

石灰石-石膏湿法烟气脱硫废水处理的研究

吴怡卫

(江苏省电力设计院, 江苏 南京 210024)

摘要: 对脱硫废水的水量、水质特点进行详细阐述, 通过对几种常见的脱硫废水处理办法, 尤其是脱硫废水化学处理法详细的分析比较, 提出脱硫废水应首先用于水力除灰, 对于干除灰的电厂应设置独立的化学水处理系统进行处理, 当全厂的水量难以平衡且环保对排水的含盐量要求严格时, 脱硫废水宜进行蒸发处理。由于脱硫废水与常规的电厂废水水质差别较大, 脱硫废水处理系统宜单独设置, 应与全厂的工业废水处理系统集中布置。脱硫工艺用水应尽量采用处理合格后的酸碱废水等品位较低的水。为准确预测脱硫废水量, 应对燃煤中的 Cl 或烟气中 HCl 的质量浓度进行测定。

关键词: 烟气脱硫; 废水处理; 蒸发; 水力除灰; 综合利用

中图分类号: X51

文献标识码: B

文章编号: 1004-9649(2006)04-0075-04

0 引言

在众多的脱硫技术中, 石灰石-石膏湿法烟气脱硫技术以其技术成熟、使用煤种广、脱硫效率高和对机组的适应性好而成为应用最为广泛的脱硫技术。但石灰石-石膏湿法脱硫技术不可避免的会有脱硫废水产生, 由于该废水性质比较特殊, 与电厂的其他废水性质差别较大, 如何对这些脱硫废水进行经济有效地处理以及如何回用, 已成了电厂水处理工作者的一道难题^[1]。

1 脱硫废水的水量及水质

1.1 脱硫废水来源

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皮带过滤机的滤液。

1.2 脱硫废水水量

脱硫废水的水量与烟气中的 HCl 和 HF、吸收塔内浆液的 Cl⁻ 质量浓度、脱硫用水的水质等有关。根据有关文献^[1], 脱硫过程中 Cl⁻ 的物料平衡见图 1, 石灰石-石膏湿法烟气脱硫系统的废水量可由下式计算:

$$Q_p \cdot \rho_p + Q_{0 \cdot \text{Cl}^-} = Q_{1 \cdot \text{Cl}^-} + Q_{\text{g} \cdot \text{Cl}^-} \times 10^6 + Q_w \cdot \rho_w \quad (1)$$

式中: Q_p 为脱硫用水量, L/h; ρ_p 为脱硫用水中的 Cl⁻ 质量浓度, mg/L; Q_w 为脱硫废水水量, L/h; ρ_w 为脱硫废水中的 Cl⁻ 质量浓度, mg/L; Q_g 为石膏产量, kg/h; ρ_g 为石膏中 Cl 质量分数, %; $Q_{0 \cdot \text{Cl}^-}$ 为进入吸收塔的气量, m³/h; $\rho_{0 \cdot \text{Cl}^-}$ 为进入吸收塔的气量 Cl 质量浓度, mg/m³; $Q_{1 \cdot \text{Cl}^-}$ 为离开吸收塔的气量, m³/h; $\rho_{1 \cdot \text{Cl}^-}$ 为离开吸收塔的气量 Cl 质量浓度, mg/m³。

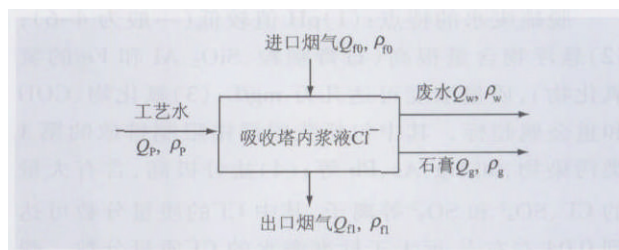


图 1 吸收塔 Cl⁻ 物料平衡

Fig.1 Material balance of Cl⁻ in FGD absorber
气量, m³/h; $\rho_{0 \cdot \text{Cl}^-}$ 为进入吸收塔的气量 Cl 质量浓度, mg/m³; $Q_{1 \cdot \text{Cl}^-}$ 为离开吸收塔的气量, m³/h; $\rho_{1 \cdot \text{Cl}^-}$ 为离开吸收塔的气量 Cl 质量浓度, mg/m³。

Q_p 、 ρ_p 、 $Q_{0 \cdot \text{Cl}^-}$ 、 $\rho_{0 \cdot \text{Cl}^-}$ 可从脱硫工艺的原始资料中得到, 吸收塔出口烟气和石膏中的 Cl 可视为零, 则式(1)变为:

$$Q_p \cdot \rho_p + Q_{0 \cdot \text{Cl}^-} \cdot \rho_{0 \cdot \text{Cl}^-} = Q_w \cdot \rho_w \quad (2)$$

由式(2)可以看出, 当进入吸收塔内的气量一定时, 脱硫废水的水量与烟气中 HCl(也包括 HF) 的质量浓度、脱硫用水的 Cl⁻ 质量浓度和吸收塔内 Cl⁻ 的控制质量浓度有关。根据式(2)可以得出以下结论:

(1) 脱硫废水的水量直接取决于烟气中的 HCl(HF), 而烟气中的 HCl(HF) 主要来自于机组燃烧的煤。煤中 Cl(F) 质量含量越高, 烟气中的 HCl(HF) 质量浓度越高, 则废水的水量越大。所以要确定废水的水量, 必须对原煤中 Cl(F) 或烟气中的 HCl(HF) 质量含量进行测定。

例如: 某 2×300 MW 凝汽式机组, 脱硫工艺用水

收稿日期: 2005-10-27; 修回日期: 2006-01-06

作者简介: 吴怡卫(1973-), 男, 陕西富平人, 工程师, 从事电厂化学水处理的设计工作。E-mail: wuyiwei@spdi.com.cn

Cl⁻质量浓度 180 mg/L, 当烟气中的 HCl 质量浓度小于 40 mg/m³ 时, 脱硫废水总水量小于 5 m³/h。但当烟气中的 HCl 质量浓度为 100 mg/m³ 时, 脱硫废水总水量达到 11 m³/h。

(2) 脱硫废水的水量关键取决于吸收塔内 Cl⁻ 的控制质量浓度。浆液中的 Cl⁻ 质量浓度太高, 石膏品质下降且脱硫效率降低, 设备的防腐蚀要求增高; 浆液中的 Cl⁻ 质量浓度过低, 脱硫废水的水量增大, 废水处理的成本提高, 根据经验, 脱硫废水的 Cl⁻ 质量浓度控制在 10~20 g/L 为宜^[2]。

(3) 脱硫废水的水量还与脱硫工艺用水的 Cl⁻ 质量浓度有关。脱硫工艺用水的 Cl⁻ 质量浓度越高, 脱硫废水量越大。但由于常规脱硫工艺用水 Cl⁻ 质量浓度一般不超过 0.1 g/L, 远远小于脱硫废水中的 Cl⁻ 质量浓度, 故脱硫工艺用水的 Cl⁻ 质量浓度对脱硫废水量的影响较小。

1.3 脱硫废水水质特点

脱硫废水的特点: (1) pH 值较低(一般为 4~6); (2) 悬浮物含量很高(石膏颗粒、SO₂、Al 和 Fe 的氢氧化物), 质量浓度可达几万 mg/L; (3) 氟化物、COD 和重金属超标, 其中包括我国严格限制排放的第 1 类污染物, 如 Hg、As、Pb 等; (4) 盐分极高, 含有大量的 Cl⁻、SO₄²⁻ 和 SO₃²⁻ 等离子, 其中 Cl⁻ 的质量分数可达到 0.04 左右^[3], 远大于标准海水的 Cl⁻ 质量分数。脱硫废水的具体水质与燃煤的种类、电除尘器的极数、脱硫氧化风量、吸收塔内 Cl⁻ 的控制质量浓度、脱硫工艺用水的水质情况等因素有关。

2 脱硫废水的处理方式

国内外常见的脱硫废水处理的方式^[4]主要有: (1) 水力除灰; (2) 蒸发; (3) 单独设置化学水处理系统。

2.1 水力除灰

该方法是脱硫废水不经处理, 直接进入水力除灰系统, 脱硫废水中的重金属或酸性物质与灰中的 CaO 反应生成固体而得到去除, 从而达到以废治废的目的。因为脱硫废水的流量较小, 脱硫废水掺入水力除灰系统对除灰系统的影响很小, 所以采用该方案基本不需要对水力除灰系统进行任何改造, 也不需要额外增加水处理设备, 因而该方案具有投资省, 运行方便的优点。但该方案不适用于气力除灰系统的电厂。另外采用该方案需要注意脱硫废水应均匀地掺入除灰系统, 防止大流量掺入时对除灰设备及管道造成腐蚀。

2.2 蒸发

通过蒸发及干燥装置可以使脱硫废水分离为高品质的水(蒸汽)和固体废物, 有利于水的重复利用,

便于实现全厂废水的零排放。但该法的缺点是投资很高(蒸发设备投资大约每 1 t/h 出力 50~70 万元), 在国内还没有投运的业绩。

另外, 美国一些电厂利用电除尘器与空气加热器之间的烟道间隙, 加热蒸发脱硫废水, 废水蒸发成水蒸气进入烟道, 固体颗粒物被电除尘器去除, 该方案的问题是废水蒸发增加了烟气的湿度或 HCl 量, 会对电除尘器造成低温腐蚀, 另外脱硫废水的量过多也有可能影响电除尘器的效率。该方案在国内还无实际运行的业绩。

2.3 单独设置化学水处理系统

该方案设置 1 套完整的化学水处理系统, 通过氧化、中和、沉淀、凝聚等方法去除脱硫废水中的污染物。国内的杭州半山电厂^[5]、北京热电厂等均采用该方案, 该方案的缺点是系统复杂, 设备数量多, 工作环境差, 投资高, 例如系统出力 10 t/h, 投资 300~500 万元。该方案主要包括以下几个过程。

2.3.1 COD 处理

脱硫废水中的 COD 主要表现为还原性物质(如 SO₃²⁻、S₂O₆²⁻ 等), 该类物质可通过压缩空气曝气氧化, 加入 HCl、NaClO 的方式来降低其含量。

2.3.2 重金属的处理

加入碱性剂(主要为石灰)调节 pH 值至 9.0~9.5, 废水中的重金属离子以氢氧化物沉淀的形式得到分离, 废水中残余的大部分重金属离子质量浓度可以满足排放标准。但 Cd、Hg 等采用中和沉淀法难以达到排放标准^[6], 需采用硫化物沉淀法进行进一步处理。常用的硫化物为有机硫化物, 如 TMT-15。

2.3.3 氟离子的处理

根据有关试验^[6], 只要加入废水中的石灰(Ca(OH)₂)质量浓度达到 900 mg/L, F 的质量浓度可降到 10 mg/L 以下, 能够满足排放标准。

2.3.4 悬浮物的处理

经过重金属处理和氟化物处理后的废水, 采用絮凝方法可以使悬浮物大大降低。絮凝剂可采用聚丙烯酰胺(PAM), 加入 PAM 的质量浓度为 0.2 mg/L 时, 出水浊度可降到 10 mg/L 以下^[6]。

2.3.5 污泥处理

脱硫废水经过凝聚澄清处理后, 脱硫废水中的大部分悬浮物、沉淀物以污泥的形式从废水中分离出来, 由于污泥中含有大量的重金属沉淀物、氟化物等有毒有害物质, 必须对污泥进行妥善处理, 防止污泥产生二次污染。常用的方法是污泥经过脱水后制成泥饼, 运至厂外进行填埋等无害化处理。

2.3.6 典型的脱硫废水化学水处理流程(见图 2)

实际工程设计中具体的脱硫废水化学处理的流程应根据脱硫废水的水质情况来确定。

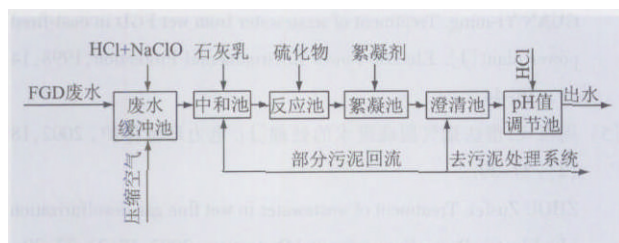


图2 典型脱硫废水化学水处理流程

Fig. 2 Typical flow for FGD wastewater chemical treatment

3 脱硫废水处理有关问题讨论

3.1 与工业废水集中处理系统的关系

单机 300 MW 及以上的电厂一般设置工业废水集中处理系统, 处理电厂运行中产生的工业废水。脱硫废水的水质与电厂常规的工业废水水质差别较大, 仅从盐的质量浓度角度来说, 常规工业废水中盐分较高的废水为酸碱再生废水, 其盐的质量浓度一般也不超过 5 000 ~6 000 mg/L, 而脱硫废水盐的质量浓度超过 32 000 mg/L, 常规工业废水和脱硫废水混合后将会大大增加其盐的质量浓度, 使废水的重复利用变得困难, 所以从水的重复利用角度来考虑, 脱硫废水不宜和电厂其他工业废水混合后一并处理。

正常运行中, 脱硫废水处理系统和工业废水处理系统均由化学人员来运行管理, 2 套系统所需的部分药品如 HCl、絮凝剂是可以相同的, 所以 2 套系统应集中布置以便日后的运行管理。

当电厂的机组数量较多时, 脱硫废水处理系统应当按照规划容量一次建成, 这样做的好处是只需要少许增加单套系统设备的出力即可达到减少设备数量的目的, 便于日后的运行管理, 也可降低脱硫废水处理系统的工程造价。

3.2 脱硫废水处理合格后的综合利用

脱硫废水经化学处理后合格尽管污染物含量已达到了排放标准, 但脱硫废水中的 Cl^- 质量浓度并没有降低, 由于 Cl^- 质量浓度很高, 脱硫废水的综合利用场合很少, 一般主要用于水力除灰系统等对水质要求较低的场合, 而且应当是小流量地掺入水力除灰系统。

对于干除灰系统的电厂, 因为没有水力除灰或者即使有水力除灰系统也仅作为干除灰系统故障时的备用, 正常运行时不可能将脱硫废水用于水力除灰, 所以必须为脱硫废水寻找复用的出路, 可能的复用场合是干灰调湿、灰场喷洒、煤场喷淋。但是干灰调湿和灰场喷洒也是在灰综合利用不畅、灰场有存灰时才会用到, 对于灰综合利用较好的电厂这个出路是不可行的。处理合格后的脱硫废水用于煤场喷

淋相当于增加了煤中 Cl 的质量分数, 将引起脱硫废水量的增加, 也可能对锅炉产生不利影响, 所以脱硫废水能否用于煤场喷淋还需要试验及时间来验证。因此对于干除灰的电厂, 应在设计时和正常运行中重视全厂的水平衡工作, 使脱硫废水能够较充分地得到复用。当水量无法平衡时, 应当考虑采用蒸发法来处理脱硫废水。

3.3 脱硫工艺用水

电厂废水中脱硫废水盐的质量浓度最高, 品位最低。根据梯级用水的原理, 应当将电厂中其他品位较低的水优先作为脱硫工艺用水, 从而达到一水多用和节约用水的目的。脱硫工艺用水可以利用循环冷却水排污水、处理合格后的酸碱再生废水等。

3.4 脱硫废水处理合格后的排放

随着国家环保法规的加强, 对盐的质量含量高的废水排放也将做出限制, 例如北京市规定排水的可溶性固体总量一级排放标准不能大于 500 mg/L, 三级排放标准也不能大于 1 000 mg/L。根据该类法规, 电厂的脱硫废水如果没有合适复用的出路, 就应当考虑采用蒸发技术对脱硫废水进行处理。

4 结语

(1) 鉴于脱硫废水水质的特殊性, 为了降低脱硫废水处理系统的投资, 在有水力除灰系统的电厂, 脱硫废水应首先用于水力除灰。

(2) 对于干除灰的电厂, 应设置独立的脱硫废水化学处理系统, 为便于电厂的运行管理, 脱硫废水处理系统和工业废水集中处理系统应进行集中布置。

(3) 充分重视全厂的水量平衡工作, 使化学处理合格后的脱硫废水能够得到综合利用。如果水量平衡的结果是必须排放, 而且环保对排水盐的质量浓度要求严格时, 宜考虑对脱硫废水进行蒸发处理, 采用该法可提高水的利用率, 有利于全厂的废水零排放。

(4) 为了达到节约用水的目的, 脱硫工艺用水应采用品位较低的水, 如循环水排污水、处理合格后的酸碱再生废水等。

(5) 为了准确预测脱硫废水的水量, 应对燃煤中的 $\text{Cl}(\text{F})$ 的质量含量或烟气中的 $\text{HCl}(\text{HF})$ 质量浓度进行测定。

参考文献:

- [1] 汤争光, 梅拥军. 石灰石-石膏湿法烟气脱硫废水处理浅析[J]. 上海环境科学, 2001, 20(12): 609-610.
TANG Zheng-guang, MEI Yong-jun. Preliminary analysis on treatment of wastewater from limestone-gypsum wet flue gas desulfurization process [J]. Shanghai Environmental Science, 2001, 20(12):

- 609-610.
- [2] 虞启义, 徐良斌. 石灰石-石膏湿法烟气脱硫废水的处置[J]. 电力环境保护, 2004, 20(3): 47-48, 56.
YU Qi-yi, XU Liang-bin. Treatment of wastewater from limestone-gypsum flue gas desulfurization in power plant [J]. Electric Power Environmental Protection, 2004, 20(3): 47-48, 56.
- [3] 王小平, 蒙照杰. 燃煤电厂湿法脱硫中的腐蚀环境和防腐技术[J]. 中国电力, 2000, 33(10): 68-71.
WANG Xiao-ping, MENG Zhao-jie. Corrosion environment and anti-corrosion technology of wet FGD process in coal-fired power plant [J]. Electric Power, 2000, 33(10): 68-71.
- [4] 管一明. 燃煤电厂烟气脱硫废水处理[J]. 电力环境保护, 1998, 14(1): 38-44.
GUAN Yi-ming. Treatment of wastewater from wet FGD in coal-fired power plant [J]. Electric Power Environmental Protection, 1998, 14(1): 38-44.
- [5] 周祖飞. 湿法烟气脱硫废水的处理[J]. 电力环境保护, 2002, 18(2): 37-39.
ZHOU Zu-fei. Treatment of wastewater in wet flue gas desulfurization [J]. Electric Power Environmental Protection, 2002, 18(2): 37-39.
- [6] 胡将军, 谢非, 李英柳, 等. 脱硫废水处理试验研究[J]. 环境保护科学, 2002, 28(5): 11-13.
HU Jiang-jun, XIE Fei, LI Ying-liu, et al. Experimental study on process of wastewater treatment from FGD [J]. Environmental Protection Science, 2002, 28(5): 11-13.

(责任编辑 李秀平)

Study on the wastewater treatment in limestone-gypsum wet FGD process

WU Yi-wei

(Jiangsu Electric Power Design Institute, Nanjing 210024, China)

Abstract: The quantity and quality feature of wastewater from FGD system were described in detail. Based on the comparison of several common treating methods, especially the chemical water treatment system for the wastewater from FGD system, the FGD wastewater was proposed to be used for the ash trench system firstly and separate wastewater treatment system should be set in power plant with dry ash handling system. If the water-balance for the plant is difficult to maintain, and the salinity of treated waste can not meet the requirement of the environmental protection criterion, the evaporation treatment for the FGD wastewater should be considered. Since the quality of FGD waste is quite different from that in conventional power plant, the FGD wastewater treatment system should be set separately, arranged near the industrial wastewater disposal system. The treated and acceptable acid and alkali wastewater with lower quality should be used for FGD. For estimating the quantity of FGD wastewater accurately, the content of element Cl in coal and HCl in flue gas should be determined.

Key words: FGD; wastewater treatment; evaporation; ash trench system; comprehensive utilization

电力科技信息

北京电网快速发展 “十五”期间,北京电网建设加快,投资额超过以往任何一个五年计划,投资总额达到 174 亿元,建设和改造了一大批输变电和配电设施,适应了首都电力负荷高速增长的需求。其中,2005 年的投资总额就达 72 亿元,是“十五”期间北京电网建设投入最大、建成和改造项目竣工最多的一年。

2005 年北京最大用电负荷 1 065 万 kW,比 2001 年增加 366 万 kW,增长 52%。北京电网为了完成艰巨的供电任务,共投资 72 亿元进行电网建设,新建输变电设施 30 项,同时开工和在建一批输变电设施,实施电网技术改造 180 多项。其中,建成西沙屯—上庄—六郎庄 220 kV 输电线路、宝山 220 kV 变电站等重要基础设施。

西沙屯—上庄—六郎庄 220 kV 输电线路于 2005 年 7 月投入运行,这是北京电网 3 条大线工程之一的北线工程,曾被称为保证西城、海淀区域经济发展和人民生活用

电的生命线工程,它是由昌平的 500 kV 变电站向市区知春里、八里庄 2 座 220 kV 变电站输送电源,解决了知春里、西直门、八里庄地区的供电能力已经达到极限的问题。另外 2 条大线建设均在 2003 年建成运行,分别是东线的李遂—定福庄—西大望 220 kV 输电线路,南线的南苑—草桥—西便门 220 kV 输电线路,分别由顺义、大兴方向的 500 kV 变电站向市区输送电力。3 条大线的建成增加了供电能力,对电网的安全性、可靠性、稳定性起着重要作用。

北京电力公司在 2005 年度夏之前,对 37 座配电室、17 条架空线路进行增容改造,提高了供电可靠性。2005 年夏季,北京民族宫、华威北里、恩济庄等居住区在用电大负荷期间没有再发生因设备过载的掉闸现象。

此外,北京电网还相继建成向中关村科技园区供电的上庄 220 kV 变电站、向北京亦庄开发区供电的荣华 220 kV 变电站;建成左安门 220 kV 变电站的第三电源;扩建西直门、长椿街 220 kV 变电站;建成公主坟、天桥等 19 座 110 kV 变电站;改造花家地、西罗园等 20 多座变电站;改造聂各庄至清河、南苑至老君堂等 8 条输电线路。