



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105502765 A

(43) 申请公布日 2016. 04. 20

(21) 申请号 201610052326. 8

(22) 申请日 2016. 01. 26

(71) 申请人 华能国际电力股份有限公司

地址 100031 北京市西城区复兴门南大街丙
2号

申请人 西安西热水务环保有限公司
西安热工研究院有限公司

(72) 发明人 刘亚鹏 申建汛 王璟 陈景硕
许臻 王正江 毛进 吴火强

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任
公司 61200

代理人 陆万寿

(51) Int. Cl.

C02F 9/06(2006. 01)

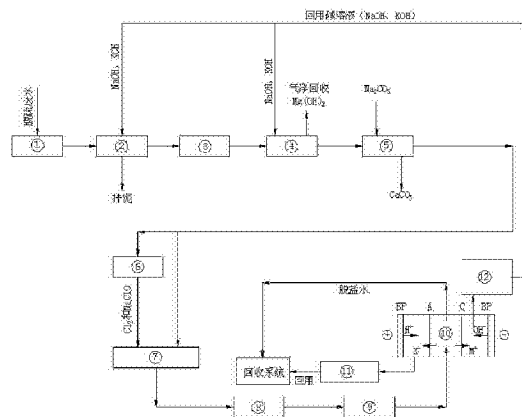
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种处理脱硫废水协同回收资源的系统及方法

(57) 摘要

本发明公开了一种处理脱硫废水协同回收资源的系统及方法,包括脱硫废水输入管道、pH调节池、反应气浮池、反应沉淀池、Na₂CO₃加药装置、电解制氯装置、氧化反应器、余氯消除器及双极膜电渗析器。本发明能够有效的回收脱硫废水中的Ca²⁺、Mg²⁺资源并同时制取酸碱溶液回用,降低处理成本。



1. 一种处理脱硫废水协同回收资源的系统,其特征在于,包括脱硫废水输入管道、pH调节池(2)、反应气浮池(4)、反应沉淀池(5)、 Na_2CO_3 加药装置、电解制氯装置(6)、氧化反应器(7)、余氯消除器(8)及双极膜电渗析器(10);

双极膜电渗析器(10)的碱液出口与pH调节池(2)的碱液入口及反应气浮池(4)的碱液入口相连通,脱硫废水输入管道与pH调节池(2)的入口相连通,pH调节池(2)的上清液出口与反应气浮池(4)的入液口相连通,pH调节池(2)的底部设有排泥口,反应气浮池(4)的出液口与反应沉淀池(5)的入液口相连通, Na_2CO_3 加药装置的出口与反应沉淀池(5)的药剂入口相连通,反应沉淀池(5)的底部设有沉淀出口,反应沉淀池(5)的上清液出口分为两路,其中一路与电解制氯装置(6)的入口相连通,另一路及电解制氯装置(6)的出口均与氧化反应器(7)的入口相连通,氧化反应器(7)的出口经余氯消除器(8)与双极膜电渗析器(10)的入口相连通。

2. 根据权利要求1所述的处理脱硫废水协同回收资源的系统,其特征在于,还包括预沉池(1),脱硫废水输入管道与预沉池(1)的入口相连通,预沉池(1)的出口与pH调节池(2)的入口相连通。

3. 根据权利要求1所述的处理脱硫废水协同回收资源的系统,其特征在于,所述pH调节池(2)的上清液出口通过一级过滤器(3)与反应气浮池(4)的入液口相连通。

4. 根据权利要求3所述的处理脱硫废水协同回收资源的系统,其特征在于,氧化反应器(7)的出口依次经余氯消除器(8)及二级过滤器(9)与双极膜电渗析器(10)的入口相连通。

5. 根据权利要求1所述的处理脱硫废水协同回收资源的系统,其特征在于,双极膜电渗析器(10)的碱液出口连通有碱液贮存池(12),碱液贮存池(12)的碱液出口与pH调节池(2)的碱液入口及反应气浮池(4)的碱液入口相连通。

6. 根据权利要求1所述的处理脱硫废水协同回收资源的系统,其特征在于,还包括酸液贮存池(11)及回收系统,双极膜电渗析器(10)的酸液出口与酸液贮存池(11)的入口相连通,酸液贮存池(11)的出口及双极膜电渗析器(10)的脱盐水出口均与回收系统相连通。

7. 一种处理脱硫废水协同回收资源的方法,其特征在于,基于权利要求1所述的处理脱硫废水协同回收资源的系统,包括以下步骤:

双极膜电渗析器(10)输出的碱液分别进入到pH调节池(2)及反应气浮池(4)中,脱硫废水经脱硫废水输入管道进入pH调节池(2)中,并通过碱液调节所述脱硫废水的pH值,pH调节池(2)底部的污泥通排泥口排出,pH调节池(2)中的上清液进入到反应气浮池(4)中,通过碱液调节反应气浮池(4)中液体的pH值,使反应气浮池(4)中的液体充分反应,反应生成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀通过气浮回收工艺回收,反应后的液体进入到反应沉淀池(5)中,并与 Na_2CO_3 加药装置输出的 Na_2CO_3 混合反应生成 CaCO_3 沉淀,所述 CaCO_3 沉淀经反应沉淀池(5)底部的沉淀池口回收,反应后反应沉淀池(5)中液体分别进入到电解制氯装置(6)及氧化反应器(7)中,并在电解制氯装置(6)中电解生成含有效氯氧化液,含有效氯氧化液在氧化反应器(7)中与反应沉淀池(5)输入到氧化反应器(7)中液体混合,除去混合溶液中的氨氮和有机物,除去氨氮和有机物后的混合液经余氯消除器(8)去除掉过量游离氯和杂质后进入到双极膜电渗析器(10),并在双极膜电渗析器(10)的脱盐室中脱盐并分离出酸液及碱液,完成脱硫废水的处理及其中资源的协同回收。

8. 根据权利要求7所述的处理脱硫废水协同回收资源的方法,其特征在于,双极膜电渗

析器(10)使用之前需要先给双极膜电渗析器(10)的酸室及碱室内注入除盐水。

一种处理脱硫废水协同回收资源的系统及方法

技术领域

[0001] 本发明属于燃煤电厂工业废水处理与资源循环利用技术领域,涉及一种处理脱硫废水协同回收资源的系统及方法。

背景技术

[0002] 在越来越严格的环保政策下,电厂生产用水均经过梯级重复使用,最后只剩少量末端废水,若要实现废水零排放,必须实现末端废水的脱盐回用及后续固化处理。脱硫废水是电厂末端废水中含盐量及污染物浓度最高的末端废水之一,因此如何经济、有效的处理脱硫废水就显得尤为重要。脱硫废水中含有大量高浓度的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等致垢离子、 Cl^- 以及一些重金属离子,另外电厂脱硫废水中的氨氮和有机物的浓度也相对较高。这些特点给脱硫废水的处理、浓缩等工艺带来很大的挑战。

[0003] 传统的脱硫废水处理工艺中,一般采用直接化学沉淀的方法,如单级化学沉淀法、两级化学沉淀法等。直接化学沉淀法是目前火电厂脱硫废水达标排放处理中使用最广泛的工艺,其主要通过投加石灰乳将脱硫废水pH调至9.5左右,同时投加凝聚剂、助凝剂实现重金属沉淀和悬浮物的去除最后达标排放。这些方法加药量大,生成大量泥渣需要进一步处理,增大了处理投资费用,并且脱硫废水中大量的 Cl^- 无法得到有效处理,会带来生产及处理系统的腐蚀及潜在的污染问题。另外脱硫废水中高浓度的氨氮和有机物不仅无法使用传统工艺去除,还会对脱硫废水某些处理工艺带来威胁,如污染膜处理系统等。

[0004] 同时, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 作为一种重要的化工原料,尤其是作为一种性能优良的阻燃剂(Fire retardant),越来越多的受到人们的关注。近些年出于环保节能的考虑,由Mg含量丰富的废水中回收镁资源的工艺研究越来越多,如:以硫酸盐亚型盐湖卤水为原料,采用氨法沉镁-碳酸氢铵碳化-煅烧的工艺制备轻质氧化镁。另外碳酸钙同样作为一种重要的无机化工原料广泛应用于多种行业,目前国内外学者多集中于气液碳化法的研究,该工艺方法以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水乳液作为钙源,通入 CO_2 气体碳化制备碳酸钙产品。但该法需要消耗大量的石灰石和煤炭,鉴于矿产资源的有限性和不可再生性,一些新的工艺路线不断出现,如以纯碱工业的副产品 CaCl_2 和 NH_4HCO_3 作为主要原料,采用溶液法制备碳酸钙。

[0005] 脱硫废水中同样含有大量镁、钙等资源,而传统脱硫废水处理过程中大量 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等均以泥渣形式排除,不仅毫无用处还增加了泥渣量及处理费用。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于克服上述现有技术的缺点,提供了一种处理脱硫废水协同回收资源的系统及方法,该系统及方法能够实现处理脱硫废水的同时协同回收钙、镁及酸碱资源,并充分利用脱硫废水中高浓度的氯离子。

[0007] 为达到上述目的,本发明所述的处理脱硫废水协同回收资源的系统包括脱硫废水输入管道、pH调节池、反应气浮池、反应沉淀池、 Na_2CO_3 加药装置、电解制氯装置、氧化反应器、余氯消除器及双极膜电渗析器;

[0008] 双极膜电渗析器的碱液出口与pH调节池的碱液入口及反应气浮池的碱液入口相连通,脱硫废水输入管道与pH调节池的入口相连通,pH调节池的上清液出口与反应气浮池的入液口相连通,pH调节池的底部设有排泥口,反应气浮池的出液口与反应沉淀池的入液口相连通,Na₂CO₃加药装置的出口与反应沉淀池的药剂入口相连通,反应沉淀池的底部设有沉淀出口,反应沉淀池的上清液出口分为两路,其中一路与电解制氯装置的入口相连通,另一路及电解制氯装置的出口均与氧化反应器的入口相连通,氧化反应器的出口经余氯消除器与双极膜电渗析器的入口相连通。

[0009] 还包括预沉池,脱硫废水输入管道与预沉池的入口相连通,预沉池的出口与pH调节池的入口相连通。

[0010] 所述pH调节池的上清液出口通过一级过滤器与反应气浮池的入液口相连通。

[0011] 氧化反应器的出口依次经余氯消除器及二级过滤器与双极膜电渗析器的入口相连通。

[0012] 双极膜电渗析器的碱液出口连通有碱液贮存池,碱液贮存池的碱液出口与pH调节池的碱液入口及反应气浮池的碱液入口相连通。

[0013] 还包括酸液贮存池及回收系统,双极膜电渗析器的酸液出口与酸液贮存池的入口相连通,酸液贮存池的出口及双极膜电渗析器的脱盐水出口均与回收系统相连通。

[0014] 本发明所述的处理脱硫废水协同回收资源的方法包括以下步骤:

[0015] 双极膜电渗析器输出的碱液分别进入到pH调节池及反应气浮池中,脱硫废水经脱硫废水输入管道进入pH调节池中,并通过碱液调节所述脱硫废水的pH值,pH调节池底部的污泥通排泥口排出,pH调节池中的上清液进入到反应气浮池中,通过碱液调节反应气浮池中液体的pH值,使反应气浮池中的液体充分反应,反应生成的Mg(OH)₂沉淀通过气浮回收工艺回收,反应后的液体进入到反应沉淀池中,并与Na₂CO₃加药装置输出的Na₂CO₃混合反应生成CaCO₃沉淀,所述CaCO₃沉淀经反应沉淀池底部的沉淀池口回收,反应后反应沉淀池中液体分别进入到电解制氯装置及氧化反应器中,并在电解制氯装置中电解生成含有效氯氧化液,含有效氯氧化液在氧化反应器中与反应沉淀池输入到氧化反应器中液体混合,除去混合溶液中的氨氮和有机物,除去氨氮和有机物后的混合液经余氯消除器、二级过滤器去除掉过量游离氯和杂质后进入到双极膜电渗析器,并在双极膜电渗析器的脱盐室中进行脱盐并分离出酸液及碱液,完成处理脱硫废水的同时协同回收钙、镁及酸碱资源,并充分利用脱硫废水中高浓度的氯离子。

[0016] 双极膜电渗析器使用之前需要先给双极膜电渗析器的酸室及碱室内注入除盐水。

[0017] 本发明具有以下有益效果:

[0018] 本发明所述的处理脱硫废水协同回收资源的系统及方法在操作时,先通过pH调节池调节脱硫废水的pH值,再通过反应气浮池回收Mg(OH)₂,然后再通过反应沉淀池使脱硫废水中的Ca²⁺以CaCO₃的方式沉淀下来,从而实现脱硫废水中Ca²⁺及Mg²⁺的回收,同时pH调节池及反应气浮池中使用的药剂均由双极膜电渗析器以脱硫废水为原料制备而成,从而有效的降低脱硫废水处理的成本。通过反应气浮池回收Mg(OH)₂时,Mg(OH)₂沉淀容易形成絮体,实现Mg(OH)₂有效回收。另外,本发明通过双极膜电渗析器对脱硫废水进行脱盐,同时制取酸及碱液,实现在脱盐的同时产生高纯度酸液和碱液,回收酸碱资源,减少脱硫废水处理过程中的药剂使用量,降低处理费用。

附图说明

[0019] 图1为本发明的原理图。

[0020] 其中,1为预沉池、2为pH调节池、3为一级过滤器、4为反应气浮池、5为反应沉淀池、6为电解制氯装置、7为氧化反应器、8为余氯消除器、9为二级过滤器、10为双极膜电渗析器、11为酸液贮存池、12为碱液贮存池。

具体实施方式

[0021] 下面结合附图对本发明做进一步详细描述:

[0022] 参考图1,本发明所述的处理脱硫废水协同回收资源的系统包括脱硫废水输入管道、pH调节池2、反应气浮池4、反应沉淀池5、 Na_2CO_3 加药装置、电解制氯装置6、氧化反应器7、余氯消除器8及双极膜电渗析器10;双极膜电渗析器10的碱液出口与pH调节池2的碱液入口及反应气浮池4的碱液入口相连通,脱硫废水输入管道与pH调节池2的入口相连通,pH调节池2的上清液出口与反应气浮池4的入液口相连通,pH调节池2的底部设有排泥口,反应气浮池4的出液口与反应沉淀池5的入液口相连通, Na_2CO_3 加药装置的出口与反应沉淀池5的药剂入口相连通,反应沉淀池5的底部设有沉淀出口,反应沉淀池5的上清液出口分为两路,其中一路与电解制氯装置6的入口相连通,另一路及电解制氯装置6的出口均与氧化反应器7的入口相连通,氧化反应器7的出口经余氯消除器8与双极膜电渗析器10的入口相连通。

[0023] 需要说明的是,本发明还包括酸液贮存池11、回收系统及预沉池1,脱硫废水输入管道与预沉池1的入口相连通,预沉池1的出口与pH调节池2的入口相连通,双极膜电渗析器10的酸液出口与酸液贮存池11的入口相连通,酸液贮存池11的出口及双极膜电渗析器10的脱盐水出口均与回收系统相连通。

[0024] 另外,所述pH调节池2的上清液出口通过一级过滤器3与反应气浮池4的入液口相连通;氧化反应器7的出口依次经余氯消除器8及二级过滤器9与双极膜电渗析器10的入口相连通;双极膜电渗析器10的碱液出口连通有碱液贮存池12,碱液贮存池12的碱液出口与pH调节池2的碱液入口及反应气浮池4的碱液入口相连通。

[0025] 本发明所述的处理脱硫废水协同回收资源的方法包括以下步骤:

[0026] 双极膜电渗析器10输出的碱液分别进入到pH调节池2及反应气浮池4中,脱硫废水经脱硫废水输入管道进入pH调节池2中,并通过碱液调节所述脱硫废水的pH值,pH调节池2底部的污泥通排泥口排出,pH调节池2中的上清液进入到反应气浮池4中,通过碱液调节反应气浮池4中液体的pH值,使反应气浮池4中的液体充分反应,反应生成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀通过气浮回收工艺回收,反应后的液体进入到反应沉淀池5中,并与 Na_2CO_3 加药装置输出的 Na_2CO_3 混合反应生成 CaCO_3 沉淀,所述 CaCO_3 沉淀经反应沉淀池5底部的沉淀池口回收,反应后反应沉淀池5中液体分别进入到电解制氯装置6及氧化反应器7中,并在电解制氯装置6中电解生成含有效氯氧化液,含有效氯氧化液在氧化反应器7中与反应沉淀池5输入到氧化反应器7中液体混合,除去混合溶液中的氨氮和有机物,除去氨氮和有机物后的混合液经余氯消除器8和二级过滤器9去除掉过量游离氯和杂质后进入到双极膜电渗析器10,并在双极膜电渗析器10的酸室和碱室中实现脱盐并分离出酸液及碱液,完成脱硫废水的协同回收。

[0027] 双极膜电渗析器10使用之前需要先给双极膜电渗析器10的酸室及碱室内注入除

盐水。

[0028] 实施例一

[0029] 电厂产生的脱硫废水的水质如表1所示：

[0030] 表1

[0031]	pH	电导率 μs/cm	1/2Ca ²⁺ mmol/L	1/2Mg ²⁺ mmol/L	Cl ⁻ mg/L	SO ₄ ²⁻ mg/L	TOC mg/L	NH ₃ -N mg/L
	7.02	25800	95.04	197.64	9650	2733.85	26.64	100

[0032] 火电厂脱硫塔排出的脱硫废水10m³/h,经过预沉池1除去脱硫废水中一些沉淀杂质;预沉淀后的脱硫废水上清液进入pH调节池2中,投加碱液调节脱硫废水pH值至10,碱溶液投加量(以NaOH计)为1.8g/L,同时当pH=10时脱硫废水中Mg²⁺基本不会沉淀;pH调节池2中的脱硫废水经过pH调节后进入一级过滤器3,滤去水中生成的重金属等沉淀及其他悬浮物后进入反应气浮池4;在反应气浮池4中,首先加入碱液调节脱硫废水pH值至11,按NaOH计投加量约为8.4g/L,充分反应后水的上清液中1/2Mg²⁺离子含量仅为1.25mmol/L,Mg²⁺基本全部生成Mg(OH)₂絮体,而Ca²⁺含量基本不变;经过气浮作用将Mg(OH)₂絮体汇集于浮渣槽回收,Mg(OH)₂回收完成后,测定水中1/2Ca²⁺离子浓度为90mmol/L,加入4.8g/L的Na₂CO₃生成CaCO₃沉淀,经过反应沉淀池5沉淀回收CaCO₃泥渣,反应后脱硫废水中Ca²⁺浓度降至0.125mmol/L;除去Ca²⁺及Mg²⁺后的脱硫废水分为两路:其中一路进入电解制氯装置6,利用脱硫废水中高浓度的Cl⁻制取有效氯2g/L的氧化液,随后在氧化反应池与另一路脱硫废水汇合,接触反应30min后氨氮浓度为10mg/L,有机物浓度为11.4mg/L;经过氧化反应器7将有机物及氨氮去除后,再经过余氯消除器8和二级过滤器9消除残余有效氯及水中的细小悬浮物后进入双极膜电渗析器10中,并在双极膜电渗析器10中脱盐处理,双极膜电渗析器10排出的酸液及碱液浓度控制在1mol/L,并分别储存在酸液贮存池11和碱液贮存池12中,其中碱溶液回用于pH调节池2和反应气浮池4,酸溶液则进入回收系统中。

[0033] 实施效果:采用本发明的工艺处理脱硫废水,经过Ca²⁺、Mg²⁺回收处理后,水中Mg²⁺为1.25mmol/L,Ca²⁺为0.125mmol/L;回收Mg(OH)₂和CaCO₃纯度均在90%,添加药剂仅为少量Na₂CO₃,处理后脱硫废水中氨氮为10mg/L,TOC下降至11.4mg/L,有机物和氨氮的下降为后续的处理提供条件,得到的酸液及碱液的浓度为1mol/L的酸碱溶液。

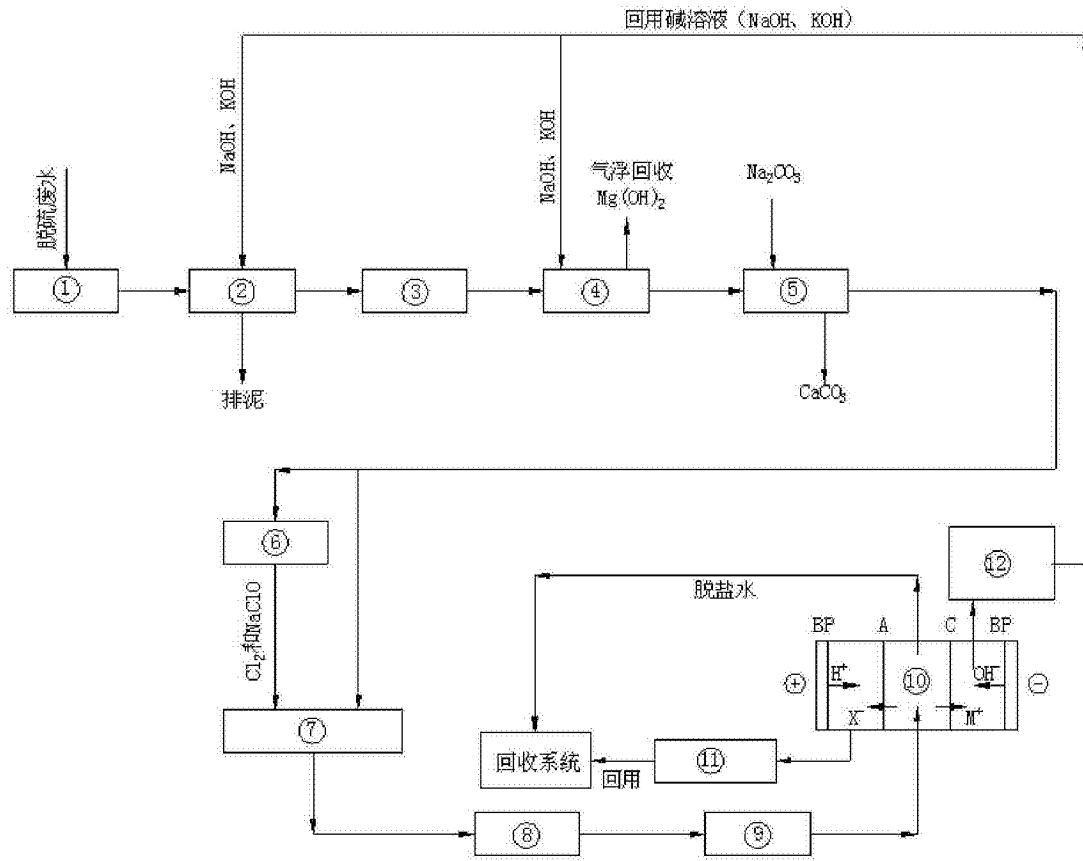


图1