

烧结烟气湿法脱硫废水处理及资源化利用探讨

王睿

(攀钢集团攀枝花钢铁有限公司炼铁厂 四川攀枝花 617000)

摘要 脱硫废水呈弱酸性, Cl^- 和盐含量较高, 并含有 COD、氨氮、多种重金属等污染物, 腐蚀性强, 对环境危害大, 深度净化处理和综合利用难度大。通过分析脱硫废水传统处理工艺和零排放工艺应用中存在的问题, 结合烧结矿喷洒氯化钙溶液的特点, 提出将脱硫废水蒸氨去除氨氮并采用晶种法强制循环工艺浓缩减量, 将浓缩液替代氯化钙溶液喷洒烧结矿, 蒸氨制取的氨水作为烧结烟气脱硝还原剂, 蒸发冷凝水作为烧结生石灰消化用水, 实现脱硫废水综合利用和零排放。

关键词 烧结 脱硫废水 处理 资源化利用

Discussion on Treatment and Resource Utilization of Wet Flue Gas Desulfurization Wastewater in Sintering Plant

WANG Rui

(Ironmaking Plant of Pangang Group Panzhihua Steel-Vanadium Co., Ltd. Panzhihua, Sichuan 617000)

Abstract The desulfurization wastewater has weak acidity, high content of Cl^- and salt, and contains COD, ammonia nitrogen, a variety of heavy metals and other pollutants, with strong corrosiveness, and harmful to the environment, so its deep purification treatment and comprehensive utilization is difficult. In this paper, based on the analysis of the problems existing in the application of traditional treatment process and zero discharge process of desulfurization wastewater, and combined with the characteristics of spraying calcium chloride solution in sintering, it is proposed that ammonia nitrogen is removed firstly by evaporation, then be concentrated by crystal seed forced circulation process, the concentrated solution is used to spray sinter instead of calcium chloride solution, the ammonia produced by evaporation is used as the denitrification reductant of sintering flue gas, and the evaporated condensed water is used as the digestion water of quicklime, to realize the comprehensive utilization and zero discharge of desulphurization wastewater.

Key Words sintering desulfurization wastewater treatment resource utilization

0 引言

随着烟气排放管控日益严格, 烟气脱硫成为钢铁企业烧结生产中不可或缺的流程。石灰石-石膏法脱硫工艺因其脱硫效率高、适应性强和技术成熟等优点而被广泛使用^[1]。脱硫过程中, 脱硫吸收塔内浆液反复循环利用, 塔内可溶盐浆液不断浓缩, 为确保脱硫性能和维持系统内 Cl^- 平衡, 需要不断补充、更新浆液, 此过程中排放含有大量溶解盐及重金属离子的废水, 此部分排放的废水即为“脱硫废水”^[2]。

目前, 国内脱硫废水处理工艺主要包括三联箱(中和、絮凝沉淀)、烟道蒸发和蒸发结晶。三联箱工艺(中和、絮凝沉淀)是我国脱硫废水处理应用最为广泛的技术, 但脱硫废水中的 COD、氨氮、溶解盐

未得到有效去除, 不能直接排放且难以综合利用。蒸发结晶工艺能回收高品质蒸馏水, 但其投资运行成本高, 结晶盐难处置。烟道蒸发工艺设备简单, 运行投资费用较低, 国外有少量应用实例, 国内尚未有成功运行, 目前处于试验阶段或者尚未实施阶段, 废水对喷头的堵塞情况及磨损情况、雾滴对烟道和关联设备的腐蚀情况、烟气温度的影响情况以及除尘灰品质影响等问题均需要通过实践检验^[3]。如何结合实际、优化组合现有工艺及资源化利用途径, 实现低成本烧结脱硫废水零排放, 成为烧结脱硫废水零排放研究的重点。

1 烧结脱硫废水处理及综合利用现状

钢铁企业脱硫废水基本采用中和、絮凝沉降后回用, 回用途径及存在问题见表 1。

表1 部分钢铁企业烧结烟气脱硫废水回用途径及存在问题

回用途径	企业名称	存在问题
烧结混合料添加水、生石灰消化用水	莱钢、攀钢	1. 生产能力下降约 5% ~ 8% ; 2. 岗位异味大; 3. 腐蚀管道及用水设备
排至综合水处理系统	宁波钢铁、韶钢、湘钢、攀钢	1. 回用水氯离子、硬度和电导率增加; 2. 氨氮超过排放限值; 3. 腐蚀管道及用水设备
高炉冲渣补水	莱钢、吉林建龙、抚顺新钢铁	1. 异味大; 2. 腐蚀管道及用水设备
炼钢闷渣补水	吉林建龙、山西建龙	1. 异味大; 2. 腐蚀管道及用水设备
配制氯化钙用水	湘钢、攀钢	1. 异味大; 2. 消耗水量少, 大部分废水无法回用
成品皮带大底水	攀钢	1. 异味大; 2. 消耗水量少, 大部分废水无法回用; 3. 除尘管道堵塞、除尘器及皮带支架腐蚀
膜浓缩后替代氯化钙溶液	水钢	1. 化学软化造成浓缩液钠离子浓度大幅增加, 影响高炉耐火材料寿命; 2. 膜浓缩系统结垢、堵塞, 运行不正常; 3. 异味大

由于湿法脱硫废水中和、絮凝沉降后回用存在系列问题,部分钢铁企业因无法接受脱硫废水回用存在的影响,因而结合烧结烟气二氧化硫浓度较低的实际状况,将脱硫工艺改为半干法。

随着电厂脱硫废水零排放技术的研究和实施,钢铁企业在实施烧结烟气超低排放改造的同时,积极开展脱硫废水治理的研究,但目前真正能做到有效去除废水中的污染物和有害离子,达到废水达标排放或完全回收利用的工艺几乎没有。

2 烧结脱硫废水的特点及治理难点

烧结脱硫废水呈弱酸性,盐含量较高,并含有悬浮物、COD、氨氮、多种重金属等污染物,很多是国家环保标准中严格要求控制的第一类污染物^[4],其水质和水量因烧结生产原料及石灰石产地、脱硫吸收塔塔形、工艺补给水水质、操作条件不同存在差异^[5],但基本具有以下主要特点:

(1) 水量不大,根据烧结机面积不同废水量大小有差异,360 m² 烧结机脱硫废水量为 5 ~ 8 t/h。

(2) 盐含量约 1.5% ~ 3%,主要离子为 Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、F⁻、SO₄²⁻和 SO₃²⁻等^[6],属高盐废水。

(3) Cl⁻ 质量浓度较高(8 000 ~ 12 000 mg/L),水处理单元设备腐蚀风险较高,且 Cl⁻ 处理技术不成熟,处理费用特别昂贵。

(4) 硬度较高,且含有大量的 Ca²⁺、Mg²⁺,水处理单元结垢、堵塞风险较高。

(5) 重金属离子种类繁多,含有汞、铅、锌、铬、镉、锰、铜等多种重金属离子和砷等。

(6) COD 和氨氮的浓度较高,COD 超标的主要原因是系统内的亚硫酸盐(连二硫酸盐)即 BOD₅ 低,COD 高,B/C 低,且存在重金属离子,故不宜采用生化方法处理^[7]。

3 烧结脱硫废水零排放处理探讨

3.1 脱硫废水中可溶性盐的综合利用途径探讨

烧结矿表面喷洒氯化物,利用氯化物吸附在其表面并形成一层薄膜,在 450 ~ 550 ℃ 时,对烧结矿中的赤铁矿与还原气体起到屏蔽作用,有效地改善烧结矿低温还原粉化性能,有利于炉况顺行,生产率提高,能耗降低^[8]。攀钢等长期采用喷洒氯化钙的措施改善烧结矿的冶金性能,攀钢某烧结企业 2019 年烧结矿喷洒质量分数为 30% 的 CaCl₂ 溶液 10 500 t,则氯离子的总量为 2 014.86 t。而脱硫废水排放量约 720 t/d,氯离子质量浓度约 10 000 mg/L,按烧结机年作业时间 350 d 计算,则脱硫废水排放氯离子总量为 2 520 t,略高于实际喷洒氯离子总量。

湘钢采用脱硫废水配加固体氯化钙至喷洒烧结矿需要的浓度,攀钢采用脱硫废水配加高浓度氯化钙溶液至喷洒烧结矿需要的浓度,水钢采用膜浓缩脱硫废水后喷洒烧结矿,实践结果均表明:既可满足烧结矿低温还原粉化指标要求,又能节省大量的氯化钙药剂,是脱硫废水较好的处理方式。存在的主要问题是水量大、有氨异味。

针对脱硫废水替代氯化钙喷洒烧结矿降低低温还原粉化率的可行性,开展脱硫废水浓缩液喷洒烧结矿实验,实验情况如下:

在实验室将脱硫废水加热浓缩 5 倍得到浓缩液,将浓缩液和生产现场使用的 CaCl₂ 溶液进行喷洒烧结矿低温还原粉化率对比实验。对比实验样品为:样品 1、样品 2(现用 CaCl₂ 溶液);样品 3、样品 4(浓缩液);样品 5、样品 6(浓缩液加工业新水稀释至其中 Cl⁻ 含量与使用的氯化钙溶液基本一致)。试验结果见表 2。

从表 2 可知:脱硫废水浓缩液替代 CaCl₂ 溶液喷洒烧结矿后,烧结矿低温还原粉化率指标未变差,并有利于降低烧结矿粉化率,因此,用脱硫废水浓缩液全部替代 CaCl₂ 溶液喷洒烧结矿是可行的。

表2 烧结矿低温还原粉化率对比试验结果

项目	Ca ²⁺ 质量浓度/ (mg · L ⁻¹)	Cl ⁻ 质量浓度/ (mg · L ⁻¹)	喷洒量/ (g · kg ⁻¹)	低温粉化粒度占比/%				RDI(<3.15 mm) 粉化率
				>6.3 mm	6.3 ~ 3.15 mm	3.15 ~ 0.5 mm	<0.5 mm	
基准				45.26	24.41	18.83	11.50	30.32
样品 1	16 867	25 547	6	98.14	0.66	0.58	0.62	1.20
样品 2			10	96.88	1.34	0.78	1.00	1.78
样品 3	29 765	53 929	6	98.22	0.64	0.64	0.50	1.14
样品 4			10	98.70	0.4	0.5	0.4	0.90
样品 5	15 597	26 247	6	90.41	4.26	2.80	2.52	5.32
样品 6			10	91.68	1.38	0.78	1.16	1.94

3.2 脱硫废水浓缩工艺探讨

浓缩减量主要分为热法浓缩和膜浓缩 2 种。热浓缩工艺主要有多效蒸发(MED)和机械蒸汽再压缩(MVR)工艺,蒸发器包括降膜蒸发器、升膜蒸发器、刮板式蒸发器等单程型蒸发器及多种循环性蒸发器。膜浓缩包括反渗透、电渗析、正渗透、膜蒸馏等,实际应用中主要以膜浓缩为主。但膜浓缩对进水质要求较高,需对废水进行软化处理以及 MF 或 UF、多介质过滤等精滤处理,同时大大增加了浓缩液中的钠离子浓度,若采用该浓缩液替代 CaCl₂ 溶液喷洒烧结矿,将对高炉耐火材料造成不良影响。

热法浓缩中的晶种法强制循环蒸发技术通过晶种和强制循环工艺控制结垢,脱硫废水不需化学软化及膜过滤等预处理,经絮凝沉降去除悬浮物后,直接进入晶种法强制循环蒸发系统,系统化学清洗周期达 6 个月以上。

(1)强制循环蒸发系统分为加热器和分离室 2 大部分。废水在加热器中被加热,在分离室中闪蒸。控制加热管内压力高于该温度下的饱和蒸汽压力,使废水在加热器中不沸腾、不发生浓度变化,即在换热管内不会析出新的晶体。同时废水采用大流量的强制循环泵送入加热器,使废水在换热管内以 2~3 m/s 的高流速运行,进一步避免了换热管表面结垢的可能。加热后的浓水进入到分离室后,分离室压力骤然降低,浓盐水饱和温度下降,在此发生闪蒸,盐水实现浓缩。为了减少蒸发器结垢的情况,在分离室中注入硫酸钙晶种,分离室闪蒸析出的硫酸钙晶体优先附着于晶种上,减少蒸发器的结垢情况。

(2)强制循环蒸发器属成熟蒸发设备,在盐的热浓缩和蒸发结晶工程中常有应用。

(3)该技术目前应用于新疆东方希望燃煤电厂脱硫废水处理工程,一期工程于 2016 年 3 月投产,二期项目于 2018 年 5 月投运,投产后运行稳定。目前该技术已工程化应用于国内数十家电厂。

3.3 脱硫废水蒸发浓缩过程中氨的走向

因废水中的氨氮具有挥发性,为了有针对性地解决废水处理及综合利用过程中的异味问题,开展蒸发浓缩过程中氨的走向实验:取废水 500 mL,将 pH 值分别调节至 5、8、12 进行蒸馏,待冷凝水体积达到约 400 mL 时停止蒸馏,然后对冷凝水及蒸馏浓缩液取样分析,分析结果见表 3。

表3 脱硫废水蒸馏所得冷凝水、浓缩液指标

废水名称		pH 值	氨氮/ (mg · L ⁻¹)	COD/ (mg · L ⁻¹)	盐分/ (g · L ⁻¹)
原水		6.5	1 180	997	32
Ca(OH) ₂	冷凝水	10	1 472	≤50	≤0.05
调 pH=12	浓缩液	11	346	4 762	186
用硫酸	冷凝水	5.0	16	≤50	≤0.05
调 pH=5	浓缩液	2.5	6 018	5 173	178
用 Ca(OH) ₂	冷凝水	7.33	136	91	—
调 pH=8	浓缩液	4.65	3 868	1 091	—

由表 3 可见:废水 pH 高低,会影响冷凝水和浓缩液中氨氮的分配。废水碱性较强(pH 值高),冷凝水和浓缩液中氨氮均偏高,浓缩液及冷凝水均需进行脱氨处理;废水为酸性(pH 值低),氨氮主要在浓缩液中,但对蒸发设备防腐性能要求高;废水为中性,氨氮主要在浓缩液中,冷凝水中氨氮略高,可用作脱硫系统补充水或除雾器冲洗水,在相对较为密封的条件下不会造成异味等污染,因此仅需对浓缩液进行脱氨处理即可。

3.4 脱硫废水浓缩液蒸氨的目标值

在实验室将脱硫废水调至不同 pH 值并加热浓缩至原来的 1/5,得到不同氨氮浓度的浓缩液(见表 4)后用于喷洒烧结矿。试验结果表明,喷洒液中氨氮质量浓度 ≤100 mg/L 时环境基本无异味,喷洒液中氨氮质量浓度 ≥300 mg/L 时环境异味明显。

因此,采用“晶种法强制循环蒸发浓缩+浓缩液蒸氨”工艺可较好地解决脱硫废水综合利用问题,实现废水零排放,具体为:脱硫废水经絮凝沉降后送晶种法强制循环系统蒸发浓缩约 5 倍,蒸发冷凝水

回用做脱硫系统补充水或生石灰消化水,浓缩液调 pH 值后送蒸铵塔脱氨至 100 mg/L 以下,脱出的氨气制成质量分数 15% 以上的氨水用作脱硝还原剂,浓缩液代替 CaCl_2 溶液喷洒烧结矿。

表 4 喷洒异味试验水样及氯化钙溶液检测指标

名称	氨氮质量浓度	Ca^{2+} 质量浓度	Cl^- 质量浓度
喷洒液 1	39	24 278	53 418
喷洒液 2	106	24 364	53 628
喷洒液 3	173	24 720	53 943
喷洒液 4	318	24 144	53 943
喷洒液 5	791	24 379	53 256

4 结论

(1) 烧结湿法烟气脱硫废水经中和、絮凝沉淀的传统工艺处理后,因 COD、氨氮、盐含量仍较高,无法满足排放标准或进入企业综合工业污水处理系统的要求;其回用生产环节中存在腐蚀设备、降低生产能力、污染岗位环境等问题。

(2) 脱硫废水代替工业新水配制 CaCl_2 溶液喷洒烧结矿满足烧结矿低温还原粉化指标要求,可节省 CaCl_2 药剂,是较好的脱硫废水综合利用方式,但存在水量较大、现场有氨异味等问题;采用膜法浓缩减量会造成烧结矿中钠离子含量高,影响高炉炉缸耐火材料使用寿命。

(3) 脱硫废水在中和、絮凝沉淀处理后再采用

“晶种法强制循环蒸发浓缩+浓缩液蒸铵蒸氨”工艺处理,蒸发冷凝水可作为烧结生石灰消化用水,蒸发得到的浓缩液可替代 CaCl_2 溶液喷洒烧结矿,蒸氨制取的氨水可作为烧结烟气脱硝还原剂,从而实现脱硫废水零排放。

参考文献

- [1] 肖辰畅. 湿式烟气脱硫系统中阻垢添加剂的研究[D]. 长沙:湖南大学,2006.
- [2] 王敏琪. 火电厂湿式烟气脱硫废水特性及处理系统研究[D]. 杭州:浙江工业大学,2013.
- [3] 王可辉,蒋芬,徐志清,等. 燃煤电厂脱硫废水零排放工艺路线研究[J]. 工业用水与废水,2016,47(1):9-12.
- [4] 杨明杰. 脱硫废水设计方案及经济性分析[J]. 给水排水,2012,38(1):54-55.
- [5] 李泊娇,王旭东,张占梅,等. 石灰石-石膏湿法脱硫废水的处理及利用研究[J]. 电力科技与环保,2014,30(2):29-31.
- [6] 祁利明,赵全中,陈宏伟. 火电厂脱硫废水处理系统存在的问题及建议[J]. 工业用水与废水,2015,46(1):46-48.
- [7] 潘莉,陈亮,董进. 烧结湿法烟气脱硫废水深度处理流程探讨[J]. 冶金动力,2016(1):53-56.
- [8] 李本田,吴贤甫,戴红. 烧结矿喷洒氯化钙的试验研究[J]. 梅山科技,2003(4):23-25.

作者简介 王睿,女,1971 年生,硕士,高级工程师,研究方向:环境保护管理及环境污染治理。

(收稿日期:2020-10-22)

《工业安全与环保》入选安全科学领域高质量科技期刊分级目录

在中国科协的统一部署下,中国职业安全健康协会组织对 40 种国内、52 种国外安全类期刊开展了 2021 年度安全科学领域高质量科技期刊分级目录评审工作,经专家们评审,最终 20 种国内安全类期刊和 25 种国外安全类期刊入选安全科学领域高质量科技期刊分级目录“关于正式发布《安全科学领域高质量科技期刊分级目录》的公告(中安健协[2021]166 号)”。《工业安全与环保》为国内外重要、为学术界所认可的期刊。(本刊编辑部)