

氟污染的危害及含氟废水处理技术研究进展

谢文彬 (湖南有色郴州氟化学有限公司, 湖南 郴州 423000)

摘要: 本文综述了氟废水的污染源, 介绍了氟化氢废水污染的主要危害, 并对我国氟废水处理相关技术的进展进行了探讨。最后指出, 新型功能材料、综合处理技术和含氟废水综合资源利用将是今后废水处理技术研究的重点。

关键词: 氟污染; 含氟废水; 处理技术; 研究进展

0 引言

氟是人体维持正常生理活动所需的微量元素之一。长期饮用含氟浓度低于 1.0mg/l 的水更有可能导致蛀牙, 而长时间饮用则会导致系统性慢性病, 如牙髓中毒和骨质疏松, 甚至损害大脑神经。为了保护含氟废水的生存环境, 含氟污水的研究是环境保护和健康领域的重要课题。

1 氟污染的来源

水环境中氟污染的主要来源是氟代谢物的工业生产。主要工业产品涉及铅、锌、铝电解、钢、水泥、砖瓦和陶瓷、磷酸盐肥料、玻璃、半导体和药品等有色金属。

2 氟化物污染的危害

2.1 氟对植物的影响

氟存在于植物组织中, 是一种重要的元素。然而, 过量的氟化物对植物是有毒的。土壤氟是植物体内重要的氟来源。氟在土壤、植物、动物和人体内的迁移和富集造成了一系列环境污染和健康危害。

2.2 氟对人类的影响

氟是人体必需的元素, 它是人类骨骼和牙齿的主要成分之一, 通常是人体用来形成骨和牙齿所需的重要营养成分, 在人体骨骼中软组织和牙釉质的形成和代谢过程中, 对氟化物起着重要的抑制作用。缺乏或过量摄入碳酸氟化物对大脑和人类健康有害。

2.2.1 缺乏氟化物的不利影响

氟缺乏对牙齿的影响。氟化物可帮助牙齿变硬, 防止牙齿蛀坏, 浓度达 0.11mg/g。如缺乏氟化钠, 珐琅质会流失到蛀牙处, 嗜酸性细菌会进一步加重蛀蚀的情况。氟哌啶醇缺乏对儿童骨骼的影响。空气中的低浓度氟化物此时会直接引起人体某些衰老器官的代谢紊乱, 并使包括人类牙齿在内的人体骨骼神经系统的功能发生严重的病变。氟哌啶醇水平正常或较低的人也可用于抑制慢性骨关节病, 如骨质疏松症、过早骨质流失、关节肌肉增厚和髌部肌肉萎缩。

2.2.2 过量摄入氟造成的损害

高氟对中枢神经系统造成损害。长期过量使用或使用这些氟化物直接导致大脑皮质和皮质下脊髓中恶性脱髓鞘和上皮细胞核的数量显著减少, 以及身体肌肉肿胀和染色不均。这些神经病变可能会直接导致大脑神经元与突触神经官能障碍之间的连接减少, 甚至可能直接影响脑神经细胞的内膜脂肪酸代谢、蛋白质糖类代谢和脂肪合成。

3 含氟废水处理三种技术的研究进展

目前, 国内外含氟涂料工业废水综合处理技术有着多种复杂而多样的用途。除了一般使用反热渗透、离子交换和硅胶处理方法外, 还常用凝血、电渗析、吸水和沉淀法。

3.1 沉淀法

3.1.1 化学沉淀法

化学混合沉淀法是在含氟沉淀污水中加入一定数量的化学吸附试剂, 在与水共沉淀或化学吸收后形成氟化物, 然后通过化学过滤或自然混合沉淀将含氟物从水中分离出来。化学沉淀法虽然简单, 但处理成本低, 存在二次污染问题, 处理效果不是很理想, 废水中的氟化物很难达到国家的排放标准。需要进一步处理, 以达到饮用水中氟化物的国家标准。近年来, 在钙盐加入的基础上, 一些学者提出镁、铝和磷酸盐的联合处理比单独的钙处理效果更好。其原因是, 氟离子和铝离子形成复合物, 并通过沉积被去除。严秀智利用氯化钙和磷酸盐对含有 38mg/l 氟化物的电子元件进行废水净化。

3.1.2 混凝沉淀法

有机生化酯的主要成分包括有机化学聚丙烯酰胺和天然有机高分子化合物, 如纤维素、淀粉、木质素、壳聚糖等。在自然饮食中, 不同反应类型的有机混凝剂对氟化物的还原有不同的催化作用。在实际生产中, 石灰与明矾一起使用, 即首先加入石灰石沉淀, 然后形成氢氧化铝并絮凝。当 pH 值为 5.5~7.5 时, 氟的去除率最高。在此基础上, 纳贡达除氟技术就是在这个原理的基础上发展起来的。这项技术被广泛用于农村地区的水井中, 以去除印度饮用水项目中的氟。褚衍洋等人合成壳聚糖和丙烯酰胺, 并对两种高分子混凝剂进行改性, 对其去除氟离子的性能进行了比较。结果表明, 丙烯酰胺改性壳聚糖的脱氟率明显好于非氯菊酯。随着剂量的增加和暴露时间的, 两种混凝剂都得到了改善并最终趋于稳定。这两种混凝剂分别在 pH 值为 6.2 和 5.4 时能够得到比较好的除氟效果。同时混凝温度的升高也可以提高除氟率, 两种混凝剂都在 25℃ 时达到最大除氟率。混凝沉淀法处理含高氟废水经济可行, 设备操作简单方便, 但存在混凝剂用量大、废渣处理困难、脱氟率不稳定、发泡后硫酸盐离子增大趋势、处理水中溶铝含量大等问题。

3.2 吸附法

吸附方法是将含氟废水与吸附剂中的其他离子或基团通过含有该吸收剂的设备进行交换, 并将其留在吸附剂上。脱吸剂通过再生来恢复交换容量。由于吸附过程是一种基于接触法的表面反应, 因此通常仅用于处理低氟废水, 或在预处理后将深度处理的含氟量降低到 15~30mg/l。氟化物吸附剂可分为无机、天然高分子、稀土三类。无机吸附剂主要是活性氧化铝、铝矾土、含铝树脂、聚合铝盐、分子筛、活性镁氧化物、活性碳、羟基磷灰石等。天然高分子吸收剂包括褐煤吸着剂、粉煤灰吸附 (下转第 156 页)

是焊缝出现裂纹的主要原因。

3 防治措施

3.1 焊接前防治措施

选用级配相当管子进行组对,对管段部 150mm 区间进行外观检查和品径测量,相邻管口周长相差不超过 5mm。在进行组对焊接前,可采用钢丝刷等将坡口两侧 20mm 区间内的锈蚀、残渣等进行清理,清理完成后的 2h 内组织焊接作业。焊缝错开间距不低于 100mm 弧长,错边量不超过 1.6mm。直管与热煨弯管表面保持齐平,过渡段保持平滑,将热煨弯管内表面与直管削薄并制作平滑过渡状态,保持相同的内径可以减小管道应力。焊接作业现场风力、湿度和温度达不到要求,需要设置防风棚、防雨棚,采取加热手段将焊口部位水汽进行烘干,正式焊接前进行预热处理。

3.2 焊接过程中防治措施

为避免引弧时出现电火花击伤母材,可以采用专用地线保持与管道保持紧密接触,也可以采用接地卡具来保证接地可靠性。根焊采用的纤维素焊条需要保存在密闭储筒内,防止阳光照射和温度较大幅度改变,包装筒打开后应该及时用完,如果受潮应该进行烘干,控制好烘干温度和时间。根焊道是避免出现焊接裂缝的关键,预热温度需要控制在 100~150℃ 区间,加热范围应该均匀,层间温度控制在 70℃。焊接时应该控制好质量,避免使焊道中存在夹渣。盖面焊会对焊缝产生很大的影响,需要避免出现咬边、

余高超差。

3.3 焊接保温

焊接后采取保温缓冷措施,可以在焊缝部位包裹棉被,包裹前采用喷灯进行烘烤,以焊缝降到常温时为止。这样可以使焊缝中扩散氢逸出,将焊接应力完全释放出来,可减小焊缝冷裂倾向。将焊缝完全冷却以后,需要对外观质量进行检查,并清理好焊渣。

4 结论

综上所述,天然气长输管道出现渗漏会引发安全事故,需要对焊口裂纹缺陷进行深入分析,对不同焊接作业阶段进行质量控制,并采取切实有效的防治措施,从而保证天然气管道的安全运行。

参考文献:

- [1] 高孟林. 天然气长输管道大型穿越工程实施阶段风险管理研究 [D]. 济南: 山东大学, 2020.
- [2] 刘亮. 天然气长输管道焊接质量的控制 [J]. 中国石油和化工标准与质量, 2019, 39(23): 33-34.
- [3] 周亚平. 天然气长输管道焊接质量的控制 [J]. 化工管理, 2019(06): 124-125.
- [4] 张勇. 天然气长输管道带磁原因及施工时的消磁方法 [J]. 中国高新技术企业, 2016(22): 27-29.
- [5] 张建民, 孙鹏, 翟保东, 唐蒙生. 天然气长输管道 X65 钢管焊口裂纹原因及防范对策 [J]. 科技信息, 2013(18): 502.

(上接第 154 页) 物、功能性纤维吸附剂, 壳聚糖、茶铁、稀土元素吸附剂等, 大多通过钛、锑、钙、褐铁矿等稀土吸附。研究了交联明胶的接触时间、pH 值和用量对水溶液中氟化物吸附的影响。结果表明, 在氟含量为 5~7、40min 时, 凝胶的去除率达到 98.8%。吸附法对含氟废水进行深度处理是有效的。然而, 由于失床、吸附容量低、再生床和再处理等问题, 其实用性受到限制。今后吸附脱附的主要研究方向是开发高效的新型吸附剂, 以克服传统吸附材料饱和和吸收能力的不足。此外, 还需要加强吸附剂的选择性、吸附树脂再生和吸附机理的研究。

3.3 其他方法

除上述两种主要方法外, 在反渗透、电凝法、离子交换树脂法和电渗析等领域也进行了大量的研究工作。

3.3.1 反渗透

反渗透技术广泛应用于海水淡化、超纯水制备等领域。究其原因, 反渗透技术是一种需要防止悬浮物质污染再灌注膜的分子级处理工艺, 工业污水杂质含量较多。因此, 治疗前需要进行复杂的预处理。此外, 反渗透设备价格昂贵, 消耗更多的电力。结果表明, 用醋酸纤维膜和低压复合膜处理浓度低于 200mg/l 的废纤维素。

3.3.2 电凝聚法

电凝法是利用铝离子在直流电场作用下在溶液中形成的不同形式的氢氧化物的中间产物在水中吸附氟化物和氟络合物的方法。低浓度氟: 通过电凝, 可将含氟废水的浓度降低到 2mg/l 以下。电凝聚法由于设备简单、操作方便而难以推广, 但其生产用水成本较高, 对含氟废水的处理

效果不理想。

3.3.3 离子交换树脂法

离子交换树脂是一种通过树脂与溶液之间的离子交换去除氟的方法, 用改性 001×7 阳离子交换树脂作为 H、La、Al 树脂吸附水中的氟离子。结果表明, 改性酚醛树脂与未改性树脂相比, 能明显提高氟离子的去除率。离子交换树脂法的交换能力和脱氟率较低, 再生成本昂贵。因此, 没有工业方面的例子。

3.3.4 电渗析法

电渗析是膜分离技术的原理之一, 它利用离子交换膜的选择性渗透性在直接电场作用下在水体中转移阳离子。离子交换膜是由离子交换树脂形成的, 因此电渗析实际上又是另一种应用形式。电渗仪结构复杂, 能耗大, 维护强度高, 对操作人员有严格的技术要求, 如果水中有较高的金属离子, 很容易对电极造成膜中毒损伤。

4 总结

含氟化物的废水有多种回收方法, 如处理简单方便, 但由于化学吸附剂量大, 会直接造成二次污染。该吸附方法对含氟沉淀物废水的再利用具有一定的效果, 在提高废水吸附性能和有效解决废水可再生资源利用方面具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] 张强国, 谢果. 氟危害及重庆氟污染的对策 [J]. 重庆科技学院学报, 2005(4): 17-49.
- [2] 卢宁, 高乃云, 徐斌. 饮用水除氟技术研究的新进展 [J]. 四川环境, 2007, 26(4): 119-26.