



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102276034 B

(45) 授权公告日 2013.05.08

(21) 申请号 201110201703.7

CN 1035997 A, 1989.10.04, 实施例.

(22) 申请日 2011.07.19

审查员 殷晶

(73) 专利权人 上海电力学院

地址 200090 上海市杨浦区平凉路 2103 号

(72) 发明人 徐宏建 潘卫国 张慧鑫 郭瑞堂
张晓波

(74) 专利代理机构 上海申汇专利代理有限公司
31001

代理人 吴宝根

(51) Int. Cl.

C02F 1/52 (2006.01)

C02F 1/56 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1351968 A, 2002.06.05, 实施例.

CN 102050531 A, 2011.05.11, 说明书第

[0014]-[0032] 段.

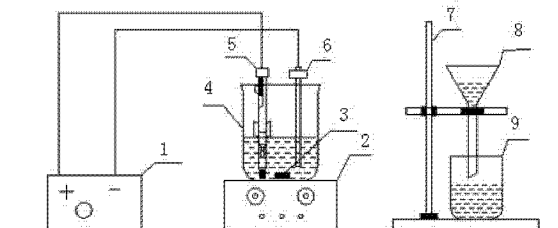
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种脱除火电厂高浓度含氟废水中氟的工艺方法

(57) 摘要

本发明公开一种脱除火电厂高浓度含氟废水中氟的工艺方法,该方法采用了沉淀剂、混凝剂、絮凝剂等进行联合除氟,即首先在高浓度的含氟废水中添加 CaCl₂沉淀剂进行第一道除氟,后将该含氟废水调节 pH 值在 5.5 ~ 6.5 左右,添加混凝剂及絮凝剂进行二次除氟。本发明的一种脱除火电厂高浓度含氟废水中氟工艺方法,可有效降低废水中氟离子的浓度为 10mg/L,且具有流程简单,投加药剂种类少,处理效果好,单位氟处理成本低等优点。



1. 一种脱除火电厂高浓度含氟废水中氟的工艺方法,其特征在于包括如下步骤:

(1)、首先在高浓度的含氟废水中添加 CaCl_2 沉淀剂进行第一道除氟,除氟过程通过醋酸或盐酸控制高浓度的含氟废水的 pH 为 4 ~ 9,时间为 5 ~ 15min;

沉淀剂 CaCl_2 的添加量按摩尔比即 Ca :F 为 1:0.3 ~ 5;

(2)、第一道除氟工序后用 NaOH 调节 pH 值在 3.5 ~ 6.5 左右,添加混凝剂或絮凝剂或混凝剂与絮凝剂混合添加,控制转速为 100 ~ 500r/min、温度为 20 ~ 40℃,絮凝反应时间为 5 ~ 20min 后,再静置 10 ~ 30min,完成二次除氟;

所述的混凝剂为氯化铝、磷酸铝、硫酸铝或高岭土;

所述的氯化铝、磷酸铝、硫酸铝的添加量按摩尔比即 Al :F 为 0.1 ~ 1.2 :1 ;所述的高岭土 :F 的摩尔比为 0.4 ~ 1:1 ;

所述的絮凝剂为 FeCl_3 或 FeCl_3 与聚丙烯酰胺(PAM)的混合物;

添加的 FeCl_3 的量按铁氟摩尔比即 Fe :F 为 0.1 ~ 1.2 :1 ;添加的 PAM 的量按其与含氟废水的质量体积比即 PAM :含氟废水为 0.5 ~ 6mg/L。

2. 如权利要求 1 所述的一种脱除火电厂高浓度含氟废水中氟的工艺方法,其特征在于步骤(1)中沉淀剂 CaCl_2 的添加量按摩尔比即 Ca :F 优选为 1 :0.3 ~ 0.5,高浓度的含氟废水的 pH 优选为 4 ~ 5 或 9。

3. 如权利要求 2 所述的一种脱除火电厂高浓度含氟废水中氟的工艺方法,其特征在于步骤(2)中所述的温度优选为 30℃。

4. 如权利要求 3 所述的一种脱除火电厂高浓度含氟废水中氟的工艺方法,其特征在于步骤(2)中所述的 Al :F 优选为 1 :1.5。

5. 如权利要求 3 所述的一种脱除火电厂高浓度含氟废水中氟的工艺方法,其特征在于步骤(2)中所述的高岭土 :F 的摩尔比优选为 0.5 ~ 0.6:1。

6. 如权利要求 3 所述的一种脱除火电厂高浓度含氟废水中氟的工艺方法,其特征在于步骤(2)中所述的 Fe :F 的摩尔比优选为 0.1 ~ 0.8 :1, PAM 的添加量按其与含氟废水的质量体积比即 PAM :含氟废水为 3 ~ 6mg/L。

7. 如权利要求 6 所述的一种脱除火电厂高浓度含氟废水中氟的工艺方法,其特征在于步骤(2)中所述的 Fe :F 的摩尔比优选为 0.3 :1,添加的 PAM 的量按其与含氟废水的质量体积比即 PAM :含氟废水为 4.08mg/L。

8. 一种脱除火电厂的高浓度含氟废水中氟的工艺方法,其特征在于将絮凝剂 PAM 与氯化钙一同加入到高浓度含氟废水中进行除氟,其除氟过程控制如下:

将絮凝剂 PAM 与氯化钙一同加入到高浓度含氟废水中,用醋酸或盐酸控制高浓度的含氟废水的 pH 为 3.5 ~ 6.5,控制转速为 100 ~ 500r/min,温度为 20 ~ 40℃,絮凝反应时间为 5 ~ 20min;

沉淀剂 CaCl_2 的添加量按摩尔比即 Ca :F 为 1:0.3 ~ 5;

添加的 PAM 的量按其与含氟废水的质量体积比即 PAM :含氟废水为 0.51 ~ 0.816mg/L 或 3.06 ~ 6mg/L。

一种脱除火电厂高浓度含氟废水中氟的工艺方法

技术领域

[0001] 本发明涉及废水处理工艺设备技术领域,具体涉及一种脱除火电厂高浓度含氟废水中氟的工艺方法。

背景技术

[0002] 随着现代化工业的发展,含氟矿物的开采加工、氟化物的合成、金属冶炼、铝电解、焦炭、玻璃、电镀、化肥、农药、化工等行业排放的废水中常含有高浓度的氟化物,特别是近十多年来,蓬勃发展的电子工业的大量建设投产,含氟废水的排放总量每年以成万吨计急剧增加,氟污染越来越严重,其危害越来越受到人们的关注。

[0003] 火力发电厂所排放的含氟废水组成复杂、含氟量高,考虑到经济性及操作的复杂性不宜采用吸附法和离子交换法。利用特殊吸附剂过滤的方法,但都要加特殊的处理剂和特定的设备,花费大而且手续繁琐,不用于电厂灰水系统的除 F^- 处理。传统的除氟工艺采用混凝沉降法投加药剂,利用药剂在水中形成的 $Al(OH)_3$ 或 $Mg(OH)_2$ 吸附水中的氟化物,但药剂的投加量较大,加上灰浆中固体颗粒对药剂的吸附,其量更为可观,因此也不是理想的除 F^- 方法。

[0004] 而本发明针对电厂脱硫废水为研究对象,在静态实验装置中,采用化学沉淀—混凝法相结合的二次除氟配方工艺,具有设备简单,投加成本低,并可显著提高药剂对脱硫废水中的除氟效率。

发明内容

[0005] 本发明的目的为了解决传统的除氟水处理工艺运行成本较高,除氟效率往往难以达标,易于造成二次污染等问题。提供一种用添加助剂脱除火电厂高浓度含氟废水中氟的工艺方法,达到有效降低废液中氟离子浓度,简化工艺流程,提高运行成本之目的。

[0006] 本发明的技术原理

[0007] 电厂脱硫含氟废水通常为酸性,在沉淀池中采用往废水里投加沉淀剂,沉淀剂组成一般为石灰粉、电石渣或氯化钙,将废水的pH值调节到7~12左右,再加入氯化钙,生成氟化钙沉淀来除去氟离子,但石灰溶解度低,只能以乳状液投加,且产生的 CaF_2 沉淀包裹在 $Ca(OH)_2$ 颗粒的表面,使之不能被充分利用,单纯采用钙盐除氟产生的污泥量大,污泥中的氟由于含水率高而难以回收利用。因而沉淀剂投加用量大,处理后的废水中氟含量一般只能下降到15mg/L,因此,单纯地依靠生石灰不能有效地降低电厂脱硫废水的氟含量,因而需要二次除氟,所用的二次除氟试剂有混凝剂氯化铝、硫酸铝、磷酸铝或硅藻土及絮凝剂氯化铁及聚丙烯酰胺(PAM)等;

[0008] 且由于氟化物不是废水中唯一要被除去的污染物,因此要根据实际情况选择合适的处理方法。

[0009] 例如含氟废水中溶有碳酸钠、重碳酸钠时,直接投加石灰或氯化钙,除氟效果会降低。这是因为废水中存在着一一定量的强电解质,产生盐效应,增加了氟化钙的溶解度,降低

除氟效果。其有效的处理方法是先用无机酸将废水 pH 调到 6 ~ 8 之间,再与氯化钙等反应就可有效地除去氟离子。

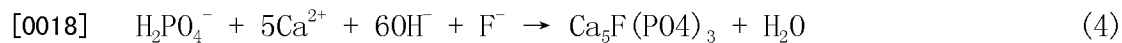
[0010] 若废水中含有磷酸根离子,则先用石灰处理至 pH 为 7 ~ 12,再将沉淀物分离出来。

[0011] 对于成分复杂的含氟废水,可用加酸反调 pH 法,即首先在废水中加入过量的石灰,使 pH = 11,当钙离子不足时补加氯化钙,搅拌 20min,然后加盐酸使废水 pH 反调到 7.5 ~ 8,搅拌 20min,加入氯化铝、磷酸铝、硫酸铝等混凝剂,搅拌后放置 30min,然后底部排泥,上清液排放。

[0012] 在钙离子过剩量小于 40mg / L 时,氟离子浓度随钙离子浓度的增大而迅速降低,而钙离子浓度大于 100 mg / L 时氟离子浓度随钙离子浓度变化缓慢。因此,在用石灰沉淀法处理含氟废水时不能用单纯提高石灰过剩量的方法来提高除氟效果,而应在除氟效率与经济性二者之间进行协调考虑,使之既有较好的除氟效果又尽可能少地投加石灰。这也有利于减少处理后排放的污泥量。

[0013] 本发明的一种脱除火电厂高浓度含氟废水中氟的工艺方法,即通过添加沉淀剂 CaCl_2 、混凝剂氯化铝、磷酸铝、硫酸铝或硅藻土及絮凝剂为聚丙烯酰胺(PAM)、 FeCl_3 或 FeCl_3 与聚丙烯酰胺(PAM)的混合物进行联合除氟;

[0014] 本发明的一种用添加助剂脱除火电厂高浓度含氟废水中氟的工艺方法所涉及的化学反应式如下:



[0021] 根据试验研究,结合国内外技术资料和一些电厂的实际经验,确定影响除氟效果的因素主要为混凝剂、助凝剂、pH、温度、搅拌时间,经过试验筛选和分析,确定考察七项因素:最佳氯化钙添加量的确定、硫酸铝添加量的确定、氯化铁添加量的确定、絮凝剂氯化铁 + 聚丙烯酰胺的添加比例的确定、pH、温度、搅拌速率。

[0022] 利用本发明的除氟实验装置,如图 1 所示,其中 1 为 pHS- 3 C 型酸度计,2 为可调变温式磁力搅拌器,3 为搅拌转子,4 为静态间歇反应器,5 为氟离子选择性电极,6 为甘汞参比电极,7 为过滤铁架台,8 为过滤漏斗,9 为滤清液接受器。

[0023] 取氟离子 $\text{Ci}=172.4\text{mg/L}$ 的模拟含氟水对上述的七项因素进行优化,其优化过程如下:

[0024] 氟离子 $\text{Ci}=172.4\text{mg/L}$ 的模拟含氟水的制备:称取约 8 g KF 于烧杯中;加入去离子水,搅拌至溶解;移入 4L 玻璃容器中,并定容至 4L 即为氟离子 $\text{Ci}=172.4\text{mg/L}$ 的模拟含氟水;移取模拟水样 50.00mL 于 100mL 容量瓶中,加入 25mL TISAB 溶液,用去离子水定容,把溶液全部转入 250mL 烧杯中,利用氟离子选择性电极测得模拟水样中电位 E,换算浓度 $\text{Ci}=172.4\text{mg/L}$ 。

[0025] 最佳氯化钙添加量的确定

[0026] 取 100mL $\text{Ci}=172.4\text{mg/L}$ 的模拟含氟水样于烧杯中,按照不同钙氟比(Ca/F) 1 :

0.3 ~ 10 投加固体 CaCl_2 , 放在磁力搅拌器上搅拌约 10 分钟后, 静置 10 分钟, 然后过滤; 从滤液中移取上层清液 50mL 于 100mL 容量瓶中, 加入 25mL TISAB 后定容至刻度。分别测出投加了不同 CaCl_2 水样的电动势, 计算出余氟 C_i 及除氟效率, 最终钙氟摩尔比即 Ca/F 优选为 1:0.3 ~ 5;

[0027] 最佳转速对除氟效果的影响

[0028] 搅拌转速增大, 有利于除氟效率的提高。但考虑到实际工艺中设备和成本的原因, 转速不宜过大, 转速太大会影响混凝沉降过程中矾花的长大, 影响除氟效果, 因此在实际生产中应当综合考虑, 选择适当的转速, 适宜转速范围 100~500r/min;

[0029] 硫酸铝添加量的确定

[0030] 加入铝盐添加剂, 除氟效率先是降低, 然后当 Al/F 增大到一定值, 除氟效率又逐渐提高。溶液中的铝离子浓度较小, CaCl_2 的沉淀作用占优势, 因而 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 电离出的硫酸根离子与溶液中的钙离子形成微溶的 CaSO_4 , 干扰钙离子与氟离子形成氟化钙沉淀;

[0031] 随着溶液中铝离子浓度的增加, 铝盐的混凝作用占优势, 钙离子与氟离子生成的氟化钙胶粒及氟的络合物都吸附在氢氧化铝表面而被沉淀下来。适宜 Al/F 的摩尔比范围 0.1 ~ 1.2:1;

[0032] 氯化铁添加量的确定

[0033] 以 CaCl_2 做沉淀剂, 同时加入不同 Fe^{3+}/F 的 FeCl_3 用来除去模拟水样中的氟离子时, 随着 FeCl_3 投加量的增加, 除氟效果呈现上升趋势;

[0034] 在 Fe^{3+}/F 为 0.1 ~ 0.5 之间上升显著, Fe^{3+}/F 为 0.5 ~ 0.9 之间趋于平缓。pH 范围为 5.5 ~ 6.5 时, $\text{Fe}(\text{III})$ 在水溶液中可水解, 水解产物有 $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})]^{5+}$, $[\text{Fe}_3(\text{OH})_3]^{6+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 等;

[0035] 理论上, 这些带高价正电荷的多核离子对 F^- 有强烈的引力, 易于聚结成为大的絮团, 这些絮团易于沉淀。此外, 处理后的水略显黄色, 影响感观, 不会过多的投加铁盐。同样最终排放废水需用酸中和反调才能达标排放, 经济上不可取。综合除氟经济性及除氟特性, 本实验得出: 适宜 Fe^{3+}/F 的摩尔比范围为 0.1 ~ 1.2:1。

[0036] 复和添加 PAM (聚丙烯酰胺) 对除氟效率的影响

[0037] 单独使用钙盐沉淀法除氟效果往往不大。PAM 不能直接去除氟, 而是通过吸附架桥作用促进絮凝体的形成, 提高沉降速度, 改善沉降性能, 从而强化除氟效。复合添加剂的加入是利用了络合原理和吸附共沉淀两种方式除氟, 以铁盐做为添加助剂时, 水中的余氟随着铁盐助剂用量的增加而降低, 适宜 Fe/F 的摩尔比范围 0.1 ~ 0.8:1。含氟水样中投加 FeCl_3 , 同时加入不同浓度的 PAM 用来除去模拟水样中的氟离子, 添加 PAM 的量 0.5 ~ 1.5mg/L 时除氟效果先下降然后上升, 当添加量为 0.8mg/L 出现最低值, 其除氟效率为 90.50%。添加 PAM 的量 1.5 ~ 3mg/L 之间平缓, 添加 PAM 的量 3 ~ 6mg/L 之间除氟效率上升。

[0038] 最佳 pH 对除氟效果的影响

[0039] 称取 $\text{Ca}/\text{F}=1:1$ 的氯化钙加入到 100ml 模拟含氟水样中, 用氢氧化钠溶液和冰醋酸溶液调节至不同的 pH, 在相同的转速、相同的温度下在磁力搅拌器上进行搅拌, 大约搅拌 10min 后取下, 静置时间大约为 10min。用玻璃漏斗过滤, 取上层清液。加入 TISAB 后定容至 100ml。分别测出水样的电动势从而推出余氟 C_i 及除氟率。当 pH 从 2.98 上升到 5.46 时, 废水中的氟离子浓度逐渐下降, 除氟百分率逐渐增大; 当 pH 从 5.46 上升到 7.10 时, 废

水中氟离子浓度又开始逐渐上升,除氟百分率逐渐减小,因此,我们可以得出结论,在脱硫废水中,弱酸条件下有利于氟离子的去除。适宜 pH 范围 3.5~6.5。

[0040] 温度对除氟效果的影响

[0041] 用同样的方法称取 Ca/F=1:1 的氯化钙加入到 100ml 水样中,在相同的转速、不同的温度下在磁力搅拌器上进行搅拌,大约搅拌 25min 后取下,静置时间大约为 10min。用玻璃漏斗过滤,取上层清液。加入 TISAB 后定容至 100ml。分别测出水样的电动势从而推出余氟 C_i 及除氟率,试验结果表明,当温度从 20℃ 上升到 30℃ 时,水样中的氟离子浓度逐渐下降,除氟百分率逐渐上升,当温度从 30℃ 上升 40℃ 时,水样中的氟离子浓度又逐渐开始上升,因此,我们可以看出当温度为 30℃ 时,此时废水中的氟离子浓度仅为 16.22,除氟效率为 96.57%,除氟效率最高,本方案除氟的最佳液相温度为 30℃。

[0042] 多因素正交极差分析的实验结果

[0043] 因素 E— $Al_2(SO_4)_3$ 质量 (Al/F) 的极差最大, $RE=0.5138$ 就是关键因素;

[0044] 因素 B—pH 的极差也很大, $RB=0.4071$ 也是关键因素;

[0045] 因素 F— $AlPO_4$ 质量 (Al/F), G— $FeCl_3$ (Fe/F) 及 PAM 添加量, C—搅拌强度的极差次大, $RF=0.3556$, $RG=0.2163$, $RC=0.2156$ 是重要因素;

[0046] 因素 D—温度, A— $CaCl_2$ 质量 (Ca/F) 的极差最小, $RD=0.1779$, $RA=0.1258$ 为次要因素。

[0047] 方差分析的实验得出因素的主次关系为:氯化钙浓度 (E) → pH 值 (B) → 硫酸铝或磷酸铝的添加量 (F) → 絮凝剂三氯化铁及 PAM 的添加量 (G) → 搅拌强度 (C) → 温度 (D)。

[0048] 本发明的技术方案

[0049] 综合上述的各种因素,本发明的一种脱除火电厂高浓度含氟废水中氟的工艺方法,包括如下步骤:

[0050] (1)、首先在高浓度的含氟废水中添加 $CaCl_2$ 沉淀剂进行第一道除氟,除氟过程通过醋酸或盐酸控制高浓度的含氟废水的 pH 为 4~9,时间为 5~15min;

[0051] 沉淀剂 $CaCl_2$ 的添加量按摩尔比即 Ca:F 为 1:1~7;优选为 1:2~3.3;

[0052] (2)、第一道除氟工序后用 NaOH 调节 pH 值在 3.5~6.5 左右,添加混凝剂或絮凝剂或混凝剂与絮凝剂混合添加,控制转速为 100~500r/min、温度为 20~40℃,絮凝时间为 5~20min 后,再静置 10~30min 完成二次除氟;

[0053] 所述的混凝剂为氯化铝、磷酸铝、硫酸铝或硅藻土;

[0054] 所述的氯化铝、磷酸铝、硫酸铝的添加量按摩尔比即 Al:F 为 0.1~1.2:1,优选为 1:1.5;所述的高岭土:F 的摩尔比为 0.4~1:1,优选为 0.5~0.6:1;

[0055] 所述的絮凝剂为聚丙烯酰胺 (PAM)₃ 或 $FeCl_3$ 或 $FeCl_3$ 与聚丙烯酰胺 (PAM) 的混合物;

[0056] 添加的 $FeCl_3$ 的量按铁氟摩尔比即 Fe:F 为 0.1~1.2:1,优选为 0.1~0.8:1;添加的 PAM 的量按其与含氟废水的质量体积比即 PAM:含氟废水为 0.5~6mg/L,优选为 3.06~6mg/L;

[0057] 添加聚丙烯酰胺 (PAM) 主要是为了通过其吸附架桥作用促进絮凝体的形成,提高沉降速度,改善沉降性能,并与沉淀剂、混凝剂等复合添加,从而强化除氟效果。

[0058] 本发明的有益效果

[0059] 本发明的一种脱除火电厂高浓度含氟废水中氟的工艺方法,由于联合采用了沉淀剂、混凝剂、絮凝剂等,从而有效降低废水中氟离子的浓度为 10mg/L。而现有常规除氟技术的化学沉淀法处理后的废水中氟含量一般只能下降到 15mg/L,很难达到国标一级标准。

[0060] 本发明的一种脱除火电厂高浓度含氟废水中氟的工艺方法通过选用沉淀剂与混凝剂或絮凝剂联合除氟,具有流程简单,投加药剂种类少,处理效果好,单位氟处理成本低等优点。在继承传统除氟工艺的的优点的同时,充分利用铝盐絮凝的吸附、离子交换、络合沉淀等作用机理,缓解后续处理的负荷。

[0061] 另外,本发明的一种脱除火电厂高浓度含氟废水中氟的工艺方法中二次除氟过程采用 PAM 及氯化铁复合添加比单独采用铝盐的用量减少一半,处理费用也进一步降低。

附图说明

[0062] 图 1、除氟实验装置。

具体实施方式

[0063] 下面通过实施例并结合附图对本发明进一步阐述,但并不限制本发明。

[0064] 实施例 1

[0065] 运用本发明的除氟实验装置,如图 1 所示,其中 1 为 pHS- 3 C 型酸度计,2 为可调节温式磁力搅拌器,3 为搅拌转子,4 为静态间歇反应器,5 为氟离子选择性电极,6 为甘汞参比电极,7 为过滤铁架台,8 为过滤漏斗,9 为滤清液接受器。

[0066] 取上海外高桥电厂三厂的脱硫废水,含氟废水平均进口浓度为 155mg/L, pH = 5.3,排放水量为 50m³/d。

[0067] 运用本发明的一种脱除火电厂高浓度含氟废水中氟的工艺方法进行除氟工艺优化,其优化过程如下:

[0068] (1)、首先,以氯化钙做为沉淀剂时,控制转速为 100 ~ 500r/min、温度为 20 ~ 40℃,絮凝时间为 5 ~ 20min 后,再静置 10 ~ 30min;

[0069] 水中的余氟随着氯化钙用量的增加而降低,当 Ca / F 的摩尔比为 2 时,平均除氟率为 95.69%,进一步增大钙氟比,除氟效率变化缓慢,研究得出最佳的 Ca / F 摩尔比为 1:0.3 ~ 5;

[0070] (2)、以氯化钙作为沉淀剂,确定氯化钙的投加量为 0.0670g 即 Ca/F 的摩尔比为 1:1 时进行除氟过程的 pH 优化;

[0071] 无论是醋酸调节酸度还是盐酸调节酸度,当 pH>9 或 pH<4 时,F 的去除率则会大幅降低,而 pH 在 4~5 和 pH 在 9 左右时都有一个最佳点;

[0072] 用醋酸调节时,pH=4.2 和 9.2 时,除氟率达到峰值,分别为 96.82% 和 96.55%;

[0073] 用盐酸调节时,pH=5.2 和 9.2 时,除氟率达到峰值,分别为 97.61% 和 97.41%。因此得出 pH 在 4~5 和 pH 在 9 左右时为除氟最佳 pH 值;

[0074] (3)、以氯化钙作为沉淀剂,硫酸铝作为混凝剂时,加入氯化钙的量不变,随着硫酸铝用量的增加,除氟率也随之升高;

[0075] 当 Al/F 的摩尔比为 1:1.5 ~ 10 时,平均除氟率为 96.55%,进一步增大铝氟比,除氟效率变化缓慢,因此得出最佳的硫酸铝投加量,Al/F=1: 1.5 ~ 10 是最佳的铝氟比;

[0076] (4)、当絮凝剂 PAM 与氯化钙一同加入时,有助于氟的去除,与只加氯化钙相比除氟率有一定的上升,并且可以发现增加 PAM 的用量对除氟效果并无太大影响;因而用 CaCl_2 +PAM (沉淀法+絮凝法)处理含氟废水,关键还是在于要考虑添加 PAM 的量要适当;如果取用不适当的 PAM 量,就达不到理想的除氟效率;同时 Ca/F 不应过高,这样既降低了沉淀剂的成本,又使 PAM 发挥其絮凝的作用,不至于相互排斥;

[0077] 以 CaCl_2 做沉淀剂,同时加入不同体积的 PAM 量用来处理上海外高桥电厂三厂的含氟脱硫废水水样,在 100mL 的水样中添加质量体积比 PAM 的量为 0.51 ~ 3.06mg/L,于添加 PAM 为 0.51 ~ 0.816mg/L 之间除氟效率上升,于添加 PAM 为 0.816 ~ 3.06mg/L 时除氟效率下降。在添加 PAM 大于 3.06mg/L 时除氟效率又呈现上升趋势。添加 PAM 为 0.816mg/L 时去除氟离子的除氟效率较高,为 97.82%。同样添加 PAM 的量为 6mg/L 时除氟效率也较高,为 95.66%,清液中 F^- 余量低于 1.7mg/L,远低于国家污水综合排放标准即氟离子浓度应小于 10mg/L。同时,除氟药剂成本评估表明,本方案在工厂原有设施基础上,除去设备折旧费及人工费,总运行费用每吨约为 0.3~0.6 元,比单独采用铝盐药剂添加用量大为节约成本。

[0078] 实施例 2

[0079] 取上海外高桥电厂三厂的脱硫废水,含氟废水平均进口浓度为 155mg/L, pH = 5.3,排放水量为 50m³/d。

[0080] 用本发明的脱除火电厂高浓度含氟废水的工艺方法,其具体包括如下步骤;

[0081] 将生产废水即脱硫废水,首先流入调节沉淀池,然后由泵输送入絮凝反应池,

[0082] 并通过自动加药机投加药剂 CaCl_2 ,除氟过程通过醋酸或盐酸控制高浓度的含氟

[0083] 废水的 pH 为 3.5 ~ 6.5,反应时间为 5 ~ 20min;沉淀剂 CaCl_2 的添加量按摩尔比

[0084] 即 Ca:F 为 1:0.3 ~ 5;

[0085] 然后添加聚合 FeCl_3 及 PAM 絮凝剂,控制转速为 100 ~ 500r/min、温度为 20 ~ 40℃,絮凝时间为 5 ~ 20min 后,再静置 10 ~ 30min 完成二次除氟,经取样测定,除氟后的废水含氟为 2.45mg/L,达到 10mg/L 的国家标准;其中, FeCl_3 的添加量按铁氟摩尔比即 Fe/F=0.3:1,添加的 PAM 的量按其含氟废水的质量体积比即 PAM:含氟废水为 4.08mg/L。絮凝反应时间为 5 ~ 20min 即达到废水中含氟为 2.45mg/L,与现有技术相比具有除氟时间短的效果。

[0086] 经上面的除氟后的水自流入气浮分离池,由溶气释放器中释放出来的溶气水将絮凝后的沉淀托出水面,在液面上形成沉淀物浮渣,浮渣经刮渣机刮出后进入干化箱,静沉后的清洁液再流入调节沉淀池,沉渣干化后可外运填埋或焚烧处理。气浮分离池下部的清液自流入清水池中,部分清水由溶气泵提入溶气罐,作为气浮用的溶气水,其余的清水由泵提入砂滤塔,经过砂滤的水再进入活性炭吸附罐进行深度处理,最后直接排放。

[0087] 实施例 3

[0088] 取上海宝钢电厂的电厂脱硫废水,含氟废水平均进口浓度为 122mg/L, pH = 4.9,排放水量为 50m³/d。

[0089] 首先称取不同量的高岭土和一定量的 CaCl_2 加入到 100ml 水样中,放置于一定的转速下的磁力搅拌器上进行搅拌,大约搅拌 10min 后取下,静置时间大约为 10min。用玻璃漏斗过滤,取上层清液。加入 TISAB 后定容至 100ml。分别测出水样的电动势从而推出余氟 Ci 及除氟率。

[0090] 以高岭土做为沉淀剂时,水中的余氟随着高岭土用量基本无变化。当高岭土 / F 比值为 0.4:1 和 1:1 时,除氟率最好,水样中余氟为 41.209mg/L,平均除氟率为 88.23%,但还是达不到 10mg/L 的国家标准,所以,仅仅使用高岭土作为助凝剂是达不到良好的除氟效果的。当水样中只加入高岭土时,水中氟离子浓度基本无变化。

[0091] 在以氯化钙为化学沉淀剂,高岭土做为添加助剂时,水中的余氟随着高岭土用量的增加而变化。当高岭土 / F 摩尔比值为 0.6 :1 时,除氟率下降,水样中余氟为 1.252mg/L,当高岭土 / F 摩尔比值为 1 :2 时,除氟效果最好,水样中余氟为 1.011mg/L,平均除氟率为 99.79%,低于 10mg/L 的国家标准。大量投入生产运行时,控制高岭土的加入量也是一个非常重要的指标,它和除氟效率同样的重要。因此,在未加入其他助剂和混凝剂的情况下,控制高岭土 / F=1 :2,可达到国家污水综合排放标准即氟离子浓度应小于 10mg/L。

[0092] 以上所述内容仅为本发明构思下的基本说明,而依据本发明的技术方案所做的任何等效变换,均应属于本发明的保护范围。

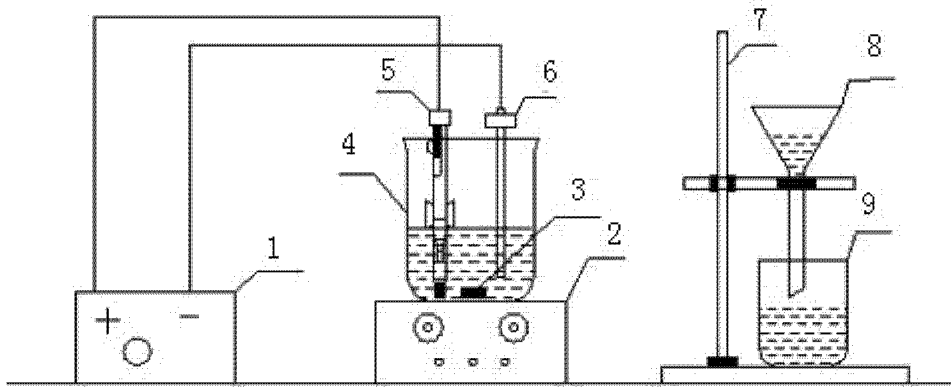


图 1