



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105236659 A

(43) 申请公布日 2016. 01. 13

(21) 申请号 201510752725. 0

(22) 申请日 2015. 11. 06

(71) 申请人 北京沃特尔水技术股份有限公司

地址 100000 北京市朝阳区华贸中心 8 号楼
101B 室

(72) 发明人 刘玲玲 李向杰 潘学杰 王大新
张承慈

(74) 专利代理机构 北京超凡志成知识产权代理
事务所(普通合伙) 11371

代理人 李进

(51) Int. Cl.

C02F 9/10(2006. 01)

C01F 5/40(2006. 01)

C01D 3/04(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种脱硫废水的纳滤处理方法

(57) 摘要

本发明提供了一种脱硫废水的纳滤处理方法,包括如下步骤:(A) 先将脱硫废水的 pH 调节至 8.5-9.5 之间,添加 TMT-15 以及碳酸钠以去除钙离子与重金属元素;(B) 经过上述步骤处理后的脱硫废水经过过滤后,进行纳滤处理得到分离液以及浓缩液;(C) 所述分离液结晶处理得到 NaCl 固体盐,所述浓缩液返回所述步骤(B) 中反复进行纳滤处理以使(A) 步骤中的所述脱硫废水中的 NaCl 的回收率达到 80% 以上,结晶处理得到 MgSO₄ 固体盐。本发明提供的脱硫废水的纳滤处理方法,处理方法简单、成本低、易于操作,操作条件温和,操作方法比较灵活,实现了脱硫废水中所含的多种无机盐的回收利用。

1. 一种脱硫废水的纳滤处理方法,其特征在于,包括如下步骤:

(A) 先将脱硫废水的 pH 调节至 8.5-9.5 之间,添加 TMT-15 以及碳酸钠以去除钙离子与重金属元素;

(B) 经过上述步骤处理后的脱硫废水经过过滤后,进行纳滤处理得到分离液以及浓缩液;

(C) 所述分离液结晶处理得到 NaCl 固体盐,所述浓缩液返回所述步骤 (B) 中反复进行纳滤处理以使 (A) 步骤中的所述脱硫废水中的 NaCl 的回收率达到 80% 以上,结晶处理得到 $MgSO_4$ 固体盐。

2. 根据权利要求 1 所述的一种脱硫废水的纳滤处理方法,其特征在于,所述步骤 (A) 中,脱硫废水的 pH 调节至 9-9.3 之间。

3. 根据权利要求 2 所述的一种脱硫废水的纳滤处理方法,其特征在于,所述步骤 (A) 中,通过投加氢氧化钠来调节 pH 值,一边投加一边进行搅拌,搅拌的速率控制在 50-100rad/min。

4. 根据权利要求 1 所述的一种脱硫废水的纳滤处理方法,其特征在于,所述步骤 (B) 中,过滤包括砂滤、多介质过滤以及超滤中的一种或几种方法的结合。

5. 根据权利要求 1 所述的一种脱硫废水的纳滤处理方法,其特征在于,所述步骤 (B) 中,脱硫废水经过过滤后与进行纳滤处理之间还包括如下步骤:将经过过滤后的脱硫废水进行反渗透浓缩处理得到 RO 产水以及 RO 浓水,RO 产水直接回用,RO 浓水进行纳滤处理。

6. 根据权利要求 5 所述的一种脱硫废水的纳滤处理方法,其特征在于,所述步骤 (B) 中,反渗透浓缩处理设计为多级。

7. 根据权利要求 1 所述的一种脱硫废水的纳滤处理方法,其特征在于,所述步骤 (C) 中,所述分离液结晶处理的温度控制在 80-95°C。

8. 根据权利要求 7 所述的一种脱硫废水的纳滤处理方法,其特征在于,所述步骤 (C) 中,结晶处理后的母液返回所述步骤 (A) 中与脱硫废水合并。

9. 根据权利要求 1 所述的一种脱硫废水的纳滤处理方法,其特征在于,所述步骤 (C) 中,所述浓缩液反复进行纳滤处理以使 (A) 步骤中的所述脱硫废水中的 NaCl 的回收率达到 85% 以上。

10. 根据权利要求 9 所述的一种脱硫废水的纳滤处理方法,其特征在于,所述步骤 (C) 中,所述浓缩液结晶处理的温度控制在 80-95°C。

一种脱硫废水的纳滤处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及工业废水处理领域,具体而言,涉及一种脱硫废水的纳滤处理方法。

背景技术

[0002] 要说电厂里面最脏的水是什么,那就是脱硫废水,脱硫废水本身呈弱酸性,钙镁离子的含量很高,现有技术中针对脱硫废水的处理方法主要是以化学-机械沉降方法分离重金属和其它可沉淀物(如氟化物、亚硫酸盐、硫酸盐等)。目前国内典型的废水处理工艺均是基于脱硫废水的排放特征衍生而来的,因此,传统的脱硫废水处理工艺流程一般由废水处理系统、污泥脱水系统、化学加药系统等三大部分组成。其中,废水处理系统由三联箱(中和箱、沉降箱、絮凝箱)、浓缩澄清池、出水池三部分组成。

[0003] 这种普通的三联箱技术,也就是传统的混凝澄清综合处理技术,只能做到简单的预处理,为了实现脱硫废水中的盐分的结晶处理,后续结晶器的负荷很大,这样无形之中增加了电厂中的蒸汽、电、循环水等各种公用工程的能耗,而且采用大量的化学药剂,对环境以及人体健康均有危害。另外脱硫废水中还会含有多种可回收利用的无机盐等物质,直接处理排放不仅造成了资源的浪费,而且还需另寻排放点,增加了操作成本。

[0004] 有鉴于此,特提出本发明。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种脱硫废水的纳滤处理方法,所述的脱硫废水的纳滤处理方法提供了一种新颖的组合处理方式,具有处理方法简单、成本低、易于操作,操作条件温和,操作方法比较灵活,实现了脱硫废水中所含的多种无机盐的回收利用,降低了操作成本,创造了一定的经济价值,整个废液处理过程中无任何污染源排放,充分绿色环保,值得推广应用。

[0006] 为了实现本发明的上述目的,特采用以下技术方案:

[0007] (A) 先将脱硫废水的 pH 调节至 8.5-9.5 之间,添加 TMT-15 以及碳酸钠以去除钙离子与重金属元素;

[0008] (B) 经过上述步骤处理后的脱硫废水经过过滤后,进行纳滤处理得到分离液以及浓缩液;

[0009] (C) 所述分离液结晶处理得到 NaCl 固体盐,所述浓缩液返回所述步骤 (B) 中反复进行纳滤处理以使 (A) 步骤中的所述脱硫废水中的 NaCl 的回收率达到 80% 以上,结晶处理得到 MgSO₄ 固体盐。

[0010] 现有技术中,脱硫废水的处理工艺一般是基于脱硫废水的排放特征衍生而来的,因此,传统的脱硫废水处理工艺流程一般由废水处理系统、污泥脱水系统、化学加药系统等三大部分组成。其中,废水处理系统由三联箱(中和箱、沉降箱、絮凝箱)、浓缩澄清池、出水池三部分组成。但是这种处理方法本身能耗高,无形之中增加了运行成本,而且还会污染环境,另外脱硫废水中还会含有多种可回收利用的无机盐等物质,直接处理排放不仅造成

了资源的浪费,而且还需另寻排放点,增加了操作成本,现有技术中即使对无机盐进行了结晶回收处理,也是以混盐的形式存在,降低了其本身应用价值。因此寻求一种能耗低、能够运行平稳而且绿色环保的脱硫废水处理技术迫在眉睫,同时可以回收利用纯度很高的无机盐,也是在为全人类赖以生存的家园造福。鉴于现实的迫切需要以及现有脱硫废水处理技术的诸多技术缺陷,本发明提供了一种脱硫废水的纳滤处理方法。

[0011] 本发明的脱硫废水处理方法工艺操作简单,绿色环保,只需先将脱硫废水的 pH 进行调节后并去除钙离子以及重金属元素,然后经过过滤、纳滤的步骤分别结晶处理得到纯盐即可。其中,脱硫废水的 pH 值必须要严格控制在 8.5-9.5 之间,因为如果 pH 值过高,会影响后续重金属元素的去除,还会将镁元素以沉淀形式清除出体系中,影响后续镁盐的回收利用,相应的如果 pH 值过低,钙离子的去除会不完全,因此 pH 值的调整范围需要控制在适宜的数值范围为好, pH 值进一步优选的范围为 9-9.3 之间,例如还可以为 8.6、8.7、8.8、8.9、9.1 以及 9.2 等。本发明的药剂只需添加 TMT-15 以及碳酸钠去除钙离子与重金属元素,并不需要像现有技术一样还要添加石灰,为了充分保留体系中的镁离子,药剂的加量没有具体的要求,只要能实现去除的目的即可。

[0012] 另外,利用纳滤膜对二价离子(如钙离子、镁离子和硫酸根离子等)和多价离子有很好的截留性的特性,将一价离子很好的浓缩出来,后续结晶就可得到纯度较高的 NaCl 固体盐,一般结晶的操作温度控制在 80-95℃,不宜太高,通过不断的蒸发浓缩冷却结晶实现 NaCl 固体盐的析出。而被截留于纳滤膜一侧的浓缩液含有 Mg^{2+} , SO_4^{2-} 等二价离子,以及少量的 Na^+ , Cl 离子,通过反复返回到纳滤膜进行浓缩提浓并减少浓缩液中的一价离子的含量,这样能保证浓缩液中的一价离子尽量去产水侧进行结晶回收,当脱硫废水中 NaCl 的回收率达到 80% 以上,即可保证 80% 以上的 NaCl 透过纳滤膜进入产水侧时,可对浓缩液进行结晶处理,结晶处理的温度控制在 80-95℃,此时结晶的温度控制尤为重要,因为要保证 $MgSO_4$ 固体盐完全析出,而没有 Na_2SO_4 固体盐的析出,否则如果形成混盐失去了其利用价值,通过准确的结晶条件的控制,得到的 $MgSO_4$ 固体盐纯度可以达到 90% 以上,只是含有少量的 Na_2SO_4 ,并不影响正常销售使用,对于品质要求高的客户,也可进一步纯化后再使用。为了进一步优化纳滤分离液与浓缩液的质量,浓缩液反复进行纳滤处理以使分离液中 NaCl 的回收率最好达到 85% 以上,这样可以更高效的回收脱硫废水中的一价盐以及二价盐。

[0013] 还有,结晶处理后的母液返回所述步骤(A)中与脱硫废水合并,以实现在系统中反复循环后达到提高固体盐的回收率的目的。

[0014] 由此可见整个脱硫废水的处理工艺基本不需要添加太多化学药剂,以纳滤处理为核心,在实现绿色环保零排放处理废水的基础上,还对无机盐实现了回收利用,可谓一举两得,是个针对脱硫废水处理比较有效的工艺路线,值得后续借鉴应用,填补了该领域中的相关技术空白。其中,纳滤处理的运行压力最好在 2.5-4.0MPa,可以更加高效的截留废水中钙、镁等离子,大大降低水垢形成的可能性。同时,纳滤技术具有绿色环保,不会对环境造成污染的优点。

[0015] 在本发明中,调节 pH 所用的试剂一般选用氢氧化钠,因为中和反应本身放热,最好一边投加一边搅拌,搅拌的速率控制在 50-100rad/min 不宜过快,搅拌速率过快容易形成飞溅,而且中和效果也会受到影响。所用的氢氧化钠也最好配制成溶液后进行添加,但是氢氧化钠的溶液浓度不宜太低,否则会将太多废水引入体系中,增加后续处理负担。

[0016] 优选地,在进行纳滤处理之前也会经过精细的深层过滤以去除悬浮物,降低浊度,过滤的方法包括砂滤、多介质过滤以及超滤中的一种或几种方法的结合。

[0017] 值得注意的在于,所述步骤(B)中,脱硫废水经过过滤后与进行纳滤处理之间还包括如下步骤:将经过过滤后的脱硫废水进行反渗透浓缩处理得到RO产水以及RO浓水,RO产水直接回用,RO浓水进行纳滤处理。首先RO浓缩处理一定要在纳滤之前,即按照过滤、RO浓缩、纳滤处理的步骤进行,因为RO浓缩膜比较容易结垢,因此最好在脱硫废水浓度不太高的状况下先通过RO膜,如果浓度太大会造成膜结垢不畅通,无法正常运行,因此需要先RO浓缩再进行纳滤处理,按照这个顺序进行。

[0018] 其中,反渗透浓缩处理方法可将浓水的含盐量由5000-10000mg/L提升至50000-70000mg/L,可提高进一步浓缩的效果,减轻后续浓缩处理负担。反渗透的产水作为工业回用水直接使用,不用额外寻找其他处理方法,不但节约了人力物力,还降低了废水处理成本,这种优势是现如今任何一种废水处理方法所不能比拟的。这样将纳滤与反渗透处理结合,即保证了产水的水质可直接回用,又提高了浓缩液的浓度,一举两得,非常环保。如果对于品质要求比较高的用户,反渗透浓缩处理还可设计为多级处理。

[0019] 反渗透可采用碟管式反渗透膜处理或者卷式反渗透膜处理,碟管式反渗透膜本身通道宽:膜片之间的通道(导流盘)为6mm,而常规膜组件只有0.2mm;流程短:液体在膜表面的流程仅7cm,而常规膜组件为100cm;湍流行:由于高压的作用,渗滤液打到导流盘上的凸点后形成高速湍流,这种湍流的冲刷下,膜表面不易沉降污染物,在常规膜组件中,网状支架会截留污染物,造成静水区从而带来膜片的污染。碟管式反渗透可以容忍较高的悬浮物SS/SDI/高回收率,泥浆水进入后都不容易堵塞,另外碟管式反渗透膜还有其他特点,比如预处理简单、进水水质要求低、回收率高、脱盐率高,操作压力高、排污强、流体通道宽、维修清洗耐受性高、维修更换简单方便,还有运行费用低、占地面积小,适用范围广,其浓缩倍率比卷式膜要高,如果对于要求不是很高的用户,不需要采用碟管式反渗透,直接采用卷式膜即可满足要求。

[0020] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0021] (1) 本发明在对脱硫废水进行处理过程中,主要流程为预处理-浓缩-结晶,虽然其中有些废水处理方法属于常规操作,但是特定的组合方式是发明要保护的重点,摒弃了以往采用普通的三联箱技术这种简单落后的方式处理,这个脱硫废水的处理工艺路线均是发明人通过实践优化出的较优方式,后续应用时可根据不同工况在本发明的方案的指导下进行选择,具有一定的指导意义和借鉴意义,为脱硫废水处理领域提供了系统的可参考处理方法;

[0022] (2) 本发明的脱硫废水的纳滤处理方法,提供了一种新颖的组合处理方式,具有处理方法简单、成本低、易于操作,操作条件温和,操作方法比较灵活,实现了脱硫废水中所含的多种无机盐的回收利用,降低了操作成本,创造了一定的经济价值,整个废液处理过程中无任何污染源排放,充分绿色环保,值得广泛应用;

[0023] (3) 本发明的脱硫废水的纳滤处理工艺基本不添加太多化学药剂,以纳滤处理为核心,在实现绿色环保零排放处理废水的基础上,还对无机盐实现了回收利用,可谓一举两得,是个针对脱硫废水处理比较有效的工艺路线,值得后续借鉴应用,填补了该领域中的相关技术空白。

具体实施方式

[0024] 下面将结合实施例对本发明的实施方案进行详细描述,但是本领域技术人员将会理解,下列实施例仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0025] 实施例 1

[0026] 1) 预处理:原水为FGD排放的脱硫废水并被处理后的洁净含盐水 $18\text{m}^3/\text{h}$ 以及凝结水精处理混床和化补水混床再生排放含盐水 $4\text{m}^3/\text{h}$,采用原水泵输送到中和池中,缓慢倒入氢氧化钠固体,pH计显示其pH在8.5-9.5之间即可停止操作,然后用泵输送至澄清池中,在澄清池中投加碳酸钠以及TMT-15药剂去除钙离子和重金属元素,使水中 Ca^{2+} 形成 CaCO_3 沉淀,然后从澄清池中出来的产水进入多介质过滤器去除大部分的悬浮物,由此完成了水质软化操作。整个水质软化系统按照 $26.4\text{m}^3/\text{h}$ 配置,而正常设计进水量为 $22\text{m}^3/\text{h}$,因此系统配置满足设计水量的120%负荷,后续处理系统也考虑按照设计水量的120%负荷,以保证水量波动时能够保证系统的稳定运行;

[0027] 2) 浓缩处理:经上述步骤处理后的软化水进入纳滤软化装置进行处理,纳滤处理的运行压力为4.0MPa,纳滤软化分离液得到的主要成分为NaCl的浓缩溶液,纳滤软化浓缩液主要得到的是含 MgSO_4 、 Na_2SO_4 的浓缩溶液,且浓缩液需要不断返回纳滤软化装置进水处以提浓,直到脱废水进水中NaCl的回收率达到80%以上,即可对浓缩液进行结晶处理,结晶处理的方法为选用结晶器分别对浓缩液以及分离液进行结晶处理;

[0028] 3) 结晶处理:将分离液与浓缩液分别经过汽提塔蒸发初结晶后并从汽提塔底部的出液去往结晶器,分离液结晶的温度控制在 80°C ,浓缩液结晶的温度控制在 80°C 以保证析出的 MgSO_4 的纯度在90%以上,从结晶器析出的固体颗粒分别经离心机脱水干燥后,由振动输送机输送至结晶盐包装车间进一步处理,包装好的 MgSO_4 盐、NaCl盐纯度很高,可以直接形成销售。

[0029] 实施例 2

[0030] 1) 预处理:原水为FGD排放的脱硫废水并被处理后的洁净含盐水 $18\text{m}^3/\text{h}$ 以及凝结水精处理混床和化补水混床再生排放含盐水 $4\text{m}^3/\text{h}$,采用原水泵输送到中和池中,缓慢投加氢氧化钠溶液,且一边投加一边进行搅拌,搅拌的速率控制在 $100\text{rad}/\text{min}$,pH计显示其pH在9-9.3之间即可停止操作,然后用泵输送至澄清池中,在澄清池中投加碳酸钠以及TMT-15药剂去除钙离子和重金属元素,使水中 Ca^{2+} 形成 CaCO_3 沉淀,然后从澄清池中出来的产水进入多介质过滤器和砂滤装置去除水中大部分的悬浮物,由此完成了水质软化操作。整个水质软化系统按照 $26.4\text{m}^3/\text{h}$ 配置,而正常设计进水量为 $22\text{m}^3/\text{h}$,因此系统配置满足设计水量的120%负荷,后续处理系统也考虑按照设计水量的120%负荷,以保证水量波动时能够保证系统的稳定运行;

[0031] 2) 浓缩处理:经砂滤装置后的软化水进入反渗透浓缩装置处理得到RO产水以及RO浓水,RO产水直接回用,RO浓水进入纳滤软化装置进行处理,纳滤处理的运行压力为2.5-(太小了,最少得3.5)MPa,纳滤软化分离液得到的主要成分为NaCl的浓缩溶液,纳滤软化浓缩液主要得到的是含 MgSO_4 、 Na_2SO_4 的浓缩溶液,且浓缩液需要不断返回纳滤软化装

置进水处以提浓,直到脱硫废水进水中 NaCl 的回收率达到 85% 以上,即可对浓缩液进行结晶处理,结晶处理的方法为选用结晶器分别对浓缩液以及分离液进行结晶处理;

[0032] 3) 结晶处理:将分离液与浓缩液分别经过汽提塔蒸发初结晶后并从汽提塔底部的出液去往结晶器,分离液结晶的温度控制在 95℃,浓缩液结晶的温度控制在 95℃ 以保证析出的 $MgSO_4$ 的纯度在 92% 以上,从结晶器析出的固体颗粒分别经离心机脱水干燥后,由振动输送机输送至结晶盐包装车间进一步处理,包装好的 $MgSO_4$ 盐、NaCl 盐纯度很高,可以直接形成销售,结晶处理留下的母液返回与原水合并。

[0033] 实施例 3

[0034] 1) 预处理:原水为 FGD 排放的脱硫废水并被处理后的洁净含盐水 $18m^3/h$ 以及凝结水精处理混床和化补水混床再生排放含盐水 $4m^3/h$,采用原水泵输送到中和池中,缓慢投加氢氧化钠溶液,且一边投加一边进行搅拌,搅拌的速率控制在 $50rad/min$,pH 计显示其 pH 在 9.2 时即可停止操作,然后用泵输送至澄清池中,在澄清池中投加碳酸钠以及 TMT-15 药剂去除钙离子和重金属元素,使水中 Ca^{2+} 形成 $CaCO_3$ 沉淀,然后从澄清池中出来的产水依次进入超滤装置和砂滤装置去除水中大部分的悬浮物,由此完成了水质软化操作。整个水质软化系统按照 $26.4m^3/h$ 配置,而正常设计进水量为 $22m^3/h$,因此系统配置满足设计水量的 120% 负荷,后续处理系统也考虑按照设计水量的 120% 负荷,以保证水量波动时能够保证系统的稳定运行;

[0035] 2) 浓缩处理:经砂滤装置后的软化水进入反渗透浓缩装置处理得到 RO 产水以及 RO 浓水,反渗透浓缩装置设计为多级,RO 产水直接回用,RO 浓水进入纳滤软化装置进行处理,纳滤处理的运行压力为 $-3MPa$,纳滤软化分离液得到的主要成分为 NaCl 的浓缩溶液,纳滤软化浓缩液主要得到的是含 $MgSO_4$ 、 Na_2SO_4 的浓缩溶液,且浓缩液需要不断返回纳滤软化装置进水处以提浓,直到脱硫废水中 NaCl 的回收率达到了 88%,即可对浓缩液进行结晶处理,结晶处理的方法为选用结晶器分别对浓缩液以及分离液进行结晶处理;

[0036] 3) 结晶处理:将分离液与浓缩液分别经过汽提塔蒸发初结晶后并从汽提塔底部的出液去往结晶器,分离液结晶的温度控制在 90℃,浓缩液结晶的温度控制在 90℃ 以保证析出的 $MgSO_4$ 的纯度在 91% 以上,从结晶器析出的固体颗粒分别经离心机脱水干燥后,由振动输送机输送至结晶盐包装车间进一步处理,包装好的 $MgSO_4$ 盐、NaCl 盐纯度很高,可以直接形成销售,结晶处理留下的母液返回与原水合并。

[0037] 尽管已用具体实施例来说明和描述了本发明,然而应意识到,在不背离本发明的精神和范围的情况下可以作出许多其它的更改和修改。因此,这意味着在所附权利要求中包括属于本发明范围内的所有这些变化和修改。