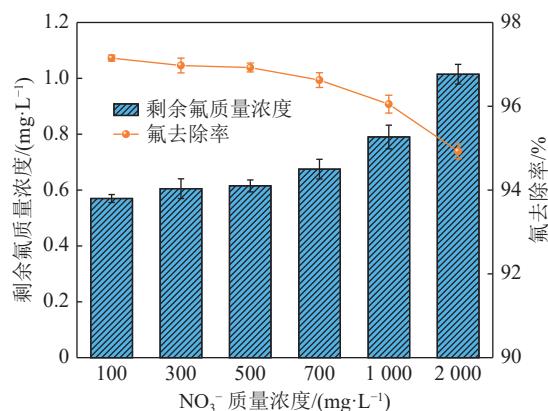


图 2  $NO_3^-$ 质量浓度对除氟效果的影响

Fig.2 Effect of  $NO_3^-$  concentration on defluorination

图 2 结果显示,随着废水中  $NO_3^-$ 质量浓度从 100 mg/L 升至 700 mg/L 时,上清液剩余氟离子质量浓度稳定在 0.60 ~ 0.70 mg/L;当  $NO_3^-$ 质量浓度升至 1 000 mg/L 时,上清液剩余氟离子质量浓度增加至 0.79 mg/L;  $NO_3^-$ 质量浓度达 2 000 mg/L 时,氟离子质量浓度为 1.04 mg/L,氟去除率仍高达 94.8%,可见溶液中  $NO_3^-$ 质量浓度对除氟药剂的效果影响不明显,出水氟离子浓度远低于行业废水蒸发结晶的 10 mg/L 限值要求。

### 2.1.3 $SO_4^{2-}$ 对除氟效果的影响

用  $Na_2SO_4$  配制出  $SO_4^{2-}$ 质量浓度分别为 100、500、1 000、2 000、5 000、10 000 mg/L 的模拟含氟废水。按 1.4 节进行除氟试验,  $SO_4^{2-}$ 质量浓度对除氟效果的影响如图 3 所示。

由图 3 试验结果可知,随着废水中  $SO_4^{2-}$ 质量浓度的增加,氟离子的出水浓度也逐渐升高,当  $SO_4^{2-}$ 质

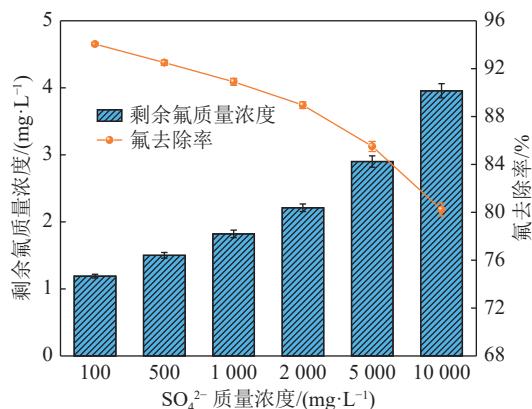


图 3  $SO_4^{2-}$ 质量浓度对除氟效果的影响

Fig.3 Effect of  $SO_4^{2-}$  concentration on defluorination

量浓度由 100 mg/L 增加到 10 000 mg/L 时,上清液剩余氟离子质量浓度由 1.19 mg/L 升高到 3.96 mg/L, 氟离子去除率由 94.05% 下降到 80.23%。薛英文等<sup>[23]</sup>用 PAC 为除氟剂, 探讨共存离子  $SO_4^{2-}$  的影响, 当  $SO_4^{2-}$ 质量浓度从 25 mg/L 增至 500 mg/L, 出水剩余氟离子质量浓度不断升高。WANG 等<sup>[24]</sup>用  $Al_{13}$  作为除氟剂探究  $SO_4^{2-}$ 质量浓度对其影响,  $SO_4^{2-}$ 质量浓度从 0 上升到 100 mg/L, 其混凝出水中残留氟离子质量浓度从 0.47 mg/L 迅速上升到 1.04 mg/L,  $SO_4^{2-}$ 含量升至 1 000 mg/L, 出水中残留氟升至 1.48 mg/L。除氟药剂中含有铝盐成分,  $SO_4^{2-}$ 浓度的增加导致  $SO_4^{2-}$ 与 Al-F 配合物反应, 形成  $Al-SO_4$  共沉淀并释放  $F^-$ <sup>[24]</sup>。虽然废水中  $SO_4^{2-}$ 浓度相比  $Cl^-$ 浓度、 $NO_3^-$ 浓度对除氟药剂的效果影响相对明显,但出水氟离子浓度仍完全满足行业废水蒸发结晶的 10 mg/L 限值要求。

## 2.2 除氟机理探究

### 2.2.1 除氟药剂 SEM 分析

将除氟药剂溶液于 10 mL 离心管中,置于冷冻干燥机上冷冻干燥 48 h,将其制成固体粉末。将固体粉末进行扫描电子显微镜分析 (SEM), 扫描电子显微镜分析结果如图 4 所示。

图 4a、图 4b 分别为除氟药剂溶液冷冻干燥后,所制得固体粉末 20 000 倍和 10 000 倍处的扫描电子显微镜图。可以看到除氟药剂具有很大的表面, 表面凸起明显,有大量孔隙,并且出现了由许多不规则和凸起部分组成波纹状结构和类似网状结构, 波纹状结构表明存在非晶相,可以发现金属盐的引入导致了形态和结构的改变,类似网状结构则主要是由于除氟药剂中高分子化合物的粘结接枝形成了更大的表面积,增强了除氟药剂的吸附、共沉淀能力。

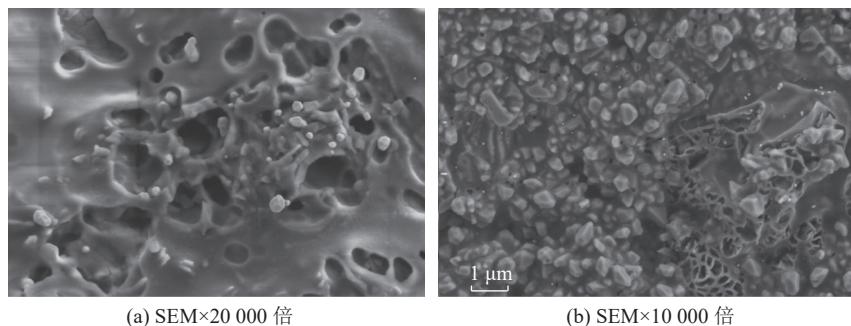


图 4 除氟药剂 SEM 图

Fig.4 SEM diagram of defluorination agent

### 2.2.2 除氟药剂与絮体 EDS(能谱仪)分析

除氟药剂和废水除氟处理后产生的絮体沉淀 Mapping 面扫 EDS 分层图像如图 5 所示。图 5a 为除氟药剂的 EDS 图像, 黄色代表 Fe 元素, 紫色代表 Si 元素, 蓝色代表 Al 元素, 绿色代表 Mg 元素, 可以清晰看出 Fe、Si、Al、Mg 四种元素在除氟药剂中均

匀分布。图 5b 为废水除氟处理后产生的含氟絮体 EDS 图像, 紫色代表 Al 元素, 绿色代表 Mg 元素, 蓝色代表 Si 元素, 黄色代表 Fe 元素, 红色代表 F 元素。通过 EDS 分层图像可以清晰看出 F 元素在除氟药剂的表面大量均匀分布, 表明  $\text{F}^-$  可通过除氟药剂的表面吸附、表面络合、表面羟基交换得以高效去除。

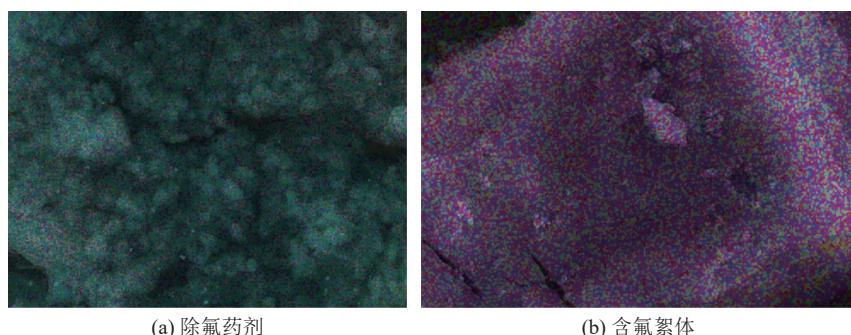


图 5 除氟前后 EDS 对比

Fig.5 EDS comparison before and after defluorination

### 2.3 焦化浓盐水一段法除氟

#### 2.3.1 $\text{CaCl}_2$ 一段法

取 250 mL 焦化浓盐水于烧杯中,  $\text{CaCl}_2$  的投加分别为 2、4、6、8、10 g/L, 按 1.5 节进行除氟试验,  $\text{CaCl}_2$  投加量对除氟效果的影响如图 6 所示。

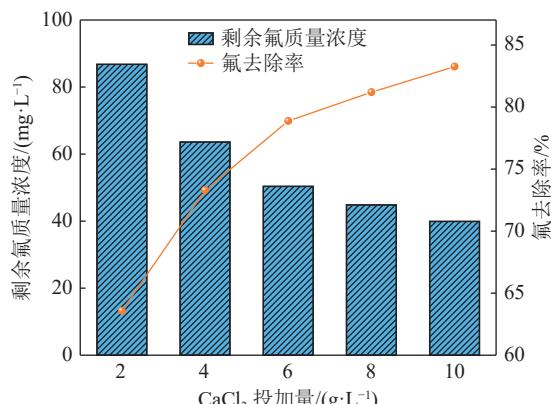
图 6  $\text{CaCl}_2$  投加量对除氟效果的影响Fig.6 Effect of  $\text{CaCl}_2$  dosage on defluorination

图 6 结果表明, 随着  $\text{CaCl}_2$  投加量的增加, 上清液剩余氟离子浓度逐渐下降, 当  $\text{CaCl}_2$  投加量分别为 8 g/L 和 10 g/L, 处理后上清液剩余氟浓度从原水氟离子质量浓度 238.27 mg/L 分别降至 44.84 mg/L 和 39.91 mg/L。 $\text{CaCl}_2$  的投加量已经远超过理论值, 氟离子的去除效果不理想, 这与浓盐水中高浓度的  $\text{SO}_4^{2-}$  和过量投加的  $\text{CaCl}_2$  发生反应有关<sup>[23]</sup>。 $\text{CaCl}_2$  处理后水样 pH 值保持在 6.85 ~ 7.40 范围, 故  $\text{CaCl}_2$  一段法处理后废水不需要进行 pH 值的回调。 $\text{CaCl}_2$  投加后与焦化浓盐水反应迅速, 在 PAM 助凝作用下形成的  $\text{CaF}_2$  絮体易沉降, 产生的絮体沉淀总量相对较少。

#### 2.3.2 PAC 一段法

取 250 mL 焦化浓盐水于烧杯中, PAC 的投加量分别为 2、4、6、8、10 g/L, 按 1.5 节进行除氟试验, PAC 投加量对除氟效果的影响如图 7 所示。

图 7 试验结果显示, PAC 投加量从 2 g/L 增加

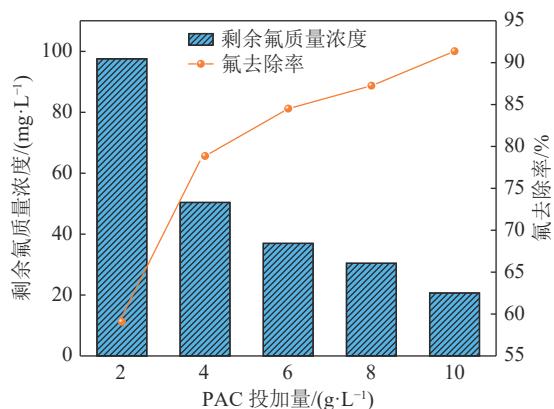


图7 PAC投加量对除氟效果的影响

Fig.7 Effect of PAC dosage on defluorination

至10 g/L, 处理后上清液剩余氟离子浓度从原水氟离子浓度238.27 mg/L分别降至97.51 mg/L和20.62 mg/L。PAC的投加发生水解反应导致溶液pH值不断下降至4.60左右, 为了保证PAC在偏中性条件下发挥最优的处理效果, 同时反应过程由于生成的微小絮体需在PAM的助凝作用下才能沉降, 而PAM在pH值为6.5~7.0条件下才能发挥较佳的效果, 故在后续处理中需用0.1 mol/L NaOH将溶液pH值调回至6.5, 提高絮体的沉降性能和除氟效果。相比CaCl<sub>2</sub>一段法, PAC一段法的除氟效果更优, 但产生的絮体沉淀量较多且较难沉降, 同时需要回调pH值, 操作过程复杂。

### 2.3.3 除氟药剂一段法

取250 mL焦化浓盐水于烧杯中, 除氟药剂的投加量分别2、4、6、8 g/L, 按1.5节进行除氟试验。除氟药剂投加量对除氟效果的影响如图8所示。

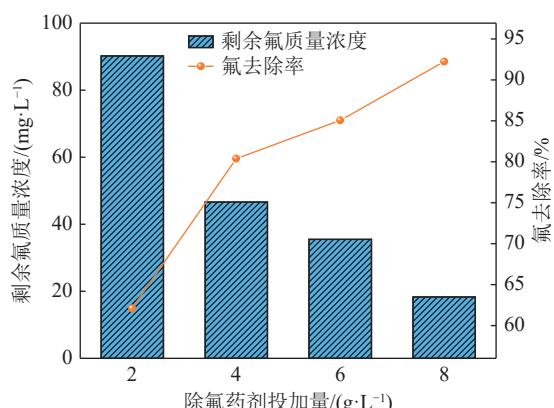


图8 除氟药剂投加量对除氟效果的影响

Fig.8 Effect of defluorination agent dosage on fluoride removal

图8试验结果表明, 除氟药剂投加量从2 g/L增至8 g/L, 处理后上清液剩余氟离子浓度从原水氟离子质量浓度238.27 mg/L分别降至90.23 mg/L和

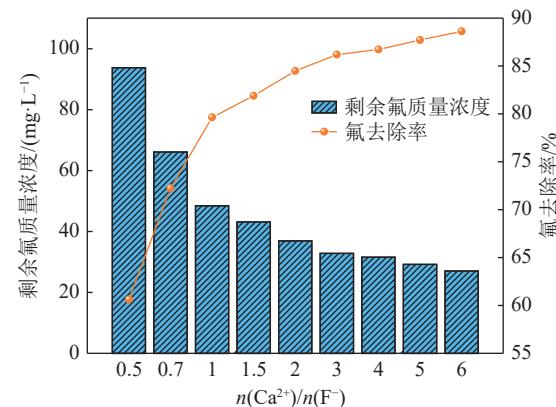
18.35 mg/L。相比CaCl<sub>2</sub>一段法和PAC一段法, 除氟药剂一段法投药量更少且去除效果更优, 产生的絮体沉淀量较少, 絮体的沉降性能较好, 静置较短时间可观察到上清液与沉淀絮体的清晰分界面。

对比焦化浓盐水的3种一段处理方法, CaCl<sub>2</sub>成本较低且处理后产生的絮体沉淀量最少, 将大大减少絮体污泥的后续脱水处理压力; 除氟药剂的去除效率最高, 沉淀性能较好。结合CaCl<sub>2</sub>和除氟药剂的优点, 在后续试验中设计CaCl<sub>2</sub>+除氟药剂两段法进行焦化浓盐水的除氟处理。

## 2.4 焦化浓盐水CaCl<sub>2</sub>+除氟药剂两段法除氟

### 2.4.1 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{F}^-)$

取500 mL焦化浓盐水, 按 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{F}^-)$ 分别为0.5、0.7、1、1.5、2、3、4、5、6投加CaCl<sub>2</sub>( $n$ 为物质的量), 投加后搅拌反应10 min, 沉淀90 min, 测上清液氟离子浓度。不同 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{F}^-)$ 对除氟效果的影响如图9所示。

图9  $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{F}^-)$ 对除氟效果的影响Fig.9 Effect of  $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{F}^-)$  molar ratio on fluoride removal

根据反应方程式:  $\text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^- = \text{CaF}_2$ , 理论上 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{F}^-)=0.5$ , CaCl<sub>2</sub>按理论 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{F}^-)$ 投加, 搅拌反应10 min, 沉淀90 min后, 氟离子质量浓度由初始238.27 mg/L降至93.8 mg/L, 去除率仅为60.63%; 增大 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{F}^-)=2$ 时, 处理后上清液剩余氟离子质量浓度降至36.93 mg/L, 去除率达到84.5%; 随着 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{F}^-)$ 的继续增加, 氟离子去除率上升变缓。当 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{F}^-)=6$ 时, 即氯化钙投加量为8.35 g/L时, 处理后上清液氟离子质量浓度为27.06 mg/L, 去除率为88.64%除氟效率提升不明显, 故后续试验按 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{F}^-)$ 投加氯化钙。

### 2.4.2 除氟药剂投加量

根据2.4.1节试验结果, 按 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{F}^-)=2$ 投加CaCl<sub>2</sub>, 氟离子质量浓度从238.27 mg/L降至36.93 mg/L。取其上清液400 mL, 分别投加50、100、150、

200、250、500、1 000、1 500 mg/L 除氟药剂, 400 r/min 搅拌 5 min, 无需调节 pH 值, 投加 0.4 mg/L 阴离子型 1 600 万 PAM, 60 r/min 搅拌 1 min, 静置沉淀 20 min, 氟离子处理效果如图 10 所示。

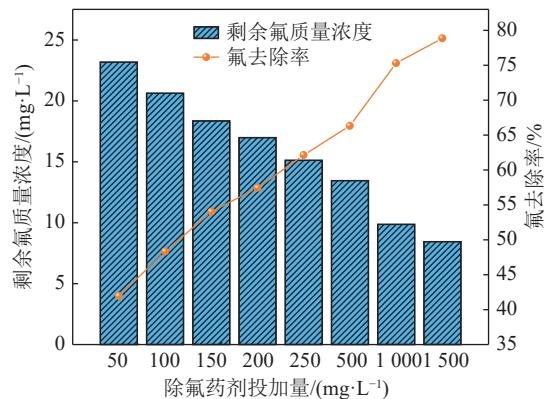


图 10 除氟药剂投加量对除氟效果的影响

Fig.10 Effect of defluorination agent dosage on fluoride removal

由图 10 可知, 随着除氟药剂投加量的增加, 上清液剩余氟离子浓度下降明显, 当除氟药剂投加量

由 50 mg/L 增加到 1 000 mg/L 时, 上清液剩余氟离子浓度由  $\text{CaCl}_2$  处理后出水的氟离子质量浓度 36.93 mg/L 分别降至 23.17 mg/L 和 9.86 mg/L, 除氟药剂工段的氟去除率为 75.29%,  $\text{CaCl}_2$ +除氟药剂两段工艺可使焦化浓盐水的氟去除率高达 95.86%, 满足后续膜浓缩分盐结晶要求的氟离子质量浓度 10 mg/L 以下限值要求。

## 2.5 经济成本分析

### 2.5.1 方案设计

为了进一步优化焦化浓盐水  $\text{CaCl}_2$ +除氟药剂两段法工艺除氟的效果及投加量, 降低处理成本, 设计 5 种焦化浓盐水两段法除氟方案, 除氟效果见表 2。

根据表 2 数据结果, 5 种方案均能够将氟离子质量浓度稳定降至 10 mg/L 以下, 氟去除率均保持在 97 % 以上。

### 2.5.2 经济成本

各药剂价格参考市场价为:  $\text{CaCl}_2$  为 1 000 元/t、除氟药剂 4 000 元/t、PAM 为 8 000 元/t, 5 种两段法除氟方案的药剂成本分析结果见表 3。

表 2 5 种设计方案除氟效果

Table 2 Fluoride removal effects of five design schemes

方案	氯化钙除氟段		除氟药剂除氟段		剩余氟质量浓度/(mg·L⁻¹)	氟去除率/%
	$\text{CaCl}_2$ 投加量/(g·L⁻¹)	PAM投加量/(mg·L⁻¹)	除氟药剂投加量/(g·L⁻¹)	PAM投加量/(mg·L⁻¹)		
方案一	2	1	4	1.28	4.03	98.31
方案二	4	2	3	0.96	3.07	98.71
方案三	6	3	2	0.64	6.95	97.08
方案四	8	4	1.5	0.48	6.43	97.30
方案五	10	5	1.25	0.40	4.53	98.10

表 3 5 种除氟方案经济成本分析

Table 3 Economic cost analysis of five fluorine removal schemes

方案	$\text{CaCl}_2$ 投加量/(t·m⁻³)	$\text{CaCl}_2$ 成本/(元·m⁻³)	除氟药剂投加量/(t·m⁻³)	除氟药剂成本/(元·m⁻³)	PAM投加量/(t·m⁻³)	PAM成本/(元·m⁻³)	药剂总成本/(元·m⁻³)
方案一	0.002	2	0.004 00	16	$2.28 \times 10^{-6}$	0.02	18.02
方案二	0.004	4	0.003 00	12	$2.96 \times 10^{-6}$	0.02	16.02
方案三	0.006	6	0.002 00	8	$3.64 \times 10^{-6}$	0.03	14.03
方案四	0.008	8	0.001 50	6	$4.48 \times 10^{-6}$	0.04	14.04
方案五	0.010	10	0.001 25	5	$5.40 \times 10^{-6}$	0.04	15.04

对比 5 种方案药剂总成本, 得出方案三  $\text{CaCl}_2$  投加量 6 g/L 和除氟药剂投加量 2.0 g/L 的药剂总成本最低, 处理每吨焦化浓盐水为 14.03 元。

## 3 结论

1) 相同的离子浓度条件下, 相较于  $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$ ,

$\text{SO}_4^{2-}$  对除氟药剂的影响更加明显, 当三种离子浓度达到较高水平时, 都会对除氟药剂去除氟化物的能力产生影响。3 种离子对除氟药剂除氟效果的影响大小顺序为  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 。

2) 通过 SEM 分析和 EDS 分析表明  $\text{F}^-$  可通过除氟药剂的表面吸附、表面络合、表面羟基交换得以高

效去除。

3)一段除氟法中,  $\text{CaCl}_2$  投加量为 10 g/L 时, 剩余氟离子质量浓度为 39.91 mg/L, 产生泥量最少且不需要回调 pH 值; PAC 投加量为 10 g/L 时, 剩余氟离子质量浓度为 20.62 mg/L, 需用 0.1 mol/L NaOH 将水样 pH 值调回至 6.5, 产生的絮体沉淀量较多, 且较难沉降; 除氟药剂投加量为 8 g/L 时, 剩余氟离子质量浓度为 18.35 mg/L, 产生的絮体沉淀量较少, 絮体的沉降性能较好。

4)  $\text{CaCl}_2$ +除氟药剂的两段除氟工艺处理焦化浓盐水, 以 Ca/F 摩尔比为 2 投加  $\text{CaCl}_2$ , 除氟药剂投加量为 1 g/L 时, 氟离子质量浓度为 9.86 mg/L; 设计的五种方案均将焦化浓盐水的氟离子质量浓度降至 10 mg/L 以下, 分析吨水的处理药剂成本可知方案三即  $\text{CaCl}_2$  投加量 6 g/L 和除氟药剂投加量 2 g/L 的成本最低, 处理每吨焦化浓盐水为 14.03 元。

#### 参考文献(References):

- [1] ZHAO K, QUAN X, CHEN S, et al. Preparation of fluorinated activated carbon for electro-Fenton treatment of organic pollutants in coking wastewater: The influences of oxygen-containing groups[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 224: 534–542.
- [2] 张国凯, 王艺霏, 李亚男, 等.  $\text{Fe}(\text{VI})/\text{H}_2\text{O}_2$  体系对焦化废水中有机物和煤颗粒物的协同处理研究[J]. 煤炭科学技术, 2022, 50(7): 277–283.  
ZHANG Guokai, WANG Yifei, LI Yanan, et al. Study on coordinated treatment of organic matter and coal particles in coking wastewater by  $\text{Fe}(\text{VI})/\text{H}_2\text{O}_2$  oxidation process[J]. *Coal Science and Technology*, 2022, 50(7): 277–283.
- [3] 何绪文, 员润, 吴娟, 等. 焦化废水深度处理新技术及其相互耦合特征研究[J]. *煤炭科学技术*, 2021, 49(1): 175–182.  
HE Xuwen, YUAN Run, WU Xu, et al. Research on characteristics of new technologies and intercoupling technologies for advanced treatment of coking wastewater[J]. *Coal Science and Technology*, 2021, 49(1): 175–182.
- [4] GAO Q, JIN P, WANG L, et al. Removal of organic pollutants in coking wastewater based on coal-based adsorbents: A pilot-scale study of static adsorption and flotation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106844.
- [5] JIA S, HAN Y, ZHUANG H, et al. Simultaneous removal of organic matter and salt ions from coal gasification wastewater RO concentrate and microorganisms succession in a MBR[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 241: 517–524.
- [6] XU H, QIN Q, ZHANG C, et al. Adsorption of Organic Constituents from Reverse Osmosis Concentrate in Coal Chemical Industry by Coking Coal[J]. *Processes*, 2019, 7(1): 44.
- [7] 高德堂, 张翠兰. 焦化废水浓盐水的浓缩减量及近零排放工艺[J]. *给水排水*, 2021, 47(11): 92–97.
- [8] GAO Detang, ZHANG Cuilan. The concentration reduction and near-zero discharge process of concentrated saltwater of coking wastewater[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2021, 47(11): 92–97.
- [9] 张翠兰, 张铁运, 王福利. 焦化废水的深度及回用处理工艺[C]//中国环境科学学会2021年科学技术年会, 北京: 中国学术期刊(光盘版)电子杂志社有限公司, 2021.  
ZHANG Cuilan, ZHANG Tieyun, WANG Fuli. Deep treatment and reuse of coking wastewater[C]// Proceedings of the 2021 Science and Technology Annual Meeting of the Chinese Society of Environmental Sciences, Beijing: China Academic Journals(CD Edition)Electronic Publishing House, 2021.
- [10] 丁宁, 郭辉, 王陆涛, 等. 高效反渗透工艺在浓盐水浓缩中的应用[J]. *工业水处理*, 2021, 41(8): 131–134.  
DING Ning, GUO Hui, WANG Lutao, et al. Application of high-efficiency reverse osmosis process in concentrated brine concentration[J]. *Industrial Water Treatment*, 2021, 41(8): 131–134.
- [11] 中国人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 工业盐: GB/T 5462—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [12] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 工业无水硫酸钠: GB/T 6009—2014 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [13] 邵占卫, 杨江华, 胡小锐.  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-CaCl}_2$  沉淀法处理核工业高氟废水[J]. *工业水处理*, 2017, 37(7): 70–73.  
SHAO Zhanwei, YANG Jianghua, HU Xiaorui. Treatment of wastewater from nuclear industry by  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-CaCl}_2$  precipitation process[J]. *Industrial Water Treatment*, 2017, 37(7): 70–73.
- [14] 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.  
XIAO Xuefeng, SUN Yongjun, MEI Kai, et al. Study on the treatment of solar cell produced wastewater containing high fluoride by calcium coagulation-sedimentation[J]. *Technology of Water Treatment*, 2017, 43(5): 30–32.
- [15] 崔兵, 金怡, 杨泽坤. 钙盐-混凝法处理高氟废水的试验研究[J]. *工业水处理*, 2023, 43(6): 150–155.  
CUI Bing, JIN Yi, YANG Zekun. Research on the treatment of high fluoride wastewater by calcium salt-coagulation method[J]. *Industrial Water Treatment*, 2023, 43(6): 150–155.
- [16] 何光浪, 钟石生, 杨正锋, 等.  $\text{CaCl}_2\text{-AlCl}_3$  混凝沉淀法深度脱除钨冶炼废水中 F- 的研究[J]. *中国钨业*, 2020, 35(4): 52–56.  
HE Guanglang, ZHONG Shisheng, YANG Zhengfeng, et al. Removing F- in Tungsten Metallurgy Wastewater by  $\text{CaCl}_2\text{-AlCl}_3$  Coagulation Precipitation[J]. *China Tungsten Industry*, 2020, 35(4): 52–56.
- [17] 杜敏, 宁静恒, 杨道武, 等.  $\text{CaCl}_2\text{-PAC}$  工艺处理酸性高氟废水[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(4): 1837–1841.  
DU Min, NING Jingheng, YANG Daowu, et al. Treatment of acidic and highly concentrated fluoride wastewater using calcium chloride-poly aluminum chloride[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(4): 1837–1841.
- [18] 李恩超, 尹婷婷. 焦化反渗透浓水除氟试验研究[J]. *冶金动力*, 2015(4): 50–53.

- [ 1 ] LI Enchao, YIN Tingting. An Experimental Study on Defluorination of Reverse Osmosis Concentrated Coking Wastewater[J]. *Metallurgical Power*, 2015(4): 50–53.
- [ 18 ] 朱仁俊, 谭长飞, 甘新宇. 蒸氨反渗透高碱度浓水除氟除硬的研究[J]. *广州化工*, 2022, 50(8): 83–85.
- ZHU Renjun, TAN Changfei, GAN Xinyu. Study on Removal of Fluoride and Hardness from Concentrated Water with High Alkalinity by Ammonia Evaporation Reverse Osmosis[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2022, 50(8): 83–85.
- [ 19 ] 章丽萍, 安逸云, 吴二勇, 等. 响应曲面法优化含氟矿井水处理及除氟机理研究[J]. *矿业科学学报*, 2022, 7(6): 782–792.
- ZHANG Liping, AN Yiyun, WU Eryong, et al. Optimization of fluorine mine water treatment and fluorine removal mechanism using response surface methodology[J]. *Journal of Mining Science and Technology*, 2022, 7(6): 782–792.
- [ 20 ] 章丽萍, 吴二勇, 姚瑞涵, 等. 高效除氟药剂对神东矿区含氟矿井水的处理研究[J]. *干旱区资源与环境*, 2022, 36(2): 84–90.
- ZHANG Liping, WU Eryong, YAO Ruihan, et al. Treatment of fluoride-containing mine water from Shendong coal mine with high efficiency defluoridation agent[J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2022, 36(2): 84–90.
- [ 21 ] 解彬, 宋泽宇, 雷珂, 等. 关于实现煤化工废水零排放工艺设计的研究[J]. *应用化工*, 2021, 50(9): 2534–2539.
- XIE Bin, SONG Zeyu, LEI Ke, et al. Research on process design of zero discharge of coal chemical wastewater[J]. *Applied Chemical Industry*, 2021, 50(9): 2534–2539.
- [ 22 ] 刘晓晶, 王建刚, 李俊, 等. 高浓盐水零排放分盐技术的研究进展[J]. *应用化工*, 2021, 50(12): 3468–3471.
- LIU Xiaojing, WANG Jiangang, LI Jun, et al. Research progress of zero discharge salt separation technology for high-salinity wastewater[J]. *Applied Chemical Industry*, 2021, 50(12): 3468–3471.
- [ 23 ] 薛英文, 杨开, 梅健. 混凝沉淀法除氟影响因素试验研究[J]. *武汉大学学报(工学版)*, 2010, 43(4): 477–480, 493.
- XUE Yingwen, YANG Kai, MEI Jian. Study of influence factor of fluorine removal from fluorinated water using coagulating sedimentation method[J]. *Engineering Journal of Wuhan University*, 2010, 43(4): 477–480, 493.
- [ 24 ] WANG B, HUO L, WANG D. Defluorination behaviors using different types of aluminum salts: The effect of  $\text{SO}_4^{2-}$ [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 624: 126768.