

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810241287.1

C02F 9/04 (2006.01)

C02F 1/58 (2006.01)

C02F 1/62 (2006.01)

C02F 1/66 (2006.01)

C02F 1/04 (2006.01)

[43] 公开日 2009年6月17日

[11] 公开号 CN 101456635A

[22] 申请日 2008.12.17

[21] 申请号 200810241287.1

[71] 申请人 深圳市能源环保有限公司

地址 518052 广东省深圳市南山区常兴路 83 号国兴大厦 21 层

[72] 发明人 朱春福 兰建伟

[74] 专利代理机构 深圳市顺天达专利商标代理有限公司
代理人 林俭良

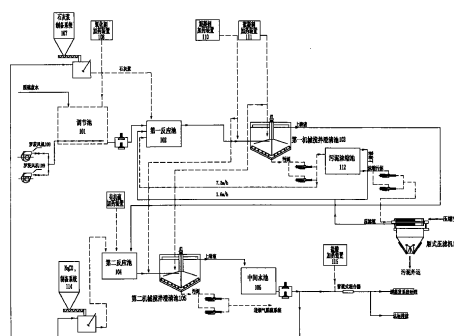
权利要求书 4 页 说明书 16 页 附图 3 页

[54] 发明名称

一种电厂废水处理方法及系统

[57] 摘要

本发明涉及一种电厂废水处理方法及实现该方法的系统。该系统包括相连接的预处理系统、以及蒸发结晶系统；预处理系统接入电厂废水，然后混凝沉淀除去电厂废水中的大部分 SS、重金属、 Mg^{2+} 、 F^{-} 、以及硫酸根，并除去有机污染物及氨氮；然后，调节废水中的 $CaSO_4$ 的含量，使其远小于其饱和浓度，然后，对 pH 值进行回调，使部分 CO_3^{2-} 转化为 HCO_3^{-} ；经预处理系统处理后的废水流入到蒸发结晶系统中，经蒸发浓缩后的废水中的溶解性固体达到饱和并超过饱和浓度形成盐结晶，然后进行固液分离。本发明有效去除电厂废水中的悬浮物、有机物、氟及重金属，并能除去传统电厂废水处理无法去除的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^{-} 、 SO_4^{2-} 等溶解性盐类，基本能够达到“零排放”，且处理后的废水可重新利用。



1、一种电厂废水处理方法，其特征在于，包括如下步骤：

预处理步骤 S1：S1-1、在电厂废水中加入石灰，混合反应后，沉淀除去电厂废水中的大部分重金属、 Mg^{2+} 、 F^- 、以及硫酸根；

S1-2、调节经步骤 S1-1 处理的废水中的 $CaSO_4$ 的含量，使其远小于其饱和浓度，然后，对 PH 值进行回调，使部分 CO_3^{2-} 转化为 HCO_3^- ，使废水中的 $CaCO_3$ 小于其饱和浓度；

蒸发浓缩结晶步骤 S2：将经预处理的废水进行蒸发浓缩结晶，蒸发得到的冷凝水排出，而废水中的溶解性固体达到饱和浓度形成盐结晶，然后进行固液分离。

2、根据权利要求 1 所述的电厂废水处理方法，其特征在于，

在所述步骤 S1-1 中，在加入石灰混和反应后，加入混凝剂和絮凝剂，进行混凝沉淀；并且在 COD 和氨氮超标时加入氧化剂除去有机污染物和氨氮；

在所述步骤 S1-2 中，加入能够以去除废水中的 Ca^{2+} 的物质，将废水中的 Ca^{2+} 以沉淀物的形式沉淀去除，而降低废水中的 $CaCO_3$ 的含量。

3、根据权利要求 2 所述的电厂废水处理方法，其特征在于，所加入的物质为 Na_2CO_3 、 $NaHCO_3$ 、 CO_2 、 K_2CO_3 、 $KHCO_3$ 中的一种或多种。

4、根据权利要求 2 所述的电厂废水处理方法，其特征在于，在所述步骤 S1-2 中，通过加入酸进行 PH 值回调，将废水的 pH 值降低 0.5~1，以使废水中的 CO_3^{2-} 部分转化为 HCO_3^- ，使废水中 $CaCO_3$ 处于不饱和状态。

5、根据权利要求 1-4 中任一项所述的电厂废水处理方法，其特征在于，在所述步骤 S2 中，对经预处理的废水进行单效或多效蒸发。

6、根据权利要求 5 所述的电厂废水处理方法，其特征在于，当采用多效蒸发为四效蒸发时，所述步骤 S2 包括以下步骤：

S2-1：采用一次蒸汽作为热源对经预处理的废水进行加热蒸发，产生一效二次蒸汽，并且所述一次蒸汽的冷凝水对经预处理的废水进行三级预热；

S2-2：由所述一效二次蒸汽作为热源，对经一效蒸发的废水进行二效蒸发，

产生二效二次蒸汽；同时，所述一效二次蒸汽对经预处理的废水进行五级预热，所述一效二次蒸汽经二效蒸发和五级预热后的冷凝水作为三效蒸发的部分热源；

S2-3：由所述二效二次蒸汽作为主要热源，对经二效蒸发的废水进行三效蒸发，产生三效二次蒸汽；同时，所述二效二次蒸汽对经预处理的废水进行四级预热，所述二效二次蒸汽经三效蒸发和四级预热后的冷凝水作为四效蒸发的部分热源；

S2-4：由所述三效二次蒸汽作为主要热源，对经三效蒸发的废水进行四效蒸发，产生四效二次蒸汽，所述四效二次蒸汽部分对经预处理的废水进行一级预热，部分进入冷凝器冷凝；同时，三效蒸发的冷凝水、四效蒸发的冷凝水和四级预热的冷凝水同时作为二级预热的热源，对经预处理的废水进行二级预热，经预热后的冷凝水回冷凝水箱；

在所述步骤 S2-4 中，形成盐结晶，并进行固液分离，形成结晶盐，分离出的浓盐废水继续返回进行所述步骤 S2-4 的四效蒸发。

7、根据权利要求 6 所述的电厂废水处理方法，其特征在于，在所述四效二次蒸汽的出口处形成真空，保持蒸汽的流动压差。

8、一种电厂废水处理系统，其特征在于，包括相连接的预处理系统、以及蒸发结晶系统；

所述预处理系统接入电厂废水，在电厂废水中加入石灰，混合反应后，沉淀除去电厂废水中的大部分重金属、 Mg^{2+} 、 F^- 、以及硫酸根；然后，调节废水中的 $CaSO_4$ 的含量，使其远小于其饱和浓度，然后，对 PH 值进行回调，使部分 CO_3^{2-} 转化为 HCO_3^- ，使废水中的 $CaCO_3$ 小于其饱和浓度；经预处理系统处理后的废水流入到所述蒸发结晶系统中，进行蒸发浓缩结晶，蒸发得到的冷凝水排出，而经蒸发后的废水中的溶解性固体达到饱和浓度形成盐结晶，然后进行固液分离。

9、根据权利要求 8 所述的电厂废水处理系统，其特征在于，所述预处理系统包括依次连接的调节池、第一反应池、第一机械搅拌澄清池、第二反应池、第二机械搅拌澄清池、中间废水池；

所述电厂废水进入所述调节池，并在 COD 和氨氮超标时加入氧化剂除去有机污染物和氨氮，电厂废水流入第一反应池，并在所述第一反应池中加入石灰，电厂废水流入第一搅拌澄清池，并在第一反应池反应混和后，加入混凝剂、以及絮凝剂，所述第一搅拌澄清池的上清液流入到所述第二反应池，并在第二反应池中加入能够形成 CaCO_3 沉淀的物质，第二反应池的废水流入到第二机械搅拌澄清池，第二机械搅拌澄清池的上清液流入到中间废水池；并且在中间废水池与所述蒸发结晶系统之间设置 PH 值回调加药装置。

10、根据权利要求 9 所述的电厂废水处理系统，其特征在于，所述蒸发结晶系统为四效蒸发结晶系统，包括一效蒸发器、二效蒸发器、三效蒸发器、四效蒸发器、一级预热器、二级预热器、三级预热器、四级预热器、五级预热器、冷凝器、冷凝水箱、真空发生装置、以及盐分离装置；

所述一效蒸发器接入一次蒸汽，所述一效蒸发器的冷凝水出口与所述三级预热器的预热废水接口连通，所述一效蒸发器的电厂废水进口与所述五级预热器的电厂废水出口连通，所述一效蒸发器的电厂废水出口与所述二效蒸发器的电厂废水进口连通，所述一效蒸发器的二次蒸汽出口同时与所述二效蒸发器的蒸汽进口和所述五级预热器的蒸汽进口连通；

所述二效蒸发器的电厂废水进口与所述一效蒸发器的电厂废水出口连通，所述二效蒸发器的蒸汽出口同时与所述三效蒸发器的蒸汽进口和所述四级预热器的蒸汽进口连通，所述二效蒸发器和五级预热器的冷凝水出口同时连接到第一闪蒸器并连通到所述三效蒸发器；

所述三效蒸发器的电厂废水进口与所述二效蒸发器的电厂废水出口连通，所述三效蒸发器的蒸汽出口与四效蒸发器的蒸汽进口连通；

所述四效蒸发器的电厂废水进口与所述三效蒸发器的电厂废水出口连通，所述四效蒸发器的蒸汽出口与所述一级预热器的蒸汽进口连通，同时，所述四效蒸发器的蒸汽出口与冷凝器的蒸汽进口连通；所述真空发生装置通过所述冷凝器在所述四效蒸发器的蒸汽出口处产生真空；所述四效蒸发器的电厂废水出口与所述盐分离装置连通，所述第一闪蒸器的闪蒸汽和冷凝水出口连接到三效蒸发器的加热室，所述四级预热器的冷凝水出口、四效蒸发器的冷凝水出口、

三效蒸发器冷凝水出口同时连接到第二闪蒸器，并且第二闪蒸器的冷凝水出口与所述二级预热器热源进口连接，第二闪蒸器的闪蒸汽出口与四效蒸发器的加热室连接；

所述一级预热器的电厂废水进口与所述中间废水池的出口连通，并且所述一级预热器、二级预热器、三级预热器、四级预热器、五级预热器的电厂废水进废水口和出废水口依次串联连接。

一种电厂废水处理方法及系统

技术领域

本发明涉及一种污废水处理工艺方法，还涉及实现该工艺方法的系统，更具体地说，涉及一种电厂的脱硫废水或含有盐分的废水处理方法及系统。

背景技术

燃煤电厂烟气湿法脱硫（石灰石/石膏法）过程产生的废水来源于脱硫吸收塔排放废水。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，废水主要来自石膏脱废水和清洗系统。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。

出于技术、经济等原因，国内外燃煤电厂脱硫废水目前大部分采用混凝沉淀处理后直接排放，技术相对比较成熟。这些工艺虽然对于其中重金属、SS（悬浮微粒）、F⁻、COD（Chemical Oxygen Demand）、硫化物等排放标准中所列的污染物能有效去除，但对于 Ca²⁺、Cl⁻、Na⁺、SO₄²⁻等排放标准中不做要求的溶解性物质则无法去除。随着国家对环保要求的逐步提高，已开始要求部分新建燃煤电厂达到废水“零排放”。如此一来，主要含高浓度 Cl⁻和大量溶解性固体的脱硫废水的深度处理就是摆在电厂面前的紧迫问题。

脱硫废水水质如表 1 所示。

表 1 脱硫废水水质

水质指标	mg/l(pH 除外)	水质指标	mg/l
pH	5.7	CaSO ₄ ·2H ₂ O	3811~1562
CaCO ₃	1062~934	MgCO ₃	332~381
CaF ₂	144~6	MgF ₂	66~15
TSS	10865~10234	TDS	28960~56221

SO ₄ ²⁻	5633~24321	Cl ⁻	12305~18873
Mg ²⁺	5411~5247	Ca ²⁺	4925~4933
Si	200	F ⁻	50~200
NO ₃ ⁻	100~1000	As	0.05~3
Cd	0.5~25	Co	1
总 Cr	小于 5	Cu	5~23
Fe	30	Hg	0.2~5
Pb	3~15	Mn	小于 30
Ni	2	Zn	5~25
NH ₃ -N	5~50	COD	100
硫化物			

从表中可以看出，脱硫废水的主要特征是呈现弱酸性，pH 值为 5.7；悬浮物高，主要成分为粉尘和脱硫产物（CaSO₄ 和 CaSO₃）；可溶性的氯化物和氟化物、硝酸盐等含量高；Hg、Pb、Ni、As、Cd、Cr 等重金属离子在弱酸环境下主要为离子态，溶解性较好。

目前，应用最广泛的脱硫废水处理工艺为化学沉淀法。该工艺过程包括：

(1) 废水中和沉淀。排出的废水直接进入中和反应池，向反应池中加入 NaOH 或 Ca(OH)₂ 等碱性物质，在升高废水 pH 值的同时，脱硫废水中的 Fe³⁺、Zn²⁺、Cu²⁺、Ni²⁺、Cr³⁺ 等大部分重金属离子生成氢氧化物沉淀得以去除。

(2) 重金属沉淀。在经过加碱中和反应之后，仍有部分 Hg²⁺、Pb²⁺ 等以离子的形态留在废水中，而 HgS、PbS 等的溶度积比较小，因此，加入 S²⁻ 或有机硫能使废水中的 Hg²⁺、Pb²⁺ 等离子成为硫化物沉淀。

(3) 混凝沉淀。在经过以上两步反应之后，废水中仍含有许多细小而分散的颗粒和胶体物质，再加入絮凝剂使它们凝聚成大颗粒沉淀下来。

(4) 澄清。混凝后的废水进入澄清池，依靠重力进行沉降，上清液达标后排出，污泥进行浓缩处理。调节好化学沉淀法的运行条件，Ni、Cd、Zn、Cr 等金属离子的去除率均能达到 90%，处理后的废水基本满足国家排放标准。

通过以上的处理系统，可以有效地降低脱硫废水中的悬浮物、有机物、氟、微量重金属的含量，但处理过的废水中 Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻ 等的含量仍然较高，并没有去除脱硫废水中 Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻ 等溶解性盐类的有效方法，

长期排放会对环境造成不利影响，同时也不利于处理后脱硫废水的重新利用。随着国家对环保要求的逐步提高，脱硫废水的深度处理成为必须解决的问题。在一些其他的含有溶解性盐的废水中，也会存在相同的问题。

发明内容

本发明要解决的技术问题在于，提供一种能够使电厂废水中溶解性固体以固体结晶盐的形式去除的电厂废水处理方法。

本发明要解决的另一技术问题在于，提供一种电厂废水处理系统，实施上述电厂废水处理方法。

本发明解决其技术问题所采用的技术方案是：构造一种电厂废水处理方法，包括如下步骤：

预处理步骤 S1：S1-1、在电厂废水中加入石灰，混合反应后，沉淀除去电厂废水中的大部分重金属、 Mg^{2+} 、 F^- 、以及硫酸根；

S1-2、调节经步骤 S1-1 处理的废水中的 $CaSO_4$ 的含量，使其远小于其饱和浓度，然后，对 PH 值进行回调，使部分 CO_3^{2-} 转化为 HCO_3^- ，使废水中的 $CaCO_3$ 小于其饱和浓度；

蒸发浓缩结晶步骤 S2：将经预处理的废水进行蒸发浓缩结晶，蒸发得到的冷凝水排出，而废水中的溶解性固体达到饱和浓度形成盐结晶，然后进行固液分离。

在本发明的电厂废水处理方法的所述步骤 S1-1 中，在加入石灰混和反应后，加入混凝剂和絮凝剂，进行混凝沉淀；并且在 COD 和氨氮超标时加入氧化剂除去有机污染物和氨氮；

在所述步骤 S1-2 中，加入能够以去除废水中的 Ca^{2+} 的物质，将废水中的 Ca^{2+} 以沉淀物的形式沉淀去除，而降低废水中的 $CaCO_3$ 的含量。

在本发明的电厂废水处理方法中，所加入的物质为 Na_2CO_3 、 $NaHCO_3$ 、 CO_2 、 K_2CO_3 、 $KHCO_3$ 中的一种或多种。

在本发明的电厂废水处理方法的所述步骤 S1-2 中，通过加入酸进行 PH 值回调，将废水的 pH 值降低 0.5~1，以使废水中的 CO_3^{2-} 部分转化为 HCO_3^- ，使

废水中 CaCO_3 处于不饱和状态。

在本发明的电厂废水处理方法的所述步骤 S2 中，对经预处理的废水进行单效或多效蒸发。

在本发明的电厂废水处理方法中，当采用多效蒸发为四效蒸发时，所述步骤 S2 包括以下步骤：

S2-1：采用一次蒸汽作为热源对经预处理的废水进行加热蒸发，产生一效二次蒸汽，并且所述一次蒸汽的冷凝水对经预处理的废水进行三级预热；

S2-2：由所述一效二次蒸汽作为热源，对经一效蒸发的废水进行二效蒸发，产生二效二次蒸汽；同时，所述一效二次蒸汽对经预处理的废水进行五级预热，所述一效二次蒸汽经二效蒸发和五级预热后的冷凝水作为三效蒸发的部分热源；

S2-3：由所述二效二次蒸汽作为主要热源，对经二效蒸发的废水进行三效蒸发，产生三效二次蒸汽；同时，所述二效二次蒸汽对经预处理的废水进行四级预热，所述二效二次蒸汽经三效蒸发和四级预热后的冷凝水作为四效蒸发的部分热源；

S2-4：由所述三效二次蒸汽作为主要热源，对经三效蒸发的废水进行四效蒸发，产生四效二次蒸汽，所述四效二次蒸汽部分对经预处理的废水进行一级预热，部分进入冷凝器冷凝；同时，三效蒸发的冷凝水、四效蒸发的冷凝水和四级预热的冷凝水同时作为二级预热的热源，对经预处理的废水进行二级预热，经预热后的冷凝水回冷凝水箱；

在所述步骤 S2-4 中，形成盐结晶，并进行固液分离，形成结晶盐，分离出的浓盐废水继续返回进行所述步骤 S2-4 的四效蒸发。

在本发明的电厂废水处理方法中，在所述四效二次蒸汽的出口处形成真空，保持蒸汽的流动压差。

本发明解决其另一技术问题采用的技术方案是，提供一种电厂废水处理系统，包括相连接的预处理系统、以及蒸发结晶系统；

所述预处理系统接入电厂废水，在电厂废水中加入石灰，混合反应后，沉淀除去电厂废水中的大部分重金属、 Mg^{2+} 、 F^- 、以及硫酸根；然后，调节废水中

的 CaSO_4 的含量，使其远小于其饱和浓度，然后，对 PH 值进行回调，使部分 CO_3^{2-} 转化为 HCO_3^- ，使废水中的 CaCO_3 小于其饱和浓度；经预处理系统处理后的废水流入到所述蒸发结晶系统中，进行蒸发浓缩结晶，蒸发得到的冷凝水排出，而经蒸发后的废水中的溶解性固体达到饱和浓度形成盐结晶，然后进行固液分离。

在本发明的电厂废水处理系统中，所述预处理系统包括依次连接的调节池、第一反应池、第一机械搅拌澄清池、第二反应池、第二机械搅拌澄清池、中间废水池；

所述电厂废水进入所述调节池，并在 COD 和氨氮超标时加入氧化剂除去有机污染物和氨氮，电厂废水流入第一反应池，并在所述第一反应池中加入石灰，电厂废水流入第一搅拌澄清池，并在第一反应池反应混和后，加入混凝剂、以及絮凝剂，所述第一搅拌澄清池的上清液流入到所述第二反应池，并在第二反应池中加入能够形成 CaCO_3 沉淀的物质，第二反应池的废水流入到第二机械搅拌澄清池，第二机械搅拌澄清池的上清液流入到中间废水池；并且在中间废水池与所述蒸发结晶系统之间设置 PH 值回调加药装置。

在本发明的电厂废水处理系统中，所述蒸发结晶系统为四效蒸发结晶系统，包括一效蒸发器、二效蒸发器、三效蒸发器、四效蒸发器、一级预热器、二级预热器、三级预热器、四级预热器、五级预热器、冷凝器、冷凝水箱、真空发生装置、以及盐分离装置；

所述一效蒸发器接入一次蒸汽，所述一效蒸发器的冷凝水出口与所述三级预热器的预热废水接口连通，所述一效蒸发器的电厂废水进口与所述五级预热器的电厂废水出口连通，所述一效蒸发器的电厂废水出口与所述二效蒸发器的电厂废水进口连通，所述一效蒸发器的二次蒸汽出口同时与所述二效蒸发器的蒸汽进口和所述五级预热器的蒸汽进口连通；

所述二效蒸发器的电厂废水进口与所述一效蒸发器的电厂废水出口连通，所述二效蒸发器的蒸汽出口同时与所述三效蒸发器的蒸汽进口和所述四级预热器的蒸汽进口连通，所述二效蒸发器和五级预热器的冷凝水出口同时连接到第一闪蒸器并连通到所述三效蒸发器；

所述三效蒸发器的电厂废水进口与所述二效蒸发器的电厂废水出口连通，所述三效蒸发器的蒸汽出口与四效蒸发器的蒸汽进口连通；

所述四效蒸发器的电厂废水进口与所述三效蒸发器的电厂废水出口连通，所述四效蒸发器的蒸汽出口与所述一级预热器的蒸汽进口连通，同时，所述四效蒸发器的蒸汽出口与冷凝器的蒸汽进口连通；所述真空发生装置通过所述冷凝器在所述四效蒸发器的蒸汽出口处产生真空；所述四效蒸发器的电厂废水出口与所述盐分离装置连通，所述第一闪蒸器的闪蒸汽和冷凝水出口连接到三效蒸发器的加热室，所述四级预热器的冷凝水出口、四效蒸发器的冷凝水出口、三效蒸发器冷凝水出口同时连接到第二闪蒸器，并且第二闪蒸器的冷凝水出口与所述二级预热器热源进口连接，第二闪蒸器的闪蒸汽出口与四效蒸发器的加热室连接；

所述一级预热器的电厂废水进口与所述中间废水池的出口连通，并且所述一级预热器、二级预热器、三级预热器、四级预热器、五级预热器的电厂废水进废水口和出废水口依次串联连接。

实施本发明的电厂废水处理方法及系统的有益效果是：本发明能够有效去除电厂废水中的悬浮物、有机物、氟及微量重金属，并且能够除去传统电厂废水处理无法去除的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等溶解性盐类，基本能够达到“零排放”，同时也利于处理后的电厂废水的重新利用。本发明应用到燃煤电厂电厂废水深度处理上，具有以下的特点：

- 1、 运行温度低，限制了结垢和腐蚀；
- 2、 不产生“二次污染”：分离出的盐外运或经烘干包装后作为产品销售；
- 3、 可达到“零排放”：出废水可达到 GB/T19923-2005 中敞开式循环冷却废水补充废水的要求，符合循环经济的要求；
- 4、 运行可靠性和稳定性强；
- 5、 节省能源：采用低温多效蒸发，蒸汽用量少；
- 6、 系统抗冲击能力强：系统可适应的水质范围较大，可以处理电厂其它高含盐废水；
- 7、 运行维护简单。

附图说明

下面将结合附图及实施例对本发明作进一步说明，附图中：

图 1 是本发明电厂废水处理方法的预处理步骤的流程示意图；

图 2 是本发明电厂废水处理系统的预处理系统的一个实施例的示意图。

图 3 是本发明电厂废水处理系统的多效蒸发结晶系统的示意图。

具体实施方式

本发明的电厂废水处理系统包括相连接的预处理系统和蒸发结晶系统。在预处理系统的进废水口接入电厂废水；首先加入石灰（熟石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和/或生石灰 CaO ），混合反应后，加入混凝剂和絮凝剂（如铁盐混凝剂和 PAM 类絮凝剂），进行混凝沉淀除去电厂废水中的大部分 SS、重金属、 Mg^{2+} 、 F^- 、以及硫酸根。在此过程中，为保证废水的 COD 和氨氮能够达标，可在必要时加入氧化剂，除去有机污染物及氨氮；然后，加入 Na_2CO_3 ，以去除过量的 Ca^{2+} ，使废水中的 CaSO_4 的含量远小于其饱和浓度，减轻蒸发时形成 CaSO_4 垢的可能性。然后，对 PH 值进行回调，使部分 CO_3^{2-} 转化为 HCO_3^- ，使 CaCO_3 在蒸发结晶系统的预热和浓缩初期达不到饱和状态，减轻蒸发时形成 CaCO_3 垢的可能性；经预处理系统处理后的废水流入到蒸发结晶系统中，进行蒸发，经蒸发浓缩后的废水中的溶解性固体最终达到并超过饱和浓度形成盐结晶，然后进行固液分离，实现将废水中的盐除去的目的。分离出的结晶盐可以进行填埋或作为工业原料；而蒸发冷凝后的水可以进行回用，以达到环保、循环再用的要求。

如图 1、2 所示，是本发明的电厂废水处理系统的预处理系统的原理及结构示意图。下面以电厂的脱硫废水为例子进行说明，当然，该系统和方法也可以用于电厂的其他排污废水，如含盐废水等。为保证预处理系统出废水能够达到国家排放标准，同时保证后续蒸发结晶系统能长期稳定运行，减少清洗次数，需要对其中易结垢的物质进行处理，本实施例中，采用二级混凝沉淀预处理工艺对脱硫废水进行预处理。该预处理系统包括依次连接的调节池 101、第一反应池 102、第一机械搅拌澄清池 103、第二反应池 104、第二机械搅拌澄清池 105、

中间水池 106 等。该预处理步骤包括一级混凝沉淀和二级混凝沉淀。

一级混凝沉淀：首先，电厂出来的脱硫废水进入到调节池 101，进一步的，可以同时接入电厂内间歇排放的少量高含盐废水，进行均量调解后与脱硫废水一起进入调节池 101，采用罗茨风机 109 进行鼓风暴气搅拌混合，在必要时（如为保证废水的 COD 和氨氮能够达标），向调节池 101 中加入（可通过氧化剂加药装置 108 加入）氧化剂（例如 NaClO 、 ClO_2 、 O_3 、液氯等氧化剂中的一种或多种），将废水中的 COD（如 SO_3^{2-} 、有机物等）、氨氮等物质氧化成稳定物质，（如 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 H_2O 等或 N_2 、 NO_x^- ）的形式去除，而降低废水中的 COD、氨氮的含量；

然后，调节池 101 内的废水均匀地进入到第一反应池 102，进行沉淀除去脱硫废水中的大部分 SS、重金属、 Mg^{2+} 、 F^- 以及硫酸根；本实施例中，通过石灰浆制备系统 107 制备石灰浆，并将石灰浆加入到第一反应池 102 内，调整池内的 PH 值成碱性状态（如 pH 值在 10~11 左右），大部分的 SS、重金属、 Mg^{2+} 、 F^- 、硫酸根等与石灰进行反应生成沉淀被去除；当然，也可以采用其他常规方法，除去 SS、重金属、 Mg^{2+} 、 F^- 、硫酸根等。

然后，在第一反应池 102 出来的废水进入到第一机械搅拌澄清池 103，并通过混凝剂加药装置 110 和絮凝剂加药装置 111 往废水中加入混凝剂（如 FeCl_3 ）和有机高分子絮凝剂[如 PAM（聚丙烯酰胺）类絮凝剂]等，增大沉淀的颗粒，利用重力作用，在第一机械搅拌澄清池 103 内完成固液分离。可以理解的，混凝剂和絮凝剂可以同时使用，也可以仅使用其中一种；混凝剂和絮凝剂也可以选用其他物质。

进一步的，为了提高效率，第一机械搅拌澄清池 103 内生成的污泥（沉淀物）一部分回流到第一反应池 102，利用石膏晶种法的原理，去除其中的过饱和石膏，另一部分进入到污泥浓缩池 112 进行污泥浓缩，浓缩池内的上清液回流到第一反应池 102 进行再处理，浓缩污泥则由箱式压滤机 113 进行固液分离，压滤液同样回流进入第一反应池 102 进行再处理，压滤形成的污泥泥饼进行外运处理。

二级混凝沉淀：第一机械搅拌澄清池 103 的上清液进入到第二反应池 104，

为了保证重金属能够达标，在必要时可选择在第二反应池 104 内加入硫化物（如有机硫）以去除剩余的少量重金属。

经过一级混凝沉淀处理的废水中的 F⁻等污染物指标已能达到排放标准，但对于排放标准中不作要求的 Ca²⁺等易结垢的物质比较多，且 CaSO₄ 处于饱和状态，加热后很容易在换热管上结垢，在蒸发结晶系统中若形成硬质的 CaSO₄ 垢是比较难以去除的，酸洗的效果也不好，为保证蒸发结晶系统能长期稳定运行，减少清洗次数，需要对其中易结垢的物质进行处理。在第二反应池 104 内加入能够去除过量 Ca²⁺的物质，例如 Na₂CO₃、NaHCO₃、CO₂、K₂CO₃、KHCO₃ 中的一种或多种，将废水中的 Ca²⁺以沉淀物的形式沉淀去除，而降低废水中的 CaCO₃ 的含量。

本实施例中通过 Na₂CO₃ 制备系统 114 加入 Na₂CO₃，将废水中的 Ca²⁺以 CaCO₃ 沉淀的方式去除，同时强化 Si 的共沉，使废水中 CaSO₄ 的含量远远小于其饱和浓度，则在蒸发浓缩初期不会有 CaSO₄ 晶体析出。

然后，第二反应池 104 的出废水进入到第二机械搅拌澄清池 105，与一级混凝沉淀相似，可在废水中加入混凝剂和/或有机高分子絮凝剂，增大沉淀颗粒，使得废水在第二机械搅拌澄清池 105 内，利用重力进行沉淀分离。沉淀污泥中含有大量 CaCO₃，可回流到电厂烟气处理系统回用或送到压滤机 113 进行脱废水外运；而第二机械搅拌澄清池 105 的上清液进入到中间水池 106，此时废水呈碱性，pH 值约为 10-11，Ca²⁺的浓度降到 100mg/l，一部分废水可回用到石灰浆制备系统 107，另一部分废水通过加入酸进行 pH 值回调，将废水的 pH 值降低 0.5~1，以使废水中的 CO₃²⁻部分转化为 HCO₃⁻，使废水中 CaCO₃ 处于不饱和状态。该酸可以为盐酸、硝酸中的一种或多种，本实施例中选用盐酸。pH 值回调到 8.5~9.5 左右的废水作为蒸发结晶系统的进废水，或者 pH 值回调到 6~9 左右，达标排放。

脱硫废水经过两级混凝沉淀处理后，出废水水质指标见下表 1：

表 1 预处理系统处理出废水水质

序号	项目	单位	出废水	备注
1	pH		作为深度处理进废水8.5~9.5 作为排放用废水6.0~9.0	

2	SS	mg/L	70	
3	COD _{Cr}	mg/L	100(通过预处理投加氧化剂保证)	
4	铁	mg/L	10	
5	Ca ²⁺	mg/L	500	
7	Mg ²⁺	mg/L	200	
8	Si	mg/L	50	
9	Cl ⁻	mg/L	20000	
10	SO ₄ ²⁻	mg/L	2000	
11	HCO ₃ ⁻	mg/L	100	
12	氨氮	mg/L	10(通过预处理投加氧化剂保证)	
13	溶解性总固体	mg/L	40000	
14	总汞	mg/l	0.05	
15	总镉	mg/l	0.1	
16	总铬	mg/l	1.5	
17	总砷	mg/l	0.5	
18	总铅	mg/l	1.0	
19	总镍	mg/l	1.0	
20	总锌	mg/l	2.0	
21	氟化物	mg/l	30	
22	硫化物	mg/l	0.5	

*对于 COD、氨氮值的保证，在预处理系统中设有 NaClO 氧化剂投加装置。

经预处理后的废水进入到蒸发结晶系统进行蒸发，蒸发得到的冷凝水排出并可根据需要进行回用，而废水中的溶解性固体达到饱和浓度形成盐结晶，然后进行固液分离，根据需要，分离出的固体盐填埋或作为工业原料，分离出废水回蒸发系统继续处理。可以理解的，对于不同进废水量的情况下，可选择单效、二效、三效、四效、五效等不同的蒸发结晶系统。在本实施例中，蒸发结晶系统采用四效蒸发结晶系统，下面对四效蒸发结晶系统进行介绍。

根据预处理系统出废水排放要求和蒸发结晶系统的特点，蒸发结晶系统的

进废水水质如下表 2 所示：

表 2 多效蒸发结晶系统进废水水质

水质指标	mg/l(pH 除外)	水质指标	mg/l
pH	8.5~9.5	NH ₃ -N	10
TSS	70	TDS	~40000
SO ₄ ²⁻	2000	Cl ⁻	~20000
Mg ²⁺	200	Ca ²⁺	500
Si	50	F ⁻	30
NO ₃ ⁻	100~1000	As	0.5
Cd	0.1	COD _{Cr}	100
总 Cr	1.5	Cu	0.5
Fe	10	Hg	0.05
Pb	1.0	Mn	2.0
Ni	1.0	Zn	2.0
硫化物	0.5		

如图 3 所示，该四效蒸发结晶系统包括一效蒸发器 A1、二效蒸发器 A2、三效蒸发器 A3、四效蒸发器 A4、一级预热器 B1、二级预热器 B2、三级预热器 B3、四级预热器 B4、五级预热器 B5、冷凝器、冷凝水箱、真空发生装置、以及盐分离装置等。

一效蒸发器 A1 接入一次蒸汽，一效蒸发器 A1 的冷凝水出口与三级预热器 B3 的预热废水接口连通，一效蒸发器 A1 的脱硫废水进口与五级预热器 B5 的脱硫废水出口连通，一效蒸发器 A1 的脱硫废水出口与二效蒸发器 A2 的脱硫废水进口连通，一效蒸发器 A1 的二次蒸汽出口同时与二效蒸发器 A2 的蒸汽进口和五级预热器 B5 的蒸汽进口连通；

二效蒸发器 A2 的脱硫废水进口与一效蒸发器 A1 的脱硫废水出口连通，二效蒸发器 A2 的蒸汽出口同时与三效蒸发器 A3 的蒸汽进口和四级预热器 B4 的蒸汽进口连通，二效蒸发器 A2 和五级预热器 B5 的冷凝水出口同时连接到第一闪蒸器 D1 并连通到三效蒸发器 A3；

三效蒸发器 A3 的脱硫废水进口与二效蒸发器 A2 的脱硫废水出口连通，三效蒸发器 A3 的蒸汽出口与四效蒸发器 A4 的蒸汽进口连通；

四效蒸发器 A4 的脱硫废水进口与三效蒸发器 A3 的脱硫废水出口连通，四效蒸发器 A4 的蒸汽出口与一级预热器 B1 的蒸汽进口连通，同时，四效蒸发器的蒸汽出口与冷凝器的蒸汽进口连通；真空发生装置通过冷凝器在四效蒸发器 A4 的蒸汽出口处产生真空；四效蒸发器 A4 的脱硫废水出口与盐分离装置连通，第一闪蒸器 D1 的闪蒸汽和冷凝水出口连接到三效蒸发器的加热室、四级预热器 B4 的冷凝水出口出口、四效蒸发器 A4 的冷凝水出口、三效蒸发器的冷凝水出口同时连接到第二闪蒸器 D2，并且第二闪蒸器 D2 的冷凝水出口与二级预热器 B2 热源进口连接，第二闪蒸器的闪蒸汽出口与四效蒸发器的加热室连接；

一级预热器 B1 的脱硫废水进口与中间水池 106 的出口连通，并且一级预热器 B1、二级预热器 B2、三级预热器 B3、四级预热器 B4、五级预热器 B5 的脱硫废水进废水口和出废水口依次串联连接。其工艺流程为：

1) 一次蒸汽流程：一效蒸发器 A1 用来自电厂的蒸汽（经减温减压至 135~150℃，绝压 0.3~0.5MPa，最佳为 147℃、绝压 0.441Mpa 的饱和蒸汽，以下称一次蒸汽）作为热源，进入一效蒸发器 A1 对经预处理的废水进行加热蒸发，产生一效二次蒸汽；一次蒸汽冷凝水被疏水至三级预热器 B3 对经预处理的废水进行预热，以进行热量回收。由于一次蒸汽品质优良、制备成本高，最好能够回收。因此，经三级预热器 B3 换热后的一次蒸汽冷凝水实行在线监测，水质达到指标要求时返回电厂锅炉的疏水箱回收，以节约成本；水质达不到标准时自动切换到循环冷却废水、脱硫废水等厂内其他对水质要求不高的用水点。

2) 二次蒸汽流程：为方便描述，从一效蒸发器 A1 出来的二次蒸汽称为“一效二次蒸汽”，对应的二效、三效、四效蒸发器 A4 出来的二次蒸汽称为“二效二次蒸汽”、“三效二次蒸汽”、“四效二次蒸汽”。

一效二次蒸汽作为热源，用于加热二效蒸发器 A2 的废水，并产生二效二次蒸汽，同时一效二次蒸汽还用于加热五级预热器 B5；一效二次蒸汽的温度约为 120~130℃，绝压约为 0.2~0.3MPa，较佳为温度 128℃，绝压 0.25 MPa。一效二次蒸汽经二效蒸发和五级预热后的冷凝水作为三效蒸发的部分热源。

二效二次蒸汽作为主要热源，用于加热三效蒸发器 A3 的废水，并产生三效二次蒸汽，同时二效二次蒸汽还用于加热四级预热器 B4；二效二次蒸汽的温

度约为 100~110℃，绝压约为 0.1~0.15MPa，较佳为温度 108℃，绝压 0.13 MPa。二效二次蒸汽经三效蒸发和四级预热后的冷凝水作为四效蒸发的部分热源。

三效二次蒸汽作为主要热源，用于加热四效蒸发器 A4 的废水，并产生四效二次蒸汽，同时四效二次蒸汽部分还用于加热一级预热器 B1，对经预处理的废水进行一效预热，部分进入冷凝器冷凝。三效二次蒸汽的温度约为 80~90℃，绝压约为 0.03~0.07MPa，较佳为温度 85℃，绝压 0.05 MPa。四效二次蒸汽的温度约为 50~70℃，绝压约为 0.01~0.03MPa，较佳为温度 60℃，绝压 0.02 MPa。通过多效蒸发充分利用了热量，提高蒸发效果。同时，三效蒸发的冷凝水、四效蒸发的冷凝水和四效预热的冷凝水同时作为二效预热的热源，对经预处理的废水进行二效预热，经预热后的冷凝水回冷凝水箱。

3) 脱硫废水流程：预处理系统出来的废水依次经过一级预热器 B1、二级预热器 B2、三级预热器 B3、四级预热器 B4、五级预热器 B5，由上述的蒸汽流程产生的蒸汽进行五级预热后，依次进入一效蒸发器 A1、二效蒸发器 A2、三效蒸发器 A3、四效蒸发器 A4 进行蒸发浓缩结晶。每一级预热器 B1 的废水出口的温度分别为 45~55℃、64~74℃、83~93℃、103~113℃、119~129℃，较佳为 50℃、69℃、88℃、108℃、124℃。

4) 二次蒸汽冷凝水流程：由于二次蒸发器和五级预热器 B5 产生的二次蒸汽冷凝水的能量较高，二效蒸发器和五级预热器的冷凝水出口同时连接到闪蒸器 D1，闪蒸器 D1 的闪蒸汽和冷凝水出口连接到三效蒸发器 A3 的加热室进行加热，以进行热量回收；四级预热器 B4 的冷凝水出口、四效蒸发器 A4 的冷凝水出口、三效蒸发器的冷凝水出口同时连接到第二闪蒸器 D2，并且与二级预热器热源进口连接，第二闪蒸器的闪蒸汽出口与四效蒸发器的加热室连接，蒸汽回用到四效蒸发器 A4 加热；而冷凝水进入二级预热器 B2 进行热量回收，然后换热后的冷凝水进入冷凝水箱 WT；一级预热器 B1 产生的二次蒸汽冷凝水也直接进入冷凝水箱 WT，冷凝水箱 WT 中冷凝水用泵加压至冷却水回水管。四效二次蒸汽通过直接混合式冷凝器 C1 产生的冷凝液，用泵加压至冷却水回水管。

5) 盐结晶流程：脱硫废水在四效蒸发器 A4 内达到饱和并形成盐结晶，结晶盐在四效蒸发器 A4 内呈悬浮态，一部分带悬浮结晶盐的饱和液被泵入增稠

器 E1 进行结晶盐的浓缩，增稠器 E1 的上清液进入浓盐水箱 E3，随后送入四效蒸发器 A4 继续蒸发结晶，增稠器 E1 底部浓缩盐进入盐分离机 E2 进行固液分离，分离液也进入浓盐水箱 E3，分离出的盐外运处理或今后经烘干包装后作为产品销售。

6) 抽真空流程：在设备条件、进水、一次蒸汽条件确定时，整套多效蒸发结晶系统各单元的工艺参数是由系统末效真空度确定的，通过自动水环式真空泵组 VP1 来自动控制直接混合式冷凝器 C1 和冷凝水箱 WT 的真空度，产生恒定的压差，以维持系统的稳定运行。

7) 冷却水流程：蒸发结晶系统的冷却水给水可以引自电厂循环冷却水给水管，冷却水回水送回电厂循环冷却水回水管。蒸发结晶系统的末效（四效）二次蒸汽冷凝采用直接混合式冷凝器 C1，用冷却水给水和四效二次蒸汽直接接触冷凝，冷凝后的混合水用泵送回冷却水回水管；系统真空泵组 VP1 冷却水给水从系统冷却水给水管上接出，真空泵组 VP1 冷却水回水接到直接混合式冷凝器 C1 的水池中。

8) 阻垢剂投加系统：考虑到脱硫废水中含有易结垢的物质，通过阻垢剂投加系统向经预处理的废水中投加少量高分子阻垢剂，减缓结垢物质在加热管壁上结晶析出。

上述蒸发结晶系统的冷凝水出水的水质如下表 3：

表 3 多效蒸发结晶系统预计出水水质

项目	单位	预测结果
pH		7~9
Ca ²⁺	mg/l	0.15
Mg ²⁺	mg/l	0.06
SO ₄ ²⁻	mg/l	0.6
Cl ⁻	mg/l	6.0
TDS	mg/l	30
F ⁻	mg/l	小于 0.01

从表 3 中，可以知道蒸发结晶系统的出水水质达到《工业循环冷却水处理设计规范》GB50050-2007 中“间冷开式系统循环冷却水水质指标”的要求。

上述设备的预热器可以采用列管式预热器和/或板式预热器；冷凝器可以选用直接混合式冷凝器。当然，也可以选用其他形式的预热器和冷凝器。

本实施例的多效蒸发结晶系统还可以采用以下的防垢措施：

A、脱硫废水经过 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 Na_2CO_3 两级混凝处理后，以及盐酸 pH 的回调使其 CaSO_4 和 CaCO_3 处于不饱和状态，在没有蒸发浓缩仅有加热升温的预热罐基本没有垢的形成；

B、在整套蒸发结晶系统中最高加热温度段为 A1，然后依次降低，经过 A3 蒸发后其浓缩倍率仅有 3.5 倍左右，也就是说经过预处理后，脱硫废水在加热蒸发温度最高的 A1、A2、A3 段其主要结垢物质 CaSO_4 、 CaCO_3 等均没有达到饱和状态，不会或仅有少量垢会形成；

C、在蒸发结晶系统进水口设置高分子阻垢剂投加装置，必要时可利用螯合剂将水中 Ca^{2+} 等离子隔离，减缓结垢的发生；

D、各级蒸发器均采用强制循环蒸发器形式，利用强制循环泵对加热管的冲刷作用，减缓在加热管壁上形成结垢；

E、在蒸发浓缩出盐阶段(即 A4 段)，是系统中蒸发温度最低的单元(仅 60°C)，参照海水淡化工艺，在此温度下 CaSO_4 不易形成硬垢； CaCO_3 则很容易被酸去除，具有比较方便的操作性；

F、在蒸发浓缩出盐阶段(即 A4 段)，由于持续浓缩，脱硫废水中的主要结垢物质 CaSO_4 、 CaCO_3 最终会达到过饱和状态，由于 A4 段的出盐部分的循环液中含有少部分晶核，这部分晶核即作为“晶种法”的晶核，防止 A3 蒸发器中形成 CaSO_4 、 CaCO_3 的过饱和溶液而形成污垢；

G、其他微量结垢物质如磷酸钙、 Mg^{2+} 、 F^- 、Si、Sr、B 等物质在出盐阶段的 A4 中经过多次循环，最终会达到饱和状态，但由于循环液中有“晶种法”的晶核存在，所形成的结晶和在晶核上沉积或吸附，这种过程就是“选择性吸附过程”，防止了大量结垢物质在加热面上的沉积；

H、除上述防垢方法外，对于长期运行所形成的垢，其中主要成分为 CaCO_3 ，采用酸洗法，从而可以快速地去垢，在最短时间内恢复生产；

I、另外，根据工业锅炉炉水的运行经验，当水的 pH 值为 10~12 时，金属

受热面腐蚀速度最小，并且蒸发浓缩析出的 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 成为松散泥渣聚集在一起， PO_4^{3-} 和 Ca^{2+} 才能形成流动性羽毛雪花状的沉渣而不结垢。本工艺蒸发结晶系统进水为碱性，在 A3 蒸发浓缩罐，各种结垢物质和浓缩盐都会析出，除上述除垢防垢措施外，罐内 pH 值最终也会浓缩到 11 左右，这从另一方面防止了 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等物质形成硬垢。

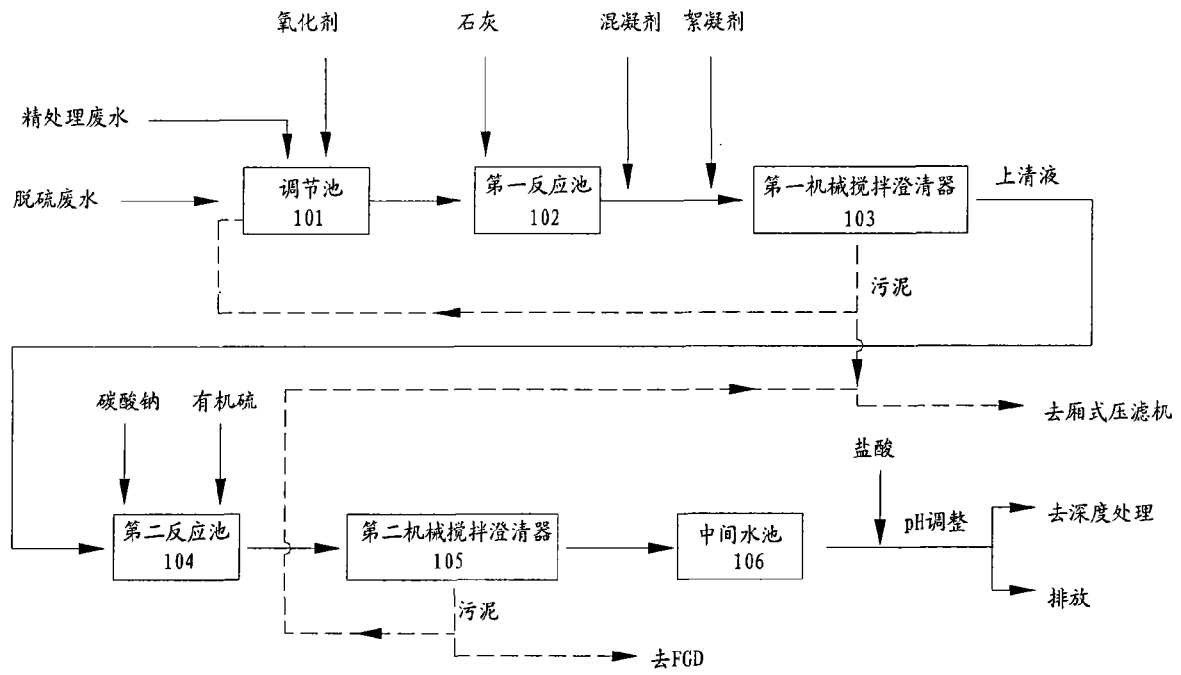


图 1

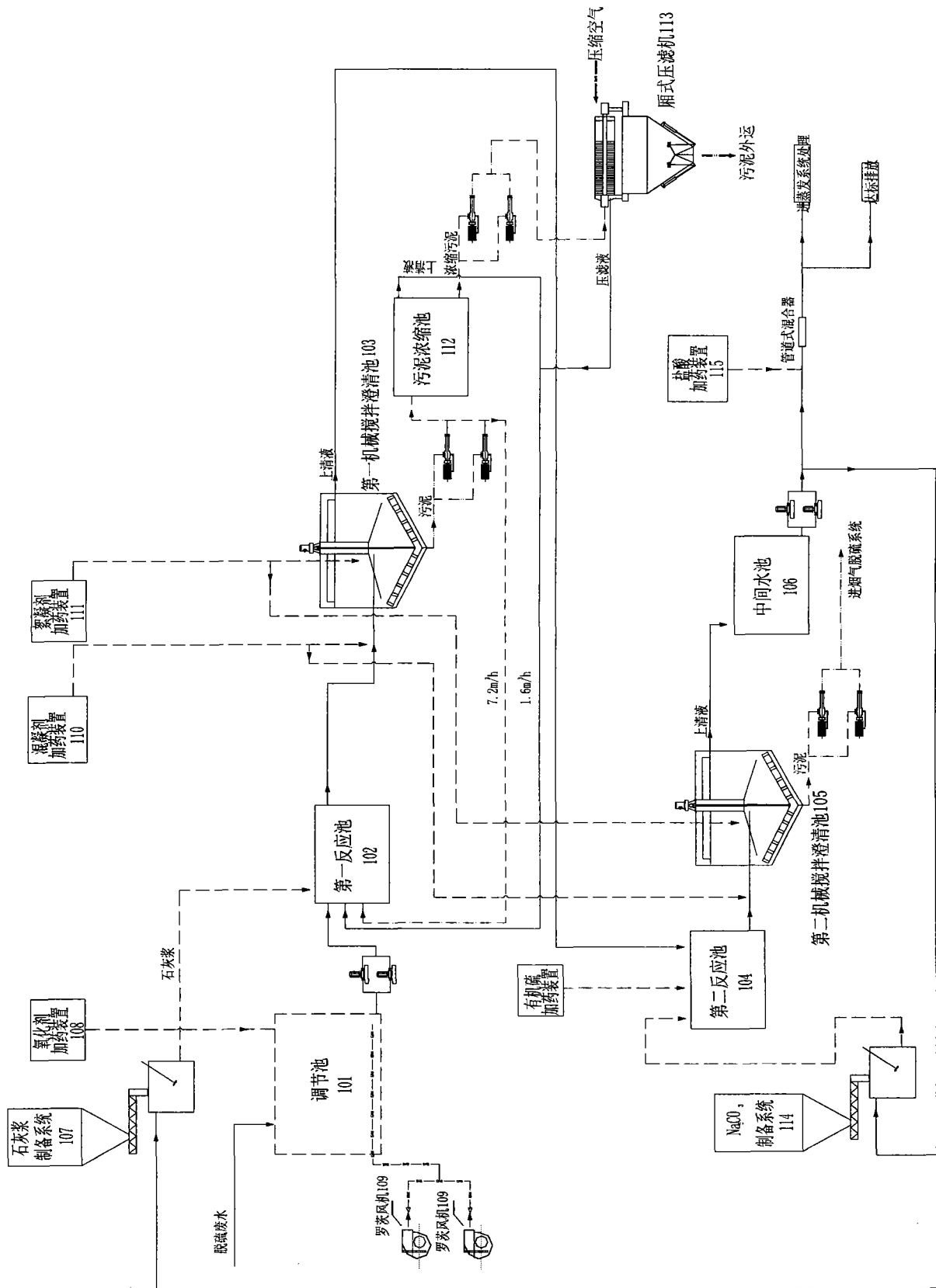


图 2

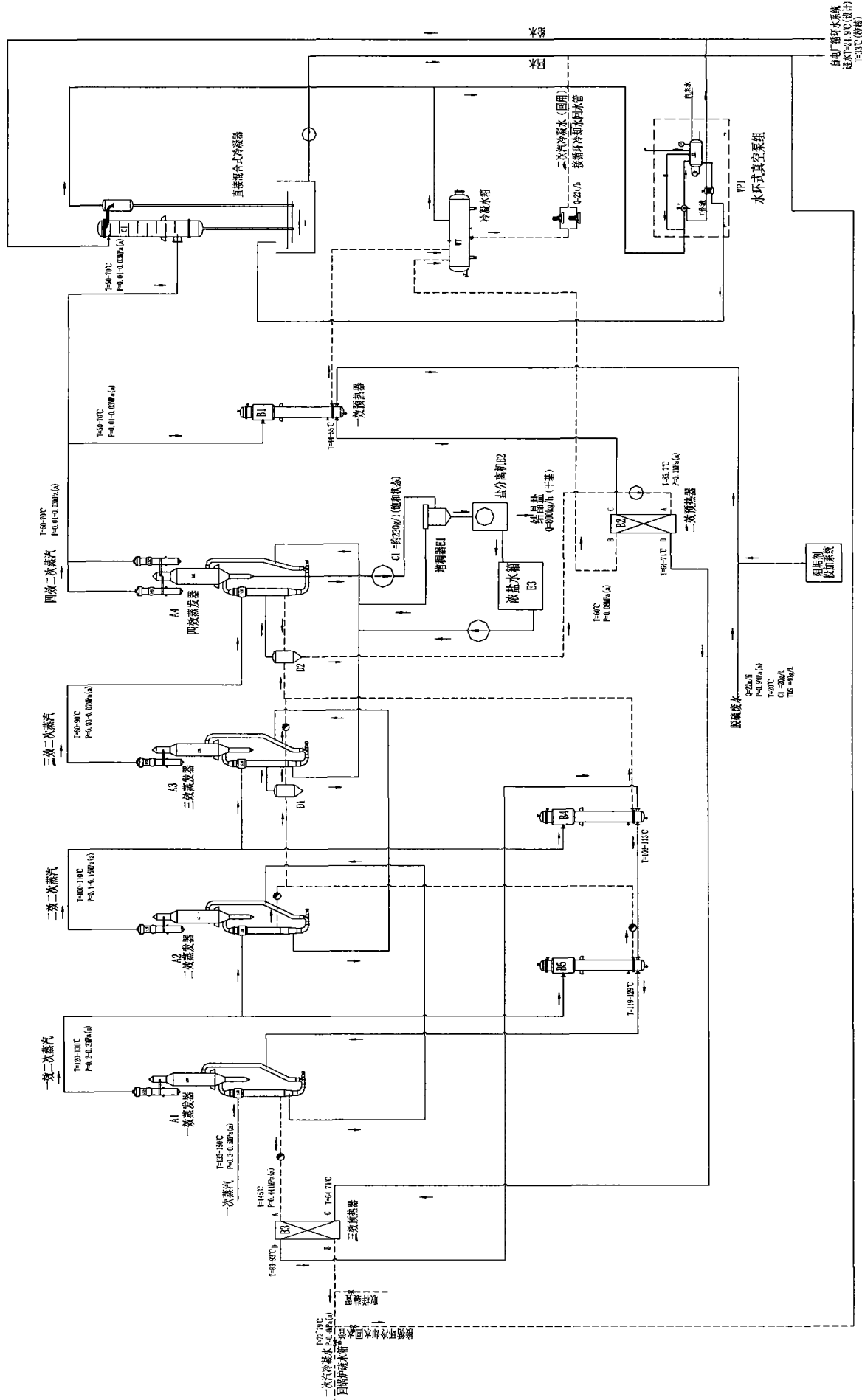


图 3