



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104743727 A

(43) 申请公布日 2015.07.01

(21) 申请号 201510141774.0

(22) 申请日 2015.03.27

(71) 申请人 山东大学

地址 250061 山东省济南市历下区经十路
17923 号

(72) 发明人 董勇 李广培 崔琳 王鹏
张立强 徐夕仁

(74) 专利代理机构 济南圣达知识产权代理有限公司 37221

代理人 赵妍

(51) Int. Cl.

C02F 9/10(2006.01)

B01D 53/76(2006.01)

B01D 53/64(2006.01)

C02F 103/18(2006.01)

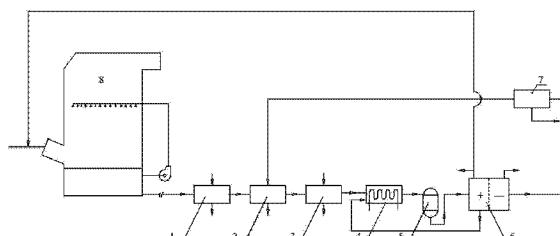
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种脱硫废水协同脱汞的系统与方法

(57) 摘要

本发明公开了一种脱硫废水协同脱汞的系统与方法，包括脱硫塔、杂质去除系统、浓缩装置、电解装置以及碱液存储装置，脱硫废水经过 SO_4^{2-} 去除，镁离子去除以及钙离子去除等杂质离子去除的过程，杂质离子去除后的脱硫废水经过深度净化后浓缩，经过浓缩的脱硫废水电解，电解产生的氯气通入脱硫塔的烟道中氧化汞单质，进而将烟气中的汞除去。该发明既解决了传统脱硫废水处理工艺出水水质含盐量多的问题，又可实现高效协同脱汞，同时还可获得应用广泛的 Cl_2 、 NaOH 溶液和清洁能源 H_2 。



1. 一种脱硫废水协同脱汞的系统,其特征在于:包括脱硫塔、杂质去除系统、浓缩装置、电解装置以及碱液存储装置,其中,脱硫塔的出口与杂质去除系统连接,杂质去除系统与浓缩装置连接,浓缩装置与电解装置连接,碱液存储装置分别与电解装置和杂质去除系统连接,电解装置还与所述脱硫塔的烟道连通。

2. 根据权利要求 1 所述的脱硫废水协同脱汞的系统,其特征在于:所述杂质去除系统包括依次相连的澄清池、镁回收池以及钙回收池。

3. 根据权利要求 1 所述的脱硫废水协同脱汞的系统,其特征在于:所述浓缩装置与电解装置之间还连接有离子交换树脂塔。

4. 根据权利要求 1 所述的脱硫废水协同脱汞的系统,其特征在于:所述电解装置为离子膜电解槽。

5. 一种脱硫废水协同脱汞的方法,包括以下步骤:脱硫废水经过 SO_4^{2-} 去除,镁离子去除以及钙离子去除等杂质离子去除的过程,杂质离子去除后的脱硫废水经过深度净化后浓缩,经过浓缩的脱硫废水电解,电解产生的氯气通入脱硫塔的烟道中氧化烟气中的汞单质,进而将烟气中的汞除去。

6. 根据权利要求 5 所述的脱硫废水协同脱汞的方法,其特征在于:在所述 SO_4^{2-} 去除过程中,在脱硫废水中加入 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,将 SO_4^{2-} 转化为沉淀 BaSO_4 ,经过 SO_4^{2-} 去除以后,脱硫废水中 SO_4^{2-} 的浓度为 0.4~0.6g/L。

7. 根据权利要求 5 所述的脱硫废水协同脱汞的方法,其特征在于:在所述镁离子去除过程中,向脱硫废水中加入 NaOH 溶液,加入的 NaOH 的量超过理论用量 6~12mg/L,将镁离子转化为难溶的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。

8. 根据权利要求 5 所述的脱硫废水协同脱汞的方法,其特征在于:在钙离子去除过程中,向脱硫废水中加入 Na_2CO_3 溶液,加入的 NaCO_3 的量超过理论用量 0.36~0.72g/L,将废水中的 Ca^{2+} 转化为难溶的 CaCO_3 。

9. 根据权利要求 1 所述的脱硫废水协同脱汞的方法,其特征在于:经过浓缩后的废水进行电解,电解得到的氢氧化钠中的一部分用于镁离子去除过程。

10. 根据权利要求 1 所述的脱硫废水协同脱汞的方法,其特征在于:所述浓缩过程为蒸发浓缩,所需热量由烟道中烟气提供。

一种脱硫废水协同脱汞的系统与方法

技术领域

[0001] 本发明属于废水处理技术领域，具体涉及一种脱硫废水协同脱汞的系统与方法。

背景技术

[0002] 我国是世界上最大的煤炭生产和消费国，2013年我国生产和消费的煤炭量分别占世界总量的47.4%和50.3%，长期以来煤炭在我国的一次能源结构中的比例高达70%以上，由此导致我国排放的SO₂有90%左右来自于燃煤。燃煤排放的大量SO₂对农作物、森林、建筑和人类健康造成了巨大危害，我国每年因SO₂的排放造成的经济损失达数千亿元。

[0003] 石灰石-石膏法烟气脱硫技术(WFGD)因其煤种适应范围广、脱硫效率高、脱硫剂利用率高、工艺成熟以及运行可靠性高等优势，成为现阶段世界范围内应用最为广泛的烟气脱硫工艺。该工艺过程中，烟气中的氯元素、工艺水中的氯元素和脱硫剂(石灰石)中的氯元素不断进入脱硫浆液且逐渐富集，浆液中高浓度的氯离子具有降低脱硫效率、加速设备腐蚀以及影响石膏品质等众多危害，因此在该工艺在运行过程中，为了维持系统稳定安全运行并保持较高的脱硫效率，必须排出一定量的废水。脱硫废水中的主要阴离子为Cl⁻和SO₄²⁻，通常石灰石-石膏法脱硫废水中氯离子浓度可高达20000mg/L，废水中浓度最高的阳离子是Ca²⁺和Mg²⁺。

[0004] 目前火电厂采用最多的脱硫废水处理方法是传统的化学沉淀法，该方法经过中和、沉降、絮凝和澄清等过程对废水进行处理，处理后的废水水质可以达到较高的标准。但是脱硫废水中的氯离子在该工艺处理过程中始终没有被分离出水体，因此该工艺处理后的废水中氯离子浓度依然很高，导致该法处理后的废水无法进入系统回收利用，且若废水中的氯离子不加治理直接排入江河，将会破坏水体的自然生态平衡，使水质恶化，导致渔业生产、水产养殖和淡水资源的破坏，严重时还会污染地下水和饮用水源。另外，水中氯化物浓度过高会对配水系统有腐蚀作用，如用于农业灌溉，则会使土壤发生盐化，并妨碍作物生长。综上，随着我国对水污染防治的愈加严格，湿法脱硫工艺不得不面对脱硫废水中氯离子去除的问题。

[0005] 据联合国环境规划署(UNEP)数据显示，全球每年向大气中排放汞污染物约5000吨，其中人为汞排放量约1930吨，燃煤是人为汞排放源的重要组成部分，约占45%。电厂作为燃煤大户，其汞排放问题日益受到人们关注。燃煤烟气中的汞主要包括三种形态：单质汞(Hg⁰)，氧化态汞(Hg²⁺)和颗粒态汞(Hg^p)。颗粒态汞(Hg^p)可以被静电除尘和布袋除尘等除尘设备脱除，氧化态汞(Hg²⁺)可以被烟气中飞灰吸附脱除或通过现有脱硫装置高效脱除。而单质汞(Hg⁰)由于具有较强的不溶性和稳定性难以脱除。因此，燃煤电厂烟气中汞的脱除效率极大地取决于汞的存在形态。

[0006] 基于以上分析，本发明利用电化学原理，将脱硫废水中的氯离子在离子膜电解槽中经过电解将其转化为氯气而得到去除，电解产生的氯气一部分送入脱硫塔前烟道把烟气中的单质汞(Hg⁰)氧化为易于被湿法脱硫系统脱除的氧化态汞(Hg²⁺)，既可解决传统脱硫废水处理工艺出水含盐量(尤其是氯离子)高的问题，又可实现现有湿法脱硫装置的协同

脱汞。

发明内容

[0007] 本发明要解决的技术问题为提供一种脱硫废水协同脱汞的系统与方法,解决现有脱硫废水处理工艺无法有效去除废水中氯离子导致废水含盐量高,从而无法回收利用或排放的问题,并可在现有湿法脱硫装置中实现高效协同脱汞。

[0008] 为了解决上述技术问题,本发明提出的技术方案是:

[0009] 一种脱硫废水协同脱汞的系统,包括脱硫塔、杂质去除系统、浓缩装置、电解装置以及碱液存储装置,其中,脱硫塔的出口与杂质去除系统连通,杂质去除系统与浓缩装置连接,浓缩装置与电解装置连接,碱液存储装置分别与电解装置和杂质去除系统连接,电解装置还与所述脱硫塔前的烟道连通。

[0010] 优选的,所述杂质去除系统包括依次相连的澄清池、镁回收池以及钙回收池。

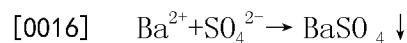
[0011] 优选的,所述浓缩装置与电解装置之间还连接有离子交换树脂塔。

[0012] 优选的,所述电解装置为离子膜电解槽。

[0013] 一种脱硫废水协同脱汞的方法,包括以下步骤:

[0014] 脱硫废水经过 SO_4^{2-} 去除,镁离子去除以及钙离子去除等杂质离子去除的过程,杂质离子去除后的脱硫废水经过深度净化后浓缩,经过浓缩的脱硫废水电解,电解产生的氯气通入脱硫塔的烟道中氧化汞单质,进而在脱硫塔内将烟气中的汞除去。

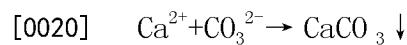
[0015] 优选的,在所述 SO_4^{2-} 去除过程中,在脱硫废水中加入 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,将 SO_4^{2-} 转化为 BaSO_4 沉淀, SO_4^{2-} 经过去除以后,脱硫废水中 SO_4^{2-} 的浓度为 0.4~0.6g/L。澄清后将废水中的悬浮物与新生成的 BaSO_4 一同去除。其反应机理为:



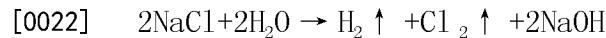
[0017] 优选的,在所述镁离子去除过程中,向脱硫废水中加入 NaOH 溶液,加入的 NaOH 的量超过理论用量 6~12mg/L,将镁离子转化为难溶的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。其反应机理为:



[0019] 优选的,在钙离子去除过程中,向脱硫废水中加入 Na_2CO_3 溶液,加入的 NaCO_3 的量超过理论用量 0.36~0.72g/L,将废水中的 Ca^{2+} 转化为难溶的 CaCO_3 。其反应机理为:



[0021] 优选的,浓缩后的废水进行电解,电解得到的氢氧化钠中的一部分用于镁离子的去除过程。电解反应为:



[0023] 优选的,所述浓缩过程为蒸发浓缩,所需热量由烟道中烟气的余热提供。

[0024] 经过杂质离子去除过程处理后的脱硫废水的主要成分为 NaCl ,将获得的 NaCl 溶液送入浓缩装置中进行蒸发浓缩,获得饱和的 NaCl 溶液;浓缩后的 NaCl 溶液经过离子交换树脂深度净化后,送入离子膜电解槽阳极室进行电解,电解槽阴极室出口获得的 NaOH 溶液一部分回钙回收池循环利用,另一部分作为副产品回收,阳极析出的氯气一部分可返喷至脱硫塔前部烟道,实现对烟气中单质汞 (Hg^0) 的氧化,另一部分可作为副产物回收利用,阴极析出的 H_2 可作为清洁回收利用。

[0025] NaCl 溶液中的氯离子由于受到阳离子膜的限制,不能进入阴极室而逐渐在阳极上

被氧化为氯气，溶液中的 Na^+ 在电场力作用下透过阳离子交换膜向阴极室移动，进入阴极室的 Na^+ 与阴极电解水产生的 OH^- 结合形成 NaOH ，同时在阴极上释放出氢气。

[0026] 本发明的优点是：

[0027] 1、本发明中设置离子膜电解槽，可以解决传统化学沉淀法无法有效去除脱硫废水中高浓度氯离子的问题。

[0028] 2、本发明可以将废水中的氯离子以 Cl_2 资源化处理并可实现协同脱汞，同时可获得应用广泛的 NaOH 和清洁能源 H_2 ，并且在杂质离子去除过程中可获得纯度较高的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 等副产品。

附图说明

[0029] 图 1 为本发明的流程图；

[0030] 图 2 为本发明的结构示意图。

[0031] 其中，1、澄清池，2、镁回收池；3、钙回收池，4、浓缩装置，5、离子交换树脂塔，6、电解装置，7、碱液存储装置，8、脱硫塔，9、杂质去除系统。

具体实施方式

[0032] 下面结合附图和具体实施例对本发明作进一步描述。

[0033] 如图 1 和图 2 所示，一种脱硫废水协同脱汞的系统，包括脱硫塔 8、杂质去除系统 9、浓缩装置 4、电解装置 6 以及碱液存储装置 7，其中，脱硫塔 8 的出口与杂质去除系统 9 连通，杂质去除系统 9 与浓缩装置 4 连接，浓缩装置 4 与电解装置 6 连接，碱液存储装置 7 分别与电解装置 6 和杂质去除系统 9 连接，电解装置 6 还与所述脱硫塔 8 的烟道连通。

[0034] 其中，杂质去除系统 9 包括依次相连的澄清池 1、镁回收池 2 以及钙回收池 3。浓缩装置 4 与电解装置 6 之间还连接有离子交换树脂塔 5。所述电解装置 6 为离子膜电解槽。

[0035] 本发明所述的脱硫废水协同脱汞的方法如下：

[0036] 一个 300MW 火电机组烟气量为 $112376\text{Nm}^3/\text{h}$ ，湿法脱硫装置废水水量为 $5\text{m}^3/\text{h}$ ，废水主要成分为： 17494.6mg/L Cl^- 、 $4328\text{mg/L SO}_4^{2-}$ 、 3843mg/L Ca^{2+} 和 3948mg/L Mg^{2+} 。

[0037] 在澄清池 1 中，投加 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (55.05kg/h)，将废水中的 SO_4^{2-} 转化为 BaSO_4 沉淀， BaSO_4 沉淀与废水中的悬浮物一同过滤除去；澄清池 1 出口的清液送入镁回收池 2，向清液中投加浓度为 32% (wt) 的 NaOH 溶液 ($0.076\text{m}^3/\text{h}$)，使废水中的 Mg^{2+} 形成难溶物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ，经过滤可得纯度较高的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (47.35kg/h)；分离出 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀后的清液导入钙回收池 3，并向其中投加 Na_2CO_3 (50.92kg/h)，使废水中的 Ca^{2+} 形成难溶的 CaCO_3 ，经过滤可获得纯度较高的 CaCO_3 (48.04kg/h)；分离出 CaCO_3 后的清液主要成分是浓度为 28.45g/L 的 NaCl 稀溶液 ($5.07\text{m}^3/\text{h}$)，把此 NaCl 溶液与离子膜电解槽阳极室出口的稀 NaCl 溶液 ($210\text{g/L}, 1.35\text{m}^3/\text{h}$) 混合后一同送至浓缩装置 4，在浓缩装置 4 内， NaCl 溶液不断浓缩至饱和，饱和 NaCl 溶液 ($317\text{g/L}, 1.35\text{m}^3/\text{h}$) 在离子交换树脂塔 5 内进行深度净化后，导入离子膜电解槽的阳极室，在离子膜电解槽内发生电解反应。在离子膜电解槽阳极板， Cl^- 不断被氧化为 Cl_2 (87.47kg/h)，一部分 Cl_2 (17kg/h) 送至脱硫塔前烟道将烟气中的单质汞氧化为易于脱除的氧化态汞，另一部分作为工业产品回收；阳极室出口稀 NaCl 溶液 ($210\text{g/L}, 1.35\text{m}^3/\text{h}$) 导出离子膜电解槽后与初步净化后的废水一同送入浓缩装置 4 浓缩后循环利用；进入阴极室的 Na^+ 与阴极

电解水产生的 OH⁻不断结合形成 NaOH(32% wt, 0.23m³/h), 阴极室出口的 NaOH 溶液导入碱液存储装置 7, 一部分 NaOH 溶液 (0.076m³/h) 送至镁回收池循环利用, 另一部分 NaOH 溶液 (0.154m³/h)) 作为副产物回收; 阴极上释放出 H₂(2.47kg/h) 作为清洁能源回收利用。

[0038] 上述虽然结合附图对本发明的具体实施方式进行了描述, 但并非对发明保护范围的限制, 所属领域技术人员应该明白, 在本发明的技术方案的基础上, 本领域技术人员不需要付出创造性劳动即可做出的各种修改或变形仍在本发明的保护范围内。

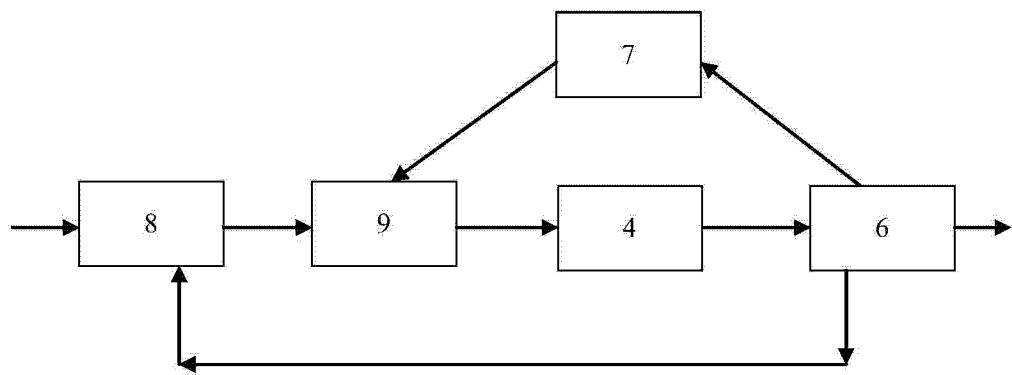


图 1

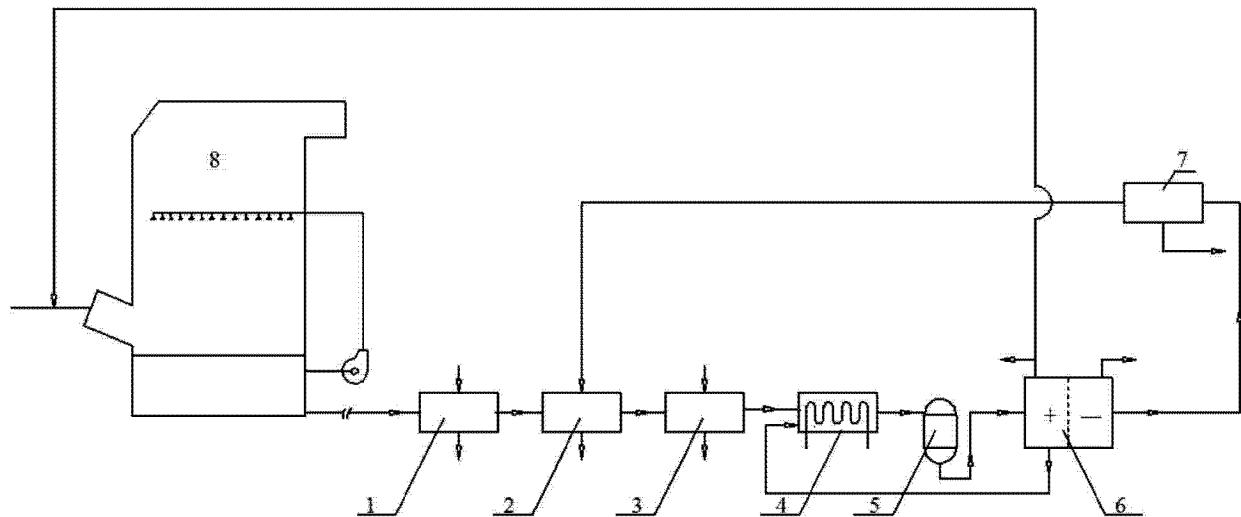


图 2