

石灰石—石膏湿法脱硫废水的处理及利用研究

石灰石—石膏湿法脱硫工艺由于其脱硫效率高、运行稳定在电厂烟气处理中应用最为广泛。该工艺产生的脱硫废水水质成分复杂，主要包括悬浮物、高浓度的亚硫酸盐、硫酸盐、氯化物、氟化物及微量的重金属离子(如Hg、As、Cr、Ni、Pb等)，其中含多种《污水综合排放标准》(GB8978-1996)中要求严格控制的第一类污染物，直接排放势必对周围环境造成严重污染。目前国内对脱硫废水一般进行简单处理后直接排放，但经该方法处理后，废水中往往仍含有较高浓度的溶解性盐类和少量重金属离子，直接影响了废水的排放和回用。因此，选择合理的脱硫废水处理方法，提高其综合利用能力，对实现电厂的节能减排目标，建设资源节约型和环境友好型企业具有重要意义。

1 脱硫废水的水质特征

燃煤电厂使用燃料、脱硫装置及煤种等的不同，导致各工序排出的废水水质也具有一定差异。综合比较各电厂的脱硫废水水质，得出其水质主要特点为：(1)废水呈酸性，pH值较低，一般为4~6；(2)悬浮物含量高，主要为石膏颗粒、二氧化硅以及铁、铝的氢氧化物等；(3)废水中的主要阳离子为钙、镁等硬度离子，铁、铝含量也较高，重金属离子含量虽不高

，但大多都超过了

《污水综合排放标准》(GB8978-1996)

中规定的排放指标；(4)废水中含有大量的 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-}

等阴离子这些离子主要来源于煤，煤中这些元素的含量高低最终反映在脱硫废水中；(5)废水中COD的含量虽不高，但不同于通常的废水，形成化学耗氧量的主要因素不是有机物，而是还原态的无机物连二硫酸盐。

2 脱硫废水常规处理方法

脱硫废水是火电厂处理难度最大的废水，现行的典型废水处理方法均是基于脱硫废水的水质特征，针对不同种类的污染物以确定脱硫废水处理的原则性系统流程。目前国内电厂对脱硫废水的处理多采用简单的物化处理后直接排放。

2.1 排至除灰系统

若电厂存在水力除灰系统，则可将脱硫废水送至水力除灰系统，与灰渣浆一同处理。偏酸性的脱硫废水与水力除灰系统浆液混合，对灰水有中和作用。此外，脱硫废水量相对灰浆量较少，对水力除灰系统影响较小。该方案简单，运行方便，工程投资小。但脱硫废水的加入会引起除渣系统中 Cl^- 的逐渐富积，加剧除渣设备的腐蚀，影响系统运行。该方案可作为脱硫废水事故排放使用。

对于采用干除灰系统的电厂，若不设置脱硫废水处理系统，可考虑将其送至干灰场。该方法投资省、运行方便，但存在管道腐蚀等缺点，适用于对石膏副产品不进行综合利用的湿法脱硫工艺系统。

2.2 化学沉淀法

化学沉淀法处理工艺主要包括中和、沉淀、混凝及澄清四个过程。中和沉淀主要调节废水pH值，常用的碱性中和剂一般有石灰、石灰石、苛性

钠等。重金属沉淀即向经过加碱中和反应的废水中加入 S^{2-} 或有机硫使 Hg^{2+} 、 Pb^{2+}

等离子形成硫化物沉淀。硫化剂可采用有机硫化剂、硫化钠、硫化氢或硫化亚铁。国内电厂一般采用的硫化剂为有机硫化剂TMT15。混凝沉淀主要去除废水中的悬浮物，在脱硫废水的混凝处理中，可以采用两种絮凝剂，即铁盐和高分子絮凝剂。澄清即混凝后的废水进入澄清池，依靠重力进行沉降，上清液达标后排出，污泥进行浓缩处理。

该方法可有效降低脱硫废水中的悬浮物、氟离子、重金属含量等，实现脱硫废水的达标排放。但处理后废水中含盐量仍较高，其中 Cl^- 的含量可达到2%~4%左右，若长期排放，将对周围生态环境造成不利影响。该方法目前在国内应用最为广泛，适用于对出水水质标准要求不高的废水处理。

2.3 流化床法

丹麦爱屋德电厂尝试了用流化床代替化学沉淀池来处理脱硫废水，效果良好。该工艺由缓冲池、流化床和循环池组成，流化床以石英砂为填料。其工艺流程如图1所示。与传统化学沉淀法相比，该方法产生的污泥量较其少于25%左

右。但由于脱硫废水中含有大量 Cl^- ，它们能与 Hg^{2+} 形成复杂的络合物，其去除效率较低，需采取两个流化床串联的方法才达到理想的去除效果，增加了处理投资成本。

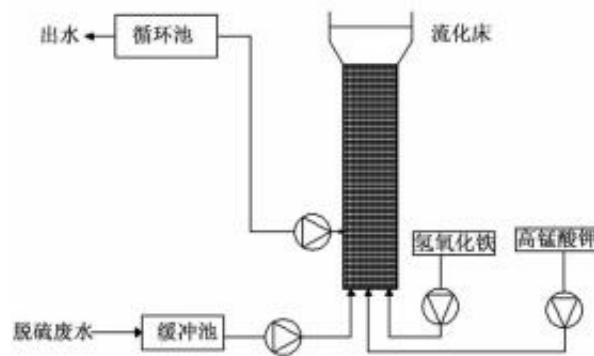


图1 流化床处理脱硫废水工艺流程

3 脱硫废水的深度处理及综合利用

上述几种脱硫废水处理方法，虽在一定程度上缓解了脱硫废水对环境的污染，但随着国家对电力企业污染物排放要求的不断提高，已不能满足环保要求。国外在采用烟气脱硫技术的初期，就开展了脱硫废水的深度处理研究。而我国对脱硫废水深度处理的研究起步较晚，目前用到的脱硫废水深度处理技术包括蒸发浓缩法、膜分离法等。2009年广东河源电厂在国内首次采用脱硫废水的“预处理+蒸发+结晶”工艺。将预处理系统的出水再次进入深度处理，使得出水水质极大提高。下面具体论述几种国内外用到的脱硫废水深度处理方法。

3.1 蒸发浓缩

蒸发系统主要分为四个部分：热输入部分，热回收部分、排热部分和附属系统部分。在盐水加热器内，低压蒸汽与热交换管内流动的循环盐水进行热交换，经过加热沸腾的循环盐水依次流入各闪蒸室内进行闪蒸，蒸发出的水蒸汽通过除雾器与蒸发器上部的热交换管进行热交换冷凝，每级所得蒸汽凝结水由热交换管下端的蒸馏水托盘收集，最终实现固液分离。该工艺系统流程简单，蒸发回收水水质较好。但由于该工艺投资成本较高，大大限制了其在实际工程中的应用。

3.2 膜分离技术

膜分离作为一种新型的液体分离技术，已广泛应用于电力、石油化工、海水淡化等领域。脱硫废水经过化学反应澄清后，再经加酸调节后进入膜分离系统。柳杨等提出了采用反渗透浓缩法对脱硫废水进行深度处理的方案。G.D.Enoch等用实际脱硫废水作为试验介质，分别用亲水和疏水微滤膜来对化学沉淀后的脱硫废水进行深度处理，出水水质完全可以满足欧洲国家严格的污染物排放标准。

该处理方法相比蒸发浓缩法投资较低，但由于膜对进水水质的特殊要求，在进入膜反应系统前需对进水进行预处理，包括浊度、结垢物质、COD等，系统较为复杂；回收水的水质不如浓缩蒸发法好，无法实现废水的完全回收。该方法适用于废水达标排放或对水质要求高的中水回用。

3.3 喷雾蒸发处理

喷雾蒸发处理脱硫废水，即脱硫废水经过预沉池进行初步的固液分离后，液态废水经过高压泵输送到布置在除尘器前的高温烟气管道中的雾化喷嘴中进行雾化。废水液滴吸收烟气余热，迅速蒸发成蒸汽。废水液滴蒸发后，废水中的细小固体颗粒和粉尘一起进入电除尘器被电极捕捉，随灰一起外排；蒸发出的水分随除尘后的烟气进入脱硫塔，在脱硫塔的喷淋冷却作用下，水分凝结进入脱硫塔的浆液循环系统，由于该水分的加入，有效地减少了脱硫系统补充水分的需水量。

这样既可以充分利用电厂外排烟气的热能，又可以达到脱硫废水零排放的目的，具有重要的工程实用价值。2013年4月，我国的华能内蒙古上都电厂在其 $2 \times 600\text{MW}$ 机组上开展了喷雾蒸发处理脱硫废水技术的试运行。该技术工艺流

程如图2所示。

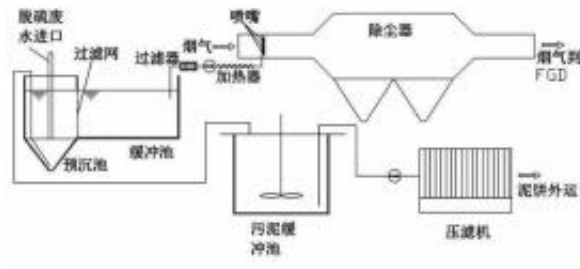


图2 喷雾蒸发处理脱硫废水工艺流程

该处理方法不仅具有系统配置设备少、投资省、运行成本低及运行管理方便等优点，还能真正实现脱硫废水的“零排放”。但目前该技术仍处于试验阶段，还缺乏对工艺运行条件优化、系统设备运行的影响及其工程应用推广等方面的研究。

3.4 电解制次氯酸钠法

经过简单物化处理后的脱硫废水中含盐量仍较高，其中仍含有较高浓度的 Cl^- ，利用这一水质特征，借鉴化工行业的氯碱工艺，采用电解方法处理脱硫废水。通过通电电极发生电化学反应，将脱硫废水中的 Cl^- 氧化生成次氯酸钠，然后将次氯酸钠作为循环冷却水的杀菌剂使用，从而实现脱硫废水变废为宝和资源化利用。

该方法运行方便，可开发具有良好经济效益的化工产品，实现脱硫废水的资源化利用。但由于脱硫废水中其他成分对电解效果的影响，要真正实现废水电解有效制备出次氯酸钠，还有待进一步的研究。此外，经过预处理后的脱硫废水还可作为煤场喷洒用水和含煤废水池补水实现对其综合利用。我国的沙洲电厂就是采用的这两种处理方式。

4 结语

我国针对脱硫废水的处理发展较为缓慢，大多只经过简单的物化处理直接排放，不但对环境造成污染，而且浪费水资源。随着我国环保要求的不断提高，脱硫废水的深度处理大大提高了出水水质，但现有的废水深度处理方法投资成本较高，如何有效实现脱硫废水的达标排放以及通过深度处理提高废水的综合利用效率，仍是今后研究的重点。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/124255.html>