

氟硼酸废水的常压加热处理及机理初探

黄 昕 赵一先 郑 剑 李定邦

潘金芳 黄雪娟 张大年

(华东理工大学环境工程研究所, 上海, 200237)

摘 要

本文研究了高浓度氟硼酸废水在常压加热下的铁盐法处理工艺, 对添加铁盐的作用机理作了初步的探讨, 认为 Fe (III) 的投加催化了 BF_4^- 的酸性水解, 并与 F^- 形成了稳定的氟-铁络合物, 从而有效地促进了 BF_4^- 的水解.

关键词: 氟硼酸, 废水, 机理, Fe (III) .

氟硼酸为氟配位于硼的一种十分稳定的化合物. 含氟硼酸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^[1], 即将 BF_4^- 分解放出 F^- (如 1 式所示), 再采用处理游离氟的方法将 F^- 去除.



一般按温度条件可将水解分为三种: 加压加热分解、常压加热分解、常压常温分解法. 常压加热分解法即加入铝盐或铁盐进行处理的方法. 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^[2,3]. 而有关铁盐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作用机理均未作详细的阐述. 为此, 我们对 Fe (III) 处理 BF_4^- 废水作了较为系统的研究, 以图开发出一种能适用于我国工业生产的高浓度氟硼酸废水处理的新工艺.

实 验 部 分

采用实验室配制的 3000mg/l (以 F^- 计) 的 NaBF_4 溶液作为模拟废水, 投加铁盐为 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 实验取模拟废水 100ml, 加入一定量铁盐, 在恒温水浴槽中搅拌反应一段时间, 加入 Ca(OH)_2 适量, 继续在水浴中搅拌反应. 然后取出静置, 过滤. 取清液用国家标准方法分析总 F 浓度.

结 果 与 讨 论

1. 铁盐处理工艺的探讨

1.1 铁盐投加量的影响

图 1 表明, 随着溶液中 Fe (III) 浓度的升高, 残余 $[\text{F}^-]$ 逐渐下降, 当铁氟比达到

1.64 时, 已可使出水达到国家排放标准.

1.2 反应温度的影响

表 1 结果表明, 控制反应温度在 80℃ 以上完全可使出水 $[F^-]$ 低于 10mg/l, 达到国家排放标准.

1.3 反应时间的影响

从我们的实验结果(表 2)来看, 在很短时间内已可产生较高的 BF_4^- 分解率及很好的总氟去除率, 但实际工程中反应容量增大, 需有足够的时间使药剂与废液均匀混合及反应, 可考虑适当延长反应时间.

1.4 铁盐投加后初始 pH 的控制

根据 (1) 式达标投加量投加铁盐后, 溶液中 pH 约为 2. 此时调节溶液 pH 至不同数值, 经反应测试, 结果如图 2, 可见最佳 pH 范围在 1.5—2.7. 对于 3000mg/l 的原水, 加入适量铁盐后 pH 正好落在该最佳范围内, 故事实上无需调节初始 pH.

表 1 反应温度与氟去除效果的关系 ($Fe:F=1:20$, 反应时间 30min)

Table 1 Influence of reaction temperature on the rate of F removal

温度 (°C)	26.5	30.0	35.0	40.0	45.0	50.0	60.0	80.0	90.0
余 $[F^-]$ (mg/l)	1200	840	688	420	164	29	11	10	8
总 F-去除率 (%)	60.0	72.0	77.1	86.0	94.5	99.0	99.6	99.6	99.7

表 2 反应时间与去氟效率的关系

Table 2 Influence of reaction time on the rate of F removal

时间 (min)	10	20	30	40	50	时间 (min)	10	20	30	40	50
余 $[F^-]$ (mg/l)	9.8	9.0	9.0	8.6	8.1	总 F-去除率 (%)	99.6	99.7	99.7	99.7	99.7

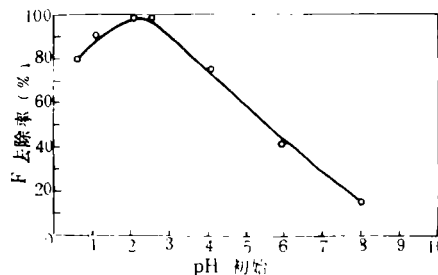


图 2 初始 pH 与除氟率的关系

Fig. 2 Relation between initial pH and rate of F removal

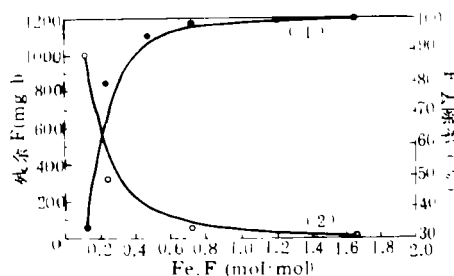


图 1 铁盐投加量与除氟效果的关系

反应温度 80℃; 反应时间 30min

(1) 氟去除率; (2) 剩余 $[F^-]$

Fig. 1 Relation between Fe (III) dosage and rate of F removal

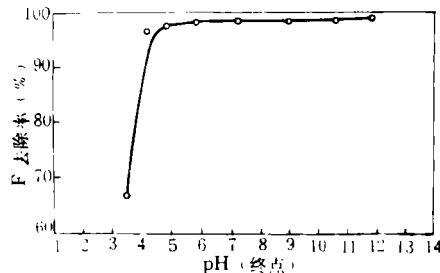


图 3 终点 pH 与除氟率的关系

Fig. 3 Relation between ending pH and rate of F removal

1.5 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 投加后终点 pH 的控制

保持其它反应条件不变, 改变 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 投加量, 调节溶液至不同的 pH, 测得总 F^- 去除情况如图 3 所示. 从图中曲线可见, pH 在 5 以上时, 已有很高的总 F^- 去除率, 因此终点 pH 可控制在一个相当宽的区域.

2. 铁盐处理法反应机理初探

首先对不同铁盐投加量时, BF_4^- 分解率作了测试, 结果如图 4 所示. $\text{Fe}(\text{III})$ 水解可释放出质子 H^+ , 致使溶液 pH 逐渐下降. 同时, 随着铁盐投加量的增加, BF_4^- 分解率显著上升. 另外, 当仅用 HCl 来调节溶液 pH, 不加铁盐时, 其结果如图 5 所示. 曲线表明 pH 的下降确实十分有利于 BF_4^- 的分解, 但在同样的 pH 条件下, 加铁盐后的 BF_4^- 分解率要远远高于不加铁盐时的分解率. 由此可见 $\text{Fe}(\text{III})$ 的加入不仅是调节了溶液的 pH, 还存在着其它方面的作用. 在不同量铁盐投加后, 溶液中的游离氟浓度与 BF_4^- 浓度, 结果列于表 3. 随着 $\text{Fe}(\text{III})$ 投加量的增加, 游离氟浓度渐趋于恒定, 而 BF_4^- 分解率仍逐渐提高, 若将游离氟与 $[\text{BF}_4^-]$ 加以换算叠加, 其总和与所配制的浓度 3000mg/l (以 F^- 计) 相比, 始终存在一差值, 且其值随铁盐加入量的增加而升高, 表明溶液中的氟除以游离的 F^- 及 BF_4^- 的形式存在外, 还有其他的存在形式.

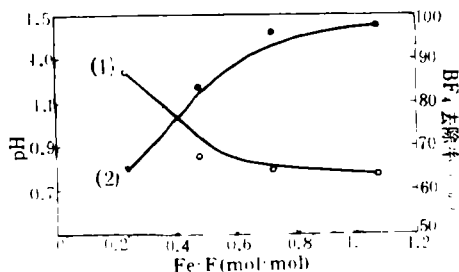


图 4 铁氟比对溶液 pH 及 BF_4^- 去除率的影响
(1) $\text{Fe}:\text{F}-\text{BF}_4^-$ 分解率; (2) $\text{Fe}:\text{F}-\text{pH}$

Fig. 4 Influence of $\text{Fe}(\text{III})$ dosage on the rate of BF_4^- hydrolysis and pH

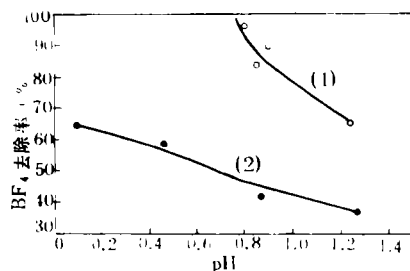


图 5 加铁盐或用 HCl 调节 pH 时 BF_4^- 分解率比较
(1) 仅加铁盐; (2) 仅加 HCl

Fig. 5 Influence of pH on the rate of BF_4^- hydrolysis

事实上, F^- 与 $\text{Fe}(\text{III})$ 可形成一系列的 $\text{F}-\text{Fe}$ 络合物 FeF_m ($m=1-6$)^[4], 当形成 FeF_6^{3-} 时, 其累积不稳定常数已可达到 $\beta_6=1.7\times 10^{-16}$ ^[5], 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.

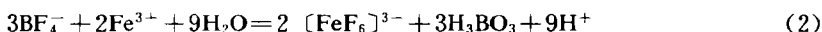
表 3 加铁盐水解后溶液中的 F^- 浓度

Table 3 Concentration of F^- and BF_4^- after hydrolysis with addition of $\text{Fe}(\text{III})$

铁盐投加量 (g)	1	2	3	4	铁盐投加量 (g)	1	2	3	4
$[\text{F}^-]$ (mg/l)	1600	1700	1800	1800	$[\text{BF}_4^-]$ (mg/l)	1180	550	150	88

我们采用电子顺磁共振技术, 对 $\text{Fe}(\text{III})$ 的络合情况作了检验. 配制试样 (1): NaF

+ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 试样 (2): $\text{NaBF}_4 + \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 两试样中, F^- 浓度均为 Cl^- 浓度的 15 倍, 即溶液中 F^- 浓度占绝对优势. 因此试样 (1) 中 F^- 与 Fe^{3+} 可形成稳定的 F-Fe 络合物. 从图谱对照来看, 两者的出峰位置完全一样, 表明电子成键的本性是一样的, 峰宽基本相等, 表明未成对电子与其他电子及晶格环境的作用也是相同的^[6,7]. 因此可以推断在试样 (2) 中也形成了类似的 F-Fe 络合物, 至于峰下面积不同, 主要源于所生成的络合物浓度的差异. 可以推测反应体系中存在着的平衡式:



此后溶液中加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 主要有两个作用, 其一是调节溶液至适当的 pH, 使 $\text{Fe}(\text{III})$ 得以完全沉淀为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (因为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 极为稳定, $K_{\text{sp}} = 3.2 \times 10^{-38}$), 从而游离出 F^- ; 其二是使 Ca^{2+} 与 F^- 生成 CaF_2 沉淀.



CaF_2 胶状沉淀本身沉降性能较差, 但 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体具有较好的絮凝与吸附性能, 可吸附 CaF_2 共同沉淀, 大大加快沉降速度, 从而使 F^- 得到较彻底的分离.

结 论

1. 常压加热铁盐法处理氟硼酸废水的工艺条件为: 反应温度 80°C , 反应时间 30min, $\text{Fe} : \text{F}$ (mol : mol) = 1.64, 水解时初始 $\text{pH} < 2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 加入后控制 $\text{pH} > 5$, 处理后出水氟浓度可达到国家排放标准.

2. 铁盐法处理氟硼酸废水的机理主要为以下三点:

(1) $\text{Fe}(\text{III})$ 水解后使溶液 pH 下降, 导致 BF_4^- 的酸催化水解.

(2) $\text{Fe}(\text{III})$ 在较高浓度下与 F^- 形成稳定的 F-Fe 络合物, 促使 BF_4^- 的水解.

(3) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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^- 得以较彻底的去除.

参 考 文 献

- [1] 金刺博文, 1983. 含氟废水的深度处理法. 国外环境科学技术, (5): 25—28
- [2] 大澄克好, 1987. 含氟硼酸盐及氟化物废水的处理方法. 公开特许公报, 昭 62—227496, 557—559
- [3] 安富秀笃, 1976. 含氟硼酸盐废水的处理方法. 公开特许公报, 昭 51—92561, 305—312
- [4] 严志弦, 络合物化学. 人民教育出版社
- [5] 汤鸿霄, 用水废水化学基础. 中国建筑工业出版社
- [6] 裴祖文, 电子自旋共振波谱. 科学出版社
- [7] 游效曾, 结构分析导论. 科学出版社

1993 年 7 月 5 日收到.

THE STUDY ON Fe (III) PROCESS IN THE TREATMENT OF WASTEWATER CONTAINING FLUOROBORIC ACID

Huang Xin Zhao Yuzian Zheng Jian Li Dingbang

Pan Jinfang Huang Xuejuan Zhang Danian

(Research Institute of Environmental Engineering,

East China University of Science and Technology, Shanghai, 200237)

ABSTRACT

The methods with addition of Fe (III) under normal pressure and middle temperature in the treatment of wastewater containing fluoroboric acid of high concentration were discussed. It was considered that the mechanism of the Fe (III) process mainly includes two aspects: acid catalysis and the formation of stable iron-fluoro complex.

Keywords: fluoroboric acid, wastewater, mechanism, Fe (III).