



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115286166 A

(43) 申请公布日 2022.11.04

(21) 申请号 202210862085.9

(22) 申请日 2022.07.20

(71) 申请人 河南龙宇煤化工有限公司

地址 476600 河南省商丘市永城市侯岭乡
永宿路南、永青路西

(72) 发明人 谢肥东 侯刘涛 杨国帅 宋强
张家超 沈小炎 杜孟洪 万国鹏
郭零 赵辉 李敬宇 何晖
冯海平 张红强

(74) 专利代理机构 郑州大通专利商标代理有限
公司 41111
专利代理师 李秋红

(51) Int. Cl.

C02F 9/12 (2006.01)

C02F 101/14 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种中高浓度煤气化含氟废水的深度处理
方法

(57) 摘要

本发明公开了一种中高浓度煤气化含氟废水的深度处理方法。首先将煤气化含氟废水输入一级反应池进行反应和絮凝,所得废水自流至一级沉淀池进行固液分离,分离后得到上清液和含磁污泥;所得上清液自流至二级反应池进行反应和絮凝,絮凝后所得废水自流至二级沉淀池进行固液分离,得到上清液和含磁污泥;所得上清液溢流至外排池收集,再外排至循环水系统重复利用;两部分所得含磁污泥分别经一级磁回收系统和二级磁回收系统处理后,分别返回一级反应池、二级反应池进行循环利用;脱磁后的两股污泥进行脱水处理,所得滤液送入一级反应池循环处理,所得滤饼用于墙体材料。本发明操作简单、处理效果好、处理效率高。

1. 一种中高浓度煤气化含氟废水的深度处理方法,其特征在于,所述深度处理方法包括以下步骤:

a、将煤气化含氟废水输入一级反应池进行反应和絮凝,一级反应池分为三格,第一格加入石灰、第二格加入磁粉、第三格加入聚丙烯酰胺PAM;

b、将步骤a絮凝后所得废水自流至一级沉淀池进行固液分离,分离后得到上清液和含磁污泥;

c、步骤b所得上清液自流至二级反应池进行反应和絮凝,二级反应池分为三格,第一格加入除氟药剂溶液、第二格加入磁粉、第三格加入聚丙烯酰胺PAM;

d、将步骤c絮凝后所得废水自流至二级沉淀池进行固液分离,分离后得到上清液和含磁污泥;

e、步骤d所得上清液溢流至外排池收集,再经外排水泵送至循环水系统重复利用;

f、步骤b和步骤d所得含磁污泥分别经一级磁回收系统和二级磁回收系统处理后,所得磁粉分别返回一级反应池、二级反应池进行循环利用;脱磁后的两股污泥流至污泥储罐,通过污泥泵送至板框压滤机进行脱水处理,所得滤液送入一级反应池循环处理,所得滤饼用于墙体材料。

2. 根据权利要求1所述中高浓度煤气化含氟废水的深度处理方法,其特征在于:步骤a中所述煤气化含氟废水中氟含量 $\leq 60\text{mg/L}$ 。

3. 根据权利要求2所述中高浓度煤气化含氟废水的深度处理方法,其特征在于:步骤a中所述煤气化含氟废水中氟含量为 $30\sim 60\text{mg/L}$ 。

4. 根据权利要求1所述中高浓度煤气化含氟废水的深度处理方法,其特征在于:步骤a中所述石灰的加入量为 $1120\sim 1350\text{g/m}^3$ 废水,所述磁粉的加入量为 $23\sim 28\text{g/m}^3$ 废水,所述聚丙烯酰胺PAM的加入量为 $1.5\sim 2.0\text{g/m}^3$ 废水。

5. 根据权利要求4所述中高浓度煤气化含氟废水的深度处理方法,其特征在于:步骤a中所述石灰加入前配制成浓度为 $10\text{wt}\%$ 的石灰乳;所述聚丙烯酰胺PAM加入前配制成浓度为 $1\text{wt}\%$ 的溶液;所述一级反应池内控制pH值为12。

6. 根据权利要求1所述中高浓度煤气化含氟废水的深度处理方法,其特征在于:步骤c中所述除氟药剂溶液的加入量为 $2080\sim 2500\text{g/m}^3$ 废水,所述磁粉的加入量为 $45\sim 56\text{g/m}^3$ 废水,所述聚丙烯酰胺PAM的加入量为 $3\sim 4\text{g/m}^3$ 废水;所述除氟药剂溶液的浓度为 $20\sim 30\text{wt}\%$ 。

7. 根据权利要求6所述中高浓度煤气化含氟废水的深度处理方法,其特征在于:所述聚丙烯酰胺PAM加入前配制成浓度为 $1\text{wt}\%$ 的溶液;所述二级反应池内控制pH值为 $6\sim 7$ 。

8. 根据权利要求1所述中高浓度煤气化含氟废水的深度处理方法,其特征在于:步骤c中所述除氟药剂由山东广瀛新材料科技有限公司提供。

9. 根据权利要求1所述中高浓度煤气化含氟废水的深度处理方法,其特征在于:所述聚丙烯酰胺PAM的分子量为 $800\sim 1000$ 万。

10. 根据权利要求1所述中高浓度煤气化含氟废水的深度处理方法,其特征在于:步骤e外排的上清液中氟离子 $\leq 1\text{mg/L}$,pH为 $6\sim 7$,浊度小于 10NTU 。

一种中高浓度煤气化含氟废水的深度处理方法

一、技术领域：

[0001] 本发明涉及一种含氟废水的处理方法，尤其是涉及一种中高浓度煤气化含氟废水的深度处理方法。

二、背景技术：

[0002] 氟是一种非金属化学元素。氟元素的单质是 F_2 ，它是一种淡黄色、有剧毒的气体。氟气的腐蚀性很强，化学性质极为活泼，是氧化性最强的物质之一，甚至可以和部分惰性气体在一定条件下反应。氟化物是指含负价氟的有机或无机化合物，有色冶金、玻璃、电镀、制药、线路板等行业的工业废水中，含有大量的氟化物，如不加以处理，会对环境、人体造成严重的危害。

[0003] 氟元素在正常成年人体中约含2~3克，主要分布在骨骼、牙齿中，在这两者中积存了约90%的氟。人体所需的氟主要来自饮用水。痕量的氟有利于预防龋齿，若水中的氟含量小于0.5ppm，龋齿的病发率会达到70~90%。但如果饮用水中含氟量超过1ppm，牙齿则会逐渐产生斑点并变脆；饮用水中氟含量超过4ppm时，人易患氟骨病，导致骨髓畸形。

[0004] 当前，国内外高浓度含氟废水的处理方法有多种，常见的有吸附法和沉淀法两种。其中沉淀法主要应用于工业含氟废水的处理，吸附法主要用于饮用水的处理。化学沉淀法主要应用于高浓度含氟废水处理，采用较多的是钙盐沉淀法，即石灰沉淀法，通过向废水中投加钙盐等化学药品，使钙离子与氟离子反应生成 CaF_2 沉淀，来实现去除废水中的 F^- 的目的。该工艺简单方便，费用低，但是存在的不足是：处理后的废水中氟含量达10~25mg/L后，再加石灰水，很难再形成沉淀物。因此，该方法一般适合于高浓度含氟废水的一级处理反应。吸附法是将装有活性氧化铝、聚合铝盐、褐煤吸附剂、功能纤维吸附剂、活性炭等吸附剂的设备放入工业废水中，使氟离子通过与固体介质进行特殊或常规的离子交换或者化学反应，最终吸附在吸附剂上而被除去。但是为了保证处理效果，废水的pH值不宜过高，一般控制在5左右；另外，吸附剂的吸附温度不能太高。

[0005] 为了保护生态环境，含氟废水的除氟研究是国内外环保和卫生领域的重要任务。在含氟废水的治理中，需要综合考虑含氟废水的水量、进出水氟离子浓度、现场设施、综合处理成本等因素，选择合适的方法处理含氟水以达到国家排放标准。

三、发明内容：

[0006] 本发明要解决的技术问题是：根据目前含氟废水处理的现有状况，本发明提供一种操作简单、处理效果好、处理效率高的中高浓度煤气化含氟废水的深度处理方法。

[0007] 为了解决上述问题，本发明采取的技术方案是：

[0008] 本发明提供一种中高浓度煤气化含氟废水的深度处理方法，所述深度处理方法包括以下步骤：

[0009] a、将煤气化含氟废水输入一级反应池进行反应和絮凝，一级反应池分为三格，第一格加入石灰、第二格加入磁粉、第三格加入聚丙烯酰胺PAM；

[0010] b、将步骤a絮凝后所得废水自流至一级沉淀池进行固液分离,分离后得到上清液和含磁污泥;

[0011] c、步骤b所得上清液自流至二级反应池进行反应和絮凝,二级反应池分为三格,第一格加入除氟药剂溶液、第二格加入磁粉、第三格加入聚丙烯酰胺PAM;

[0012] d、将步骤c絮凝后所得废水自流至二级沉淀池进行固液分离,分离后得到上清液和含磁污泥;

[0013] e、步骤d所得上清液溢流至外排池收集,再经外排水泵送至循环水系统重复利用;

[0014] f、步骤b和步骤d所得含磁污泥分别经一级磁回收系统和二级磁回收系统处理后,所得磁粉分别返回一级反应池、二级反应池进行循环利用;脱磁后的两股污泥流至污泥储罐,通过污泥泵送至板框压滤机进行脱水处理,所得滤液送入一级反应池循环处理,所得滤饼用于墙体材料。

[0015] 根据上述中高浓度煤气化含氟废水的深度处理方法,步骤a中所述煤气化含氟废水中氟含量 $\leq 60\text{mg/L}$ 。

[0016] 根据上述中高浓度煤气化含氟废水的深度处理方法,步骤a中所述煤气化含氟废水中氟含量为 $30\sim 60\text{mg/L}$ 。

[0017] 根据上述中高浓度煤气化含氟废水的深度处理方法,步骤a中所述石灰的加入量为 $1120\sim 1350\text{g/m}^3$ 废水,所述磁粉的加入量为 $23\sim 28\text{g/m}^3$ 废水,所述聚丙烯酰胺PAM的加入量为 $1.5\sim 2.0\text{g/m}^3$ 废水。

[0018] 根据上述中高浓度煤气化含氟废水的深度处理方法,步骤a中所述石灰加入前配制成浓度为 $10\text{wt}\%$ 的石灰乳;所述聚丙烯酰胺PAM加入前配制成浓度为 $1\text{wt}\%$ 的溶液;所述一级反应池内控制pH值为12。

[0019] 根据上述中高浓度煤气化含氟废水的深度处理方法,步骤c中所述除氟药剂溶液的加入量为 $2080\sim 2500\text{g/m}^3$ 废水,所述磁粉的加入量为 $45\sim 56\text{g/m}^3$ 废水,所述聚丙烯酰胺PAM的加入量为 $3\sim 4\text{g/m}^3$ 废水;所述除氟药剂溶液的浓度为 $20\sim 30\text{wt}\%$ 。

[0020] 根据上述中高浓度煤气化含氟废水的深度处理方法,所述聚丙烯酰胺PAM加入前配制成浓度为 $1\text{wt}\%$ 的溶液;所述二级反应池内控制pH值为 $6\sim 7$ 。

[0021] 根据上述中高浓度煤气化含氟废水的深度处理方法,步骤c中所述除氟药剂由山东广瀛新材料科技有限公司提供。

[0022] 根据上述中高浓度煤气化含氟废水的深度处理方法,所述聚丙烯酰胺PAM的分子量为 $800\sim 1000$ 万。

[0023] 根据上述中高浓度煤气化含氟废水的深度处理方法,步骤e外排的上清液中氟离子 $\leq 1\text{mg/L}$,pH为 $6\sim 7$,浊度小于 10NTU 。

[0024] 本发明技术方案中,磁回收系统包括前置高剪机和磁粉回收装置。高剪机破碎大颗粒污泥以释放出被包裹的磁粉,通过磁粉回收装置的滚筒进一步吸附分离出磁粉,实现了磁粉的高效回收利用。

[0025] 本发明的积极有益效果:

[0026] 1、本发明处理方法中使用高效磁粉,既保证了出水水质,又降低了运行成本。本发明磁粉回收系统包括前置高剪机和磁粉回收装置,高剪机破碎大颗粒污泥以释放出被包裹的磁粉,通过磁粉回收装置的滚筒进一步吸附分离出磁粉,实现了磁粉的高效回收利用。

[0027] 2、经本发明深度处理方法处理后的废水中，氟离子 $\leq 1\text{mg/L}$ ，pH为6~7，浊度小于10NTU，直接回收至循环水系统，减少了污水排放，实现了废水再循环利用。通过本发明处理方法，每日回收废水量约为6000~7200 m^3 。

[0028] 3、本发明深度处理方法，将反应、混凝及磁粉回收、絮凝澄清和污泥回收工序于一体，具有操作方便、处理效率高等优点，完全实现了废水处理达标排放。

四、附图说明：

[0029] 图1本发明中高浓度煤气化含氟废水的深度处理方法工艺流程示意图。

五、具体实施方式：

[0030] 以下结合实施例进一步阐述本发明，但并不限制本发明技术方案保护的的范围。

[0031] 以下实施例中采用的聚丙烯酰胺PAM的分子量为800~1000万，除氟药剂由山东广瀛新材料科技有限公司提供。

[0032] 实施例1：

[0033] 本发明中高浓度煤气化含氟废水的深度处理方法，该深度处理方法的详细步骤如下（该实施例处理的煤气化含氟废水是河南省煤气（集团）有限责任公司义马气化厂产生的，废水中含氟量为60 mg/L ）：

[0034] a、将煤气化含氟废水输入一级反应池进行反应和絮凝，一级反应池分为三格，第一格加入石灰、第二格加入磁粉、第三格加入聚丙烯酰胺PAM；按照每小时处理废水250 m^3 进行操作；

[0035] 所述石灰的加入量为1350 g/m^3 废水，所述磁粉的加入量为28 g/m^3 废水，所述聚丙烯酰胺PAM的加入量为2.0 g/m^3 废水；

[0036] 所述石灰加入前配制成浓度为10wt%的石灰乳；所述聚丙烯酰胺PAM加入前配制成浓度为1wt%的溶液；所述一级反应池内控制pH值为12；

[0037] b、将步骤a絮凝后所得废水自流至一级沉淀池进行固液分离，分离后得到上清液和含磁污泥；

[0038] c、步骤b所得上清液自流至二级反应池进行反应和絮凝，二级反应池分为三格，第一格加入除氟药剂溶液、第二格加入磁粉、第三格加入聚丙烯酰胺PAM；

[0039] 所述除氟药剂溶液的加入量为2500 g/m^3 废水，所述磁粉的加入量为56 g/m^3 废水，所述聚丙烯酰胺PAM的加入量为4 g/m^3 废水；所述除氟药剂溶液的浓度为20wt%；所述聚丙烯酰胺PAM加入前配制成浓度为1wt%的溶液；所述二级反应池内控制pH值为6~7；

[0040] d、将步骤c絮凝后所得废水自流至二级沉淀池进行固液分离，分离后得到上清液和含磁污泥；

[0041] e、步骤d所得上清液溢流至外排池收集，再经外排水泵送至循环水系统重复利用；

[0042] f、步骤b和步骤d所得含磁污泥分别经一级磁回收系统和二级磁回收系统处理后，所得磁粉分别返回一级反应池、二级反应池进行循环利用；脱磁后的两股污泥流至污泥储罐，通过污泥泵送至板框压滤机进行脱水处理，所得滤液送入一级反应池循环处理，所得滤饼用于墙体材料。

[0043] 经本实施例处理后的外排出水中（即步骤e外排的上清液），氟离子含量为1 mg/L ，

pH为6,浊度为9NTU。

[0044] 实施例2:

[0045] 本发明中高浓度煤气化含氟废水的深度处理方法,该深度处理方法的详细步骤如下(该实施例处理的煤气化含氟废水是义马煤业综能新能源有限责任公司产生的,废水中含氟量为56mg/L):

[0046] a、将煤气化含氟废水输入一级反应池进行反应和絮凝,一级反应池分为三格,第一格加入石灰、第二格加入磁粉、第三格加入聚丙烯酰胺PAM;按照每小时处理废水300m³进行操作;

[0047] 所述石灰的加入量为1125g/m³废水,所述磁粉的加入量为23g/m³废水,所述聚丙烯酰胺PAM的加入量为1.67g/m³废水;

[0048] 所述石灰加入前配制成浓度为10wt%的石灰乳;所述聚丙烯酰胺PAM加入前配制成浓度为1wt%的溶液;所述一级反应池内控制pH值为12;

[0049] b、将步骤a絮凝后所得废水自流至一级沉淀池进行固液分离,分离后得到上清液和含磁污泥;

[0050] c、步骤b所得上清液自流至二级反应池进行反应和絮凝,二级反应池分为三格,第一格加入除氟药剂溶液、第二格加入磁粉、第三格加入聚丙烯酰胺PAM;

[0051] 所述除氟药剂溶液的加入量为2083g/m³废水,所述磁粉的加入量为46.3g/m³废水,所述聚丙烯酰胺PAM的加入量为3.3g/m³废水;所述除氟药剂溶液的浓度为30wt%;所述聚丙烯酰胺PAM加入前配制成浓度为1wt%的溶液;所述二级反应池内控制pH值为6~7;

[0052] d、将步骤c絮凝后所得废水自流至二级沉淀池进行固液分离,分离后得到上清液和含磁污泥;

[0053] e、步骤d所得上清液溢流至外排池收集,再经外排水泵送至循环水系统重复利用;

[0054] f、步骤b和步骤d所得含磁污泥分别经一级磁回收系统和二级磁回收系统处理后,所得磁粉分别返回一级反应池、二级反应池进行循环利用;脱磁后的两股污泥流至污泥储罐,通过污泥泵送至板框压滤机进行脱水处理,所得滤液送入一级反应池循环处理,所得滤饼用于墙体材料。

[0055] 经本实施例处理后的出水中(即步骤e外排的上清液),氟离子含量为0.87mg/L,pH为7,浊度为8NTU。

[0056] 实施例3:

[0057] 本发明中高浓度煤气化含氟废水的深度处理方法,该深度处理方法的详细步骤如下(该实施例处理的煤气化含氟废水是义马煤业综能新能源有限责任公司产生的,废水中含氟量为52mg/L):

[0058] a、将煤气化含氟废水输入一级反应池进行反应和絮凝,一级反应池分为三格,第一格加入石灰、第二格加入磁粉、第三格加入聚丙烯酰胺PAM;按照每小时处理废水270m³进行操作;

[0059] 所述石灰的加入量为1250g/m³废水,所述磁粉的加入量为25.7g/m³废水,所述聚丙烯酰胺PAM的加入量为1.85g/m³废水;

[0060] 所述石灰加入前配制成浓度为10wt%的石灰乳;所述聚丙烯酰胺PAM加入前配制成浓度为1wt%的溶液;所述一级反应池内控制pH值为12;

[0061] b、将步骤a絮凝后所得废水自流至一级沉淀池进行固液分离,分离后得到上清液和含磁污泥;

[0062] c、步骤b所得上清液自流至二级反应池进行反应和絮凝,二级反应池分为三格,第一格加入除氟药剂溶液、第二格加入磁粉、第三格加入聚丙烯酰胺PAM;

[0063] 所述除氟药剂溶液的加入量为 $2314\text{g}/\text{m}^3$ 废水,所述磁粉的加入量为 $51.4\text{g}/\text{m}^3$ 废水,所述聚丙烯酰胺PAM的加入量为 $3.7\text{g}/\text{m}^3$ 废水;所述除氟药剂溶液的浓度为25wt%;所述聚丙烯酰胺PAM加入前配制成浓度为1wt%的溶液;所述二级反应池内控制pH值为6~7;

[0064] d、将步骤c絮凝后所得废水自流至二级沉淀池进行固液分离,分离后得到上清液和含磁污泥;

[0065] e、步骤d所得上清液溢流至外排池收集,再经外排水泵送至循环水系统重复利用;

[0066] f、步骤b和步骤d所得含磁污泥分别经一级磁回收系统和二级磁回收系统处理后,所得磁粉分别返回一级反应池、二级反应池进行循环利用;脱磁后的两股污泥流至污泥储罐,通过污泥泵送至板框压滤机进行脱水处理,所得滤液送入一级反应池循环处理,所得滤饼用于墙体材料。

[0067] 经本实施例处理后的出水中(即步骤e外排的上清液),氟离子含量为 $0.93\text{mg}/\text{L}$,pH为7,浊度为10NTU。

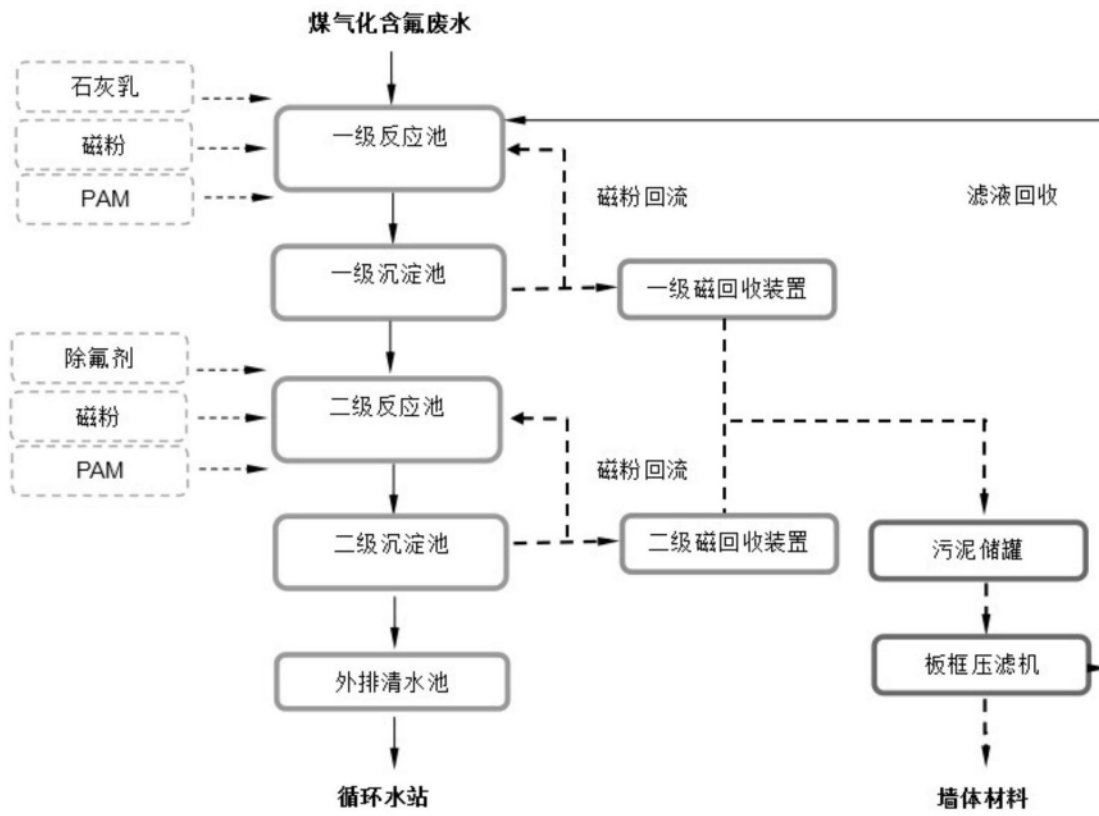


图1