

## 粒径对 $\text{CaF}_2$ 沉淀-溶解平衡的影响

姜科, 周康根, 李程文

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

**摘要:** 通过  $\text{CaF}_2$  溶解实验对  $\text{Ca}^{2+}\text{-F}^-\text{-H}^+\text{-H}_2\text{O}$  体系的热力学性质进行研究, 考察  $\text{CaF}_2$  粒径、pH 等因素对  $\text{CaF}_2$  沉淀溶解-平衡的影响, 结合热力学计算得到影响  $\text{CaF}_2$  沉淀效果的因素。结果表明:  $\text{CaF}_2$  粒径对溶液平衡总氟浓度有重要影响,  $\text{CaF}_2$  粒径越大, 其溶解度越小, 溶液平衡总氟浓度越低; 当  $\text{CaF}_2$  粒径大于  $16.97\ \mu\text{m}$  时, 平衡总氟浓度低于  $8\ \text{mg/L}$ , 而细颗粒  $\text{CaF}_2$  在溶液中的平衡总氟浓度高于  $25\ \text{mg/L}$ ; 化学沉淀法处理含氟废水时, 应尽可能增大  $\text{CaF}_2$  沉淀粒径, 并将反应终点 pH 控制在  $4.0\sim 10.0$  之间, 达到降低  $\text{CaF}_2$  溶解度、强化  $\text{CaF}_2$  沉淀效果的目的。

**关键词:**  $\text{CaF}_2$ ; 沉淀; 热力学; 粒径

中图分类号: TQ131.2

文献标志码: A

## Effect of particle size on precipitation-dissolution equilibrium of $\text{CaF}_2$

JIANG Ke, ZHOU Kang-gen, LI Cheng-wen

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The thermodynamic properties were studied by dissolution experiment. The effects of pH and particle size of  $\text{CaF}_2$  on the precipitation dissolution equilibrium of  $\text{Ca}^{2+}\text{-F}^-\text{-H}^+\text{-H}_2\text{O}$  system were investigated, and then the factors influencing the precipitation effect were determined combined with the thermodynamic analysis. The results show that the particle size of  $\text{CaF}_2$  is a critical factor that influences the equilibrium concentration of F. The solubility of  $\text{CaF}_2$  and equilibrium concentration of F decreases with increasing the particle size of  $\text{CaF}_2$ . The equilibrium concentration of F is less than  $8\ \text{mg/L}$  with coarse particles larger than  $16.97\ \mu\text{m}$ , while it is more than  $25\ \text{mg/L}$  with fine particles. In order to decrease the solubility of  $\text{CaF}_2$  and improve the F removal efficiency in the precipitation process, the terminal pH value of the reaction should be controlled between  $4.0$  and  $10.0$ , while the particle size of the precipitate should be increased as much as possible.

**Key words:**  $\text{CaF}_2$ ; precipitation; thermodynamics; particle size

氟化工、铝电解、玻璃制造等行业排放出的大量含氟废水, 对动植物、土壤和人体都会造成严重的危害<sup>[1]</sup>。目前, 含氟废水的主要处理方法有化学沉淀法、絮凝沉淀法和吸附法等<sup>[2-3]</sup>, 其中, 化学沉淀法因具有工艺简单、操作简便及成本低廉等优点, 生产实践中得到了广泛的应用<sup>[4-5]</sup>, 但该方法仍存在石灰利用

率低、出水氟浓度不稳定以及污泥沉降性差等问题。因此, 化学沉淀法往往需要与絮凝沉淀工艺组合使用<sup>[6-8]</sup>。

与此同时, 部分研究者从化学平衡的角度对  $\text{CaF}_2$  沉淀脱氟的机理和条件进行了探讨<sup>[9-13]</sup>, 得出溶液中的钙离子浓度、氟离子浓度、pH 和离子强度等因素是

影响沉淀效果的重要因素,但这些研究忽略了  $\text{CaF}_2$  污泥自身性质的影响。根据  $\text{CaF}_2$  的溶解度(25 °C时氟化钙的溶解度 18.1 mg/L)计算可得<sup>[14]</sup>,使用化学沉淀法处理含氟废水,理论上出水氟浓度最低为 8.8 mg/L,低于《污水综合排放标准》中规定的 10mg/L 的限值。然而在实际生产过程中,出水氟浓度往往达到 20~30 mg/L,与理论值相去甚远。

本文作者在氟化钙砂状化实验中发现<sup>[15]</sup>,化学沉淀法的处理效果与沉淀物的颗粒大小有关,沉淀颗粒越大,出水越澄清,总氟浓度越低。为了深入探讨这一问题,作者采用  $\text{CaF}_2$  溶解法对  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{F}^-$ - $\text{H}^+$ - $\text{H}_2\text{O}$  体系中  $\text{CaF}_2$  的沉淀-溶解过程进行了研究,考察了  $\text{CaF}_2$  粒径和 pH 等因素对  $\text{CaF}_2$  的沉淀溶解平衡的影响,并全面考虑体系中可能存在的各种形态的 Ca 和 F 化合物,通过热力学计算对平衡实验结果进行了分析,得到了控制  $\text{CaF}_2$  沉淀过程中总氟浓度的热力学条件。

## 1 实验

### 1.1 $\text{CaF}_2$ 溶解实验

称取 5 g  $\text{CaF}_2$  加入 250 mL 塑料杯中,加入 200 mL 去离子水,加入不同量的  $\text{CaCl}_2$  或  $\text{NaCl}$ ,使用 HCl

和 NaOH 溶液调节 pH,塞紧瓶塞于恒温空气摇床中震荡 10 h 至平衡,取水样离心后分析上清液总钙浓度  $c(\text{Ca})$ <sup>[16]</sup>、总氟浓度  $c(\text{F})$ <sup>[17]</sup>,取  $\text{CaF}_2$  污泥并进行电镜观察。

实验过程中采用了不同粒径的  $\text{CaF}_2$  颗粒,其 SEM 像如图 1 所示。其中,样品 b 为未加工的市售分析纯  $\text{CaF}_2$  粉体,将其筛分后分别得到细颗粒  $\text{CaF}_2$ (样品 a) 和粗颗粒  $\text{CaF}_2$ (样品 c),样品 d 为以样品 c 颗粒为晶种进行沉淀结晶得到的  $\text{CaF}_2$  粗颗粒,可见,  $\text{CaF}_2$  颗粒粒径由小至大顺序为样品 a、b、c、d。

### 1.2 热力学分析

在  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{F}^-$ - $\text{H}^+$ - $\text{H}_2\text{O}$  体系中,可能存在的 Ca、F 溶解态化合物形态包括  $\text{CaF}^+$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{H}_2\text{F}^+$ 、 $\text{CaOH}^+$ 、 $\text{CaCl}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$ ,这些物质之间的电离平衡关系如表 1 所示。

假设体系中游离的钙离子浓度、氟离子浓度分别为  $\rho(\text{Ca}^{2+})$ 、 $\rho(\text{F}^-)$ ,总钙浓度、总氟浓度分别为  $\rho(\text{Ca})$ 、 $\rho(\text{F})$ ,由表 1 中式(1)~(7)的平衡关系可得:

$$\frac{\rho(\text{CaF}^+)}{\rho(\text{Ca}^{2+})\rho(\text{F}^-)} = 10 \quad (8)$$

$$\frac{\rho(\text{HF})}{\rho(\text{H}^+)\rho(\text{F}^-)} = 1\,500 \quad (9)$$

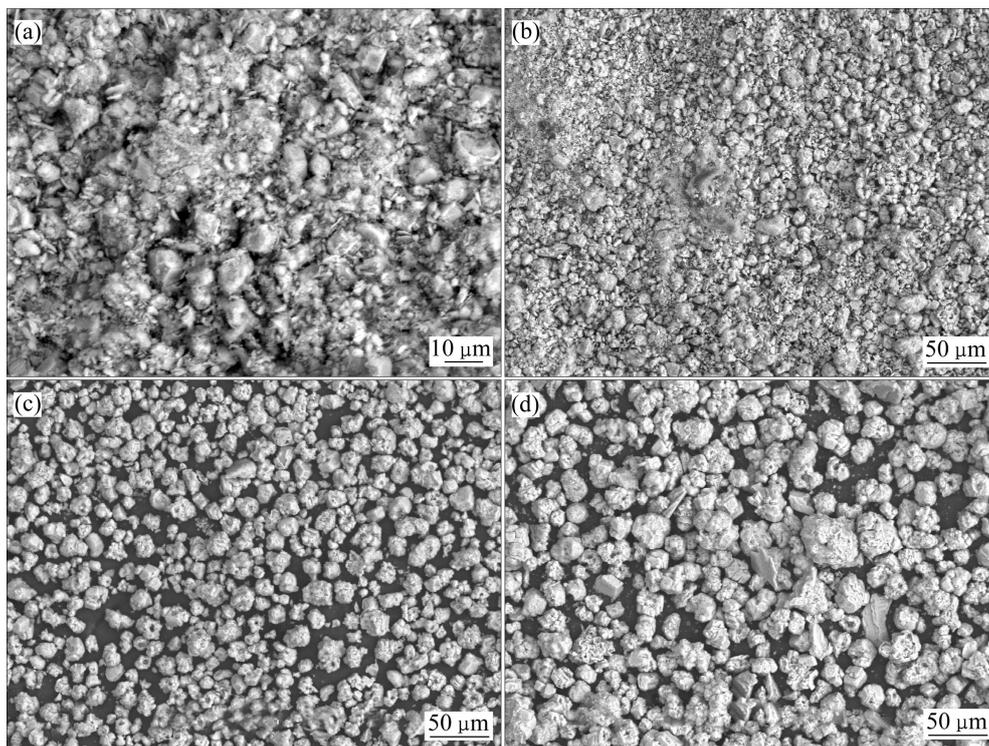


图 1 实验中所用不同粒径的  $\text{CaF}_2$  颗粒的 SEM 像

Fig.1 SEM images of  $\text{CaF}_2$  particles with different sizes in experiment: (a) Sample a; (b) Sample b; (c) Sample c; (d) Sample d

表 1 25 °C 时 Ca<sup>2+</sup>-F<sup>-</sup>-H<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O 体系中的热力学平衡数据<sup>[18-19]</sup>

Table 1 Thermodynamic data in Ca<sup>2+</sup>-F<sup>-</sup>-H<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O system at 25 °C<sup>[18-19]</sup>

Reaction No.	Reaction	Equilibrium constant
(1)	Ca <sup>2+</sup> +F <sup>-</sup> ⇌CaF <sup>+</sup>	10
(2)	H <sup>+</sup> +F <sup>-</sup> ⇌HF	1 500
(3)	HF+F <sup>-</sup> ⇌HF <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3.9
(4)	Ca(OH) <sup>+</sup> ⇌Ca <sup>2+</sup> +OH <sup>-</sup>	0.047
(5)	Ca(OH) <sub>2</sub> ⇌Ca <sup>2+</sup> +2OH <sup>-</sup>	10 <sup>-3.83</sup>
(6)	CaCl <sup>+</sup> ⇌Ca <sup>2+</sup> +Cl <sup>-</sup>	0.695 6
(7)	H <sub>2</sub> O⇌H <sup>+</sup> +OH <sup>-</sup>	10 <sup>-14</sup>

$$\frac{\rho(\text{HF}_2^-)}{\rho(\text{HF})\rho(\text{F}^-)} = 3.9 \quad (10)$$

$$\frac{\rho(\text{Ca}^{2+})\rho(\text{OH}^-)}{\rho(\text{Ca(OH)}^+)} = 0.047 \quad (11)$$

$$\frac{\rho(\text{Ca}^{2+})\rho(\text{OH}^-)^2}{\rho(\text{Ca(OH)}_2^0)} = 10^{-3.83} \quad (12)$$

$$\frac{\rho(\text{Ca}^{2+})\rho(\text{Cl}^-)}{\rho(\text{CaCl}^+)} = 0.695 6 \quad (13)$$

$$\rho(\text{H}^+)\rho(\text{OH}^-) = 10^{-14} \quad (14)$$

根据元素守恒可得:

$$\rho(\text{Ca}) = \rho(\text{Ca}^{2+}) + \rho(\text{CaCl}^+) + \rho(\text{Ca(OH)}^+) + \rho(\text{CaF}^+) + \rho(\text{Ca(OH)}_2^0) \quad (15)$$

$$\rho(\text{F}) = \rho(\text{F}^-) + \rho(\text{HF}) + \rho(\text{HF}_2^-) + \rho(\text{CaF}^+) \quad (16)$$

根据电荷守恒可得:

$$\rho(\text{F}^-) + \rho(\text{HF}_2^-) + \rho(\text{OH}^-) + \rho(\text{Cl}^-) = \rho(\text{CaF}^+) + 2\rho(\text{Ca}^{2+}) + \rho(\text{CaCl}^+) + \rho(\text{Ca(OH)}^+) + \rho(\text{H}^+) + \rho(\text{Na}^+) \quad (17)$$

假定溶液中各组分的热力学参数为: 电荷数(*Z<sub>i</sub>*)、总离子强度(*I*, mol/L)、活度因子(*γ<sub>i</sub>*), 根据式(16)和 Davies 公式(17)可以确定这些参数之间的关系:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2 \quad (18)$$

$$-\lg \gamma_i = AZ_i^2 \left[ \frac{I^{1/2}}{1+I^{1/2}} - 0.3I \right] \quad (19)$$

式中: *c<sub>i</sub>* 为溶液中 *i* 组分的浓度; *A* 表示 Debye-Hückel 常数, 在 25 °C 的条件下, *A*=0.509。

溶液中 *i* 组物质的浓度分布系数  $\alpha_i$  定义为 *i* 组分浓度 *c<sub>i</sub>* 与总浓度之比, 如

含 F 物质的分布系数为

$$\alpha(i, \text{Ca}) = \rho(i, \text{Ca}) / \rho(\text{Ca}) \quad (20)$$

含 Ca 物质分布系数为

$$\alpha(i, \text{F}) = \rho(i, \text{F}) / \rho(\text{F}) \quad (21)$$

CaF<sub>2</sub> 的活度积常数 *K<sub>AP</sub>* 定义为

$$K_{\text{AP}} = \rho(\text{Ca}^{2+})\rho(\text{F}^-)^2\gamma(\text{Ca}^{2+})\gamma(\text{F}^-)^2 \quad (22)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH 对 CaF<sub>2</sub> 溶解-平衡的影响

实验中采用样品 b 中 CaF<sub>2</sub> 颗粒, 不投加 CaCl<sub>2</sub>, 调节并测定平衡 pH 分别至 3.27、4.09、5.38、6.89、8.09、9.24、9.85、11.38、12.00、12.56。图 2 所示为平衡总氟、总钙浓度随 pH 的变化。从图 2 可以看出, 当 pH<10 时, 平衡总氟浓度基本维持在 10~20 mg/L 之间, 尤其当 pH 在 4.09~6.89 之间时, 总氟浓度均低于 11 mg/L, CaF<sub>2</sub> 沉淀反应进行得较为充分; 随着 pH 的继续增大, 平衡总氟浓度迅速增大, 而平衡总钙浓度则始终呈下降趋势。

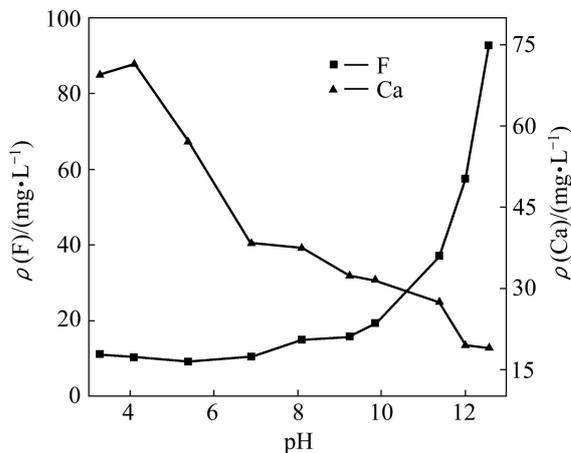


图 2 pH 值对 CaF<sub>2</sub> 沉淀-溶解平衡时溶液中总氟及总钙浓度的影响

Fig.2 Effects of pH on total fluorine concentration and total calcium concentration of CaF<sub>2</sub> at equilibrium with aqueous phase

根据图 2 中的  $\rho(\text{Ca})$  和  $\rho(\text{F})$  的实验数据, 结合式(8)~(16)和式(20)~(21)计算得出体系中 F 和 Ca 形态物质的分布系数随 pH 的变化关系曲线, 如图 3 和 4 所示。根据图 3、4 和反应式:

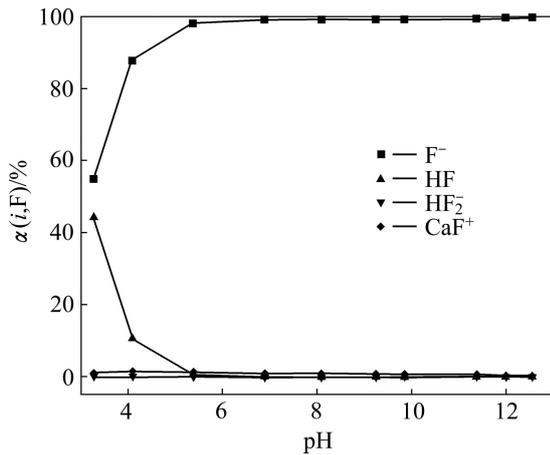


图3 CaF<sub>2</sub>沉淀-溶解平衡时液相中F的存在形态随pH值的变化

Fig.3 Dependence of distribution of F containing ions with pH value in aqueous phase equilibrated with CaF<sub>2</sub>

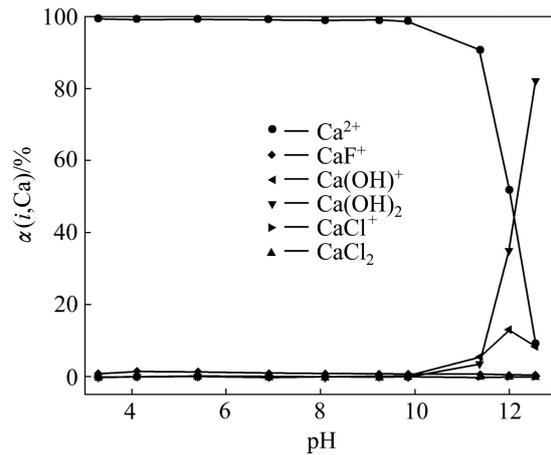


图4 CaF<sub>2</sub>沉淀-溶解平衡时液相中Ca的存在形态随pH值的变化

Fig.4 Dependence of distribution of Ca containing ions with pH value in aqueous phase equilibrated with CaF<sub>2</sub>



当pH在4.0~10.0之间时，氟离子和钙离子分别为最主要的氟形态和钙形态物质，利于相互结合生成CaF<sub>2</sub>沉淀，平衡总氟浓度较低；当pH>10时，随着Ca(OH)<sup>+</sup>和Ca(OH)<sub>2</sub><sup>0</sup>含量的增加，溶液中钙离子在总钙中的比例下降，加上总钙浓度的降低，导致游离的钙离子浓度下降，不利于CaF<sub>2</sub>沉淀的产生和氟离子的去除。可见，CaF<sub>2</sub>沉淀过程中的pH直接影响了溶液中的氟、钙化合物的形态，造成了平衡总氟浓度的变化。

### 2.2 CaF<sub>2</sub>颗粒大小对其溶解-平衡的影响

实验中分别采用样品a、b、c、d中CaF<sub>2</sub>颗粒，平衡pH=5，CaCl<sub>2</sub>加入量分别为0、0.5、1.0、2.5、3.5、5.0和10.0 g/L。对平衡反应结束后所得的CaF<sub>2</sub>沉淀进行电镜观察，如图5所示。图6和7所示为平衡总氟浓度和总钙浓度随CaCl<sub>2</sub>加入量的变化关系。

从图5可以看出，与溶解实验前相比，实验后的CaF<sub>2</sub>颗粒形貌变化不大，CaF<sub>2</sub>颗粒粒径从小到大的顺序为样品a、b、c、d。从图6可以看出，在CaCl<sub>2</sub>加

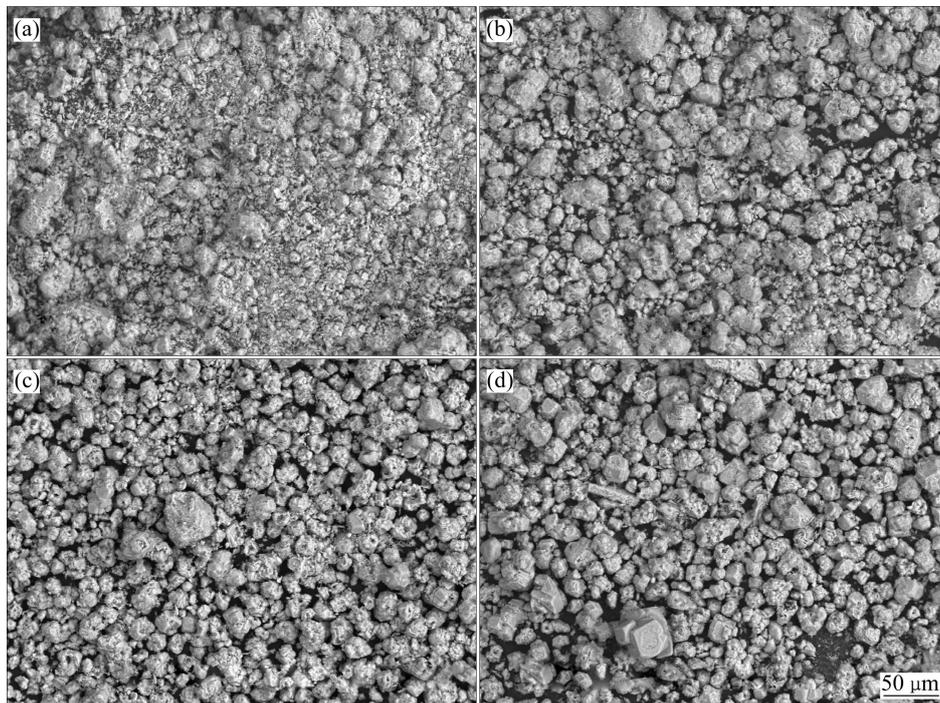


图5 溶解实验后得到的CaF<sub>2</sub>沉淀颗粒

Fig.5 CaF<sub>2</sub> particles obtained in dissolution experiment: (a) Sample a; (b) Sample b; (c) Sample c; (d) Sample d

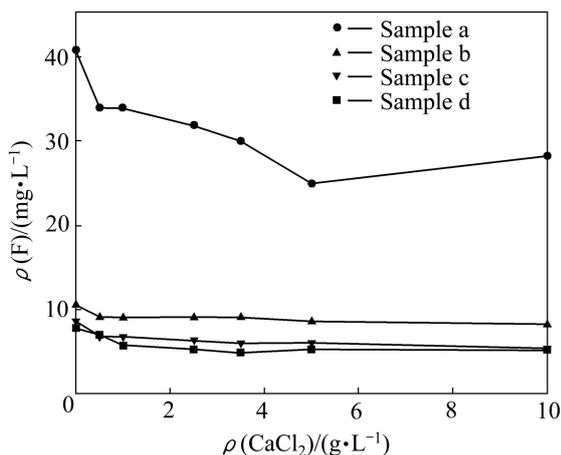


图 6 平衡总氟浓度随 CaCl<sub>2</sub> 加入量的变化

Fig.6 Change of total equilibrium concentration of F with CaCl<sub>2</sub> adding amount

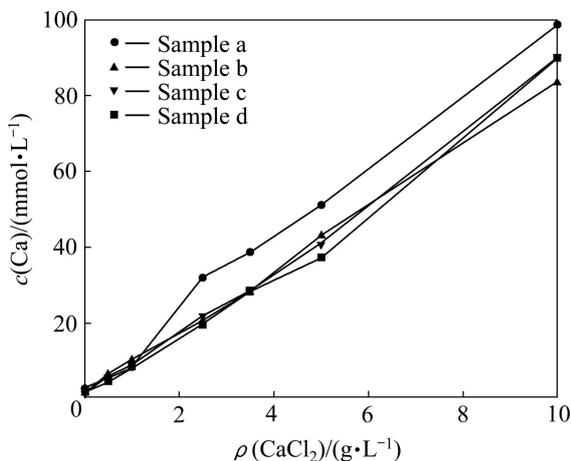


图 7 平衡总钙浓度随 CaCl<sub>2</sub> 加入量的变化

Fig.7 Change of total equilibrium concentration of F with CaCl<sub>2</sub> adding amount

入量相同的情况下, 随着 CaF<sub>2</sub> 颗粒粒径的减小, 溶液中的平衡总氟浓度均呈现增大的趋势。

为了探究产生这一现象的原因, 根据图 6 和 7 中的  $\rho(\text{Ca})$  和  $\rho(\text{F})$  数据, 结合式(8)~(19)和式(22)计算得出了 CaF<sub>2</sub> 活度积常数  $K_{\text{AP}}$  随 CaCl<sub>2</sub> 加入量的变化关系, 如图 8 所示。从图 8 可以看出, CaF<sub>2</sub> 颗粒粒径对其活度积常数有重要影响, 对于样品 a 而言, 因其基本由细小颗粒组成, 溶液中平衡总氟浓度高于 25 mg/L, 而样品 d 在溶液中的平衡总氟浓度低于 8 mg/L。可见, 在同样的热力学平衡条件下, 颗粒粒径越小, 活度积常数越大, 平衡总氟浓度越高。

根据 Ostwald-freundlich 公式<sup>[20]</sup>, 固体物质的溶解度  $S$  与其粒径  $r$  之间存在如下关系:

$$\ln \frac{S_2}{S_1} = \frac{2\sigma M}{RT\rho} \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \quad (24)$$

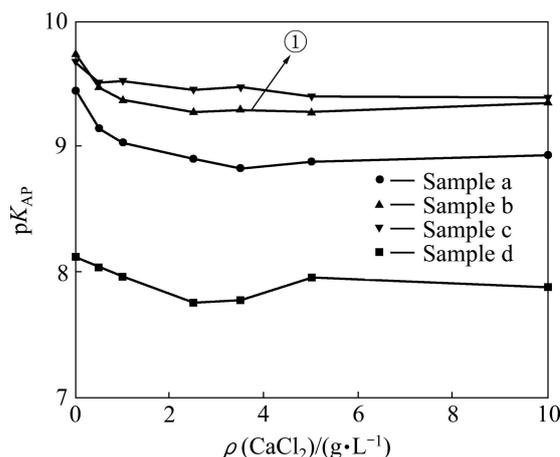


图 8  $K_{\text{AP}}$  随 CaCl<sub>2</sub> 加入量的变化

Fig.8 Change of  $K_{\text{AP}}$  with CaCl<sub>2</sub> adding amount

式中:  $M$  为物质的相对摩尔质量;  $\rho$  为颗粒密度;  $\sigma$  为界面张力;  $T$  为温度;  $R$  为摩尔气体常数。

根据<sup>[14]</sup>可知, CaF<sub>2</sub> 的溶解度  $S$  与其活度积  $K_{\text{AP}}$  的关系为

$$S = (K_{\text{AP}} / 4)^{1/3}$$

可见,  $K_{\text{AP}}$  与  $r$  之间的关系为

$$\ln \left( \frac{K_{\text{AP},2}}{K_{\text{AP},1}} \right) = \frac{6\sigma M}{RT\rho} \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$$

或

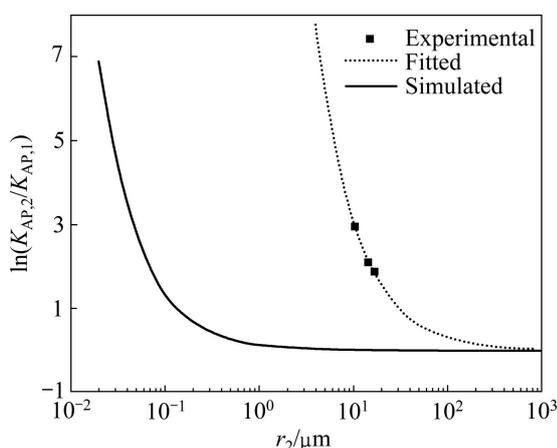
$$\ln \left( \frac{K_{\text{AP},2}}{K_{\text{AP},1}} \right) = \frac{6\sigma M}{RT\rho} \frac{1}{r_2} \quad (r_1 \rightarrow \infty) \quad (25)$$

取 CaF<sub>2</sub> 界面张力<sup>[21]</sup> $\sigma=2.5 \text{ J/m}^2$ ,  $r_1 \rightarrow \infty$  时的活度积常数<sup>[18]</sup> $K_{\text{AP},1}=10^{-10.31}$ ,  $\rho=3.18 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ,  $T=298.15 \text{ K}$ , 根据式(25)可计算得出理论上 CaF<sub>2</sub> 活度积与粒径关系曲线。另外, 通过测量图 5 中样品 b、c 和 d 中 CaF<sub>2</sub> 颗粒定方向粒径(其中样品 a 含有很多小颗粒, 难以测量), 结合图 8 中的活度积常数, 根据(25)式拟合得到实验中 CaF<sub>2</sub> 活度积与粒径关系曲线, 如表 2 和图 9 所示。

从图 9 可以看出, 根据 Ostwald-freundlich 公式拟合出的曲线与实验测得的样品 b、c、d 的  $\ln(K_{\text{AP},2}/K_{\text{AP},1})$  与  $r_2$  的关系十分吻合, CaF<sub>2</sub> 的颗粒越小, 其活度积常数越大, 溶解度越大。从拟合曲线来看, CaF<sub>2</sub> 粒径在 1~100  $\mu\text{m}$  之间时, 其活度积常数随粒径的变化会发生显著变化, 当粒径大于 100  $\mu\text{m}$  后, 粒径的影响逐渐减弱。从理论曲线来看, 当 CaF<sub>2</sub> 粒径在 0.01~0.5  $\mu\text{m}$  之间时, 其理论活度积常数才有显著变化, 与实验结

表2 实验中  $\text{CaF}_2$  活度积常数与粒径的关系Table 2 Relationship between  $K_{\text{AP}}$  and particle size of  $\text{CaF}_2$  in experiment

Sample No.	$K_{\text{AP},2}$	$r_2/\mu\text{m}$	$\frac{\ln(K_{\text{AP},2}/K_{\text{AP},1})}{(1/r_2)}$ $\mu\text{m}$
b	$10^{-9.03}$	10.51	31.02
c	$10^{-9.40}$	14.48	30.30
d	$10^{-9.50}$	16.97	31.79

图9  $\text{CaF}_2$  颗粒活度积常数随颗粒粒径的变化Fig.9 Activity product as function of particle size of  $\text{CaF}_2$ 

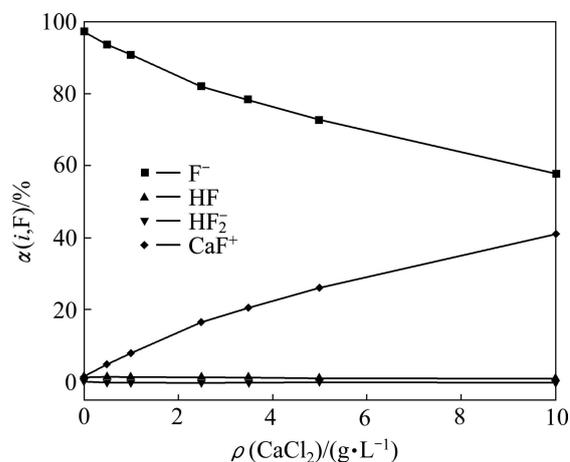
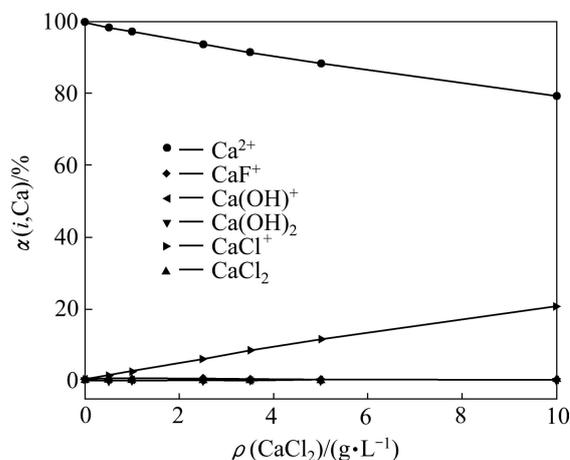
果相差较大。这可能是由于  $\text{CaF}_2$  的颗粒形貌的不规则性以及粒径的不均匀性造成的<sup>[22-23]</sup>, 颗粒中包含的一些细小粒子和不规则的表面会致使其溶解度变大, 因此, Ostwald-freundlich 公式不适于定量预测不规则  $\text{CaF}_2$  颗粒的活度积常数, 但可作为定性判断的依据。

上述结果说明, 不同粒径的颗粒在同样的平衡条件下, 具有不同的溶解度和平衡浓度。在以往的化学沉淀法脱氟的过程中, 生成的  $\text{CaF}_2$  颗粒粒径越小, 沉淀脱氟效果越差, 出水总氟浓度越高, 这也是实际过程中出水氟浓度难以达标的原因之一。因此, 寻求有效增大沉淀粒径的方法, 是解决化学沉淀法脱氟效果不佳的重要途径。

从图6还可以看出, 对于同种粒径的  $\text{CaF}_2$ , 适当增加沉淀剂用量可以降低平衡总氟浓度, 但沉淀脱氟存在一定的限度, 当  $\text{CaCl}_2$  加入量达到 1.5 g/L 时, 总氟浓度几乎不再变化。

根据图6和7中样品c的平衡实验数据, 结合式(8)~(16)和式(20)~(21)计算得出图8中线①所对应的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{F}^-$  在总钙、总氟中所占的浓度分数随  $\text{CaCl}_2$  加入量的变化, 如图10和11所示。从图中可以看出, 随着  $\text{CaCl}_2$  用量的增加, 溶液中的部分  $\text{Ca}^{2+}$  分别与  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{OH}^-$  结合, 转化为  $\text{CaCl}^+$ 、 $\text{CaF}^+$  和  $\text{Ca}(\text{OH})^+$ , 大

大降低了游离  $\text{F}^-$  和  $\text{Ca}^{2+}$  在总氟、总钙中所占的比重, 使其不能有效结合产生  $\text{CaF}_2$  沉淀, 因此在沉淀过程中, 单纯增加沉淀剂的用量只能在一定范围内降低出水总氟浓度。

图10 F的存在形态随  $\text{CaCl}_2$  加入量的变化Fig.10 Change of distribution of F-containing ions with  $\text{CaCl}_2$  adding amount图11 Ca的存在形态随  $\text{CaCl}_2$  加入量的变化Fig.11 Change of distribution of F-containing ions with  $\text{CaCl}_2$  adding amount

### 3 结论

1)  $\text{CaF}_2$  沉淀过程中 pH 的变化可以导致 F、Ca 的存在形态及平衡总氟浓度的变化。当 pH 在 4.0~10.0 之间时, 平衡总氟浓度较低; pH > 9.85 时, 平衡总氟浓度迅速升高; pH > 3.27 时, 氟离子在总氟中的比例骤降, 不利于  $\text{CaF}_2$  沉淀的产生。

2)  $\text{CaF}_2$  粒径对其沉淀溶解平衡有显著影响, 颗粒粒径越大, 活度积常数越小, 溶解度越小, 平衡总氟浓度越低。  $\text{CaF}_2$  颗粒粒径较小时, 平衡总氟浓度高于 25 mg/L; 粒径大于 16.97  $\mu\text{m}$  时, 平衡总氟浓度低于 8

mg/L; 粒径大于 100 μm 后, 溶解度随粒径的变化很小。化学沉淀脱氟过程中, 增大 CaF<sub>2</sub> 沉淀的粒径是强化沉淀效果的有效途径。

3) 适当增加沉淀剂(钙盐)的用量可以提高氟的去除效率, 但在沉淀剂过量较多时会生成 CaCl<sup>+</sup>、CaF<sup>+</sup> 和 Ca(OH)<sup>+</sup> 等配合物, 不能进一步降低出水氟浓度。

## REFERENCES

- [1] 郑宝山. 地方性氟中毒及工业氟污染研究[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.  
ZHENG Bao-shan. Study of endemic fluorosis and industrial fluorine pollution[J]. Beijing: China Environmental Science Press, 1992.
- [2] MOHAPATRA M, ANAND S, MISHRA B K, GILES D E, SINGH P. Review of fluoride removal from drinking water[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 91(1): 67-77.
- [3] 张超杰, 周琪. 含氟水治理研究进展[J]. *给水排水*, 2002, 28(12): 26-29.  
ZHANG Chao-jie, ZHOU Qi. Advances in F-bearing water treatment[J]. *Water and Waste Water Engineering*, 2002, 28(12): 26-29.
- [4] 张希祥, 王煤, 段德智. 氧化钙粉末处理高浓度含氟废水的实验研究[J]. *四川大学学报: 工程科学版*, 2001, 33(6): 111-113.  
ZHANG Xi-xiang, WANG Mei, DUAN De-zhi. Treatment of wastewater containing high concentration fluorine with lime power[J]. *Journal of Sichuan University: Engineering Science Edition*, 2001, 33(6): 111-113.
- [5] 戴荣海. 集成电路产业含氟废水处理工程[J]. *环境工程*, 2007, 25(1): 29-30.  
DAI Rong-hai. Fluoride wastewater treatment project in integrated circuit industry[J]. *Environmental Engineering*, 2007, 25(1): 29-30.
- [6] 吴静, 陆正禹. 高氟废水的组合处理工艺[J]. *中国给水排水*, 2003, 19(13): 3-4.  
WU Jing, LU Zheng-yu. Combined treatment process for high fluoride content wastewater[J]. *China Water and Wastewater*, 2003, 19(13): 3-4.
- [7] 方俊华, 刘石虎, 周健. 两级中和沉淀-混凝工艺处理高浓度含氟废水试验研究[J]. *给水排水*, 2006, 32(10): 62-64.  
FANG Jun-hua, LIU Shi-hu, ZHOU Jian. Experimental research on fluoride wastewater treatment by two-stage neutralization and sedimentation-Flocculation process[J]. *Water and Wastewater Engineering*, 2006, 32(10): 62-64.
- [8] 刘海波, 左文武, 林文周, 姜金生. 化学-混凝沉淀法处理低浓度含氟废水研究[J]. *中国给水排水*, 2008, 24(11): 76-79.  
LIU Hai-bo, ZUO Wen-wu, LIN Wen-zhou, LIU Jin-sheng. Treatment of low-concentration fluoride wastewater by chemical/coagulation and sedimentation process[J]. *China Water and Wastewater*, 2008, 24(11): 76-79.
- [9] 郭瑞光, 徐传宁. 含氟废水中 CaF<sub>2</sub> 形成的动力学研究[J]. *环境与开发*, 1994, 9(4): 337-340.  
GUO Rui-guang, XU Chuan-ning. Formation kinetics of CaF<sub>2</sub> in fluoride wastewater[J]. *Environment and Exploitation*, 1994, 9(4): 337-340.
- [10] 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): 359-364.  
LI Xue-ling, LIU Jun-feng, LI Pei-yuan. Principle and application of fluoride removal by lime sedimentation method[J]. *Technology of Water Treatment*, 2000, 26(6): 359-364.
- [11] PARTHASARATHY N, BUFFLE J, HAERDI W. Combined use of calcium salts and polymeric aluminium hydroxide for defluoridation of waste Waters[J]. *Water Research*, 1986, 20(4): 443-448.
- [12] PAN H B, DARVELL B W. Solubility of calcium fluoride and fluorapatite by solid titration[J]. *Archives of Oral Biology*, 2007, 52(9): 861-868.
- [13] GARAND A, MUCCI A. The solubility of fluorite as a function of ionic strength and solution composition at 25 °C and 1 atm total pressure[J]. *Marine Chemistry*, 2004, 91(1/4): 27-35.
- [14] SNOEYINK V L, JENKINS D. *Water chemistry*[M]. New York: John Wiley and Sons, 1980.
- [15] 姜科. 晶种法处理高浓度含氟废水研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010: 39-45.  
JIANG Ke. Treatment of concentrated fluoride-containing wastewater by seeding method[D]. Changsha: Central South University, 2010: 39-45.
- [16] GB 7484—87. 离子选择电极法[S]. 北京: 中华人民共和国环境保护部, 1987.  
GB 7484—87. Ion selective electrode method[S]. Beijing: Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, 1987.
- [17] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.  
State of Environmental Protection Administration of China. Standard methods for water and wastewater monitoring and analysis[M]. 4th ed. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.
- [18] TAI C Y, CHEN P C, TSAO T M. Growth kinetics of CaF<sub>2</sub> in a pH-stat fluidized-bed crystallizer[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2006, 290(2): 576-584.
- [19] PERRIN D D. Dissociation constants of inorganic acids and bases in aqueous solution[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1969, 20: 132-236.
- [20] KOLTHOFF I M. "Theory of coprecipitation." The formation and properties of crystalline precipitates[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1932, 36(3): 860-881.
- [21] SÖHNEL O, MULLIN J W. Precipitation of calcium carbonate[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1982, 60(2): 239-250.
- [22] WU W J, NANCOLLAS G H. A new understanding of the relationship between solubility and particle size[J]. *Journal of Solution Chemistry*, 1998, 27(6): 521-530.
- [23] MIHRANYANA A, STRØMME M. Solubility of fractal nanoparticles[J]. *Surface Science*, 2007, 601(2): 315-319.

(编辑 龙怀中)