



IMPSDI

Inner Mongolia Power Survey & Design Institute

内蒙古电力勘测设计院

火电厂湿法脱硫废水浓缩处理工艺选择

内蒙古电力勘测设计院

渠慧英

2018.07

凝聚智慧 缔造精品

www.nmdsy.com

脱硫废水来源

- 湿法脱硫系统废水主要来自石膏旋流器、皮带脱水机以及清洗系统产生的废水。

脱硫废水水质分析

- 悬浮杂质质量很高。
- 主要的阳离子为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等硬度离子，含量极高。
- 阴离子主要有氯离子、硫酸根离子、亚硫酸根离子、氟离子、磷酸根等。
- 化学耗氧量与通常的废水不同，在脱硫废水中，形成COD的因素不是有机物，而是还原态的无机离子，COD值有时高达400mg/L。
- 脱硫废水呈现弱酸性，pH值较低，一般为4~6。

工艺方案确定原则

- （1）技术成熟可靠，已成功应用于类似原水条件的实际工程，处理效果确定，保证长期连续运行的出水水质稳定达标，满足电厂生产安全性要求；
- （2）建设投资合理，运行费用低，运转方式灵活，以尽可能小的投入取得尽可能大的收益；
- （3）运行管理方便，并可根据进水水质波动情况调整运行方式和参数；
- （4）便于实现工艺过程的自控，提高管理水平，降低劳动强度和人工费用；
- （5）所选工艺应最大程度地减少对周围环境的不良影响（如污泥量）。

脱硫废水处理工艺分析

- 目前我国主流的技术方案主要是预处理+浓缩+固化。
脱硫废水预处理一般可采用以下方案：石灰-碳酸钠软化-沉淀池-过滤器处理工艺；石灰-碳酸钠软化-管式微滤膜处理工艺。
- 浓缩技术主要有膜法及热法，膜法有电渗析工艺（ED）、正渗透（FO）、碟管式反渗透（DTRO）、纳滤(NF)等，热法主要有蒸发塘、多效强制循环蒸发系统（MED）、蒸汽机械再压缩蒸发（MVR）等，使废水的盐分浓缩至约150000~200000mg/L左右，进入后续设备进行固液分离。最终的固液分离可采用结晶或烟道蒸发。本次交流对于浓缩后（按照**90%**回收，排放**10%**设计）的高含固量的废水不做处理，主要对浓缩环节进行比较分析。

膜浓缩技术

- 电渗析技术是利用离子交换特性去除水中溶解类杂质的，在直流电场作用下，使溶液中呈离子状态的溶质和溶剂分离的一种理化学过程，选择性电渗析由于阴膜具有离子选择性功能，水中的氯离子可以透过阴膜进入浓缩液室，而硫酸根等高价离子被截留在了脱盐液侧，阳离子透过阳膜进入浓缩室，这样可以有效的防止因浓缩导致浓水侧硫酸钙等结垢问题，降低前段软化预处理工艺钙、镁出水水质的要求，选择性ED产水TDS约10000~15000mg/L左右，不能满足回用水水质要求，需设置海水反渗透脱盐处理工艺，经海水反渗透脱盐处理后的产品水TDS小于1000mg/L左右，满足回用水水质要求；浓水可浓缩至TDS达200g/L。

膜浓缩技术

- 正渗透处理技术的进水浓度一般大于**5%**，进水浓度太低则经济性较差。正渗透处理技术虽然具有一定的优势，但是其仍受制于具有选择透过性的膜和高渗透压的驱动溶液这两个重要因素，正渗透膜两侧产生的渗透压差是正渗透过程能得以持续进行的驱动力，而汲取液的渗透压是决定这种驱动力大小的关键因素。

膜浓缩技术

- DTRO碟管式反渗透是反渗透的一种形式，DTRO分高压、中压、低压，低压的可以将浓缩液浓缩至TDS范围在40—60g/L，高压的可以将浓缩液浓缩至TDS范围在80—120g/L，高压的可以将浓缩液浓缩至TDS范围在100—200g/L后，但是高压DTRO（160bar）由于压力高，会很快造成膜的损失或污堵。

膜浓缩技术

- 纳滤膜**NF**一般作为高回收率**RO**单元的预处理, 扫除了高盐废水**RO**膜污染因素和结垢因素, 纳滤去除和高倍率浓缩**COD**及其他有机污染物, 易于形成结垢的二价阴离子和阳离子 无机盐的分级(主要是硫酸盐和其他一价盐的分级截留)实现了预脱盐, 可降低后续**RO**系统的**TDS**负荷。

热法浓缩

- 多效强制循环蒸发是在真空状态下，连续低温循环式加热，使物料低温沸腾实现固液分离。多效蒸发中效数的排序是以生蒸汽进入的那一效作为第一效，第一效出来的二次蒸汽作为加热蒸汽进入第二效……依此类推，各效的操作压力必须依次降低，由此使得各效的蒸汽沸点和二次蒸汽压强依次降低。
- 蒸汽机械再压缩蒸发技术，其原理是利用机械式压缩机将蒸发后的二次蒸汽再压缩以提高其焓值，后被再次送入加热室作为热源加热来料，自身放热相变成为冷凝水排出。

处理方式的比较

- 热法由于其静态投资较多而使其应用受到了限制，膜法作为废水的浓缩环节在目前废水处理零排放用的相对较多，但是膜法浓缩后除正渗透、电渗析含盐量可达150000 mg/L外，其他的膜法浓缩废液含盐量可达100000 mg/L，浓缩废液量还较多。膜法（尤其是反渗透膜）由于其对进水的要求苛刻，不仅需去除结垢性物质如钙、镁、硅等，还需去除有机物、悬浮物等，因而所需要的预处理流程长，且加药量较大，会导致运行费用增加，且会增加污泥排放量；另外，膜系统由于其特有的结构，正常使用寿命约为3~5年左右，处理高含盐废水的膜运行寿命可能会更短，使用3年左右可能会出现膜元件的无法恢复而更换，那么，在寿命期膜的更换费用也会相当可观。热法浓缩根据现已有废水零排放的运行成果来看（神华榆林能源化工废水零排放、天津大港电厂脱硫废水等），浓缩废液含盐量可高达150000~200000mg/L。
- 下面就以处理25t/h废水为例，对使用膜法和热法浓缩做一个比较。

两种处理方式比较

- 一：预处理+膜浓缩
- 二：热法浓缩（闪蒸浓缩）

方案的比较

- 方案一：预处理+膜浓缩

预处理采用目前较为成熟的双碱法软化，工艺流程如下：

Ca(OH)₂、混凝剂、助凝剂、Na₂CO₃



脱硫废水→原水池→原水泵→混凝澄清（去除悬浮物，重金属，钙、镁硬等）
→过滤器→清水箱→清水泵→后续膜浓缩系统。

对于膜浓缩工艺，由前述介绍可知，有反渗透、正渗透、选择性ED膜、纳滤膜等，其中纳滤膜不能单独作为膜浓缩工艺，一般作为反渗透膜的前处理工艺；反渗透膜专门用于高浓度脱硫废水的有DTRO膜，其回收率一般也只能做到50~70%，经其浓缩后的浓缩液TDS可达80,000mg/L左右，进入后续固液分离的废水量还较多，还需要再进一步通过热法浓缩；正渗透根据目前已有电厂投运的运行效果显示，因其萃取液的分离实施较为困难，或者说是实现萃取液的分离需要掌握的精准程度较难控制而影响运行的稳定性；选择性ED膜相较于其他膜技术其浓缩倍数可实现较高值，即回收率可达90%，所以膜浓缩采用选择性ED膜进行方案比选。

- 膜处理系统工艺流程：经预处理的脱硫废水→ED膜→SWRO→淡水回用



浓缩液 ↓

↓ 浓水回到ED

干灰搅拌或石膏

方案的比较

方案二：热法浓缩

热法浓缩采用闪蒸浓缩工艺。

脱硫废水经废水收集水箱由进料泵送入加热器，将废水加热至80--85℃后进入第一效分离器，经多次循环浓缩后，进行汽、液分离初步浓缩，完成一效浓缩，浓缩的料液进入第二效分离器；第二效内的物料运用第一效内相同的原理，进行再浓缩，完成第二效浓缩，浓缩的料液进入第三效分离器；第三效分离器进一步浓缩，浓缩后的物料送入增稠器；物料在增稠器内进一步冷却闪蒸浓缩，达到所需浓度的浓液（混合固体）从底部由出料泵抽出，送入下道工序，上部稀溶液返回蒸发系统继续浓缩，整个过程形成一个连续循环作业体系，各效蒸发分离系统蒸发出的水经过冷凝后，汇集到回用水水箱回用。从增稠器底部抽出的浓液（约3t/h）用于干灰拌湿或结晶。

方案的比较

- 对于上述两个方案的技术经济比较见下表:

项目	方案一	方案二	
总投资 (万元)	3000	4300	
占地面积	20m×43m	16m×28m	
运行费用	电耗/t 水 (元)	21kWh×0.2829=5.94	30kWh×0.2829=8.49
	药剂费用/t 水 (元)	35	0
	热法耗热影响发电量/t 水	0	72.88KW/t
	热法耗热折算费用 (元)/t 水	0	20.62
	合计	40.94	29.11
主要设备更换周期	膜 3 年更换 寿命期更换 6 次	寿命期	
更换设备费用/次 (万元)	1000	0	
产生污泥量	大	无	
出水水质	约 1000TDS	约 300TDS	
连续运行时间	约 20 天	长期	
回收率	85%	90%	
浓缩液含固量 TDS	150000	200000	
折算费用/t 水/h(将设备费用摊到吨水费用)	37.04	24.88	
年费用(包含运行费用及折算设备费用)(万元)	1072.2	742.4	

方案的比较

- 外部假设条件：
 - (1) 上网电价：**282.9元/MWh**；
 - (2) 脱硫废水处理水量**25t/h**计；运行小时数**5500h**；
 - (3) 电厂寿命期按照**20年**计；
 - (4) 建设期长期贷款年利率按照**4.9%**计；
 - (5) 折现率按照**6%**计，设备更换折算到年初投资为（即方案一的设备更换费用）：**3401万元**。

采用热法浓缩需要控制好的几个方面

- **(1) 不需要对脱硫废水进行预处理，利用石膏晶种法防结垢**

以脱硫废水本身存在的硫酸钙作为晶种，由于晶种结构与结垢物相同，晶体表面对垢物的亲和力较管道材料壁面大，使盐溶液中析出的硫酸钙分子优先附着在悬浮的硫酸钙晶体上，只要有足够数量的晶种，提供极大的晶体表面，使溶液中硫酸钙的过饱和度及时消除，从而避免硫酸钙在壁面上的成核及生长

- **(2) 保持固液比，利用晶种冲刷防结垢**

- 蒸发器内循环浓盐废水中，晶种量控制是蒸发结晶过程中，防止同种晶型、溶解度小的盐析出附着于换热管（或面）结垢的重要监控指标，需控制好每一效大流量、低扬程的蒸发循环量，使蒸发器里的料液以20%~30%固液比（体积比）进行循环时，由于大量的盐砂在以2m/s的速度通过加热管是起到了冲刷摩擦作用，避免或缓解了硫酸钙在壁面上的沉积。

- **(3) 控制第一效换热器出口温度，达到防结垢目的**

关于第一效换热器出口温度的控制，根据硫酸钙的特性，硫酸钙垢在不同的温度下存在的形式不同，在82℃以上为无水 CaSO_4 ，在50~82℃之间为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。硫酸钙晶体中的结晶水越多，附着壁表面形成垢层的能力越弱，附着能力也较小，较易用机械方法清除，即较容易采用上述大流量循环水量的冲刷作用去除；另外，硫酸钙在盐溶液中，能改变离解度或溶解度，废水溶液中存在其他盐类如氯化钠、氯化镁等，而使硫酸钙的溶解度增大，也能使硫酸钙析出量减少。

期望

- 前述进行的是理论上的技术经济比对，由于对热法脱硫废水的实际运行数据掌握较少，希望在这里和各位专家、同行进行探讨，提出一个思路，从设备及系统的生产、研发、设计、应用等单位进一步对现场运行数据进行跟踪比对，从技术可行性、造价、运维等多方面对两种方式的特点和长处进行优化整合。

Thank you

希望各位专家、同行提出宝贵意见