



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105347592 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 24

(21) 申请号 201510712263. X

(22) 申请日 2015. 10. 28

(71) 申请人 北京国电富通科技发展有限责任公司

地址 100070 北京市丰台区南四环西路 188 号总部基地六区 14 号楼

(72) 发明人 杨万强 樊兆世 胡溪 滕济林 丁绍峰 焦海斌

(74) 专利代理机构 北京三聚阳光知识产权代理有限公司 11250

代理人 李静

(51) Int. Cl.

C02F 9/10(2006. 01)

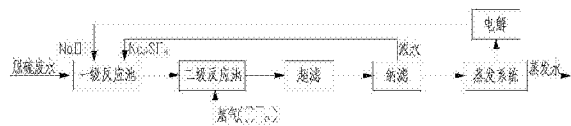
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种脱硫废水的资源化零排放处理工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种脱硫废水的资源化零排放处理工艺,包括(1)将脱硫废水输送至一级反应池,向其中投加含有氢氧化钠和硫酸钠的投加剂;(2)将一级反应池反应完成后的上清液输送至二级反应池,并向其中通入电厂净化后的烟气;(3)将二级反应池反应完成后的上清液输送至超滤装置,进行超滤;(4)经超滤处理后的废水输送至纳滤装置,进行纳滤,纳滤浓水作为含有硫酸钠的投加剂投加回用于一级反应池;(5)经纳滤处理后,将产水输送到蒸发系统进行浓缩,蒸发残液输送到电解装置,进行电解,电解后的电解液作为含有氢氧化钠的投加剂回用于一级反应池,蒸发冷凝水排出。本工艺投加剂可回收利用,处理成本低、出水水质高可回用于其它工艺。



1. 一种脱硫废水的资源化零排放处理工艺,包括如下步骤:

(1) 将脱硫废水输送至一级反应池,向所述一级反应池内投加含有氢氧化钠和硫酸钠的投加剂,以去除所述脱硫废水中的镁离子和钙离子;

(2) 将一级反应池反应完成后的上清液输送至二级反应池,并向二级反应池中通入电厂净化后的烟气,以进一步去除二级反应池内废水的硬度;

(3) 将二级反应池反应完成后的上清液输送至超滤装置,进行超滤;

(4) 经超滤处理后的废水输送至纳滤装置,进行纳滤,纳滤浓水作为含有硫酸钠的投加剂投加回用于一级反应池;

(5) 经纳滤处理后,将产水输送到蒸发系统进行浓缩,蒸发残液输送到电解装置,进行电解,电解后的电解液作为含有氢氧化钠的投加剂回用于一级反应池,蒸发冷凝水排出,回用于其它工艺。

2. 根据权利要求 1 所述的脱硫废水的资源化零排放处理工艺,其特征在于,

所述步骤 (5) 中,还包括将蒸发残液浓缩至氯化钠饱和状态后,输送至电解装置,电解得到氢氧化钠的步骤。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的脱硫废水的资源化零排放处理工艺,其特征在于,

所述步骤 (1) 中,向所述一级反应池内投加含有氢氧化钠和硫酸钠的投加剂至一级反应池内废水的 PH 大于 10.5,反应时间为 0.5 ~ 1h。

4. 根据权利要求 1-3 任一所述的脱硫废水的资源化零排放处理工艺,其特征在于,

所述步骤 (2) 中,所述烟道中 CO<sub>2</sub> 体积含量为 8 ~ 15%,所述烟道气通过烟道气压缩机压缩并经过烟道气洗涤器洗涤过滤后通入二级反应池中。

5. 根据权利要求 1-4 任一所述的脱硫废水的资源化零排放处理工艺,其特征在于,所述步骤 (3) 中,超滤进水的污染指数 SDI < 5。

6. 根据权利要求 1-5 任一所述的脱硫废水的资源化零排放处理工艺,其特征在于,所述步骤 (4) 中,纳滤进水的浊度 < 1.0 NTU,朗格利尔指数 LSI < 0。

7. 根据权利要求 1-6 任一所述的脱硫废水的资源化零排放处理工艺,其特征在于,所述步骤 (5) 中,还包括纳滤产水进蒸发系统前将 pH 用盐酸调制 6-8。

## 一种脱硫废水的资源化零排放处理工艺

### 技术领域

[0001] 本发明涉及水处理技术领域,具体涉及一种脱硫废水的资源化零排放处理工艺。

### 背景技术

[0002] 脱硫废水主要是锅炉烟气湿法脱硫(石灰石/石膏法)过程中吸收塔的排放水。废水中含有的杂质主要包括悬浮物、过饱和的亚硫酸盐、硫酸盐以及重金属,其中很多是国家环保标准中要求严格控制的第一类污染物。由于脱硫废水中钙镁硬度含量较高,传统技术以石灰/纯碱或烧碱/纯碱双碱法为主,产生氢氧化镁、碳酸钙沉淀析出,但其药剂投加量很大,运行成本较高,并且会引入大量的钙离子进一步增加了后续处理的难度和成本。

[0003] 例如,中国专利文献 CN104803521A 公开了一种脱硫废水的净化系统及净化工艺,该净化系统主要包括废水储存槽、通过废水输送管道与废水储存槽相连的一级反应槽、通过一级清液溢流管道与一级反应槽相连的二级反应槽、通过二级清液溢流管道与二级反应槽相连的净化水槽;净化工艺主要采用以下步骤:1)向一级反应槽中投加硫酸钠、石灰、NaCl 与  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  混盐;2)向二级反应槽中通入烟道气。该工艺采用低成本的石灰-烟道气替代现有技术的烧碱-纯碱工艺去除钙、镁离子,降低运行成本,并且回收烟道气中的  $\text{CO}_2$  用于净化脱硫废水,使  $\text{CO}_2$  变废为宝,减少废水净化成本,产生经济效益,节能环保。

[0004] 由于单纯使用硫酸钠对钙的去除不充分,因此上述方法仍不可避免的使用了石灰和 NaCl 与  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  混盐,但由于在一级反应池内引入了石灰使钙离子没有完全去除,并进一步引用了新的氯离子进入二级反应槽,而二级反应槽内的卤水淡化技术要求苛刻,需要硫酸钙处理饱和状态。并且石灰的加入需要加入过程的硫酸钠去消耗由于加入石灰而引入的钙离子,如此相互制约的物料加入条件,使处理结果并不理想,由于上述工艺的可控性差,无法进行后续的进一步处理,例如进行超滤或纳滤时容易堵塞膜孔,从而使其出水无法满足回用要求。

### 发明内容

[0005] 因此,本发明要解决的技术问题在于克服现有技术中由于一级反应池内添加投加剂引入大量杂质造成后续反应可控性差缺陷,从而提供一种脱硫废水的处理工艺。

[0006] 本发明所要解决的第二个技术问题在于克服现有技术中投加剂添加量大,资源浪费严重的问题,进而提供一种脱硫废水的处理工艺零排放处理工艺

[0007] 为此,本申请采取的技术方案为,

[0008] 一种脱硫废水的资源化零排放处理工艺,包括如下步骤,(1)将脱硫废水输送至一级反应池,向所述一级反应池内投加含有氢氧化钠和硫酸钠的投加剂,以去除所述脱硫废水中的镁离子和钙离子;(2)将一级反应池反应完成后的上清液输送至二级反应池,并向二级反应池中通入电厂净化后的烟气,以进一步去除二级反应池内废水的硬度;(3)将二级反应池反应完成后的上清液输送至超滤装置,进行超滤;(4)经超滤处理后的废水输送至纳滤装置,进行纳滤,纳滤浓水作为含有硫酸钠的投加剂投加回用于一级反应池;(5)经

纳滤处理后，将产水输送到蒸发系统进行浓缩，蒸发残液输送到电解装置，进行电解，电解后的电解液作为含有氢氧化钠的投加剂回用于一级反应池，蒸发冷凝水排出，回用于其它工艺。

[0009] 上述脱硫废水的资源化零排放处理工艺中，所述步骤(5)中，还包括将蒸发残液浓缩至氯化钠饱和状态后，输送至电解装置，电解得到氢氧化钠的步骤。

[0010] 上述脱硫废水的资源化零排放处理工艺中，所述步骤(1)中，向所述一级反应池内投加含有氢氧化钠和硫酸钠的投加剂至一级反应池内废水的PH大于10.5，反应时间为0.5~1h。

[0011] 上述脱硫废水的资源化零排放处理工艺中，所述步骤(2)中，所述烟道中CO<sub>2</sub>体积含量为8~15%，所述烟道气通过烟道气压缩机压缩并经过烟道气洗涤器洗涤过滤后通入二级反应池中。

[0012] 上述脱硫废水的资源化零排放处理工艺中，所述步骤(3)中，超滤进水的污染指数SDI<5。

[0013] 上述脱硫废水的资源化零排放处理工艺中，所述步骤(4)中，纳滤进水的浊度<1.0NTU，朗格利尔指数LSI<0。

[0014] 上述脱硫废水的资源化零排放处理工艺中，所述步骤(5)中，还包括纳滤产水进蒸发系统前将pH用盐酸调制6-8。

[0015] 本发明技术方案，具有如下优点：

[0016] 1. 本发明提供的脱硫废水的资源化零排放处理工艺，一级反应池中首次投加氢氧化钠和硫酸钠，摒弃了传统工艺中加入石灰引入大量钙离子影响后续工艺的弊端，增加了二级反应池内通入烟气去除钙离子的稳定性，经二级反应池处理后的出水，杂质离子含量少，容易进行超滤和/或纳滤工艺进一步净化水质，不易造成超滤和/或纳滤膜的堵塞。

[0017] 2. 本发明提供的脱硫废水的资源化零排放处理工艺，经纳滤处理后得到的浓相作用含有硫酸钠的投加剂，投加入一级反应池，回用于步骤(1)中，节省了投加剂的使用量，避免了后续工艺结垢。

[0018] 3. 本发明提供的脱硫废水的资源化零排放处理工艺，经蒸发处理后得到的残液浓缩至氯化钠饱和状态，经电解处理，产生氢氧化钠、氢气和氯气，将得到的氢氧化钠，投加入一级反应池，回用于步骤(1)中。进一步减少了一级反应池中药剂的投加量，节省了处理成本。同时，残液浓缩至氯化钠饱和状态的过程中对析出的杂盐进行回收。

[0019] 4. 本发明提供的脱硫废水的资源化零排放处理工艺，经过前述步骤的处理，蒸发处理后得到的杂盐采用电解进行了回收，解决了传统工艺蒸发结晶杂盐成分复杂无法回收利用的问题。本申请上述工艺步骤相互结合，处理得到的蒸发水杂质含量少，可作为印染、纺织业用水回用，同时盐离子进行回用，减少了投加剂的用量，节省了处理成本。

[0020] 5. 本发明提供的脱硫废水的资源化零排放处理工艺，经纳滤处理后得到的浓水作用含有硫酸钠的投加剂，投加入一级反应池，经电解处理，产生氢氧化钠，投加入一级反应池，从而保证工艺正常运行时，基本不用额外投加化学药剂，只是在系统初始运行时投加少量氢氧化钠及硫酸钠，在进蒸发系统之前根据需要投加盐酸调节pH值。

## 附图说明

[0021] 为了更清楚地说明本发明具体实施方式或现有技术中的技术方案,下面将对具体实施方式中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本发明的一些实施方式,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0022] 图 1 是本发明实施例 1 的工艺流程图;

### 具体实施方式

[0023] 为便于说明本申请的优点,如下实施例中采用的脱硫废水水质数据如下表 1 所示,其处理量为  $20\text{m}^3/\text{h}$ 。

#### [0024] 实施例 1

[0025] 如图 1 所示,本申请的脱硫废水处理工艺包括如下步骤,

[0026] (1) 将脱硫废水输送至一级反应池,向所述一级反应池内投加含有氢氧化钠和硫酸钠的投加剂至所述一级反应池内废水的 pH 值为 11,反应时间为 1h,以去除所述脱硫废水中的镁离子和钙离子;

[0027] (2) 将一级反应池反应完成后的上清液输送至二级反应池,并向二级反应池中通入电厂净化后的烟气( $\text{CO}_2$ 体积含量为 10%),以进一步去除二级反应池内废水的硬度;烟气的净化过程为,所述烟道气通过烟道气压缩机压缩并经过烟道气洗涤器洗涤过滤后通入二级反应池中。

[0028] (3) 将二级反应池反应完成后的上清液输送至超滤装置,进行超滤,其中超滤进水的污染指数 SDI 为 3,;

[0029] (4) 经超滤处理后的废水输送至纳滤装置,进行纳滤,其中,纳滤进水的浊度为 0.5NTU,朗格利尔指数  $\text{LSI}<0$ 。纳滤浓水作为含有硫酸钠的投加剂投加回用于一级反应池;

[0030] (5) 经纳滤处理后,将产水用盐酸调节 pH 值为 8 后,输送到蒸发系统进行浓缩,蒸发残液浓缩至氯化钠饱和状态后输送到电解装置,进行电解,电解后的电解液作为含有氢氧化钠的投加剂回用于一级反应池,蒸发冷凝水排出,回用于其它工艺。

[0031] 实施例 1 运行成本包括,一次性投加的氢氧化钠 3840 元,一次性投加的硫酸钠 125 元,等工艺稳定后,其氢氧化钠和硫酸钠分别来自于后续工艺中的电解产生的氢氧化钠和纳滤浓水,完全可以自给自足,不用再额外投加,此外,膜元件等消耗 0.8 元/吨水,电费及其他 39 元/吨水,因此,费用合计 39.8 元/吨水,成本消耗少。

#### [0032] 实施例 2

[0033] 如图 1 所示,本申请的脱硫废水处理工艺包括如下步骤,

[0034] (1) 将脱硫废水输送至一级反应池,向所述一级反应池内投加含有氢氧化钠和硫酸钠的投加剂至所述一级反应池内废水的 pH 值为 10.8,反应时间为 0.5h,以去除所述脱硫废水中的镁离子和钙离子;

[0035] (2) 将一级反应池反应完成后的上清液输送至二级反应池,并向二级反应池中通入电厂净化后的烟气( $\text{CO}_2$ 体积含量为 15%),以进一步去除二级反应池内废水的硬度;烟气的净化过程为,所述烟道气通过烟道气压缩机压缩并经过烟道气洗涤器洗涤过滤后通入二级反应池中。

[0036] (3) 将二级反应池反应完成后的上清液输送至超滤装置,进行超滤,其中超滤进水

的污染指数 SDI 为 4；

[0037] (4) 经超滤处理后的废水输送至纳滤装置,进行纳滤,其中,纳滤进水的浊度为 0.8NTU,朗格利尔指数  $LSI < 0$ 。纳滤浓水作为含有硫酸钠的投加剂投加回用于一级反应池；

[0038] (5) 经纳滤处理后,将产水用盐酸调节 pH 值为 7 后,输送到蒸发系统进行浓缩,蒸发残液浓缩至氯化钠饱和状态后输送到电解装置,进行电解,电解后的电解液作为含有氢氧化钠的投加剂回用于一级反应池,蒸发冷凝水排出,回用于其它工艺。

[0039] 实施例 2 运行成本包括,一次性投加的氢氧化钠 3840 元,一次性投加的硫酸钠 125 元,等工艺稳定后,其氢氧化钠和硫酸钠分别来自于后续工艺中的电解产生的氢氧化钠和纳滤浓水,完全可以自给自足,不用再额外投加,此外,膜元件等消耗 0.8 元 / 吨水,电费及其他 39 元 / 吨水,因此,费用合计 39.8 元 / 吨水,成本消耗少。

[0040] 实施例 3

[0041] 如图 1 所示,本申请的脱硫废水处理工艺包括如下步骤,

[0042] (1) 将脱硫废水输送至一级反应池,向所述一级反应池内投加含有氢氧化钠和硫酸钠的投加剂至所述一级反应池内废水的 pH 值为 11.5,反应时间为 45min,以去除所述脱硫废水中的镁离子和钙离子；

[0043] (2) 将一级反应池反应完成后的上清液输送至二级反应池,并向二级反应池中通入电厂净化后的烟气( $CO_2$  体积含量为 8%),以进一步去除二级反应池内废水的硬度;烟气的净化过程为,所述烟道气通过烟道气压缩机压缩并经过烟道气洗涤器洗涤过滤后通入二级反应池中。

[0044] (3) 将二级反应池反应完成后的上清液输送至超滤装置,进行超滤,其中超滤进水的污染指数 SDI 为 3；

[0045] (4) 经超滤处理后的废水输送至纳滤装置,进行纳滤,其中,纳滤进水的浊度为 0.5NTU,朗格利尔指数  $LSI < 0$ 。纳滤浓水作为含有硫酸钠的投加剂投加回用于一级反应池；

[0046] (5) 经纳滤处理后,将产水用盐酸调节 pH 值为 6 后,输送到蒸发系统进行浓缩,蒸发残液浓缩至氯化钠饱和状态后输送到电解装置,进行电解,电解后的电解液作为含有氢氧化钠的投加剂回用于一级反应池,蒸发冷凝水排出,回用于其它工艺。

[0047] 实施例 3 运行成本包括,一次性投加的氢氧化钠 3840 元,一次性投加的硫酸钠 125 元,等工艺稳定后,其氢氧化钠和硫酸钠分别来自于后续工艺中的电解产生的氢氧化钠和纳滤浓水,完全可以自给自足,不用再额外投加,此外,膜元件等消耗 0.8 元 / 吨水,电费及其他 39 元 / 吨水,因此,费用合计 39.8 元 / 吨水,成本消耗少。

[0048] 对比例 1

[0049] 依据专利文献 CN104803521A 中的工艺,对上述脱硫废水进行处理。其实例 1 和对比例 1 的处理效果如下表所示。

[0050]

项目	单位	进水含量	实施例 1 处理率	实施例 2 处理率	实施例 3 处理率	对比例 1 处理率
pH	—	6.4	—	—	—	—
电导率	ms/cm	46	—	—	—	—
COD	mg/L	210	98.6%	98.5%	98.6%	96.6%
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	3552	100%	100%	100%	98%
Cl <sup>-</sup>	mg/L	20076	99.4%	99.3%	99.2%	99.1%

[0051]

F <sup>-</sup>	mg/L	16.6	100%	100%	100%	100%
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	102	100%	100%	100%	100%
Ca	mg/L	1580	99.9%	99.9%	99.9%	99.9%
Mg	mg/L	4920	99.9%	99.9%	99.9%	99.9%
Al	mg/L	20	100%	100%	100%	85%
Cr	mg/L	2.2	100%	100%	100%	81%
Ni	mg/L	0.8	100%	100%	100%	82%
Zn	mg/L	3	100%	100%	100%	80%
Cd	mg/L	5.1	100%	100%	100%	80%
Cu	mg/L	8.3	100%	100%	100%	80%
Pb	mg/L	0	100%	100%	100%	80%
Hg	mg/L	1.5	100%	100%	100%	80%

[0052] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

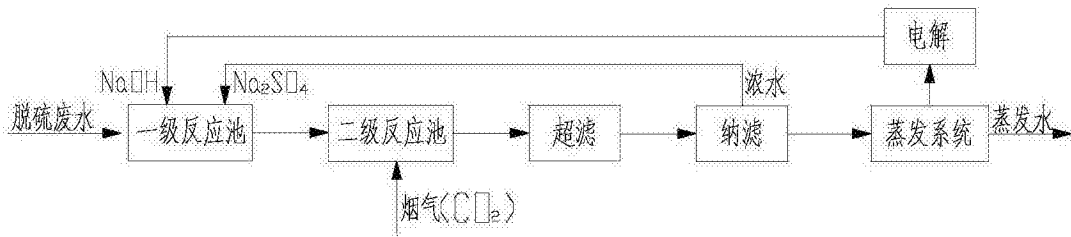


图 1