



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109956578 A

(43)申请公布日 2019.07.02

(21)申请号 201711405526.8

(22)申请日 2017.12.22

(71)申请人 神华集团有限责任公司

地址 100011 北京市东城区安外西滨河路  
22号神华大厦

申请人 北京低碳清洁能源研究所

(72)发明人 李国涛 钟振成 熊日华 霍卫东

程子洪 马瑞 李小端 段亚威

李永龙 卫昶

(74)专利代理机构 北京润平知识产权代理有限

公司 11283

代理人 严政 刘依云

(51)Int.Cl.

C02F 9/04(2006.01)

C02F 103/18(2006.01)

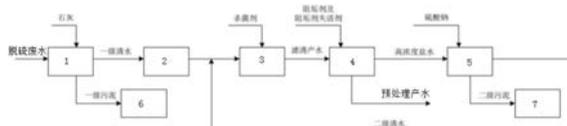
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

燃煤电厂高盐脱硫废水的预处理方法和系统

(57)摘要

本发明涉及燃煤电厂高盐脱硫废水的净化领域,公开了燃煤电厂高盐脱硫废水的预处理方法和系统。该预处理方法包括:(1)向脱硫废水加入石灰进行一级反应,得到的一级反应产物经一级固液分离得到一级清水和一级污泥;(2)将一级清水进行pH调节,得到pH值为6-8的原液;(3)向所述原液加入杀菌剂并进行滤清处理,得到滤清产水;(4)向所述滤清产水加入阻垢剂和阻垢剂失活剂并进行离子分离,得到高浓度盐水和预处理产水;(5)向所述高浓度盐水加入硫酸钠,然后依次进行二级反应和常温下的硫酸钙结晶分离,得到二级清水和二级污泥;其中,将所述二级清水返回加入步骤(3)进行所述滤清处理。可以有效降低燃煤电厂脱硫废水预处理成本。



CN 109956578 A

1. 一种燃煤电厂高盐脱硫废水的预处理方法,包括:

(1) 向脱硫废水加入石灰并进行一级反应,得到的一级反应产物经一级固液分离得到一级清水和一级污泥;

(2) 将所述一级清水进行pH调节,得到pH值为6-8的原液;

(3) 向所述原液加入杀菌剂并进行滤清处理,得到滤清产水;

(4) 向所述滤清产水加入阻垢剂和阻垢剂失活剂并进行离子分离,得到高浓度盐水和预处理产水;

(5) 向所述高浓度盐水加入硫酸钠,然后依次进行二级反应和常温下的硫酸钙结晶分离,得到二级清水和二级污泥;

其中,将所述二级清水返回加入步骤(3)进行所述滤清处理。

2. 根据权利要求1所述的预处理方法,其中,步骤(1)中,石灰的加入量使所述一级反应产物的pH为10.5-12;

优选地,所述一级反应的温度为10-30℃,所述一级反应的压力为0.02-0.1MPa,所述一级反应的时间为60-180min。

3. 根据权利要求1所述的预处理方法,其中,步骤(3)中,所述杀菌剂选自次氯酸钠和/或过氧化氢;所述杀菌剂的加入量为所述原液和所述二级清水总量的1-20质量ppm。

4. 根据权利要求1所述的预处理方法,其中,步骤(3)中,所述滤清处理为超滤和/或砂滤;优选地,所述滤清产水的SDI值为1以下。

5. 根据权利要求1所述的预处理方法,其中,步骤(4)中,所述阻垢剂为纳滤或反渗透膜阻垢剂,所述阻垢剂失活剂选自三氯化铁和/或过氧化氢;

优选地,所述阻垢剂的加入量为所述滤清产水的1-20质量ppm,所述阻垢剂失活剂的加入量为所述滤清产水的1-20质量ppm。

6. 根据权利要求1所述的预处理方法,其中,步骤(4)中,所述离子分离为纳滤分离;纳滤分离温度为10-30℃,纳滤分离压力为0.8-1.5MPa,所述预处理产水的产水量为所述滤清产水的30-70%。

7. 根据权利要求1所述的预处理方法,其中,步骤(5)中,硫酸钠的加入量使得所述二级清水的总硬度为10-40mmol/L。

8. 根据权利要求1所述的预处理方法,其中,步骤(5)中,所述二级反应的温度为10-30℃,所述二级反应的压力为0.02-0.1MPa,所述二级反应的时间为120-360min。

9. 根据权利要求1-8中任意一项所述的预处理方法,其中,所述原液和所述二级清水的重量比为(1.5-3.5):1。

10. 一种燃煤电厂高盐脱硫废水的系统,包括:一级反应单元(1)、酸度调节单元(2)、滤清单元(3)、离子分离单元(4)和二级反应单元(5);

所述一级反应单元用于向脱硫废水加入石灰并进行一级反应,且分离得到一级清水和一级污泥;

所述酸度调节单元用于将所述一级清水进行pH调节为二级反应液;

所述滤清单元用于向所述二级反应液加入杀菌剂并能进行滤清处理,得到滤清产水;

所述离子分离单元用于向所述滤清产水加入阻垢剂和阻垢剂失活剂进行离子分离,得到高浓度盐水和预处理产水;

所述二级反应单元用于向所述高浓度盐水加入硫酸钠并进行二级反应和硫酸钙结晶分离,得到二级清水和二级污泥;

所述二级反应单元的二级清水出口连通所述滤清单元的入口,用于将所述二级清水通入所述滤清单元进行所述滤清处理。

## 燃煤电厂高盐脱硫废水的预处理方法和系统

### 技术领域

[0001] 本发明涉及燃煤电厂高盐脱硫废水的净化领域,具体涉及燃煤电厂高盐脱硫废水的预处理方法和系统。

### 背景技术

[0002] 我国绝大多数电厂、煤化工工厂采用石灰石湿法脱硫技术脱除烟气中的SO<sub>2</sub>,由此产生的脱硫废水因成分复杂、污染物种类多,成为燃煤电厂最难处理的废水之一。目前国内主要采用化学沉淀法(俗称三联箱沉淀)处理脱硫废水,其处理出水含盐量较高,直接排放后容易造成二次污染。同时,由于脱硫废水水量较小、含盐量高,电厂、煤化工工厂脱硫废水进一步处理的工艺系统长时间运行不稳定(进水微溶性无机盐含量高,导致超滤纳滤反渗透系统结垢情况严重),且运行成本较高,因而目前无实际应用案例。但是,随着我国环保要求的进一步强化,脱硫废水的进一步零排放处理技术的开发迫在眉睫,亟需在降低工艺系统成本和提高工艺系统稳定性方面进行技术创新与技术开发。

[0003] 现有技术在净化燃煤电厂高盐脱硫废水时,虽然能脱除废水中的一价、二价离子,但是两类离子多是一同脱除,形成的盐是多种物质混杂,不能有效地分离一价离子和二价离子,不利于脱除的离子的化合物进一步利用。同时现有技术的工艺运行成本也较高,增加电厂排放处理的负担,亟需解决的方案。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是为了克服现有技术存在的脱除产物不纯,工艺运行成本较高的问题,提供了燃煤电厂高盐脱硫废水的预处理方法和系统,该方法和系统的应用可以有效地分离脱硫废水中的一价离子和二价离子,并能回收纯度更高的硫酸钙,并能降低燃煤电厂高盐脱硫废水净化预处理的运行成本。

[0005] 为了实现上述目的,本发明第一方面提供一种燃煤电厂高盐脱硫废水的预处理方法,包括:

[0006] (1) 向脱硫废水加入石灰并进行一级反应,得到的一级反应产物经一级固液分离得到一级清水和一级污泥;

[0007] (2) 将所述一级清水进行pH调节,得到pH值为6-8的原液;

[0008] (3) 向所述原液加入杀菌剂并进行滤清处理,得到滤清产水;

[0009] (4) 向所述滤清产水加入阻垢剂和阻垢剂失活剂并进行离子分离,得到高浓度盐水和预处理产水;

[0010] (5) 向所述高浓度盐水加入硫酸钠,然后依次进行二级反应和常温下的硫酸钙结晶分离,得到二级清水和二级污泥;

[0011] 其中,将所述二级清水返回加入步骤(3)进行所述滤清处理。

[0012] 优选地,步骤(1)中,石灰的加入量使所述一级反应产物的pH为10.5-12。

[0013] 优选地,所述一级反应的温度为10-30℃,所述一级反应的压力为0.02-0.1MPa,所

述一级反应的时间为60-180min。

[0014] 优选地,步骤(3)中,所述杀菌剂选自次氯酸钠和/或过氧化氢;所述杀菌剂的加入量为所述原液和所述二级清水总量的1-20质量ppm。

[0015] 优选地,步骤(3)中,所述滤清处理为超滤和/或砂滤。

[0016] 优选地,所述滤清产水的SDI值为1以下。

[0017] 优选地,步骤(4)中,所述阻垢剂为纳滤或反渗透膜阻垢剂,所述阻垢剂失活剂选自三氯化铁和/或过氧化氢。

[0018] 优选地,所述阻垢剂的加入量为所述滤清产水的1-20质量ppm,所述阻垢剂失活剂的加入量为所述滤清产水的1-20质量ppm。

[0019] 优选地,步骤(4)中,所述离子分离为纳滤分离。

[0020] 优选地,纳滤分离温度为10-30℃,纳滤分离压力为0.8-1.5MPa,所述预处理产水的产水量为所述滤清产水的30-70%。

[0021] 优选地,步骤(5)中,硫酸钠的加入量使得所述二级清水的总硬度为10-40mmol/L。

[0022] 优选地,步骤(5)中,所述二级反应的温度为10-30℃,所述二级反应的压力为0.02-0.1MPa,所述二级反应的时间为120-360min。

[0023] 优选地,所述原液和所述二级清水的重量比为(1.5-3.5):1。

[0024] 本发明第二方面提供一种燃煤电厂高盐脱硫废水的系统,包括:一级反应单元1、酸度调节单元2、滤清单元3、离子分离单元4和二级反应单元5;

[0025] 所述一级反应单元用于向脱硫废水加入石灰并进行一级反应,且分离得到一级清水和一级污泥;

[0026] 所述酸度调节单元用于将所述一级清水进行pH调节为二级反应液;

[0027] 所述滤清单元用于向所述二级反应液加入杀菌剂并能进行滤清处理,得到滤清产水;

[0028] 所述离子分离单元用于向所述滤清产水加入阻垢剂和阻垢剂失活剂进行离子分离,得到高浓度盐水和预处理产水;

[0029] 所述二级反应单元用于向所述高浓度盐水加入硫酸钠并进行二级反应和硫酸钙结晶分离,得到二级清水和二级污泥;

[0030] 所述二级反应单元的二级清水出口连通所述滤清单元的入口,用于将所述二级清水通入所述滤清单元进行所述滤清处理。

[0031] 通过上述技术方案,本发明采取分步进行燃煤电厂高盐脱硫废水的净化预处理,分步投放药剂石灰和硫酸钠,可以实现有效分离脱硫废水中的一价离子与高价离子,一价离子富集在最终得到的预处理产水中,通过下游工艺过程进一步处理脱除一价离子。而二价离子可以留存在本方法得到的一级污泥和二级污泥,再经相应的一级污泥处理和二级污泥处理得到纯度更高的硫酸钙副产品,用于高品质建筑用或食品用石膏,提高脱硫废水净化的增值效应。在有效分离脱硫废水中的一价离子和二价离子的同时,本发明的方法和系统采取的分步运行、投放石灰和硫酸钠、整个工艺常温常压操作,降低了整个工艺的运行成本。

## 附图说明

- [0032] 图1是本发明提供的燃煤电厂高盐脱硫废水的预处理方法和系统的流程示意图。
- [0033] 附图标记说明
- [0034] 1、一级反应单元 2、酸度调节单元 3、滤清单元
- [0035] 4、离子分离单元 5、二级反应单元 6、一级污泥处理单元
- [0036] 7、二级污泥处理单元

### 具体实施方式

[0037] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0038] 本发明第一方面提供一种燃煤电厂高盐脱硫废水的预处理方法,包括:

[0039] (1) 向脱硫废水加入石灰并进行一级反应,得到的一级反应产物经一级固液分离得到一级清水和一级污泥;

[0040] (2) 将所述一级清水进行pH调节,得到pH值为6-8的原液;

[0041] (3) 向所述原液加入杀菌剂并进行滤清处理,得到滤清产水;

[0042] (4) 向所述滤清产水加入阻垢剂和阻垢剂失活剂并进行离子分离,得到高浓度盐水和预处理产水;

[0043] (5) 向所述高浓度盐水加入硫酸钠,然后依次进行二级反应和常温下的硫酸钙结晶分离,得到二级清水和二级污泥;

[0044] 其中,将所述二级清水返回加入步骤(3)进行所述滤清处理。

[0045] 本发明处理的脱硫废水可以是来自燃煤电厂脱硫装置的废水,可以是经废水旋流器旋流后排放的脱硫废水,其中包含大量的悬浮物、硫酸钙、硫酸镁、氯化钠等有机物和无机盐杂质。其中,钙镁离子、氯离子含量高。本发明提供的方法可以有效地去除废水中存在的上述杂质,并可以分离废水中的一价和二价离子,如分离镁离子、钙离子、硫酸根离子与氯离子,改善所述脱硫废水的水质,并得到纯度高的硫酸钙,且具有低成本的优势。

[0046] 本发明提供的方法优选可以处理的脱硫废水,其组成可以含有浓度为400-1500mg/L的钠离子、4000-15000mg/L的氯离子、3000-8000mg/L的硫酸根离子、1000-3000mg/L的钙离子和1500-5000mg/L的镁离子。

[0047] 本发明提供的方法分上述多步,且分两步投放药剂石灰和硫酸钠,实现所述脱硫废水中的一价和二价离子能够被有效地分离,一价离子留在最终得到的预处理产水中,可以方便下游的工艺和设备分离出一价离子。而二价离子被脱除到一级污泥和二级污泥中,且二级污泥可以得到纯度较高的硫酸钙,有利于后续的高附加值利用。

[0048] 本发明中,步骤(1)主要用于可以降低所述脱硫废水中的 $Mg^{2+}$ ,尤其是非碳酸盐的 $Mg^{2+}$ 生成 $Mg(OH)_2$ 沉淀,同时还可以降低大部分Si。优选地,步骤(1)中,石灰的加入量使所述一级反应产物的pH为10.5-12。其中石灰可以以浓度为8-12重量%的石灰溶液的形式加入。所述一级反应产物是固液混合物。

[0049] 本发明中,所述一级反应的条件能完成镁离子的沉淀即可,可以在条件温和的常温常压下进行;可以是搅拌釜中进行。优选地,所述一级反应的温度为10-30℃,所述一级反

应的压力为0.02-0.1MPa,所述一级反应的时间为60-180min。

[0050] 本发明中,步骤(1)中还可以加入絮凝剂和助凝剂。可以是本领域常规使用的絮凝剂和助凝剂,不用具体限定,可以优选为聚丙烯酰胺、聚铁等。加入量达到需要的絮凝效果即可,可以为本领域常规用量,如絮凝剂和助凝剂可以分别用量为所述脱硫废水的1-20质量ppm。

[0051] 本发明的步骤(1)中还将所述一级反应产物进行所述一级固液分离,分离的方法可以是静置所述一级反应产物并过滤,得到固体即为一级污泥,其中富含二价离子,例如 $Mg^{2+}$ 。所述一级清水中可以 $Mg^{2+}$ 的浓度降低,例如可以 $Mg^{2+}$ 的浓度为10mg/L以下。

[0052] 本发明提供的方法优选得到的所述一级清水的组成可以含有浓度为3500-4500mg/L的钠离子、4000-15000mg/L的氯离子、5000-6000mg/L的硫酸根离子、4000-5000mg/L的钙离子和20-40mg/L的镁离子。

[0053] 本发明的步骤(2)中,可以调节步骤(1)得到的所述一级清水的pH值以适合所述二级反应。其中调节pH值过大,不利于本发明的方法的整体实施,不能实现本发明可以在后续步骤中选择性分离钙离子,得到高品质的石膏。例如pH值大于11,则一级污泥中还会含有硫酸钙沉淀,不利于本发明设计的二级污泥获得高品质的石膏。加入用于pH调节的试剂可以选自硫酸或盐酸溶液,可以是硫酸或盐酸的浓溶液或稀溶液。

[0054] 本发明中,步骤(3)可以用于去除所述原液中的悬浮物和胶体,为下游的步骤(4)提供可以适用的离子分离进料。优选地,步骤(3)中,所述杀菌剂选自次氯酸钠和/或过氧化氢。

[0055] 本发明中,参与步骤(3)的还包括来自下游的循环回的所述二级清水。优选地,所述原液和所述二级清水的重量比为(1.5-3.5):1。由此可以提高通过所述钙离子脱除降低所述二级反应液中 $Ca^{2+}$ 的效果,更好地实现分离脱硫废液中的二价离子。优选地,所述杀菌剂的加入量为所述原液和所述二级清水总量的1-20质量ppm。

[0056] 本发明中,所述滤清处理的条件保证得到适合所述离子分离的进料即可。优选地,步骤(3)中,所述滤清处理为超滤和/或砂滤;优选地,所述滤清产水的SDI值为1以下。SDI值为水质指标的污染指数值,可以根据ASTM方法4189-95,使用SDI仪测定。

[0057] 本发明中,步骤(4)可以用于进一步地分离出所述滤清产水中还可能存在的二价及以上的离子。优选地,步骤(4)中,所述阻垢剂为纳滤或反渗透膜阻垢剂;所述阻垢剂的加入量为所述滤清产水的1-20质量ppm。所述阻垢剂为已知物质,可以商购获得,例如纳尔科公司的pc-191、纳尔科公司的OSM-60。

[0058] 优选地,所述阻垢剂失活剂选自三氯化铁和/或过氧化氢;所述阻垢剂失活剂的加入量为所述滤清产水的1-20质量ppm。

[0059] 本发明中,所述离子分离的条件完成分离所述滤清产水中的二价及以上离子和一价离子即可。优选地,步骤(4)中,所述离子分离为纳滤分离;优选地,纳滤分离温度为10-30℃,纳滤分离压力为0.8-1.5MPa,所述预处理产水的产水量为所述滤清产水的30-70%。优选所述预处理产水的产水量为所述滤清产水的50%。可以显著提高所述预处理产水中一价离子的回收率。所述纳滤分离使用的纳滤膜元件为已知物质,可以商购获得。例如GE DL系列纳滤膜元件、GE SWSR系列纳滤膜元件、DOW NF270系列纳滤膜元件或韩国TCK公司的NE8040-40纳滤膜元件。经上述条件的离子分离,所述预处理产水含有总浓度为1mmol/L以

下的钙离子和硫酸根离子。同时,所述高浓度盐水含有总浓度为90重量%以上的钙离子和硫酸根离子。

[0060] 本发明提供的方法优选得到的所述预处理产水的组成可以含有浓度为6500-7500mg/L的钠离子、4000-15000mg/L的氯离子、150-300mg/L的硫酸根离子、100-250mg/L的钙离子和0.1-11mg/L的镁离子。

[0061] 本发明中,步骤(5)用于将所述高浓度盐水进一步脱除二价离子。通过加入硫酸钠可以主要分离出所述高浓度盐水中的 $\text{Ca}^{2+}$ ,生成 $\text{CaSO}_4$ 。同时生成的 $\text{CaSO}_4$ 在高浓度盐水中的溶解度达到过饱和而从所述高浓度盐水中结晶沉淀析出,再经所述二级固液分离得到二级污泥。这样得到的二级污泥经进一步的污泥处理可以得到纯度达96.0%以上的石膏,能够满足建筑用或食品用的标准,有更高的附加值。优选地,步骤(5)中,硫酸钠的加入量使得所述二级清水的总硬度为10-40mmol/L。总硬度是指钙离子和镁离子的总浓度,单位换算为mmol/L。其中硫酸钠可以以浓度为8-12重量%的硫酸钠溶液的形式加入。

[0062] 本发明中,所述二级反应可以在常温常压下进行。所述高浓度盐水中的二价离子,主要为 $\text{Ca}^{2+}$ 可以以硫酸钙结晶的形式分离出。优选地,步骤(5)中,所述二级反应的温度为10-30℃,所述二级反应的压力为0.02-0.1MPa,所述二级反应的时间为120-360min。

[0063] 本发明中,经过所述二级反应得到的二级反应产物中将形成大量过饱和的硫酸钙,经常温下的硫酸钙结晶分离,在二级污泥中排出硫酸钙,起到脱除钙离子的作用。此处的常温可以优选为10-35℃。

[0064] 本发明的步骤(5)中还包括所述二级固液分离,得到二级污泥和二级清水。二级污泥富含 $\text{Ca}^{2+}$ ,且硫酸钙纯度高,可以做高品质的石膏产品。

[0065] 本发明中,步骤(5)得到的二级清水进一步降低了 $\text{Ca}^{2+}$ 含量,可以 $\text{Ca}^{2+}$ 的浓度为1000mg/L以下。

[0066] 本发明中,步骤(5)中还可以加入絮凝剂和助凝剂。可以是本领域常规使用的絮凝剂和助凝剂,不用具体限定,可以优选为聚丙烯酰胺、聚铁等。加入量达到需要的絮凝效果即可,可以为本领域常规用量,如絮凝剂和助凝剂可以分别用量为所述高浓度盐水的1-20质量ppm。

[0067] 本发明提供的方法优选得到的所述二级清水的组成可以含有浓度为6500-7500mg/L的钠离子、4000-15000mg/L的氯离子、200-300mg/L的硫酸根离子、800-1000mg/L的钙离子和20-40mg/L的镁离子。

[0068] 本发明中,所述预处理方法还可以包括将得到的所述一级污泥和二级污泥进行处理,防止二次污染。处理的方法可以是将所述一级污泥和二级污泥掺混进入灰场或拌入石膏半成品中。其中,所述二级污泥经处理可以得到纯度96.0%以上的石膏。

[0069] 本发明第二方面提供一种燃煤电厂高盐脱硫废水的系统,包括:一级反应单元1、酸度调节单元2、滤清单元3、离子分离单元4和二级反应单元5;

[0070] 所述一级反应单元用于向脱硫废水加入石灰并进行一级反应,且分离得到一级清水和一级污泥;

[0071] 所述酸度调节单元用于将所述一级清水进行pH调节为二级反应液;

[0072] 所述滤清单元用于向所述二级反应液加入杀菌剂并能进行滤清处理,得到滤清产水;

[0073] 所述离子分离单元用于向所述滤清产水加入阻垢剂和阻垢剂失活剂进行离子分离,得到高浓度盐水和预处理产水;

[0074] 所述二级反应单元用于向所述高浓度盐水加入硫酸钠并进行二级反应和硫酸钙结晶分离,得到二级清水和二级污泥;

[0075] 所述二级反应单元的二级清水出口连通所述滤清单元的入口,用于将所述二级清水通入所述滤清单元进行所述滤清处理。

[0076] 本发明中,所述一级反应单元可以包括石灰加入装置、第一反应容器和分离设备,例如石灰投入添加器、罐式搅拌反应沉降器、污泥排除设备等。

[0077] 本发明中,所述酸度调节单元可以包括酸液投加器、罐式搅拌反应器。

[0078] 本发明中,所述二级反应单元可以包括硫酸钠投入添加器、罐式搅拌反应沉降器、污泥排除设备。

[0079] 本发明中,所述滤清单元可以包括杀菌剂加入装置、砂滤器、超滤设备。

[0080] 本发明中,所述离子分离单元可以包括阻垢剂加入装置、阻垢剂失活剂加入装置、纳滤膜分离装置。

[0081] 本发明还可以包括一级污泥处理装置6和二级污泥处理装置7。

[0082] 本发明中包括的各单元、装置、设备或容器之间通过管线连通,以完成燃煤电厂高盐脱硫废水脱除出二价及以上离子和一价离子,得到符合要求的预处理产水。

[0083] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0084] 燃煤电厂高盐脱硫废水的组成如表1所示。

[0085] 表1

[0086]

名称	Na <sup>+</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2+</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)
脱硫废水	1400	10329	5600	2400	1900

[0087] 实施例1

[0088] 将组成如表1的燃煤电厂高盐脱硫废水(流量20t/h)通入图1所示的燃煤电厂高盐脱硫废水的系统,在一级反应单元中加入浓度为10重量%的石灰溶液,在25℃、0.1MPa下进行一级反应120min,石灰溶液加入量使得到的一级反应产物的pH达到10.5;

[0089] 然后将一级反应产物进行静置和过滤得到一级污泥和一级清水,一级清水的组成如表2所示;

[0090] 将一级清水加入浓度20%盐酸溶液调节pH值为7得到原液,同时加入下游二级反应分离得到的二级清水,原液与二级清水的重量比为1.5:1;

[0091] 向原液与二级清水中加入用量为原液与二级清水总量的5质量ppm的次氯酸钠,并进行超滤(GE公司提供的超滤设备),得到滤清产水,SDI值为0.5;

[0092] 向滤清产水加入用量为滤清产水的20质量ppm的过氧化氢,用量为滤清产水的10质量ppm阻垢剂失活剂pc-191,然后进行纳滤离子分离(陶氏NF270-2540膜),得到高浓度盐水和预处理产水;预处理产水的产水量为滤清产水的50重量%;预处理产水组成与表2所示;

[0093] 向高浓度盐水中加入浓度为8重量%的硫酸钠溶液,在10℃、0.1MPa下进行二级反应360min,并进行硫酸钙结晶沉淀,得到的二级反应产物进行二级固液分离,得到二级污泥和二级清水,硫酸钠溶液的加入量使二级清水的组成如表2所示,其中二级清水的总硬度在10-40mmol/L的范围内;

[0094] 二级清水返回参与上述滤清处理,二级清水的组成如表2所示。

[0095] 二级污泥经处理得到硫酸钙,纯度为97%。

[0096] 经成本核算,处理费用约为9.02元/吨。

[0097] 实施例2

[0098] 将组成如表1的燃煤电厂高盐脱硫废水(流量20t/h)通入图1所示的燃煤电厂高盐脱硫废水的系统,在一级反应单元中加入浓度为12重量%的石灰溶液,在10℃、0.1MPa下进行一级反应60min,石灰溶液加入量使得到的一级反应产物的pH达到12;

[0099] 然后将一级反应产物进行静置和过滤得到一级污泥和一级清水,一级清水的组成如表2所示;

[0100] 将一级清水加入浓度15%硫酸溶液调节pH值为8得到原液,同时加入下游离子二级反应分离得到的二级清水,原液与二级清水的重量比为3.5:1;

[0101] 向原液与二级清水中加入用量为原液与二级清水总量的10质量ppm的次氯酸钠,并进行超滤(杭州水处理设备公司提供的超滤设备),得到滤清产水,SDI值为0.8;

[0102] 向滤清产水加入用量为滤清产水的5质量ppm的三氯化铁,用量为滤清产水的20质量ppm阻垢剂失活剂pc-191,然后进行纳滤离子分离(陶氏NF270-2540膜),得到高浓度盐水和预处理产水;预处理产水的产水量为滤清产水的50重量%;预处理产水组成与表2所示;

[0103] 向高浓度盐水中加入浓度为8重量%的硫酸钠溶液,在20℃、0.1MPa下进行二级反应120min,并进行硫酸钙结晶沉淀,得到的二级反应产物进行二级固液分离,得到二级污泥和二级清水,硫酸钠溶液的加入量使二级清水的组成如表2所示,其中二级清水的总硬度在10-40mmol/L的范围内;

[0104] 二级清水返回参与上述滤清处理,二级清水的组成如表2所示。

[0105] 二级污泥经处理得到硫酸钙,纯度为99.0%。

[0106] 经成本核算,处理费用约为8.61元/吨。

[0107] 实施例3

[0108] 将组成如表1的燃煤电厂高盐脱硫废水(流量20t/h)通入图1所示的燃煤电厂高盐脱硫废水的系统,在一级反应单元中加入浓度为8重量%的石灰溶液,在30℃、0.1MPa下进行一级反应180min,石灰溶液加入量使得到的一级反应产物的pH达到11;

[0109] 然后将一级反应产物进行静置和过滤得到一级污泥和一级清水,一级清水的组成如表2所示;

[0110] 将一级清水加入浓度15%盐酸溶液调节pH值为6得到原液,同时加入下游二级反应分离得到的二级清水,原液与二级清水的重量比为2:1;

[0111] 向原液与二级清水中加入用量为原液与二级清水总量的5质量ppm的过氧化氢,并进行超滤(GE公司提供的超滤设备),得到滤清产水,SDI值为0.6;

[0112] 向滤清产水加入用量为滤清产水的10质量ppm的三氯化铁,用量为滤清产水的5质量ppm阻垢剂失活剂pc-191,然后进行纳滤离子分离(陶氏NF270-2540膜),得到高浓度盐水

和预处理产水;预处理产水的产水量为滤清产水的50重量%;预处理产水组成与表2所示;

[0113] 向高浓度盐水中加入浓度为8重量%的硫酸钠溶液,在30℃、0.1MPa下进行二级反应240min,并进行硫酸钙结晶沉淀,得到的二级反应产物进行二级固液分离,得到二级污泥和二级清水,硫酸钠溶液的加入量使二级清水的组成如表2所示,其中二级清水的总硬度在10-40mmol/L的范围内;

[0114] 二级清水返回参与上述滤清处理,二级清水的组成如表2所示。

[0115] 二级污泥经处理得到硫酸钙,纯度为98.6%。

[0116] 经成本核算,处理费用约为11.5元/吨。

[0117] 对比例1

[0118] 将组成如表1的燃煤电厂高盐脱硫废水(流量20t/h)通入图1所示的燃煤电厂高盐脱硫废水的系统,在一级反应单元中加入浓度为10重量%的石灰溶液,在25℃、0.1MPa下进行一级反应120min,石灰溶液加入量使得到的一级反应产物的pH达到10.5;

[0119] 然后将一级反应产物进行静置和过滤得到一级污泥和一级清水,一级清水的组成如表2所示;

[0120] 将一级清水加入浓度为15%盐酸溶液调节pH值为7得到二级反应液,同时加入下游离子分离得到的高浓度盐水,二级反应液与高浓度盐水的重量比为1.5:1;

[0121] 向二级反应液中加入浓度为8重量%的碳酸钠溶液,在10℃、0.1MPa下进行二级反应360min,得到的二级反应产物进行二级固液分离,得到二级污泥和二级清水,碳酸钠溶液的加入量为12kg/t脱硫废水;

[0122] 向二级清水中加入用量为二级清水的5质量ppm的次氯酸钠,并进行超滤(杭州水处理公司提供的超滤设备),得到滤清产水,SDI值为0.5;

[0123] 向滤清产水加入用量为滤清产水的20质量ppm的过氧化氢,用量为滤清产水的10质量ppm阻垢剂失活剂pc-191,然后进行纳滤离子分离,得到高浓度盐水和预处理产水;

[0124] 高浓度盐水返回参与上述二级反应,预处理产水的组成如表2所示。

[0125] 二级污泥经处理得到碳酸钙。

[0126] 经成本核算,处理费用约为26.99元/吨。

[0127] 对比例2

[0128] 向组成如表1的燃煤电厂高盐脱硫废水(流量20t/h)中加入浓度为10重量%的石灰溶液和浓度为8重量%的硫酸钠溶液,并在25℃、0.1MPa下进行反应120min,其中石灰溶液加入量使得到的反应产物的pH达到10.5;将反应产物分离得到清水和污泥,硫酸钠溶液的加入量使清水的硬度在10-40mmol/L的范围内;

[0129] 向清水中加入用量为清水的5质量ppm的次氯酸钠,并进行超滤(GE公司提供的超滤设备),得到滤清产水,SDI值为0.5;

[0130] 向滤清产水加入用量为滤清产水的20质量ppm的过氧化氢,用量为滤清产水的10质量ppm阻垢剂失活剂pc-191,然后进行纳滤离子分离,得到高浓度盐水和预处理产水;

[0131] 高浓度盐水返回参与上述反应,脱硫废水与高浓度盐水的重量比为1.5:1;预处理产水的组成如表2所示。

[0132] 污泥经处理得到硫酸钙,纯度为96%。

[0133] 经成本核算,处理费用约为26.99元/吨。

[0134] 表1

[0135]

	名称	Na <sup>+</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2+</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)
实施 例 1	一级清水	3750	10319	5500	4200	20
	二级清水	6631	10219	275	840	20
	预处理产水	6531	10310.0	278.8	120	0.24
实施 例 2	一级清水	3760	10130	5643	4350	40
	二级清水	6681	10309	186	771	40
	预处理产水	6531	10210.0	168.8	230	10.23
实施 例 3	一级清水	3940	10329	5670	4340	30
	二级清水	6421	10019	185	870	30
	预处理产水	6711	10310.0	278	125	5.72
对比 例 1	一级清水	3900	10329	5600	4300	40
	二级清水	6731	10319	275	250	40
	预处理产水	6731	10310.0	268.8	120	0.24
对比 例 2	一级清水	3950	10330	5643	4350	30
	二级清水	6771	10309	1200	200	30
	预处理产水	6721	10310.0	125.7	150	10.23

[0136] 通过实施例、对比例和表2的结果可以看出,采用本发明的方法和系统的实施例可以有效地实现二价及以上离子与一价离子的分离,分步从脱硫废水中脱除,保证了二级污泥能够进一步处理获得高纯度的硫酸钙(石膏)副产品,同时预处理产水中含有一价离子,可以方便后续处理工艺的净化处理。而且本发明的方法和系统,采取分步处理、分步加药剂石灰和硫酸钠,以及常温常压下温和操作,整体运行的成本可以大大降低。

[0137] 对比例1-2中,虽然也可以有脱除二价离子的效果,但是不能得到或得到的硫酸钙纯度低,整个工艺运行成本高。

[0138] 以上结合附图详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。

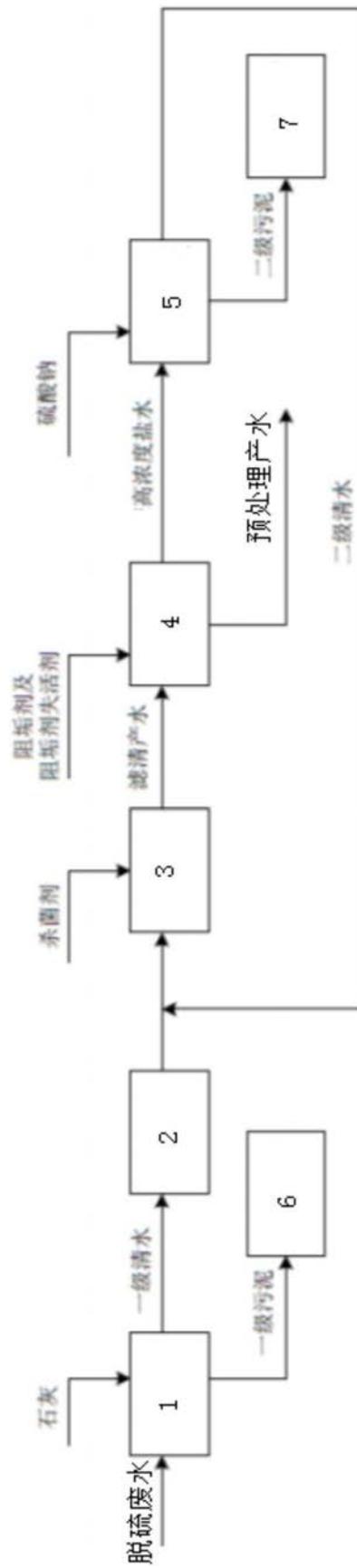


图1