

燃煤电厂脱硫废水零排放技术综述与应用研究

崔玉腾

内蒙古蒙东能源有限公司鄂温克电厂

【摘要】燃煤电厂脱硫废水具有高盐、高浊度、成分复杂等特点，脱硫废水零排放处理技术的实施能满足日益严格的火电行业废水排放标准。

【关键词】燃煤电厂；脱硫废水；零排放

【DOI】 10.12252/j.issn.2096-6261.2021.09.808

燃煤电厂作为一个用水大户，会消耗大量的水，占全国工业用水总量的20%以上。随着水资源的日益短缺和严格的环保要求，燃煤电厂不断加大废水处理能力建设，提高废水回用率，电厂废水零排放将是不可避免的发展趋势。脱硫废水是燃煤电厂的末端废水，所以如何处理脱硫废水是实现电厂废水零排放的关键。

一、脱硫废水水质特点及影响因素

1、水质特点。脱硫废水成分及浓度对处理系统的运行管理有很大影响，是影响处理设备的选择、腐蚀等关键性因素。脱硫废水特点为：①水质呈弱酸性：国外pH值变化范围为5.0~6.5，国内为4.0~6.0。②悬浮物含量高，其质量浓度可达数万mg/L。③COD、氟化物、重金属超标，其中包括第1类污染物，如As、Hg、Pb等。④盐分含量高，含大量 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 Cl^- 等离子，其中 Cl^- 质量分数约为0.04。

2、影响因素。脱硫废水水质及水量主要受燃煤品质、石灰石品质、脱硫系统的设计及运行、脱硫塔前污染物控制设备、脱水设备等影响。

煤是脱硫废水污染物的主要来源，煤种类的不同将会影响脱硫废水排放量：高硫煤的燃烧会产生更多二氧化硫，会增加脱硫剂用量，增加脱硫废水排放量；高氯煤燃烧会增加烟气中氯含量，进而增加脱硫浆液中的氯含量，为防止脱硫系统的腐蚀，维持脱硫浆液中氯离子浓度在一定水平，会增加脱硫浆液的排除，使脱硫废水的排放量增加。

脱硫废水中的一部分污染物来源于石灰石，石灰石中的黏土杂质含惰性细微颗粒、铝及硅等物质。同时，石灰石是脱硫废水中镍和锌的重要来源。

脱硫系统的设计及运行对脱硫废水水质的影响体现在添加剂的使用、氧化方式或氧化程度、脱硫系统的建设材料等方面。研究表明，酸性添加剂的使用对脱硫废水中的 BOD_5 有很高的贡献率；氧化方式或氧化程度对脱硫废水中污染物的存在形式有重要影响，在强制氧化系统中或氧化充分情况下，脱硫废水中的硒以硒酸盐形式存在，而在非强制氧化系统中或氧化不充分情况下，硒以亚硒酸盐的形式存在， Se(IV) 的毒性比 Se(VI) 大，但 Se(IV) 可通过铁的共沉淀去除，而 Se(VI) 不易去除，只能通过生物处理方法。耐腐蚀性材料可承受浆液中更高浓度氯离子的腐蚀，能增加脱硫浆液循环次数，减少脱硫废水排放量。

脱硫塔前污染物控制设备的影响主要指除尘、脱硝设备的影响。目前，无数据显示除尘效率的增加能明显改善脱硫

废水水质：当电除尘器的除尘效率由99.8%提升至99.9%时，理论上脱硫废水的总悬浮颗粒物浓度会有略微下降，但飞灰的细微颗粒可能会增加脱硫废水中挥发性金属的含量，因此除尘效率的增加可能会对脱硫废水中某些金属含量产生重要影响。

脱硝设备能增加烟气中Cr转化为 Cr^{6+} 的比例，六价铬比三价铬毒性更大、溶解性更强，使脱硫废水铬的浓度增加。此外，脱硝系统逃逸的氨部分转移到脱硫系统中，增加脱硫废水中的氨氮浓度。

水力旋流器对脱硫废水中的总悬浮颗粒物浓度起着重要作用。使用单水力旋流器，脱硫废水的固含量将会在5%~6%；若使用双水力旋流器或水力旋流器与石膏脱水系统（真空皮带机等装置）混合，脱硫废水固含量为1%~2%，甚至更低。

二、废水零排放概述

电厂废水零排放（ZLD）是对脱硫后的废水进行浓缩减量，然后把其中的污染物处理成固态再排出。ZLD技术使用时，要消耗大量余热资源，而燃煤电厂恰恰具备充足的余热资源。由于电厂每日废水处理量大，自然成为脱硫废水零排放技术的主要应用场所。而通过该项技术在燃煤电厂的使用，能取得显著效果。为保护生态环境、减少废水污染、提高水资源的可循环利用起到了积极的推进作用。

三、脱硫废水处理工艺

1、化学沉淀法

1) 原理。化学沉淀法即“三联箱法”，包括调节池、三联箱（中和箱、沉淀箱、絮凝箱）、澄清池、清水池等。通过投加各种药剂，先将脱硫废水中含有的各种重金属与药剂发生化学反应，生成相应的氢氧化物及硫化物沉淀后去除，再添加絮凝剂和助凝剂将废水中悬浮物去除。

2) 流程。先在中和箱中，投加碱性药剂，一般使用 Ca(OH)_2 或 NaOH 。一是使脱硫废水的pH升至8.5~9.2，可使重金属生成不溶于水的沉淀而被除去。二是 F^- 离子会与 Ca^{2+} 离子生成 CaF_2 沉淀而被除去。三是部分重金属会生成相应的氢氧化物沉淀，氢氧化物沉淀能破坏固体悬浮物表面特性，本身也是絮凝效果较好的絮凝剂。

沉淀箱中投加硫化物，一般使用有机硫，使部分重金属生成硫化物沉淀而排出。絮凝箱中，投加絮凝剂，一般使用聚合氯化硫酸铁或聚丙烯酰胺等，可去除废水中悬浮物和胶体等杂质，同时絮凝产生的絮体也可吸附细小的金属氢氧化物

物沉淀,提高重金属去除效率。然后进行固液分离,分离后污泥经污泥脱水后拉运或填埋。沉淀分离反应完成后,向水中投加酸使pH调至中性,达到排放标准。

3) 优缺点。化学沉淀法中主要应用的药剂为石灰乳等,原料易得,价格低廉,工艺简单且成熟,在我国运用最为广泛。但流程中应用的加药系统多,设备多,易出现故障。尤其该工艺对Cl⁻离子等可溶性盐及Se等重金属离子的去除率低。

2、吸附法

1) 原理。吸附法是采用不同吸附剂对脱硫废水中的离子产生不同吸附效果,达到去除污染物的目的。既能去除废水中离子态无机污染物,也可去除废水中大分子有机物。常用吸附剂有活性炭、活性铝、硅灰石、合成的金属氧化物、水合氧化物等。此外,吸附效果与吸附剂表面积有关,吸附效果随吸附剂表面积增大而增强。同时,吸附剂吸附效果也受脱硫废水温度、pH、污染物浓度等的影响。

2) 优缺点。吸附工艺技术成熟,操作简单,处理高效,对重金属等去除效率高,同时,加入过量吸附剂也不会对水体产生二次污染。但该工艺成本高,吸附剂材料使用期限短且难以再生。由于脱硫废水的高含盐量,吸附剂会对很多无机离子产生吸附作用,导致对金属离子的吸附效率降低。因而该工艺适用于处理低流量低重金属浓度的脱硫废水。要实现吸附法在脱硫废水处理中的大规模应用,还需对该工艺进行不断改进。

3、生物处理法

1) 流程。它是利用细菌、霉菌、原生动物等生物的自我代谢来处理废水中有机物,将有机物氧化分解为普通无机物。由于燃煤电厂脱硫废水中含有大量氯离子,因此可生化性差,所以纯生物处理工艺未实现广泛的实际应用。但由于对有机物的高效率处理,物化+生化处理方法已逐渐引起关注。物化+生化处理方法主要分为两个处理阶段,一阶段是用物理化学方法去除脱硫废水中的大部分重金属、悬浮物等,二阶段是采用生物化学处理的方法去除废水中的COD、Cl⁻离子、Se等。生物处理可有效去除脱硫废水中的污染物,特别是对硝酸盐和COD有明显处理效果。

物化+生化处理工艺可采用将脱硫废水与生活污水混合的方法,使脱硫废水具备可生化性,通过对活性污泥进行培养驯化和废水水质调节,或采用SBR法,通过改变曝气时间、厌氧时间等,寻找最佳条件,通过生物处理进一步净化水质。

2) 优缺点。生物处理法操作简单,具有广阔的应用前景,提高了生活污水利用率,对脱硫废水处理效果好。但系统复杂,且活性污泥运行条件受Cl⁻离子浓度等条件限制,如当Cl⁻离子浓度过高时,微生物基本死亡,污泥失去活性,因此该方法对前期处理的水质要求高。

四、废水零排放现有技术情况

目前,我国电厂应用的废水处理技术种类繁多,主要以蒸发、结晶和干化等方式最常见。经脱硫后的废水,可作为循环补充水使用。也有许多新型电厂选择使用干法除灰处理

系统,但该系统并不具备废水回用能力。煤场喷洒优势在于安全并能有效抑制粉尘飞扬,缺点在于废水消耗量小,无法实现全部废水的再利用。蒸发池是利用自然蒸发来处理脱硫废水,由于其蒸发速度慢,通常适用于处理浓度较高的少量废水,其缺点在于废水处于裸露环境下,易发生被大风吹起的情况,从而造成附近环境污染。通过对我国目前电站常用的废水处理方法进行分析比较发现,这些方法都各有利弊。这就需要各单位积极组织专业技术人员,对于操作现场的实际情况进行严格考察,分析各种方法的利弊之后,科学选择最适合自己单位情况的零排放技术,以达到最佳使用效果。

五、脱硫废水零排放技术应用

1、余热干化技术。烟气余热干化是指废水利用烟气产生的余热进行蒸发时,所产生的物质迁移和转化过程。经研究发现:烟气温度与废水蒸发程度成正比。所以,为增强废水的干化效果,应保证烟道具备足够的长度。在热源选择上,应重点考虑烟温及其对环保设备是否会产生特别的影响。

2、直喷干化技术。该项技术是将经过雾化后的废水喷入烟道,再利用电除尘器来脱除废水干化后出现的固体污染物。其优点在于方法简单、成本低,对场地无特殊要求等;缺点在于干化速度慢,烟道长度需求高,通常需保持在十米以上。而目前我国大部分电厂使用的烟道都很难达到这样的长度,从而无法达到理想的蒸发效果。

3、浓缩蒸发技术。此项技术是通过外置浓缩塔来蒸发废水的过程。由于废水在塔内不停循环浓缩,其中包含的溶质饱和之后被析出。然后经压滤机,制成固态泥饼后集中收集外运销毁。该项技术的主要优势在于能充分利用燃煤电厂余热,成本较低且操作简单。缺点是容易降低塔口烟温,导致后续蒸发能力的不足。

4、喷雾干化技术。旁路烟气喷雾干化是利用烟气与脱硫后的废水进行热能交换,使废水被烟气完全干化掉的过程。其优点是能充分消耗烟气热量,不会产生新的固态污染物。设备简单、工业稳定、安全可靠,目前我国大部分新型电厂都正在采用该项技术。

5、蒸发结晶技术。此项技术是经预处理或浓缩减量后的废水进入蒸发结晶装置,分别获得淡水和结晶盐,利用蒸汽或电能加热,使废水中水分蒸发,冷凝而循环利用,盐分则不断截留浓缩至结晶析出。常见工艺有多效蒸发结晶(MED)、机械蒸汽再压缩蒸发结晶(MVR/TVR)、蒸发塘、多效闪蒸工艺等。蒸发结晶法工艺简单、回收水水质较好,但也存在管道易结垢、能耗高、投资及运行成本高等缺点。

由此可见,脱硫废水零排放技术的应用与研究在燃煤电厂行业起着重要作用。

参考文献

[1] 张全斌. 燃煤电厂脱硫废水零排放技术综述与应用研究[J]. 环境科学导刊, 2019, 38(04): 59-64.

[2] 张山山, 王仁雷, 晋银佳, 唐国瑞. 燃煤电厂脱硫废水零排放处理技术研究应用及进展[J]. 华电技术, 2019, 41(12): 25-30.