

中国燃煤电厂脱硫废水处理技术研究进展及标准修订建议

马双忱¹,温佳琪¹,万忠诚²,武凯¹,柴晋¹,张净瑞²,刘其彬²

(1. 华北电力大学 环境科学与工程学院,河北 保定 071003;2. 盛发环保科技(厦门)有限公司,福建 厦门 361000)

摘要:目前国内外近7成的火电厂都采用石灰石-石膏湿法烟气脱硫,该法产生的脱硫废水成分复杂难以处理,是当前电力环保面临的难题;同时,随着国家环保节能法律法规的日趋严格,废水零排放技术将会上升到技术规范层面高度。燃煤电厂作为用水大户,除了耗水惊人,锅炉、循环水系统、环保单元等系统出水的水量 and 水质都值得进一步研究,同时考虑到相关排放标准 DL/T 997—2006《石灰石-石膏湿法脱硫废水水质控制指标》尚待完善,建议依据现有污废水处理技术给出科学合理的控制标准,例如通过借鉴国外发达国家基本趋于成熟的污染物排放标准体系,从浓度控制向总量控制过渡。笔者综述了我国燃煤电厂石灰石-石膏湿法脱硫废水处理技术研究进展,脱硫废水的水质特点和污染物来源等问题,归纳总结了国内外污废水排放相关控制标准以及标准制定过程中的重难点,认为应该控制脱硫废水总溶解性固体 TDS(尤其是氯离子)、重金属离子等污染物指标。由此,电力行业燃煤电厂脱硫废水的排放标准需要与时俱进,积极响应国家“十三五”计划,进一步规范和促进工业废水排放技术的发展,逐步改善我国的水环境。

关键词:燃煤电厂;脱硫废水;零排放;标准修订;建议

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2017)04-0018-11

Treatment progress and standard modification suggestion for FGD wastewater from coal-fire power plants in China

Ma Shuangchen¹, Wen Jiaqi¹, Wan Zhongcheng², Wu Kai¹, Chai Jin¹, Zhang Jingrui², Liu Qibin²

(1. College of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China;

2. Sheng Environmental Technology Co., Ltd., Xiamen 361000, China)

Abstract: At present, nearly 70 percent of domestic and foreign coal-fired power plants choose limestone-gypsum wet flue gas desulfurization as flue gas desulfurization (FGD) method, the desulfurization waste water produced by FGD has a complex composition and is difficult to dispose, so that makes it a current electric power environmental problem. Meanwhile, with the national environmental protection laws and regulations are becoming more stringent, waste water zero discharge technology will be complied into the technical specifications. As a huge water consumption unit, the effluent water quality and quantity of boiler system, water circulating system and environmental protection system in coal-fired power plants still need to be further studied. And considering the imperfection of existing waste water treatment technologies, it is recommended to revise the existing standard with the capability of waste water treatment by now. For example, drawing lessons from mature pollutants discharge standards of foreign developed countries, like transferring the focus from concentration control to total amount control. Treatment progresses for FGD waste water from coal-fired power plants, FGD waste water quality characteristics and source were summarized; and the domestic municipal sewage and industrial waste water discharge control standards and focal problems in the standard-setting process were concluded. In the very end, it is proposed that the total dissolved solids TDS (especially chloride ion), heavy metal ion pollution control level should be increased. Therefore, coal-fired power plants FGD waste water emission standard (2006 edition)

收稿日期:2017-05-24;责任编辑:张晓宁 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2017.04.003

基金项目:北京自然科学基金面上资助项目(3142017)

作者简介:马双忱(1968—),男,辽宁大连人,教授,博士生导师,研究方向为燃煤烟气污染物控制。E-mail:msc1225@163.com

引用格式:马双忱,温佳琪,万忠诚,等.中国燃煤电厂脱硫废水处理技术研究进展及标准修订建议[J].洁净煤技术,2017,23(4):18-28,35.

Ma Shuangchen, Wen Jiaqi, Wan Zhongcheng, et al. Treatment progress and standard modification suggestion for FGD wastewater from coal-fire power plants in China[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(4): 18-28, 35.

of power industry needs to keep its pace and respond positively to the national “Thirteen-Five” plans to promote and restrain the policy regulations in waste water zero-emission technology, and gradually improve the water environment in China.

Key words: coal-fire power plant; FGD waste water; zero-emission; standard revision; suggestion

0 引言

目前,我国约 73% 的电力需求依靠燃煤发电。燃煤电厂的烟气成分复杂多变,后置环保单元通常要对细颗粒物、氮氧化物、硫氧化物等进行污染控制。在脱除 SO_2 的过程中,煤种的选择、选煤技术、锅炉负荷、燃烧方式等因素都会影响到脱硫效果。现阶段应用率最广泛的烟气脱硫技术是石灰石-石膏法湿法脱硫。该技术具有运行稳定、脱硫效率佳、吸收剂价廉易得等优点,但同时存在着很多不足,尤其是脱硫浆液的循环浓缩效应,使脱硫废水中多种污染物超标^[1]。面对我国“水污染防治行动计划”(水十条)出台后,脱硫废水深度处理已成为电力行业面临的急迫问题。

1 脱硫废水的来源与污染物成分示踪

1.1 脱硫废水的来源

烟气湿法脱硫工艺包括:脱硫反应塔、石灰石浆液制备系统、脱硫废水处理系统、石膏脱水系统。脱硫废水一般来自石膏脱水和清洗系统,或是水力旋流器的溢流水及输送带过滤机的滤液。石灰石-石膏湿法烟气脱硫废水由不同性质的废水组成,一部分是石膏浆液废水,烟气与石灰石浆液在吸收塔中反应生成的石膏浆液含水率很高,必须经过真空输送带脱水机脱水,脱硫石膏才可以回收利用,这个过程会产生一定的废水;另一部分是工艺冲洗废水,由于浆液池中的石灰石浆液和吸收塔中的石膏浆液浓度很大,易产生结垢堵塞现象,所以需在运行过程中对设备进行不断地冲洗。此外,锅炉冲洗水、排污水、机组冷却水等也是脱硫废水的组成部分^[2]。

涉及到国内的脱硫废水的水质水量研究,首要关注点为废水的来源。由于近年来火电厂废水量排放的政策要求,脱硫系统的外排废水不止反应塔的自身废水,还容纳了化学车间树脂再生废水、反渗透浓水、循环冷却排污水,这些废水虽然水量不大,但是污染物成分复杂,使得脱硫废水的处理难度增大。

1.2 脱硫废水污染物成分的来源

脱硫废水含有众多污染成分,呈弱酸性,在排放前必须经过处理才能排放,否则对生态环境以及人

体产生危害,主要包括重金属、悬浮物、COD,此外大量的总溶解性固体(TDS)^[3]也是处理难点。为了进一步研究脱硫废水的水质特点并对症下药,下面对其所含污染物成分的来源与去路进行示踪分析,并给出污染物迁移转化路径图。脱硫废水污染物成分的差异最根本原因是煤种和吸收剂,不同产地原料的差异直接导致废水污染物成分的异同。例如不同地区的火电厂使用高硫煤、低硫煤的差异,或石灰石品质的优劣都会影响化学反应产物。当然,锅炉负荷、燃烧方式、烟气温度等直观因素^[4]也会通过影响化学反应的条件进而改变产物的组分甚至成分。

燃煤烟气中含有 SO_x 、 NO_x 、 HCl 和 HF 等,主要是煤中成分经燃烧产生,此外还含有重金属、微量元素砷、硒等。经过湿式脱硫塔的气液两相喷淋反应转移到石膏浆液中,形成 Cl^- 、 F^- 、 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ 、 NO_3^- 、 NO_2^- 等^[5]。石灰石除主要成分 CaCO_3 外,还含有 MgO 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 和重金属等杂质。

锅炉后的烟气先后历经省煤器、SCR、AH(空气预热器)、ESP、FGD、GGH,达标后从烟囱排入大气。因此进入 WFGD 系统的烟气不止含有煤和石灰石的杂质,还含有 SCR 工艺携带的液氨(氨氮的来源);工艺补充水中的氯和氟;由于电除尘器对 $<0.5 \mu\text{m}$ 的细颗粒脱除困难,因此,在吸收塔洗涤过程中很多重金属会在 FGD 浆液内富集^[6]。脱硫废水污染物示踪如图 1 所示。

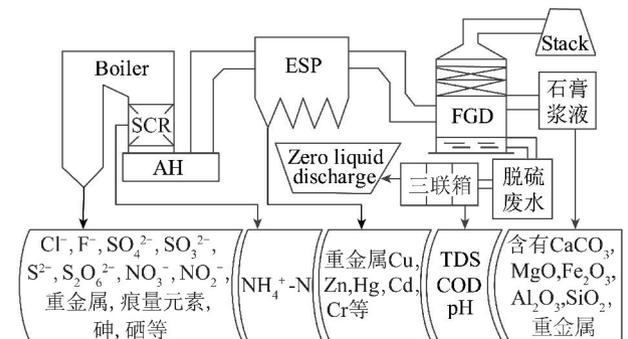


图 1 脱硫废水污染物成分来源

Fig. 1 Source tracing of pollutant components in desulfurization wastewater

2 脱硫废水的水量水质特征与常规处理

处理脱硫废水,首先要全面考量脱硫废水的水

质水量特征(water quality and quantity)。上述特征是由煤种的选择,锅炉设计,脱硫前烟气的处理手段,脱硫设备的设计和运行工况综合决定的。脱硫废水的水质水量特征与以下影响因素密不可分:燃煤电厂石灰石-石膏湿法烟气脱硫反应塔内部的一系列化学反应,以及以脱硫塔为主体的进出口物质平衡,包括气相平衡、液相平衡、离子平衡等。

脱硫装置浆液内的水在不断循环的过程中,会富集重金属元素和氯离子等^[7],一方面加速脱硫设备的腐蚀,另一方面影响石膏的品质,需要及时将废水排放。因此,在运行中需要严格控制氯离子浓度不能超过这个极限,否则泵叶轮会受到损坏^[8]。为控制脱硫塔脱硫浆液中 Cl^- 以及重金属离子的浓度,石膏浆液旋流器的溢流一部分返回脱硫塔外,其他则进入湿法脱硫单元的废水处理系统。

2.1 脱硫废水的水量特点

一座(2×600)MW的电厂的耗水量约为66 000 m³,有100~200 m³/h的工业废水需外排^[9]。其中排量份额最大的是循环冷却水,可达全厂排水总量的70%左右;而脱硫废水的排量为10~15 m³/h^[10]。尽管脱硫废水水量不大,但若不及时处理,会对脱硫系统设备及环境产生较大的影响,如管道腐蚀、脱硫塔运行不稳定等问题。

影响脱硫废水水量的因素通常有:煤的氯含量、FGD前端是否喷洒碱性物质 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、以及FGD运行时的含氯量^[11]。而脱硫废水的水量直接取决于烟气中的HCl与HF,烟气中的HCl与HF主要来自于机组燃烧的煤。煤中氯和氟的质量含量决定烟气中HCl与HF的质量浓度,进而影响废水的水量,这种影响是正相关的。因此,要确定废水的水量,必须对原煤中氯和氟或烟气中的HCl与HF质量含量进行测定^[12]。

2.2 脱硫废水的水质特点与影响

上文提到脱硫废水是终端废水,废水种类多、污染物项目多、处理难度大。因此脱硫废水的水质特点有必要单独说明。例如,A电厂4台300 MW燃煤发电机组采用石灰石-石膏湿法烟气脱硫工艺,全厂(4×300)MW机组脱硫系统废水处理能力为12 t/h;B电厂单台300 MW机组脱硫废水处理能力为4.5 t/h;C电厂给出了常规脱硫废水的污染物参数范围^[13-15]。A、B、C电厂脱硫工艺后、脱硫废水处理系统前的废水各项参数见表1。

表1 3个电厂未处理的脱硫废水各项参数及水平

Table 1 Parameters and levels of untreated desulfurization wastewater in three power plants

参数	A 电厂	B 电厂	C 电厂
pH	4.5~8.0	4~6	5.5~6.5
SS 含量/(mg·L ⁻¹)	≤20 000	8 000	10 000
TDS 含量/(mg·L ⁻¹)	≤75 000	78 100	—
Cl^- 含量/(mg·L ⁻¹)	≤40 000	19 301	7 000~20 000
SO_4^{2-} 含量/(mg·L ⁻¹)	≤50 000	45 680	800~5 000
Mg^{2+} 含量/(mg·L ⁻¹)	≤29 800	9 000	500~6 000
Ca^{2+} 含量/(mg·L ⁻¹)	≤9 100	5 400	2 000~6 000
Fe^{3+} 含量/(mg·L ⁻¹)	≤35	16	15
F^- 含量/(mg·L ⁻¹)	≤50	58	50~100
Al^{3+} 含量/(mg·L ⁻¹)	≤12	18	60
NH_4^+ 含量/(mg·L ⁻¹)	≤20	10	—
COD_{Cr} 含量/(mg·L ⁻¹)	≤150	200	140~240
温度/°C	49	52	40~50

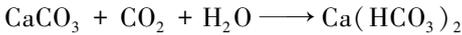
由图1可知,氯离子、硫酸根离子、镁离子、钙离子、COD等均有偏高的表现,根据我国废水综合排放标准以及脱硫废水排放标准,该部分废水的多项杂质含量远远超标,不得直接排放或使用,需要处理达标后排放。

脱硫废水中的杂质除了大量的 Cl^- 、 Mg^{2+} 外,还包括氟化物、亚硝酸盐、重金属离子(Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 等)、不可溶的 CaSO_4 及细尘等。废水通常为弱酸性,pH=4.5~6.8,这是由于不管是石灰石的溶解还是后续生成硫酸钙的氧化反应都需要在酸性条件下进行;当然,也存在废水pH>7的情况,主要原因是在实际不稳定工况下,例如脱硫效率异常下降时就需要补充大量石灰石浆液,否则烟气中的 SO_2 排放浓度不达标,此时的脱硫废水pH就会增至8左右^[16]。天然水体的酸碱度一般在6.5~8.5,酸碱废水危害较大,具有较强的腐蚀性,腐蚀管渠及构筑物,干扰水体自净,使土壤酸化或盐碱化。此外对于排入市政废水处理厂的工业废水,pH过低或过高对污水生化处理系统中的微生物也有毒害作用^[17],因此需要调节废水的pH值。

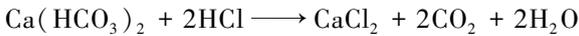
脱硫废水中氯离子质量浓度高达10 000~20 000 mg/L,过量的氯离子与废水中大量存在的钙离子、镁离子等阳离子是TDS主要来源,可溶性的氯盐会引起设备及管道孔腐蚀、缝隙腐蚀、应力腐蚀,当浓度达到一定程度后会严重影响吸收塔的运行和使用寿命,还会抑制吸收塔内物理和化学反应过程,影响 SO_2 吸收,降低脱硫效率;氯离子的存在

还会抑制吸收剂的溶解,增大脱硫吸收剂的消耗,导致石膏浆液中剩余吸收剂含量增大,使吸收剂的脱硫效率降低,造成后续石膏脱水困难,影响石膏品质。涉及到的化学反应为

石灰石溶解(酸性环境):



与 HCl 反应:



与 HF 反应:

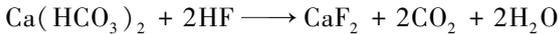


图2为脱硫石膏脱水后的含水率随氯离子掺量的变化情况。可以看出,随着氯离子的增加,脱硫石膏含水率成增加趋势,当氯离子含量达到 $6\,000 \times 10^{-6}$ 时,石膏的含水率基本不再上升,趋于稳定;由图2(b)可知,当氯离子继续升高至 $10\,000 \times 10^{-6}$ 以上时,氯离子对含水率的影响再次呈正相关,因此需要控制脱硫废水中的氯^[18-19]。

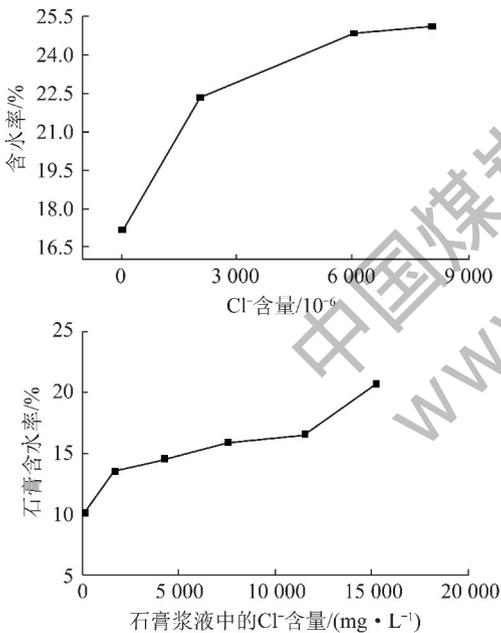


图2 脱硫石膏含水率随氯离子浓度的变化趋势^[18]

Fig. 2 Change trend of moisture content of FGD gypsum with chloride concentration^[18]

氟离子同样会腐蚀塔体和管道,但比氯离子影响小得多;并且由于氟离子能与钙离子生成沉淀,因此脱硫废水中的含量远不及氯离子。但氟离子与脱硫废水中的 Al^{3+} 生成 AlF_3 , 这种胶状絮凝物会在石灰石表面形成覆膜,影响脱硫主反应^[20]。

脱硫废水中高浓度的硫酸盐直接排放到环境水体中会扩散到沉积层,硫酸盐还原菌将 SO_4^{2-} 转化

为 S^{2-} , S^{2-} 会与水中的金属元素发生反应,导致水中甲基汞的生成,造成水生植物必要的微量金属元素缺失,改变水体原有的生态功能^[21]。此外硫酸盐也是废水 TDS 超标的主要原因之一。

石灰石的主要成分为 CaCO_3 , 含有各种杂质如 MgO 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 等,这些杂质是脱硫废水悬浮物的主要组成。煤和石灰石中还含有少量重金属,在呈弱酸性的脱硫废水中具有较好的溶解性,而电厂的电除尘器对小于 $0.5\ \mu\text{m}$ 的细颗粒脱除困难^[22],造成很多重金属在吸收塔洗涤过程中进入脱硫浆液并积累富集。

脱硫废水中的硒是煤中极易挥发的有害痕量元素之一,在燃烧过程中几乎全部挥发,当硒以+4价亚硒酸钙(CaSeO_3)存在于粉煤灰与脱硫石膏中时,其溶解度小,所以毒性较小,但在脱硫废水中以+6价硒酸盐的形式存在,具有很强的毒性,传统的物理化学法无法有效去除。硒在土壤和动植物体中有明显的积累现象,大量硒的排放会对土壤和水源造成污染,影响人和动物的健康,长期积累还会引起慢性中毒^[23]。地表水中硒的最高允许含量不得超过 $0.01\ \text{mg/L}$ 。美国针对脱硫废水的硒污染问题进行了研究,如人工湿地垂直过滤法、生物发酵法等。美国 GE 公司研发的 ABMet 生物发酵处理技术^[24] 依靠物理化学处理结合生物发酵过程去除脱硫废水中的硝酸盐/亚硝酸盐及硒、汞等元素,出水硒含量小于 $10\ \mu\text{g/L}$ 才能达到 ELG 标准。该技术电厂中试结果表明:对于总硒含量大于 $730\ \mu\text{g/L}$ 的脱硫废水,出水总硒含量降至 $13\ \mu\text{g/L}$;对于总硒含量小于 $350\ \mu\text{g/L}$ 的脱硫废水,出水总硒含量降至小于 $10\ \mu\text{g/L}$,因此该技术需要预处理将废水中的硒降至低于 $350\ \mu\text{g/L}$ 才能达标。

2.3 脱硫废水的常规处理

为满足废水排放标准,需配备相应的脱硫废水处理装置^[25-27]。化学沉淀法是目前主流的脱硫废水处理工艺,但随着环保要求的逐渐提高,经化学沉淀法处理后的废水氯离子无法去除,导致处理后的废水无法进入系统回用。因此,随着环保标准的提高,该方法在未来废水处理中受到限制。

主流的脱硫废水处理工艺包括:废水处理、加药、污泥处理3个分系统。废水处理系统主要由废水储箱、三联箱、澄清池、排泥泵、出水箱、脱水机等部分设备组成,工艺流程以及各个装置的作用简要介绍如图3所示。

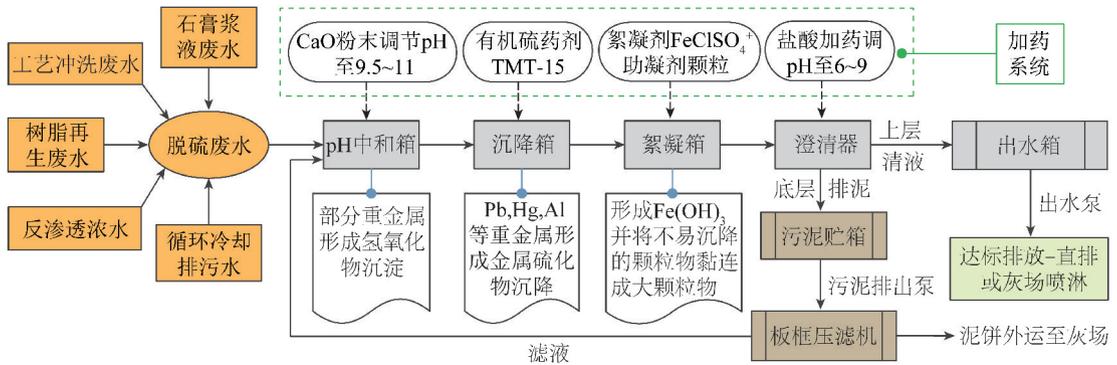


图3 脱硫废水处理工艺流程

Fig. 3 Desulfurization wastewater treatment process

对于一定浓度的某种金属离子而言,溶液的 pH 值是沉淀金属氢氧化物的重要条件。当溶液由酸性变为弱酸性时,金属氢氧化物的溶解度下降,中和箱调节 pH 值至 9 以上可以有效沉淀部分重金属离子包括 Hg、Cd、Pb、Cu、Zn、碱土金属(如 Ca、Mg)以及某些非金属(如 As、F 等)。此外存在的一些金属离子的氢氧化物为两性化合物^[28],如铬、铝、锌、铅、铁、镍、铜、镉等的金属氢氧化物,随着碱性继续增强,这些两性物质的溶解度会因络合反应的逐步发生而变大。考虑到污染物的排放限值和生成的金属离子氢氧化物沉淀不因络合反应而溶解,沉淀箱内废水的 pH 值应介于 8~9,添加有机硫(TMT15)进一步去除重金属离子。因为在一定 pH 值条件下,金属硫化物比其氢氧化物溶解度更小。

氯离子在该工艺中不能很好的分离或去除,需增加除氯工艺。去除氯离子的方法通常有:沉淀盐,采用 Ag^+ 或 Hg^+ 与 Cl^- 生成沉淀;分离拦截,蒸发或膜过滤将 Cl^- 去除;离子交换,采用离子交换树脂去除 Cl^- ;氧化还原,电解或电渗析将 Cl^- 去除^[29]。目前,这些方法还未广泛投入脱硫废水的实际工程应用中。在脱硫废水水质控制时,应将 COD 和氨氮也列入其中。脱硫废水中的 COD 主要是还原态的无机物连二硫酸盐和亚硫酸盐,与常规废水 COD 的处理工艺有一定差别。氨氮主要来源于 SCR 过程中的逃逸氨,也需处理后可以排放。

随着国家环保法规的加强与一些常规污染物如氮磷废水控制技术的初见成效,高盐废水将成为重点控制对象,例如,制革及皮毛加工工业水污染排放标准 GB 30486—2013 中的水污染物排放控制要求确定了关于氯离子直接排放的特别限值为 1 000 mg/L。有必要专门针对国内外污水排放标准中部分有规定的污染物组分进行对比,为燃煤电厂脱硫废水行业

标准的修订提供一定的参考与启示。

3 国内外污水排放标准对比

3.1 美国、中国、日本污水排放标准的对比

对比国内外的污水排放标准,可以较为宏观的了解废水排放标准的制定原则和依据,并且由大量的排放限值可以反推环境的纳污容量,从而更科学有效地完成环保目标的修订工作^[30,40]。表 2 给出了燃煤电厂脱硫废水的水质参数及排放标准。

分析表 2 可知,关于湿法脱硫废水的达标排放,中国和美国的脱硫废水行业标准有较大的差异:① 美国非常重视总溶解性固体和总硒的控制且排放限值低,我国还没有相关的国家标准出台,有一些地方污水排放标准确定了硒的排放限值不得超过 0.1 mg/L, TDS 的排放限值介于 200~400 mg/L,都远远大于美国的最高允许排放限值;② 美国对于汞、砷等痕量元素的限额也几乎是我国的百分之几;③ 由两国的监测指标种类观察分析,美国的脱硫废水排放标准污染物项目比我国稍少,仅有几项至十几项,原因在于美国排污控制体系完善,各行各业的行业排污标准制修订及时,因此国家标准反而比地方标准的种类少,但重点突出且针对性强;④ 美国的行业排放标准占主导地位,达 100 多项^[31-32],且工艺划分细,针对性强,因而其科学性与可行性强。行业排放标准以负荷标准为主,避免了我国仍在执行的浓度标准容易造成的稀释排放^[33]。

美国 1983 年颁布的《环境水质标准条例》中的内容提到,依据水域环境水质标准进行排污负荷分配,确定达标所需削减的污染负荷,将负荷分配纳入水域水质管理规划,分解到相应的工业企业并列入其排污许可证。此时的许可证包括了以技术为基础的排放标准限制和以水质为基础的排放总量限

表2 中美现有燃煤电厂脱硫废水水质参数及排放标准对比

Table 2 Comparison of FGD wastewater quality parameters and emission standards from existent coal-fired power plants in China and America

污染物项目	美国		中国	
	水质参数/(mg·L ⁻¹)	排放限值 ^① /10 ⁻⁶	水质参数/(mg·L ⁻¹)	排放限值 ^② /(mg·L ⁻¹)
TDS	6 000 ~ 80 000	14.9	20 000 ~ 60 000	—
化学需氧量 COD _{Cr}	20 ~ 2 000	—	300 ~ 800	150
悬浮物(SS)	33 ~ 140 000	30×10 ⁻⁶ (30 days average)	10 000 ~ 18 000	70
氨氮	0.4 ~ 40	—	3 ~ 45	5(8)
		硝酸盐/亚硝酸盐-N:		
NO ₃ ⁻	10 ~ 700	17×10 ⁻⁶ (daily average);	30 ~ 640	—
NO ₂ ⁻		4.4×10 ⁻⁶ (monthly average);	0.05 ~ 40	—
		1.3×10 ⁻⁶ (long term average)		
SO ₄ ²⁻	—	—	1 100 ~ 26 500	2 000
Cl ⁻	690 ~ 40 000	—	5 000 ~ 20 000	—
硫化物			0.5 ~ 2.8	1.0
氟化物			5 ~ 100	30
Ca ²⁺	849 ~ 8 000	—	450 ~ 5200	—
Mg ²⁺	176 ~ 4 830	—	260 ~ 1 0000	1.0
		788×10 ⁻¹² (daily average);		
Hg	0.01 ~ 0.3	356×10 ⁻¹² (monthly average);	0.01 ~ 0.4	0.05
		159×10 ⁻¹² (long term average)		
Pb	0.068 ~ 0.5	—	0.05 ~ 0.40	1.0
Cr	0.000 1 ~ 0.5	—	0.001 ~ 0.6	1.5
Cd	0.001 ~ 1.0	—	0.005 ~ 2.0	0.1
Ni	0.06 ~ 2.0	—	0.1 ~ 1.5	1.0
Zn	0.05 ~ 2.5	—	0.1 ~ 3.0	2.0
Cu	0.005 ~ 0.1	—	0.01 ~ 0.2	1.0
		11×10 ⁻⁹ (daily average);		
As	0.07 ~ 1.6	8×10 ⁻⁹ (monthly average);	0.05 ~ 1.5	0.5
		5.98×10 ⁻⁹ (long term average)		
		23×10 ⁻⁹ (daily average);		
Se	0.086 ~ 15	12×10 ⁻⁹ (monthly average);	—	—
		7.5×10 ⁻⁹ (long term average)		

注:① Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Steam Electric Power Generating Point Source Category; Final Rule. Federal Register/ Vol. 80, No. 212/Tuesday, November 3, 2015/Rules and Regulations; 公共污水处理厂(POTW)二级处理执行标准(40 CFR PART133);② 火电厂石灰石-石膏湿法脱硫废水水质控制指标(DL/T 997—2006), 中华人民共和国国家标准-污水综合排放标准(GB 8978—1996)。

制^[34]。总量控制与排污许可证制度有效结合的控制思路值得我国在废水排放标准制修订方面借鉴学习。

日本水污染物排放标准见表3。根据表3数据的特点,从现行的日本污水排放国家标准中不难看出,TDS、汞、氟化物、六价铬等排放标准要比我国严格得多。

日本环境基本法中规定,对环境标准加以科学

性分析、合理判断并进行必要的修订应当建立在污染物质的量对人体健康产生的影响基础上。环境标准基本达到设定的目标后,国家会不断发布更严格的新标准,同时各地还会颁布严于国家标准要求的标准。在排放标准方面,对污染源和排污单位采用统一的排污标准。当排放标准不能满足需要时,如在产业集中地区,还需针对不同水域控制排放总量,制定总量控制标准(特别排放标准)。

表3 日本水污染物排放标准(国标)

Table 3 Japan water pollutants discharge standard (GB)

项目	排放限值
TDS/ 10^{-6}	14.9
SS/ 10^{-6}	200(日平均150)
化学需氧量/ 10^{-6}	160(日平均120)
氨、铵化合物及硝酸氮 和亚硝酸氮 [*] / 10^{-6}	100
总汞/ 10^{-6}	0.005
镉及其化合物/ 10^{-6}	0.1
六价铬化合物/ 10^{-6}	0.5
硒及其化合物/ 10^{-6}	0.1
总铜/ 10^{-6}	3
总锌/ 10^{-6}	2
砷及其化合物/ 10^{-6}	0.1
铅及其化合物/ 10^{-6}	0.1
总铬/ 10^{-6}	2
氟及其化合物/ 10^{-6}	海域以外8;海域15
pH	海域以外5.8~8.6;海域5.0~9.0

注: * 为氨氮(包括铵离子氮)乘以0.4与亚硝酸氮及硝酸氮之和。

总量控制法具有强针对性,一般针对环境污染防治效果较强、污染物总量已经很大的污染物,能有效控制污染物对环境造成的严重影响。总量控制法的基本含义是为确保在给定区域内实现国家规定的环境质量标准,根据环境科学基本理论计算出该区域所允许的污染物排放总量,并将其合理地分配给该区域内的每一个排放源,每个排放源只允许排在在总量控制下所分到的污染物排放数量^[35-36]。

鉴于此,我国主要污染物减排也应该作到总量控制,健全减排法制,完善总量控制标准,填补排污标准只有浓度控制的弊端等手段必不可少。地方应积极合理地颁布严于国家的地方性环保法律法规,和以总量控制为基础的地方性排放标准,为国家层面实现总量控制提供可靠的法律依据与数据支持。行之有效的污染物总量控制实施办法有:调研区域内的污染物种类和总量,明确环境阈值,针对该区域的特征污染物的目前环境承载量,根据当前的处理设施和技术,制定在一定时段可以达到的目标总量。因此我国可以在修订行业废水排放标准给出具体排放限值的同时,针对环境容量、污染程度的异同,依据最佳可执行技术,试点性地提出科学合理的总量控制目标。日本的经验对我国研究污染物排放标准体系及实施制度有一定的积极指导作用。

为了更加明晰标准中具体污染物指标的确定过程,以美国脱硫废水行业标准和日本水污染物排放标准(国标)中的污染物指标TDS(两个标准中的TDS排放限值均为 14.9×10^{-6})为例进行研究。笔者认为具体的确定依据如下:

1)两国在标准的制定过程中充分考虑到了现有的污染物处理技术水平,科学理性的从实现的可能性出发,包括技术可行性和经济可行性。

例如,TDS是总可溶性固体,在废水达标处理中是非常重要的评判指标,废水中的可溶性固体主要为各类可溶性的无机盐,如果含量较大则不能直接排放,需要除盐处理才能排放到自然水体中或回用。根据废水的种类不同,水中的可溶性杂质也不尽相同,一些工业废水是TDS含量超标的主要对象,氯碱工业的废水TDS通常可达2000 mg/L以上,而直接排放至少需要外排废水的TDS低于1000 mg/L^[37],因此排放限值的制修订也主要是针对这类废水而拟定的。

2)标准的制修订均应充分考虑TDS的环境容量、不同离子对土壤及水环境的短期和长期影响、对人体的危害等因素,从而确定最佳可承受量,以不对人体和环境产生不良影响为目标。即环境监测和环境影响评价是确定具体污染物指标范围的预估手段之一。

3.2 国内部分地方标准的对比

根据1989年修订的国家污染物排放综合标准,以及近年来不断加码的环保政策与法规,为了响应节能减排的号召,早日实现环境友好型社会,国内各省、直辖市等地方政府积极制定出台了本省(市)的污水排放标准,表4~6列举并讨论了北京市、上海市、辽宁省的污水排放标准。

2006年河北省颁布的氯化物排放标准DB 13/831—2006规定了允许向环境排放氯化物的最高排放浓度限值,标准适用于省内所有向环境排放氯化物的企事业单位(直接排入海域、盐湖和其他咸水及微咸水体的除外)的排放管理。按地表水域使用功能要求和废水排放去向,含氯废水最高允许排放限值分一级、二级、三级。不同行业 and 不同类型的企事业单位含氯废水的排放符合规定的要求。标准文件中提到“任何排污单位不得以稀释的方法排放含氯废水”,这条很明确体现了污染物总量控制的思想。表7给出了其他行业(燃煤电厂脱硫废水包括在内)的氯化物排放标准。

表4 北京市废水排放综合标准-部分污染物排放限值参考

表6 辽宁省污水综合排放标准(DB21/1627—2008)部分限值

Table 4 Comprehensive standards of wastewater discharge in Beijing—reference value of partial pollutants emission limits

Table 6 Liaoning sewage comprehensive discharge standard (DB21/1627—2008) partial limit

项目	排放限值		污染物排放 监测位置
	A	B	
pH	6.5~8.5	6~9	单位废水总排放口
SS/(mg·L ⁻¹)	5	10	单位废水总排放口
COD/(mg·L ⁻¹)	20	30	单位废水总排放口
总溶解性固体/(mg·L ⁻¹)	1 000	1 600	单位废水总排放口
氨氮/(mg·L ⁻¹)	1.0(1.5)	1.5(2.5)	单位废水总排放口
氟化物/(mg·L ⁻¹)	1.5	1.5	单位废水总排放口
总硒/(mg·L ⁻¹)	0.02	0.02	单位废水总排放口
总铬/(mg·L ⁻¹)	0.2	0.5	车间或生产实施 废水排放口
总镉/(mg·L ⁻¹)	0.01	0.02	车间或生产实施 废水排放口
总汞/(mg·L ⁻¹)	0.001	0.002	车间或生产 实施废水排放口
总砷/(mg·L ⁻¹)	0.04	0.1	车间或生产实施 废水排放口
总铅/(mg·L ⁻¹)	0.1	0.1	车间或生产实施 废水排放口
总铜/(mg·L ⁻¹)	0.2	0.5	单位废水总排放口
总锌/(mg·L ⁻¹)	1.0	1.5	单位废水总排放口

水污染 物项目	mg/L	
	直接排放的最高 允许排放浓度	排入污水处理厂的 最高允许排放浓度
SS	20	300
COD _{Cr}	50	300
氨氮	8	30
磷酸盐(以P计)	0.5	5.0
氯化物(以氯离子计)*	400	1 000

注: * 只针对排放于淡水水域,海域不受限制,排水用于农田灌溉的排放标准为 250 mg/L;污水回用处理反渗透膜浓水排放标准为 1 000 mg/L。

表7 河北省其他行业氯化物排放标准(部分)

Table 7 Chloride discharge standard of other industry in Hebei province (part)

分类	氯化物最高允许排放限值 (以Cl ⁻ 计)/(mg·L ⁻¹)		
	一级	二级	三级
I (新建、改扩建单位 2007 年 1 月 1 日起执行; 现有单位 2008 年 1 月 1 日起执行)		300	350
II (现有单位 2007 年 1 月 1 日起执行)		400	500

注:①向 GB 3838 中Ⅲ类水域(划定的保护区和游泳区除外)排入的废水,应不超过表 7 规定的一级排放限值。②向 GB 3838 中Ⅳ、Ⅴ类水域排入的废水,应不超过表 7 规定的二级排放限值。③向设置二级污水处理厂的城镇排水系统排入的废水,应不超过表 7 规定的三级排放限值。

综上,在修订脱硫废水排放标准时可以适度参考国内外的污废水排放标准,尤其是涉及到修订工作中要增加的污染物指标,初步建议增加总溶解性固体、氯离子、氨氮、硒 4 项指标。同时汞、硝酸根、硫酸根、化需氧量、悬浮物等参数水平可以考虑适度收严。

地方标准根据国家标准制修订,修订的依据主要有两点:一是要结合目前行业科学技术的发展应用现状进行合理的制定污染物排放限值;二是要注意标准的时效性,即灵活的根据当前急需解决的环境问题制修订标准,这样不仅能积极促进相关领域新技术的产生,同时也能更具针对性的减轻环境负担。此外,还应该全面重点考察污染源周边的接纳水体的环境容量,必要时向污染物总量控制转型,

注:A、B 分别代表排入二三类、四五类地表水水体的排放限值。

表5 上海市污水综合排放标准-部分污染物排放限值参考

Table 5 Comprehensive wastewater discharge standard of Shanghai—reference to partial pollutant emission limits

项目	排放限值		
	A	B	C
pH	6~8.5	6~9	6~9
SS/(mg·L ⁻¹)	50	60	70
COD/(mg·L ⁻¹)	60	80	100
总溶解性固体/(mg·L ⁻¹)	2 000	—	—
氨氮/(mg·L ⁻¹)	8	10	15
氟化物/(mg·L ⁻¹)	8	10	10
氯化物(皂素工业)/(mg·L ⁻¹)	200	250	300
可溶性钡(以Ba计)/(mg·L ⁻¹)	15	15	20
总硒/(mg·L ⁻¹)	0.1	0.1	0.1
总铬/(mg·L ⁻¹)	0.15	1.5	1.5
总镉/(mg·L ⁻¹)	0.01	0.1	0.1
总汞/(mg·L ⁻¹)	0.005	0.02	0.02
总砷/(mg·L ⁻¹)	0.05	0.5	0.5
总铅/(mg·L ⁻¹)	0.1	1.0	1.0
总铜/(mg·L ⁻¹)	0.2	0.5	1.0
总锌/(mg·L ⁻¹)	1.0	2.0	4.0

这就要求环境监测单位能够及时准确的收集外排水体中的污染物指标值,以便真实反映环境的中毒阈值,并因此更科学的确定排放限值。

此外还有一些细节应当注意,标准制订要重点明确污染物指标所对应的对象,即明确是哪里的脱硫废水,即脱硫废水的排放口是脱硫系统的出口还是整个厂区的废水外排口。这点是极其重要的,针对不同的污染物除了给出经济和技术上可行的控制标准,还要更为详细的分析废水所带来的环境影响,确定更为合理准确的排放口。除此以外,还应该在标准修订时注意,针对不同时期建设的电厂(点污染源)也应该制订不同严格程度的排放限值,例如现有电厂和采用废水零排放的新(改)建电厂就应该遵循这一点。

至此才能作到废水中所含污染物达标排放且符合经济和技术上的可持续性发展。

3.3 严格排放标准下的零排放工艺

脱硫废水零排放是目前可以较好实现严苛排放

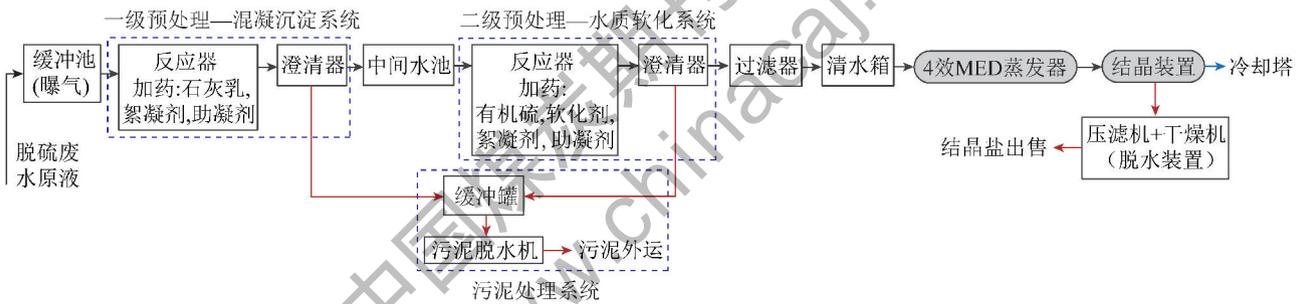


图4 河源电厂脱硫废水零排放系统

Fig. 4 Zero discharge system of desulfurized wastewater in Heyuan power plant

表8 河源电厂脱硫废水零排放系统水质

Table 8 Water quality of zero discharge system of desulfurization wastewater in Heyuan power plant

项目	原水水质	预处理系统出水水质	深度处理系统出水水质
pH	5.70 ~ 6.93	10.73	7.79
SS/(mg · L ⁻¹)	20 000	5	0.58
COD _{Cr} /(mg · L ⁻¹)	261	<5	<5
总溶解性固体/(mg · L ⁻¹)	25 000 ~ 40 000	—	24.6
Mg ²⁺ /(mg · L ⁻¹)	4 608	0.8	0.026
Ca ²⁺ /(mg · L ⁻¹)	1 600	4.32	2.65
总铁/(mg · L ⁻¹)	0.056	0.042	0.027
Cu ²⁺ /(mg · L ⁻¹)	0.1 ~ 23	—	<0.003 6
Cl ⁻ /(mg · L ⁻¹)	12 480	11 600	2.28
SO ₄ ²⁻ /(mg · L ⁻¹)	3 652	2 001	1.72
SiO ₂ /(mg · L ⁻¹)	112	0.44	0.3

标准的技术手段。例如,意大利蒙法尔科内的威立雅脱硫废水零排放工程采用最先进的脱硫装置,采用HPD蒸发与结晶技术,降膜蒸发器和强制循环结晶器。该电厂的零排放从2008年开始,从脱硫清除系统废水中回收、产生的高质量蒸馏液用于整个工厂,产生的循环水低于 20×10^{-6} 的最大TDS限制。

国内率先实现废水零排放的燃煤电厂是广东河源电厂,脱硫废水零排放处理采用“二级预处理+蒸发结晶”工艺处理排污水(图4):脱硫废水处理系统设计出为为 $18 \text{ m}^3/\text{h}$ 。脱硫废水首先在预处理系统絮凝、沉降和中和,减少废水中的悬浮物和提高废水的pH值,为之后的深度处理作好准备;深度处理即蒸发+结晶系统,采用4效真空蒸发结晶工艺(多效立管降膜蒸发系统+结晶系统),热源为电厂的抽汽,处理后产生的蒸馏水可作为循环水的补给水^[38-40]。

河源电厂的脱硫废水原水水质、预处理系统出水水质、深度处理系统出水水质参数见表8。该废

水预处理+蒸发结晶系统的处理效率非常理想,出水水质可以直接回用作循环水补水,因此即使直接排放也不会对环境造成不良影响。但设备运行成本和维护费用高昂,多效蒸发一吨废水需耗蒸汽0.35 t、耗电10 ~ 15 kWh,总体运行费用达260元/t废水,总投资约12 000万元,长期运行势必会导致发电成本上升而导致电价上调。

除此以外的零排放技术还有利用空预器之前的高温烟气为热源蒸发脱硫废水的工艺,以焦作万方热电厂(2×350)MW燃煤机组为例,该厂在2015年完成脱硫废水零排放系统改造工程,采用旁路烟道蒸发工艺(图5),工艺路线为“双碱双膜法预处理减量+高温烟气旁路蒸发系统”,系统采用NaOH+Na₂CO₃沉淀软化大量的钙镁及重金属离子,微滤+反渗透RO膜预浓缩使废水减量,抽取少量空预器

前 350 ℃ 左右的高温烟气引入旁路蒸发结晶器,脱硫废水以结晶盐的形态进入除尘器,最终与粉煤灰一同被捕集到灰斗。

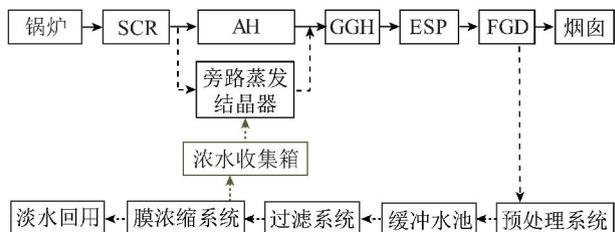


图5 旁路烟道蒸发结晶系统

Fig. 5 Bypass flue evaporation crystallization system

经研究,由于结晶盐不及粉煤灰含量的 1%,重金属和氯含量不存在超标问题,基本不会影响粉煤灰的综合利用。工程投资 3 500 万元,年运行费用 280 万元左右,吨水运行费用 25 元/t 左右,比较经济可行。该工艺可能存在的不足主要为处理量限制问题,以及低温省煤器腐蚀问题。

4 结 论

1) 脱硫废水水质水量参数复杂多变,含量超高的 TDS、氯离子,以及 COD、重金属等必须经过处理才能排入环境水体,传统的化学沉淀法已经渐渐不能满足国家新的环保政策,逐渐兴起的废水零排放技术解决了高盐废水回用问题,但产品结晶盐的去路值得进一步探讨。

2) 建议燃煤电厂脱硫废水控制标准的修订应该依据现有的最佳可行性技术,通过科学合理的数学评价模型确定脱硫废水污染物成分的限值标准范围,注意根据采用不同技术的燃煤电厂制定相异的控制标准。

3) 我国在修订脱硫废水行业标准时应该充分学习国外的经验,同时结合我国的国情。我国由于不同地域煤种和水质差异大,污染物指标如 TDS 不能一概而论,应结合不同的回用或排放要求进行处理和标准的修订,根据现有的除盐技术和零排放技术进行综合考虑。我国处于经济上升期,各项环保法规以国家标准为主,因此脱硫废水排放标准的污染物指标应该尽量全面具体,不能只简单针对代表性、时段性的少量污染物进行控制,应该考虑总量控制。

4) 标准修订的重要依据之一是国家相关环保法规、新政策等,例如《水污染防治行动计划》、“十

三五”生态环境保护规划的通知、环境保护标准管理办法、中华人民共和国环境影响评价法等。此外,在立法方面,我国最高人民法院、最高人民检察院在《关于办理环境污染刑事案件适用法律若干问题的解释》(法释[2013]15号)中进一步明确超过了污染物排放标准所需承担的法律后果,突出环境标准在环境管理中的重要性;2014年,国家发布新的《环境保护法》,进一步强调了环境信息公开,强化了排污单位的法律责任。

参考文献 (References):

- [1] 刘允,孙宗光. 2001—2012 年全国水环境质量趋势分析[J]. 环境化学, 2014, 34(2): 286-291.
Liu Yun, Sun Zongguang. Water quality tendency analysis of rivers and lakes in China from 2001 to 2012[J]. Environmental Chemistry, 2014, 34(2): 286-291.
- [2] 张国宁,江梅,魏玉霞,等. 环境质量标准制订中的关键技术问题[J]. 环境科学研究, 2011, 24(9): 1074-1080.
Zhang Guoning, Jiang Mei, Wei Yuxia, et al. study on key technical issues in the development of environmental quality standards[J]. Research of Environmental Sciences, 2011, 24(9): 1074-1080.
- [3] Nancy E Holt. Environmental regulations for coal-fired power plants[R]. Washington, DC, 2009.
- [4] Nilgun Karatepe. A comparison of the flue gas desulfurization process[J]. Energy Sources, 2010, 22(2): 197-206.
- [5] Pakzadeh B, Wos J, Renew J. Flue gas desulfurization wastewater treatment for coal-fired power industry: Power Conference[C]. American Society of Mechanical Engineers, 2014.
- [6] Meij R. Trace element behavior in coal-fired power plants[J]. Fuel Processing Technology, 1994, 39(1): 199-217.
- [7] 施云芬,王旭晖. 湿法烟气脱硫废水处理研究进展[J]. 工业水处理, 2015(12): 14-17, 43.
Shi Yunfen, Wang Xuhui. Research progress in the wastewater treatment of wet flue gas desulfurization[J]. Industrial Water Treatment, 2015(12): 14-17, 43.
- [8] 徐锐. 大型石灰石—石膏湿法烟气脱硫系统可靠性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2011.
- [9] 姜忠义,李玉平,陈志强,等. 煤化工废水近零排放与资源化关键技术研究与应用示范[J]. 化工进展, 2016, 35(12): 4099-4100.
Jiang Zhongyi, Li Yuping, Chen Zhiqiang, et al. Key technologies study and application demonstration of near-zero-liquid-discharge and resource recovery of coal chemical industry wastewater[J]. Chemical Industry and Engineering Progress. 2016, 35(12): 4099-4100.
- [10] 中华人民共和国环境保护部. 2015 年环境状况公告[R]. 北京: 中华人民共和国环境保护部, 2015.
- [11] 滕新军,王昊. 美国燃煤电厂脱硫废水环保法规和处理技术: 2016 年电力行业节能环保论坛暨技术应用交流会论文集展

- [C]. 北京:电力行业节能环保公共服务平台,2016.
- [12] 祁利明,赵全中,陈宏伟. 火电厂脱硫废水处理系统存在的问题及建议[J]. 工业用水与废水,2015,46(1):46-48.
Qi Ximing, Zhao Quanzhong, Chen Hongwei. Existing problems and suggestions on thermal power plant desulfurization wastewater treatment system. [J]. Industrial Water & Wastewater, 2015, 46(1):46-48.
- [13] Huang Yong H, Peddi Phani K, Zeng Hui, et al. Field demonstration of the activated iron technology for removing heavy metals from flue-gas-desulfurization wastewater; IWC-12-59 [C]. Pittsburgh: Engineers Society of Western Pennsylvania, 2014.
- [14] 王敏琪. 火电厂湿式烟气脱硫废水特性及处理系统研究[D]. 杭州:浙江工业大学,2013.
- [15] 崔延龄. 废水排放新标准和深度处理[J]. 中华纸业, 2009(2):11-13.
Cui Yanling. The new discharge standard and advanced treatment of effluent [J]. China Pulp & Paper Industry, 2009(2):11-13.
- [16] 张春桃,王鑫,王海蓉,等. 燃煤电厂脱硫废水的零排放处理技术[J]. 化工环保,2016(1):30-35.
Zhang Chuntao, Wang Xin, Wang Hairong, et al. Zero liquid discharge (ZLD) technology of desulfurization wastewater in coal-fired power plant. [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2016(1):30-35.
- [17] 彭永臻. 对我国污水处理污染物排放标准的思考[J]. 给水排水, 2009(10):1-3.
Peng Yongzhen. Thinkings on China's pollutants of sewage discharge standard [J]. Water & Wastewater Engineering, 2009(10):1-3.
- [18] 王飞. 氯离子对脱硫石膏及其制品性能的影响及控制方法的研究[D]. 济南:济南大学,2014.
- [19] 李湘溪,吴超飞,吴海珍,等. 焦化废水处理过程中盐分变化及其影响因素[J]. 化工进展,2016,35(11):3690-3700.
Li Xiangxi, Wu Chaofei, Wu Haizhen, et al. The changes of salt and its influencing factors during coking wastewater treatment [J]. Chemical Industry and Engineering Process, 2016, 35(11):3690-3700.
- [20] Feeney, Steven, Klidas, et al. Salt dryers for true zero liquid discharge from WFGD Wastewater. power engineering [J]. 2016, 120(6):20-23.
- [21] 何天容,高钊,罗光俊,等. 贵阳市水库中硫酸盐还原菌及铁还原菌对甲基汞分布的影响[J]. 环境科学学报, 2016, 36(1):84-91.
He Tianrong, Gao Zhao, Luo Guangjun, et al. The impact of SRB and DIRB on methylmercury distributions in the reservoirs in Guiyang city [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(1):84-91.
- [22] 马双忱,于伟静,贾绍广,等. 燃煤电厂脱硫废水处理技术研究与应用进展[J]. 化工进展,2016,35(1):255-262.
Ma Shuangchen, Yu Weijing, Jia Shaoguang, et al. Research and application progresses of flue gas desulfurization (FGD) wastewater treatment technologies in coal-fired plants [J]. Chemical Industry and Engineering Process, 2016, 35(1):255-262.
- [23] 黄国发,乔冬玉. 硒的危害及防治[J]. 环境保护, 1982(5):28-29.
Huang Guofa, Qiao Dongyu. Harm and control of selenium [J]. Environmental protection, 1982(5):28-29.
- [24] Sonstegard J. ABMet; setting the standard for selenium removal [J]. Proceedings of the Water Environment Federation, 2009, 5:485-485.
- [25] Matthew Boze. CEMS requirements for determining compliance with mass based standards and performance standards [R]. EPA, 2009.
- [26] Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Steam Electric Power Generating Point Source Category [S]. EPA-HQ-OW-2009-0819, FRL-9930-48-OW.
- [27] 高原,陈智胜. 新型脱硫废水零排放处理方案[J]. 华电技术, 2008(4):73-75.
Gao Yuan, Chen Zhisheng. New treatment scheme of zero discharge for deSO_x wastewater [J]. Huadian Technology, 2008(4):73-75.
- [28] 马学虎. 浓盐水排放对环境的影响及零排放技术研究进展[J]. 化工进展, 2009, 28(S2):411.
MA Xuehu. Environmental impact of brine discharges and progress of zero liquid discharge [J]. Chemical Industry and Engineering Process, 2009, 28(S2):411.
- [29] 应春华,刘柏辉,戴豪波,牛延军. 脱硫废水排放的控制项目及标准探讨[J]. 热力发电, 2005, 35(9):69-71, 77.
Ying Chunhua, Liu Baihui, Dai Haobo, Niu Yanjun. An approach to controlled items and standards for effluent-quality of desulfuration waste water [J]. Thermal Power Generation, 2005, 35(9):69-71, 77.
- [30] 周羽化,武雪芳. 中国水污染物排放标准40余年发展与思考[J]. 环境污染与防治, 2016(9):99-104, 110.
Zhou Yuhua, Wu Xuefang. Development of water pollutant discharge standards in China for more than 40 years [J]. Environmental Pollution and Control, 2016(9):99-104, 110.
- [31] 钱谊,汪云岗,周军英. 中美污染物排放标准比较研究(下)[J]. 环境保护, 1999(2):10-12.
Qian Yi, Wang Yun gang, Zhou Junying. Comparative study on emission standard of pollutants between America and China (II) [J]. Environmental Protection, 1999(2):10-12.
- [32] 王云波. 美国火电厂污染物排放监测与控制及其对我国的启示[J]. 电力技术经济, 2009(6):48-54.
Wang Yunbo. Monitoring and control of coal fired power plant emissions in usa and its enlightenment to China [J]. Electric Power Technologic Economics, 2009(6):48-54.
- [33] 宋国君,沈玉欢. 美国水污染物排放许可体系研究[J]. 环境与可持续发展, 2006(4):20-22.
Song Guojun, Shen Yuhuan. Study on the discharge permit system for water pollution in USA [J]. Environment And Sustainable Development, 2006(4):20-22.

- [25] 孙青柯,黄亚继,王靓,等. 磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ 复合纳米颗粒吸附剂脱汞性能实验研究[J]. 化工进展, 2017, 36(3): 1101-1106.
Sun Qingke, Huang Yaji, Wang Liang, et al. Experimental study on mercury removal efficiencies of magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ composite nanoparticles[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(3): 1101-1106.
- [26] Dong J, Xu Z, Kuznicki S M. Mercury removal from flue gases by novel regenerable magnetic nanocomposite sorbents[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(9): 3266-3271.
- [27] Xu H, Qu Z, Zong C, et al. $\text{MnO}_x/\text{graphene}$ for the catalytic oxidation and adsorption of elemental mercury[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(11): 6823-6830.
- [28] Scala F, Anacleria C, Cimino S. Characterization of a regenerable sorbent for high temperature elemental mercury capture from flue gas[J]. Fuel, 2013, 108: 13-18.
- [29] Xie Y, Li C, Zhao L, et al. Experimental study on Hg^0 removal from flue gas over columnar $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2/\text{activated coke}$ [J]. Applied Surface Science, 2015, 333: 59-67.
- [30] Xie J, Qu Z, Yan N, et al. Novel regenerable sorbent based on Zr-Mn binary metal oxides for flue gas mercury retention and recovery[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 261: 206-213.
- [31] Zeng X, Xu Y, Zhang B, et al. Elemental mercury adsorption and regeneration performance of sorbents FeMnO_x , enhanced via non-thermal plasma[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 309: 503-512.
- [32] Galbreath K C, Zygarlicke C J, Tibbets J E, et al. Effects of NO_x , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and HCl on mercury transformations in a 7-kW coal combustion system[J]. Fuel Processing Technology, 2005, 86(4): 429-448.
- [33] Dunham G E, DeWall R A, Senior C L. Fixed-bed studies of the interactions between mercury and coal combustion fly ash[J]. Fuel Processing Technology, 2003, 82(2-3): 197-213.
- [34] 钟常运,王洪江,吴爱祥,等. 全尾砂膏体充填粉煤灰活性效应研究[J]. 金属矿山, 2017(2): 184-187.
Zhong Changyun, Wang Hongjiang, Wu Aixiang, et al. Study on fly ash activation of paste backfill with unclassified tailings[J]. Metal Mine, 2017(2): 184-187.
- [35] Vassilev S V, Menendez R, Borrego A G, et al. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 3. Characterization of magnetic and char concentrates[J]. Fuel, 2004, 83(11): 1563-1583.
- [36] Hu C, Zhou J, Luo Z, et al. Oxidative adsorption of elemental mercury by activated carbon in simulated coal-fired flue gas[J]. Energy & Fuels, 2011, 25: 154-158.
- [37] Guedes A, Valentim B, Prieto A C, et al. Characterization of fly ash from a power plant and surroundings by micro-Raman spectroscopy[J]. International Journal of Coal Geology, 2008, 73(3/4): 359-370.
- [38] 屈文麒,刘晶,袁锦洲,等. NO对未燃尽炭吸附汞影响的机理研究[J]. 工程热物理学报, 2010, 31(3): 523-526.
Qu Wenqi, Liu Jing, Yuan Jinzhou, et al. Effect of nitric oxide on mercury adsorption capacity on unburned carbon[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2010, 31(3): 523-526.
- [39] Yang J, Zhao Y, Zhang J, et al. Regenerable cobalt oxide loaded magnetosphere catalyst from fly ash for mercury removal in coal combustion flue gas[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(24): 14837-14843.

(上接第 28 页)

- [34] 郭蕾. 水污染物排放总量控制研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2010.
- [35] 杨波,尚秀莉. 日本环境保护立法及污染物排放标准的启示[J]. 环境污染与防治, 2010(6): 94-97.
Yang Bo, Shang Xiuli. Enlightenment of Japan's environmental protection legislation and emission standards[J]. Environmental Pollution and Control, 2010(6): 94-97.
- [36] 赵华林,郭启民,黄小赠. 日本水环境保护及总量控制技术政策的启示——日本水污染物总量控制考察报告[J]. 环境保护, 2007(24): 82-87.
Zhao Hualin, Guo Qimin, Huang Xiaozeng. Enlightenment of Japanese environmental protection and total amount control of water and technology policy: Investigation report on total amount control of water pollution in Japan[J]. Environmental Protection, 2007(24): 82-87.
- [37] 梁淑轩,孙汉文. 中国工业废水污染状况及影响因素分析[J]. 环境科学与技术, 2007(5): 43-47, 118.
Liang Shuxuan, Sun Hanwen. Industrial wastewater in china: pollution and affecting factors analysis[J]. Environmental Science & Technology, 2007(5): 43-47, 118.
- [38] 邓佳佳. 燃煤电厂烟气脱硫吸收塔内过程优化及脱硫废水的零排放处理[D]. 重庆: 重庆大学, 2015.
- [39] 牛建敏,钟昊亮,熊晔. 美国、欧盟、日本等地污水处理厂水污染物排放标准对比与启示[J]. 资源节约与环保, 2016(6): 301-302.
Niu Jianmin, Zhong Haoliang, Xiong Ye. Enlightenment and comparison on wastewater treatment plant water discharge standard of pollutants from United States, European Union, Japan[J]. Resources Economization & Environmental Protection, 2016(6): 301-302.
- [40] 陈瑶,刘红磊,卢学强,等. 我国行业水污染物排放标准的制定现状、问题及建议[J]. 环境保护, 2016(19): 51-55.
Chen Yao, Liu Honglei, Lu Xueqiang, et al. China's industrial emission standards in water pollutants: status, problems and suggestion[J]. Environmental Protection, 2016(19): 51-55.