



燃煤电厂锅炉烟气湿法脱硫废水零排放 处理工艺选择

河北涿州京源热电有限责任公司

2015年12月



1 引言

2 传统脱硫废水处理工艺

3 脱硫废水深度处理工艺选择

4 工艺选择需要注意的问题

5 结论

6 结束语



为满足 GB13223-2011 《火电厂大气污染物排放》标准，燃煤电厂锅炉烟气均进行脱硫处理。锅炉烟气脱硫 (FGD) 的方法很多，其中石灰石湿法烟气脱硫技术因其成熟、可靠、脱硫率高，在烟气脱硫中占有主导地位。为防止脱硫设备腐蚀，保证石膏质量，脱硫吸收塔需要排除一定量脱硫废水。该废水一般呈酸性，并含有大量的悬浮物、钙镁离子、氯化物、重金属、COD和氟化物等，不易处理。随着严格环保要求及水处理工艺发展，脱硫废水深度处理引发广泛关注，不同的处理工艺，对设备投资费用及运行成本影响很大。



■ 脱硫废水水质特点

脱硫废水属于高盐、高硬度、高悬浮物的“三高废水”，具体特征如下：

※悬浮物含量高：悬浮物含量高达5000mg/L以上，主要悬浮物为石灰石、石膏颗粒、二氧化硅及铁、铝的氢氧化物。

※盐量高：TDS含量高达30000-40000mg/L，且波动范围较大，其中氯离子含量达15000-20000mg/L，对设备有较强的腐蚀性。

※硬度高：脱硫废水中的主要阳离子为钙、镁等硬度离子，且含有铁、铝、铅、铬、镉、铜、锌、锰、汞等重金属离子。废水中阴离子主要Cl⁻、SO₄²⁻、SO₃²⁻、F⁻等。

■ 传统脱硫废水处理工艺

传统脱硫废水处理工艺常采用氧化—中和—沉淀—絮凝—澄清处理工艺，配套安装次氯酸钠预氧化、Ca(OH)₂中和、有机硫、FeClSO₄絮凝、助凝剂沉淀及亚硫酸钠还原等加药系统，经处理脱硫废水达到DL/T997-2006《火电厂石灰石-石膏湿法脱硫废水水质控制指标》后排放或用于干灰（渣）加湿及灰场喷洒降尘。常规脱硫废水处理工艺由于设备维护量大、运行成本高等不足，废水处理系统投入率较低。



■ 深度处理工艺

预处理+蒸发+结晶、预处理+膜减量+蒸发+结晶、预处理+膜减量+正渗透+结晶。蒸发塘由于存在环境污染问题，不被广泛认可。

■ 预处理工艺

※ 脱硫废水预处理工艺包括去除悬浮物及降低硬度。

工艺流程：脱硫废水→脱硫废水池→二级混凝澄清（根据工艺要求确定级数）→清水箱→清水泵→过滤器→离子交换软化。

处理药剂：石灰（氢氧化钠）、有机硫、碳酸钠等。

污泥处理：预沉池沉淀的悬浮物或混凝澄清排泥，可通过污泥泵打至浓缩池及板式压滤机。

※ 问题探讨

脱硫废水池作用及容积设置：具有预沉淀、水质、水量调节功能。

污泥处置：污泥中重金属含量低于GB4284《农用污泥中污染物控制标准》，按工业固废处理。

换软化工艺：防止后续水处理设备腐蚀、结垢；保证预处理后续水处理设备安全稳定运行及结晶盐质量，



■ 膜减量工艺

※ 蒸发浓缩设备投资大、占地大、运行成本高，采用膜减量工艺，可降低蒸发浓缩设备容量，为保证蒸发浓缩设备效率，其入口含盐量一般要求在60000mg/L-80000mg/L，且脱硫废水预处理工艺完善，具备脱硫废水膜减量条件。脱硫废水含盐量在30000-40000mg/L，通过膜减量工艺，将脱硫废水浓缩60000mg/L-80000mg/L左右。通过现场试验，采用碟管式反渗透膜、海水淡化膜及特种膜，可实现脱硫废水30%-50%减量。

※ 目前，碟管式反渗透膜，吨水造价较高，海水淡化膜及特种膜吨水造价低，运行费用核算，需要考虑膜更换费用。



■ 蒸发浓缩工艺

目前，蒸发浓缩设备包括机械压缩式（MVR）蒸发器、多效蒸发器、蒸汽动力压缩式（TVC）蒸发器及正渗透等。

※ 多效蒸发系统

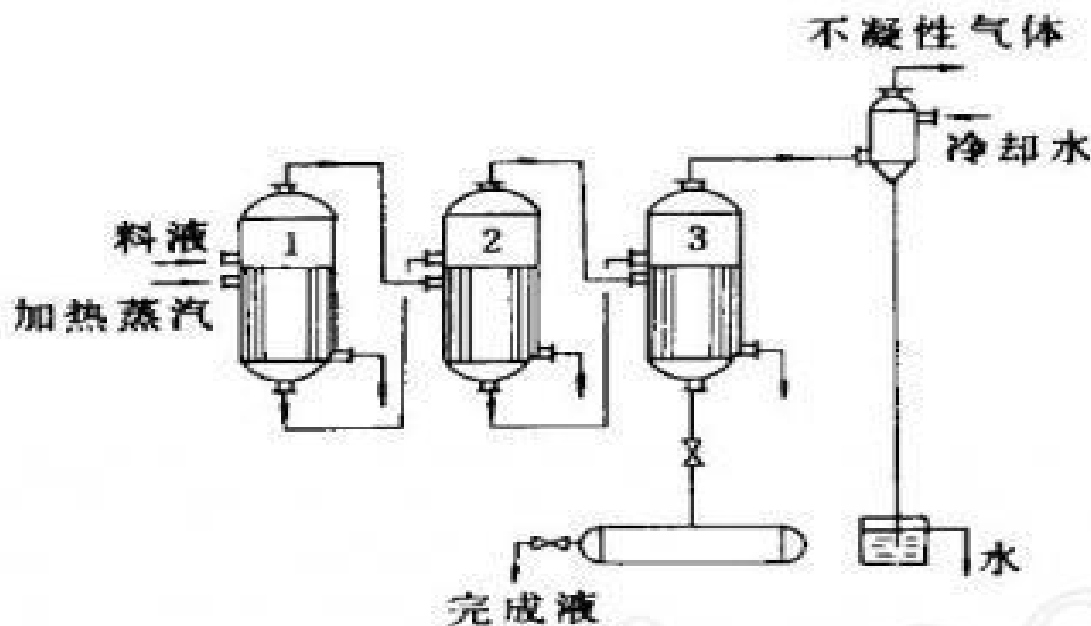


图 1 并流加料三效蒸发操作流程

※ 热泵（MVR/TVR）蒸发系统

★ 机械压缩式（MVR）

从蒸发器出来的二次蒸汽进入压缩机，在压缩机中绝热压缩，温度、压力升高，然后又送入蒸发器作加热蒸汽用，在加热室中冷凝后排出。这种蒸发器只在启动阶段需要生蒸汽，运行中补充一定的压缩功（耗电）代替了消耗大量的加热蒸汽。

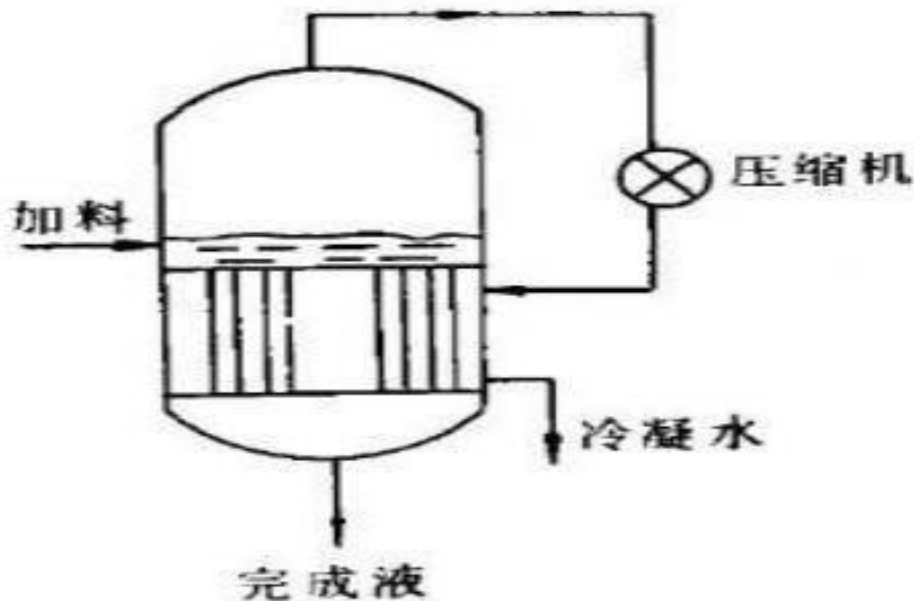


图 2 机械压缩式热泵蒸发流程

★ 蒸汽动力压缩式 (TVR)

在蒸汽动力压缩方式中，使用蒸汽喷射泵，以少量高压蒸汽为动力，将部分二次蒸汽压缩并混合后一起进入加热室作加热蒸汽用。蒸汽动力压缩式蒸发系统只能利用一部分（约55%）二次蒸汽，其余的二次蒸汽送往冷凝器冷凝，因此在能量利用性上不及机械压缩式蒸发系统。但其本身结构简单，消耗蒸汽而不耗电。

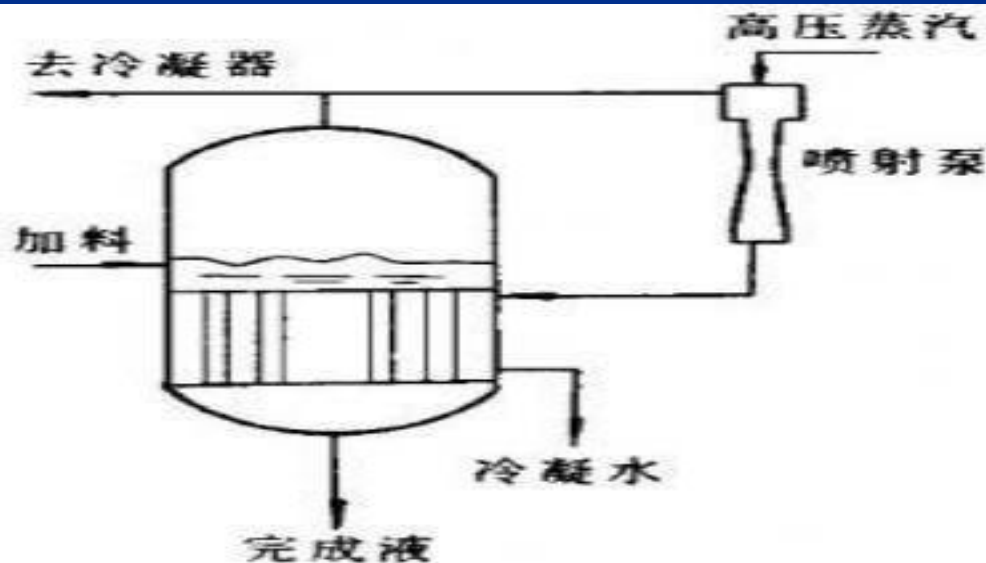


图 3 蒸汽动力式热泵蒸发流程

※ 多效蒸发与热泵（MVR/TVR）蒸发的节能效果比较

多效蒸发与热泵（MVR/TVR）蒸发相对于单效阵法的节能率如图4所示。图中点a-h表示1-8效，阴影线部分I表示蒸汽动力压缩式热泵蒸发，阴影线部分II表示机械压缩式热泵蒸发。对于多效蒸发，节能率随着效数的增多而增大，但增大的幅度却越来越小，从五效以后，曲线已快接近水平。蒸汽动力压缩式热泵蒸发系统的节能率视喷射泵工作蒸汽压力、传热温差不同而不同，其正常范围均介于二效和三效之间。机械压缩式热泵蒸发系统的节能率视传热温差不同而不同，但均极高，超过十几效的多效蒸发。

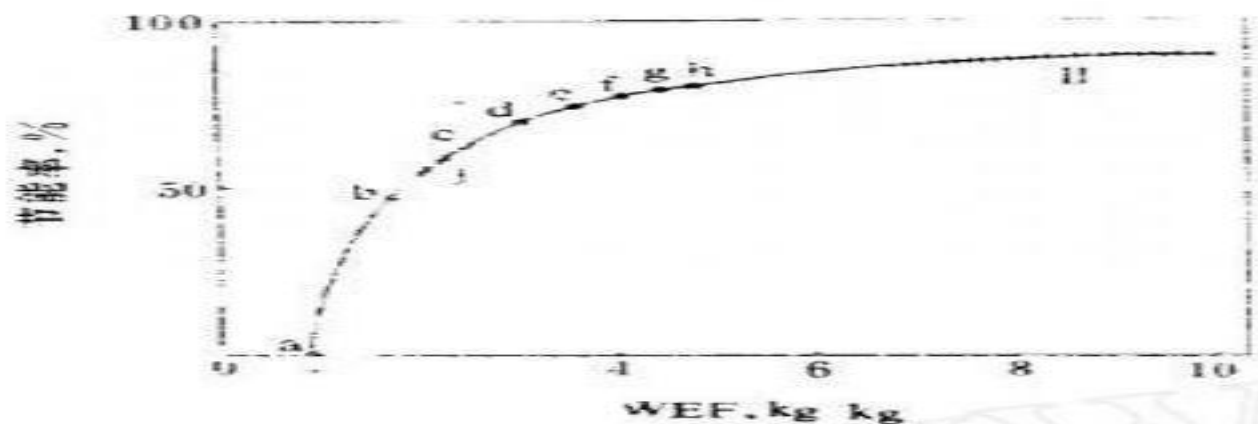
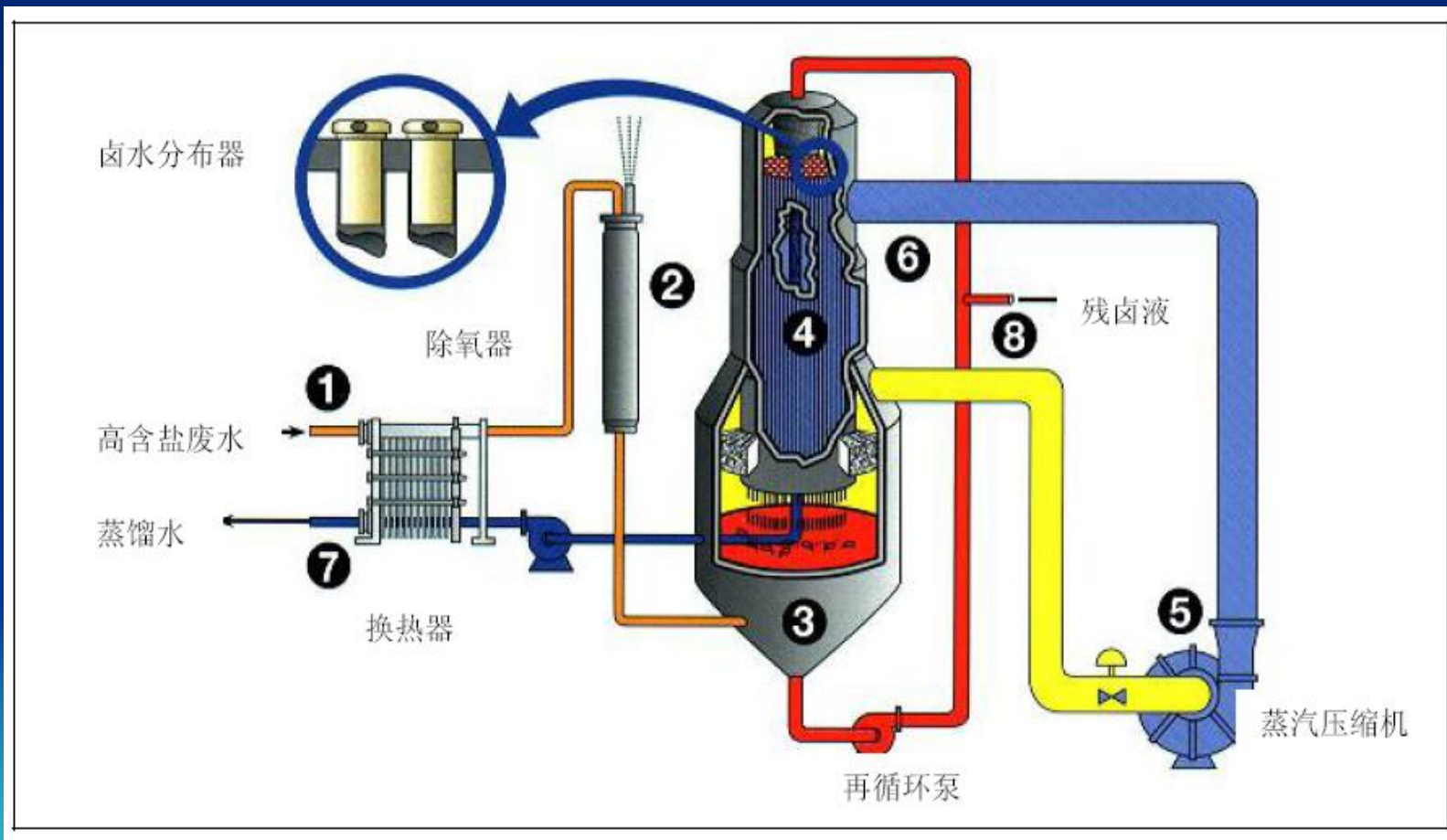


图 4 多效蒸发与热泵蒸发的节能率



※ 热泵（MVR）蒸发系统





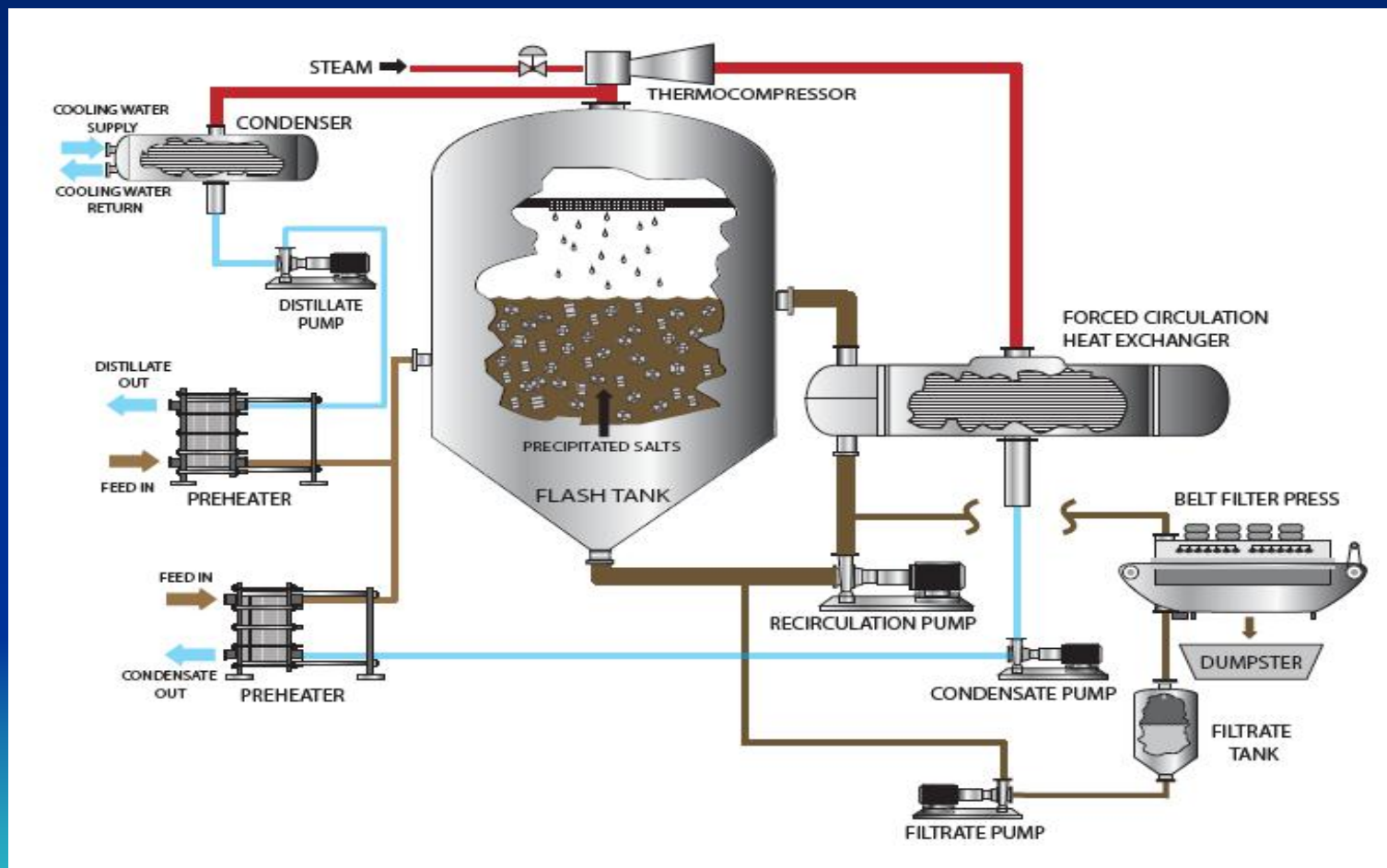
※ 正渗透 (MBC) 技术 (替代蒸发器)

MBC工艺利用在半透膜两侧产生的渗透压差为驱动力下, 水分子自发的从高盐水向汲取液渗透的过程。汲取液是将一定比例的氨气和二氧化碳气体溶于水中而成。由于高度的溶解性, 因此所得的溶液具有极高的渗透压。这个高渗透压甚至可以在进水TDS为150,000mg/L时驱动水分子透过膜。稀释汲取液泵入到精馏塔内, 氨气和二氧化碳气体随着水蒸汽从溶液中被分解出来, 然后通过热交换器进行完全冷凝和吸收, 从塔底流出的FO产水被收集起来并送到产品水箱。

正渗透技术是一种新工艺、新技术, 理论分析及现场实践证明其安全、可靠, 具有投资费用及运行成本低、占地少、便于运行管理等优点。正渗透膜元件更换频率, 决定了其运行成本高低。由于现场运行时间较短, 其安全性及经济性需要进一步验证。



■ 结晶设备及工艺选择



■ 结晶盐处理

虽然脱硫废水水量较小，但由于其含盐量高（与燃煤种类、工艺水质、石灰石杂质含量等因素有关），年结晶盐数量可观。以脱硫废水量23t/h、含盐量30000mg/L计算，每年可产生结晶盐3000t左右。大量的结晶盐如何处置，需要充分考虑。若脱硫废水处理工艺简单，结晶盐质量较差，只能填埋处理，若脱硫废水处理工艺完善，结晶盐主要成分为 $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ，其含量大于95%，可作为印染厂作为促染剂，具有一定经济价值。

■ 分质盐工艺

通过选择合理结晶系统，可将氯化钠及硫酸钠分离，纯度可达到工业级标准，具有一定经济效益。



※ 脱硫废水量确定

脱硫废水处理能力直接决定了设备投资费用。脱硫系统的废水排放量,需要通过锅炉设计(校核)煤种、模拟脱硫工艺水质、设计石灰石成份等各种因素综合分析核算确定。

※ 脱硫剂石灰石中氧化镁含量对脱硫废水深度处理运行成本的影响

★ 脱硫废水镁离子含量主要来源于石灰石中氧化镁,脱硫吸收剂石灰石中氧化镁含量一般在0.42%-2.78%之间。

★ 脱硫废水中的镁离子含量为在1796mg/L-9000mg/L之间时,深度处理吨水运行成本在23.58元-76.8元之间。



※ 脱硫废水水质、水量变化

脱硫废水的成份变化较大,与锅炉负荷、燃煤种类、脱硫剂质量以及工艺水质均有较大关系,无法提供较为精确的设计水质,因此需要脱硫废水深度处理系统对水质的波动要有较强的适应性.脱硫废水的瞬时排放量主要是根据脱硫系统的运行工况而定,因此脱硫废水排放量不是恒定值,需要建立较大的缓冲池,避免深度处理系统受到废水流量波动的冲击.

※ 设备检修时的废水储备

考虑到脱硫废水深度处理系统的正常检修及事故处理,需要建立事故浆液池,事故浆液池的大小,应根据设备检修周期及时间、正常维护工作量等确定.深度处理若采用膜减量及正渗透工艺,废水储备池容积可适当减小.

※ 最终废液处理

即使进行了软化处理,结晶器尚有100kg/h废液需要处理吗,主要成分为硝酸盐,可进行雾化干燥。



※燃煤电厂锅炉烟气湿法脱硫废水选用“预处理+MVR蒸发器+结晶”、“预处理+膜减量+MVR蒸发器+结晶”、“预处理+膜减量+正渗透+结晶”等深度处理工艺均能满足要求,设备投资费用及运行成本是工艺选择的关键。

※预处理是脱硫废水深度处理工艺选择的关键.预处理工艺考虑的是否完善、合理,决定了后续水处理设备能否安全、稳定、经济运行。

※由于离子交换软化工艺具有投资及运行成本低、占地小等优点,脱硫废水零排放采用该工艺是必要的,对于提高脱硫废水零排放系统运行稳定性、防止后续设备结垢、延长使用年限、提高结晶盐品质等十分有益。

※脱硫废水经旋流器后,传统的“三联箱”与深度处理工艺总体考虑,废水深度处理工艺具有一定的优化空间。



※正渗透相对于热泵技术在系统启、停及运行调整上更简单、灵活,运行成本更低.正渗透技术主要风险在膜的使用寿命上,如正渗透膜元件能够安全使用五年及以上,可大幅降低风险.根据正渗透膜产品结构、材质、制造工艺及运行原理,其造价不会太高,随着正渗透技术普及,其成本会大幅度降低.

※脱硫废水深度处理采用膜减量工艺,可以降低设备造价及运行成本.

※若进入结晶器浓盐水含盐量过高,会造成浓盐水沸点升高幅度较大,且由于盐含量的波动会导致沸点变化,结晶器宜采用蒸汽动力压缩式热泵工艺.

※由于化学水处理技术不断发展,不同工艺可以相互组合,以降低设备投资费用及运行成本.

※由于锅炉脱硫工艺、燃煤种类、工艺水质及脱硫剂石灰石质量不同,脱硫废水水质存在差异.为保证脱硫废水深度处理工艺安全、稳定、经济运行,通过现场中型试验,确定脱硫废水深度处理工艺.



※由于脱硫废水及处理工艺特殊性,目前在线化学pH及硬度表应用在脱硫废水深度处理工艺中存在一定问题,因此,脱硫废水预处理工艺加药量的在线控制需要研究.

※脱硫废水零排放工艺应超前考虑,防止由于技术改造造成资金浪费及场地受限.

※化学补给水离子交换除盐及凝结水精处理混床再生废液中含有较高氯离子浓度,当氯离子浓度接近或高于脱硫吸收塔控制氯离子浓度时,可将其再生废水(不包括再生置换、冲洗废水)直接打入脱硫废水池中进行深度处理,以降低脱硫废水排放量及运行成本.

※脱硫废水零排放工艺需要继续优化。如采用纳滤工艺去除二价离子;采用其他沉淀剂降低脱硫废水钙镁硬度可能性试验;脱硫废水减量后喷至锅炉烟道等。



祝各位同仁：

身体健康

工作顺利

阖家欢乐

万事如意