



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107758962 A

(43)申请公布日 2018.03.06

(21)申请号 201711082928.9

C02F 103/18(2006.01)

(22)申请日 2017.11.07

(71)申请人 博天环境工程(北京)有限公司

地址 100082 北京市海淀区西直门北大街
60号首钢国际大厦12层1211室

申请人 博天环境集团股份有限公司

(72)发明人 俞彬 张彦海 王玉慧 张英
刘凯男

(74)专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事
务所(普通合伙) 11413

代理人 张函 王春伟

(51)Int. Cl.

C02F 9/10(2006.01)

C01D 3/04(2006.01)

C01F 5/40(2006.01)

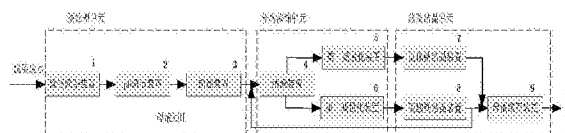
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种从脱硫废水中制取硫酸镁的系统

(57)摘要

本发明实施例提供了一种从脱硫废水中制取硫酸镁的系统,其特征在于,包括:预处理单元、分离浓缩单元及蒸发结晶单元;经过预处理单元去除脱硫废水中的钙和重金属,在经过分离浓缩单元将一价盐和二价盐进行分离,最后通过蒸发结晶单元制得氯化钠结晶盐和七水合硫酸镁。本发明与传统脱硫废水处理相比,省去了对废水中镁的去除,从而节省了前期药剂的投加种类及投加量,节省了处理成本,后续通过纳滤对脱硫废水进行预分盐,降低后续蒸发结晶处理难度,可以获得高纯度的氯化钠及硫酸镁结晶盐,提高了产品附加值,提高了企业收益,本工艺通过在前期节省药剂投加,后期提高产品收益,从而使运行成本降低,减轻企业负担。



1. 一种从脱硫废水中制取硫酸镁的系统,其特征在于,包括:预处理单元、分离浓缩单元及蒸发结晶单元,其中,

所述预处理单元包括:除钙除杂装置、pH调节装置及超滤装置;所述除钙除杂装置设置有废水进水口、出水口,所述pH调节装置设置有进水口、出水口,所述超滤装置设置有进水水箱、产水水箱;所述pH调节装置的进水口与所述除钙除杂装置的出水口连接,所述超滤装置的进水水箱与所述pH调节装置的出水口连接;

所述分离浓缩单元包括:纳滤装置、第一减量化装置及第二减量化装置;所述纳滤装置设置有进水水箱、产水水箱、浓水水箱,所述第一减量化装置设置有进水口、产水水箱、浓水水箱,所述第二减量化装置设置有进水口、产水水箱、浓水水箱;所述纳滤装置的进水水箱与所述超滤装置的产水水箱连接,所述第一减量化装置的进水口与所述纳滤装置的产水水箱连接,所述第二减量化装置的进水口与所述纳滤装置的浓水水箱连接;

所述蒸发结晶单元包括:氯化钠结晶装置、硫酸镁结晶装置及母液缓存装置;其中,所述氯化钠结晶装置设置有进水口、母液出口,所述硫酸镁结晶装置设置有进水口、母液出口,所述母液缓存装置设置有进水口、出水口;所述氯化钠结晶装置的进水口与所述第一减量化装置的浓水水箱连接,所述硫酸镁结晶装置的进水口与所述第二减量化装置的浓水水箱连接,所述母液缓存装置的进水口分别与所述氯化钠结晶装置的母液出口和所述硫酸镁结晶装置的母液出口连接。

2. 根据权利要求1所述的系统,其特征在于,所述除钙除杂装置包括:混凝沉淀设备。

3. 根据权利要求3所述的系统,其特征在于,所述混凝沉淀设备包括:依次连接的混合池、絮凝池和沉淀池。

4. 根据权利要求1所述的系统,其特征在于,所述第一减量化装置包括:

高压反渗透装置、电渗析装置、卷式高压膜装置、或碟管式反渗透装置。

5. 根据权利要求1所述的系统,其特征在于,所述第二减量化装置包括:碟管式反渗透装置。

6. 根据权利要求1所述的系统,其特征在于,所述氯化钠结晶装置包括:多效蒸发器或MVR蒸发器。

7. 根据权利要求1所述的系统,其特征在于,所述硫酸镁结晶装置包括:蒸发浓缩装置和冷冻结晶装置。

一种从脱硫废水中制取硫酸镁的系统

技术领域

[0001] 本发明涉及水处理技术领域,特别是涉及一种从脱硫废水中制取硫酸镁的系统。

背景技术

[0002] 脱硫废水主要是锅炉烟气湿法脱硫(石膏法/氧化镁法)过程中吸收塔的排放水。为了维持脱硫装置浆液循环系统物质的平衡,防止烟气中可溶部分即氯浓度超过规定值和保证石膏质量,必须从系统中排放一定量的废水,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。

[0003] 在中国,基于水资源紧缺和水污染形势严重逐渐提出ZLD(废水零排放Zero Liquid Discharge,简称ZLD)概念,ZLD是首先由欧美经济发达的国家于20世纪70年代提出的概念,相比国外的技术,在不到20年时间内,虽然取得一些进步,但是与国外的差距较大。我国是以煤炭资源为基础进行电能转换的大国,2014年底,火力发电厂占能源结构的70%,我国火力发电厂取水量约占总工业取水量的30%-40%。为了节约水资源,治理环境污染,国家有关部门出台一系列政策,对火电厂生产的总体目标要求实现零排放,燃煤电厂废水零排放是电厂用水的最高水平。

[0004] 火电厂废水零排放概念,很多电厂曾做过许多尝试和研究,部分宣称实现了废水零排放。实际上,这些电厂仅仅实现部分废水的减排,或仅仅实现了部分种类废水处理后回用,而其他废水如循环冷却系统排污水、脱硫废水、非经常性废水等处理后则直接排放或部分用于干灰加湿,没有真正实现废水零排放。从可持续发展的观点看,随着水资源日益的匮乏,环保要求的逐步严格,废水的零排放是电厂用水发展的一种趋势。

[0005] 电厂排放的各种废水中,脱硫废水最为难处理,主要体现在硬度高,悬浮物高,含盐量高同时腐蚀性较强且水质水量波动性较大,目前国内脱硫方法主要为以石灰石、生石灰为基础的钙法及以氧化镁为基础的镁法,由于燃煤电厂运行工况,使用煤的品质以及脱硫剂品质的影响,国内不同燃煤电厂的脱硫废水水质有很大的不同,其中水中的硬度主要来源于脱硫剂及电厂所用煤,根据硬度组成中钙、镁离子的不同,可以将脱硫废水分为三类:第一类废水水质是钙低镁高,第二类是钙镁离子数量相当,第三类是钙高镁低。

[0006] 目前,主流的脱硫废水零排放工艺包括以下步骤:1)脱硫废水预处理除杂,去除水中的硬度及重金属,使脱硫废水中的钙、镁离子和重金属离子生成氢氧化物沉淀;2)经过预处理后的脱硫废水经过滤进入膜浓缩系统,实现脱硫废水的减量化;3)蒸发结晶技术实现废水的固液分离,获取蒸发冷凝水和可回用盐,实现脱硫废水的零排放。然而上述工艺获得的结晶盐为氯化钠、硫酸钠,目前工业级氯化钠价格约60~100元/吨,高纯度的硫酸钠价格在400元/吨,经济效益差。

发明内容

[0007] 本发明实施例的目的在于提供一种从脱硫废水中制取硫酸镁的系统,以实现脱硫

废水零排放和资源化再利用,提高产品附加值。具体技术方案如下:

[0008] 本发明实施的一方面,提供了一种从脱硫废水中制取硫酸镁的系统,包括:预处理单元、分离浓缩单元及蒸发结晶单元,其中,

[0009] 所述预处理单元包括:除钙除杂装置、pH调节装置及超滤装置;所述除钙除杂装置设置有废水进水口、出水口,所述pH调节装置设置有进水口、出水口,所述超滤装置设置有进水水箱、产水水箱;所述pH调节装置的进水口与所述除钙除杂装置的出水口连接,所述超滤装置的进水水箱与所述pH调节装置的出水口连接;

[0010] 所述分离浓缩单元包括:纳滤装置、第一减量化装置及第二减量化装置;所述纳滤装置设置有进水水箱、产水水箱、浓水水箱,所述第一减量化装置设置有进水口、产水水箱、浓水水箱,所述第二减量化装置设置有进水口、产水水箱、浓水水箱;所述纳滤装置的进水水箱与所述超滤装置的产水水箱连接,所述第一减量化装置的进水口与所述纳滤装置的淡水水箱连接,所述第二减量化装置的进水口与所述纳滤装置的浓水水箱连接;

[0011] 所述蒸发结晶单元包括:氯化钠结晶装置、硫酸镁结晶装置及母液缓存装置;其中,所述氯化钠结晶装置设置有进水口、母液出口,所述硫酸镁结晶装置设置有进水口、母液出口,所述母液缓存装置设置有进水口、出水口;所述氯化钠结晶装置的进水口与所述第一减量化装置的浓水水箱连接,所述硫酸镁结晶装置的进水口与所述第二减量化装置的浓水水箱连接,所述母液缓存装置的进水口分别与所述氯化钠结晶装置的母液出口和所述硫酸镁结晶装置的母液出口连接。

[0012] 可选的,所述除钙除杂装置包括:混凝沉淀设备。

[0013] 可选的,所述混凝沉淀设备包括:依次连接的混合池、絮凝池和沉淀池。

[0014] 可选的,所述第一减量化装置包括:

[0015] 高压反渗透装置、电渗析装置、卷式高压膜装置、或碟管式反渗透装置。

[0016] 可选的,所述第二减量化装置包括:碟管式反渗透装置。

[0017] 可选的,所述氯化钠结晶装置包括:多效蒸发器或MVR蒸发器。

[0018] 可选的,所述硫酸镁结晶装置包括:蒸发浓缩装置和冷冻结晶装置。

[0019] 本发明实施例提供的一种从脱硫废水中制取硫酸镁的工艺与传统脱硫废水处理工艺相比,省去了对废水中镁的去除,从而节省了前期药剂的投加种类及投加量,节省了处理成本,后续通过纳滤对脱硫废水进行预分盐,降低后续蒸发结晶处理难度,可以获得高纯度的氯化钠及硫酸镁结晶盐,提高了产品附加值,提高了企业收益。当然,实施本发明的任一产品或方法必不一定需要同时达到以上所述的所有优点。

附图说明

[0020] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍。

[0021] 图1为本发明实施例提供的一种从脱硫废水中制取硫酸镁的系统的流程图。

[0022] 图中,除钙除杂装置1,pH调节装置2,超滤装置3,纳滤装置4,第一减量化装置5,第二减量化装置6,氯化钠结晶装置7,硫酸镁结晶装置8,母液缓存装置9。

具体实施方式

[0023] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行描述。

[0024] 图1为本发明实施例提供的一种从脱硫废水中制取硫酸镁的系统的流程图,所述系统具体包括:预处理单元、分离浓缩单元及蒸发结晶单元,其中,

[0025] 预处理单元包括:除钙除杂装置1、pH调节装置2及超滤装置3;除钙除杂装置1设置有废水进水口、出水口,pH调节装置2设置有进水口、出水口,超滤装置3设置有进水水箱、产水水箱;pH调节装置2的进水口与除钙除杂装置1的出水口连接,超滤装置3的进水水箱与pH调节装置2的出水口连接。

[0026] 脱硫废水首先进入除钙除杂装置1去除废水中的 Ca^{2+} 和重金属,具体的,可以通过向除钙除杂装置1中投加碳酸钠、有机硫等,来去除废水中的 Ca^{2+} 和重金属;之后进入pH调节装置2通过投加硫酸将除钙除杂后的脱硫废水的pH值调节到7-8之间,然后进入超滤装置3进行过滤。

[0027] 一种实现方式中,除钙除杂装置1可以包括:混凝沉淀设备。混凝沉淀设备可以包括:依次连接的混合池、絮凝池和沉淀池。此实现方式中,脱硫废水首先进入混合池,通过向混合池中投加碳酸钠、有机硫去除待处理废水中的 Ca^{2+} 和重金属,反应过后的废水进入絮凝池,絮凝池中投加PAC净水剂或者PAM絮凝剂,废水在这些药剂的作用下发生絮凝反应,使得废水中的悬浮物凝聚,反应后进入沉淀池进行沉淀,沉淀物由排污泵排出,上层废水经自流进入pH调节装置2。

[0028] 分离浓缩单元包括:纳滤装置4、第一减量化装置5及第二减量化装置6;纳滤装置4设置有进水水箱、产水水箱、浓水水箱,第一减量化装置5设置有进水口、产水水箱、浓水水箱,第二减量化装置6设置有进水口、产水水箱、浓水水箱;纳滤装置4的进水水箱与超滤装置3的产水水箱连接,第一减量化装置5的进水口与纳滤装置4的产水水箱连接,第二减量化装置6的进水口与纳滤装置4的浓水水箱连接。

[0029] 经预处理单元处理后的脱硫废水进入纳滤装置4,通过纳滤膜将废水中的二价盐硫酸镁及其它少量的高价盐截留在浓水侧,使得淡水侧中包含一价盐氯化钠。含有氯化钠的淡水经产水水箱进入第一减量化装置5进行浓缩以降低后续氯化钠结晶装置7的结晶能耗;含有硫酸镁的浓水经浓水水箱进入第二减量化装置6进行浓缩以降低后续硫酸镁结晶装置8的结晶能耗。

[0030] 通过纳滤装置将水中的一价盐和二价及其他高价盐进行分离,可以降低后续蒸发结晶运行、操作难度,并且可以获得纯度较高的氯化钠及七水硫酸镁结晶盐。

[0031] 本发明实施例一种实现方式中,由于纳滤装置淡水侧主要含一价盐(氯化钠为主),有机物含量低,后续第一减量化装置可以采用膜系统进行再浓缩,可以降低后续蒸发结晶的规模及运行费用。

[0032] 此实现方式中,第一减量化装置5可以包括:高压反渗透装置、电渗析装置、卷式高压膜装置、或碟管式反渗透装置。

[0033] 一种实现方式中,由于纳滤装置浓水侧有机物含量高,可以通过碟管式反渗透装置进行再浓缩,来降低后续蒸发结晶的规模及运行费用。

[0034] 高压反渗透装置可以采用海水淡化反渗透系统,电渗析装置可以采用均相膜电渗析或异相膜电渗析,碟管式反渗透装置可以采用高压级(160bar)碟管式膜组件。

[0035] 蒸发结晶单元包括:氯化钠结晶装置7、硫酸镁结晶装置8及母液缓存装置9;其中,

氯化钠结晶装置7设置有进水口、母液出口,硫酸镁结晶装置8设置有进水口、母液出口,母液缓存装置9设置有进水口、出水口;氯化钠结晶装置7的进水口与第一减量化装置5的浓水水箱连接,硫酸镁结晶装置8的进水口与第二减量化装置6的浓水水箱连接,母液缓存装置9的进水口分别与氯化钠结晶装置7的母液出口和硫酸镁结晶装置8的母液出口连接。

[0036] 经第一减量化装置5浓缩后的淡水进入氯化钠结晶装置7得到氯化钠结晶盐,产生的母液进入母液缓存装置9。氯化钠结晶装置7可以包括:多效蒸发器或MVR蒸发器。

[0037] 具体的,多效蒸发器可以包括:依次连接的预热器、换热器、蒸发器、结晶器、稠厚器、离心机、结晶盐打包装置。

[0038] 经第二减量化装置6浓缩后的浓水进入硫酸镁结晶装置8得到七水合硫酸镁,产生的母液通过三通部件一部分进入母液缓存装置9,一部分回流至纳滤装置4进一步回收水中的硫酸镁。硫酸镁结晶装置8可以包括:蒸发浓缩装置和冻结结晶装置。

[0039] 其中,蒸发浓缩装置可以包括:依次连接的预热器、蒸发器、晶种回收装置;冻结结晶装置可以包括:依次连接的预冷器、冻结结晶器、稠厚器、离心机、结晶盐打包装置。

[0040] 本发明实施例一种实现方式中,硫酸镁结晶装置8在制取七水硫酸镁时,在蒸发浓缩过程中可以采用硫酸钙晶种法去除残余的钙离子,降低结垢风险。采用冻结结晶,可以降低有机物对结晶盐品质的影响,并且不会出现水中有机物浓度过高结晶器中出现泡沫过多的情况,无需投加消泡剂,降低运行成本。

[0041] 第一减量化装置5及第二减量化装置6在浓缩过程中的产水送至电厂循环冷却塔中进行循环利用,以节约水资源。

[0042] 母液缓存装置9中的母液送至电厂空预器与电除尘器之间的烟道内,利用烟道内的高温烟气将雾化后的废水蒸发,产生的细小固体颗粒物通过后续电除尘器去除,实现废水的零排放。

[0043] 蒸发结晶残余的少量母液喷入电厂空预器与电除尘器之间的烟道内,利用烟道内的高温烟气将雾化后的废水蒸发,产生的细小固体颗粒通过后续电除尘器去除,实现废水的零排放。烟道内烟气温度 $>130^{\circ}\text{C}$ 时,废水在进入除尘器前可以完全蒸发,通过热平衡计算可以获取不同烟气量处理废水量。

[0044] 本发明实施例提供了一种从脱硫废水中制取硫酸镁的工艺,本工艺创新性的提出了从脱硫废水中制取硫酸镁的思路,拓宽了目前脱硫废水中制取氯化钠、硫酸钠的思维局限。本发明在预处理阶段加药调节仅仅去除水中的钙及重金属离子,保留水中的镁离子,从而获取价值更高的硫酸镁,由于目前很多电厂中镁离子含量很高,在不加药除镁的情况下,可以降低预处理药剂投加量,并且降低产生的污泥量。采用烟道蒸发技术,蒸发后生成的杂盐随烟道灰尘排除系统,减少了杂盐的处理费用。

[0045] 需要说明的是,对于本发明提供的从脱硫废水中制取硫酸镁的系统的各组成部分,包括但不限于除钙除杂装置、pH调节装置、超滤装置、纳滤装置、第一减量化装置、第二减量化装置、氯化钠结晶装置、硫酸镁结晶装置等,本领域技术人员可以根据本发明对各组成部分的记载、描述,并结合现有技术,在不需要付出创造性劳动的情况下确定出各组成部分的具体结构及它们之间的连接。基于此本发明实施例在此对本发明实施例提供的工艺系统的各组成部分的具体结构不进行赘述。本领域普通技术人员可以根据本发明技术方案的记载来实现上述各部分的具体结构。

[0046] 需要说明的是,在本文中,诸如第一和第二等之类的关系术语仅仅用来将一个实体或者操作与另一个实体或操作区分开来,而不一定要求或者暗示这些实体或操作之间存在任何这种实际的关系或者顺序。而且,术语“包括”、“包含”或者其任何其他变体意在涵盖非排他性的包含,从而使得包括一系列要素的过程、方法、物品或者设备不仅包括那些要素,而且还包括没有明确列出的其他要素,或者是还包括为这种过程、方法、物品或者设备所固有的要素。在没有更多限制的情况下,由语句“包括一个……”限定的要素,并不排除在包括所述要素的过程、方法、物品或者设备中还存在另外的相同要素。

[0047] 本说明书中的各个实施例均采用相关的方式描述,各个实施例之间相同相似的部分互相参见即可,每个实施例重点说明的都是与其他实施例的不同之处。

[0048] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并非用于限定本发明的保护范围。凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换、改进等,均包含在本发明的保护范围内。

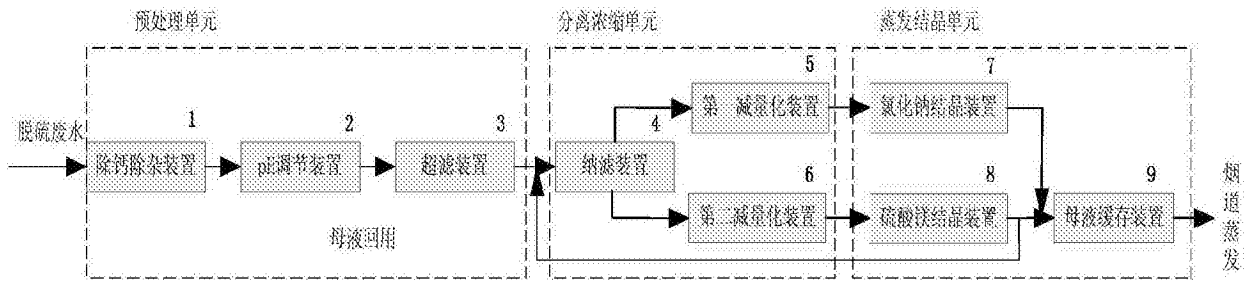


图1