

火力发电厂烟气脱硫废水处理及系统工艺设计

吴 刚

(西南电力设计院, 四川 成都 610021)

摘要: 阐述了湿式石灰石洗涤烟气脱硫工艺及排出废水的水质特点, 综合分析了火力发电厂中脱硫废水的处理方法, 介绍了我国一电厂脱硫废水处理系统的设计、工艺过程以及设备布置, 并结合目前国内形势提出对脱硫废水处理系统设计的要求以及如何与火力发电厂的其他废水处理设备的结合利用。

关键词: 脱硫废水 水质 废水处理 设计

1 前言

随着我国火电装机容量的增加, 火电厂 SO_2 排放量也同步增长, SO_2 是大气的重要污染源之一, 已对自然环境、建筑物和人类健康等方面造成了巨大的经济损失。迄今, 我国每年燃烧约三亿吨平均含硫率 0.8% 的煤炭用于电力生产, 由于燃煤火电厂没有配备相应的脱硫装置, 所排放的二氧化硫给全国相当多的地区带来了严重的空气污染, 特别是燃用高硫煤 (大于 2.5%) 的西南地区, 这些地区的人口稠密, 地理、气象条件不利于大气扩散。因此 SO_2 的排放污染已经成为制约火电建设的重要因素, 燃煤电厂进行烟气脱硫成为电厂生存的一个重要环节。1996 年国家环保局和国家技术监督局颁发了《火电厂大气污染物排放标准》(GB13223-96), 对 1997 年 1 月以后批准的新建火电厂提出严格的 SO_2 排放限值。随着社会的进步、科技的发展, 今后对 SO_2 排放限值将更加严格。

在众多烟气脱硫工艺中, 湿式石灰石洗涤工艺因利用廉价的石灰或石灰石作为吸收剂来吸收烟气中的 SO_2 生成 CaSO_3 , 所以该方法是火力发电厂中应用最为普遍的烟气脱硫工艺, 也是目前唯一大规模商业运行的脱硫方式, 该方法具有脱硫效率高, 吸收剂利用率高, 对煤种适应性好, 工艺成熟, 运行可靠性高等优势, 但因其工艺系统的要求, 该方法要产生一定量的脱硫废水, 由此带来的脱硫废水处理问题也成为火力发电厂设计中一个新的部分。

随着我国火电厂 SO_2 排放治理工作的深入, 越来越多的大型燃煤电厂配备了烟气脱硫装置, 相应

的脱硫废水处理系统也将广泛应用。因此, 对脱硫废水处理系统进行深入研究, 掌握脱硫废水处理的系统及其设计是非常重要的。

2 烟气脱硫工艺简介

烟气脱硫方法可以分为再生法和非再生法。再生法是利用可以回收的液相或固相吸附剂吸附烟气中的二氧化硫, 因为吸附剂可以再生, 所以再生法的特点是工艺过程中不消耗碱性反应剂。非再生法是采用碱性反应剂或含碱性物质的反应剂, 在与二氧化硫反应后最终生成脱硫产物, 因此非再生法要消耗大量的碱性反应剂。湿式石灰石洗涤烟气脱硫工艺就是属于非再生法, 这种方法的特点是针对需要脱除的二氧化硫的量, 加入化学当量的或过量的碱性脱硫剂并产生某种最终产物, 将这些最终产物进行堆放处理或综合利用。湿式石灰石烟气脱硫工艺具体如下:

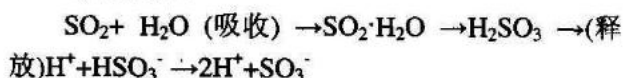
以水溶液或悬浮物为基础的湿式石灰石烟气脱硫方法主要利用了二氧化硫在水中有良好的溶解性和可以引起连锁化学反应这一特点。气相二氧化硫分子接触到液滴时, 便会迅速进入液相。为防止水相饱和, 引起吸收过程中止, 需将溶解的二氧化硫用化学反应方式固着, 使气相和液相间失去平衡。为此有两种途径:

- 将 pH 值提高到 >5.4, 以形成亚硫酸盐。
- 加氧氧化为硫酸盐。

在上述两种情况下, 均需要添加石灰或石灰石中和生成的亚硫酸或硫酸。由此而生成的盐可以是半水亚硫酸盐 ($\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) 或二水硫酸盐 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

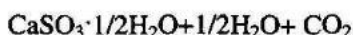
烟气脱硫过程分为以下步骤:

•吸收过程

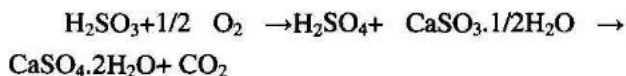


•生成亚硫酸盐 (添加 CaSO_3)





•氧化为硫酸钙（生成石膏）



经过消化的石灰在水中有较好的溶解性，而石灰石的溶解性就比较差。所以为了转化石灰或石灰石，就需要一种酸性环境促使石灰或石灰石发生二次溶解。释放的钙离子，以及吸收 SO_2 后生成的亚硫酸盐离子或硫酸盐离子，在水相形成过饱和溶液，因亚硫酸钙和硫酸钙是不易溶解或溶解性较差的盐类，所以此时会有亚硫酸钙和硫酸钙结晶析出。经过完全氧化后的最终产物仅为硫酸钙即二水石膏。所有的石灰石脱硫工艺，除形成石膏产品外，均会产生废水。

目前国内已投运的湿式石灰石洗涤烟气脱硫装置有珞璜电厂一期烟气脱硫装置、太原第一热电厂烟气脱硫试验装置、黄岛发电厂烟气脱硫试验装置、南京下关电厂烟气脱硫装置、杭州半山发电厂、北京一热烟气脱硫装置等，而且根据目前的新建电厂的情况看，基本上都采用湿式石灰石洗涤烟气脱硫工艺。

3 脱硫废水的产生和水质特点

3.1 脱硫废水的来源

在湿式石灰石洗涤烟气脱硫工艺中，一般控制吸收液中氯离子含量低于 20000mg/L，但烟气中氯化物的溶解会提高脱硫吸收液中氯离子的浓度，氯离子浓度的增高带来两个不利的影响：一方面降低了吸收液 pH 值，从而引起脱硫率的下降和硫酸钙结垢倾向的增大；另一方面氯离子浓度过高将影响石膏的品质。因此必须从脱硫工艺系统中排出一定量的废水来维持吸收液中氯离子的平衡，这部分废水就是脱硫废水。脱硫系统排放的废水一般来自水力旋流器的溢流水，同时也包括清洗系统、皮带过滤机的滤液等废水。

3.2 脱硫废水水质特点

从脱硫工艺系统中排出的脱硫废水的 pH 在弱酸范围（5-6），所以许多重金属仍有良好的溶解性。脱硫废水的水量和水质，与脱硫工艺系统、烟气成分、灰及吸收剂等多种因数有关。表 1 为国内某电厂的脱硫废水水质。

表 1 参考的脱硫废水水质

温度/(℃)	pH	密度	含量/(kg/L)									
			悬浮物	含盐量	COD	SO_3	SO_4^{2-}	F ⁻	CL ⁻	CO_3^{2-}	AL	砷
30-60	4-6	1.007	900-12700	>1000000	<150	100	2000-5000	30-100	20000	475	800	10
含量/(kg/L)												
铜	钙	铬	铜	铁	铅	镁	汞	镍	硅	钛	钒	10
0.1	1302	1	2	600	2	5772	0.3	4	50	10	锌	20

根据《污水综合排放标准》GB8978-88 中规定的污染物最高允许排放限值要求可以看出，脱硫废水的超标项目为 pH 值、悬浮物、汞等重金属元素，以及砷、氟等非金属元素。此外，钙、镁、氯离子、硫酸根、亚硫酸根、碳酸根、铝、铁等含量也较高。其中，汞、砷、铅、镍等均为我国严格限制排放，属于对人体、环境产生长远不利影响的第Ⅰ类污染物，必须经处理合格后才能排放或回收利用。

4 脱硫废水处理方法

根据脱硫废水的水质特点和电厂的实际情况，脱硫废水的处理方法综合起来主要有如下三种：①将脱硫废水与经浓缩的副产品石膏混合后排至电厂灰场堆放。②将脱硫废水在 ESP（电气除尘器）和空气预热器之间的烟道中完全蒸发，所含固态物与飞灰一起收集处置。③设置脱硫废水处理系统，处

理后的水质满足国家规定的废水排放标准。

对于以上三种脱硫废水的处理方法都有不同的应用条件，第一种方法适用于石膏副产品完全抛弃，不综合利用的湿式石灰石洗涤烟气脱硫工艺系统。这种方法在我国珞璜电厂中采用。第二种方法因条件限制在国内很少采用。第三种方法适用于对石膏副产品进行脱水处理的湿式石灰石洗涤烟气脱硫工艺系统，产生的废水必须设置处理系统。目前国内的北京第一热电厂、杭州半山电厂等电厂的脱硫装置的脱硫废水都设置单独的处理系统进行处理后排放或回收利用。

根据目前火力发电建设的形势看，为了石膏的综合利用，提高火力发电厂的经济性，很多新建的工程都要求将石膏进行综合利用，因此，脱硫废水处理也将被普遍采用。

5 脱硫废水处理系统工艺设计

我国某新建电厂装机容量 $4 \times 600\text{MW}$ 燃煤机组, 脱硫装置采用湿式石灰石洗涤烟气脱硫工艺系统, 产生的脱硫废水设置一套处理系统, 处理合格后回收利用。

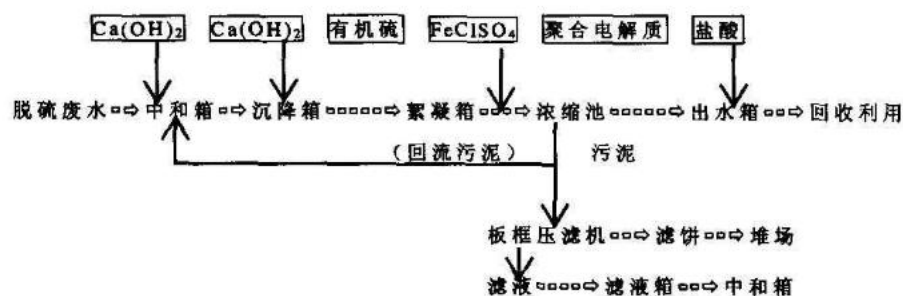
针对脱硫废水 pH 值低、悬浮物含量高和重金属超标的特点, 脱硫废水处理的系统包括三个分系统: ①脱硫废水处理系统; ②加药系统; ③污泥处

理系统。

5.1 脱硫废水处理系统

(1) 工艺流程

脱硫装置的废水连续排至废水处理装置, 并采用以下处理步骤单流程连续处理: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 加药中和系统; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、有机硫加药系统; FeClSO_4 、聚合电解质加药沉淀系统。原则性流程如下:



(2) 工艺描述

烟气脱硫设备产生的弱酸性废水通过管路流入中和箱, 加入石灰浆使废水的 pH 值提高到 9.5 ± 0.3 。在此 pH 值范围适于沉淀大多数重金属, 而且, 采用石灰作为中和剂时, 对废水中的杂质有絮凝作用, 还可以与废水中的氟反应生成 CaF_2 沉淀, 与砷反应生成 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 沉淀, 将他们去除。

并非所有的重金属都可通过与石灰浆作用形成氢氧化物的形式很好地沉淀出来, 如镉和汞。为此, 需在反应室中按比例加入重金属沉淀剂有机硫。

从废水中沉淀出来的氢氧化物、化合物及其它固形物, 极细地分散在体系中, 难于沉降。为了改善絮凝行为, 需向絮凝箱中按比例加入絮凝剂 FeClSO_4 。废水一经流出絮凝箱, 即加入助凝剂 (聚合电解质), 以产生易于沉降的大絮凝颗粒。

由于水质、水温、pH 值、絮凝剂用量、搅拌强度和时间等最佳条件。

流入浓缩池的废水和固体物质的混合物通过降低混合物的流动速度, 而使废水中的固体物质在浓缩池的较低部分沉降下来, 澄清的废水从浓缩池上部流出, 经溢流槽在无压力的条件下流入出水箱中。污泥经污泥泵送至压滤机脱水, 污泥脱水后形成滤饼用卡车送至堆放场地, 压滤机排出的滤液收集到滤液箱中用泵返回至中和箱重新进行处理。

(3) 加药系统

加药系统包括聚合电解质加药系统; 有机硫化物加药系统; FeClSO_4 加药系统; 盐酸加药系统及石灰浆加药系统。所有药品均由计量泵定量加入到相应加药点。根据已经运行的脱硫废水处理系统估算的加药量如下, 具体的加药量需经试验确定。

表 2 各种药品的加入量

药品名称	石灰浆	有机硫	FeClSO_4	聚合电解质
浓度/(%)	10%-40%	15%	40%	0.1%
加药量/(mg/L)	15000	60	40mg/L	5000

在工艺描述中已经明确了石灰浆、有机硫、 FeClO_4 、聚合电解质的用途, 另外盐酸在系统中有三种用途: ①一部分盐酸加入出水箱中的废水中,

以降低 pH 值至 9.0 以下满足排放标准; ②一部分盐酸用于在线的 pH 电极的化学清洗。为了清洁 pH 值测量电极, 化学清洗装置以时间控制方式产生

3%-5%稀酸,并供至测量点。③一部分盐酸用于板框压滤机的清洗,板框压滤机必须按预先设定的间隔时间用盐酸清洗,用于此目的的盐酸经喷射器稀释到3%-5%后送至板框压滤机。

(4) 系统运行及工艺控制

脱硫废水处理系统控制为程序控制,主要的系统运行及工艺控制要求如下:

1) 石灰浆按 pH 值和流量的比例加入废水中,有机硫、 FeClSO_4 、聚合电解质按流量的比例加入废水中,所有药品由计量泵自动加入。

2) 为了促进反应和加速中和箱、沉淀箱中絮凝粒子的形成,中和箱中需加入从澄清浓缩池中抽出的少量恒定量的接触泥浆。

3) 监测废水 pH 值的测量电极安装在沉降箱中,它需要用 3%~5%的盐酸定时清洗。

4) 对浓缩池的泥浆高度由污泥高度计进行监测。当超过设定范围时,多余的泥浆经泵送入板框式压滤机中脱水。

5) 出水池安装有 pH 值测量装置,如果所测的 pH 值在范围内,输送至排水口。如果超过了 pH 值上限,需另加浓盐酸调节 pH 值至设定范围。如果相反, pH 值低于下限,需将废水返回中和箱中进行再处理。

6) 在出水管路上设浊度监测,如果浊度超出上限,即中止向排水口排放,废水返回中和箱中进行再处理。

(5) 设备布置

脱硫废水处理设备布置在单独的脱硫废水处理车间内,为节省占地、减少转移废水的泵的数量和各种药品的运输、装卸设施等,脱硫废水处理系统一般采用立体三层布置,地面上两层、地下一层。主流程采用重力自流方式。

地下层布置石灰浆制备箱、石灰浆循环泵、盐酸贮存箱及盐酸计量泵等,以便于石灰浆和盐酸的装卸。零米层室外布置浓缩池、出水箱等,室内布置各种加药装置和滤液箱等。第二层布置中和箱、沉降箱、絮凝箱(可以将三个箱体合为一个箱体)和压滤机及其配套设施,压滤机布置在第二层以便于滤饼的运输。同时在设备布置时候考虑脱硫废水处理车间的配电室和控制室。

6 脱硫废水处理系统设计与火力发电厂其他废水处理系统的结合

脱硫废水为火力发电厂中新增的一种工业废水,脱硫废水是否能进入全厂的集中废水处理系统与其他废水混合后一并处理是设计院和电厂极为关心的一个问题。经过大量的调查和分析,结合国外火力发电厂对脱硫废水处理的经验和我国环保部门的规定,我们对此问题进行了详细的专题研究,认为:脱硫废水可以根据工程情况部分利用火力发电厂的集中废水处理系统中的一些设施。建议:

(1) 脱硫废水经中和、沉淀、絮凝后可送至集中废水处理车间的经常性废水处理系统处理,但必须在集中废水处理系统设计时考虑这部分容量。

(2) 脱硫废水处理系统产生的污泥可以与集中废水处理系统的污泥处理系统合用。但根据水质情况,脱硫废水的悬浮物的含量很高,在机组容量大或机组台数增多时脱硫废水量增大,污泥量增大,如果合用污泥处理系统,会造成设备选择不合理,所以在工程中应通过计算确定合用污泥处理系统是否合理。

(3) 脱硫废水处理系统中加入的药品种类是借鉴国外工程选择的,目前国内还未对处理脱硫废水的药品进行试验研究,所以建议脱硫废水处理系统中使用的药品(除盐酸外)单独设置加药装置或通过试验确定是否可以合用。

(4) 根据工程情况可将脱硫废水处理车间布置到集中废水处理车间,以方便运行管理和设备公用。

7 结束语

随着火力发电厂的建设力度的加大或环保要求的提高,火力发电厂烟气排放中的 SO_2 治理工作也将更加深入,湿式石灰石洗涤烟气工艺将在火力发电厂中广泛采用,因此脱硫废水处理系统也将火力发电厂中大量使用。上述的脱硫废水处理系统已经在我院的工程中实施或行将实施。

脱硫废水中的主要污染物为悬浮物、F⁻、微量重金属,其中,汞、砷、铅、镍等均为我国严格限制排放,属于对人体、环境产生长远不利影响的第Ⅰ类污染物,必须经处理合格后才能排放。对脱硫废水采用处理方式是最为广泛的处理措施。脱硫废

水的处理原理主要靠化学反应沉淀有害物质。在设计脱硫废水处理系统时应根据工程情况结合全厂集中废水处理系统进行设计。

由于在国内脱硫废水处理还处在摸索研究阶段,在今后的工程中还要吸收借鉴国外处理技术,希望通过进一步研究国内已运行的处理系统和一些试验工作来完善脱硫废水处理系统,为今后火力发电厂脱硫废水处理系统的安全、可靠运行打下坚实

的基础。

参考文献

- [1] 陈继录等,加拿大燃煤电厂水污染防治技术,电力环境保护,1995(1)
- [2] Gostomczyk, M.A; GrochulskaSegal, EM; M.M. Disposal of wastewater from flue gas desulphurization (FGD), Water Science and Technology, V24 n 7 Sep 25-27. 1989 1991, p207-215
- [3] 管一明 燃煤电厂烟气脱硫废水处理 电力环保技术, 1998(3)