

大唐国际脱硫脱硝技术管理培训



脱硫废水处理与石膏雨

徐宏建

Tel: 13371895946

Email: xuhongjian@shiep.edu.cn

上海电力学院

目录

◆一、脱硫废水处理

◆1.脱硫系统废水处理概述

◆2.废水处理工艺的控制

◆3. $2 \times 600\text{MW}$ 烟气脱硫废水处理系统

◆二、石膏雨治理技术

◆1.“石膏雨”成因分析

◆2.解决“石膏雨”问题的对策

◆3.电涡流烟气加热石膏雨治理系统

一、脱硫废水的处理

脱硫废水的特征

湿法脱硫废水的主要特征是呈现弱酸性，pH值低于6.0；悬浮物高，但颗粒细小，主要成份为粉尘和脱硫产物(CaSO_4 和 CaSO_3)；含有可溶性的氯化物和氟化物、硝酸盐等；还有Hg、Pb、Ni、As、Cd、Cr等重金属离子这类废水必须经适当处理达标后才能外排。

脱硫废水处理主要原理

通过加碱中和脱硫废水，并使废水中的大部分重金属形成沉淀物；加入絮凝剂使沉淀浓缩成为污泥，污泥被送至灰场堆放。废水的pH值和悬浮物达标后直接外排，其处理流程见图1。

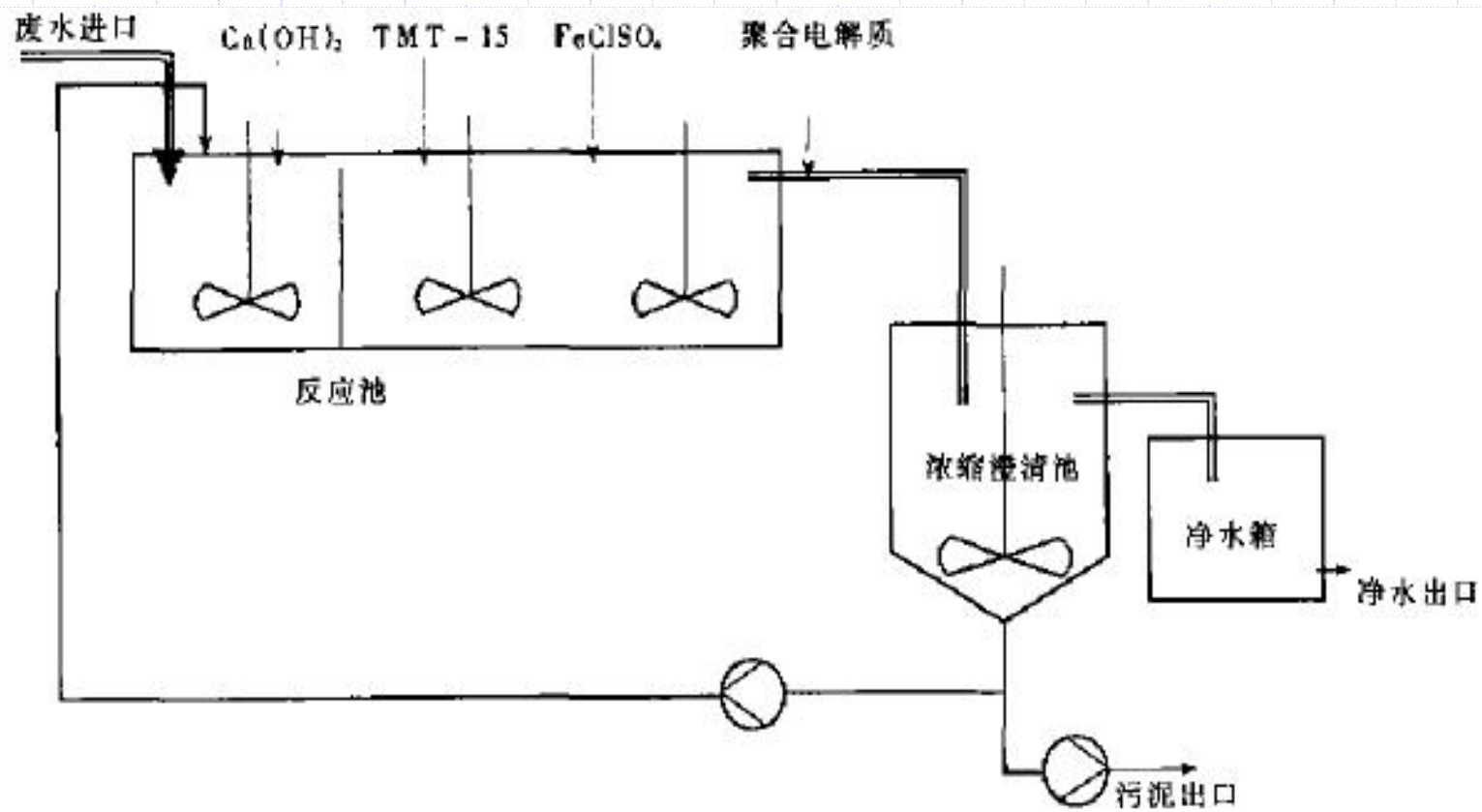


图1 脱硫废水处理系统流程

1、脱硫系统废水处理概述

- ◆ 脱硫装置采用烟气石灰石—石膏湿法脱硫工艺。脱硫装置排出一定量的废水，脱硫废水的水质和水量由脱硫工艺、烟气成分、灰及吸附剂等多种因素确定。
- ◆ 脱硫废水处理系统处理脱硫装置排出的废水，去除其中的重金属、悬浮物等，调节pH值至合适的范围内，以达到国家二级排放标准。

◆ 废水进水水质

项目	数据	单位
pH	4—6.0	
温度	48	°C
悬浮物	~57000	Mg/L
SO ₄ ²⁻	~11000	Mg/L
CL ⁻	~20000	Mg/L
Ca ²⁺	~580	Mg/L
K ⁺	~570	Mg/L
Mg ²⁺	~9200	Mg/L

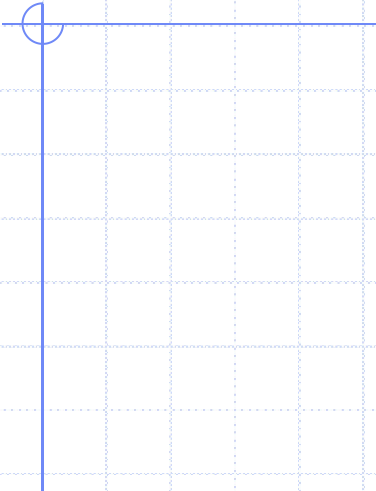
污水综合排放标准GB8978—1996

的二级新建排放标准

项 目	指 标	说 明
pH	6.0-9.0	
悬浮物	150	mg/L
BOD ₅	30	mg/L
CODCr	120	mg/L
总氰化物	0.5	mg/L
硫化物	1	mg/L
氟化物	10	mg/L
总铜	1	mg/L
总锌	5	mg/L
总汞	0.05	mg/L
总镉	0.1	mg/L
总铬	1.5	mg/L
铬 Cr ⁶⁺	0.5	mg/L
总砷	0.5	mg/L
总铅	1	mg/L
总镍	1	mg/L
挥发酚	0.5	mg/L

脱硫废水采用中和（主要是碱化）、沉淀、絮凝处理后，经澄清器沉淀澄清、出水箱内pH调整达标后排放至工业废水排放排水管道。污泥在澄清器浓缩后经板框式压滤机挤压成泥饼运走。

脱硫废水处理系统包括废水处理、加药、污泥处理三个部分。



◆ 废水处理系统

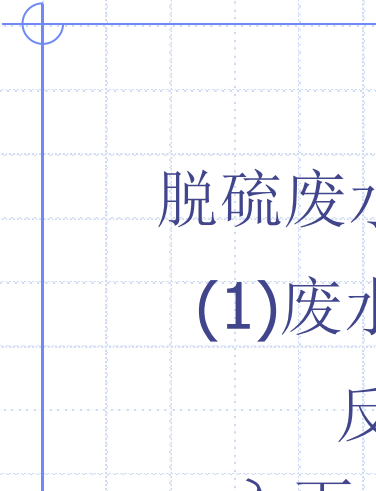
◆ 污泥排放处理

◆ 废水加药系统

脱硫废水处理工艺流程

FGD来脱硫废水→废水箱→废水泵→
pH中和箱→沉降箱→絮凝箱→澄清器→
出水箱→出水泵→达标排放

脱硫废水中的杂质除了大量的 Cl^- 、 Mg^{2+} 之外，还包括：氟化物、亚硝酸盐等；重金属离子，如：铜、汞离子等；不可溶的硫酸钙及细尘等。为满足废水排放标准，配备相应的废水处理装置。



脱硫废水处理包括以下4个步骤：

(1)废水中和

反应池由3个隔槽组成，每个隔槽充满后自流进入下个隔槽。在脱硫废水进入第1隔槽的同时加入一定量的石灰浆液，通过不断搅拌，其pH值可从5.5左右升至9.0以上

- ◆ 在中和系统中，废水的pH值通过加入石灰浆调升至8.5~9的范围，以便沉淀大部分重金属，废水中的石膏沉淀至饱和浓度。
- ◆ 三价金属离子沉淀的pH值通常低于二价金属离子。因此，发生沉淀的pH值还受存在于FGD废水中的大量过量的电解质影响。研究表明，对存在于FGD废水中的大多数重金属的沉淀来说，pH值在9.0—9.5之间较合适。

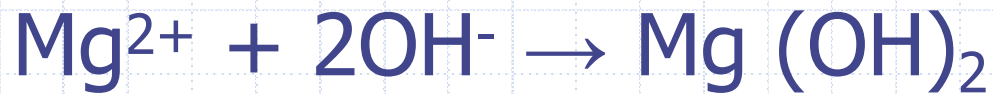
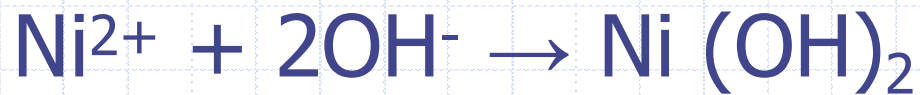
(2)重金属沉淀

Ca(OH)_2 的加入不但升高了废水的pH值，而且使 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 等重金属离子生成氢氧化物沉淀。一般情况下3价重金属离子比2价更容易沉淀，当pH值达到9.0~9.5时，大多数重金属离子均形成了难溶氢氧化物。同时，石灰浆液中的Ca还能与废水中的部分F⁻反应，生成难溶的 CaF_2 ；与 As^{3+} 络合生成 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_3)_2$ 等难溶物质。此时 Pb^{2+} 、 Hg_2^{2+} 仍以离子形态留在废水中，所以在第2隔槽中加入有机硫化物(TMT-15)，使其 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 反应形成难溶的硫化物沉积下来。

二价和三价的重金属离子（Me）通过形成微溶的氢氧化物从废水中沉淀出来，如下所示：



其中镁和镍：



◆ 在沉降系统中，通过加入有机硫进一步沉淀不能以氢氧化物形式沉淀出来的重金属。因为并非所有重金属都能以氢氧化物的形式沉淀出来。尤其是镉和汞，通过加入有机硫化物（如TMT15）根据被处理废水量按比例加入，有机硫化物首先与镉和汞形成微溶化合物，以固体形式沉淀出来。

(3) 絮凝

经前2步化学沉淀反应后，废水中还含有许多细小而分散的颗粒和胶体物质，所以在第3隔槽中加入一定比例的絮凝剂 FeClSO_4 ，使它们凝聚成大颗粒而沉积下来。

在废水反应池的出口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，使细小的絮凝物慢慢变成更大、更易沉积的絮状物，同时脱硫废水中的悬浮物也沉降下来。

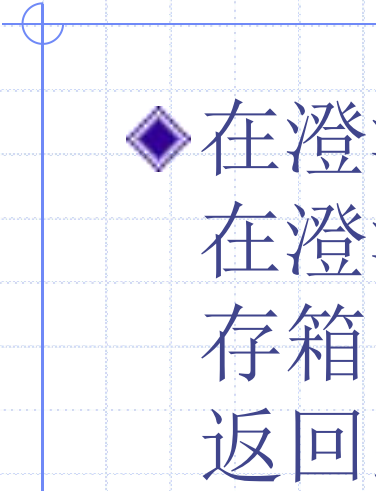
◆ 在絮凝系统中，加入絮凝剂（ FeClSO_4 ），形成氢氧化物/ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 小粒子絮凝物；
为了使沉淀颗粒长大更易沉降，向废水中加入助凝剂，助凝剂使沉淀物表面张力降低，使其形成易于沉降的大粒子絮凝物。

(4)浓缩 / 澄清

絮凝后的废水从反应池溢流进入装有搅拌器的澄清 / 浓缩池中，絮凝物沉积在底部并通过重力浓缩成污泥，上部则为净水。

大部分污泥经污泥泵排到灰浆池，小部分污泥作为接触污泥返回废水反应池，提供沉淀所需的晶核。

上部净水通过澄清 / 浓缩池周边的溢流口自流到净水箱，净水箱设置了监测净水pH值和悬浮物的在线监测仪表，如果pH和悬浮物达到排水设计标准则通过净水泵外排，否则将其送回废水反应池继续处理，直到合格为止。



◆在澄清池中，悬浮物从中分离出来，沉积在澄清器底部，大部分污泥被送到污泥储存箱中，还有一部分污泥通过污泥循环泵返回到中和箱内，以提供沉淀所需的晶核，获得更好的沉降。

◆澄清池出水自流进入出水箱，通过加入盐酸，调整pH值到6~9范围，通过处水泵排放。

2、废水处理工艺的控制

- 停留时间
- 加药量
- 污泥的排放控制
- 净水的排放控制

2.1 停留时间

废水在反应池3个隔槽内的停留时间直接影响废水的沉淀和絮凝效果。由于反应池的容积固定，停留时间取决于废水流量大小。从调试结果来看保持废水在反应池内停留1h以上，重金属和悬浮物能较好地沉淀、絮凝下来。

试验表明，保持废水流量为 $2.3\text{m}^3 / \text{h}$ ，即废水在反应池内停留1.2h左右，就可获得较满意的处理效果。

2.2加药量

处理废水所需的化学药品加入量随着废水流量的变化而变化，脱硫废水处理系统所需的各种药品消耗量见表1

表 1 处理脱硫废水的化学药品用量

项 目	石灰浆液	TMT-15	FeClSO ₄	聚合电解质	HCl
质量分数/%	5	15	40	0.05	3
密度/g·cm ⁻³	1.03	1.12	1.56	1.06	1.15
最佳加药量 /ml·m ⁻³	2.68 × 10 ⁴	40	25	9.4	2.8 × 10 ³

注：HCl的最佳加药量单位为 ml/h·m³。

a. 石灰浆液

石灰浆液是利用生石灰(CaO)粉末加水消化而成，贮存在装有搅拌器的石灰浆液罐中，通过泵加到废水反应池。有关调试表明，调试时向池内加入10%的石灰浆液，运行中发现，石灰浆液泵容易堵塞，并且会导致废水反应池颗粒物增多、污泥量增大、pH值升高太快等问题。后来将石灰浆液调整为5%，既缓解了泵的堵塞问题，又增加了石灰浆液对废水反应池pH值的调控能力。5%的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液pH值在12.50以上，它的加入可以快速提高反应池的pH值。试验表明，当进口脱硫废水pH值为5.50，反应池pH控制在9.20左右时，大部分重金属已经发生沉淀。

b. 有机硫化物

在废水反应池中加入有机硫化物TMT-15的目的是将汞形成硫化物沉淀。由于脱硫废水含 Hg^{2+} 量相对较小，每 m^3 废水加入40ml TMT-15(15%水溶液)就可达到目的。

c. 絮凝剂

反应池内混合溶液的pH值、水温、搅拌强度等因素都会影响絮凝效果，经调试，在反应池pH值9.20，水温在 40°C 左右时，每 m^3 废水加入40%的 FeClSO_4 溶液25ml，就可获得良好的絮凝效果。

d. 聚合电解质

粉末状的助凝剂——聚合电解质需要先配制成0.05%的水溶液，如果浓度过高，这种助凝剂溶液过于粘稠，容易使加药管道堵塞，而且不利于絮凝物浓缩。试验证明，每 m^3 废水加入0.05%的聚合电解质9.4ml就能使絮凝物很好地浓缩。

e. 盐酸

在废水反应池和净水箱中均装有在线pH值监测仪，其测量探头需要定时用3% 的盐酸冲洗，其中反应池的探头每4h冲洗1次，净水箱的探头每8h冲洗一次，冲洗流量均为2.8L / h

2、污泥排放处理工艺流程

澄清器排泥→污泥贮存箱→污泥排出泵

→板框压滤机→泥饼外运



滤液→滤液箱→中和箱

◆澄清器底部的污泥，被收集在污泥贮存箱内，通过高低压污泥排放泵压入板框式压滤机，压成泥饼定期由卡车送到灰场贮存。滤液自流入滤液箱，经滤液泵返回到中和箱内。

3. 废水加药系统

- ◆ 石灰浆加药系统
- ◆ FeClSO_4 加药系统
- ◆ 有机硫化物加药系统
- ◆ 助凝剂加药系统
- ◆ 盐酸加药系统

◆ 石灰浆加药系统流程

CaO粉末→石灰乳制备箱→石灰乳输送循环泵→石灰乳计量箱→石灰乳计量泵→中和箱

◆ 生石灰粉末 CaO 有密封罐车供应，通过罐车气泵或人工卸入生石灰料仓，由螺旋输送机送入石灰乳制备箱。石灰乳制备箱内设搅拌器，石灰浆浓度约为 $20\sim 25\%$ ，在石灰乳循环泵的回流管道上设有密度在线监测仪，控制补充水电动阀，调节加入补充水量。石灰乳制备箱中的石灰乳通过石灰乳循环泵补充入石灰乳计量箱，加入补充水，在搅拌器作用下稀释到约 5% 的浓度。通过沉淀箱上的 pH 计自动调节加药量。

◆ 有机硫加药系统流程

有机硫药液→液体抽吸器→有机硫贮存箱→
有机硫计量泵→去沉降箱

有机硫药液为桶装药液，由卡车运输，储存在投药装置附近的药品堆放区域，设电动抽液泵1台，可将桶装药液加注到有机硫贮存箱中，有机硫化物浓度大约15%，通过精密计量泵投加到沉降箱，药品投加量根据废水量按比例自动加入。

◆ FeClSO_4 加药系统

FeClSO_4 药液→液体抽吸器→ FeClSO_4 贮存箱→ FeClSO_4 计量泵→絮凝箱

FeClSO_4 药液为桶装药液，由卡车运输，储存在投药装置附近的药品堆放区域，设电动抽液泵1台，可将桶装药液加注到 FeClSO_4 贮存箱中， FeClSO_4 浓度大约40%，通过精密计量泵投加到絮凝箱，药品投加量根据废水量按比例自动加入。

◆加助凝剂系统

助凝剂固体颗粒→助凝剂制备箱→助凝剂
计量箱→助凝剂计量泵→絮凝箱

◆粒状助凝剂为袋装，由卡车运输，贮存在加药装置旁的药品堆放区域，人工将药品与补充水混合加入助凝剂制备箱中，配置为浓度大约0.1%的溶液，通过精密计量泵投加到絮凝箱，药品投加量根据废水量按比例自动加入。

◆加盐酸系统



盐酸由卸酸泵输送到盐酸贮存箱，由HCL计量泵投加到出水箱调节出水pH值，盐酸的投加由出水箱pH控制投加，调节出水pH在6.0~9.0之间，达到排放标准的要求。

由于废水种含较多的固体物质，水质为碱性，钙离子含量较高，为了保证pH电极的正常工作，设置电机酸化泵，用于酸洗电极，电机酸化泵采用时间控制，定期启动酸洗pH电极。

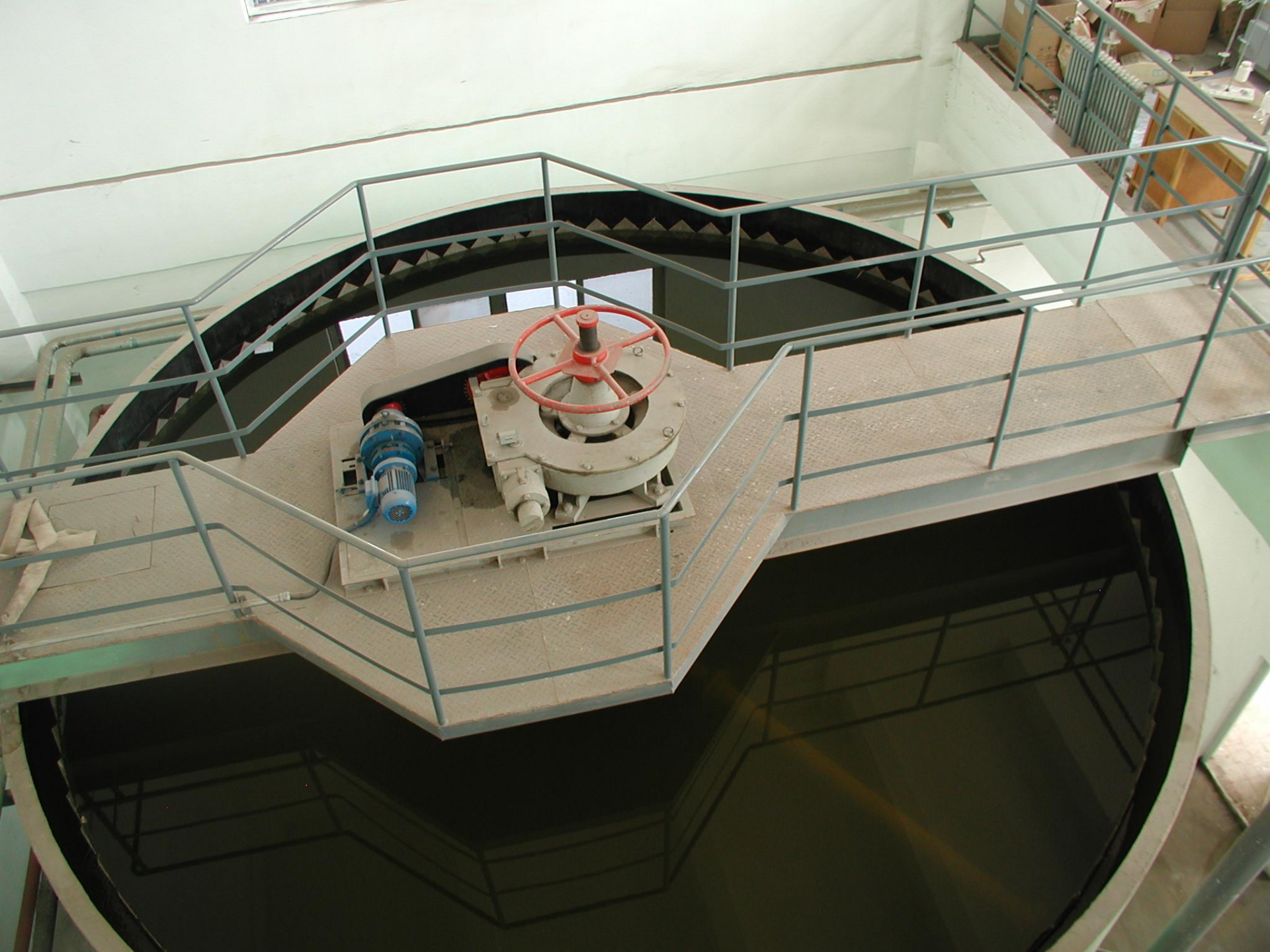
4. 废水系统控制概述

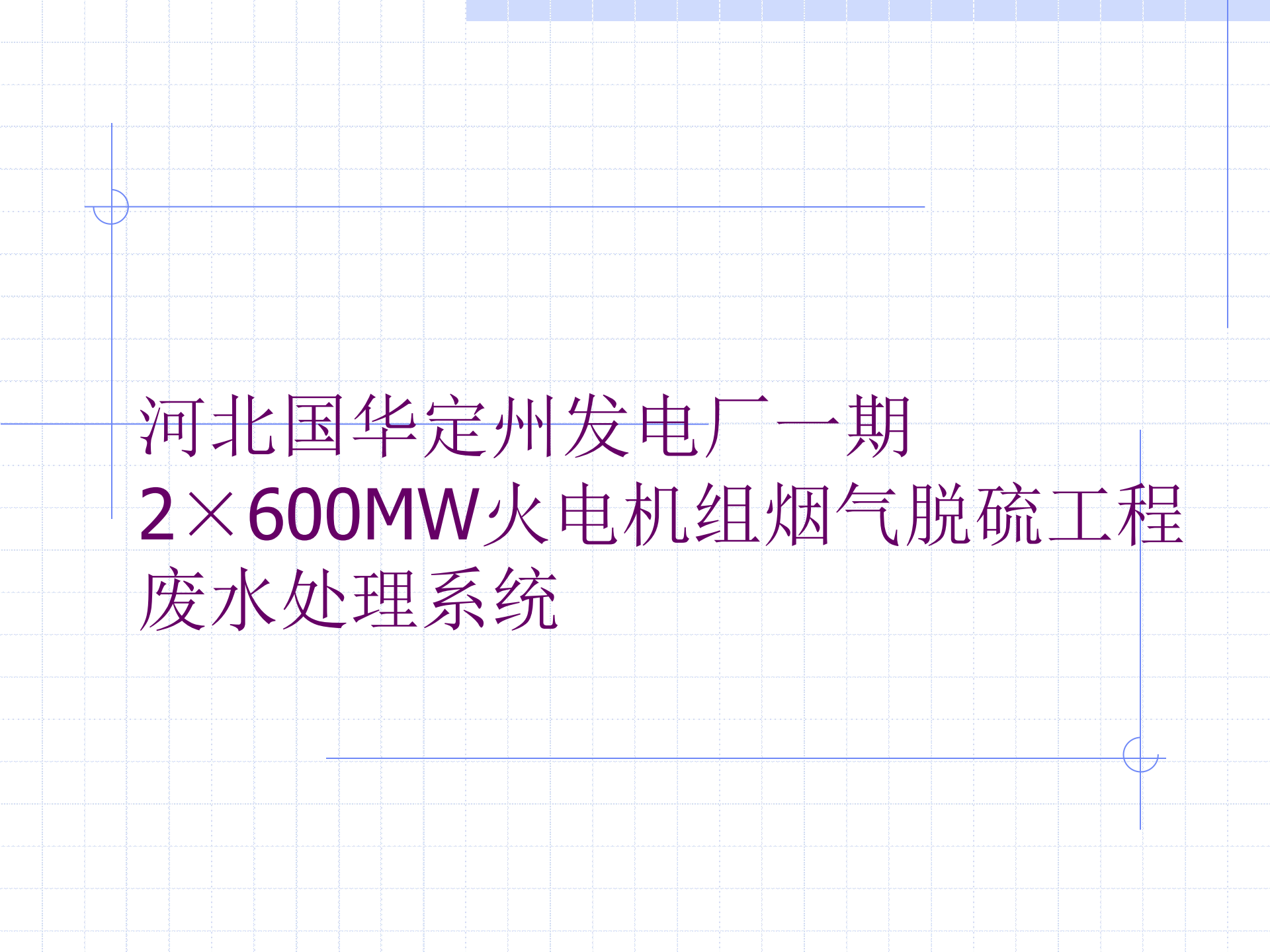
废水处理系统每天运行**24**小时；污泥脱水系统每天运行**8**小时；

整个废水系统设单独的**PLC**控制系统的运行；在石膏脱水车间设控制室；

- ◆ 各加药系统的控制
- ◆ 石灰浆配制的控制
- ◆ 污泥压滤机的控制
- ◆ 各相关泵、搅拌器、箱体以及管道阀门的控制







河北国华定州发电厂一期 $2 \times 600\text{MW}$ 火电机组烟气脱硫工程 废水处理系统

功能及工艺说明

- ◆ 清洗烟道气所得到的弱酸性的、浑浊的废水输送到废水处理厂作最后的处理。
- ◆ 废水中的杂质除了大量的可溶性氯化钙（ CaCl_2 ）之外，还包括：
 - 氟化物、亚硝酸盐等；
 - 重金属离子如砷、铅、镉、铬离子等；
 - 还有不可溶的硫酸钙及细尘等。
- ◆ 除了小部分微溶的氢氧化物泥浆外，上述杂质可以从水中分离出去。其后，处理过的废水排入主排放口，在废水澄清过程中产生的氢氧化物泥浆在箱式压滤机中脱水。



废水的物理化学处理工艺按如下步骤进行：

1. 用氢氧化钙/石灰乳 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 进行碱化处理，通过设定最优的pH值范围，部分重金属以氢氧化物的形式沉淀出来。
2. 通过加入有机硫化物，使某些重金属如镉和汞沉淀出来。
3. 通过添加絮凝剂及絮凝助剂，使固体沉淀物以更易沉降的大粒子絮凝物形式絮凝出来。
4. 在澄清池/沉降槽中将固形物从废水中分离。
5. 采用箱式压滤机将所得氢氧化物泥浆脱水。
6. 将HCl浓溶液加入清水槽内的清洁废水中，以达到所需的pH值。

◆ 废水处理系统包括如下主要部分：

■ 加药系统

废水处理所需的化学物质在此处输送、贮存、混合，配成所需浓度的溶液，以备添加。

■ 废水处理工艺系统

在此处采用化学物质和接触泥浆连续处理废水。沉淀出来的固形物在澄清池/沉降槽中分离出来，清水排入主排放口。

■ 污泥脱水系统

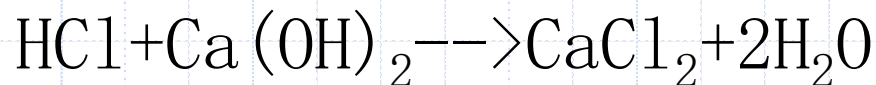
在废水澄清过程中产生的氢氧化物泥浆经箱式压滤机脱水。脱水所产生的滤液返回废水处理车间。脱水后的氢氧化物泥浆（滤饼）经污泥料斗排到运泥卡车中，并运送到电厂贮灰场。

工艺原理

◆ 废水处理的物理化学过程是依据如下基本反应进行的：

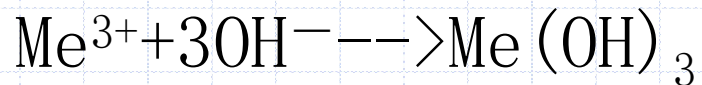
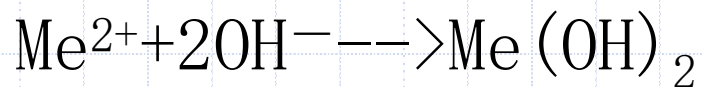
1. 采用氢氧化钙/石灰乳 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 进行碱化处理，以沉淀部分重金属。

- 加入石灰乳进行废水碱化处理时，水中的盐酸（ HCl ）按如下反应得到中和：



- 超过此值的 OH^- 离子数量决定了基本范围内的废水pH值。
- 由于各重金属离子以不同的pH值沉淀出来，因此这一步是各氢氧化物形成的决定性步骤。

- 三价金属离子沉淀的pH值通常低于二价金属离子。此外，发生沉淀的pH值还受存在于FGD废水中的大量的过量电解质影响。
- 对存在于FGD废水中的大多数重金属的沉淀来说，pH值在9.0~9.5之间较为合适。二价和三价的重金属离子（Me）通过形成微溶的氢氧化物从废水中沉淀出来，如下所示：



2. 采用有机硫化物沉淀重金属

- 并非所有的重金属都能以氢氧化物形式完全沉淀出来，尤其是镉和汞。因此，有机硫化物（如有机硫）根据被处理的废水量按比例加入。有机硫化物首先与镉和汞形成微溶的化合物，以固体形式沉淀出来。

3. 固体沉淀物的絮凝

- 从废水中沉淀出来的氢氧化物和化合物，与FGD废水中的固体一样，粒子都很细，分散在整个体系中，很难沉降。为了改善所有固体物的沉降行为，应向废水中加入絮凝剂（ FeClSO_4 ），形成氢氧化铁/ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 小粒子絮凝物。重金属氢氧化物及化合物附在氢氧化铁小粒子絮凝物上，形成较大的更易沉降的絮凝物。废水中所含固体的沉降行为可以通过加入絮凝助剂进一步得到改善。
- 根据经验，使用阴离子聚电解质可以达到此目的。这些物质能较大程度地降低粒子的表面张力，使其形成易于沉降的大粒子絮凝物。

4. 沉降—固形物从废水中分离

- 在沉降阶段，固体物质从液相中分离出来。
- 絮凝阶段形成的大粒子絮凝物沉到澄清/沉降器的底部。这一过程是在重力作用下发生的，因为固相和液相具有不同的密度。在沉降过程中，液相的浮力必须小于固体物的沉降力。热诱导流对固形物（大粒子絮凝物）的沉降行为有不利影响。沉降阶段完成后，形成两个较易分离的物相，分别以净化废水和浓渣的形式排出。

设计

项目	单位	
pH	-	5.5~7.0
COD	mg/L	≤100
悬浮物	mg/L	≤12,000
SO ₄ ²⁻	mg/L	≤16,500
Fe(取决于飞灰分析)	mg/L	≤35
F	mg/L	≤50
Mg(设计)	mg/L	≤7,500
Mg（范围）	mg/L	1,900~41,500
Ca	mg/L	≤2,000
Cl	mg/L	≤20,000
Cd	mg/L	≤2.0
Al	mg/L	10
NH ₄ ⁺ （取决于FGD入口NH ₃ 量）	mg/L	≤20
温度	°C	50

序号	项目	单位	浓度
1	悬浮物	mg/l	≤70
2	pH		6.0~9.0
3	COD	mg/l	≤100
4	BOD	mg/l	≤30
5	硫化物	mg/l	≤1.0
6	氟化物	mg/l	≤10
7	总铜	mg/l	≤0.5
8	总锌	mg/l	≤2.0
9	总镉	mg/l	≤0.1
10	总Cr	mg/l	≤1.5
11	六价Cr	mg/l	≤0.5
12	总砷	mg/l	≤0.5
13	总铅	mg/l	≤1.0

FGD废水	需要处理的介质
石灰乳悬浮液， Ca(OH) ₂ , 10wt. % $\gamma = 1.10 \text{ kg/dm}^3$	添加介质，供中和及重金属沉淀
接触泥浆	再循环介质，由沉降槽提出的泥浆，用来促进絮凝物形成
重金属沉淀剂， 有机硫, 15wt. % $\gamma = 1.12 \text{ kg/dm}^3$	添加介质，沉淀重金属
硫酸氯化铁， FeClSO ₄ , 40wt. % $\gamma = 1.56 \text{ kg/dm}^3$	添加介质，絮凝剂
絮凝助剂（FA）， 聚电解质， 1wt. % $\gamma = 1.1 \text{ kg/dm}^3$	添加介质，絮凝助剂，加速沉降
盐酸， HCl, 30wt. % $\gamma = 1.15 \text{ kg/dm}^3$	添加介质，调节澄清水的pH值，清洗pH测量电极

加药系统

◆助凝剂（FA）/聚电解质

- 粒状助凝剂（FA）成袋交货的，在全自动助凝剂制备箱中配成0.1%的溶液。
- 粒状助凝剂由贮罐通过配比螺杆输出，定量加入干投机中。助凝剂由干投机自动加入助凝剂制备箱中。助凝剂先进入助凝剂制备箱的第一室（混合室）。在搅拌器作用下，粒状物与稀释水充分混合配成0.1%的溶液。
- 助凝剂流过一个双层壁的溢流堰，进入助凝剂制备箱的第二室（陈化室）。

- 在搅拌器作用下，残余的粒状物溶解，所得溶液留待计量。制得的絮凝助剂溶液最后流过另一个溢流堰进入助凝剂制备箱的第三室（计量箱）。
- 通过助凝剂加药泵（一运一备）从助凝剂制备箱中抽出助凝剂溶液，输送到絮凝箱的出水管，按比例加入废水中。
- 将助凝剂制备箱分割成混合、陈化和加药计量箱，防止了新鲜溶液和陈化溶液的混合。
- 用于溶解的补充水通过管路加入到装置中，并通过电磁阀自动开关。水流量设定值可以通过流量测量装置就地检测。

- 如果缺水，将会自动停止混合过程，并启动警报。
- 在干投机和混合室之间，溶解水的分通过手动控制阀门来设定。
- 一旦体系中未达到填充量，絮凝助剂的混合过程会自动进行。当体系达到填充量，这一过程会自动停止。
- 待用的助凝剂溶液加入絮凝箱的出水管，再流入澄清池/沉降槽中。为达到此目的，采用加药泵将助凝剂由计量箱抽出，然后按比例加入废水中。
- 应将助凝剂加药泵下游的脉冲阻尼器压力设定为预定工作压力的60~80%左右。
- 助凝剂溶液自动加入，并仅与废水流入絮凝箱这一过程同时进行。

◆ 盐酸HCl

- 用于清洗pH测量探头以及设定清水pH值的盐酸，由其它渠道供应，其备用浓度大约为30%，泵送入HCl计量箱中。
- 由于HCl蒸气有腐蚀性，计量箱通过酸雾吸收器排放。
- HCl计量箱安装在泄漏截流盘中，并配备有充液量检测系统、过液探头以及泄漏检测探头。
- 输送过来的HCl浓溶液未经稀释便加入体系，以调整清水的pH值。采用加药泵将足够量的HCl浓溶液由HCl计量箱中抽出，加入清水槽内的清洁废水中，以达到所需的pH值。
- 应将接在HCl加药泵后的脉冲阻尼器的压力设定为预定工作压力的60~80%左右。

- 为了清洗pH测量探头，浓盐酸必须稀释至3～5%左右。
- 使用加药泵将盐酸从中间计量箱中抽出，与定量的稀释水（补充水）混合以达到HCl管路中所需浓度。
- 应将HCl加药泵的脉冲阻尼器下游的压力设定为预定工作压力的60～80%左右。
- 清水和清洗pH测量探头所用水的pH值依据pH设定点（清水）或所用时间（清洗探头）自动设定。

◆ 硫酸氯化铁 FeClSO_4

- 絮凝剂硫酸氯化铁浓度大约为40%，通过手动筒式泵加入到硫酸氯化铁制备箱中。
- 通过三个填充量触点，分别为（<最小值）、（最小~最小值）和（>最大值），检测硫酸氯化铁中间制备箱的填充量，通过指示器就地检测中间制备箱的填充量。
- 所供浓硫酸氯化铁不经稀释加入到絮凝箱中。
- 为达到上述目的，硫酸氯化铁由加药泵从计量箱中抽出，并与废水量按比例加入。
- 应将接在硫酸氯化铁加药泵后方的脉冲阻尼器的压力设定为预定工作压力的60-80%左右。
- 当废水加入反应容器中时，硫酸氯化铁同时自动加入。

◆重金属沉淀剂-有机硫

- 有机硫浓度大约为15%，通过手动筒式泵加入到有机硫制备箱中。
- 通过三个填充量触点，分别为（<最小值）、（<最小 最小值）和（>最大值），检测有机硫制备箱的填充量，通过指示器就地检测制备箱的填充量。
- 所供重金属沉淀剂不经稀释加入到沉降箱中。
- 为达到上述目的，重金属沉淀剂由加药泵从计量箱中抽出，并与废水量按比例加入。
- 应将接在有机硫加药泵后方处的脉冲阻尼器的压力设定为预定工作压力的60~80%左右。当废水加入反应容器中时，有机硫同时自动加入。

◆ 石灰乳 $\text{Ca}(\text{OH})_2$

- 石灰乳 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 原料为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 膏，通过管路加入补充水，在石灰溶解箱中溶解为浓度约20%，通过加料管泵送入石灰乳制备箱。
- 通过管路加入补充水，在石灰乳制备箱中在搅拌器作用下自动稀释到大约10%的计量浓度。通过安装在石灰乳循环管中的浓度测量装置来监测稀释过程。
- 为此，石灰乳通过石灰乳循环泵输送，经过循环管路流回石灰乳制备箱。

- 石灰乳制备箱装有填充量测量装置，它可以监测外部石灰乳的输送、稀释及转移至石灰乳制备箱的过程。
- 在稀释设备中调配好的石灰乳加入到石灰乳加药成套设备的计量箱中，用作中和剂/沉淀剂。
- 调配好的石灰乳通过石灰乳泵从石灰乳计量箱中抽出，并注入石灰乳环路。
- 另外, 通过开/关加药阀将石灰乳从环路中抽出，加入到FGD废水的中和箱中，以达到设定的pH值。
- 关掉石灰乳循环泵后，石灰乳管路必须彻底清洗。
- 为此，需要使用内置电动和手动阀门的补充水管路。
- 冲洗过程大部分自动进行。

废水流程

- ◆ 烟气脱硫设备产生的弱酸性废水通过管路流入中和箱中，通过控制阀和流量计监测其流动过程。同时，从环路中抽出的石灰乳按pH值和流量的比例加入废水中。为此，需要使用截止阀，其开和关的时间取决于pH值当前的设定值与实际值之差。这样，废水的pH值提高到 9.5 ± 0.3 。此pH值范围适于沉淀大多数重金属。
- ◆ 监测废水pH值的测量线路安装在沉降箱中，它需要用3~5%的盐酸定时清洗。
- ◆ 为了促进反应和沉降、絮凝箱中絮凝粒子的形成，需要在中和箱中加入从澄清池/沉降槽中抽出的少量恒定的量的接触泥浆。为此，需安装泥浆循环泵。最佳的回流泥浆量需经实际使用确定。

- ◆ 并非所有的重金属都可通过与石灰乳作用形成氢氧化物的形式很好地沉淀出来，其中主要是镉和汞。因此，需在沉降箱中按比例加入重金属沉淀剂有机硫。此过程由有机硫加药泵来完成。
- ◆ 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硫酸氯化铁。此过程由絮凝剂加药泵来完成。
- ◆ 中和、沉降、絮凝箱中都装有搅拌器，确保废水和化学物质的均匀混合。
- ◆ 为了不影响絮凝粒子的形成，絮凝箱中的搅拌器转速为前两室的一半。

- ◆ 在进一步的处理过程中，已处理的废水在重力作用下从中和、沉降、絮凝箱经管道向下流入澄清/浓缩池中，在此处将固体物质与废水分离。
- ◆ 废水一经流出中和、沉降、絮凝箱，即向其中加入助凝剂（聚电解质），以产生易于沉降的大絮凝粒子。流入澄清/浓缩池的废水/固体物质的混合物首先通过浸在水中的中心管流下来。这样大大降低了混合物的流动速度，而使废水中的固体物质在沉降池的较低部分沉降下来。
- ◆ 大大澄清的废水从澄清池流出，经溢流槽沿边缘向下顺着管路在无压力的条件下流入出水箱中。

- ◆ 出水箱中澄清后废水的pH值仍需进行连续监测。为此，安装了pH值测量装置。如果所测的pH值在6~9内，用出水泵经管路泵送至主排水口。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值低于定义下限，需经管路将废水返回中和箱中进行再处理。
- ◆ 在清水离开处理车间前，需经另外一步最终浊度检测。这是由浊度测量装置来进行。如果超出上限，就要中止向主排水口排放（截止阀关），清水返回中和箱（截止阀开），进行再处理。
- ◆ 出水箱中的水量测量装置和控制阀可以控制向主排水口排放的清水量。

污泥脱水系统流程

- ◆ 从澄清/浓缩器收集的泥浆通过泥浆测量装置(污泥界面仪)进行监测。
- ◆ 当超过设定范围时，多余的泥浆经泵送入箱式压滤机中脱水。
- ◆ 污泥界面仪装设在澄清/浓缩器内，通过污泥界面的高低信号控制污泥输送泵的启停。当污泥界面距池顶4米时，污泥输送泵启动运行将污泥送至压滤机；当污泥界面距池顶7米时，污泥输送泵停止运行。
- ◆ 污泥输送泵的出口管安装压力变送器，当出口压力达到1.0MPa时，水泵停止运行；当压滤机排泥、反冲洗完成后返回信号，水泵启动运行。
- ◆ 此外，为了促进絮凝粒子的形成，少量恒定量的泥浆经污泥循环泵泵送入中和箱中。回流量的大小在设备试运行确定。

◆ 压滤机采用XMZ200/1250-U型箱式压滤机，过滤面积 200m^2 。压滤机脱水动力来自污泥输送泵，污泥输送泵不断的向滤室注入污泥废水，通过滤布的拦截作用，污泥留在滤室中，污泥废水中的水在压力作用下流出滤室落在设在压滤机底部的集水盘中，达到脱水的目的。随着滤室内的污泥量的不断增加，滤布的阻力不断加大，当滤室内压力达到 1.0MPa 时，污泥脱水完成，通过信号控制污泥输送泵停止送料，同时控制集水盘撤出压滤机底部，此时压滤机自动开启自动拉板逐次拉开滤板向下卸泥，污泥饼落入压滤机下部的污泥贮存斗。污泥卸料完毕后压滤机自动复位，同时控制集水盘进入压滤机底部，集水盘进入压滤机底部就位后自动打开反冲洗水阀门（接自出水泵出水管），反冲洗时间设定为3分钟。反冲洗结束后，污泥输送泵启动运行进料，脱水机进入下一工作循环。

二、石膏雨治理技术

1、技术背景

- ◆ 目前，大部分火力发电厂脱硫系统采用石灰石-石膏湿法脱硫工艺，取消了气-气换热器（gas gasheater, GGH）装置，直接将净烟气从烟囱排出，烟囱采用内衬防腐材料，形成“湿烟囱”排放的方案。无GGH装置的脱硫系统投产后，虽有效地避免了GGH的堵塞问题，但由于“湿烟囱”无烟气再热措施，排烟温度较低，吸收塔出口带有饱和水的净烟气在排出过程中部分冷凝形成液滴，烟气自烟囱口排出后不能有效地抬升、扩散到大气中，导致取消GGH装置后烟气不能迅速消散，特别是当地区温度、气压较低或在阴霾天气的时间段，烟气中携带的粉尘及液滴聚集在烟囱附近，落到地面形成“石膏雨”或酸雨，对电厂及周边环境产生污染，甚至腐蚀设备。

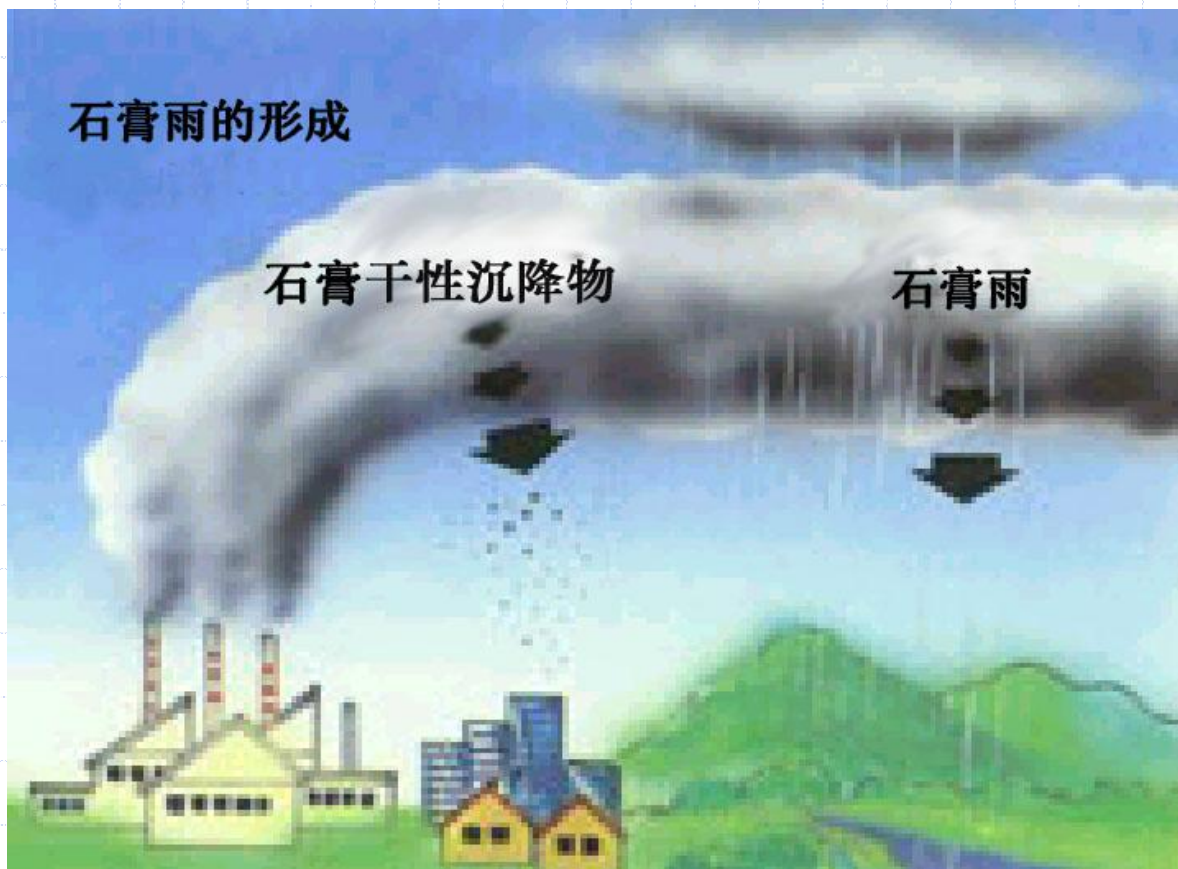
2、“石膏雨”成因分析

- ◆“石膏雨”包含了“石膏”和“雨”两层含义。
- ◆“石膏”指的是石膏浆液；“雨”指的是净烟气中饱和水形成的并降落在烟囱附近的冷凝液滴。

石膏雨的形成

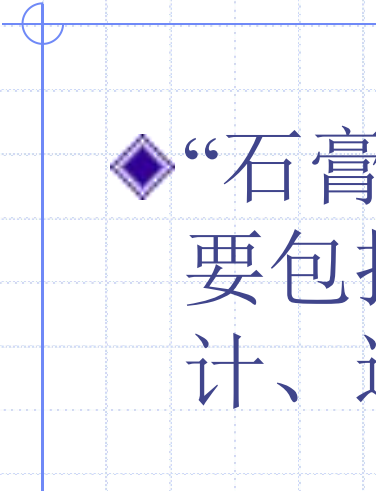
石膏干性沉降物

石膏雨



1)、 “石膏” 的成因

- ◆ “石膏” 是烟气中夹带的石膏浆液随烟气排放落到地面形成的。脱硫装置净烟气中的石膏浆液主要来源于吸收塔喷淋层喷嘴雾化后的细小液滴，石膏浆液经喷嘴雾化后雾滴直径一般在 $920\text{ }\mu\text{m}$ 左右，经碰撞后会产生少量直径在 $15\text{ }\mu\text{m}$ 左右的雾滴。雾滴在经过除雾器后，直径不小于 $22\text{ }\mu\text{m}$ 的雾滴去除率一般为 99.99% ，直径 $15\sim 22\text{ }\mu\text{m}$ 的液滴去除率为 50% ， $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下的雾滴无法拦截，因此净烟气中有一定量的石膏浆液是必然的。但是如果烟气在除雾器处的流速超过设计值，除雾器的效果将大大降低，甚至失效，除雾器也会在高速的烟气下发生二次携带现象，大量的石膏浆液将会随烟气被带入烟囱，形成净烟气带浆现象。



◆“石膏”的形成与多方面的因素有关，主要包括除雾器的除雾效果、吸收塔的设计、运行操作等。

2) “雨”的成因

◆“雨”就是净烟气中冷凝液，是由于烟气排放过程中温度降低、烟气温度与环境温度温差大及环境气压低等原因，烟气中的水达到过饱和状态，水蒸气变成冷凝液落到地面形成的。

- ◆ 对于无GGH脱硫装置，吸收塔出口净烟气温度一般在50 °C左右，由于脱硫后的净烟气无再热设备，净烟气在流经烟道和烟囱过程中，温度有不同程度降低（通常温度降低1~2 °C），净烟气中带来的饱和水随着烟温降低冷凝并析出。虽设有冷凝液收集装置，但烟囱内的冷凝液也极易被高速流动的烟气带出而形成“雨”落到地面。
- ◆ 这是由于我国在烟囱流速的设计上与欧美等国家有所不同造成的。

◆我国的烟囱设计规程中规定：烟囱内的烟气流速一般控制在**18~20 m/s**，欧美等国家烟囱的设计流速与烟道的设计流速相近，一般控制在**15 m/s** 左右，烟气流速低，烟囱内的冷凝液不易被烟气带走，而是顺着烟囱壁流下，在低点处收集。因此，烟气因温度降低析出冷凝液、高的烟气流速将冷凝液带出是导致无GGH脱硫装置形成“雨”的主要原因。

“雨”形成的另外一个原因

◆“雨”形成的另外一个原因是环境因素的影响。通常情况下，环境气温及气压低会造成“雨”的出现。与未脱硫的原烟气直排相比，脱硫后的净烟气在抬升高度和扩散能力方面相对较差，因此当脱硫后烟气从烟囱排出时，由于烟温与环境温度相差较大，烟气来不及扩散，烟气中的饱和态水遇冷变成过饱和状态，最终成为冷凝液落到地面形成“雨”，烟气排放温度与环境温度相差越大，越容易形成“雨”。

3、解决“石膏雨”问题的对策

- ◆ 从前面的“石膏雨”的成因可以看出，在设计上采取合理的措施，“石膏雨”是可以有效避免的。设计上采取的措施主要包括以下几个方面：
- ◆ 塔内烟气量及烟气流速的大小、除雾器的选型和液气比、烟囱内筒的形式及积液槽的设计等方面。

3.1 入口烟气量与设计参数是否存在偏差

- ◆ 实际运行烟气量与设计值是否有较大偏差，这点需要明确，以便清楚地了解FGD 系统运行工况和设计工况之间的偏差。主要考虑方面有：
 - ◆ (1) 若烟气量没有偏差，则在出口排放浓度达标的情况下降低喷淋量，使出口烟气抬升；
 - ◆ (2) 若烟气量有偏差，则需要进行核算，除雾器的流速是否满足要求，若除雾器的流速不能满足要求，则相应地调整除雾器的运行工况。
- ◆ 因此，在脱硫系统设计时，实际燃烧煤质应在设计值范围内，以保证FGD 系统在其设计工况下稳定运行。

3.2 选择合适的烟气流速

- ◆ 吸收塔设计烟气流速一般为**3.5~4.1m/s**左右，除雾器的设计流速稍高于吸收塔设计流速。吸收塔流速高，烟气中所携带的浆液液滴将增多，除雾器的负荷增大，导致“石膏雨”出现，因此，吸收塔的流速不能设计过高。

◆ 此外，对于无增压风机、无GGH、无旁路的“三无”脱硫装置，吸收塔烟气流速的设计还应该与之结合起来考虑，由于无旁路，一旦出现“石膏雨”，导致机组停运，降低了脱硫装置的可靠性。因此，“三无”脱硫装置塔内烟气流速不宜设计过高，并应留有足够裕量，一般应低于3.8 m/s。

3.3选择合适的除雾器类型

- ◆ 平板式除雾器设计流速一般在 $3.5\sim 4.5\text{ m/s}$ 左右，屋脊式除雾器设计流速比平板式除雾器高，一般为 $3.8\sim 7\text{ m/s}$ 左右，屋脊式除雾器对烟气流速的适应范围更宽些，烟气通过叶片法线的流速要小于塔内水平截面的平均流速，即使塔内烟气流速偏高，在通过除雾器时，由于流通面积增大而使得烟气流速减小从而减少烟气带浆。另外，屋脊型除雾器的结构较平板型除雾器更稳定，可以耐受的温度较高，对于“三无”脱硫装置，为提高其可利用率，宜选用能有效减少浆液夹带和安全性更好的屋脊式除雾器。

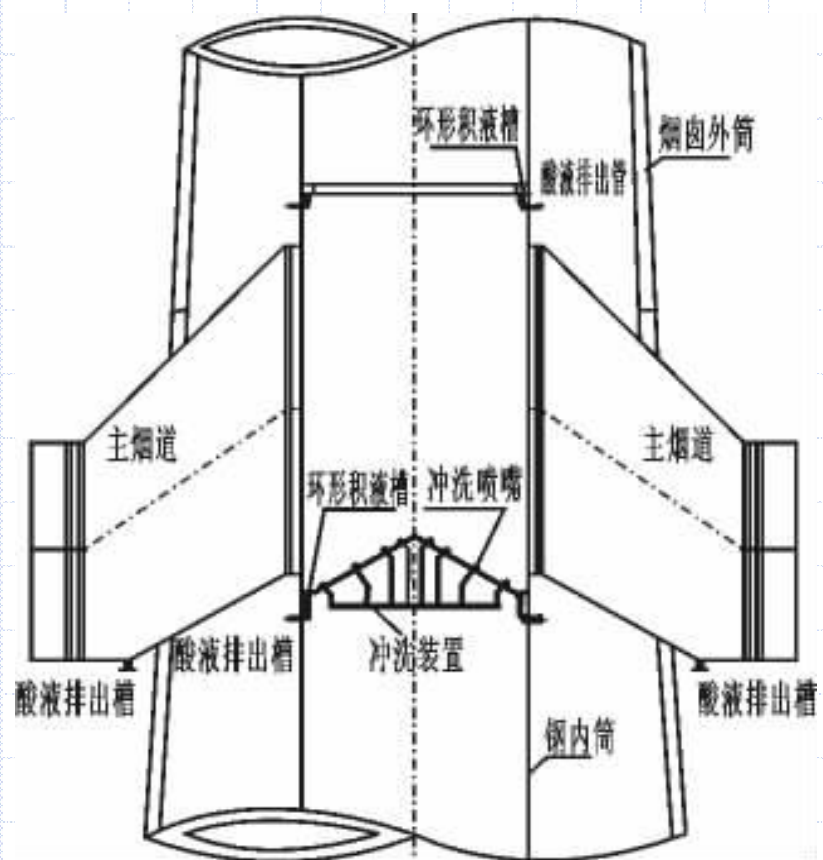
◆设计除雾器冲洗系统时要考虑的因素有：冲洗面选择、冲洗水压力、冲洗强度、喷嘴角度、冲洗频率、冲洗水水质等。喷嘴入口压力高，喷出浆液中小粒径的比例增多易形成“石膏雨”。

3.4采用较小液气比

◆ 液气比（ L/G ）是指单位时间内吸收塔循环浆液量与吸收塔出口烟气的体积比。脱硫系统的液气比是保证烟气中 SO_2 、 SO_3 及烟尘有效吸收的关键指标之一，足够的液气比是保证脱硫效率的前提，吸收塔的液气比一般控制在 **$13 \sim 18 \text{ L/m}^3$** 为宜，液气比也不能设计过高，太高的液气比会使烟气中的液滴夹带量增多，同样会增大除雾器的负荷。因此在保证脱硫效率的前提下，液气比越小越好。

3.5“湿烟囱”内筒型式的改进

- ◆ “湿烟囱”定义：用以排放饱和的且全部清洁过的烟气的烟囱。目前电厂一般将采用湿法脱硫工艺、取消GGH时的烟囱称为“湿烟囱”。



- ◆ 最有效的处理措施是：
- ◆ 湿烟囱内能有效地收集烟气带入的较大液滴及防止烟囱内壁上的液体被二次携带。
- ◆ 为此，要求内筒形线及内衬表面应尽可能地平滑，烟囱排烟筒内烟气流速不得超过酸液液膜撕裂的临界流速，该临界流速与内衬表面的粗糙度有关。

◆ 烟囱内筒由“直筒型”改为“直筒型+出口收缩段”型式设计，这样可以减少烟流下洗，便于扩散，避免净烟气冷凝液在烟道或烟囱里面沉积，同时在单台机组运行时，烟道与烟囱入口位置为微负压状态，还可有效避免运行中的烟气串风现象。

◆ 此方案的实施应在设计时综合考虑其经济性和可行性。

运行操作中的注意事项

◆ 1) 除雾器压差

◆ 除雾器压差一般在100~150 Pa，压差增大，会形成"石膏雨"，除雾器压差增大是因为堵塞造成的，堵塞的原因有多种，如：烟气流速高、pH 值高、液气比高等都会造成除雾器堵塞，当发现除雾器堵塞，首先要正确判断堵塞的原因，然后采取合理的处理措施。

◆ 2) 除雾器冲洗水

- ◆ 除雾器冲洗水是保证除雾器压差的主要手段。
- ◆ 冲洗效果的好坏取决于冲洗水量、冲洗周期、冲洗压力。冲洗水量及冲洗周期与机组负荷、烟气温度有关，机组负荷高所需冲洗水量大，因此机组负荷发生变化时，冲洗水量及冲洗周期应随之调整。冲洗压力是保证冲洗水量的关键参数，不随机组负荷变化。

◆ 3) pH 值

- ◆ pH 值高对“石膏雨”的形成有一定的影响。正常工况下，pH 值应控制在5.6~5.8 范围内，浆液pH值高，能提高脱硫效果，但高的pH 值也会带来负面的影响，由于pH 值高，浆液中碳酸钙浓度增大，易在系统表面形成结垢，若结垢形成在除雾器表面，就会造成除雾器的堵塞，因此，浆液pH 值应在设计值范围内操作，在操作过程中不宜以提高pH值来提高脱硫效率。

◆ 4) 浆液密度

- ◆ 脱硫装置中浆液密度会随石灰石中的碳酸镁含量变化， 一般情况浆液密度控制在**1.15kg/L**， 所对应浆液固含量在**20%**左右。浆液密度高， 浆液的粘度会有所提高， 易附着在除雾器表面形成结垢。
- ◆ 因此在操作时， 浆液密度应控制在设计范围内。

5)优化运行调整

- ◆“石膏雨”现象多出现在锅炉高负荷运行期间，这与烟气流量有关。当机组带大负荷时，在保证锅炉正常燃烧用氧前提下，适当减少风量，控制炉膛负压与升压风机压力，降低烟气流量与流速。

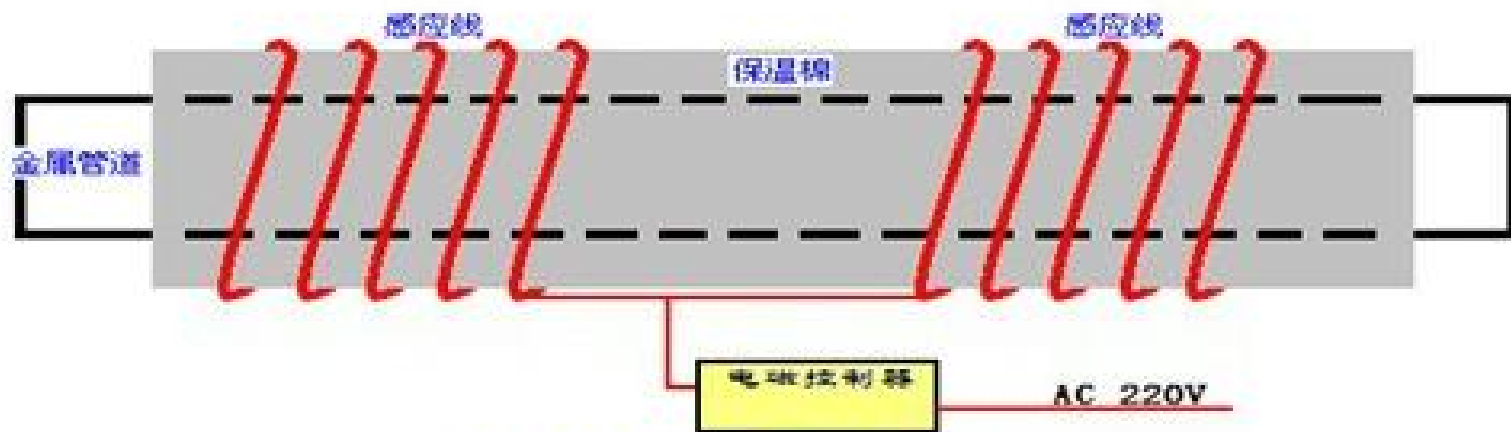
4、“石膏雨”治理技术

◆ 1、烟气温度低

◆ “石膏雨”是湿法脱硫系统中的一个实际问题，应采取必要的技术措施进行解决，“石膏雨”存在的主要原因是因为烟气经脱硫吸收塔后的烟气，温度较低，进入脱硫吸收塔的烟气温度为 100°C — 130°C ，通过脱硫吸收塔后出来的烟气温度为 60 — 70°C ，经过二级除雾器的冲洗水减温，烟气温度进一步下降到 50°C 左右，这将使烟气在离开烟囱爬升距离减小，很快凝结成小液滴落下。

2、电涡流烟气加热石膏雨治理系统

- ◆ 电涡流烟气加热石膏雨治理系统是根据电涡流感应加热物体的原理，利用电涡流感应将电能转换为热能的装置。



管道电磁加热示意图

涡流感应加热原理

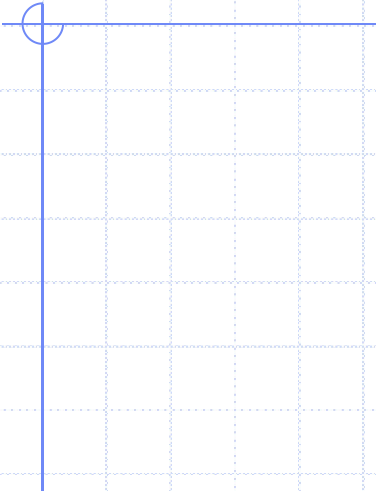
- ◆ 电涡流控制器将350V—400V的交流电整流变成直流电，再将直流电转换成频率为20—40KHz的高频高压电，高频电流流过线圈会产生高速变化的交变涡流，当涡流内的涡流线通过涡流性金属材料时会在金属体内产生无数的小涡流，使金属材料本身自行高速发热。

◆ 涡流使金属容器中的铁分子高速无规则运动，分子相互碰撞，摩擦产生热能使容器本身自行高速发热，为脱硫吸收塔后出来的烟气提升温度，是脱硫吸收塔后的烟气温度和从50℃提升到80℃—100℃，电涡流烟气加热石膏雨治理系统具有热效率高，操作简单，使用方便，完美的实现了电涡流烟气加热石膏雨治理，保证了电涡流烟气加热石膏雨治理系统的安全性，系统的长久使用。

3、技术特点

- ◆ (1) 电涡流烟气加热石膏雨治理系统的热转换效率大于**96%**，在同等条件下比电阻圈加热方式节电约**40%—75%**。
- ◆ (2) 电涡流烟气加热石膏雨治理系统采用内热方式：加热体内部分子直接感应电涡流生热，平均预热时间比电阻圈加热方式缩短**1/3**。
- ◆ (3) 电涡流烟气加热石膏雨治理系统几乎不向外围空间散热，加热功率密度高，可以加热到**500°C**以上，自动调控温度。

- ◆ (4) 电涡流烟气加热石膏雨治理系统热量聚集于加热体内部，外部热量耗散几乎没有，设备表面人体可触摸，环境温度从原来电阻圈加热时的 100°C 以上降低至常温，大大提高电涡流烟气加热石膏雨治理系统的工作条件。
- ◆ (5) 电涡流烟气加热石膏雨加热系统采用环形电缆结构，电缆本身不会产生热量，并可承担 500°C 以上高温，使用寿命高达10年以上。不需维护，后期基本无维护费用。
- ◆ (6) 电涡流烟气加热石膏雨治理系统发热效率高，加热均匀，能显著提高烟气加热温度，降低“石膏雨”的排放。
- ◆ (7) 电涡流烟气加热石膏雨治理系统，可将脱硫吸收塔后的低温烟气从 50°C 加热到 200°C ，加热温度任意调整。



谢谢各位莅临、指导！