



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111003870 A

(43)申请公布日 2020.04.14

(21)申请号 201911377490.6

(22)申请日 2019.12.27

(71)申请人 攀钢集团西昌钢钒有限公司

地址 615032 四川省凉山彝族自治州西昌市  
市经久工业园区

(72)发明人 林文康 刘鹏举 唐渡江 吴坚

周林波 罗晓丽

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

11227

代理人 纪志超

(51)Int.Cl.

*C02F 9/10*(2006.01)

*C01F 11/24*(2006.01)

*C02F 103/18*(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种脱硫废水的处理方法和处理装置

(57)摘要

本发明提供了一种脱硫废水的处理方法,包括:采用石灰调节脱硫废水的pH值;将调节pH值后的脱硫废水进行蒸发浓缩,得到蒸发水和浓缩物;将所述蒸发水进行回收。本发明提供的脱硫废水的处理方法,流程更简单,添加石灰调节pH值,用厂内废热气蒸发处理废水,冷凝水回收再利用,浓盐水作为卤化物资源喷洒烧结矿,或制成低品质的氯化钙固体,作为产品销售,实现合理综合利用。本发明还提供了一种脱硫废水的处理装置。

1. 一种脱硫废水的处理方法,包括:  
采用石灰调节脱硫废水的pH值;  
将调节pH值后的脱硫废水进行蒸发浓缩,得到蒸发水和浓缩物;  
将所述蒸发水进行回收。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述脱硫废水中氯离子的浓度为10~12g/L。
3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述pH值为6~8。
4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述蒸发浓缩的方法包括:  
向调节pH值后的脱硫废水中加入CaSO<sub>4</sub>晶种,采用热废气进行加热蒸发浓缩。
5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述加热蒸发浓缩的温度为100~150℃。
6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述蒸发水以凝结水的形式回收用于脱硫系统使用。
7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述浓缩物中盐类物质的质量浓度为2~8%。
8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,所述浓缩物作为卤化物用于喷洒烧结矿。
9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,得到浓缩物后还包括:  
将所述浓缩物进行结晶和脱水,得到低品质固体氯化钙。
10. 一种脱硫废水的处理装置,包括:  
脱硫废水调节装置;  
进口与所述脱硫废水调节装置出口连通的加热器;  
进口与所述加热器出口连通的闪蒸室;  
进口与所述闪蒸室蒸汽出口连通的冷凝器;  
所述闪蒸室的浓缩物出口与循环泵的进口连通,所述循环泵的出口与加热器的进口连通;  
所述闪蒸室的浓缩物出口还与旋流器的进口连通;  
所述旋流器的晶体出口与闪蒸室的进口连通。

## 一种脱硫废水的处理方法和处理装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及废水处理技术领域,尤其涉及一种脱硫废水的处理方法和处理装置。

### 背景技术

[0002] 石灰石-石膏湿法脱硫是目前世界上应用最广泛,技术最为成熟的脱硫技术。在广泛使用程度及市场认可度都占有压倒性的优势,并且该工艺已经经过几十年的研究和优化,其发展历史长,技术成熟,运行经验多。该方法技术适应性强,对SO<sub>2</sub>浓度变化、负荷变化、脱硫率变化均具有很强的适应性,运行可靠,脱硫效率高,运行费用相对较低,尤其适合高浓度SO<sub>2</sub>烟气的净化。但该脱硫工艺也存在一定的工艺缺陷,产生大量的脱硫废水,该废水处置难度大,成本高。

[0003] 石灰石-石膏湿法脱硫工艺是酸性环境,随着氯离子浓度的不断富集,一方面与石灰石反应生成可用性大的氯化钙、氯化镁盐组份,减小了脱硫溶液中的脱硫剂-石灰石组份,降低了脱硫效率;另一方面,消耗了脱硫剂而降低了脱硫剂的利用率;再一方面,脱硫溶液中的氯化钙+氯化镁盐组份超过一定值,既影响脱硫渣的脱水效果,也影响脱硫渣的品质。因此,当脱硫溶液中氯离子浓度达到一定值后,必须外排处置,处置成本较高,且处置后的浓溶液没有更好的去处。

### 发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明的目的在于提供一种脱硫废水的处理方法和处理装置,本发明提供的处理方法流程简单,处理效果好。

[0005] 本发明提供了一种脱硫废水的处理方法,包括:

[0006] 采用石灰调节脱硫废水的pH值;

[0007] 将调节pH值后的脱硫废水进行蒸发浓缩,得到蒸发水和浓缩物;

[0008] 将所述蒸发水进行回收。

[0009] 在本发明中,所述脱硫废水的pH值优选为6.5~7.5,更优选为6.8~7.2,最优选为6.91。在本发明中,所述脱硫废水优选包括:

[0010] 10~12g/L的Cl<sup>-</sup>;

[0011] 0.9~1.0g/L的氨氮;

[0012] 0.9~1.1g/L的COD;

[0013] 1.9~2.0g/L的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>;

[0014] 0.6~0.8g/L的Na<sup>+</sup>;

[0015] 1.6~1.8g/L的Mg<sup>2+</sup>;

[0016] 1.7~1.9g/L的Ca<sup>2+</sup>。

[0017] 在本发明中,所述Cl<sup>-</sup>的浓度优选为10.5~11.5g/L,更优选为11.39g/L;氨氮的浓度优选为0.92~0.98g/L,更优选为0.94~0.96g/L,最优选为0.96g/L;COD的浓度优选为0.95~1.06g/L,更优选为1.056g/L;SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的浓度优选为1.92~1.96g/L,更优选为1.9365g/

L;Na<sup>+</sup>的浓度优选为0.65~0.75g/L,更优选为0.704g/L;Mg<sup>2+</sup>的浓度优选为1.65~1.75g/L,更优选为1.72g/L;Ca<sup>2+</sup>的浓度优选为1.75~1.85g/L,更优选为1.81g/L。

[0018] 在本发明中,所述脱硫废水中的氯离子浓度优选控制在10~12g/L,更优选为11g/L。在本发明中,湿法脱硫过程中,氯离子随烧结的烟气进入脱硫塔,并在脱硫塔内循环富集,定期检测脱硫塔内脱硫浆液中的氯离子浓度,当其达到10~12g/L的浓度后,排出浆液,浆液过滤后滤出的水溶液即为脱硫废水。

[0019] 本发明对所述石灰没有特殊的限制,采用本领域技术人员熟知的石灰即可。在本发明中,采用石灰调节脱硫废水的pH值优选为6~8,更优选为7。

[0020] 在本发明中,所述蒸发浓缩优选在闪蒸室内进行。在本发明中,所述蒸发浓缩的方法优选为晶种法强制循环蒸发浓缩结合热废气加热蒸发浓缩。在本发明中,所述蒸发浓缩的方法优选包括:

[0021] 向调节pH值后的脱硫废水中加入CaSO<sub>4</sub>晶种,采用热废气进行加热蒸发浓缩。

[0022] 在本发明中,第一次加入的CaSO<sub>4</sub>晶种可以采用CaSO<sub>4</sub>晶体,可由市场购买获得,在后续过程中,由于本发明所采用的脱硫废水的处理方法通过蒸发浓缩获得的浓缩物中会含有CaSO<sub>4</sub>成分,可将浓缩物中的CaSO<sub>4</sub>晶体分离出来作为CaSO<sub>4</sub>晶种添加到调节pH值后的脱硫废水中。

[0023] 本发明对所述CaSO<sub>4</sub>晶种的加入量没有特殊的限制,本领域技术人员可根据实际情况加入合适用量的CaSO<sub>4</sub>晶种。

[0024] 在本发明中,所述热废气可以为烧结机环冷机废气或锅炉高温废气。

[0025] 在本发明中,所述蒸发浓缩优选为真空旋转蒸发浓缩。

[0026] 在本发明中,所述加热蒸发浓缩的温度优选为100~150℃,更优选为110~140℃,最优选为120~130℃。

[0027] 本发明优选采用厂内废热气蒸发处理调节pH值后的脱硫废水,冷凝水回收再利用,蒸发浓缩后的浓盐水作为卤化物资源喷洒烧结矿,或制成低品质氯化钙固体作为产品销售。

[0028] 在本发明中,所述蒸发水优选以凝结水的形式回收,用于供脱硫系统用水使用;即将蒸发浓缩过程中产生的蒸汽(蒸发水)进行冷却使其冷凝形成液体即为凝结水。

[0029] 在本发明中,所述浓缩物中的盐类物质的质量浓度优选为2~8%,更优选为3~6%,最优选为5%;所述盐类物质优选包括氯化钙;所述浓缩物可作为喷洒烧结矿的卤化物溶液,所述浓缩物的主要成分为氯化钙溶液。在本发明中,调节pH值后的脱硫废水通过蒸发以气态形式进入回收容器冷凝凝结成液态水,随着脱硫废水中水含量的降低,其中的盐浓度不断增加,实时监测脱硫废水中的成分,当其中的盐浓度达到2~8%时即获得浓缩物。

[0030] 在本发明中,得到浓缩物后也可以对浓缩物进行结晶和脱水,得到杂盐,作为低品质的固体氯化钙销售。本发明对所述结晶和脱水的方法没有特殊的限制,本领域技术人员可根据实际情况选择合适的方法提取浓缩物中的盐分氯化钙。

[0031] 本发明提供了一种脱硫废水的处理装置,包括:

[0032] 脱硫废水调节装置;

[0033] 进口与所述脱硫废水调节装置出口连通的加热器;

[0034] 进口与所述加热器出口连通的闪蒸室;

- [0035] 进口与所述闪蒸室蒸汽出口连通的冷凝器；
- [0036] 闪蒸室的浓缩物出口与循环泵的进口连通，循环泵的出口与加热器的进口连通；
- [0037] 闪蒸室的浓缩物出口还与旋流器的进口连通；
- [0038] 所述旋流器的晶体出口与闪蒸室的进口连通。
- [0039] 在本发明中，所述脱硫废水调节装置用于调节脱硫废水的pH值，使其在6~8范围内，本发明对所述脱硫废水调节装置没有特殊的限制，其能够用于盛放脱硫废水并向其中加入石灰对脱硫废水的pH值进行调节即可。
- [0040] 在本发明中，所述加热器用于对闪蒸室加热使调节pH值后的脱硫废水进行加热蒸发浓缩，所述加热器优选通过引入废气进行加热。本发明对所述加热器没有特殊的限制，采用本领域技术人员熟知的通过燃料燃烧产生热量的加热设备即可。
- [0041] 在本发明中，所述闪蒸室用于将调节pH值后的脱硫废水进行蒸发浓缩，其具有蒸发浓缩产生蒸汽的蒸汽出口和蒸发浓缩产生浓缩物的浓缩物出口。本发明对所述闪蒸室没有特殊的限制，采用本领域技术人员熟知的可用于蒸发浓缩的设备即可，如可采用闪蒸设备也可以采用真空旋转蒸发浓缩设备。
- [0042] 在本发明中，所述闪蒸室的蒸汽出口和冷凝器的进口连通，使蒸汽进行冷凝得到冷凝水，用于脱硫系统使用。本发明所所述冷凝器没有特殊的限制，采用本领域技术人员熟知的冷凝器使蒸发过程中产生的蒸汽冷凝为液体即可。
- [0043] 在本发明中，所述闪蒸室的浓缩物出口和循环泵的进口连通，循环泵的出口和加热器的进口连通，使闪蒸室获得的浓缩物再次经过加热在闪蒸室进行蒸发浓缩，产生蒸汽和浓缩物。本发明对所述循环泵没有特殊的限制，本领域技术人员可根据实际情况选择合适的泵作为循环泵使用。
- [0044] 在本发明中，所述闪蒸室浓缩物的出口还和旋流器进口连通，通过旋流器将浓缩物中的CaSO<sub>4</sub>晶体分离出来。在本发明中，所述旋流器具有晶体出口和浓缩液出口。本发明对所述旋流器没有特殊的限制，采用本领域技术人员熟知的旋流器即可。
- [0045] 在本发明中，所述旋流器的晶体出口和闪蒸室的进口连通，将旋流器分离出来的CaSO<sub>4</sub>晶体作为CaSO<sub>4</sub>晶种添加到闪蒸室中用于蒸发浓缩。
- [0046] 在本发明中，旋流器分离出来的浓缩液可以直接用于喷洒烧结矿，也可以将其进一步浓缩(如经过结晶和脱水)制备成低品质固体氯化钙。
- [0047] 本发明提供的脱硫废水处理方法及处理装置，在设备启动时添加CaSO<sub>4</sub>晶种，运行过程中部分晶种回流循环使用，从而不需再添加晶种；不需要化学软化去除原废水中的钙镁硬度。
- [0048] 低温还原粉化率高的烧结矿，通常采用在入炉前喷洒5%浓度左右的氯化物(一般是氯化钙+氯化镁)溶液，每吨烧结矿的氯化物含量200g左右，抑制烧结矿低温还原粉化率的效果更佳。
- [0049] 本发明提供的脱硫废水的处理方法，流程更简单，添加石灰调节pH值，用厂内废热气蒸发处理废水，冷凝水回收再利用，浓盐水作为卤化物资源喷洒烧结矿，或制成低品质的氯化钙固体，做为产品销售，实现合理综合利用。
- [0050] 本发明将脱硫废水用石灰中和pH值，再蒸发浓缩至含盐浓度5%左右的水，替代氯化钙溶液喷洒烧结矿，控制吨烧结矿喷洒氯化物量>200g，降低烧结矿低温还原粉化率的

效果与喷洒氯化钙溶液的效果完全相同。没有烧结矿需要喷洒的厂家,可以采用将浓溶液直接结晶、脱水得到杂盐,以低品质的固体氯化钙销售。

[0051] 本发明提供的脱硫废水处理装置,将烧结机环冷机废气或锅炉高温废气引入加热器,作为蒸发热源;合理控制脱硫废水氯离子浓度在10~12g/L,采用石灰调节废水pH值在6~8范围;为防止硫酸钙在处理容器(如加热器、闪蒸室和管道)内结晶,在闪蒸室内添加CaSO<sub>4</sub>晶种;有烧结矿需要喷洒卤化物的厂家,浓缩液最终产品是浓盐水喷洒烧结矿;没有烧结矿需要喷洒卤化物的厂家,废水浓缩结晶、脱水得到杂盐,生产低品质的固体氯化钙销售。

### 具体实施方式

[0052] 下面对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0053] 本发明以下实施例所采用的脱硫废水的pH值为6.91,成分包括:11.39g/L的Cl<sup>-</sup>;0.96g/L的氨氮;1.056g/L的COD;1.9365g/L的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>;0.704g/L的Na<sup>+</sup>;1.72g/L的Mg<sup>2+</sup>;1.81g/L的Ca<sup>2+</sup>。

[0054] 实施例1

[0055] 用石灰调节脱硫废水的pH值在6~8范围;

[0056] 向调节pH值后的脱硫废水中加入CaSO<sub>4</sub>晶种,采用热废气在120℃下进行真空旋转蒸发浓缩脱硫废水;

[0057] 将真空旋转蒸发脱硫废水过程中产生的蒸汽进行冷凝,冷凝后形成的凝结水回收,供脱硫系统使用;

[0058] 检测真空旋转蒸发脱硫废水过程中产生的浓缩物中氯化钙的浓度,当浓缩物中氯化钙的浓度未达到5%时将浓缩物再次进行真空旋转蒸发浓缩,直到浓缩物中氯化钙的浓度达到5%,形成浓缩液,可以将获得的浓缩液替代喷洒烧结矿的卤化物溶液(氯化钙溶液);也可以将获得的浓缩液直接结晶、脱水得到杂盐,以低品质的固体氯化钙销售。

[0059] 本发明实施例1获得的冷凝水能够作为脱硫系统的用水使用;获得的浓缩液能够作为烧结矿的喷洒液使用,喷洒本发明中浓缩液后(喷洒量为每吨烧结矿喷洒200g的浓缩液),烧结矿的各项指标如下表所示:

	低温粉化粒度分析,%				RDI(<3.15mm)粉化率
	>6.3mm	6.3~3.15mm	3.15~0.5mm	<0.5mm	
[0060] 未喷洒的烧结矿	27.25	29.32	25.78	17.66	43.43
喷洒质量浓度为5%的氯化钙水溶液的烧结矿	68.47	13.35	10.56	7.62	18.19
喷洒浓缩液的烧结矿	97.96	1.02	0.44	0.58	1.02

[0061] 由以上实施例可知,本发明提供了一种脱硫废水的处理方法,包括:采用石灰调节脱硫废水的pH值;将调节pH值后的脱硫废水进行蒸发浓缩,得到蒸发水和浓缩物;将所述蒸

发水进行回收。本发明提供的脱硫废水的处理方法,流程更简单,添加石灰调节pH值,用厂内废热气蒸发处理废水,冷凝水回收再利用,浓盐水做为卤化物资源喷洒烧结矿,或制成低品质的氯化钙固体,做为产品销售,实现合理综合利用。