

· 节能与环保 ·

新型脱硫废水零排放处理方案

New treatment scheme of zero discharge for deSO_x wastewater

高原, 陈智胜

GAO Yuan, CHEN Zhi-sheng

(中国大唐集团科技工程有限公司, 北京 100097)

(China Datang Technologies & Engineering Corporation Limited, Beijing 100097, China)

摘要:介绍了脱硫废水的来源,分析了脱硫废水的成分及其特性,论述了常规脱硫和废水处理的方法,提出了脱硫废水零排放的方案。经论证,该方案在理论和实践上具有可行性,建议推广应用。

关键词:脱硫废水;废水特性;废水成分;废水处理;零排放方案

中图分类号:X 703:X 701.3

文献标识码:A

文章编号:1674-1951(2008)04-0073-03

Abstract: The sources of desulfuration (deSO_x) Wastewater were introduced, and the common process of desulfuration and wastewater treatment were discoursed. The treatment scheme of zero discharge was put forward in this paper. The feasibility in theory and practice was shown by author's analysis. It was suggested that this zero discharge process for deSO_x wastewater treatment should be applied more widely.

Key words: desulfuration wastewater; characteristics of wastewater; wastewater component; wastewater treatment; scheme of zero discharge

1 脱硫废水来源

锅炉烟气湿法脱硫过程产生的废水来源于吸收塔排水。为了维持脱硫装置浆液循环系统的物质的平衡,需要定时从吸收塔排出废水。湿法脱硫废水的杂质主要来自烟气和脱硫剂,烟气的杂质来源于煤的燃烧,脱硫剂的杂质来源于石灰石的溶解(目前湿法脱硫的脱硫剂大多用石灰石)。石灰石-石膏湿法烟气脱硫技术因能够高效脱除烟气中的SO₂,且具有系统可靠性高的特点,是目前火电厂烟气脱硫工程中使用最广泛的一种方法。锅炉烟气在进行湿法脱硫(石灰石-石膏法)过程中,防止浆液中可溶解的Cl⁻离子和细小的灰尘颗粒浓度富集过高,需要从系统中排放一定量的废水,以维持脱硫装置中物料的平衡。脱硫废水含有的杂质主要为固体悬浮物、过饱和亚硫酸盐、硫酸盐、氯化物以及微量重金属,其中很多物质为国家环保标准中要求严格控制的第一类污染物,这些元素在炉膛内高温条件

下进行一系列的化学反应,生成了多种不同的化合物。一部分化合物随炉渣排出炉膛,另外一部分随烟气进入脱硫装置吸收塔,溶解于吸收浆液中,并且在吸收浆液循环系统中不断浓缩,最终脱硫废水中的杂质含量很高。所以,脱硫废水必须经过处理才能进行排放。

常规的废水处理方法流程复杂,且消耗较多的化学药品,经过处理后的废水仍无法重新回收利用。作者借鉴国外经验,提出新型脱硫废水处理方案,不仅节约了初投资和运行费用,还真正实现了脱硫废水的零排放。

2 脱硫废水特性及其成分

脱硫废水的特性及其组成如下:

- (1) pH值(随脱硫工艺流程不同略有差异,一般为4~6.5);
- (2) 悬浮固体物;
- (3) 石膏颗粒;
- (4) 重金属。

以某电厂脱硫工程为例,单台300MW机组脱

硫废水量为 $4.2\text{m}^3/\text{h}$, 脱硫废水成分如下:

| | |
|--|-------|
| 总质量流量/ $(\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})$ | 4536 |
| 总体积流量/ $(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$ | 4.2 |
| 含可溶性盐分的 $\text{H}_2\text{O}/(\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})$ | 4500 |
| 总含固量/ $(\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})$ | 36 |
| 石膏/ $(\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})$ | 6 |
| 亚硫酸钙/ $(\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})$ | 0 |
| $\text{CaCO}_3/(\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})$ | 4 |
| $\text{MgCO}_3/(\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})$ | 1 |
| $\text{CaF}_2/(\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})$ | 0 |
| $\text{MgF}_2/(\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})$ | 0 |
| 灰尘/ $(\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})$ | 7 |
| 灰/ $(\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})$ | 0 |
| 惰性物质/ $(\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})$ | 18 |
| 溶解物质/ $(\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})$ | 359 |
| 氯化物含量/ 10^{-6} | 19301 |
| 密度/ $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$ | 1074 |
| 总含固量/% | 0.80 |
| 温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 52 |

石灰石-石膏湿法烟气脱硫工艺工程一般要求控制浆液系统中 Cl 离子含量小于 20g/L , 脱硫废水含有汞、铅、镍、锌等重金属以及砷、氟等非金属污染物, pH 为 $4 \sim 6$, 呈弱酸性, 许多重金属离子具有良好的溶解性。

3 常规脱硫废水处理方法

鉴于脱硫废水的上述特点, 废水处理一般采用化学或机械方法分离出重金属和其他可沉淀的物质(如氟化物、亚硫酸盐和硫酸盐等)。

目前, 常用的脱硫废水处理方式为将脱硫后废水经中和、反应、絮凝及沉淀处理, 除去废水中含有的重金属及其他悬浮杂质。沉淀的污泥经脱水后, 剩余的泥饼运至渣场, 进行综合处理。其流程图如图 1 所示。

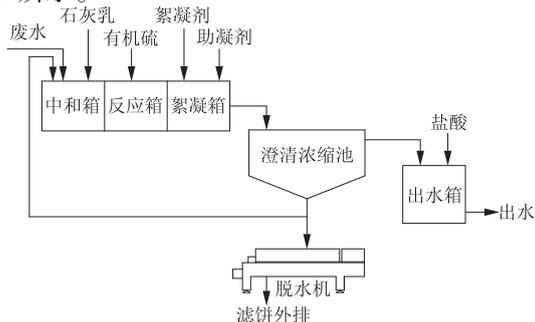


图 1 常规脱硫废水处理方法系统图

脱硫废水从废水缓冲箱用泵送入中和、沉降、絮凝三联箱, 在中和箱中加入石灰乳将废水 pH 值调至 9 左右, 使废水中的大部分重金属生成氢氧化物而沉淀, 并使石灰乳中的钙离子与废水中的氟离子反应生成溶解度较小的氟化钙沉淀, 与 As^{3+} 络合生成 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_3)_2$ 等难溶物质。在沉降箱中加入有机硫(TMT-15), 使其与水中剩余的 Pb^{2+} , Hg^{2+} 反应生成溶解度更小的金属硫化物而沉积下来。在絮凝箱内加入 FeClSO_4 , 使水中的悬浮固体或胶体杂质凝聚成微细絮凝体, 微细絮凝体在缓慢、平滑的混合作用下在絮凝箱中形成稍大的絮体, 在絮凝箱出口处加入阳离子高分子聚合电解质作为助凝剂来降低颗粒的表面张力, 强化颗粒的长大过程, 进一步促进氢氧化物和硫化物的沉淀, 使微细絮体慢慢变成更大、更易沉淀的絮状物, 同时, 也使脱硫废水中的悬浮物沉降下来。

废水自动流进入澄清浓缩池, 絮凝体在澄清浓缩池中与水分分离。絮体因密度较大而沉积在底部, 然后通过重力浓缩成污泥。大部分污泥经污泥输送泵输送到污泥脱水系统, 小部分污泥作为接触污泥返回到中和箱, 提供沉淀所需的晶核。澄清浓缩池上部则为净水, 净水通过澄清浓缩池周边的溢流口自动流到出水箱, 在此根据测得的水的 pH 值, 加盐酸将其 pH 值调整到 $6.0 \sim 9.0$ 。最后, 用废水排放泵将处理后的废水送入水力除渣系统, 随冲渣水进行排放。

澄清浓缩池底部的大部分浓缩污泥经污泥输送泵送到污泥脱水机。澄清浓缩池底部的泥渣中固体物质的质量分数为 10% 左右, 经压滤机脱水后, 滤饼含固率为 45% 左右, 最后将滤饼运送到渣场贮存。污泥脱水的滤液进入污水回收池内, 由污水回收泵送往中和箱内处理。

脱硫废水处理工艺除了上述的中和反应系统和污泥脱水系统外, 还包括化学加药系统, 其中包括石灰乳加药系统、有机硫(TMT-15)加药系统、聚合氯化硫酸铁(FeClSO_4)加药系统、助凝剂加药系统和盐酸加药系统等。

该脱硫废水处理系统配置复杂, 且仅能除去废水中的重金属及悬浮杂质, 无法除去水中的 Cl 离子(目前尚无化学药剂可以去除 Cl 离子), 因废水中含有 Cl 离子导致处理后的废水仍无法进入系统回用。

上述脱硫废水处理系统具有配置设备较多、投资较大、运行成本高和设备的检修维护量较大的缺点, 导致许多电厂脱硫装置虽安装了上述脱硫废水

处理装置,但在实际运行过程中并不使用的状况。

4 脱硫废水零排放处理方案

大唐环境公司借鉴国外先进的脱硫废水处理技术及经验,拟定如下方案进行脱硫废水零排放处理,系统图如图2所示。

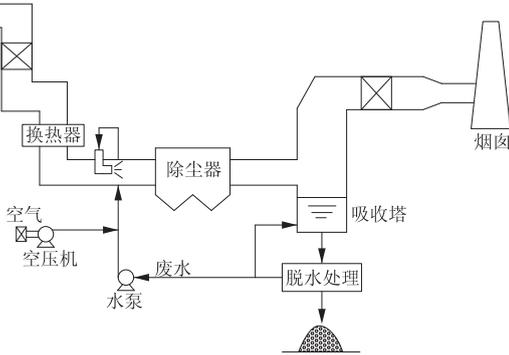


图2 脱硫废水零排放处理方案系统图

将脱硫废水用泵送到除尘器前烟道,经压缩空气将脱硫废水在除尘器前烟道内雾化。某电厂烟气脱硫工程单台300 MW机组脱硫废水排放量仅为 $4.2 \text{ m}^3/\text{h}$,水温为 $52 \text{ }^\circ\text{C}$,除尘器前烟道中烟气温度为 $142 \text{ }^\circ\text{C}$,因此,喷入烟道的雾化脱硫废水迅速在烟道中蒸发,脱硫废水中的固体物(重金属、杂质以及

各种金属盐等)和灰一起悬浮在烟气中并随烟气进入电除尘器,在电除尘器中被电极捕捉,随灰一起外排,因脱硫废水中固体量和各种金属盐含量仅为 395 kg/h ,对灰的物性及综合利用不会产生影响。

经过计算,脱硫废水喷入烟气后,烟气湿度由 7.14% 增加至 7.56% ,烟气温度由 $142 \text{ }^\circ\text{C}$ 降至 $136 \text{ }^\circ\text{C}$,烟气处于不饱和状态,高于酸露点温度,不会对烟道和电除尘器产生腐蚀,因此,不需要对脱硫废水喷入点后烟道及除尘器进行改造处理。同时,烟气湿度的增加和烟气温度的降低,也降低了电除尘器中灰的比电阻,有利于提高除尘效率。另外,因烟气温度的降低及烟气含湿量的增加,减少了FGD系统的水耗量。

该脱硫废水处理系统仅用雾化喷嘴、管道及一定量的压缩空气即可完成脱硫废水的处理,实现了脱硫废水真正零排放。不仅减少了脱硫废水处理系统的初投资,而且节约了原有脱硫废水处理系统的运行费用(包括人工费、药品费、检修维护费用等),同时也减少了FGD系统运行的水耗及电耗。

目前上述方案在国外已有成功应用的先例,具体见表1。

表1 国外废水处理系统零排放成功应用业绩表

| 年份 | 用户 | 机组/MW | 燃料 | 脱硫效率/% | 处理废水量/ $(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$ |
|------|---|-------|----|--------|---|
| 1982 | Kansai Electric Power Co. Inc(Japan) | 600 | 油 | 91 | 3.5 |
| 1982 | Kansai Electric Power Co. Inc(Japan) | 66 | 煤 | 95.4 | 0.4~0.8 |
| 1992 | Northern Indiana Public Service Co. (USA) | 614 | 煤 | 95 | 18.9 |
| 1997 | CEZ a. s (Czech) | 200×2 | 煤 | 88.4 | 1.5 |
| 1998 | Shikoku electric power Co. ltd (Japan) | 450 | 油 | 96 | 4.9 |
| 1998 | Nippon petroleum refining Co. ltd (Japan) | 149 | 煤 | 99.8 | 1.6 |
| 2003 | COSMO OIL Co. ltd (Japan) | 223 | 煤 | 99.5 | 2.2 |
| 2004 | Nippon petroleum refining Co. ltd (Japan) | 99 | 煤 | 98.3 | 1.6 |

5 综述

根据上述方案论证,除尘器前喷入脱硫废水的处理方案从理论及实践上均可行,而且其初投资、运行费用、运行管理等方面均优于常规的脱硫废水处理方案。同进,应用该系统能真正实现脱硫废水的零排放,更适用于火电厂脱硫装置废水的处理和利

用,符合节能环保的现实要求,建议推广应用。

(编辑:王书平)

作者简介:

高原(1968-),男,吉林长春人,中国大唐集团科技工程有限公司高级工程师,从事电厂烟气脱硫设计方面的工作。

陈智胜(1982-),男,福建德化人,中国大唐集团科技工程有限公司助理工程师,从事电厂烟气脱硫设计方面的工作。