



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102070267 A

(43) 申请公布日 2011.05.25

(21) 申请号 201010573718.1

(22) 申请日 2010.11.30

(71) 申请人 湖北大峪口化工有限责任公司

地址 431910 湖北省钟祥市胡集镇经济技术
开发区

(72) 发明人 姜振胜 张革利 安平 胡高峰
原航辉

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限
公司 11245

代理人 关畅

(51) Int. Cl.

C02F 9/04 (2006.01)

C02F 101/14 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种处理高浓度酸性含磷含氟废水的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种处理酸性含磷含氟废水的方法。该方法包括下述步骤:1) 先向酸性含磷含氟废水中投加氢氧化钙,并控制体系的 pH 值在 12-14 之间,得到含沉淀的反应体系,记为反应体系 1;2) 除去所述反应体系 1 中的沉淀,并向剩余液体中加入硫酸调节 pH 值在 9-11 之间,接着加入硫酸铝调节 pH 值在 6-7 之间,得到含沉淀的反应体系 2;3) 将所述反应体系 2 进行沉淀,除去其中的沉淀物,得到处理后的废水。经本发明方法处理后的废水氟含量低于 10mg/L,磷含量低于 0.5mg/L, pH 值在 6~7 之间,达到磷肥工业水污染物排放标准 (GB 15580-95)。整个工艺过程水流都是依靠自身重力溢流,无需外部供能,工艺过程节能。

1. 一种处理酸性含磷含氟废水的方法,包括下述步骤:

1) 先向酸性含磷含氟废水中投加氢氧化钙,并控制体系的 pH 值在 12-14 之间,得到含沉淀的反应体系,记为反应体系 1;

2) 除去所述反应体系 1 中的沉淀,并向剩余液体中加入硫酸调节 pH 值在 9-11 之间,接着加入硫酸铝调节 pH 值在 6-7 之间,得到含沉淀的反应体系 2;

3) 将所述反应体系 2 进行沉淀,除去其中的沉淀物,得到处理后的废水。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述方法在含第一反应槽、第一沉淀槽、第二反应槽、第二沉淀槽以及加药系统的装置中进行;过程如下:废水从进水管 1 进入第一反应槽 3,同时从精石灰槽 9 将氢氧化钙乳液加入第一反应槽 3 与相应的离子生成沉淀,得到反应体系 1;所述反应体系 1 溢流至第一沉淀池 4,沉淀经分离后,打开排污阀 7,排出沉淀;剩余的水流继续溢流至第二反应槽 5,同时从硫酸槽 10 将硫酸加入第二反应槽 5 调节 pH 值在 9-11 之间,再从硫酸铝槽 11 将硫酸铝溶液加入第二反应槽 5 与剩余的氟离子生成络合物,调节 pH 值在 6-7 之间,得到含沉淀的反应体系 2;所述反应体系 2 的水流继续溢流至第二沉淀槽 6,沉淀经分离后,打开排污阀 7,排出沉淀;处理后的废水从出水管 12 流出。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于:所述酸性含磷含氟废水中,氟含量在 600mg/L ~ 4500mg/L,磷含量在 300mg/L ~ 1000mg/L。

4. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于:所述酸性含磷含氟废水中,氟含量在 600mg/L ~ 1200mg/L,磷含量在 300mg/L ~ 500mg/L。

一种处理高浓度酸性含磷含氟废水的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种处理高浓度酸性含磷含氟废水的方法。

背景技术

[0002] 在磷复肥的生产过程中,会产生大量的含磷含氟工业废水,其含量最多的离子是 F^- 、 PO_4^{3-} 等;而含有这些离子的废水直接排放到周边环境会使水体、土壤等酸化,其中氟对人体还会有生命危险,磷会造成水体富营养化。磷肥工业水污染物排放标准(GB 15580-95)规定,废水中氟化物最高允许排放浓度一级标准是 10mg/L,磷酸盐(以 P 计)最高允许排放浓度一级标准是 0.5mg/L,废水排放 pH 值一级标准是 6~9。

[0003] 在正常的工业生产中,这些含磷含氟的废水排放到工厂污水站后,直接通过泵打回到车间供生产使用。但一到汛期或者当用水车间检修用水量减少时,污水站水池体积有限,水位迅速升高,常有污水需排到周边环境中。另外,目前的磷化工工程设计中,国家要求在建立工厂的同时必须要有配套的环保设施,达到“同时设计、同时施工、同时开工”的三同时要求。因此,对高浓度酸性含磷含氟废水的处理势在必行!

[0004] 近年来,随着环境压力的增大,人们对废水处理工艺和设备不断改进,例如中国专利申请:公开号 101580327A “一种废水处理工艺及其设备”、公开号 101503263A “一种废水处理回用工艺及其设备”、公开号 101560024A “一种污水处理工艺及其设备”、1369442A “酸性废水高密度污泥处理工艺”、申请号 99102065.0 “含有磷酸离子之废水的处理方法”、申请号 01138004.7 “高氟硅酸性废水处理方法”、申请号 200510003102.x “一种综合利用磷肥及磷化工工业废水的方法”、申请号 02147755.8 “一种废水的处理方法及设备”、申请号 200810197689.6 “一种高磷赤铁矿酸性废水的处理方法及设备”等。

[0005] 这些废水处理工艺及其设备要么是在原来曝气、沉淀的基础上,又增加了浓缩、过滤等装置,虽然处理效果有了较大改观,但浓缩、过滤设备价格昂贵,废水处理成本也随之增加;要么就是采用生物过滤的方法,增加了废水处理的复杂性和成本;还有一些是靠外部提供动力的方式进行废水处理的。另外,这些废水处理工艺所用工艺和设备只考虑了如何将沉淀除去掉,没有考虑工业化过程投资与处理成本;给企业带来很大经济压力。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种处理高浓度酸性含磷含氟废水的方法。

[0007] 本发明所提供的处理高浓度酸性含磷含氟废水的方法,是采用精石灰(氢氧化钙)、硫酸以及硫酸铝先后与废水中对环境不利的离子(主要是 F^- 、 PO_4^{3-})形成沉淀,然后通过重力沉降的作用将其从水中分离;包括下述步骤:

[0008] 1) 先向酸性含磷含氟废水中投加氢氧化钙,并控制体系的 pH 值在 12-14 之间,得到含沉淀的反应体系,记为反应体系 1;

[0009] 2) 除去所述反应体系 1 中的沉淀,并向剩余液体中加入硫酸调节 pH 值在 9-11 之间,接着加入硫酸铝调节 pH 值在 6-7 之间,得到含沉淀的反应体系 2;

[0010] 3) 将所述反应体系 2 进行沉淀, 除去其中的沉淀物, 得到处理后的废水。

[0011] 其中, 氢氧化钙以乳液的形式加入, 硫酸铝以溶液的形式通过恒流泵加入。

[0012] 步骤 1) 所生成的沉淀主要包括 CaF_2 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 等。步骤 2) 所生成的沉淀主要是 Al^{3+} 与 F^- 的络合物。

[0013] 结合图 1 对废水处理工艺进行介绍。高浓度酸性含磷含氟废水从进水管 (1) 经电磁流量计 (2) 测速后进入第一反应槽 (3), 同时从精石灰槽 (9) 的石灰乳液通过蠕动泵 (8) 恒速打入第一反应槽 (3) 与相应的离子生成沉淀; 混有沉淀的水流溢流至第一沉淀池 (4), 沉淀经分离后, 打开排污阀 (7), 排出沉淀; 氟含量和磷含量大大降低的水流继续溢流至第二反应槽 (5), 同时从硫酸槽 (10) 的硫酸通过蠕动泵 (8) 恒速打入第二反应槽 (5) 初调 pH 值, 从硫酸铝槽 (11) 的硫酸铝溶液通过蠕动泵 (8) 恒速打入第二反应槽 (5) 与剩余的氟离子生产络合物; 混有絮状物沉淀的水流继续溢流至第二沉淀槽 (6), 沉淀经分离后, 打开排污阀 (7), 排出沉淀; 达到磷肥工业水污染物排放一级标准的水从出水管 (12) 流出。

[0014] 为了避免增加浓缩和过滤装置, 且保证沉淀的分离效果, 上述第一沉淀池、第二沉淀池可采用下述沉淀分离装置。

[0015] 结合图 2、图 3、图 4 和图 5 对絮状物沉淀分离装置进行介绍。所述分离装置包括沉淀槽; 所述沉淀槽包括进水口 (a)、中心进水桶 (e)、若干个环形排列的圆形折流桶 (c)、中心桶和折流桶顶部出水口 (b)、挡水板 (g)、圆锥形排污池 (d)、排污阀 (f)、出水口 (h); 所述中心进水桶设于所述圆形折流桶内, 所述中心进水桶的上端设有进水口和出水口, 所述圆形折流桶的上端设有出水口 (b), 所述圆形折流桶下端与所述沉淀槽的底部留有间距 C; 所述沉淀槽的侧壁上部设有出水口; 所述出水口与反应槽相通。上述分离装置中, 所述圆形折流桶之间的间距可为等距的或不等距的; 所述圆形折流桶下端与所述沉淀槽的底部留有间距 C 为 15 ~ 30cm。

[0016] 含有沉淀的污水通过进水管 (a) 进入中心进水桶 (e), 水流从中心桶顶部的出水口 (b) 进入, 在挡水板 (g) 和折流桶 (c) 的作用下, 沿第一道前进, 在第一道折流桶的末端从折流桶顶部出水口 (b) 进入第二道 (j), 依次流经第三道 (k)、第四道 (l)、……; 水流在最后一道末端的出水口 (h) 流出; 沉淀沿圆锥形排污池底部斜面经排污阀排出。

[0017] 所述分离装置可以根据絮状物沉淀分离效果增减折流桶的个数, 在保证分离效果的同时节省材料消耗。

[0018] 本发明所处理的废水为高浓度酸性废水, 主要有害离子为氟和磷, 氟含量在 600mg/L ~ 4500mg/L, 磷含量在 300mg/L ~ 1000mg/L; 优选氟含量在 600mg/L ~ 1200mg/L, 磷含量在 300mg/L ~ 500mg/L。经第一步沉淀处理后, 所得上清液中氟含量和磷含量大大降低, 其中, 氟含量在 30mg/L ~ 70mg/L, 磷含量低于 0.5mg/L。第二步沉淀处理后, 上清液中氟含量低于 10mg/L, pH 值在 6 ~ 7 之间, 氟含量、磷含量、pH 值均达到磷肥工业水污染物排放标准 (GB 15580-95)。整个工艺过程水流都是依靠自身重力溢流, 无需外部供能, 工艺过程节能。

附图说明

[0019] 图 1 为含磷含氟废水处理工艺流程图; 1 进水管, 2 电磁流量计, 3 第一反应槽, 4 第一沉淀槽, 5 第二反应槽, 6 第二沉淀槽, 7 排污阀, 8 蠕动泵, 9 精石灰槽, 10 硫酸槽, 11 硫酸

铝槽,12 出水管。

[0020] 图 2 为絮状沉淀物分离设备 ;a 进水管, b 折流桶顶部出水口, c 圆形折流桶, d 圆锥形排污池, e 中心进水桶, f 排污阀, g 挡水板, h 出水管, i 第一道, j 第二道, k 第三道, l 第四道(下同)。

[0021] 图 3 絮状沉淀物分离设备正视图。

[0022] 图 4 絮状沉淀物分离设备俯视图,注 :箭头方向为水流方向。

[0023] 图 5 絮状沉淀物分离设备侧视图。

具体实施方式

[0024] 下述实施例中所用的精石灰(氢氧化钙)购自于湖北省荆门市五三五江消石灰有限公司,纯度 $\geq 97\%$,细度 ≥ 400 目。硫酸铝购自湖北鑫东方实业有限公司,纯度 $\geq 15.8\%$,粒度 $\leq 15\text{mm}$,pH 为 3.0 ;硫酸浓度 $\geq 96\%$,稀释至 10%。

[0025] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明,但本发明并不限于以下实施例。

[0026] 下述实施例中所述实验方法,如无特殊说明,均为常规方法 ;所述试剂和材料,如无特殊说明,均可从商业途径获得。

[0027] 实施例 1、

[0028] 大峪口磷复肥生产所用矿为中低品位胶磷矿,磷酸车间产生的水 pH 值低于 1.0,氟含量超过 600mg/L,磷含量超过 300mg/L,为典型的高浓度酸性废水。

[0029] 按下列工艺步骤,在图 1 所示的装置中处理上述高浓度酸性含磷含氟废水 :

[0030] (1) 向第一反应槽加精石灰,控制 pH 值大于或者等于 12 ;经第一沉淀槽出来的水溢流至第二反应槽 ;

[0031] (2) 向第二反应槽中加硫酸,控制 pH 值在 10 ~ 11 之间,接着加硫酸铝溶液,控制 pH 在 6 ~ 7 之间,第二沉淀槽出来的水直接溢流排出 ;

[0032] (3) 沉淀从第一沉淀槽和第二沉淀槽底部通过控制排污阀间歇排出。

[0033] 表 1 是取自试验连续运行的一组数据 ;原水样取自废水入口处的水,1# 沉淀池水样取自第一沉淀槽和第二反应槽之间的溢流管,2# 沉淀池水样取自第二沉淀槽出水管(12)处。

[0034] 处理后,排出的水中氟含量低于 10mg/L,磷含量低于 0.5mg/L,pH 值在 6 ~ 7 之间,氟含量、磷含量、pH 值均达到磷肥工业水污染物排放标准(GB 15580-95)。

[0035] 表 1 废水脱氟扩大性试验原始记录表

[0036]

时间	pH			F (mg/L)			PO ₄ ³⁻ (mg/L)	
	原水	1#沉淀池	2#沉淀池	原水	1#沉淀池	2#沉淀池	原水	2#沉淀池
10: 00	2.14	11.59	8.64	651.26	27.30	9.59	386.4305	0.4261
12: 00	2.20	12.31	8.46	803.85	35.00	9.61	392.5121	0.4325
14: 00	2.18	12.26	8.16	802.94	18.71	7.50	397.1264	0.4289
16: 00	2.22	11.99	8.40	1056.16	44.28	8.54	379.4681	0.4342
18: 00	2.21	12.00	7.60	1056.15	27.67	8.22	399.4813	0.4651
8: 00	2.2	12.20	7.70	880.48	21.04	9.09	406.7808	0.4489
10: 00	2.21	12.12	7.58	939.09	26.45	9.29	417.1616	0.4394
12: 00	2.18	12.31	7.40	1056.15	25.59	9.34	387.1571	0.4289
14: 00	2.17	12.26	7.21	976.59	15.99	4.94	394.6705	0.4294
16: 00	2.15	12.36	6.99	1098.34	16.03	6.25	389.7909	0.4308
18: 00	2.17	12.42	6.99	1078.16	17.08	7.34	395.4613	0.4314
20: 00	2.16	11.95	6.98	868.35	12.98	7.03	404.1584	0.4309
22: 00	2.17	12.38	6.79	976.60	19.93	6.25	416.5735	0.4278
24: 00	2.16	12.17	6.83	987.36	17.47	7.12	421.1851	0.4288
2: 00	2.21	12.59	6.47	835.01	14.79	7.31	451.0156	0.4301
4: 00	2.24	11.91	6.50	903.03	15.38	7.60	444.1848	0.4299
6: 00	2.26	12.01	6.56	835.00	24.60	9.24	456.1246	0.4271
8: 00	2.20	12.03	6.59	868.35	19.46	8.89	401.6734	0.4294

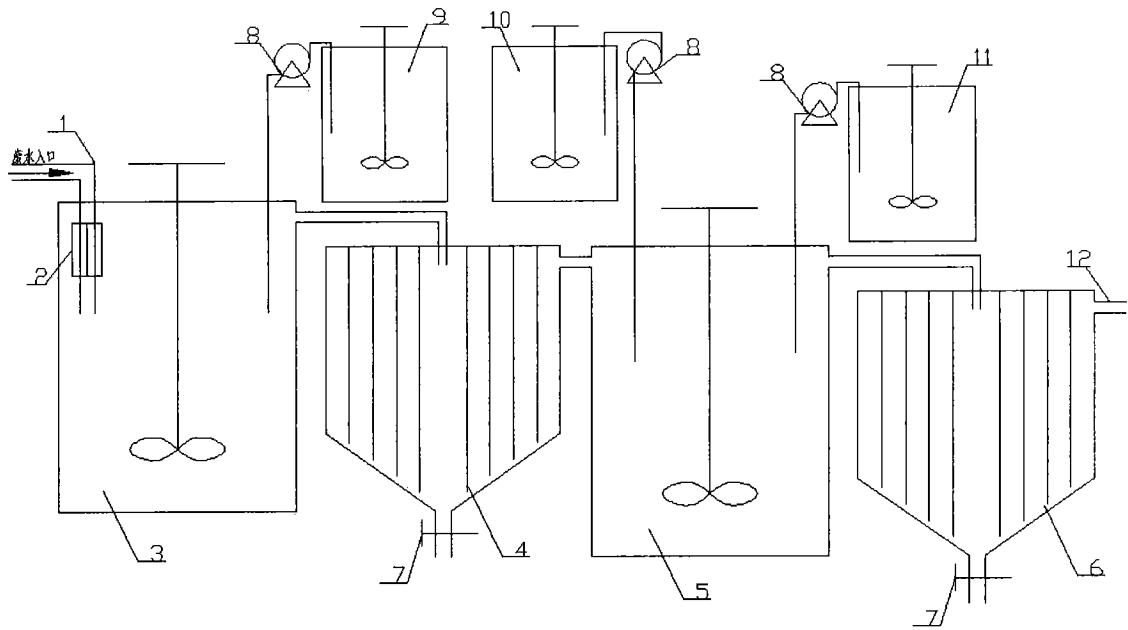


图 1

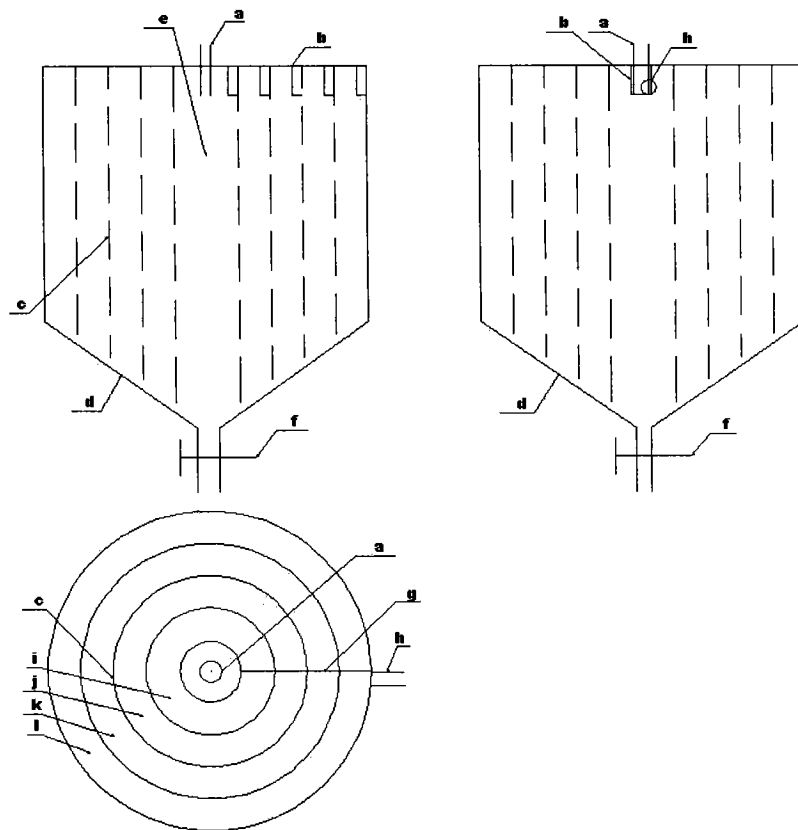


图 2

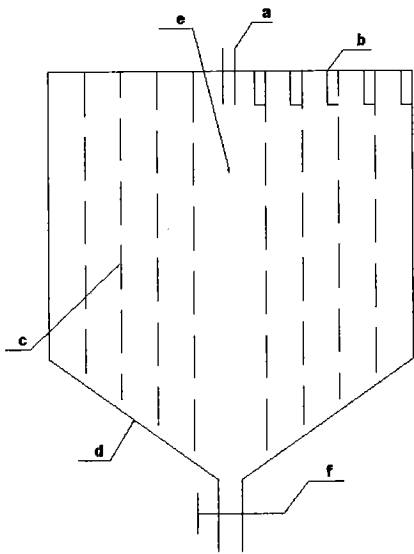


图 3

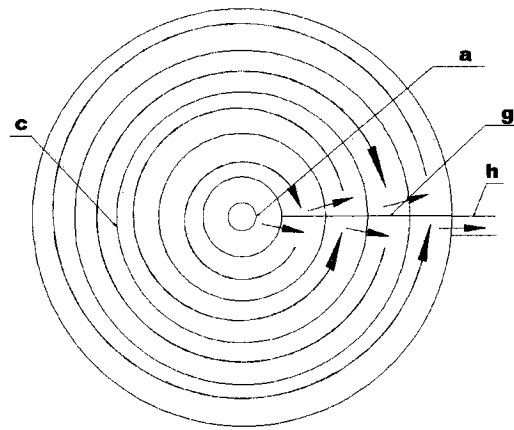


图 4

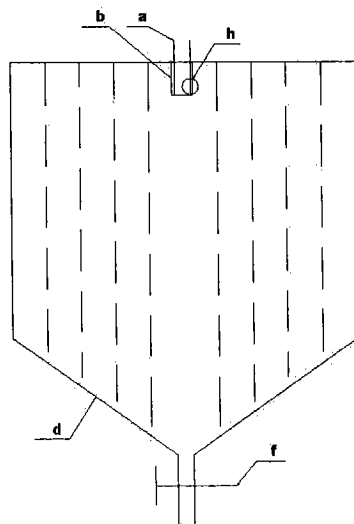


图 5