



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114436448 A

(43) 申请公布日 2022. 05. 06

(21) 申请号 202210156436.4

(22) 申请日 2022.02.21

(71) 申请人 辽宁博创环保技术有限公司

地址 110000 辽宁省沈阳市浑南区沈营大街28-28号(A:2001-2004)

(72) 发明人 汪国刚 侯达公 赵鹤谦 张丹丹
马雪琦 高文一 王洪闯 刘宇

(74) 专利代理机构 沈阳飞扬灵睿知识产权代理
事务所(普通合伙) 21255

专利代理师 杨乃力

(51) Int. Cl.

C02F 9/04 (2006.01)

C01F 11/22 (2006.01)

C02F 103/16 (2006.01)

C02F 101/14 (2006.01)

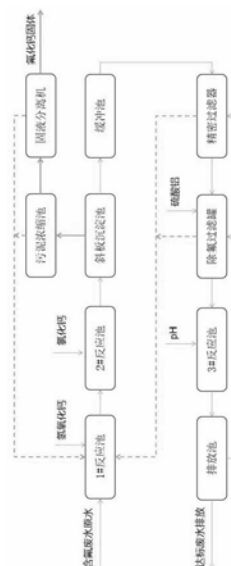
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种利用高含氟工业废水生产氟化钙的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种利用高含氟工业废水生产氟化钙的方法,属于含氟废水处理技术领域。该方法包括步骤:含氟废水进入1#反应池,加入氢氧化钙调节pH值9-11,搅拌30分钟后将上层废水引入2#反应池,再加入氯化钙调节氟离子浓度300-400mg/L,搅拌30分钟后将上层废水引入斜板沉淀池,斜板沉淀池上清液引入缓冲池,斜板沉淀池产生的污泥排入污泥浓缩池;将浓缩池污泥泵入固液分离机,得氟化钙含量30-35%的混合物固体产品回收利用;将缓冲池的废水泵入精密过滤器,除去废水中的悬浮物后进入装有专用吸附材料的除氟过滤罐,过滤出水氟化物浓度不高于1.5mg/L,调节出水pH值至6-9后排放。解决现有含氟废水处理技术中,物耗和能耗大,产物不能资源化利用,且衍生不同程度二次污染的问题。



1. 一种利用高含氟工业废水生产氟化钙的方法,包括下列步骤:

S1. 含氟废水进入1#反应池,向1#反应池中加入氢氧化钙,调节pH值至9-11,搅拌混合30分钟;

S2. 将1#反应池处理后的上层废水引入2#反应池,向2#反应池中加入氯化钙,氯离子浓度300-400mg/L,搅拌30分钟;

S3. 将2#反应池处理后的上层废水引入斜板沉淀池,斜板沉淀池上清液引入缓冲池,斜板沉淀池产生的污泥定期排入污泥浓缩池;

S4. 将缓冲池的废水泵入精密过滤器除去废水中的悬浮物,出水悬浮物浓度不高于10mg/L,过滤悬浮物定期用排放池出水反洗,反洗浓水引入1#反应池;

S5. 精密过滤器出水进入填装有专用吸附材料的除氟过滤罐,控制滤速8-10BV/h,过滤出水氟化物浓度不高于1.5mg/L;

S6. 除氟过滤罐内的专用吸附材料定期用10%浓度的硫酸铝溶液脱附再生,脱附浓水引入1#反应池;

S7. 除氟过滤罐出水进入3#反应池,调节废水pH值至6-9,停留10分钟;

S8. 将3#反应池出水引入排放池,经检测达标后排放;

S9. 污泥浓缩池上清液引入1#反应池,浓缩污泥泵入固液分离机;

S10. 固液分离机分离液引入1#反应池,分离固体为氟化钙含量30-35%的混合物产品。

2. 根据权利要求1所述的一种利用高含氟工业废水生产氟化钙的方法,其特征在于:S1所述氢氧化钙纯度不低于95%,细度为200-300目。

3. 根据权利要求1所述的一种利用高含氟工业废水生产氟化钙的方法,其特征在于:S2所述氯化钙纯度不低于90%,细度为200-300目。

4. 根据权利要求1所述的一种利用高含氟工业废水生产氟化钙的方法,其特征在于:S4所述精密过滤器过滤精度为5 μ m-10 μ m。

5. 根据权利要求1所述的一种利用高含氟工业废水生产氟化钙的方法,其特征在于:S5所述专用吸附材料为带有氟选择性官能基的树脂,粒径0.5-1.2mm,氟化物交换能力为6-8g/L。

一种利用高含氟工业废水生产氟化钙的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用高含氟工业废水生产氟化钙的方法,特别涉及到一种钢铁行业含氟废水处理协同生产氟化钙作为炼钢炉保护渣的资源化利用方法。

背景技术

[0002] 近年来,氟化工行业是化工领域发展速度最快的行业之一,随着氟化工产业迅猛发展,含氟废水的排放给生态环境带来了威胁,也成为该产业持续发展的最大障碍。由于含氟工业废水处理中氟元素绝大部分最终都进入到污泥中,因此污泥的氟含量较高,在储存、运输和处置过程中,容易造成二次污染,含氟污泥对环境的危害远高于废水,其减量化、无害化和资源化成为亟待解决的难题。钢铁行业常采用直接开采的天然萤石作为连铸保护渣的主要原料之一,改善炉渣的流动性,降低炉渣粘度,使炉渣的反应增强,在还原期,萤石里面的氟离子还可以起到脱硫的作用。但同时也会导致冶炼过程产生大量含氟的烟气、粉尘、冶金渣、废水。钢铁行业产生的废水氟化物量高达200mg/L以上,其排放受到严格控制,根据我国《污水综合排放标准(GB8978-1996)》的规定,工业污水排放氟化物浓度应小于10mg/L,《地表水环境质量标准(GB3838-2002)》中规定地表IV、地表V水体中氟化物浓度应小于1.5mg/L。

[0003] 目前,含氟废水处理工艺主要有离子交换法、膜分离法(电渗析和反渗透)、吸附法、沉淀法(化学沉淀法和混凝沉淀法)等,每种工艺都是以降低废水中氟化物含量为唯一目标,在不同程度上带来了物耗、能耗和二次产物处置的问题,含氟废水处理即给企业增加了经济负担,又带来了不同程度的二次污染风险。因此,寻求环境友好、资源节约的新型含氟废水处理技术,是人们追求的目标;而开发利用高含氟工业废水生产氟化钙作为炼钢炉保护渣进行资源化利用的方法,即可以解决炼钢企业含氟废水处理的环保压力问题,又可以为企业提供高品质的生产原料,从而提高企业的生命力。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种利用高含氟工业废水生产氟化钙作为炼钢炉保护渣的资源化利用方法,采用该方法可使排放废水中氟离子含量低于1.5mg/L,同时生产氟化钙含量不低于30%的炼钢炉保护渣原料,解决现有含氟废水处理技术中,物耗和能耗大,产物不能资源化利用,且衍生不同程度二次污染,含氟废水处理成本高的问题。

[0005] 本发明的技术方案:一种利用高含氟工业废水生产氟化钙的方法,包括下列步骤:

S1. 含氟废水进入1#反应池,向1#反应池中加入氢氧化钙,调节pH值至9-11,搅拌混合30分钟;

S2. 将1#反应池处理后的上层废水引入2#反应池,向2#反应池中加入氯化钙,氟离子浓度300-400mg/L,搅拌30分钟;

S3. 将2#反应池处理后的上层废水引入斜板沉淀池,斜板沉淀池上清液引入缓冲池,斜板沉淀池产生的污泥定期排入污泥浓缩池;

S4. 将缓冲池的废水泵入精密过滤器除去废水中的悬浮物,出水悬浮物浓度不高于10mg/L,过滤悬浮物定期用排放池出水反洗,反洗浓水引入1#反应池;

S5. 精密过滤器出水进入填装有专用吸附材料的除氟过滤罐,控制滤速8-10BV/h,过滤出水氟化物浓度不高于1.5mg/L;

S6. 除氟过滤罐内的专用吸附材料定期用10%浓度的硫酸铝溶液脱附再生,脱附浓水引入1#反应池;

S7. 除氟过滤罐出水进入3#反应池,调节废水pH值至6-9,停留10分钟;

S8. 将3#反应池出水引入排放池,经检测达标后排放;

S9. 污泥浓缩池上清液引入1#反应池,浓缩污泥泵入固液分离机;

S10. 固液分离机分离液引入1#反应池,分离固体为氟化钙含量30-35%的混合物产品,回收利用。

[0006] 优选地,S1所述氢氧化钙纯度不低于95%,细度为200-300目;

优选地,S2所述氯化钙纯度不低于90%,细度为200-300目;

优选地,S4所述精密过滤器为过滤精度为5um的叠片式过滤器;

S5所述专用吸附材料为带有氟选择性官能基的树脂,粒径0.5-1.2mm,氟化物交换能力为6-8g/L.

本发明的有益效果为:本发明提供了一种利用高含氟工业废水生产氟化钙的方法,该方法是先采用氢氧化钙、氯化钙与高含氟生产废水中的氟离子反应生成氟化钙,经沉淀-浓缩-分离-干燥回收氟化钙固体,分离液为低浓度含氟废水,再经精密过滤后采用专用除氟材料吸附回收氟,同时使废水中的氟离子浓度降低至排放标准,废水达标后排放,除氟材料吸附饱和后,采用再生液脱除氟离子,脱出的高含氟废水与原水混合,与氢氧化钙、氯化钙反应生成氟化钙,再生后的除氟材料继续吸附回收低浓度废水中的氟离子,周而复始,进行高含氟废水处理与氟化钙回收,回收后的氟化钙含量达到30%-35%以上,作为炼钢炉保护渣,实现资源化利用。该工艺简洁环保、氟回收效率高,解决现有含氟废水处理技术中,物耗和能耗大,产物不能资源化利用,且衍生不同程度二次污染,含氟废水处理成本高的问题。

附图说明

[0007] 图1是本发明流程示意图。

具体实施方式

[0008] 下面通过实施例子,阐述本发明的特点,但不对本发明的权利要求做任何限定。

[0009] 实施例1

一种利用高含氟工业废水生产氟化钙的方法,包括下列步骤:

S1. 含氟废水(氟离子浓度为260mg/L)进入1#反应池,向1#反应池中加入氢氧化钙,调节pH值至10,搅拌混合30分钟;.含氟废水的加入量多少无所谓,只要用氢氧化钙调节pH值至10即可;

S2. 将1#反应池处理后的上层废水引入2#反应池,向2#反应池中加入氯化钙,调节氯离子浓度至400mg/L,搅拌30分钟;只要调节氯离子浓度至400mg/L即可;

S3. 将2#反应池处理后的上层废水引入斜板沉淀池,斜板沉淀池上清液引入缓冲池,斜板沉淀池产生的污泥排入污泥浓缩池;

S4. 将缓冲池的废水泵入叠片式精密过滤器(过滤精度为5um)除去废水中的悬浮物,出水悬浮物浓度8mg/L,过滤悬浮物用排放池出水反洗,反洗浓水引入1#反应池;

S5. 精密过滤器出水进入填装有专用吸附材料的除氟过滤罐,控制滤速8BV/h,过滤出水氟化物浓度1.35mg/L;

S6. 除氟过滤罐内的专用吸附材料用10%浓度的硫酸铝溶液脱附再生,再生时间30分钟,脱附浓水引入1#反应池;

S7. 除氟过滤罐出水进入3#反应池,加硫酸调节废水pH值至7.0后排放;

S8. 污泥浓缩池上清液引入1#反应池,浓缩污泥固液分离后干燥得氟化钙含量为33%的混合物。

[0010] 实施例2

一种利用高含氟工业废水生产氟化钙的方法,包括下列步骤:

S1. 含氟废水(氟离子浓度为163mg/L)进入1#反应池,向1#反应池中加入氢氧化钙,调节pH值至9.3,搅拌混合30分钟;

S2. 将1#反应池处理后的上层废水引入2#反应池,向2#反应池中加入氯化钙,调节氯离子浓度至320mg/L,搅拌30分钟;

S3. 将2#反应池处理后的上层废水引入斜板沉淀池,斜板沉淀池上清液引入缓冲池,斜板沉淀池产生的污泥排入污泥浓缩池;

S4. 将缓冲池的废水泵入叠片式精密过滤器(过滤精度为5um)除去废水中的悬浮物,出水悬浮物浓度9mg/L,过滤悬浮物用排放池出水反洗,反洗浓水引入1#反应池;

S5. 精密过滤器出水进入填装有专用吸附材料的除氟过滤罐,控制滤速7.5BV/h,过滤出水氟化物浓度1.46mg/L;

S6. 除氟过滤罐内的专用吸附材料用10%浓度的硫酸铝溶液脱附再生,再生时间30分钟,脱附浓水引入1#反应池;

S7. 除氟过滤罐出水进入3#反应池,加硫酸调节废水pH值至7.0后排放;

S8. 污泥浓缩池上清液引入1#反应池,浓缩污泥固液分离后干燥得氟化钙含量为34.3%的混合物。

[0011] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

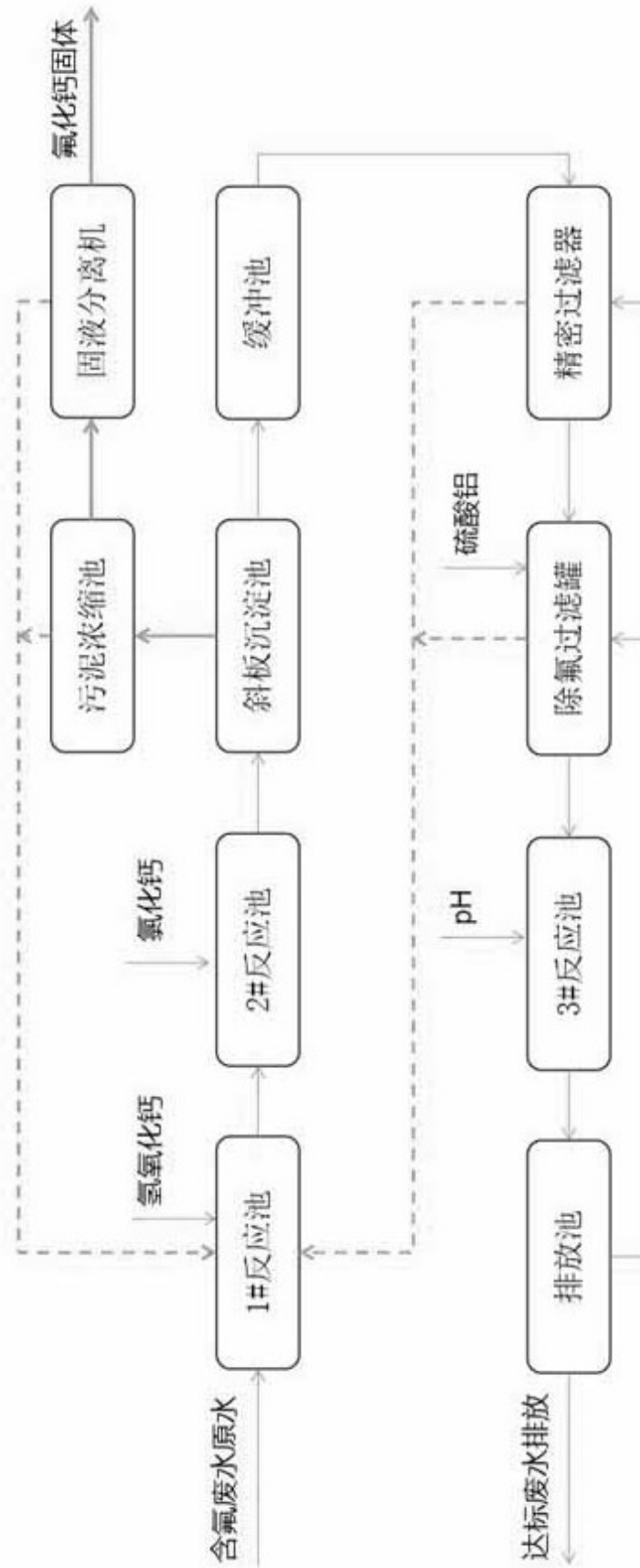


图1