



化学沉淀-纳米吸附工艺深度处理含氟废水

卢 永^{1,2}, 冯向文², 汪 林², 张孝林¹, 张炜铭^{1,2}, 吕振华², 贾如雪¹, 黄如全²

(1. 南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 江苏南京 210023;

2. 江苏南大环保科技有限公司, 国家环境保护有机化工废水处理与
资源化工程技术中心, 江苏南京 210046)

[摘要] 半导体生产过程中会产生大量含氟废水, 传统双钙法除氟工艺对氟的去除程度有限, 不能满足日益严格的废水排放标准。为满足出水低于 1.5 mg/L 的深度除氟要求, 对化学沉淀-纳米材料吸附组合工艺深度处理半导体企业含氟废水进行了系统性研究。通过控制变量实验考察了不同初始 pH、药剂用量、氟浓度、上柱液 pH、共存离子对除氟效果的影响, 并进行中试扩大实验研究了吸附材料的再生条件以及稳定性能。结果表明, 综合考虑出水氟离子浓度与药剂成本等因素, 在调节反应初始 pH 为 8.5, 并投加自制铝盐为主的沉淀剂 160 mg/L 条件下, 出水氟离子可降到 3 mg/L 以下。然后过滤并调节上柱液 pH 至 3.0 进行纳米材料吸附除氟, 最终出水氟离子可稳定达到 1.5 mg/L 以下, 符合《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) IV 类标准。最后, 选择质量分数高于 4% 的 NaOH 溶液作脱附剂, 可实现吸附材料的再生。

[关键词] 含氟废水; 深度处理; 化学沉淀; 纳米材料吸附

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)07-0075-05

Advanced treatment of fluoride wastewater by chemical precipitation & nano material adsorption

LU Yong^{1,2}, FENG Xiangwen², WANG Lin², ZHANG Xiaolin¹, ZHANG Weiming^{1,2},
LÜ Zhenhua², JIA Ruxue¹, HUANG Ruquan²

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China; 2. Jiangsu NJU Environmental Technology Co., Ltd., State Environmental Protection Engineering Center for Organic Chemical Industrial Wastewater Disposal and Resource Reuse, Nanjing 210046, China)

Abstract: A large amount of fluorine-containing wastewater is produced in the process of semiconductor production. The traditional double calcium addition treatment process has a limited degree of fluorine removal and could not meet the stricter sewage discharge standard. A combined process of chemical precipitation and nanomaterial adsorption for advanced treatment of fluoride wastewater was systematically studied to meet the requirement of less than 1.5 mg/L of fluorine in the effluent. The effect of fluoride removal was investigated basing on different initial pH, reagents dosage, fluoride concentration of precipitation process, and pH, coexisting ions in the adsorption process by control variable experiments. The regeneration conditions and stability performance of the adsorbent were studied by pilot scale-up experiments. The results showed that, considering fluoride of outlet and costs of reagents, at the initial pH of 8.5, a homemade aluminum salt was chosen as the precipitant with a dosage of 160 mg/L, thus, the fluoride of effluent could be treated below 3 mg/L. The above effluent was followed by filtering and adjusting pH to 3.0 before adsorption by special nanomaterial, and the fluoride of the effluent was, stably, less than 1.5 mg/L, which met the Type IV of the Environmental Quality Standard for Surface Water(GB 3838—2002). Finally, higher than 4% NaOH solution was selected as the desorbent to regenerate the adsorbent.

Key words: fluoride-containing wastewater; advanced treatment; chemical precipitation; nanomaterial adsorption

[基金项目] 国家重点研发计划“纳米科技”重点专项(2016YFA0203100); 污染控制与资源化研究国家重点实验室开放基金项目(PCRRF19008)

半导体作为各种高新技术飞速发展的基础,其重要性不言而喻。近十年来,《国家集成电路产业发展推进纲要》、《十三五国家战略性新兴产业发展规划》、《新时期促进集成电路产业和软件产业高质量发展的若干政策》等多项政策相继提出鼓励半导体产业发展,目前我国半导体行业已处于快速发展阶段。然而,快速发展的过程也带来了污染问题,尤其是各类配件生产过程中清洗、刻蚀等工艺环节会产生大量高浓、强毒性含氟废水,其成分复杂、可生化性差、氟化物浓度高,对生态环境和人类健康存在严重威胁^[1]。因此,实现含氟废水的高效深度净化处理已成为促进半导体产业实现清洁生产、绿色高质量发展的关键问题之一。目前,国内外含氟废水的处理方法有多种,主要包括沉淀法^[2]、吸附法^[3]、离子交换树脂法^[4]、膜分离法^[5]、电絮凝法^[6]、电渗析法^[7]。国内较为常用的是钙法除氟工艺,但是钙法除氟存在处理极限,其出水氟质量浓度约5 mg/L左右,不能满足深度除氟的要求。

考虑到运行成本和除氟效率等综合因素,采用“化学沉淀法+纳米材料吸附法”组合工艺,对某半导体企业含氟废水深度除氟影响因素进行了系统性实验研究,以确保处理后出水氟离子质量浓度稳定达到1.5 mg/L以下。

1 实验材料与方法

1.1 试剂和仪器

试剂:盐酸、氢氧化钠、氯化铝、硝酸钠、硫酸钠、氟化钠、碳酸氢钠,以上试剂均为分析纯,购自南京化学试剂有限公司;PAC,食品级,购自无锡市田鑫化工有限公司。

仪器:上海雷磁pHS-3C pH计,上海雷磁PF-1-01氟离子电极,上海雷磁232-01参比电极。

材料:本实验纳米材料为有机骨架(D201)树脂,无机纳米功能基团修饰,主体结构Styrene-DVB,官能团 $\text{CH}_2\text{NR}_n/\text{HZO}$ 。

1.2 实验方法

实验所用废水无具体说明的均为某半导体企业的实际生产废水经生物处理后的出水,其水质见表1。因特殊需要所使用的自配水由氟化钠加超纯水配制而得。

(1)沉淀实验。实验在玻璃烧杯中完成,间歇操作,通过磁力搅拌实现药剂与废水的完全混合。具体步骤

表1 某半导体生产企业废水水质

指标	pH	氟/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	硬度/($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	COD/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	SS/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
数值	6~8	4~7	9~11	20~30	18~24

为:取1 L水样于玻璃烧杯中,加入除氟药剂,反应一定时间后再加入PAM溶液,以300 r/min速率搅拌,絮凝一定时间后,静置沉降0.5 h,经过滤固液分离后,依《水质 氟化物的测定 离子选择电极法》(GB 7484—1987)测定上清液的氟离子质量浓度。

(2)固定床柱吸附实验。固定床柱实验在装有5 mL除氟纳米材料的玻璃柱(直径15 mm,长度130 mm)中进行。废水由蠕动泵控制以流量50 mL/h通过柱体。使用自动收集器收集出水。吸附后用NaOH溶液以一定流速冲洗纳米材料,然后用HCl、去离子水冲洗至pH呈酸性后再启动下一次吸附实验。

2 实验结果与讨论

2.1 化学沉淀除氟的研究

2.1.1 初始pH对化学沉淀法除氟的影响

投加自配铝盐沉淀剂(主要成分为聚合氯化铝,由市购PAC与 AlCl_3 等药剂复配制得)160 mg/L,考察初始pH对氟去除率的影响,结果见图1。

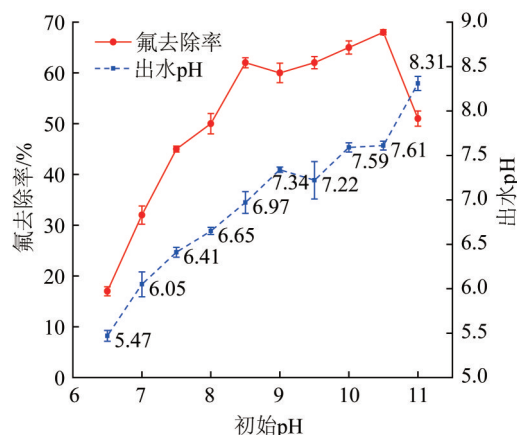


图1 不同初始pH条件下氟的去除率与出水pH

Fig. 1 Removal rate of fluoride and pH of effluent under different initial pH

由图1可知,反应初始pH在8.5~10.5氟去除率表现较佳,当pH低于8.5,氟去除率随pH增高而增大,当pH高于10.5,氟去除率又呈下降趋势。这是因为不同pH下, Al^{3+} 的水解形态不同。当pH较低时,铝盐自发水解生成的产物主要为单核羟基铝离子,聚合度低,对水中氟离子吸附强度弱;当碱性增强时,铝盐水解逐渐

强烈,产物中多核羟基铝比例逐渐增大,聚合性能增强,吸附架桥能力增强,可形成较稳定的絮体,因此对氟的去除效果较好;但当pH超过10.5时,铝逐渐转化为电负性 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$,对同样带电负性的 F^- 产生互斥,因此氟去除率降低。此外,除氟剂加入后,由于其酸性特征,导致溶液pH降低,最终出水pH见图1中虚线所示。因此,如果以反应过程中的pH来控制除氟条件,则反应pH控制在7.0~7.6最佳。

2.1.2 药剂投加量对化学沉淀法除氟的影响

控制各实验初始pH为9.5,考察不同药剂投加量对氟去除率的影响,结果见图2。

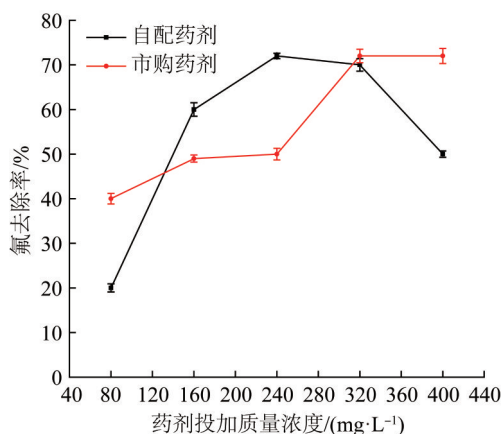


图2 药剂投加量对氟去除率的影响

Fig. 2 Effects of reagent dosage on fluoride removal rate

图2显示,市购食品级PAC在处理某半导体企业实际废水时,随着加药量的增大,氟去除率先逐渐增大而后保持不变;而自配药剂随着加药量增大,氟去除率先逐渐增大,当加药量达到320 mg/L时,氟去除率开始出现降低趋势。分析推测其原因可能为:在一定范围内,药剂量越高,铝盐水解所得多核羟基铝形态比例越大,氟去除率越高;而在相同药剂浓度下,相较于市售药剂,自配药剂碱性条件下可能会产生更多的多核羟基铝,当药剂量过高时,自配药剂首先产生“胶体保护”作用,有效铝成分被包裹遮蔽,胶粒间产生互相排斥作用,所以对氟的吸附能力降低。

为比较药剂经济性,将该结果转化为单位药剂除氟量,结果见图3。

由图3可知,采用自制药剂,加药量控制在160 mg/L时经济性比较适宜。

2.1.3 初始氟浓度对化学沉淀法除氟的影响

分别以自配水和某半导体企业生化出水为实验水样,控制pH为9.5,药剂添加量为160 mg/L,考察初始氟浓度对化学沉淀法除氟的影响,结果见图4。

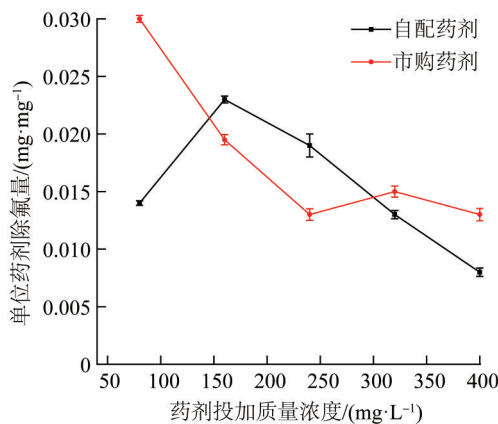
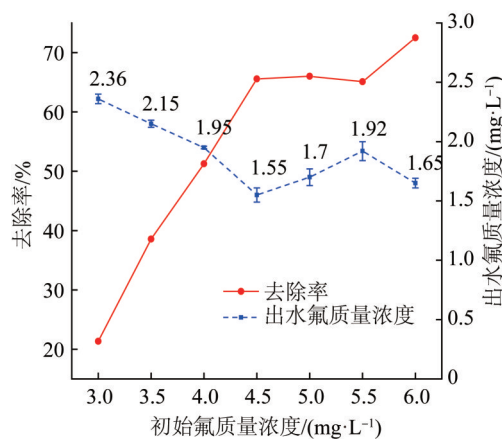
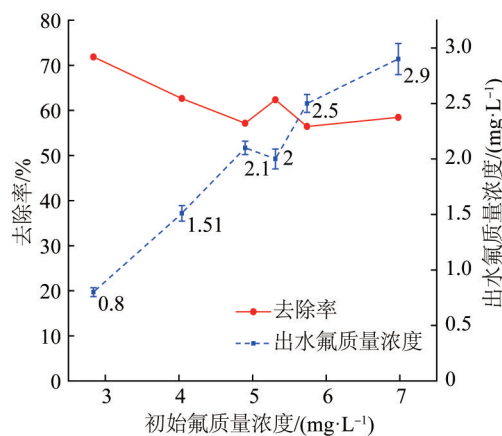


图3 单位药剂除氟量

Fig. 3 Fluoride removal per unit dosage



(a) 自配水



(b) 实际废水

图4 初始氟浓度对氟去除的影响

Fig. 4 Effects of initial fluoride concentration on fluorine removal

图4(a)所示为初始氟浓度对自配水氟去除效果的影响。由图4(a)可知,初始氟质量浓度在3~6 mg/L范围内,氟的去除率总体趋势为随氟初始浓度升高而增大,且出水氟质量浓度为1.5~2.5 mg/L。

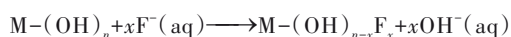
图4(b)所示为初始氟浓度对实际废水氟去除效果的影响。由图4(b)可知,自制药剂对实际含氟废水中氟的去除趋势与对实验室配制含氟水样中氟的去除趋势明显不同。这主要是因为自配含氟原水由氟化钠配制而成,氟主要为氟离子形态,当氟离子浓度逐渐升高时,反应方向向沉淀方向移动,除氟就相对容易;而实际废水成分复杂,一般半导体企业含氟废水中会含有大量的硅、有机物、硫酸盐、氯化物等杂质离子,均会影响氟离子的沉淀效果^[8]。总之,化学沉淀法除氟,能确保出水氟质量浓度保持在3 mg/L以下水平,但不能稳定达到1.5 mg/L标准,因此,本研究采用化学沉淀联合纳米复合材料吸附法对出水中氟离子进行深度去除。

2.2 纳米复合材料吸附除氟研究

实验选用的除氟纳米材料为本实验室研发的无机纳米功能基团修饰的有机骨架树脂,对废水中的氟离子有选择吸附能力。因为该纳米材料具有孔道结构,为避免杂质堵塞孔道造成吸附有效比表面积减少,故而在每次吸附实验前需使用PP棉对废水进行过滤。

2.2.1 上柱液 pH 对纳米材料吸附除氟的影响

采用实验室配水 $[\rho(\text{F}^-)=6.0 \text{ mg/L}]$ 研究了上柱液 pH 对纳米材料吸附除氟的影响, pH 分别为 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0 时,处理 8 L 水对应的吸附量分别为 13.1、15.2、13.5、8、4.6、1.4、0.68 mg/g。可以看出,纳米材料在 pH=3.0 时吸附能力最高, pH>3.0 时,吸附能力逐渐降低, pH 升高至 8.0 时吸附量接近于零,而当 pH 降低至 2.0 时,吸附量也降低。纳米材料吸附过程主要包括静电吸附、离子交换、金属配位络合等多种机理,一方面当 pH 为酸性时,纳米材料被质子化,酸性越强质子化程度越高,质子化的纳米材料带有正电,有利于通过静电或电偶极作用吸附更多的 F^- 和 HF , 另一方面,由于纳米材料为 $\text{M}-(\text{OH})_n$ (M 代表核心金属) 修饰的树脂,吸附过程中会发生以下反应^[9]:



酸性条件下,溶液中的 H^+ 迅速中和 OH^- , 驱动方程向右侧进行,更多的 F^- 和 $-\text{OH}$ 配体交换。但当 pH 持续降低至 2.0 时,由于引入 Cl^- 浓度过高,会与 F^- 产生竞争而影响吸附效果。相反地,当 pH 为碱性时, OH^- 导致纳米材料去质子化,碱性越强去质子化程度越高,直至纳米材料带负电,与 F^- 产生静电排斥,吸附效果降低。

2.2.2 共存离子对纳米材料吸附除氟的影响

考虑到工业废水中会包含一定量的共存无机离子,因此采用 25 L 实验室配水 $[\rho(\text{F}^-)=6.0 \text{ mg/L}, \text{pH}=(7.0 \pm 0.2)]$ 考察了半导体废水中常见阴离子(包括 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^-)对纳米材料吸附除氟效果的影响,结果见图 5。

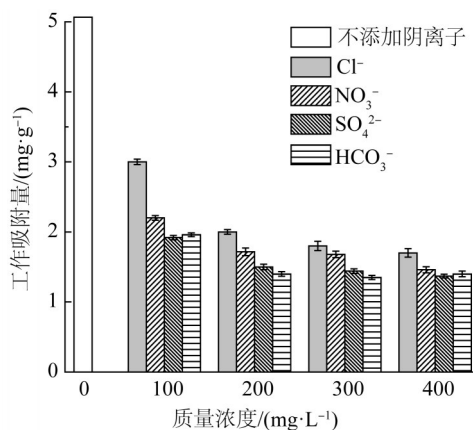


图5 废水中共存离子对纳米材料吸附除氟的影响

Fig. 5 The effect of coexisting ions on fluoride adsorption by the nanomaterial

由图 5 可知,4 种阴离子对吸附效果的影响顺序为 $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} \approx \text{HCO}_3^-$ 。纳米材料骨架为 D201 树脂,树脂对几种阴离子存在库仑作用和非选择性吸附作用,所以当几种离子质量浓度从 0 增加到 400 mg/L 时,会与氟离子存在竞争吸附。需要注意的是,碳酸氢盐对氟化物吸收的不利影响可能还与其弱碱性有关,投加碳酸氢盐后溶液 pH 约为 8.2,而投加其他阴离子后溶液 pH 约为 7.0,如 2.2.1 小节所述,碱性 pH 不利于纳米复合材料吸附氟化物。

2.3 纳米复合材料连续吸附-脱附处理含氟废水中试研究

为了进一步测试纳米复合材料处理废水的稳定性,针对某半导体企业含氟废水做了连续吸附-脱附中试实验。该阶段纳米材料装填 180 mL,前期沉淀的实验出水经混合后作为上柱液,调 pH 至 3.0。采用蠕动泵以 1.8 L/h 流量进行吸附处理,待出水氟离子质量浓度超过 1.0 mg/L (实验设计更高标准,以确保实际应用时出水氟稳定低于 1.5 mg/L) 立即停止吸附,使用脱附剂进行脱附处理。第一批实验[图 6(a)]连续处理了 124.2 L 废水后出水氟化物指标超过 1.0 mg/L,此时材料吸附总量为 431.7 mg。用 1 L 质量分数为 2% 的 NaOH 脱附剂对材料进行再生,氟的脱附效果较差,脱附总量 289.6 mg,脱附率仅 67.1%,脱附

效果不好直接导致第二批次实验[图6(b)]连续处理106.2 L废水后出水氟质量浓度陡升至2.5 mg/L,此时材料吸附总量为345.6 mg。采用1 L质量分数为4%的NaOH溶液对第二批次吸附了氟的纳米复合材料进行脱附,脱附总量409.0 mg,脱附率超100.0%(第一批次未被脱附的氟,经第二批次被脱附)。该实验表明,在废水连续处理过程中,为保证脱附效果,脱附剂选择质量分数高于4%的NaOH溶液更合适。此外,因OH⁻的存在不利于吸附的进行,因此在下一次吸附前,需使用NaCl-HCl溶液冲洗装填材料。

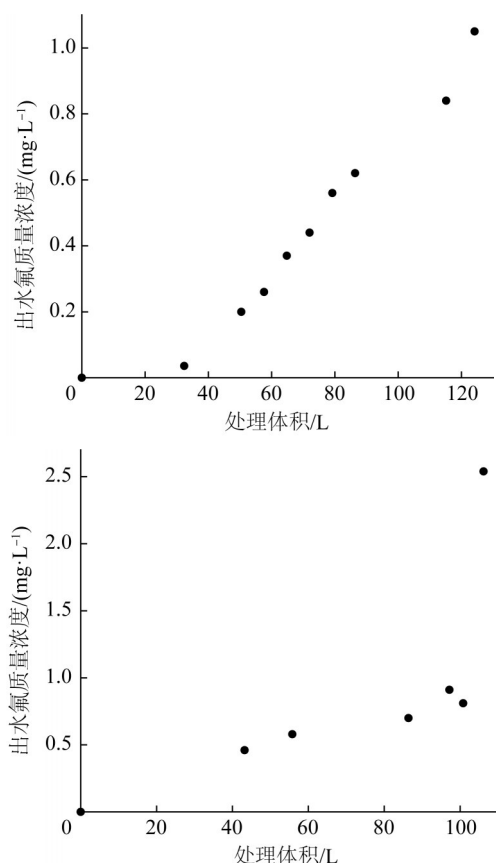


图6 连续吸附第一批次和第二批次出水氟质量浓度

Fig. 6 The fluorine mass concentration in the effluent after continuous adsorption of the first batch and the second batch

3 结论

“化学沉淀法+纳米材料吸附法”组合工艺适用于半导体企业含氟废水的深度处理,能够确保处理后出水氟离子质量浓度稳定达标(≤ 1.5 mg/L)。对于化学沉淀工艺,pH是影响其除氟效果的一个重要因素,pH为8.5~10.5有利于沉淀除氟,除氟药剂投加量并非越大除氟效果越好,需要综合考虑药剂经济性。由于实

际废水成分复杂,沉淀除氟效果不稳定,因此需要与纳米复合材料吸附法联用。对于纳米复合材料吸附处理含氟废水,最佳pH为3.0左右,pH越大,吸附效果越差,当pH超过7.0,吸附效果几乎可忽略不计;废水中Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻离子的存在均对氟的吸附存在影响,且影响程度为Cl⁻<NO₃⁻<SO₄²⁻≈HCO₃⁻;废水连续吸附-脱附时,为保证除氟效果,脱附剂应选择质量分数大于4%的NaOH溶液。

参考文献

- [1] ABTAHI M, DOBARADARAN S, JORFI S, et al. Age-sex specific disability-adjusted life years (DALYs) attributable to elevated levels of fluoride in drinking water: A national and subnational study in Iran, 2017[J]. Water Research, 2019, 157: 94-105.
- [2] GAN Yonghai, WANG Xiaomeng, ZHANG Li, et al. Coagulation removal of fluoride by zirconium tetrachloride: Performance evaluation and mechanism analysis[J]. Chemosphere, 2019, 218: 860-868.
- [3] ZHANG Yanyang, QIAN Yue, LI Wei, et al. Fluoride uptake by three lanthanum based nanomaterials: Behavior and mechanism dependent upon lanthanum species[J]. Science of the Total Environment, 2019, 683: 609-616.
- [4] PAN Bingcai, XU Jingsheng, WU Bing, et al. Enhanced removal of fluoride by polystyrene anion exchanger supported hydrous zirconium oxide nanoparticles[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(16): 9347-9354.
- [5] CHEN Xin, WAN Caixia, YU Rui, et al. A novel carboxylated polyacrylonitrile nanofibrous membrane with high adsorption capacity for fluoride removal from water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 411: 125113.
- [6] CASTAÑEDA L F, RODRÍGUEZ J F, NAVA J L. Electrocoagulation as an affordable technology for decontamination of drinking water containing fluoride: A critical review[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 413: 127529.
- [7] ALIASKARI M, SCHÄFER A I. Nitrate, arsenic and fluoride removal by electrodialysis from brackish groundwater[J]. Water Research, 2021, 190: 116683.
- [8] 瞿露, 付宏祥, 汪诚文, 等. 钙盐法处理太阳能电池生产含氟废水的污泥产量及成分研究[J]. 环境工程, 2014, 32(1): 147-152.
- [9] QU Lu, FU Hongxiang, WANG Chengwen, et al. Research on production and composition of sludge produced by the treatment of solar cell wastewater containing fluoride using calcium salt method[J]. Environmental Engineering, 2014, 32(1): 147-152.
- [10] DOU Xiaomin, MOHAN D, PITTMAN C U Jr, et al. Remediating fluoride from water using hydrous zirconium oxide[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 198/199: 236-245.

[作者简介] 卢永(1983—), 博士, 高级工程师。E-mail: luy@nuep.com.cn。

[收稿日期] 2022-04-08(修改稿)