



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110950468 A

(43)申请公布日 2020.04.03

(21)申请号 201911419554.4

(22)申请日 2019.12.31

(71)申请人 西安热工研究院有限公司

地址 710032 陕西省西安市碑林区兴庆路
136号

申请人 华能山东发电有限公司

华能济宁运河发电有限公司

(72)发明人 吴火强 毛进 王璟 焦绪常

王正江 李尊峰 王永前 李文涛

(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 房鑫

(51)Int.Cl.

C02F 9/06(2006.01)

C02F 103/18(2006.01)

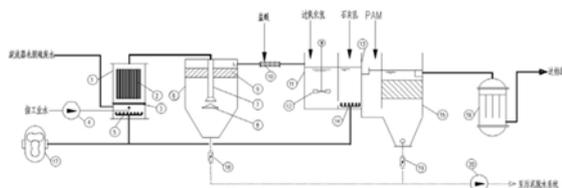
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种脱硫废水电絮凝耦合芬顿氧化达标处理系统与方法

(57)摘要

本发明公开了一种脱硫废水电絮凝耦合芬顿氧化达标处理系统与方法,包括电絮凝装置、高效沉淀器、管道混合器、芬顿氧化反应箱、中和箱、澄清分离箱、过滤器、盐酸加药装置、过氧化氢加药装置、石灰乳加药装置及风机;电絮凝装置的出口依次经高效沉淀器、管道混合器、芬顿氧化反应箱、中和箱及澄清分离箱与过滤器的入口相连通;管道混合器的加药口与盐酸加药装置的出口相连通,过氧化氢加药装置的出口与芬顿氧化反应箱的加药口相连通,石灰乳加药装置的出口与中和箱的加药口相连通;中和箱内设置有空气搅拌装置,其中,风机与空气搅拌装置的入风口相连通,该系统及方法能够实现脱硫废水的COD达标,且运行稳定性较高。



1. 一种脱硫废水电絮凝耦合芬顿氧化达标处理系统,其特征在于,包括电絮凝装置(1)、高效沉淀器(6)、管道混合器(10)、芬顿氧化反应箱(11)、中和箱(13)、澄清分离箱(15)、过滤器(16)、盐酸加药装置、过氧化氢加药装置、石灰乳加药装置及风机(17);

电絮凝装置(1)的出口依次经高效沉淀器(6)、管道混合器(10)、芬顿氧化反应箱(11)、中和箱(13)及澄清分离箱(15)与过滤器(16)的入口相连通;

管道混合器(10)的加药口与盐酸加药装置的出口相连通,过氧化氢加药装置的出口与芬顿氧化反应箱(11)的加药口相连通,石灰乳加药装置的出口与中和箱(13)的加药口相连通;

中和箱(13)内设置有空气搅拌装置(14),其中,风机(17)与空气搅拌装置(14)的入风口相连通。

2. 根据权利要求1所述的脱硫废水电絮凝耦合芬顿氧化达标处理系统,其特征在于,还包括反洗工业水泵(4),电絮凝装置(1)内自上到下依次设置有铁质极板(2)、布水板(3)、喷头及曝气反洗管路(5),其中,曝气反洗管路(5)的入风口与风机(17)的出口相连通,喷头的入口与反洗工业水泵(4)的出口相连通。

3. 根据权利要求1所述的脱硫废水电絮凝耦合芬顿氧化达标处理系统,其特征在于,高效沉淀器(6)内设置有导流中心筒(7)、反射板(8)及斜板(9),其中,导流中心筒(7)的上端与电絮凝装置(1)的出口相连通,反射板(8)位于导流中心筒(7)的下方,且正对导流中心筒(7)的底部出口,导流中心筒(7)的中部穿过所述斜板(9)。

4. 根据权利要求1所述的脱硫废水电絮凝耦合芬顿氧化达标处理系统,其特征在于,芬顿氧化反应箱(11)内设置有搅拌器(12)。

5. 根据权利要求1所述的脱硫废水电絮凝耦合芬顿氧化达标处理系统,其特征在于,还包括污泥脱水系统,其中,高效沉淀器(6)的底部污泥出口及澄清分离箱(15)的底部污泥出口均与污泥脱水系统的入口相连通。

6. 根据权利要求5所述的脱硫废水电絮凝耦合芬顿氧化达标处理系统,其特征在于,高效沉淀器(6)的底部污泥出口处设置有第一自动排泥阀(18),澄清分离箱(15)的底部污泥出口处设置有第二自动排泥阀(19)。

7. 根据权利要求5所述的脱硫废水电絮凝耦合芬顿氧化达标处理系统,其特征在于,高效沉淀器(6)的底部污泥出口与澄清分离箱(15)的底部污泥出口通过管道并管后经污泥泵(20)与污泥脱水系统的入口相连通。

8. 根据权利要求5所述的脱硫废水电絮凝耦合芬顿氧化达标处理系统,其特征在于,还包括助凝剂加药装置,其中,助凝剂加药装置的出口与澄清分离箱(15)的加药口相连通。

9. 一种脱硫废水电絮凝耦合芬顿氧化达标处理方法,其特征在于,基于权利要求1所述的脱硫废水电絮凝耦合芬顿氧化达标处理系统,包括以下步骤:

1) 自废水旋流器来的高悬浮物、弱酸性脱硫废水进入电絮凝装置(1)中进行电絮凝反应,电絮凝装置(1)内部的铁质极板(2)在电流的作用下产生 ClO^- 、 Cl_2 、 Fe^{2+} 、过量的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 及过量的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,以促进脱硫废水中悬浮颗粒的凝聚沉淀,并去除脱硫废水中的重金属及部分COD,其中,脱硫废水在电絮凝装置(1)内的停留时间为2~5min;

2) 电絮凝装置(1)输出的脱硫废水进入高效沉淀器(6)中进行固液分离,其中,分离出来的上清液进入到管道混合器(10)中加入盐酸,然后进入到芬顿氧化反应箱(11)中,管道

混合器(10)输出水的pH值为3.5~4.0;

3) 按 $c(\text{H}_2\text{O}_2, \text{mg/L}) : \text{COD}_{\text{Cr}}(\text{mg/L})$ 为1.5-2:1的比例向芬顿氧化反应箱(11)中投加过氧化氢,在脱硫废水中残留铁系氢氧化物形成的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 催化体系作用下,过氧化氢产生羟基自由基,通过羟基自由基深度去除废水中的有机物及COD;

4) 芬顿氧化反应箱(11)输出的水进入到中和箱(13)中,同时向中和箱(13)中投加石灰乳,以调节废水pH值至8.0,此时中和箱(13)内发生反应式为 $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{CaSO}_4\downarrow$ 和 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$ 的反应,通过 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 作为絮凝剂促进所产生的沉淀物沉降;

5) 中和箱(13)输出的水进入澄清分离箱(15)中进行固液分离,以去除芬顿反应产生的悬浮物颗粒;

6) 澄清分离箱(15)输出的水经过滤器(16)过滤去除悬浮物,以满足废水达标排放要求。

一种脱硫废水电絮凝耦合芬顿氧化达标处理系统及方法

技术领域

[0001] 本发明属于脱硫废水达标治理技术领域,涉及一种脱硫废水电絮凝耦合芬顿氧化达标处理系统及方法。

背景技术

[0002] 脱硫废水是石灰石-石膏湿法脱硫系统产生的一种高含盐量废水,水质十分复杂,通常具有以下特点:①废水呈弱酸性,pH约4.0~6.5;②含有汞、镉、铬、镍、铅等重金属污染物以及少量的氟离子;③含盐量和悬浮物含量较高,含盐量通常可达20000~50000毫克/升,悬浮物含量约在5000~50000mg/L范围波动;④有机物含量受脱硫系统工艺用水影响较大,部分采用中水或循环水作为工艺水源的脱硫系统产生的脱硫废水有机物含量甚至高达300~500毫克/升。目前,国内脱硫废水处理主要采用絮凝/沉降/澄清三联箱工艺和电絮凝处理工艺。

[0003] 三联箱处理工艺主要包括曝气调节、预沉、中和、沉降、絮凝、澄清浓缩、pH调节等环节,其总体流程是经曝气均质调节后的废水经预沉去除部分悬浮物后再泵至中和箱,投加石灰乳调节pH至9.0~9.5,再送至沉降箱和絮凝箱并分别投加有机硫和 FeClSO_4 絮凝剂,絮凝箱出水进入澄清池进行固液分离后,上清液送至清水池调节pH至6~9后达标排放;底部污泥则送至污泥脱水机脱水处理,产生的泥饼外运。在此基础上,一些三联箱系统还在清水池增设了次氯酸钠加药装置,用以去除废水中的COD。电絮凝处理工艺则主要是以电絮凝装置取代了絮凝剂加药装置,主要包括中和、电絮凝、澄清等环节。

[0004] 然而,从电厂实际运行情况来看,上述两种工艺均对COD去除效果较差,尤其是一些采用反渗透浓水或循环水排污水作为工艺水源的脱硫系统,所产生的脱硫废水有机物含量较高,经常规三联箱工艺或电絮凝工艺处理后,仍难以保证COD达标,且工艺系统运行稳定性较差。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服上述现有技术的缺点,提供了一种脱硫废水电絮凝耦合芬顿氧化达标处理系统及方法,该系统及方法能够实现脱硫废水的COD达标,且运行稳定性较高。

[0006] 为达到上述目的,本发明所述的脱硫废水电絮凝耦合芬顿氧化达标处理系统包括电絮凝装置、高效沉淀器、管道混合器、芬顿氧化反应箱、中和箱、澄清分离箱、过滤器、盐酸加药装置、过氧化氢加药装置、石灰乳加药装置及风机;

[0007] 电絮凝装置的出口依次经高效沉淀器、管道混合器、芬顿氧化反应箱、中和箱及澄清分离箱与过滤器的入口相连通;

[0008] 管道混合器的加药口与盐酸加药装置的出口相连通,过氧化氢加药装置的出口与芬顿氧化反应箱的加药口相连通,石灰乳加药装置的出口与中和箱的加药口相连通;

[0009] 中和箱内设置有空气搅拌装置,其中,风机与空气搅拌装置的入风口相连通。

[0010] 还包括反洗工业水泵,电絮凝装置内自上到下依次设置有铁质极板、布水板、喷头及曝气反洗管路,其中,曝气反洗管路的入风口与风机的出口相连通,喷头的入口与反洗工业水泵的出口相连通。

[0011] 高效沉淀器内设置有导流中心筒、反射板及斜板,其中,导流中心筒的上端与电絮凝装置的出口相连通,反射板位于导流中心筒的下方,且正对导流中心筒的底部出口,导流中心筒的中部穿过所述斜板。

[0012] 芬顿氧化反应箱内设置有搅拌器。

[0013] 还包括污泥脱水系统,其中,高效沉淀器的底部污泥出口及澄清分离箱的底部污泥出口均与污泥脱水系统的入口相连通。

[0014] 高效沉淀器的底部污泥出口处设置有第一自动排泥阀,澄清分离箱的底部污泥出口处设置有第二自动排泥阀。

[0015] 高效沉淀器的底部污泥出口与澄清分离箱的底部污泥出口通过管道并管后经污泥泵与污泥脱水系统的入口相连通。

[0016] 还包括助凝剂加药装置,其中,助凝剂加药装置的出口与澄清分离箱的加药口相连通。

[0017] 本发明所述的脱硫废水电絮凝耦合芬顿氧化达标处理方法包括以下步骤:

[0018] 1) 自废水旋流器来的高悬浮物、弱酸性脱硫废水进入电絮凝装置中进行电絮凝反应,电絮凝装置内部的铁质极板在电流的作用下产生 ClO^- 、 Cl_2 、 Fe^{2+} 、过量的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 及过量的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,以促进脱硫废水中悬浮颗粒的凝聚沉淀,并去除脱硫废水中的重金属以及部分COD,其中,脱硫废水在电絮凝装置内的停留时间为2~5min;

[0019] 2) 电絮凝装置输出的脱硫废水进入高效沉淀器中进行固液分离,其中,分离出来的上清液进入到管道混合器中加入盐酸,然后进入到芬顿氧化反应箱中,管道混合器输出水的pH值为3.5~4.0;

[0020] 3) 按 $c(\text{H}_2\text{O}_2, \text{mg/L}) : \text{COD}_{\text{Cr}}(\text{mg/L})$ 为1.5-2:1的比例向芬顿氧化反应箱中投加过氧化氢,在脱硫废水中残留铁系氢氧化物形成的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 催化体系作用下,过氧化氢产生羟基自由基,通过羟基自由基深度去除废水中的有机物及COD;

[0021] 4) 芬顿氧化反应箱输出的水进入到中和箱中,同时向中和箱中投加石灰乳,以调节废水pH值至8.0,此时中和箱内发生反应式为 $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{CaSO}_4 \downarrow$ 和 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ 的反应,通过 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 作为絮凝剂促进所产生的沉淀物沉降;

[0022] 5) 中和箱输出的水进入澄清分离箱中进行固液分离,以去除芬顿反应产生的悬浮物颗粒;

[0023] 6) 澄清分离箱输出的水经过滤器过滤去除悬浮物,以满足废水达标排放要求。

[0024] 本发明具有以下有益效果:

[0025] 本发明所述的脱硫废水电絮凝耦合芬顿氧化达标处理系统及方法在具体操作时,先通过电絮凝装置产生过量的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 及 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,以增强废水中细小石膏颗粒悬浮物的沉淀,增强系统的抗冲击负荷能力及运行稳定性,达到去除脱硫废水中绝大部分悬浮物的同时,利用脱硫废水残留的 Fe^{2+} 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 及 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 作为芬顿反应的铁催化剂来源,从而避免单独投加硫酸亚铁,节省药剂费用;芬顿反应产生的强氧化性羟基自由基可有效去除废水中有机物及COD;芬顿反应结束后采用石灰乳调节pH值至8.0,产生的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体进行二次

絮凝,再经澄清过滤后,最终使得出水各项指标,尤其是COD满足排放标准要求。

附图说明

[0026] 图1是本发明的工艺流程图。

[0027] 其中,1为电絮凝装置、2为铁质极板、3为布水板、4为反洗工业水泵、5为曝气反洗管路、6为高效沉淀器、7为导流中心筒、8为反射板、9为斜板、10为管道混合器、11为芬顿氧化反应箱、12为搅拌器、13为中和箱、14为空气搅拌装置、15为澄清分离箱、16为过滤器、17为风机、18为第一自动排泥阀、19为第二自动排泥阀、20为污泥泵。

具体实施方式

[0028] 下面结合附图对本发明做进一步详细描述:

[0029] 参考图1,本发明所述的脱硫废水电絮凝耦合芬顿氧化达标处理系统包括电絮凝装置1、高效沉淀器6、管道混合器10、芬顿氧化反应箱11、中和箱13、澄清分离箱15、过滤器16、盐酸加药装置、过氧化氢加药装置、石灰乳加药装置及风机17;电絮凝装置1的出口依次经高效沉淀器6、管道混合器10、芬顿氧化反应箱11、中和箱13及澄清分离箱15与过滤器16的入口相连通;管道混合器10的加药口与盐酸加药装置的出口相连通,过氧化氢加药装置的出口与芬顿氧化反应箱11的加药口相连通,石灰乳加药装置的出口与中和箱13的加药口相连通;中和箱13内设置有空气搅拌装置14,其中,风机17与空气搅拌装置14的入风口相连通。

[0030] 本发明还包括助凝剂加药装置及反洗工业水泵4,其中,助凝剂加药装置的出口与澄清分离箱15的加药口相连通;电絮凝装置1内自上到下依次设置有铁质极板2、布水板3、喷头及曝气反洗管路5,其中,曝气反洗管路5的入风口与风机17的出口相连通,喷头的入口与反洗工业水泵4的出口相连通。

[0031] 高效沉淀器6内设置有导流中心筒7、反射板8及斜板9,其中,导流中心筒7的上端与电絮凝装置1的出口相连通,反射板8位于导流中心筒7的下方,且正对导流中心筒7的底部出口,导流中心筒7的中部穿过所述斜板9;芬顿氧化反应箱11内设置有搅拌器12。

[0032] 本发明还包括污泥脱水系统,其中,高效沉淀器6的底部污泥出口及澄清分离箱15的底部污泥出口均与污泥脱水系统的入口相连通;高效沉淀器6的底部污泥出口处设置有第一自动排泥阀18,澄清分离箱15的底部污泥出口处设置有第二自动排泥阀19;高效沉淀器6的底部污泥出口与澄清分离箱15的底部污泥出口通过管道并管后经污泥泵20与污泥脱水系统的入口相连通。

[0033] 本发明所述的脱硫废水电絮凝耦合芬顿氧化达标处理方法包括以下步骤:

[0034] 1) 自废水旋流器来的高悬浮物及弱酸性脱硫废水进入电絮凝装置1中进行电絮凝反应,电絮凝装置1根据进水流量、浊度以及COD含量自动设定高频脉冲电源的电流强度;电絮凝内部的铁质极板2在电流的作用下产生 Fe^{2+} 、过量的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和过量的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 以及少量氧化性的 ClO^- 及 Cl_2 ,以促进废水中悬浮颗粒的凝聚沉淀,并去除废水中的重金属以及部分COD;废水在电絮凝装置1内的停留时间为2~5min;其中, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 需适当过量,一方面保证絮凝反应的充分进行,另一方面为芬顿反应提供必要的铁催化剂;

[0035] 另外,实时监测电絮凝装置1的入口与出口之间的压力差以及入口处的压力,当该

压力差或者该入口处的压力超过预设阈值时,则启动反洗工业水泵4及曝气反洗管路5进行反洗,其中,反洗的时间为2~3min,以冲刷极板之间淤积的污泥,防止电絮凝装置1堵塞;

[0036] 2) 经电絮凝后的脱硫废水进入高效沉淀器6中进行固液分离,其中,分离出来的上清液进入到管道混合器10中后加入质量百分浓度为31%的盐酸,然后进入到芬顿氧化反应箱11,分离出来的污泥通过第一自动排泥阀18定期由污泥泵20送至污泥脱水系统,其中,管道混合器10出水的pH值为3.5~4.0;

[0037] 3) 按 $c(\text{H}_2\text{O}_2, \text{mg/L}) : \text{COD}_{\text{Cr}}(\text{mg/L})$ 为2:1~1.5:1的比例向芬顿氧化反应箱11中投加过氧化氢,并根据脱硫废水来水及出水COD进行前馈-反馈调节控制,以控制 H_2O_2 的投加量,同时通过搅拌器12搅拌反应1~2h,在脱硫废水中残留铁系氢氧化物形成的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 催化体系作用下,过氧化氢产生氧化能力极强的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),以深度去除废水中的有机物及COD;

[0038] 4) 芬顿氧化反应箱11输出的水进入到中和箱13中,同时向中和箱13中投加石灰乳,并通过空气搅拌装置14进行曝气搅拌,以调节废水pH值至8.0,此时中和箱13内发生反应式为 $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{CaSO}_4\downarrow$ 和 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$ 的反应,通过 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 作为絮凝剂促进所形成沉淀物的沉降;同时,采用曝气搅拌的方式可兼起到吹脱芬顿反应产生 O_2 的效果;

[0039] 5) 中和箱13输出的水进入澄清分离箱15中进行固液分离,以去除芬顿反应产生的悬浮物颗粒,并可视情况投加适量的助凝剂PAM;

[0040] 6) 澄清分离箱15输出的水经过滤器16过滤去除悬浮物,以满足废水达标排放。

[0041] 需要说明的是,本发明将电絮凝与芬顿氧化反应进行耦合,电絮凝可在去除废水中绝大部分悬浮物颗粒以及重金属、部分COD的同时,其出水中残留的铁系氢氧化物可进一步形成 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 催化体系,从而无需单独投加 FeSO_4 ,节省药剂费用;由于芬顿反应产生的羟基自由基的氧化能力显著强于 NaClO ,从而可有效去除废水的有机物,尤其是难降解性有机物,从而满足高COD、难降解性有机物含量高的脱硫废水的达标处理需要。

[0042] 另外,由于脱硫废水的悬浮物含量极高,在电絮凝阶段适当产生过量的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,一方面可有效提高高效沉淀器6的悬浮物沉降效果,增强系统的抗冲击负荷能力;同时,过量的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 在芬顿反应得到重新利用,避免能源及资源的浪费。

[0043] 本发明的自动化程度高,极板电流密度通过与来水浊度、COD连锁实现自动调节控制;电絮凝装置1设置的曝气和工业水反洗系统可依据装置入口与出口之间的压差情况自动启动;过氧化氢的投加量则依据来水、出水COD自动调节反馈控制,从而最大限度降低系统运行能耗和药剂费用。

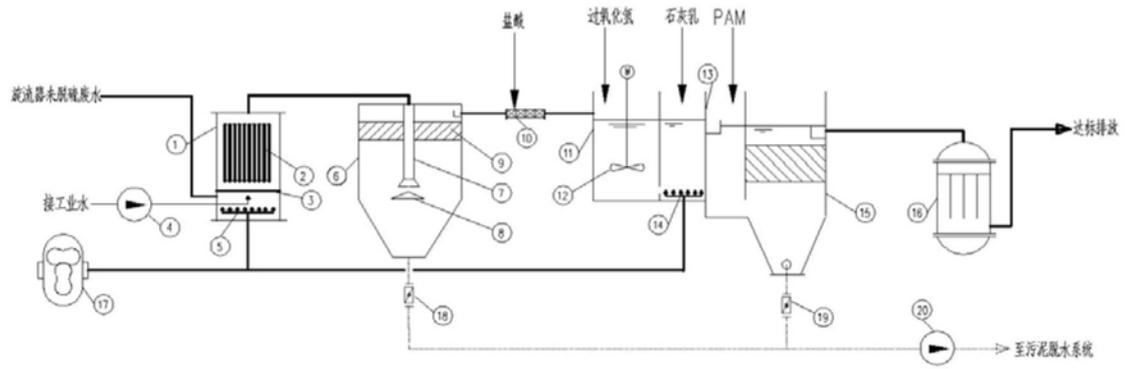


图1