

混凝沉淀除氟在钢厂中的应用研究

沈天曦, 解万友, 付雪玲, 张玉华

神美科技有限公司, 河北 沧州

收稿日期: 2024年10月14日; 录用日期: 2024年11月15日; 发布日期: 2024年12月19日

摘要

氟化物对人类的生活及环境有着重大的影响, 在钢厂等工业废水的除氟工艺中, 混凝沉淀除氟工艺应用较为广泛。为研究混凝沉淀法除氟在钢厂中的应用, 以神美高效除氟剂为试验药剂, 以马鞍山某钢厂生产废水为处理对象进行实际应用研究试验。首先通过室内小试试验, 筛选出除氟效果最优的神美除氟剂A。然后以小试试验结果为指导, 在马鞍山某钢厂两套除氟系统中进行实际应用生产试验研究。结果表明, 为满足出水指标要求(氟化物含量 ≤ 30 mg/L), 1#系统除氟剂投加量需控制在2500~2700 mg/L, 2#系统除氟剂投加量需控制在8000~8500 mg/L; 折合药剂投加比例为: (60~80 mg/L药剂)/(1 mg/L氟化物)。

关键词

混凝沉淀法, 钢厂废水, 高效除氟剂, 实际应用

Research on the Application of Coagulation Precipitation Fluoride Removal in Steel Mills

Tianmeng Shen, Wanyou Xie, Xueling Fu, Yuhua Zhang

Shenmei Technology Co., Ltd., Cangzhou Hebei

Received: Oct. 14th, 2024; accepted: Nov. 15th, 2024; published: Dec. 19th, 2024

Abstract

Fluoride has a significant impact on human life and environment. In the fluoride removal process of industrial wastewater such as steel mills, the coagulation and precipitation fluoride removal process is widely used. In order to study the application of coagulation precipitation fluoride removal in steel mills, Shenmei high-efficiency fluoride remover is taken as the test agent, and the production wastewater of a steel plant in Ma'an Shan is taken as the treatment object for practical application research test. First through the indoor small test, the optimal fluoride removal effect of Shenmei fluoride removal agent A is selected. Then, with the small test results as the guidance, the practical application of production test research is conducted in two sets of fluorine removal systems in

a steel plant in Ma'anshan. The results show that in order to meet the requirements of effluent index (fluoride content ≤ 30 mg/L), the amount of fluoride remover of 1# system should be controlled at 2500~2700 mg/L, and the amount of 2# system should be controlled at 8000~8500 mg/L; the dosage ratio is: (60~80 mg/L agent)/(1 mg/L fluoride).

Keywords

Coagulation Precipitation Method, Steel Wastewater, High-Efficiency Fluoride Remover, Practical Application

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

氟,作为一种在自然界广泛存在的元素,对人类生活和工业生产具有重要影响。然而,随着工业化进程的加速和含氟产品的广泛应用,氟污染问题日益凸显,成为全球环境保护的重要议题之一。氟污染主要包括水体污染、土壤污染和大气污染,其来源广泛,涉及化工、冶金、玻璃制造、农药生产等多个行业。近年来,全球大部分地区都遭受着氟污染的困扰,我国处于世界高氟地带,是亚洲氟污染较为严重的国家之一,具有广阔的氟超标地区,比如位于浅层地下水区的松辽平原西部、华北平原中部、山西中部、内蒙古高原盆地等,氟化物含量均较高[1][2]。

长期饮用高含氟的水容易导致氟斑牙和氟骨症等疾病,严重时甚至会影响人的智力发育。此外,含氟废水的任意排放会对水生生物及鱼类的生存环境构成严重威胁,影响水生动物正常的新陈代谢,破坏生态平衡。

钢厂中的含氟废水主要来源于选矿、烧结、球团、焦化、炼铁、炼钢等多个生产环节,其中含有大量的氟化物及其他有害物质。针对这些废水,钢厂需要采取有效的除氟工艺,以确保废水排放达到国家和地方的环保标准,同时保护环境和人体健康。

目前,常用的除氟方法有化学沉淀法、吸附法、电化学法、离子交换法、混凝沉淀法等[3]-[6]。其中化学沉淀法是向废水中加入一些能与氟离子反应生成难溶氟化物的物质,然后通过固液分离将其去除,但产渣量巨大[3];吸附法是利用氟离子与吸附剂发生离子交换或化学反应残留在吸附剂中,但处理费用往往高于沉淀法,且过程复杂[6];电化学法主要是通过电解产生金属絮状物,然后通过静电吸附或离子交换去除氟离子,但设备昂贵、能耗较高[7];离子交换树脂法由于成本等问题目前还停留在试验室阶段,但未来在稀有金属回收方面具有发展潜力[8]。混凝沉淀法具有设备操作简便、处理费用低、除氟效果好等优点[9]-[11],因此许多工业除氟工艺均采用混凝沉淀工艺。

混凝沉淀法除氟是废水经过 pH 调节后向其投加混凝剂和絮凝剂,与废水中的氟离子发生络合、卷扫、吸附等作用,生成较大的絮状沉淀物从废水中沉淀下来[11]。

为研究混凝沉淀法除氟在钢厂中的实际应用效果,神美科技有限公司于马鞍山某钢铁厂开展混凝沉淀法除氟试验。

2. 钢厂除氟工艺概况

2.1. 除氟系统简介

现场除氟设备采用的是一体化除氟设备,因产生的废水氟含量较高,为便于后续的污水处理需要通

过一体化除氟设备首先进行第一步除氟处理，要求一体化设备出水氟离子含量控制在 30 mg/L 以下。

其中 1#除氟系统设备采用管式微滤反应槽，设备处理能力为 50 m³/h，设备尺寸 6200 * 2200 * 3500 mm。进水经搅拌池加药搅拌后出水去管式微滤。进水泵流量为 60 m³/h，进水为高压反渗透浓水，水质为无色透明液体，氟离子含量在 40~60 mg/L。

2#除氟系统设备为除氟除硅装置，设计处理能力为 30 m³/h，设备尺寸 9000 * 3200 * 4200 mm。进水经调节池、第一搅拌池、第二搅拌池、絮凝池、斜板沉淀池、出水。进水泵流量为 30 m³/h，进水为活性炭产水，水质为棕色液体，氟离子含量在 120~200 mg/L。

2.2. 除氟系统工艺流程图

现场两除氟系统工艺流程图分别如图 1 及图 2 所示。

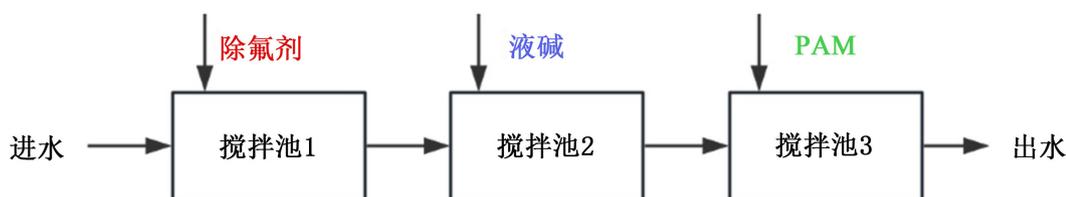


Figure 1. 1# Process flow chart of the fluoride removal system

图 1. 1#除氟系统工艺流程图



Figure 2. 2# Process flow chart of the fluoride removal system

图 2. 2#除氟系统工艺流程图

3. 混凝机理

混凝沉淀法是一种广泛应用于水处理、废水处理及工业液体净化的技术，其核心在于通过物理或化学手段促进水中微小悬浮物、胶体粒子等不稳定分散体系形成较大的絮凝体，进而加速其沉降分离过程。这一过程主要涵盖胶体凝聚、颗粒碰撞、沉速增加及沉淀分离四个关键环节，各环节基本原理如下：

① 胶体凝聚

胶体是指粒径在 1 nm 至 1 μm 之间的微小粒子分散在介质中形成的体系，由于表面电荷的存在，胶体粒子间往往存在静电斥力，使得它们能够稳定地分散在水中而不易聚沉。混凝沉淀法的第一步就是通过添加絮凝剂(如无机盐类、高分子聚合物等)来中和胶体粒子表面的电荷，降低或消除静电斥力，使得胶体粒子失去稳定性，从而发生凝聚现象。这一过程是混凝沉淀的基础，为后续颗粒的碰撞与结合创造了条件。

② 颗粒碰撞

在胶体凝聚的基础上，失去了稳定性的胶体粒子以及原本就存在的微小悬浮物开始相互碰撞。这一过程受到多种因素的影响，包括粒子大小、形状、密度、介质粘度、温度以及外加能量(如搅拌)等。为了提高碰撞效率、促进絮凝体的形成，通常会采取适当的搅拌措施，使水中的粒子充分混合，增加碰撞机会。此外，絮凝剂的加入也会通过吸附架桥、电中和等机制进一步促进颗粒间的碰撞与结合。

③ 沉速增加

随着颗粒间的碰撞与结合，原本微小的胶体粒子和悬浮物逐渐聚集成较大的絮凝体。这些絮凝体由于体积增大，受到的重力作用也随之增强，同时，由于表面积减小，所受的流体阻力相对减小。因此，絮凝体的沉降速度(沉速)显著增加，从而加速了其在水中的分离过程。此外，絮凝体的形成还改善了其沉降性能，使其更易于从水中分离出来。

④ 沉淀分离

在沉速增加的基础上，絮凝体逐渐下沉至容器底部，实现与清水的分离。这一过程中，可能需要设置沉淀池或采用其他形式的沉淀设备来提供足够的停留时间，以确保絮凝体能够充分沉降。同时，为了进一步提高出水水质，往往还会在沉淀后进行过滤、消毒等后续处理。沉淀分离是混凝沉淀法的最终目的，也是衡量该方法效果的关键指标之一。

4. 药剂筛选试验

为确保混凝工艺除氟的顺利施行，首先进行室内小试，筛选除氟效果最优的神美高效除氟剂，并确定最佳药剂投加量。

4.1. 相关指标检测方法

- ① 氟化物：《水质 氟化物的测定氟试剂分光光度法》；
- ② pH 值：pH 计。

4.2. 试验药剂

神美高效除氟剂(A、B、C)、液碱、阴离子 PAM(聚丙烯酰胺)。

4.3. 试验设备

紫外分光光度计、pH 计、烧杯(2 L)、六联磁力搅拌器、移液枪、滤纸。

4.4. 试验水样

取现场两系统水样进行指标检测，为后续试验做准备；两系统水样各项数据指标如表 1 所示。

Table 1. Statistics of water sample indicators

表 1. 水样指标统计

取样点位	外观	氟化物浓度(mg/L)	pH
1#除氟系统管式微滤反应槽进水	无色透明液体	60	7.7
2#除氟系统除氟除硅装置进水	淡红褐色液体	160	7.8

4.5. 试验步骤

- ① 取若干个 2000 mL 烧杯，将水样摇匀，分别取 2000 mL 水样于烧杯中；
- ② 分别进行不同药剂的梯度投加试验，投加除氟剂后进行匀速搅拌，使药剂与水样充分混合。搅拌约 5 min；
- ③ 搅拌结束后，测定溶液 pH 值，检验溶液 pH 值是否在 6~8 (若不在此范围，需要用酸或碱将 pH 回调至 6~8 左右)；
- ④ 然后投加 2mg/L 的阴离子 PAM 助凝，搅拌 1~3 min 后，静置沉降 30 min，取上清液进行剩余氟

含量的检测。

注：1#除氟系统采用管式微滤工艺，根据现场实际工艺考虑，不投加阴离子 PAM 助凝，直接过滤检测过滤液剩余氟含量的检测。

4.6. 试验数据分析

对于两系统水样，各除氟剂的试验数据如表 2 所示；除氟效果对比直观图如图 3~6 所示。

Table 2. Data of flocculation

表 2. 絮凝除氟试验数据

水样	药剂	投加量(mg/L)	投加药剂后 pH	调节后 pH	氟含量(mg/L)	去除率(%)
1#系统 水样	神美高效除 氟剂 A	1500	5.41	6.57	39	35.00
		2000	5.15	6.65	35	41.67
		2500	4.98	6.61	24	60.00
		3000	4.73	6.55	18	70.00
	神美高效除 氟剂 B	1500	5.71	6.55	49	18.33
		2000	5.51	6.59	43	28.33
		2500	5.27	6.66	38	36.67
		3000	5.07	6.49	30	50.00
	神美高效除 氟剂 C	1500	5.65	6.66	42	30.00
		2000	5.42	6.65	37	38.33
		2500	5.22	6.46	31	48.33
		3000	5.01	6.51	25	58.33
2#系统 水样	神美高效除 氟剂 A	5000	4.33	6.66	51	68.13
		6000	4.01	6.67	36	77.50
		7000	3.87	6.54	29	81.88
		8000	3.52	6.55	25	84.38
	神美高效除 氟剂 B	5000	4.79	6.71	67	58.13
		6000	4.51	6.69	54	66.25
		7000	4.26	6.55	43	73.13
		8000	3.96	6.49	34	78.75
	神美高效除 氟剂 C	5000	4.79	6.48	55	65.63
		6000	4.50	6.57	46	71.25
		7000	4.22	6.55	39	75.63
		8000	3.89	6.49	30	81.25

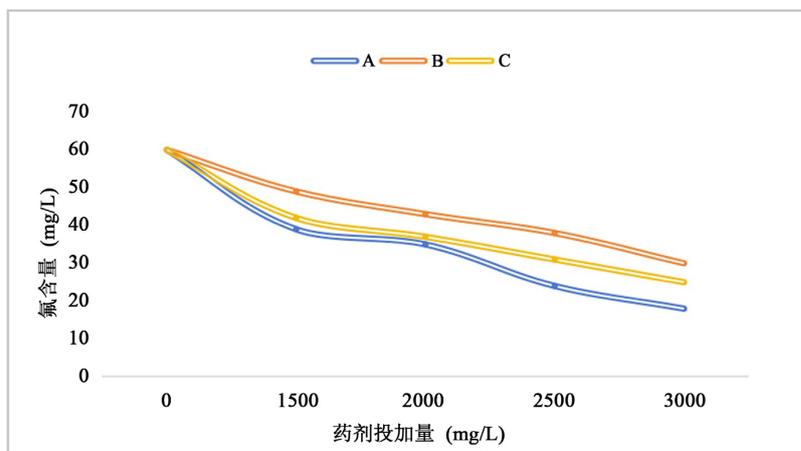


Figure 3. Data diagram of fluoride removal in 1# system

图 3. 1#系统除氟数据图

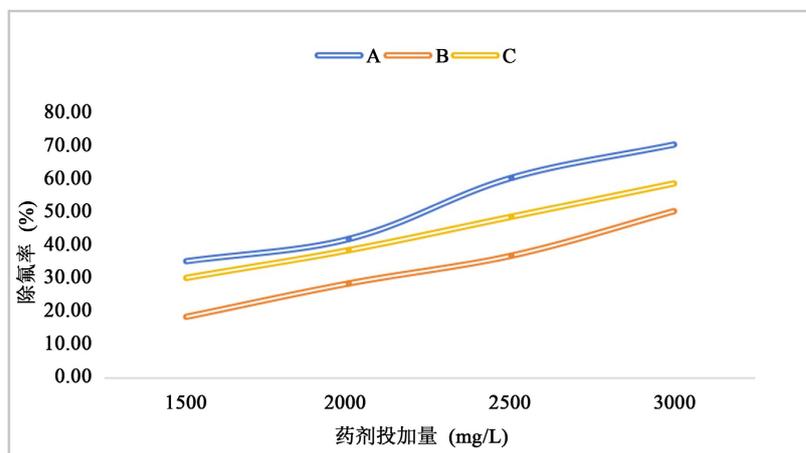


Figure 4. Fluoride removal rate of 1# system

图 4. 1#系统除氟率

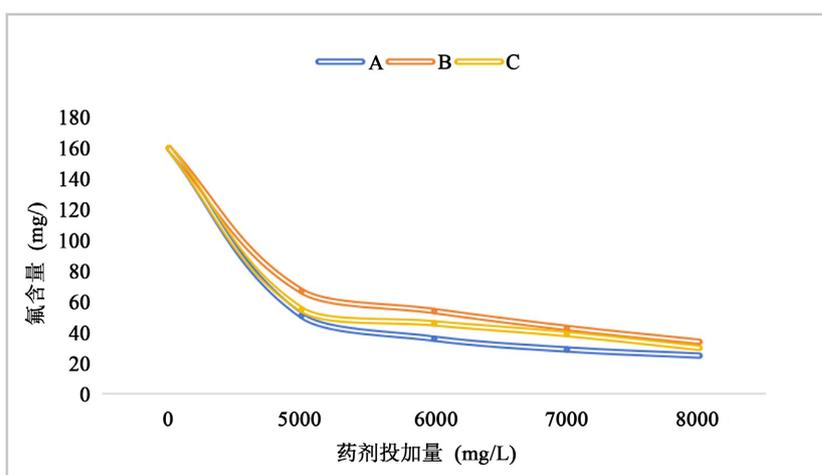


Figure 5. Data diagram of 2# system fluoride removal

图 5. 2#系统除氟数据图

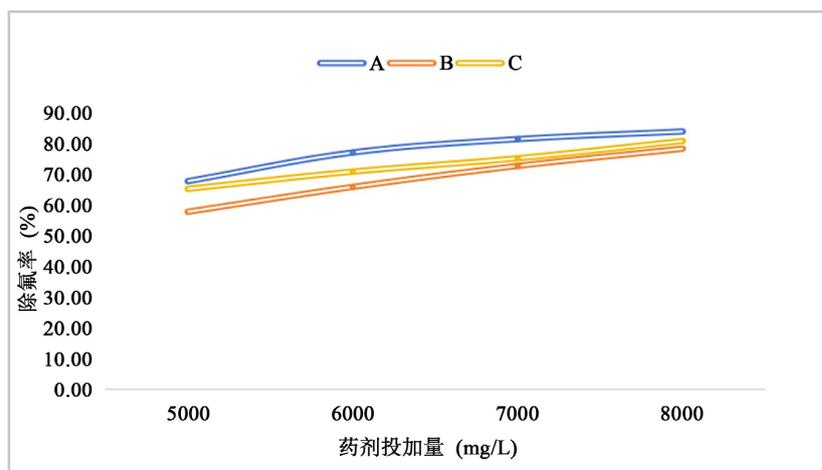


Figure 6. Fluoride removal rate of 2# system

图 6. 2#系统除氟率

通过大量试验验证,在除氟实验中,主要影响因素之一为 pH 值,投加药剂后,将水体 pH 控制在 6.0~8.0 之间,再进行絮凝后得出以下结论:

对于 1#系统,神美高效除氟剂 A 效果最优,药剂投加量需控制在 2500 mg/L 以上,处理后的水样氟离子可以控制在 30 mg/L 以下。

对于 2#系统,神美高效除氟剂 A 效果最优,药剂投加量需控制在 7000 mg/L 以上,处理后的水样氟离子可以控制在 30 mg/L 以下。

5. 除氟剂使用投加试验

5.1. 实施步骤

- ① 水样检测: 药剂投加前,检测系统进水中氟化物含量,确保进水氟化物有无剧烈波动变化;
- ② 设备清洗: 药剂投加设备使用现场投加设备,将现有设备进行清洗,确保无之前药剂残留;
- ③ 药剂准备: 将待用药剂放入储罐中,使用现有加药设备进行投加;
- ④ 药剂调节: 药剂投加后,根据每日进出水氟化物指标检测结果调节药剂投加量;
- ⑤ 数据分析: 待药剂投加稳定,分析试验数据,研究絮凝沉淀除氟在钢厂中的实际应用效果。

5.2. 药剂投加量

试验期间除氟剂计划投加量如表 3 所示。

Table 3. Dosing schedule

表 3. 药剂投加计划表

除氟系统	1#系统	2#系统
除氟剂投加量(mg/L)	≥2500	≥7000
来水时流量(m ³ /h)	60	30
出药口流量控制(L/min)	≥2.5	≥3.5

5.3. 试验时间

2024.3.13~2024.3.23。

5.4. 试验要求

1#除氟系统出水,氟含量低于 30 mg/L;

2#除氟系统出水,氟含量低于 30 mg/L。

5.5. 试验数据统计分析

试验期间,两系统进出水数据指标及药剂投加量如表 4 及表 5 所示;两系统试验数据直观对比效果图如图 7~12 所示。

Table 4. 1# System data statistics

表 4. 1#系统数据统计表

日期	进水氟含量(mg/L)	出水氟含量(mg/L)	进水 pH	出水 pH	药剂投加量(mg/L)
3月13日	64	29	8.86	8.67	2500
3月14日	67	30	8.47	8.73	2500
3月15日	71	28	8.72	8.62	2700
3月16日	65	22	8.48	8.67	2700

续表

3月17日	64	20	8.93	8.73	2700
3月18日	58	17	8.67	8.64	2700
3月19日	62	25	8.75	8.81	2700
3月20日	55	19	8.56	8.72	2700
3月21日	53	22	8.47	8.37	2500
3月22日	59	24	8.72	8.47	2500
3月23日	62	27	8.68	8.59	2500

Table 5. 2# System data statistics table

表 5. 2#系统数据统计表

日期	进水氟含量(mg/L)	出水氟含量(mg/L)	进水 pH	出水 pH	药剂投加量(mg/L)
3月13日	180	32	9.23	8.89	7500
3月14日	163	24	9.17	8.67	8000
3月15日	172	27	8.97	8.83	8000
3月16日	179	27	9.15	8.56	8000
3月17日	189	30	8.97	8.65	8000
3月18日	186	26	8.86	8.51	8500
3月19日	172	24	9.07	8.37	8500
3月20日	169	22	9.16	8.58	8500
3月21日	174	26	8.98	8.47	8000
3月22日	175	25	8.99	8.52	8000
3月23日	171	25	9.01	8.33	8000

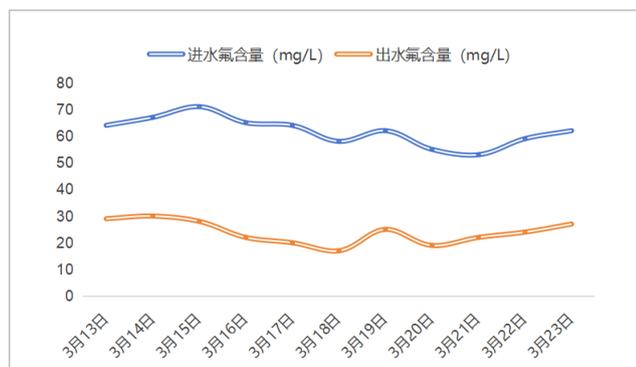


Figure 7. F content of inlet and outlet water of 1# system

图 7. 1#系统进出水 F 含量

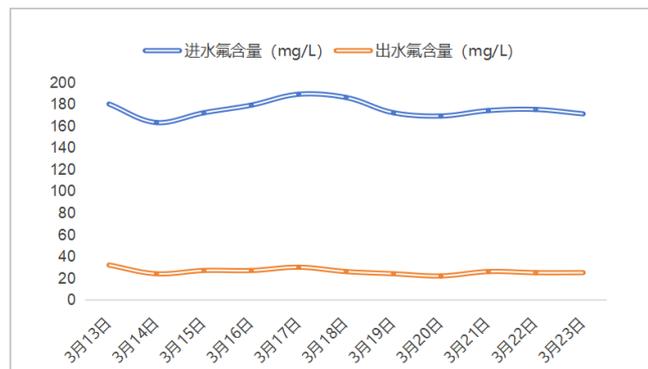


Figure 8. F content of inlet and outlet water of 2# system

图 8. 2#系统进出水 F 含量

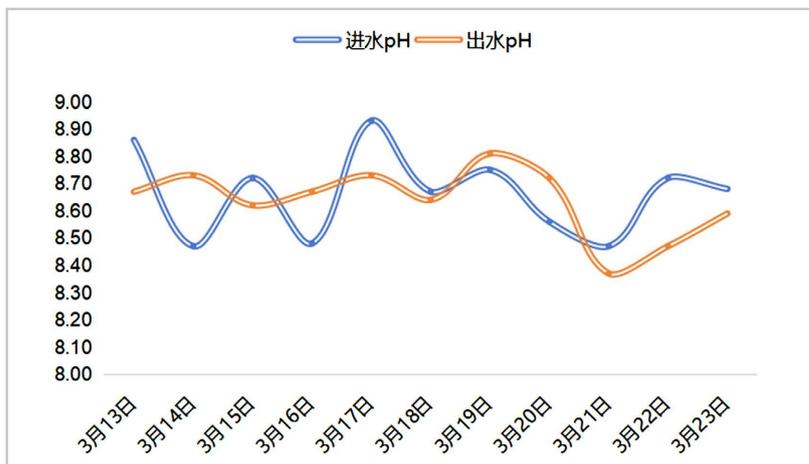


Figure 9. pH content of inlet and outlet water of 1# system
图 9. 1#系统进出水 pH 含量

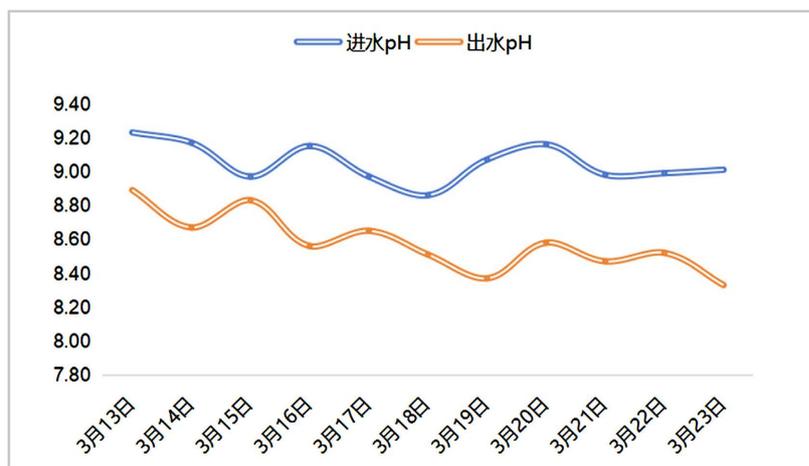


Figure 10. pH content of inlet and outlet water of 2# system
图 10. 2#系统进出水 pH 含量

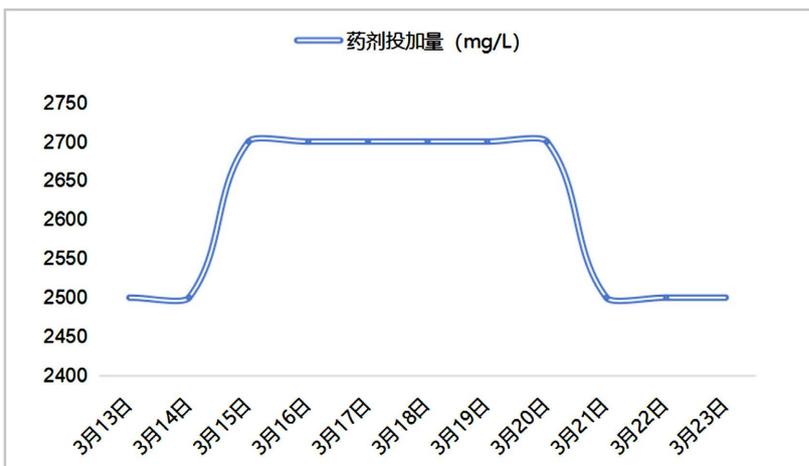


Figure 11. Dosage of 1# system
图 11. 1#系统药剂投加量

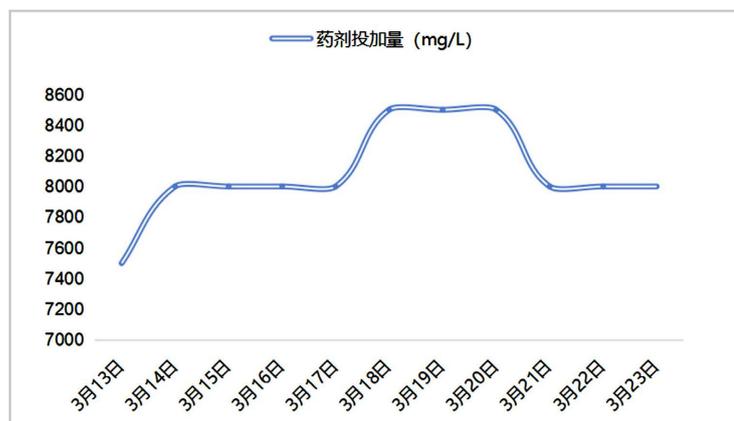


Figure 12. Dosage of 2# system

图 12. 2#系统药剂投加量

由以上试验数据可以看出：

对于 1#除氟系统，在进水氟含量为 60~70 mg/L 时，神美高效除氟剂 A 投加量为 2500~2700 mg/L 即可将出水氟含量稳定控制在 30 mg/L 以内；

对于 2#除氟系统，在进水氟含量为 160~180 mg/L 时，神美高效除氟剂 A 投加量为 8000~8500 mg/L 即可将出水氟含量稳定控制在 30 mg/L 以内。

6. 结论

本文通过对马鞍山某钢铁厂生产废水进行除氟研究得出以下结论：

1) 首先，通过室内小试试验，筛选出除氟效果最优的神美高效除氟剂 A，并以此作为上机试验的数据指导；

2) 对于马鞍山某钢厂 1#除氟系统上机试验，神美高效除氟剂 A 在投加量 2500~2700 mg/L 时，调节合适的 pH 值，可以将该系统进水氟含量由 60~70 mg/L 降低至 30 mg/L；

3) 对于马鞍山某钢厂 2#除氟系统上机试验，神美高效除氟剂 A 在投加量 8000~8500 mg/L 时，调节合适的 pH 值，可以将该系统的进水氟含量由 160~180 mg/L 降低至 30 mg/L；

4) 通过 1#、2#两系统上机除氟试验数据可以分析出，在满足除氟系统出水指标要求的前提下，进行药剂投加减量控制，神美高效除氟剂投加量为： $(60\sim 80 \text{ mg/L 药剂}) / (1 \text{ mg/L 氟化物})$ 。对于钢厂废水的除氟工艺运行有一定的指导意义。

参考文献

- [1] Jha, S., Sinha, S. and Hazra, S. (2021) Hydrochemical Evolution and Assessment of Groundwater Quality in Fluorosis-Affected Area, Mandla District, Central India. *Groundwater for Sustainable Development*, **14**, Article 100614. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2021.100614>
- [2] Ali, S., Thakur, S.K., Sarkar, A. and Shekhar, S. (2016) Worldwide Contamination of Water by Fluoride. *Environmental Chemistry Letters*, **14**, 291-315. <https://doi.org/10.1007/s10311-016-0563-5>
- [3] 郑文茹, 张付宝, 汪仲权, 等. 国内含氟废水处理技术研究进展[J]. 有机氟工业, 2019(3): 32-35.
- [4] Amor, Z., Bariou, B., Mameri, N., Taky, M., Nicolas, S. and Elmidaoui, A. (2001) Fluoride Removal from Brackish Water by Electrodialysis. *Desalination*, **133**, 215-223. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(01\)00102-3](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(01)00102-3)
- [5] Ouyang, Z., Yang, B., Yi, J., Zhu, S., Lu, S., Liu, Y., et al. (2021) Exposure to Fluoride Induces Apoptosis in Liver of Ducks by Regulating Cyt-C/Caspase 3/9 Signaling Pathway. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **224**, Article 112662. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112662>

- [6] 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.
- [7] 蔺亚青, 刘帆, 徐龙贵, 等. 工业污水处理厂含氟废水处理技术[J]. 清洗世界, 2023, 39(5): 131-133.
- [8] 李丽梅. 光伏含氟废水处理方法试验研究[J]. 山西化工, 2023, 43(4): 221-223.
- [9] 金月清, 曾旭. 两级沉淀法处理液晶面板生产中含氟废水的研究[J]. 中国给水排水, 2019, 35(21): 109-112.
- [10] 苏双青, 赵焰, 徐志清, 等. 我国煤矿矿井水氟污染现状及除氟技术研究[J]. 能源与环保, 2020, 42(11): 5-10.
- [11] 张小东, 赵飞燕, 王永旺, 等. 废水除氟技术研究现状[J]. 无机盐工业, 2019, 51(12): 6-9.