



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105439358 A

(43) 申请公布日 2016. 03. 30

(21) 申请号 201511008707. 8

(22) 申请日 2015. 12. 30

(71) 申请人 北京清大国华环境股份有限公司

地址 100085 北京市海淀区上地三街 9 号嘉  
华大厦 C 楼 C404

(72) 发明人 陈福泰 李廷英 张桂英

(51) Int. Cl.

C02F 9/10(2006. 01)

C02F 11/12(2006. 01)

C02F 11/14(2006. 01)

C02F 103/18(2006. 01)

C02F 101/20(2006. 01)

C02F 101/22(2006. 01)

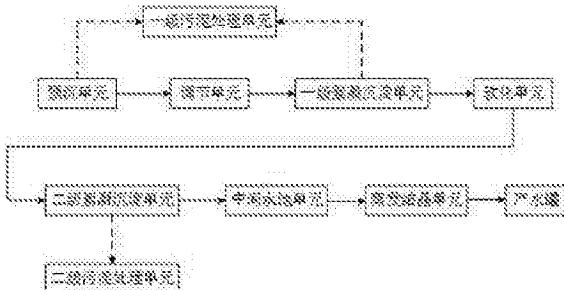
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种脱硫废水零排放的方法与装置

(57) 摘要

本发明提出一种脱硫废水零排放的方法与装置，解决了现有技术能耗高、化学药剂投加量高和成本高的问题。脱硫废水零排放的装置包括：预沉单元、调节单元、一级絮凝沉淀单元、软化单元、二级絮凝沉淀单元、中间水池单元、蒸发结晶单元、两级污泥处理单元和产水罐。在蒸发结晶单元装置前设置软化单元和两级絮凝沉淀单元去除脱硫废水中的金属离子、F 和硬度，以满足后续蒸发结晶单元装置的进水要求，缓解了蒸发结晶单元装置的结垢趋势。同时由于脱硫废水中含盐量高，蒸发结晶单元可以使其中的盐分形成有价值的工业用盐，达到了脱硫废水资源化利用的目的。本发明的有益效果：运行成本低、能耗低、产水水质好、设计合理、有效防止蒸发结晶单元装置结垢，同时本发明可以将脱硫废水资源化利用。



1. 一种脱硫废水零排放的装置,其特征在于,包括:

(A)预沉单元,用于去除脱硫废水中的大颗粒杂质和悬浮物;

(B)调节单元,设置曝气装置,用于进行水质水量调节并去除脱硫废水中还原性质的COD,与所述预沉单元连接;

(C)一级絮凝沉淀单元,用于去除所述预处理单元出水中金属离子、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{F}^-$ ,与所述调节单元连接;

(D)软化单元,用于降低所述一级絮凝沉淀单元出水的硬度并去除其中残余的重金属离子,与所述一级絮凝沉淀单元连接;

(E)二级絮凝沉淀单元,用于加速去除所述软化单元出水中的悬浮物,与所述软化单元连接;

(F)中间水池单元,用于收集所述二级絮凝沉淀单元出水,与所述二级絮凝沉淀单元连接;

(G)蒸发结晶单元,用于蒸发所述中间水池单元中二级絮凝沉淀单元出水,得到结晶固体和回用水,与所述中间水池单元连接;

(H)产水罐,用于收集所述蒸发结晶单元产出的回用水,与所述蒸发结晶单元连接;

(I)两级污泥处理单元,分别用于处理所述预沉单元和两级絮凝沉淀单元产生的化学污泥,分别与所述预沉单元、一级絮凝沉淀单元和二级絮凝沉淀单元连接。

2. 根据权利要求1所述的脱硫废水零排放的装置,其特征在于,所述蒸发结晶装置为多效蒸发器(MEE)、热力蒸汽再压缩(TVR)蒸发器或机械蒸汽再压缩(MVR)蒸发器中的一种。

3. 一种脱硫废水零排放的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(A)脱硫废水进入所述预沉单元,去除废水中大颗粒杂质和悬浮物;

(B)所述预沉池出水进入调节单元,在曝气装置的作用下进行水质水量的调节并去除废水中具有还原性质的COD;

(C)对所述调节池出水进行一级絮凝沉淀处理,首先在反应池中投加中和剂以调节废水pH并且通过沉淀作用去除废水中金属离子、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{F}^-$ ,随后在絮凝池中投加絮凝剂/助凝剂进一步去除废水中的悬浮物;

(D)对所述一级絮凝沉淀单元出水进行软化处理,在反应池中投加软化剂降低废水的硬度,同时投加重金属捕获剂去除废水中残余的离子态的镉、铬、砷、铅、镍和汞以满足后续蒸发结晶单元的进水要求;

(E)所述软化单元的出水进入二级絮凝沉淀单元以达到更加快速、有效地去除软化单元出水中悬浮物的目的;

(F)对所述二级絮凝沉淀单元所产生的高含盐废水进行蒸发结晶处理,蒸发结晶单元所得固体经过离心干燥装置脱水后形成工业盐结晶固体可用于回用或出售,蒸发结晶单元产水进入产水罐中用于生产回用;

(G)所述预沉单元和一级絮凝沉淀单元产生的化学污泥排入一级污泥处理单元的污泥贮池中,所述二级絮凝沉淀单元产生的化学污泥排入二级污泥处理单元的污泥贮池中,污泥经过两级污泥处理单元中厢式压滤机脱水后形成泥饼外排,而滤液分别返回至调节单元和软化单元。

4. 根据权利要求3所述的脱硫废水零排放的方法,其特征在于,还包括:所述一级絮凝

单元单元的反应池中所投加的中和剂为生石灰或石灰乳中的一种或两种；絮凝池中所投加的絮凝剂/助凝剂为聚合硫酸铁、聚磷氯化铁、聚合氯化铝、聚丙烯酰胺、海藻酸钠、活化硅酸中的一种或几种。

5. 根据权利要求3所述的脱硫废水零排放的方法，其特征在于，还包括：所述软化单元中所投加的软化剂为碳酸钠；所投加的金属捕获剂为硫化钠、硫化钾、硫化亚铁、有机硫化物中的一种或几种。

6. 根据权利要求3所述的脱硫废水零排放的方法，其特征在于，还包括，所述二级絮凝单元单元的絮凝池中所投加的絮凝剂/助凝剂为聚合硫酸铁、聚磷氯化铁、聚合氯化铝、聚丙烯酰胺、海藻酸钠、活化硅酸中的一种或几种。

## 一种脱硫废水零排放的方法与装置

### 技术领域

[0001] 本发明属于废水处理领域,特别是指一种脱硫废水零排放的方法与装置。

### 背景技术

[0002] 国家新颁布的《水污染防治行动计划》在工业废水污染防治、提高用水效率、污染物排放总量控制、环境风险控制等方面提出了更加严格的要求,这就使得煤炭、电力、钢铁、化工等重点行业需要大力推广工业废水循环利用技术,以达到“零排放”的目的。

[0003] “零排放”是指无限地减少污染物和能源排放直至为零的活动,即各类企业在生产过程中产生的工业废水经过适当技术处理后可以全部回用,不会向外部水体环境中排放任何废水。而脱硫废水主要包括悬浮物、过饱和的亚硫酸盐、硫酸盐、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{F}^-$ 、重金属离子、亚硝酸盐和不可溶硫酸钙等,具有呈酸性、悬浮物含量高、重金属含量高、含盐量高、腐蚀性强、成分复杂、处理难度高等特点。

[0004] 目前,脱硫废水零排放工艺涉及化学预处理和深度处理两个阶段。虽然化学预处理阶段可以去除脱硫废水中 $\text{F}^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 和部分重金属离子,但其出水中含盐量依然很高,会对管路造成腐蚀,并且排放到自然水体中会引起水体盐度升高、土壤盐碱化等问题,因此需要对预处理后的脱硫废水进行深度处理。

[0005] 近年来,国内外在脱硫废水零排放深度处理领域中所应用的技术主要有膜浓缩技术和蒸发结晶技术两大类。其中膜浓缩技术可以有效地去除脱硫废水中的盐类,出水水质良好,但其投资成本较高,电耗较高,且脱盐效率会随着时间逐步降低,一般情况下运行一定时间后需要更换膜组件,这也增加了投资成本。而传统的蒸发结晶技术一般采用多效蒸发器,虽然多效蒸发器技术比较成熟,应用范围较广,但其能耗较高且需要大量的冷凝水将无法再利用的二次蒸汽冷凝下来,提高了处理成本,同时蒸发器中大量的潜热也会随着二次蒸汽凝结而流失。另一方面,由于多效蒸发器需要大量的生蒸汽,开停车对整个工厂公用工程系统冲击较大,且设备数量多,工艺路线长,操作相对复杂,占地面积大。综上所述,膜浓缩技术和传统的蒸发结晶技术在脱硫废水零排放处理过程中均存在一些不足,因此针对脱硫废水的水质特点,探索开发新的脱硫废水零排放的方法与装置具有重要的工程指导意义。

### 发明内容

[0006] 本发明提出了一种脱硫废水零排放的方法与装置,克服了现有技术投资成本高、能耗高、热量损失高、操作复杂、占地面积大的问题。

[0007] 本发明的技术方案是这样实现的:

一种脱硫废水零排放的装置,包括:

- (A)预沉单元,用于去除脱硫废水中的大颗粒杂质和悬浮物;
- (B)调节单元,设置曝气装置,用于进行水质水量调节并去除脱硫废水中还原性质的COD,与所述预沉单元连接;

(C)一级絮凝沉淀单元,用于去除所述预处理单元出水中金属离子、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{F}^-$ ,与所述调节单元连接;

(D)软化单元,用于降低所述一级絮凝沉淀单元出水的硬度并去除其中残余的重金属离子,与所述一级絮凝沉淀单元连接;

(E)二级絮凝沉淀单元,用于加速去除所述软化单元出水中的悬浮物,与所述软化单元连接;

(F)中间水池单元,用于收集所述二级絮凝沉淀单元出水,与所述二级絮凝沉淀单元连接;

(G)蒸发结晶单元,用于蒸发所述中间水池单元中二级絮凝沉淀单元出水,得到结晶固体和回用水,与所述中间水池单元连接;

(H)产水罐,用于收集所述蒸发结晶单元产出的回用水,与所述蒸发结晶单元连接;

(I)两级污泥处理单元,分别用于处理所述预沉单元和两级絮凝沉淀单元产生的化学污泥,分别与所述预沉单元、一级絮凝沉淀单元和二级絮凝沉淀单元连接。

[0008] 进一步地,所述调节池中的曝气装置为鼓风机、曝气盘、穿孔管、自吸式射流曝气器或微孔曝气装置中的一种。

[0009] 进一步地,所述一级化学絮凝单元装置为反应池、絮凝池、平流沉淀池或高效澄清池中的一种或多种。

[0010] 进一步地,所述二级化学絮凝单元装置为絮凝池、斜管沉淀池或高效澄清池中的一种或多种。

[0011] 进一步地,所述蒸发结晶装置为多效蒸发器(MEE)、热力蒸汽再压缩(TVR)蒸发器或机械蒸汽再压缩(MVR)蒸发器中的一种,优选地,所述蒸发结晶装置为机械蒸汽再压缩(MVR)蒸发器。

[0012] 一种脱硫废水零排放的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(A)脱硫废水进入所述预沉单元,去除废水中大颗粒杂质和悬浮物;

(B)所述预沉池出水进入调节单元,在曝气装置的作用下进行水质水量的调节并去除废水中具有还原性质的COD;

(C)对所述调节池出水进行一级絮凝沉淀处理,首先在反应池中投加中和剂以调节废水pH并且通过沉淀作用去除废水中金属离子、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{F}^-$ ,随后在絮凝池中投加絮凝剂/助凝剂进一步去除废水中的悬浮物;

(D)对所述一级絮凝沉淀单元出水进行软化处理,在反应池中投加软化剂降低废水的硬度,同时投加重金属捕获剂去除废水中残余的离子态的镉、铬、砷、铅、镍和汞以满足后续蒸发结晶单元的进水要求;

(E)所述软化单元的出水进入二级絮凝沉淀单元以达到更加快速、有效地去除软化单元出水中悬浮物的目的;

(F)对所述二级絮凝沉淀单元所产生的高含盐废水进行蒸发结晶处理,蒸发结晶单元所得固体经过离心干燥装置脱水后形成工业盐结晶固体可用于回用或出售,蒸发结晶单元产水进入产水罐中用于生产回用;

(G)所述预沉单元和一级絮凝沉淀单元产生的化学污泥排入一级污泥处理单元的污泥贮池中,所述二级絮凝沉淀单元产生的化学污泥排入二级污泥处理单元的污泥贮池中,污

泥经过两级污泥处理单元中厢式压滤机脱水后形成泥饼外排,而滤液分别返回至调节单元和软化单元。

[0013] 进一步地,所述一级絮凝沉淀单元的反应池中所投加的中和剂为生石灰或石灰乳中的一种或两种;絮凝池中所投加的絮凝剂/助凝剂为聚合硫酸铁、聚磷氯化铁、聚合氯化铝、聚丙烯酰胺、海藻酸钠、活化硅酸中的一种或几种。

[0014] 进一步地,所述软化单元中所投加的软化剂为碳酸钠;所投加的金属捕获剂为硫化钠、硫化钾、硫化亚铁、有机硫化物中的一种或几种。

[0015] 进一步地,所述二级絮凝沉淀单元的絮凝池中所投加的絮凝剂/助凝剂为聚合硫酸铁、聚磷氯化铁、聚合氯化铝、聚丙烯酰胺、海藻酸钠、活化硅酸中的一种或几种。

[0016] 本发明的有益效果为:

(1)本发明所述的脱硫废水零排放的方法与装置,将化学软化、絮凝沉淀处理与蒸发结晶技术相结合,在絮凝沉淀处理阶段能够有效地去除废水中的金属离子、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{F}^-$ 并且降低废水的硬度,为后续蒸发结晶装置的稳定运行提供了良好的基础。

[0017] (2)本发明优选采用机械蒸汽再压缩(MVR)蒸发器处理经软化单元和两级化学絮凝单元处理后的废水。MVR蒸发器采用电将二次蒸汽升温、升压以驱动蒸发结晶过程,此技术不会像传统多效蒸发器产生多余的二次蒸汽,避免损失大量二次蒸汽中所包含的潜热,同时也不需要消耗冷却二次蒸汽冷凝过程中所需的蒸馏水,省去了冷却水的投资成本;另一方面,MVR蒸发器克服了多效蒸发器开停车对整个工厂公用工程系统冲击大的缺点,且设备数量少、工艺路线短、操作简便、占地面积小。

[0018] (3)本发明所述的脱硫废水零排放的方法与装置,得到的结晶固体可作为工业盐回用或出售,整个过程无浓水排放,真正达到废水零排放的目的。

[0019] (4)本发明所述的脱硫废水零排放的方法与装置,去除废水中金属离子、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{F}^-$ 等,出水可回用于工业生产。

## 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,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其它的附图。

[0021] 图1为本发明一种脱硫废水零排放的装置的结构框图;

图2为本发明一种脱硫废水零排放的方法的步骤流程图。

## 具体实施方式

[0022] 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作出创造性劳动前提下所获得的所有其它实施例,都属于本发明保护的范围。

[0023] 如图1所示,本发明所述的一种脱硫废水零排放的装置,包括:

(A)预沉单元,用于去除脱硫废水中的大颗粒杂质和悬浮物;

(B) 调节单元,设置曝气装置,用于进行水质水量调节并去除脱硫废水中还原性质的COD,与所述预沉单元连接;

(C) 一级絮凝沉淀单元,用于去除所述预处理单元出水中金属离子、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{F}^-$ ,与所述调节单元连接;

(D) 软化单元,用于降低所述一级絮凝沉淀单元出水的硬度并去除其中残余的重金属离子,与所述一级絮凝沉淀单元连接;

(E) 二级絮凝沉淀单元,用于加速去除所述软化单元出水中的悬浮物,与所述软化单元连接;

(F) 中间水池单元,用于收集所述二级絮凝沉淀单元出水,与所述二级絮凝沉淀单元连接;

(G) 蒸发结晶单元,用于蒸发所述中间水池单元中二级絮凝沉淀单元出水,得到结晶固体和回用水,与所述中间水池单元连接;

(H) 产水罐,用于收集所述蒸发结晶单元产出的回用水,与所述蒸发结晶单元连接;

(I) 两级污泥处理单元,分别用于处理所述预沉单元和两级絮凝沉淀单元产生的化学污泥,分别与所述预沉单元、一级絮凝沉淀单元和二级絮凝沉淀单元连接。

[0024] 优选地,所述调节池中的曝气装置为鼓风机、曝气盘、穿孔管、自吸式射流曝气器或微孔曝气装置中的一种。

[0025] 优选地,所述一级化学絮凝单元装置为反应池、絮凝池、平流沉淀池或高效澄清池中的一种或多种。

[0026] 优选地,所述二级化学絮凝单元装置为絮凝池、斜管沉淀池或高效澄清池中的一种或多种。

[0027] 优选地,所述蒸发结晶装置为多效蒸发器(MEE)、热力蒸汽再压缩(TVR)蒸发器或机械蒸汽再压缩(MVR)蒸发器中的一种,最优地,所述蒸发结晶装置为机械蒸汽再压缩(MVR)蒸发器。

[0028] 如图2所示,本发明还提供了一种脱硫废水零排放的方法,包括以下步骤:

(A) 脱硫废水进入所述预沉单元,去除废水中大颗粒杂质和悬浮物;

(B) 所述预沉池出水进入调节单元,在曝气装置的作用下进行水质水量的调节并去除废水中具有还原性质的COD;

(C) 对所述调节池出水进行一级絮凝沉淀处理,首先在反应池中投加中和剂以调节废水pH并且通过沉淀作用去除废水中金属离子、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{F}^-$ ,随后在絮凝池中投加絮凝剂/助凝剂进一步去除废水中的悬浮物;

(D) 对所述一级絮凝沉淀单元出水进行软化处理,在反应池中投加软化剂降低废水的硬度,同时投加重金属捕获剂去除废水中残余的离子态的镉、铬、砷、铅、镍和汞以满足后续蒸发结晶单元的进水要求;

(E) 所述软化单元的出水进入二级絮凝沉淀单元以达到更加快速、有效地去除软化单元出水中悬浮物的目的;

(F) 对所述二级絮凝沉淀单元所产生的高含盐废水进行蒸发结晶处理,蒸发结晶单元所得固体经过离心干燥装置脱水后形成工业盐结晶固体可用于回用或出售,蒸发结晶单元产水进入产水罐中用于生产回用;

(G)所述预沉单元和一级絮凝沉淀单元产生的化学污泥排入一级污泥处理单元的污泥贮池中,所述二级絮凝沉淀单元产生的化学污泥排入二级污泥处理单元的污泥贮池中,污泥经过两级污泥处理单元中厢式压滤机脱水后形成泥饼外排,而滤液分别返回至调节单元和软化单元。

[0029] 优选地,所述一级絮凝沉淀单元的反应池中所投加的中和剂为生石灰或石灰乳中的一种或两种;絮凝池中所投加的絮凝剂/助凝剂为聚合硫酸铁、聚磷氯化铁、聚合氯化铝、聚丙烯酰胺、海藻酸钠、活化硅酸中的一种或几种。

[0030] 优选地,所述软化单元中所投加的软化剂为碳酸钠;所投加的金属捕获剂为硫化钠、硫化钾、硫化亚铁、有机硫化物中的一种或几种。

[0031] 优选地,所述二级絮凝沉淀单元的絮凝池中所投加的絮凝剂/助凝剂为聚合硫酸铁、聚磷氯化铁、聚合氯化铝、聚丙烯酰胺、海藻酸钠、活化硅酸中的一种或几种。

[0032] 本发明所述的脱硫废水零排放的方法与装置,具有以下优点:

(1)本发明所述的脱硫废水零排放的方法与装置,将化学软化、絮凝沉淀处理与蒸发结晶技术相结合,在絮凝沉淀处理阶段能够有效地去除废水中的金属离子、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{F}^-$ 并且降低废水的硬度,为后续蒸发结晶装置的稳定运行提供了良好的基础。

[0033] (2)本发明优选采用机械蒸汽再压缩(MVR)蒸发器处理经软化单元和两级化学絮凝单元处理后的废水。MVR蒸发器采用电能将二次蒸汽升温、升压以驱动蒸发结晶过程,此技术不会像传统多效蒸发器产生多余的二次蒸汽,避免损失大量二次蒸汽中所包含的潜热,同时也不需要消耗冷却二次蒸汽冷凝过程中所需的蒸馏水,省去了冷却水的投资成本;另一方面,MVR蒸发器克服了多效蒸发器开停车对整个工厂公用工程系统冲击大的缺点,且设备数量少、工艺路线短、操作简便、占地面积小。

[0034] (3)本发明所述的脱硫废水零排放的方法与装置,得到的结晶固体可作为工业盐回用或出售,整个过程无浓水排放,真正达到废水零排放的目的。

[0035] (4)本发明所述的脱硫废水零排放的方法与装置,去除废水中金属离子、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{F}^-$ 等,出水可回用于工业生产。

[0036] 以下列举几个实例来说明本发明的效果,但发明的权利要求范围并非仅限于此。

[0037] 实施例1为河北某电厂湿法烟气脱硫废水零排放与资源化处理工艺,原水 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SiO}_2$ 、氟化物和悬浮物浓度分别为12000、1618.5、5380、8000、300、250、125和4000 mg/L并且含有少量重金属离子。脱硫废水经化学软化和两级絮凝沉淀处理后水中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、氟化物、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和悬浮物的去除率分别达到98.6 %、96.9 %、93.5 %、88 %、90 %和99.5,达到MVR蒸发器的进水要求。二级絮凝沉淀单元出水进入MVR蒸发器进行蒸发结晶,蒸发器产生的蒸馏水为 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 浓度分别小于200和100mg/L的淡水并回用于电厂日常生产过程中,蒸发器产生的固体经离心干燥后得到满足工业生产需要的工业盐。

[0038] 实施例2为湖北某电厂湿法烟气脱硫废水零排放与资源化处理工艺,原水 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SiO}_2$ 、氟化物和悬浮物浓度分别为16000、1000、4000、4000、250、180、100和3500 mg/L并且含有少量重金属离子。脱硫废水经化学软化和两级絮凝沉淀处理后水中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、氟化物、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和悬浮物的去除率分别达到99 %、98 %、95 %、90 %、91 %和100 %,达到MVR蒸发器的进水要求。二级絮凝沉淀单元出水进入MVR蒸发器进行蒸发结晶,蒸发器产生的蒸馏水为 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 浓度分别小于300和100mg/L的淡水并回用于电厂日常生产过

程中，蒸发器产生的固体经离心干燥后得到满足工业生产需要的工业盐。

[0039] 以上所述因为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则以内，所作的任何修改、等同置换、改进等，均应包含在本发明的保护范围以内。

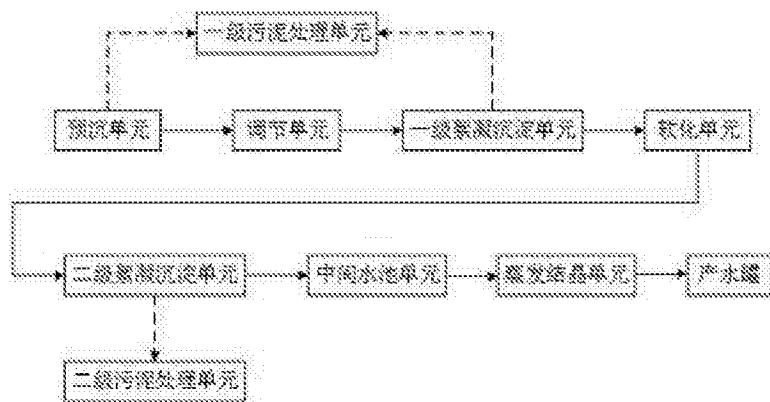


图1

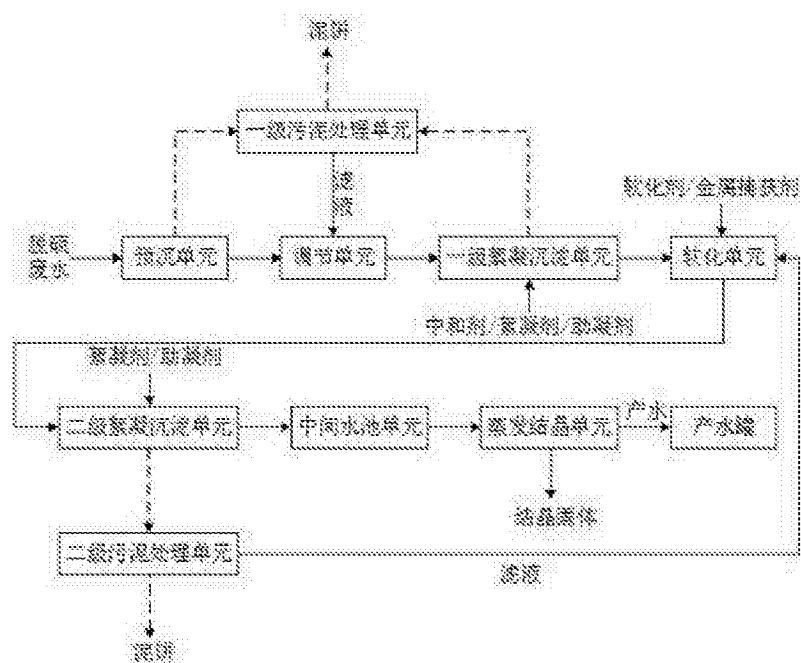


图2