

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.04.019

湿法烟气脱硫废水处理工程实例

倪亭亭¹, 王云钟¹, 吴永明², 胡玲玲³, 杨春燕², 邓 觅²

(1. 青岛海检节能环保有限公司, 山东 青岛 266235; 2. 江西省科学院, 江西 南昌 330096; 3. 江西省水文监测中心, 江西 南昌 330000)

摘要: 针对某热电厂石灰石-石膏法烟气脱硫工艺废渣处理系统产生的脱硫废水,采用化学沉淀工艺进行处理,经过一年的运行发现其技术可靠、稳定,对悬浮物、COD、氟化物、汞、硫酸盐的去除率分别达到99.5%、98.3%、87.5%、99.8%、85.6%,对应出水浓度分别为54、20、9.6、0.04、980 mg/L,出水水质满足并优于《火电厂石灰石-石膏湿法脱硫废水水质控制指标》(DL/T 997—2006)的要求,且电费和药剂费合计仅为6.65元/m³。

关键词: 脱硫废水; 湿式石灰石-石膏法; 化学沉淀法; 混凝沉淀

中图分类号: TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2022)04-0109-05

Case of Wet Flue Gas Desulfurization Wastewater Treatment Project

NI Ting-ting¹, WANG Yun-zhong¹, WU Yong-ming², HU Ling-ling³,

YANG Chun-yan², DENG Mi²

(1. Qingdao Haijian Energy Conservation and Environmental Protection Co. Ltd., Qingdao 266235, China; 2. Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang 330096, China; 3. Jiangxi Water Resources Monitoring Center, Nanchang 330000, China)

Abstract: The desulfurization wastewater generated by the waste residue treatment system of the limestone-gypsum flue gas desulfurization (FGD) process in a thermal power plant is treated by chemical precipitation process. After one year of operation, the technology is found reliable and stable. The removal rates of SS, COD, fluoride, mercury and sulfate reached 99.5%, 98.3%, 87.5%, 99.8% and 85.6% respectively, and the corresponding effluent concentrations were 54 mg/L, 20 mg/L and 9.6 mg/L, 0.04 mg/L, 980 mg/L. Finally, the effluent quality of the system is no less than the requirements of *Discharge Standard of Wastewater from Limestone-gypsum Flue Gas Desulfurization System in Fossil Fuel Power Plants* (DL/T 997-2006). In addition, the total cost of electricity and chemical is only 6.65 yuan/m³.

Key words: desulfurization wastewater; wet limestone-gypsum; chemical precipitation method; coagulation sedimentation

某热电厂有2台130 t/h和1台240 t/h煤粉锅炉,且配套建设烟气脱硫装置,其采用成熟可靠的石灰石-石膏湿法烟气脱硫工艺,三炉二塔配置,吸收

塔采用逆流喷淋空塔。烟气脱硫工艺废渣处理系统产生的脱硫废水量约384 m³/d,废水具有以下特点:呈酸性,含有微量重金属,氟/硫化物超标;悬浮物含

基金项目: 江西省重点研发计划项目(20192BBGL70045); 江西省中央引导地方科技发展专项资金项目(20192ZDD01001)
通信作者: 邓觅 E-mail: dmi190816@163.com

量高,主要是冲灰颗粒、 SiO_2 以及铁/铝的氢氧化物; COD较高,主要由亚硫酸盐、 Fe^{2+} 等还原性物质和高浓度 Cl^- (可达18 000~30 000 mg/L)所致^[1-2],而非有机物;废水中酸性物质和阴离子主要源于烟气,阳离子和重金属离子主要源于脱硫所用的石灰石^[3-6]。随着“水十条”和《火电厂污染防治技术政策》等对火电厂废(污)水达标排放提出的严格要求,对于这类成分复杂、污染物种类多的脱硫废水,有必要加强对其合理化的治理。

表1 废水水质及排放标准

Tab.1 Wastewater quality and discharge standards

项目	pH值	悬浮物/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	COD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	氟化物/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	总汞/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	总镉/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	总砷/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	总铅/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	硫酸盐/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
进水水质	4.5~7.5	10 740	1 211	76.7	16.0	0.113	0.004 6	0.491	6 800
排放标准	6~9	70	150	30	0.05	0.1	0.5	1.0	2 000

2 工艺流程

脱硫废水处理工艺流程见图1。

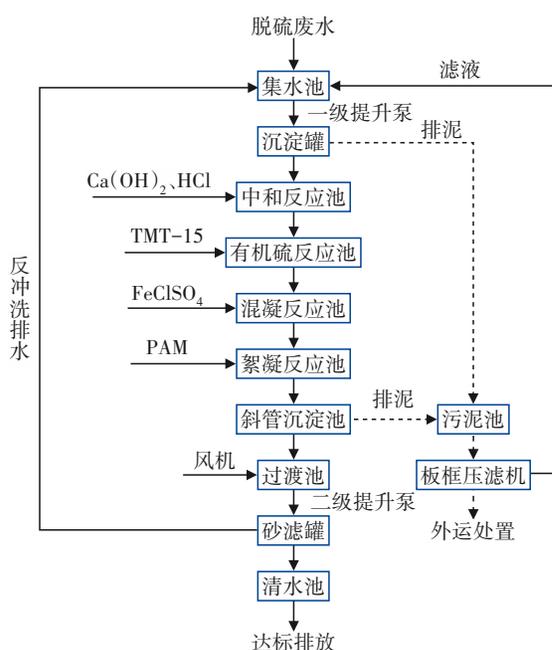


图1 废水处理工艺流程

Fig.1 Flow chart of wastewater treatment process

脱硫废水自流入集水池,经一级提升泵提升至沉淀罐,经重力沉淀后上清液自流进入中和反应池,投加石灰乳溶液和适量HCl调节pH值为8.8~9.2,使大多数重金属离子在碱性环境中生成难溶的氢氧化物沉淀^[10];废水自流入有机硫反应池,投加有机硫(TMT-15),使其与 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 等金属离子反应形成难溶的硫化物^[11];出水自流入混凝反应

1 废水水质

根据对热电厂烟气脱硫废水的水质、水量的现场勘测,并结合以往类似工程的实践经验、文献报道和实验室小试/中试结果进行添加剂参数选择和处理工艺的优化组合,采用化学沉淀-混凝法处理脱硫废水^[7-9],使系统出水水质满足《火电厂石灰石-石膏湿法脱硫废水水质控制指标》(DL/T 997—2006)的排放要求。废水主要指标和排放要求见表1。

池,投加絮凝剂(FeClSO_4)使废水中的细小颗粒凝聚成大颗粒而沉降下来^[12];出水进入絮凝反应池,投加PAM使细小的絮凝物变成更易沉降的絮凝体;出水自流至斜管沉淀池,经沉淀后上清液溢流至过渡池,在过渡池设曝气系统,通过 O_2 氧化废水中的 SO_3^{2-} 等还原性物质;出水由二级提升泵送至砂滤罐,经过滤后自流进入清水区达标排放。砂滤罐定期进行反冲洗,反冲洗水流入集水池。

中和反应池和有机硫反应池内含重金属的污泥需外送至有资质的单位处理;沉淀罐和斜管沉淀池等污泥经泵输送至污泥池,再由螺杆泵输送至板框压滤机脱水后外运处置。

3 工艺单元设计

3.1 集水池

在原有1座300 m^3 钢筋混凝土水池基础上,新建1座钢筋混凝土集水池(内部防腐),设计规模16 m^3/h 。脱硫工段每天间歇排水,集水池用以调蓄脱硫系统排放的不均匀废水,并均衡废水水质,保证处理系统有一定的缓冲能力。集水池有效容积33.6 m^3 ,停留时间2.1 h。配套设备:一级提升泵2台(宽流道无堵塞泵,1用1备,流量16 m^3/h ,功率3.0 kW);负压罐2台($\text{Ø}0.4 \text{ m} \times 1.0 \text{ m}$,玻璃钢材质);双曲面搅拌机1台(功率2.2 kW,直径1 m,转速70 r/min);超声波液位计1套。

3.2 沉淀罐

沉淀罐2座,交替运行,钢筋混凝土材质,内壁

防腐,设计规模16 m³/h。罐底设刮泥机,顶部设滗水器,上清液通过滗水器自流进入中和反应池。单罐尺寸为 $\varnothing 3.2 \text{ m} \times 8.5 \text{ m}$,有效容积64.3 m³,停留时间4.0 h。配套设备:刮泥机2台(功率0.75 kW);滗水器2台(BSL-16,玻璃钢材质)。

3.3 中和反应池

中和反应池1座,碳钢材质(内外壁防腐),设计规模16 m³/h。向中和池内投加Ca(OH)₂和HCl,调节pH值为8.8~9.2,使大多数重金属离子在碱性环境中生成难溶的氢氧化物沉淀^[13-14],同时,废水中Ca²⁺能与F⁻反应,生成难溶的CaF₂,达到除氟的目的;Ca²⁺与砷反应生成Ca₃(AsO₃)₂、Ca₃(AsO₄)₂沉淀,降低砷含量;石灰乳浓度为10%,投加量约4.5 g/L;盐酸浓度为5%,投加量约8.5 mL/L。中和反应池尺寸为1.5 m \times 1.5 m \times 4.0 m,有效水深为3.5 m,停留时间为0.5 h。配套设备:机械搅拌机1台(防腐,转速30 r/min,搅拌桨直径400 mm,功率1.5 kW);pH在线监测仪1台(含控制系统);石灰乳加药系统1套,包括:石灰料仓1台,容积20 m³;反应箱1台,容积8.5 m³;Ca(OH)₂提升泵2台,1用1备,流量5 m³/h;Ca(OH)₂投加泵2台,1用1备,流量0.9 m³/h;空压机1台,排气量0.78 m³/min;盐酸加药系统1套(配药装置2套,1用1备,交替运行,单套容积8 m³;搅拌机2套,功率0.75 kW;盐酸投加泵2台,1用1备,0~940 m³/h;盐酸储罐1套,20 m³;盐酸卸料泵1台,3.6 m³/h)。

3.4 有机硫反应池

有机硫反应池1座,向池中投加有机硫(TMT-15),使不易以氢氧化物形式沉淀的重金属离子形成溶度积更小的硫化物沉淀^[11]。重金属硫化物溶解度小,对含镉、锌、汞等废水有很好的处理效果,且沉淀体积小,化学稳定性好,不易返溶。有机硫反应池尺寸为1.5 m \times 1.5 m \times 4.0 m,有效水深为3.5 m,停留时间0.5 h。碳钢材质,内外壁防腐。配套设备:机械搅拌机1台(防腐,转速30 r/min,搅拌桨直径400 mm,功率1.5 kW);有机硫化物加药系统1套(TMT-15储药箱1套,容积500 L;配药槽1台,容积1 m³,配搅拌机0.37 kW;投加泵2台,1用1备,流量100 L/h)。

3.5 混凝反应池

混凝反应池1座,碳钢材质,内外壁防腐,设计规模16 m³/h。中和反应及重金属等沉淀反应完成

后,向混凝反应池投加混凝剂(FeClSO₄),使废水中微絮体平缓地形成较大的絮凝体,通过絮凝作用使废水中大量不能直接沉淀的悬浮物微粒脱稳凝聚,形成大颗粒而被除去。混凝反应池尺寸为1.5 m \times 1.5 m \times 4.0 m,有效水深为3.5 m,停留时间0.5 h。配套设备:机械搅拌机1台(防腐,转速60 r/min,搅拌桨直径400 mm,功率3.0 kW);FeClSO₄加药系统1套(配药槽2套,单套容积1 m³;搅拌机2套,0.37 kW;投加泵2台,1用1备,流量100 L/h)。

3.6 絮凝反应池

絮凝反应池1座,碳钢材质,内外壁防腐。设计规模16 m³/h,向絮凝反应池投入PAM作为助凝剂,进一步使絮凝物增大,更易沉降。絮凝反应池尺寸为1.5 m \times 1.5 m \times 4.0 m,有效水深为3.5 m,停留时间0.5 h。配套设备:机械搅拌机1台(防腐,转速30 r/min,搅拌桨直径400 mm,功率1.5 kW);PAM加药系统1套(PAM一体化溶解加药装置1套,制药能力1 000 L/h;PAM投加泵2台,1用1备,流量300 L/h)。

3.7 斜管沉淀池

斜管沉淀池1座,碳钢材质,内外壁防腐,设计规模16 m³/h。污泥沉至底部的污泥斗内,由污泥泵提升至污泥池,上清液自流至过渡池。斜管沉淀池尺寸为3.0 m \times 6.0 m \times 4.0 m,有效水深3.4 m,表面负荷0.89 m³/(m²·h),固体负荷150 kg/(m²·d)。配套设备:斜管填料18 m²(直径35 mm,高800 mm,乙丙共聚材质);斜管支架1套;污泥泵1台(宽流道无堵塞污泥泵,流量11 m³/h,功率1.1 kW)。

3.8 过渡池

过渡池1座,设计规模16 m³/h,内设曝气系统用于氧化废水中的亚硫酸盐等还原性物质。过渡池的废水由泵提升至砂滤罐。过渡池为碳钢材质,内外壁防腐,有效容积28.8 m³,停留时间2.0 h。配套设备:罗茨风机2台(1用1备,流量0.88 m³/min,风压0.04 MPa,功率1.5 kW);废水提升泵2台(1用1备,卧式离心泵,流量16 m³/h,功率3.0 kW)。

3.9 砂滤罐

砂滤罐2台,1用1备,玻璃钢材质,内壁防腐。单台设计规模16 m³/h,尺寸为 $\varnothing 1.6 \text{ m} \times 3.5 \text{ m}$,滤速8.0 m³/(m²·h)。采用精制石英砂填料,填装高度为1.4 m,其中承托层粒径为3~5 mm,中间层粒径1.2~2.0 mm,上层粒径为0.5~1 mm;反洗频率为1

次/d,反洗时间设置为25 min;反洗强度为8.5 L/(m²·s)。配套设备:反洗水泵1台(卧式离心泵,流量123 m³/h,功率15 kW)。

3.10 清水池

清水池1座,碳钢材质,内外壁防腐。设计规模16 m³/h。清水池用来储存砂滤出水,可以作为砂滤罐反冲洗用水。清水池尺寸为3.0 m×1.0 m×4.0 m,有效水深3.5 m,停留时间0.7 h。

3.11 污泥脱水系统

设污泥池1座,碳钢材质,内外壁防腐。污泥经螺杆泵提升至板框压滤机进行污泥脱水,泥饼外运。污泥池有效容积24 m³。配套设备:高压隔膜板框压滤机1台(过滤面积350 m²,12.45 kW);螺杆泵2台(1用1备,离线备用,流量56 m³/h,功率30 kW);压榨泵1台(流量12 m³/h,功率15 kW);压榨水箱1套(尺寸2.0 m×1.5 m×1.5 m,玻璃钢材质);电动葫芦2套(起重2.0 t,功率3.4 kW);DS型带式输送机2套(输送长度10 m,功率4 kW)。

4 处理效果及运行费用

4.1 处理效果

各主要处理单元的处理效果见表2。

表2 各主要处理单元的处理效果

Tab.2 Treatment efficiency of the main structures
mg·L⁻¹

项目		COD	悬浮物	氟化物	汞	硫酸盐
沉淀罐	进水	1 211	10 740	76.7	16.00	6 800
	出水	1 130	6 700	74.5	15.60	6 500
中和反应池	出水	920	5 800	19.9	14.40	5 960
有机硫反应池	出水	680	4 100	14.5	1.20	5 210
混凝-絮凝池	出水	330	1 760	13.4	0.39	2 350
斜管沉淀池	出水	105	260	10.9	0.22	1 270
砂滤罐	出水	20	54	9.6	0.04	980
注: 系统对COD、悬浮物、氟化物、汞、硫酸盐的去除率分别为98.3%、99.5%、87.5%、99.8%、85.6%。						

脱硫废水处理系统经调试后稳定运行一年,处理效果好,出水水质稳定,各项污染物指标可满足设计出水水质要求,其最终出水悬浮物、COD、氟化物、汞、硫酸盐浓度分别为54、20.9、6.0、0.04、980 mg/L,明显优于设计排放标准。

4.2 技术经济分析

该废水处理系统总投资为663万元,用电设备总装机容量为175.42 kW,运行功率约160.29 kW,

用电量2 308.18 kW·h/d,电价以0.7元/(kW·h)计,电费为4.21元/m³;Ca(OH)₂、HCl、有机硫、FeClSO₄、PAM的单价分别为300元/t、300元/t、7 500元/m³、2 000元/t、22 000元/t,相应的药剂费分别为1.35、0.12、0.15、0.60、0.22元/m³,正常运行情况下折合药剂费2.44元/m³;单位水处理费用为6.65元/m³,低于韩飞超等^[15]对同类废水相同排放要求下的处理成本(7.35元/m³)。

5 结论

针对石灰石-石膏湿法烟气脱硫废水,采用技术可靠的化学沉淀-混凝法工艺进行处理,可有效避免三效蒸发、卧式薄膜喷淋/MVC蒸发等费用高昂设备的使用,大大节省投资成本和运维费用,也降低了后期的操作难度。该工艺对悬浮物、COD、氟化物、汞、硫酸盐的去除率分别可达99.5%、98.3%、87.5%、99.8%、85.6%,对应出水浓度分别为54、20.9、6.0、0.04、980 mg/L,满足并明显优于《火电厂石灰石-石膏湿法脱硫废水水质控制指标》(DL/T 997—2006)的排放要求。电费和药剂费合计6.78元/m³,具有一定的工程优势。

参考文献:

- [1] 吴雨龙,尚建华. 银盐沉淀法快速测定火电厂高氯脱硫废水的COD[J]. 中国给水排水, 2014, 30(12): 151-154.
WU Yulong, SHANG Jianhua. Rapid measurement of COD in high chlorine wastewater from desulfurization in thermal power industry by silver salt precipitation method [J]. China Water & Wastewater, 2014, 30(12): 151-154(in Chinese).
- [2] 赵波锐,赵波,谢春,等. 高氯离子浓度对测定COD的影响及消除方法[J]. 中国给水排水, 2015, 31(24): 112-115.
ZHAO Borui, ZHAO Bo, XIE Chun, et al. Influence of high chloride ion concentration on determination of COD and method of eliminating influence [J]. China Water & Wastewater, 2015, 31(24): 112-115(in Chinese).
- [3] 叶春松,黄建伟,刘通,等. 燃煤电厂烟气脱硫废水处理方法与技术进展[J]. 环境工程, 2017, 35(11): 10-13,51.
YE Chunsong, HUANG Jianwei, LIU Tong, et al. Technology progresses and treatment methods of flue gas desulfurization wastewater in coal-fired plants [J].

- Environmental Engineering, 2017, 35(11): 10-13, 51 (in Chinese).
- [4] GINGERICH D B, GROL E, MAUTER M S. Fundamental challenges and engineering opportunities in flue gas desulfurization wastewater treatment at coal fired power plants [J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2018, 4(7): 909-925.
- [5] 王冬梅,程家庆,孔繁军. 脱硫废水零排放技术与工艺路线[J]. 工业水处理, 2017, 37(8): 109-112.
WANG Dongmei, CHENG Jiaqing, KONG Fanjun. Zero discharge technology and process route of desulfurization wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2017, 37(8): 109-112(in Chinese).
- [6] LEE S, KIM Y, HONG S. Treatment of industrial wastewater produced by desulfurization process in a coal-fired power plant via FO-MD hybrid process [J]. Chemosphere, 2018, 210: 44-51.
- [7] 张丽珍. 燃煤电厂石灰石-石膏湿法脱硫废水零排放烟道喷雾工艺探讨[J]. 污染防治技术, 2018, 31(4): 11-13, 41.
ZHANG Lizhen. Study on the flue spray process of zero-draining in limestone-gypsum desulfurization wastewater from coal-fired power plant [J]. Pollution Control Technology, 2018, 31(4): 11-13, 41 (in Chinese).
- [8] 张春意. 化学沉淀法处理烟气脱硫废水的实验研究[J]. 环境科学与管理, 2020, 45(2): 139-143.
ZHANG Chunyi. Experimental study on treatment of flue gas desulfurization wastewater by chemical precipitation [J]. Environmental Science and Management, 2020, 45(2): 139-143(in Chinese).
- [9] 刘海洋,徐小生. 火电厂脱硫废水有机物去除及软化处理[J]. 工业设计, 2017(6): 154-155.
LIU Haiyang, XU Xiaosheng. Removal and softening treatment of organic matter in desulfurization wastewater of thermal power plant [J]. Industrial Design, 2017(6): 154-155(in Chinese).
- [10] 郑利兵,魏源送,焦贇仪,等. 零排放形势下热电厂脱硫废水处理进展及展望[J]. 化学工业与工程, 2019, 36(1): 24-37.
ZHENG Libing, WEI Yuansong, JIAO Yunyi, et al. Status and prospect of zero liquid discharge technologies for flue gas desulfurization wastewater in thermal power plant [J]. Chemical Industry and Engineering, 2019, 36(1): 24-37(in Chinese).
- [11] 黄万抚,胡昌顺,曹明帅,等. 难处理含铜废水处理技术研究[J]. 应用化工, 2018, 47(10): 2248-2253.
HUANG Wanfu, HU Changshun, CAO Mingshuai, et al. Study on treatment technology of stubborn copper containing wastewater [J]. Applied Chemical Industry, 2018, 47(10): 2248-2253(in Chinese).
- [12] 柳琴. 聚硅酸聚合硫酸氯化铁复合型絮凝剂的制备研究[J]. 长江科学院院报, 2009, 26(6): 48-50, 55.
LIU Qin. Preparation of polysilicic acid-polyferric chloride sulfate flocculence [J]. Journal of Yangtze River Scientific Research Institute, 2009, 26(6): 48-50, 55(in Chinese).
- [13] YU J, LU J, KANG Y. Removal of sulfate from wet FGD wastewater by co-precipitation with calcium hydroxide and sodium aluminate [J]. Water Science and Technology, 2018, 77(5/6): 1336-1345.
- [14] 杨跃伞,苑志华,张净瑞,等. 燃煤电厂脱硫废水零排放技术研究进展[J]. 水处理技术, 2017, 43(6): 29-33.
YANG Yuesan, YUAN Zhihua, ZHANG Jingrui, et al. Research progress of technologies for zero-discharge of desulfurization wastewater from coal-fired power plants [J]. Technology of Water Treatment, 2017, 43(6): 29-33(in Chinese).
- [15] 韩飞超,汪旭,张荣,等. 石灰石-石膏湿法烟气脱硫废水处理工艺的优化改造[J]. 中国给水排水, 2016, 32(14): 99-102.
HAN Feichao, WANG Xu, ZHANG Rong, et al. Optimized reconstruction of limestone-gypsum wet flue gas desulfurization wastewater treatment process [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(14): 99-102(in Chinese).

作者简介:倪亭亭(1988-),女,山东济宁人,硕士,高级工程师,从事水污染治理工程设计工作。

E-mail: nitingtingcc@163.com

收稿日期:2020-05-01

修回日期:2020-07-12

(编辑:衣春敏)