

Research on the treatment process and recycling strategies of fluorine-containing wastewater in phosphorus chemical industry

Xiaoqin Li

Guangzhou Sunny Environmental Protection Technology Co., Ltd., Guangzhou, Guangdong, 510000, China

Abstract

The phosphorus chemical industry chain covers multiple links, and processes such as acid hydrolysis, reaction, refining, and by-product disposal all generate a large amount of fluorine-containing wastewater. This type of wastewater has a complex composition, high fluoride ion concentration, fluctuating and unstable water volume, and is a typical difficult to treat enterprise pollution load. The current treatment of fluorine-containing wastewater mainly relies on processes such as calcium salt precipitation, electrocoagulation, and membrane separation, each of which has its own applicable scenarios and operational characteristics, and has a certain degree of engineering feasibility. However, they still face common constraints such as efficiency fluctuations, high levels of by-products, and cost control risks. On the basis of analyzing the main processing technology characteristics, this article combines the system strategy of multi-source utilization and cascade recovery to explore a scalable engineering path, providing theoretical support and practical ideas for the phosphorus chemical industry to achieve fluorine pollution reduction and resource coordinated utilization.

Keywords

Fluorine containing wastewater from phosphorus chemical industry; Governance process; recycling; countermeasure

磷化工含氟废水的治理工艺与回收利用对策研究

李小琴

广州桑尼环保科技有限公司, 中国 · 广东 广州 510000

摘 要

磷化工产业链覆盖多个环节, 酸解、反应、精制以及副产物处置等过程都会产生数量众多的含氟废水, 此类废水水质成分繁杂, 氟离子浓度偏高, 水量波动且不稳定, 是典型的难处理企业污染负荷之一。当下含氟废水的治理主要借助钙盐沉淀、电絮凝以及膜分离等工艺, 这些工艺各有其适用场景与运行特性, 有一定程度的工程可行性。然而它们仍存在效率波动、副产物较多以及成本控制险阻等共同的制约问题。文章在剖析主要处理技术特征的基础上, 结合多源利用与梯级回收的系统策略, 探寻可推广的工程路径, 为磷化工行业达成氟污染减排与资源协同利用给予理论支撑与实践思路。

关键词

磷化工含氟废水; 治理工艺; 回收利用; 对策

1 引言

随着产业规模不断扩大以及工艺路线持续深入发展, 含氟废水的产生量日益增多, 其复杂程度以及环境风险也在逐步上升。氟离子有高度的生物毒性, 排放到自然水体中会引发水生生物积累、植被受到损害、水源遭到污染等一系列问题, 因此国家针对氟排放实施了严格的限值管理措施。传统的“达标排放”思路已经无法契合当前对于绿色转型以及资源化回收同等重视的发展要求。企业一方面需要解决高浓度氟离子稳定去除的问题, 另一方面还要重新认识废水原有

水体以及氟元素的资源价值, 从末端治理转变为过程调控与回收利用相结合的策略。

2 磷化工含氟废水的治理工艺

2.1 钙盐沉淀法

钙盐沉淀法借助引入钙基化合物, 使其与游离氟离子相结合, 形成低溶解度的氟化钙沉淀, 以此达成氟的物理去除目的。此方法有技术稳定的特性, 并且反应过程的控制较为简单, 是当前应用颇为广泛的一种基础处理手段。像石灰乳、氯化钙、氧化钙等常用试剂, 均可在偏中性或者弱碱的环境里与氟离子产生反应, 生成 CaF_2 , 其溶度积大约为 3.9×10^{-11} 。在处理过程中, 要使 pH 值可维持在 6.5 至 7.0 这个区间范围, 将会生成颗粒结构良好且表面容易吸附杂质

【作者简介】李小琴 (1966–), 男, 中国湖南人, 硕士, 工程师, 从事水污染治理研究及推广应用研究。

的微晶沉淀^[1]。然而在实际的操作过程中,沉淀的形态会受到原水中杂质成分的影响,磷酸根、硫酸根等共存离子容易与钙发生反应,优先生成磷酸钙、硫酸钙等副反应产物,这就导致钙源的利用率出现下降的情况,影响到主反应的效率。除此之外,高剂量投加一般需要配套混凝助凝工艺,以此来稳定泥渣结构并提升去除效果,不然就会存在污泥负荷高以及沉降性能差等附加问题。在采用钙盐沉淀法的时候,需要结合水质波动的特性来对药剂配比进行优化,同时利用在线监测调节系统实时调整石灰的投加量,控制最终出水的氟含量稳定地低于国家排放标准限值,还要兼顾污泥处置所带来的二次环境风险。

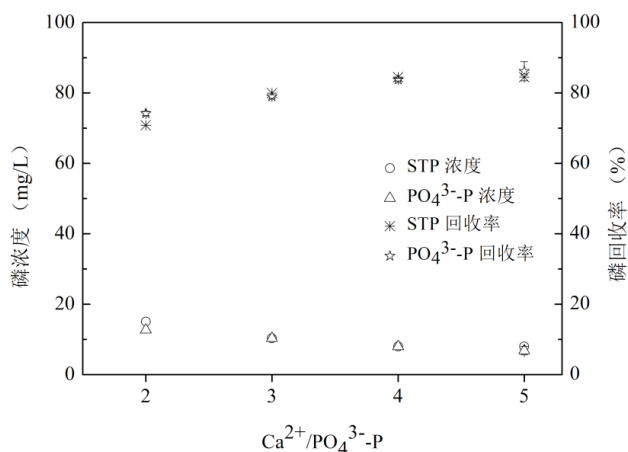


图 1 钙盐沉淀法

2.2 电絮凝工艺

电絮凝法的本质是借助原位电解的方式,在阳极一侧释放金属离子,常见的是铝或者铁,在电场的作用下,氟离子会发生复杂的配位吸附以及沉淀,以此达成协同去除的目标,该工艺有一些优势,反应过程中不需要额外添加药剂,自动化程度比较高,系统调节的灵活性较强,特别适合应用在含氟废水波动频繁、水质参数变化幅度大的场景之中^[2]。运行的时候,铝离子在电解过程中可形成不同结构的多核络合物,像 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 AlOOH 等,和氟离子作用之后会生成稳定的氟铝络合沉淀,沉降性能不错,脱水之后便于处理。电絮凝过程中的局部高电场强度还可促使部分稳定的有机组分断裂,为后续的深度处理打下基础。在工程应用方面,系统大多时候采用多级电解单元串联的设计,依靠分段来实现初期的快速吸附、中段的协同反应以及末端的精密控制,保证整体系统输出水中的氟离子浓度低于 1mg/L 。不过电絮凝设备需要考虑阳极材料腐蚀、能耗成本以及极板结垢等长期运行出现的问题,大多时候和其他物化手段,比如混凝沉淀或者膜法组合使用,构建成复合型集成治理系统,以此强化其工程耐受性和经济平衡性。

2.3 反渗透膜分离法

反渗透系统借助外加压力促使水分子穿过纳滤或者 RO 膜组件,可有效截留氟离子以及其他大部分无机盐、溶解性

有机物以及部分重金属离子,达成“清水透过、污染物截留”这样的膜分离效果。在脱氟性能这方面,优质 RO 膜材料对于氟离子的阻截率可以达到 98% 以上,要是限值控制在 0.5mg/L 以下,一般需要结合二级膜系统配置,以及预处理模块里的软化、絮凝、过滤操作,以此来延长膜组件使用寿命并且提高整体脱除效率^[3]。系统运行的重点在于保持跨膜压差的稳定性、降低膜污染风险并且进行周期性化学清洗,这个过程涉及化学剂投加策略,还需要数据监控平台动态评估通量衰减率、水回收率与膜压升趋势,并且合理设置浓水排放政策,保证在保护膜性能的同时维持经济合理的运行成本。尽管膜法投资成本比传统工艺高,但是对水质波动的适应性强、处理后产水能实现高品质回用,从资源化角度来讲,它在追求清洁生产和全流程节水型园区建设中的作用越来越突出。

3 磷化工含氟废水的回收利用对策

3.1 氟化钙资源化回收工艺优化

对于含氟废水中作为主要回收对象的氟离子而言,多数工艺路径依靠钙盐沉淀法来开展初步分离工作,然而传统沉淀所产生的氟化钙,大多时候因为颗粒细小,并且杂质夹带的比重较高,难以直接应用于工业制备,这使得其资源化价值出现了实质性的降低。为了提高氟化钙的回收品质以及市场适应能力,有必要在沉淀过程控制、晶体调控机制以及固液分离工艺等方面进行系统的优化。在反应阶段应当对钙源添加方式以及反应器结构做出调整,采用连续流旋混反应器或者内循环沉淀塔,可提高反应速率以及沉积均匀性,提升晶体形貌的控制能力。针对磷酸根、硅酸盐、铝铁等干扰离子对目标产物纯度产生的影响,可以在反应之前设置预处理步骤,比如添加 Mg^{2+} 或者调节 pH 来抑制杂质共沉淀的倾向,又或者选用选择性络合剂来降低竞争反应的概率^[4]。在固液分离环节,引入带式压滤辅助真空脱水、低温干燥的组合工艺,这样能让氟化钙产品的水分降低到 10% 以下,又方便后续进行热解或者提纯。部分企业还尝试依靠酸解焙烧工艺,将粗氟化钙转化为氟硅酸钠,以此实现更高端的资源化利用场景,在整个流程当中,原水中氟含量的波动性应当纳入动态自控系统,实时监测沉淀剂投加比、出水氟剩余浓度以及产物转化率,实现产品规格化以及资源回用的最大化。

3.2 废水循环冷却系统构建

水体自身作为磷化工生产中不可缺少的热载体以及冷却介质,要是治理后直接达标排放,实际上已造成大量可利用资源的浪费情况。在保证出水质量可稳定控制的前提下,构建科学合理的废水循环冷却系统成为提升氟废水资源利用效率的一个有效办法。也就是说,在废水经过基础处理后,让其在厂区内形成冷却循环通道,承担一部分系统的冷却任务^[5]。而要达到此类系统的可行性,首先要从热交换负荷、

安全性以及抗结垢性能等几个方面进行系统设计。可以把经过沉淀脱氟处理的中水引入闭式塔式冷却装置中,引导它在换热器与喷淋段之间来回循环,再配合板式换热器将余热传导到其他工艺冷却段,达成了对热负荷消纳的技术目的,也降低了新鲜水介质的摄入频率。如果系统中以及少量残余氟离子,也可依靠配置离子交换或者弱酸树脂单元对其做末端抛光精调,保证换热系统不会出现晶体析出致使设备失效的风险。在结垢控制方面,研发单位一般会选用有针对性的氟抗垢剂或者引入在线污垢厚度监控装置,保证系统长期稳定运行不被流体黏附层干扰。

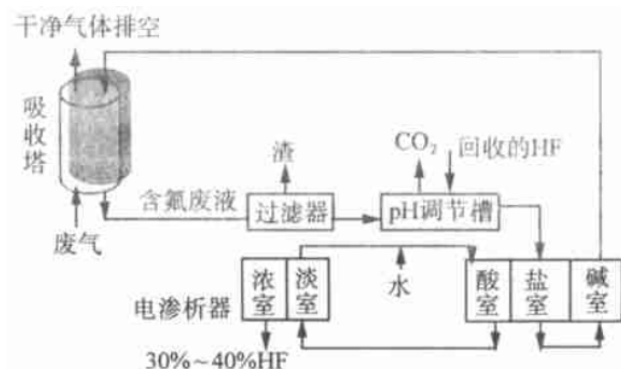


图2 含氟废水回收利用

3.3 含氟废水梯级利用方案

在希望能够高效回收以及循环利用的前提下,怎样探寻含氟废水中低品质水体的剩余利用价值,构建起“从杂质去除直至水体多阶梯应用”的资源闭环,这便是达成系统性水资源管理能力提升的第三步技术举措。对于那些水质已达到一级脱氟标准然而却未契合全回用条件的废液而言,可以思索采用梯级利用途径,把它引入到对水质要求不高但用水量大的清洗、除尘、碱化中和或者矿浆运输等生产环节当中,在这些辅助工艺里用作替代部分工业新水。为了达成多环节精确匹配,系统应当在工艺启动阶段设定前置水质识别单元,借助水质分析仪或者多点传感器搭建动态管理平台,

以此来匹配水质状态与需求条件,达成“水随工艺、质能匹配”^[6]。比如说,含氟浓度稳定在5至10mg/L的处理水,虽说难以再度用作锅炉补水,不过在若干非接触型系统中完全可结合浓度控制策略加以使用。另外为了防止因水质波动给下游工艺带来干扰,建议设置暂存均化池或者产排调节区,提高水量分配能力以及应急切换响应速度,避免高浓水集中阶段对下游设施造成冲击。

4 结语

总之,在磷化工生产朝着高端化、集约化不断发展的进程里,含氟废水的治理以及资源化利用已然成为限制企业绿色转型的关键要点。借助钙盐沉淀、电絮凝以及反渗透等处理工艺,可有效地达成氟离子的稳定去除。基于此,促使氟资源回收利用、废水进行过程循环以及水体实现梯级利用,会提升整体系统的资源利用效率与运行经济性。今后含氟废水的处理应当持续朝着系统集成化、运行智能化以及效益最优化的方向发展,切实把“废水治理”转变为“资源管理”,为行业高质量可持续发展奠定更坚实的基础。

参考文献

- [1] 陈佳俊,闵杰林,彭贤清,等.基于沉淀法和吹脱法的磷石膏浮选废水脱磷氟氮工艺研究[J].化工矿物与加工,2025,54(05):19-26.
- [2] 张帆.高碱度、高含氟和高含盐危废焚烧洗烟废水零排放工程实例[J].环境保护与循环经济,2025,45(03):37-41.
- [3] 陈小妹.法桐球粗木质纤维素复合吸附材料在含氟废水处理中的应用研究[J].化学工程与装备,2024(10):16-20.
- [4] 关永年.水解酸化+两级AO/MBR+臭氧催化氧化+BAF+气浮处理TFT-LCD废水[J].工业水处理,2024,44(10):207-214.
- [5] 李含,赵雨,陈嘉超,等.Ce-La双金属氧化物同步去除酸性废水中磷酸盐和氟的性能与机理[J].中国环境科学,2023,43(10):5148-5156.
- [6] 戴林明,彭玉玲.Ca(OH)₂-FeSO₄混凝沉淀法脱除钨冶炼废水中氟、磷、砷的研究[J].中国钨业,2021,36(02):48-52.