

燃煤电厂脱硫废水零排放工艺研究

胡石,丁绍峰,樊兆世

(北京国电富通科技发展有限公司,北京 100070)

摘要:燃煤电厂在生产过程中会产生大量含 SO_2 的烟气,一般情况下采用湿法脱硫来处理,湿法脱硫需从烟气脱硫系统中外排部分废水以保证 FGD(Flue Gas Desulfurization) 的安全性和可靠性。由于脱硫废水属于燃煤电厂的末端废水,具有高含盐量、高腐蚀性等特性,对其进行安全、稳定处理十分必要。介绍了脱硫废水的传统处理以及各种新兴的零排放工艺,重点阐述了蒸发结晶工艺实现脱硫废水零排放的原理和优点,介绍了多效和 MVR 蒸发结晶工艺在国内外零排放领域的应用现状,分析结果表明对于燃煤电厂产生的脱硫废水,预处理后进入 MVR 蒸发结晶系统是一种较优的处理方法。

关键词:燃煤电厂;脱硫废水;零排放;蒸发结晶

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2015)02-0129-05

Zero release technology of desulfurization waste water in coal-fired power plant

HU Shi, DING Shaofeng, FAN Zhaoshi

(Beijing Guodian Futong Science and Technology Development Co., Ltd., Beijing 100070, China)

Abstract: The wet FGD (Flue Gas Desulfurization) technology was adopted to treat flue dust which contained large amounts of SO_2 in coal-fired power plant. In order to ensure the safety and reliability of FGD system, some of the waste water should be discharged. The waste water from FGD system had high salt content and corrosion, so it need further treatment. The traditional desulfurization waste water treatment methods and a variety of zero release technologies were introduced. The principle and advantages of improved evaporation crystallization process was investigated. The application of multiple-effect and MVR improved evaporation crystallization processes at home and abroad was analyzed. The results showed that, the combination of pre-treatment system and MVR improved evaporation crystallization process could realize zero release of desulfurization waste water.

Key words: coal-fired power plant; desulfurization waste water; zero release; evaporation and crystallization

0 引言

燃煤电厂(火电厂)因燃煤而产生大量含 SO_2 的烟气,常用湿法脱硫来处理。湿法脱硫是一种典型的气液反应,其效率较高、反应速度快、脱硫剂利用率高,工程上常用石灰石做脱硫剂,当 Ca/S (质量比)为 1 时,即可达到 90% 的脱硫率^[1],适合燃煤电厂的烟气脱硫。但是,此法有较大的废水处理问题。湿法脱硫废水的杂质主要来自烟气和脱硫剂,其中前者杂质来源于煤的燃烧,后者杂质来源于石灰石的溶解和反应(目前石灰石-石膏湿法是火电厂烟

气脱硫工程中使用最广泛的一种方法)^[2]。石灰石-石膏湿法脱硫的原理是:石灰浆液在吸收塔内喷淋,与烟气中的 SO_2 反应生成 CaSO_3 、 CaSO_4 ,从而去除烟气中 SO_2 。为了控制脱硫吸收塔石灰石循环浆液的 Cl^- 、 F^- 等有害元素的浓度和细小的粉尘颗粒浓度富集度,减少浆液对设备的腐蚀和堵塞,同时将烟气中被洗涤下来的飞灰排出,必须从系统中排出一定量的废水,从而保证 FGD(Flue Gas Desulfurization) 系统运行的安全可靠^[3-4]。笔者在分析脱硫废水性质和零排放必要性的基础上介绍了脱硫废水的传统处理以及各种新兴的零排放工艺,重点

收稿日期:2014-11-18;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2015.02.030

基金项目:国家科技部科研院所技术开发研究专项基金资助项目(2011EG121189)

作者简介:胡石(1990—),男,安徽六安人,工程师,硕士,从事废水膜浓缩、高盐水蒸发结晶方面的工作。E-mail:hushi@sgepri.sgcc.com.cn

引用格式:胡石,丁绍峰,樊兆世.燃煤电厂脱硫废水零排放工艺研究[J].洁净煤技术,2015,21(2):129-133.

HU Shi, DING Shaofeng, FAN Zhaoshi. Zero release technology of desulfurization waste water in coal-fired power plant[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(2): 129-133.

阐述了蒸发结晶工艺实现脱硫废水零排放的原理和优点,分析了其在国内乃至全球的应用前景。

1 脱硫废水的性质及零排放的必要性

1) 含盐量高。脱硫废水中的含盐量很高,变化范围大,一般在 30000 ~ 60000 mg/L。

2) 悬浮物含量高。脱硫废水中的悬浮物大多在 10000 mg/L 以上,并且由于受煤种的变化和脱硫运行工况的影响,在某些极端情况下,悬浮物质量浓度甚至可高达 60000 mg/L^[5]。

3) 硬度高导致易结垢。脱硫废水中的 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 含量高,其中 SO_4^{2-} 在 4000 mg/L 以上, Ca^{2+} 在 1500 ~ 5000 mg/L, Mg^{2+} 在 3000 ~ 6000 mg/L,并且 CaSO_4 处于过饱和状态,在加热浓缩过程中容易结垢^[6]。

4) 腐蚀性强。脱硫废水中的盐分高,尤其是 Cl^- 含量高,且呈酸性 (pH 为 4 ~ 6.5),腐蚀性非常强,对设备、管道材质防腐要求高^[7]。

5) 水质随时间和工况不同而变化。废水中主要含有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 等各种重金属离子,并且组分变化大。

目前,火力发电厂依然担负着中国 70% 以上的电力供应,燃煤机组的 SO_2 排放量很大,国家要求电厂进行强制脱硫主要是为了降低酸雨对环境的破坏。石灰石-石膏湿法脱硫的废水含有大量固体悬浮物、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。根据 DL/T 5196—2004 火力发电厂烟气脱硫设计技术规程的规定,在有脱硫废水产生的电厂,应单独设置脱硫废水处理系统,脱硫废水必须经过处理才能进行排放^[8]。但是,即使经过了传统处理,脱硫废水依然具有高含盐量、高腐蚀性等特征,无论直接排放还是并入市政污水厂都会对环境造成不利的影 响,另外受国家环保政策的影响,近年来国内对脱硫废水的处理越来越重视。基于上述原因,脱硫废水零排放将是未来脱硫废水处理的主要方向。

2 脱硫废水处理方法

2.1 脱硫废水传统处理方法

脱硫废水的传统处理工艺主要以化学处理为主,其处理系统可分为废水处理系统和污泥处理系统。废水处理系统又可分为中和、沉降、絮凝、浓缩

澄清等工序^[9-10]。具体流程如图 1 所示。

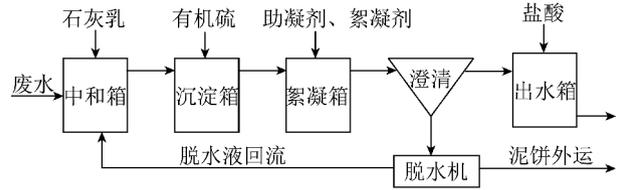


图1 传统脱硫废水处理流程

1) 中和。在中和箱加入 5% 左右的石灰乳溶液,将废水的 pH 值提高至 9.0 以上,在此环境下,大多数重金属离子会生成难溶的氢氧化物并沉淀。

2) 沉降。加重金属离子形成难溶的氢氧化物的同时,石灰乳中的 Ca^{2+} 与废水中的部分 F^- 反应,生成难溶的 CaF_2 ,从而达到除氟的作用。但经中和处理后的废水中 Ca^{2+} 、 Hg^{2+} 含量仍然会超标,基于此,在沉降箱中加入有机硫化物 (TMT15),使其与残余的离子态的 Ca^{2+} 、 Hg^{2+} 反应并生成难溶的硫化物从而沉积下来。

3) 絮凝。脱硫废水中的悬浮物主要成分为石膏颗粒、 SiO_2 、Fe 和 Al 的氢氧化物。在絮凝箱中加入絮凝剂 FeClSO_4 ,使其中的小颗粒凝聚成大颗粒从而沉积,并且在澄清池入口加入聚丙烯酰胺 (PAM) 来进一步强化凝聚过程,使絮凝体更容易沉积下来。

4) 浓缩和澄清。絮凝后的出水进入澄清池中,絮凝物沉积在底部浓缩成污泥,上部则为系统出水。大部分污泥经泵输送进入脱水机,小部分污泥返回中和反应箱,提供絮凝体形成所需的晶核。

目前,国内燃煤电厂脱硫废水大都采用上述简单的加药混凝沉淀处理后直接排放,出水中含有的大量的溶解性盐类直接排入地表水会严重影响水体质量,进而造成接纳水体的含盐量增高、淡水生物种群死亡、土地盐碱化等问题。即使排入市政污水厂,由于脱硫废水中几乎不含有有机物,会造成生化池内微生物大量死亡,出水水质恶化,特别是对于有中水回用功能的污水处理厂,这将使回用的中水水质下降,从而无法回用甚至外排则会破坏环境^[11]。基于此,近年来脱硫废水零排放的概念被越来越多的燃煤电厂所接纳,并将大范围应用于燃煤电厂的升级改造当中。

2.2 脱硫废水零排放处理方法

表 1 为实地调查、取样、检测得出的河北省某燃煤电厂脱硫废水在经过传统方法处理后的出水。

表1 脱硫废水经传统方法处理后的出水水质

项目	质量浓度/(mg·L ⁻¹)
pH	6~9*
色度(稀释倍数)	30~50*
悬浮物(SS)	≤70
化学需氧量(COD)	≤100
氨氮	15~30
硫化物	≤1.0
氟化物	≤15
氯根离子(Cl ⁻)	15000
硫酸根离子(SO ₄ ²⁻)	1000~2000
全硅(SiO ₂)	10~20
钠离子(Na ⁺)	1500~4500
钙离子(Ca ²⁺)	1000~2000
镁离子(Mg ²⁺)	100~500
总铁(Fe)	10~20
总铜(Cu)	≤0.5
总汞(Hg)	≤0.05
总镉(Cd)	≤0.1
总含盐量(TDS)	15000~25000

注: * 无单位

由表1可以看出,出水氯根离子、硫酸根离子、钠离子、钙离子、镁离子、TDS等含量依然很高,采用适合的废水零排放方法来实现脱硫废水的零排放十分必要。

2.2.1 多效蒸发结晶工艺

常规废水零排放处理方法即为常规的多效蒸发结晶工艺。蒸发系统分为4个单元:热输入单元、热回收单元、结晶单元、附属系统单元。热输入单元即从主厂区接入蒸汽,经过减温减压后成为低压蒸汽,再将蒸汽送至加热室对废水进行加热处理。热交换后的冷凝液则进到冷凝水箱中。常规处理后的脱硫废水排水,经多级蒸发室的加热浓缩后送至盐浆箱,由盐浆泵输送至旋流器,将大颗粒的盐结晶进行旋流并进入离心机,分离出盐结晶体,然后再经螺旋输送机送往各类干燥床干燥塔进行干燥。旋流器和离心机分离出的浆液返回至加热系统中再进行蒸发浓缩,最终干燥出的盐结晶包装运输出厂^[12]。广东某电厂于2008—2009年应用此方法建成了国内首例脱硫废水零排放实际工程,虽然采用的是较为成熟的多效蒸发技术,但是建成后的应用还是经历了一定的波折,尤其是该处理工艺极高的能耗限制了其在脱硫废水零排放领域的推广。

2.2.2 MVR 蒸发结晶工艺

MVR 蒸发结晶工艺流程如图2所示。

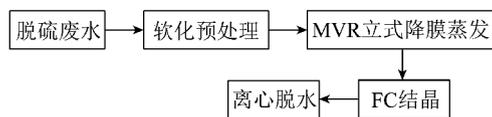


图2 改进的蒸发结晶工艺流程

1) 蒸发系统。近年来国内开始引进机械蒸汽再压缩技术(MVR蒸发器),相对于多效蒸发结晶技术,能耗得以降低。国内第一个MVR工艺采用的蒸发器为卧式喷淋水平管薄膜蒸发器。卧式喷淋水平管薄膜蒸发器(以下简称卧式蒸发器)是将换热管水平放置,在水平管外喷淋液膜绕流圆管运动,在卧式蒸发器中,液体从上部喷嘴喷出,落在上层水平管的外表面绕流圆周后汇集于管子底部再落到下层管子上,管内为强制对流高温介质,它释放的热量使管外液膜蒸发^[13]。

在脱硫废水零排放处理的实际工程运行中发现,脱硫废水水质变化大(主要表现为TDS、硬度等含量高,变化大)的特点,综合卧式蒸发器在运行中的表现,其不适合作为废水浓缩装置处理脱硫废水,主要原因有:①卧式蒸发器一般需要采用大阻力的喷头形式进行配水,这样才可形成较好的水膜。但采用此方式配水,处理液中不能夹带颗粒性的无机盐晶体,否则喷头很难配水均匀且很容易堵塞。因此卧式蒸发器很难采用接种的方式来防止无机盐在水平加热管上结垢;②卧式蒸发器是在加热管的外圆周面成膜,因而水的流速必须较低。在加热管表面形成的结垢不能由水力作用清除,容易在水平管上结垢。另外从传热角度来考虑,其雷诺数 Re 较低,直接影响到传热效率,因而这种蒸发器的热效率较低,与立式降膜蒸发器相比,效率要降低30%~50%。

包括威立雅HPD、GE等国际废水零排放技术领先的公司,在脱硫废水零排放方面选用立式降膜蒸发器,立式降膜蒸发器不仅在脱硫废水零排放方面应用较为成熟,而且还有传热效率高、料液走管程(壳程可选用远低于换热管的材质,如316或316L)等优点。立式降膜蒸发原理如图3所示。

盐水中过多的钙、镁离子通过软化去除,为了防止预热器中碳酸盐的结垢,需要调节进水的pH值及加入少量的阻垢剂,然后进入脱气器去除空气和溶解的CO₂,以减少对系统的腐蚀和结垢。脱气后的废水进入蒸发器中,大流量的循环泵将进水送至蒸发器的顶部,经布水后流入每根降膜蒸发管中,废水在降膜加热管中加热升温得到蒸发。

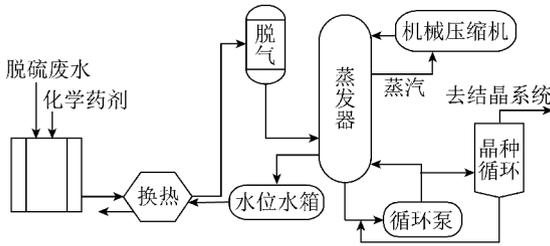


图3 立式降膜蒸发原理

由于脱硫废水含有一定的易结垢物质,在蒸发浓缩过程中易在降膜管上结垢,所以需要设置合理的预处理段,并采用接种的方式来防止结垢性物质在降膜管表面结垢。接种法的原理基于物质沉淀析出时会倾向于吸附在结构较类似的物质上。若在处理液中加入一定量的晶种作为晶核,则处理液在浓缩后有物质析出沉淀时,会选择附着在晶核上,而非管壁上,防止了结垢物附着在换热管壁上形成垢层。

2) 结晶系统。结晶技术在国内外应用参差不齐,且没有统一的标准,主要靠设备供应商和用户的经验。主要流程为蒸发得到的盐浆用盐浆泵送入旋流器,旋流器将大颗粒的盐结晶旋流后进入离心机。离心机分离出盐结晶体,然后经螺旋输送机送到干燥床进行加热干燥^[14-15]。结晶器一般采用强制循环+闪蒸罐的形式。这是一种用于以无机盐结晶为主的结晶器,可应用于零排放、制盐、化工、制药等行业。

盐水在蒸发器中浓缩后的浓盐水进入结晶器进水罐中储存,并不断搅拌均匀。浓盐水在结晶器进水泵的提升下直接进入闪蒸罐中。过热的盐水送入闪蒸罐中,部分水汽化形成蒸汽^[16-17]。

目前,上述 MVR 蒸发结晶工艺已经应用于全球多个废水零排放实际工程,以威立雅 HPD 为例,其代表的工程实例见表 2。

表2 蒸发结晶废水零排放工艺在全球的工程实例

公司	地点	投产时间	废水来源	水质指标 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	处理量/ ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	工艺	出水水质 TDS/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
蒙法尔科内燃煤电厂	意大利	2009	燃煤电厂脱硫废水	COD:500, TDS:30000	16	软化+蒸发+结晶工艺	<20
杜克能源	美国	2009	燃煤电厂脱硫废水	COD:181, TDS:16000	68	软化+MVR 蒸发+结晶	<22
拉斯拉凡烯烃公司	卡塔尔	2009	炼油厂综合废水	COD:1500, TDS:1000	首期:3×235	生化+RO+软化+MVR 蒸发+结晶	<150
康索尔能源	美国	2011	矿山废水	COD:40, TDS:3000	540	RO+MVR 蒸发+结晶	<20
澳大利亚能源资源公司	澳大利亚	2012	燃煤电厂脱硫废水	COD:180, TDS:12000	110	软化+MVR 蒸发+结晶	<20
阳光油砂有限公司	加拿大	2013	油采出废水	COD:2000, SiO_2 :236, TDS:3000	135	IGF, ORF、硅吸附器+软化+蒸发+转鼓结晶器	<20

2.2.3 其他脱硫废水零排放工艺

1) 排至高温烟道蒸发工艺。将脱硫废水经废水泵送往空气预热器后的烟道并采用雾化喷嘴喷射出来,雾化状态的脱硫废水即刻在烟道内蒸发,废水中的杂质与飞灰一起随烟气进入除尘设备,经过除尘器后,颗粒物被捕捉下来随灰一起外排。该工艺通过蒸发的方法将脱硫废水中的水和杂质分离,实现了脱硫废水的零排放^[18-19]。该方法在国外有应

用案例。

2) 膜蒸馏工艺。膜蒸馏的技术原理是:膜的一侧是与膜直接接触的待处理的热废水溶液,另一侧是低温的冷水,水不会从疏水膜中通过,但因膜两侧有蒸汽压差而使水蒸汽可通过膜孔,从高压蒸汽侧传递到低压蒸汽侧,从而实现污染物与水的分离。膜蒸馏因其操作温度低,所需设备小,外表热损耗低等优点近年来被越来越多研

究,但基本停留在实验室阶段,其放大困难,潜热回收难度高等问题阻碍了膜蒸馏的工业应用与推广。

3 结语及展望

脱硫废水的常规处理方法虽然比较成熟,工艺流程、建设成本以及运行费用都较低,但无法做到废水零排放,随着对环保要求的不断提高,脱硫废水零排放技术的应用势在必行,而合理选择适宜的脱硫废水零排放工艺,对于电厂的脱硫废水处理及零排放至关重要。综上所述,在来水适当软化后,采用立式降膜蒸发器+强制循环闪蒸罐结晶工艺对脱硫废水进行零排放处理,可使燃煤电厂真正实现废水零排放,杜绝了污水排放。对建设更加清洁、环保的燃煤电厂提供了技术支撑,工程应用前景广阔。

基于上述工艺,今后应深入开发结晶盐提纯技术,现今蒸发后的结晶盐大多是 NaCl、Na₂SO₄ 等成分组成的杂盐,有些甚至被归类为危险废物,处置费用高。若在结晶过程中引入结晶盐高纯分离技术则会提取出高纯的 NaCl(可作为工业盐产生经济效益)。如此既保护了水资源,产生了非常高的环境效益,又会显著提升工艺的经济效益。

参考文献:

[1] 陈泽峰,冯铁玲. 电厂脱硫废水处理[J]. 工业水处理, 2006, 26(3): 86-88.

[2] 徐庆国. 火电厂脱硫废水零排放[J]. 科技资讯, 2009, 35(7): 71.

[3] Higgins, Thomas E, Sandy T, et al. Flue gas desulfurization wastewater treatment primer[J]. Power, 2009, 153(3): 34-35.

[4] 刘晓,周菊花. 燃煤电厂石灰石-石膏湿法烟气脱硫废水处理探讨[J]. 湖北电力, 2008, 32(6): 12-15.

[5] 徐建刚. 石灰石-石膏湿法烟气脱硫废水处理[J]. 电力科技与环保, 2010, 26(4): 33-34.

[6] 王佩章. 火力发电厂全厂废水零排放[J]. 电力环境保护, 2003, 19(4): 25-29.

[7] Shaw, William A. Fundamentals of zero liquid discharge system design[J]. Power, 2011, 155(10): 56-58.

[8] DL/T 5196—2004, 火力发电厂烟气脱硫设计技术规程[S].

[9] DongXuefeng, Shen Guifen, Zhou Xiaoxiang, et al. The problems and suggestions of the desulfurization wastewater treatment system during the operation[J]. Advances in Environmental Engineering, 2012, 599: 514-517.

[10] 沈荣澍,代厚兵,杨韦. 脱硫废水常规处理及零排放技术综述[J]. 锅炉制造, 2013, 15(2): 41-45.

[11] 邢铁辉,熊斌,杨宏斌. 浅谈燃煤电厂脱硫废水零排放处理工艺[J]. 电站系统工程, 2012, 28(6): 73-75.

[12] Macor F, Hofmann G, Paroli F. ZLD evaporation-crystallization plant in the power industry[C]//International workshop on industrial crystallization. South Africa: [s. n], 2007: 95-97.

[13] Sagharichih M, Jafarian A, Asgari M, et al. Simulation of a forward feed multiple effect desalination plant with vertical tube evaporators[J]. Chemical Engineering and Processing, 2014, 75(10): 114-118.

[14] 王治安,林卫,李冰. 脱硫废水零排放处理工艺[J]. 电力科技与环保, 2012, 28(6): 37-39.

[15] 柳杨,刘德志. 脱硫废水深度处理方法[J]. 电站系统工程, 2007, 23(5): 49-51.

[16] Sobhani R, Abahusayn M, Gabelich C J, et al. Energy footprint analysis of brackish groundwater desalination with zero liquid discharge in inland areas of the Arabian Peninsula[J]. Desalination, 2012, 291(10): 106-110.

[17] Seigworth A, Ludlum R, Reahl E. Integrating membrane process with evaporator to achieve conomical zero liquid discharge at the doswellcombined-cycle facility[J]. Desalination, 1995, 102(1/3): 105-108.

[18] 李喜,李俊烟. 烟气脱硫技术研究进展[J]. 化学工业与工程, 2006, 10(4): 351-354.

[19] 高原,陈智胜. 新型脱硫废水零排放的处理方案[J]. 华电技术, 2008, 30(4): 78-80.

(上接第128页)

[6] 秦裕琨,孙绍增,吴少华. 浓缩煤粉燃烧技术的发展[J]. 燃烧科学与技术, 1995, 1(1): 43-48.

[7] 高明. 低氮燃烧及烟气脱硝国内外研究现状[J]. 广州化工, 2012, 40(17): 18-19.

[8] 杨明,谷红伟,李晓伟,等. 神华煤锅炉低氮燃烧特性研究[J]. 洁净煤技术, 2014, 25(4): 12-16.

[9] 周继军,彭伟功. 氮氧化物的生成机理及控制技术[J]. 内江科技, 2006, 27(6): 127-128.

[10] 胡满银,乔欢,杜欣,等. 烟气再循环对炉内氮氧化物生成影响的数值模拟[J]. 华北电力大学学报:自然科学版, 2007, 34(6): 77-82.

[11] 于岩,阎维平,刘彦丰,等. 空气分离/烟气再循环技术中 NO_x 排放特性及机理分析[J]. 热力发电, 2003, 32(10): 47-49.

[12] 马瑞存,姚旭坤,张栋. 锅炉烟气再循环调整炉膛燃烧温度的探讨[J]. 电力建设, 2003, 24(1): 10-12.

[13] 李文蛟,李琳琅,邱建荣,等. 再燃与烟气循环技术协同作用下 NO_x 的降解机理[J]. 锅炉制造, 2003, 25(1): 17-19.

[14] 殷捷. 分级燃烧控制大型燃煤锅炉 NO_x 生成的试验研究[D]. 上海: 同济大学, 2007: 30-32.

[15] 章勤. 燃煤锅炉低 NO_x 燃烧实验及模拟研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013: 31-42.