(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 114988628 A
(43)申请公布日 2022.09.02

(21)申请号 202210618397.5

(22)申请日 2022.06.01

(71)申请人 合肥科佳高分子材料科技有限公司
地址 230601 安徽省合肥市经开区繁华大道工投-立恒工业工场B-2
申请人 德术(上海)电力技术有限公司

(72)发明人 王晓林 赵军 李为 汪耀明 付求胜

(74)专利代理机构 安徽省合肥新安专利代理有限责任公司 34101
专利代理师 卢敏

(51)Int.Cl.
C02F 9/10(2006.01)
B01D 53/96(2006.01)
B01D 53/48(2006.01)
B01D 53/77(2006.01)
C02F 103/18(2006.01)
C02F 101/12(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种火电厂湿法脱硫废水中氯离子脱除的方法

(57)摘要

本发明公开了一种火电厂湿法脱硫废水中氯离子脱除的方法,是结合精密过滤或絮凝沉降预处理、阴离子选择性电渗析和蒸发结晶将脱硫浆液中的氯盐选择性脱除,并蒸发浓缩得到固体盐。本发明利用预处理+阴离子选择性电渗析+蒸发结晶工艺,选择性去除火电厂湿法脱硫废水中的氯离子,实现了脱硫废水的循环利用,节约水资源,达到了资源化综合利用的目的,工艺简单、能耗低,适于工业化推广应用。



CN 114988628 A

1.一种火电厂湿法脱硫废水中氯离子脱除的方法,其特征在于,包含以下步骤:

步骤1、脱硫废水的预处理

对所需处理的脱硫废水进行预处理,使处理后的脱硫废水的SS<0.1mg/L、SDI<3;

步骤2、阴离子选择性电渗析的处理

将预处理后的脱硫废水经过保安过滤器后,进入到阴离子选择性电渗析系统的脱盐室和浓缩室,进行电渗析处理,使脱硫废水中的氯离子在浓缩室富集浓缩;当浓缩室内氯离子质量浓度达到8wt%时,完成电渗析;

经电渗析处理后,脱盐室内的脱硫废水返回至石灰石-石膏湿法脱硫系统中循环利用;

经电渗析处理后,浓缩室的液体进入到下一工序进行处理;

步骤3、浓缩室液体的进一步处理

浓缩室储罐内的料液通过管路输出至蒸发结晶系统,进行蒸发,得到固体盐,蒸发所得液体返回至电渗析浓缩室储罐,实现整个石灰石-石膏湿法脱硫系统中水循环。

2.根据权利要求1所述的火电厂湿法脱硫废水中氯离子脱除的方法,其特征在于:步骤1中,所述预处理的方法为精密过滤器过滤和/或絮凝沉降。

3.根据权利要求1所述的火电厂湿法脱硫废水中氯离子脱除的方法,其特征在于:步骤2中,所述阴离子选择性电渗析系统包括电渗析膜组件、料液储罐和直流电源;

所述电渗析膜组件由阳离子交换膜和选择性阴离子交换膜依次交替叠加后加上流道隔网和密封垫片构成;在电渗析膜组件的两侧固定有阳极板和阴极板,阳极板连接电源的正极、阴极板连接电源的负极;阳极板与相邻阳离子交换膜之间构成阳极室,阴极板与相邻阳离子交换膜之间构成阴极室,交替叠加的阳离子交换膜和选择性阴离子交换膜之间依次形成若干浓缩室和脱盐室的重复单元;

所述料液储罐包括电极室储罐、脱盐室储罐和浓缩室储罐;所述阳极室和所述阴极室通过管道串联并连通于电极室储罐,所述脱盐室的进口和出口分别通过管道连通于脱盐室储罐,所述浓缩室的进口和出口分别通过管道连通于浓缩室储罐。

4.根据权利要求1所述的火电厂湿法脱硫废水中氯离子脱除的方法,其特征在于:所述选择性阴离子交换膜是经过表面修饰,在普通阴离子交换膜表面喷涂有磺酸基团的选择性阴离子交换膜,可以透过单价阴离子、阻隔多价阴离子透过。

5.根据权利要求1所述的火电厂湿法脱硫废水中氯离子脱除的方法,其特征在于:所述阴离子选择性电渗析系统还设置有极室循环泵、脱盐室循环泵和浓缩室循环泵,分别连接在极室、脱盐室和浓缩室的进口和相应料液储罐之间;

所述浓缩室循环泵、脱盐室循环泵和极室循环泵的流量大小匹配电渗析膜组件,达到膜面流速不低于3cm/s。

6.根据权利要求1所述的火电厂湿法脱硫废水中氯离子脱除的方法,其特征在于:所述蒸发结晶系统为强制循环蒸发结晶器、MVR蒸发结晶器或多效蒸发结晶设备。

一种火电厂湿法脱硫废水中氯离子脱除的方法

技术领域

[0001] 本发明属于化工废水处理领域，具体涉及一种火电厂湿法脱硫废水中氯离子脱除的方法。

背景技术

[0002] 火电厂脱硫系统多采用石灰石-石膏湿法脱硫系统，对应每台锅炉配一套石灰石-石膏湿法脱硫系统。石灰石-石膏湿法脱硫系统中，脱硫浆液中氯离子含量对整个系统的安全稳定运行至关重要，关系着设备使用寿命、脱硫效率能否达标、腐蚀等情况，最终影响石膏品质。为了能够保证脱硫系统维持在安全稳定的状态并使脱硫效率达到较高水平，该工艺需要定量排出一部分废水，即为脱硫废水，用以排出系统中累积的氯离子。

[0003] 脱硫废水中的Cl^-浓度一般为8000～20000mg/L，脱硫废水一般处理难度较大，由于其水质成分复杂，虽然脱硫废水排放量较小，但是也需要经过严格处理之后才能排放，否则将会对周边环境造成污染。目前，脱硫废水中氯离子的常规处理方式主要有化学沉淀法、将脱硫废水排至除灰系统、蒸发浓缩法以及膜分离技术。

[0004] 专利CN202111051464.1公开了一种脱硫废水中氯离子的去除方法，向脱硫废水中添加铝酸钙进行预处理，将预处理后的一次沉淀去除后，添加氢氧化钙和铝粉，并调节pH至碱性，再进行超声处理，然后加热处理产生二次沉淀，将二次沉淀去除。沉淀法需加入大量的化学药剂，处理费用高，产生大量的污泥，且对于低浓度的氯离子除去效果差。

[0005] 离子交换法较常使用，但脱硫废水中硫酸根离子浓度极高，其交换顺序在氯离子之前，影响氯离子交换效果，离子交换树脂需频繁再生，消耗药剂且重新产生废水。

[0006] 因此，采用合适的处理方法选择性去除氯离子使得脱硫废水能够循环回用，从而增加石灰石-石膏湿法脱硫系统设备整体的稳定性，难度较大。

发明内容

[0007] 基于上述现有技术所存在的问题，本发明旨在提供一种火电厂湿法脱硫废水中氯离子脱除的方法，以解决目前石灰石-石膏湿法脱硫系统中脱硫废水的循环利用问题。

[0008] 为实现上述目的，本发明采用如下技术方案：

[0009] 一种火电厂湿法脱硫废水中氯离子脱除的方法，其特征在于，包含以下步骤：

[0010] 步骤1、脱硫废水的预处理

[0011] 对所需处理的脱硫废水进行预处理，使处理后的脱硫废水的SS<0.1mg/L、SDI<3；

[0012] 步骤2、阴离子选择性电渗析的处理

[0013] 将预处理后的脱硫废水经过保安过滤器后，进入到阴离子选择性电渗析系统的脱盐室和浓缩室，进行电渗析处理，使脱硫废水中的氯离子在浓缩室富集浓缩；当浓缩室内氯离子浓度质量浓度达到8wt％时，完成电渗析；

[0014] 经电渗析处理后，脱盐室内的脱硫废水返回至石灰石-石膏湿法脱硫系统中循环利用；

[0015] 经电渗析处理后，浓缩室的液体进入到下一工序进行处理；

[0016] 步骤3、浓缩室液体的进一步处理

[0017] 浓缩室储罐内的料液通过管路输出至蒸发结晶系统，进行蒸发，得到固体盐，蒸发所得液体返回至电渗析浓缩室储罐，实现整个石灰石-石膏湿法脱硫系统中水循环。

[0018] 进一步地，步骤1中，所述预处理的方法为精密过滤器过滤和/或絮凝沉降。

[0019] 进一步地，步骤2中，所述阴离子选择性电渗析系统包括电渗析膜组件、料液储罐和直流电源。所述电渗析膜组件由阳离子交换膜和选择性阴离子交换膜依次交替叠加后加上流道隔网和密封垫片构成；在电渗析膜组件的两侧固定有阳极板和阴极板，阳极板连接电源的正极、阴极板连接电源的负极；阳极板与相邻阳离子交换膜之间构成阳极室，阴极板与相邻阳离子交换膜之间构成阴极室，交替叠加的阳离子交换膜和选择性阴离子交换膜之间依次形成若干浓缩室和脱盐室的重复单元。所述料液储罐包括电极室储罐、脱盐室储罐和浓缩室储罐；所述阳极室和所述阴极室通过管道串联并连通于电极室储罐，所述脱盐室的进口和出口分别通过管道连通于脱盐室储罐，所述浓缩室的进口和出口分别通过管道连通于浓缩室储罐。

[0020] 所述选择性阴离子交换膜是经过表面修饰，在普通阴离子交换膜表面喷涂有磺酸基团的选择性阴离子交换膜，可以透过单价阴离子、阻隔多价阴离子透过。

[0021] 所述阴离子选择性电渗析系统还设置有极室循环泵、脱盐室循环泵和浓缩室循环泵，分别连接在极室、脱盐室和浓缩室的进口和相应料液储罐之间；所述浓缩室循环泵、脱盐室循环泵和极室循环泵的流量大小匹配电渗析膜组件，达到膜面流速不低于3cm/s。

[0022] 进一步地，所述蒸发结晶系统包括但不限于强制循环蒸发结晶器、MVR蒸发结晶器或多效蒸发结晶设备。

[0023] 与已有技术相比，本发明的有益效果体现在：

[0024] 1、本发明利用预处理+阴离子选择性电渗析+蒸发结晶工艺，选择性去除火电厂湿法脱硫废水中的氯离子，可以实现脱硫废水的循环利用，节约水资源，达到了资源化综合利用的目的，减少水资源的浪费和环境污染。

[0025] 2、本发明的方法工艺简单、能耗低、氯离子去除率高，适于工业化推广应用。

附图说明

[0026] 图1为本发明一种火电厂湿法脱硫废水中氯离子脱除工艺流程图；

[0027] 图2为本发明阴离子选择性电渗析膜组件的膜排布图。

具体实施方式

[0028] 下面对本发明的实施例作详细说明，本实施例在以本发明技术方案为前提下进行实施，给出了详细的实施方式和具体的操作过程，但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

[0029] 实施例1

[0030] 一种火电厂湿法脱硫废水中氯离子脱除的方法，包括以下步骤：

[0031] 步骤1、脱硫废水(pH＝6～7)通过原水泵进入预处理系统进行预处理，预处理系统为加药沉淀，加入的药剂为PAM和PAC，PAM的用量为3ppm，PAC的用量为10PPM，去除脱硫废水

中的悬浮物杂质，经过处理后脱硫废水的SS＝0.05mg/L、SDI＝2。

[0032] 步骤2、经过预处理系统过滤后的脱硫废水直接输送到电渗析装置的浓缩室储罐和脱盐室储罐，电极室储罐加入3％的硫酸钠溶液；开启浓缩室循环泵、脱盐室循环泵和极室循环泵，流量设置为3m^3/h；开启直流电源，进行脱硫废水中的氯离子的去除；浓缩至浓缩室内料液中氯离子质量浓度不低于8％时停止；脱盐室储罐内的料液通过管路输出返回至石灰石-脱硫废水系统中进行循环利用，浓缩室内料液(即浓缩后的压滤水)进入到蒸发结晶罐中进行进一步浓缩。

[0033] 步骤3、开启蒸发结晶系统，进行浓缩液的蒸发浓缩，得到固体结晶，蒸发的液体返回到电渗析浓缩室储罐继续进行浓缩。

[0034] 本实施例考察了在一定的循环流量下，不同操作条件(电渗析电压、电渗析时间)下的浓缩液氯离子浓度、脱盐液氯离子浓度、氯离子的去除率。

[0035] 表1、不同操作条件下的浓缩液氯离子质量浓度、脱盐液氯离子质量浓度、氯离子的去除率

[0036]

脱硫废水处理量（吨）	电渗析进水质量浓度（％）	电压（V）	工作时间（h）	浓缩液氯离子质量浓度（％）	脱硫废水原水中氯离子浓度（ppm）	脱盐液氯离子浓度（ppm）	氯离子的去除率（％）
3吨	3%	100	3.5	8.4	22000	500	97.7
		120	3.1	8.6	22000	600	97.2
		150	2.6	8.2	22000	650	97.0
	4%	100	3.2	8.3	28000	860	96.9
		120	3.0	8.2	28000	840	97.0
		150	2.4	8.4	28000	800	97.1

[0037] 由上可知，本实施例利用加药预沉淀系统+阴离子选择性电渗析装置+蒸发结晶系统，可以有效去除湿法火电厂脱硫废水中的氯离子，去除率达到96％以上，可实现脱硫废水的循环利用，节约水资源，更适合进行工业化推广应用。

[0038] 实施例2

[0039] 一种火电厂湿法脱硫废水中氯离子脱除的方法，包括以下步骤：

[0040] 步骤1、脱硫废水(pH＝6～7)通过原水泵进入预处理系统进行预处理，预处理系统为精密过滤器，过滤精度为2μm，去除脱硫废水中的悬浮物杂质，经过处理后脱硫废水的SS＝0.07mg/L、SDI＝2.5。

[0041] 步骤2、经过预处理系统过滤后的脱硫废水直接输送到电渗析装置的浓缩液储罐和脱盐液储罐，电极室储罐加入3％的硫酸钠溶液；开启浓缩室循环泵、脱盐室循环泵、极室循环泵，流量设置为3m^3/h；开启直流电源，进行脱硫废水中的氯离子的去除；浓缩至浓缩室内料液中氯离子质量浓度不低于8％时停止；脱盐液储罐内的料液通过管路输出返回至石灰石-脱硫废水系统中进行循环利用，浓缩室内料液(即浓缩后的压滤水)进入到蒸发结晶罐中进行进一步浓缩。

[0042] 步骤3、开启蒸发结晶系统，进行浓缩液的蒸发浓缩，得到固体结晶，蒸发的液体返

回到电渗析浓缩室储罐继续进行浓缩。

[0043] 本实施例考察了经过精密过滤器预处理系统后的脱硫废水，在一定的循环流量下，不同操作条件(电渗析电压、电渗析时间)下的浓缩液氯离子浓度、脱盐液氯离子浓度、氯离子的去除率。

[0044] 表2、不同操作条件下的浓缩液氯离子质量浓度、脱盐液氯离子质量浓度、氯离子去除率

[0045]

脱硫废水处理量（吨）	电渗析进水质量浓度（%）	电压（V）	工作时间（h）	浓缩液氯离子质量浓度（%）	脱硫废水原水中氯离子浓度（ppm）	脱盐液氯离子浓度（ppm）	氯离子的去除率（%）
3 吨	3%	100	3.5	8.2	23000	570	97.5
		120	3.1	8.4	23000	630	97.3
		150	2.6	8.5	23000	680	97.0

[0046] 由上可知，本实施例利用精密过滤器预处理系统+阴离子选择性电渗析装置+蒸发结晶系统，可以有效去除湿法火电厂脱硫废水中的氯离子，去除率达到97％以上，采用精密过滤器作为预处理系统，与加药预沉淀系统效果相似，均可作为脱硫废水的预处理系统，实现脱硫废水的循环利用，节约水资源，更适合进行工业化推广应用。

[0047] 以上对本发明的具体实施例进行了详细描述，但其只是作为范例，本发明并不限制于以上描述的具体实施例。对于本领域技术人员而言，任何对本发明进行的等同修改和替代也都在本发明的范畴之中。因此，在不脱离本发明的精神和范围下所作的均等变换和修改，都应涵盖在本发明的范围内。

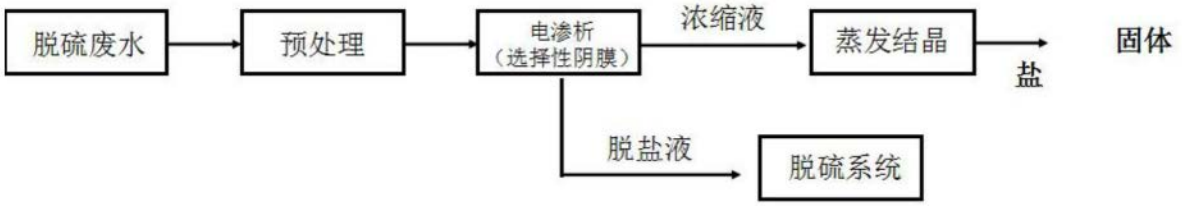
脱硫废水
预处理
电渗析
（选择性阴膜）
浓缩液
蒸发结晶
固体
盐
脱盐液
脱硫系统

图1

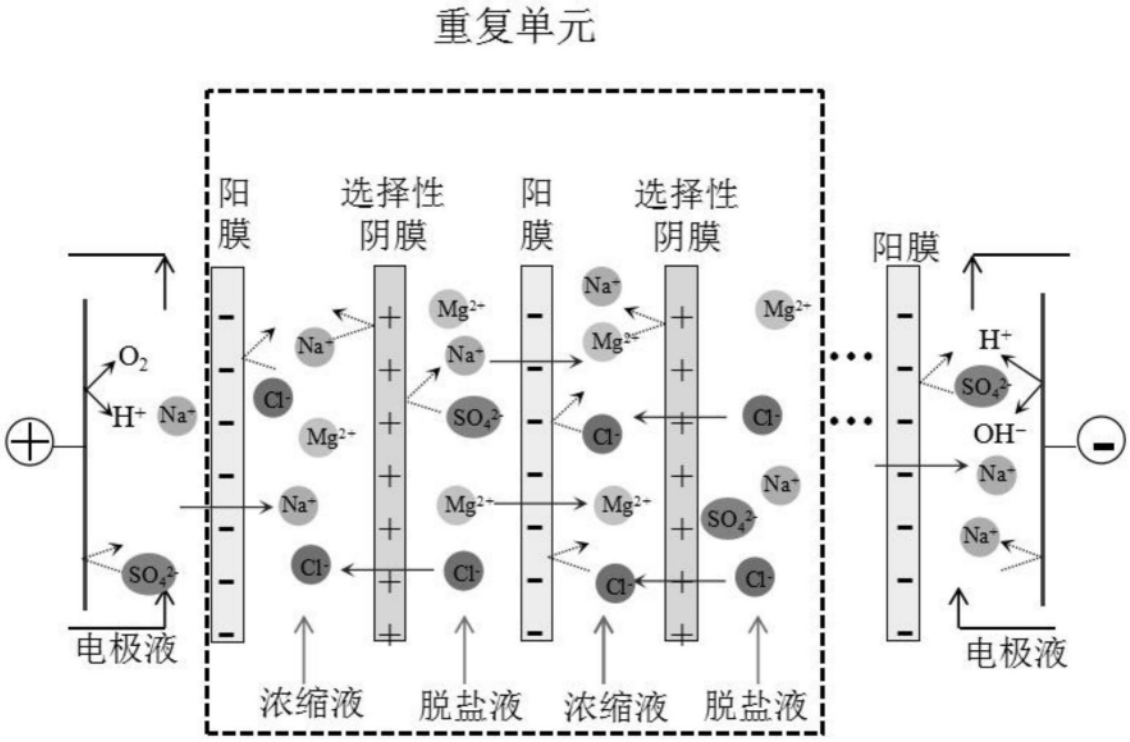
重复单元
阳膜
选择性阴膜
阳膜
选择性阴膜
阳膜
O2
H+
Na+
SO4 2-
电极液
Cl-
Mg2+
浓缩液
脱盐液
浓缩液
脱盐液
H+
SO4 2-
OH-
电极液

图2