

燃煤电厂脱硫废水处理工艺试验研究

魏明波¹, 胡 溪², 杨万强², 滕济林²

(1. 神华国能集团有限公司, 北京 100033; 2. 北京国电富通科技发展有限责任公司, 北京 100070)

摘 要:为了降低燃煤电厂脱硫废水零排放的处理成本,通过中试试验,研究了脱硫废水经过药剂软化预处理+管式超滤+碟管式反渗透(DTRO)浓缩+蒸发结晶工艺的技术可行性,摸索了各工艺段的关键运行参数。试验结果表明:预处理投加石灰阶段,pH 控制在 10.5~11 时,水中镁离子去除效果较好,且可以去除水中大部分重金属及 F⁻。管式超滤和 DTRO 抗污堵性较好,能够将废水进行减量化处理,回收率控制在 65%~70%。系统稳定运行,浓水可以进入蒸发结晶系统,使蒸发水量减少 50%~60%,投资和运行成本都有所降低。

关键词:脱硫废水;管式超滤;碟管式反渗透;膜浓缩;蒸发结晶;零排放

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2017)01-0095-05

Experimental study on concentration treatment process of desulfurization waste water in coal-fired power plant

WEI Mingbo¹, HU Xi², YANG Wanqiang², TENG Jilin²

(1. Shenhua Guoneng Energy Group Co., Ltd., Beijing 100033, China;

2. Beijing Guodianfutong Science and Technology Development Co., Ltd., Beijing 100070, China)

Abstract: In order to reduce the processing cost of zero-discharge of desulfurization waste water from coal-fired power plant, through the experiment in this paper, the technical feasibility of process in concentrating desulfurization waste water through pretreatment of softening and tubular ultrafiltration and DTRO and evaporation and crystallization by experiment were studied, the key operation of each process parameter were explored. The experimental results showed that the pretreatment of lime, pH varying from 10.5 to 11, magnesium ion removal effect was good, and it could remove most of heavy metals and fluoride. The anti fouling performance of tubular ultrafiltration and DTRO was better, and the waste water could be reduced and the recovery rate was controlled between 65% and 70%, and the system could be operated stably, concentrated water could be entered the evaporation and crystallization, the evaporation of water was reduced by 50%~60%, and the investment and operation cost were reduced to a certain extent.

Key words: desulfurization waste water; tubular ultrafiltration; disk-tube reverse osmosis; membrane concentration; evaporation and crystallization; zero discharge

0 引 言

我国发电种类主要包括火电、水电、核电、风电及其他绿色环保电力。火电即火力发电,是利用煤、石油和天然气作为燃料生产电能,由于我国煤炭资源非常丰富,且利用煤炭发电运行可靠,技术成熟,成本较低,所以我国火力发电燃料绝大部分是煤炭,

作为长期以来我国能源供给的主要来源^[1]。2014 年我国火电发电量占总发电量的比例为 75.20%,根据吴敬儒《2015—2030 年电力工业发展展望》预测,到 2020 年,我国能源结构不会发生根本性改变,煤炭在一次能源中的比例仍将维持在 60% 以上。火电厂煤等化石燃料的燃烧造成了严重的环境问题,而 SO₂ 的排放尤为引人关注,其不仅能直接危害

收稿日期:2016-10-25;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2017.01.018

基金项目:国家水体污染控制与治理重大专项资助项目(2015ZX07202-013)

作者简介:魏明波(1975—),男,山东泰安人,工程师,从事火电厂发电新技术及脱硫废水处理利用等方面的研究。E-mail:17001051@shenhua.cc

引用格式:魏明波,胡 溪,杨万强,等.燃煤电厂脱硫废水处理工艺试验研究[J].洁净煤技术,2017,23(1):95-99.

WEI Mingbo, HU Xi, YANG Wanqiang, et al. Experimental study on concentration treatment process of desulfurization waste water in coal-fired power plant[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(1): 95-99.

生态环境,而且是酸雨、灰霾等形成的重要前体物^[2]。在众多烟气脱硫方法中,石灰石-石膏湿法烟气脱硫是目前世界上技术最成熟、应用最广泛的一种脱硫技术^[3]。脱硫吸收塔内浆液反复循环利用,浆液需要不断补充、更新,含有大量重金属离子的废水需要排放,即“脱硫废水”^[4]。脱硫废水一般具有以下几个特点:①水质呈弱酸性;国外 pH 值为 5.0~6.5,国内为 4.0~6.0。②悬浮物含量高^[5],每升中含数万毫克。③COD(化学需氧量)、氟化物、重金属超标^[6],其中包括第 1 类污染物,如 As、Hg、Pb 等。④盐分含量高,含大量的 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 Cl^- 等离子,其中 Cl^- 含量约为 0.04。

国内对于脱硫废水实际处理方面,仅有少数电厂采用灰场处置^[7]、水力除灰等方法处理,其余大多数电厂设置了单独的脱硫废水处理系统,以化学沉淀法最为常见,此外还有流化床法、膜分离法、离子交换法和电絮凝法等^[8]。典型的化学沉淀法处理脱硫废水,俗称三联箱沉淀法^[9],主要分为废水中和、重金属沉淀、絮凝和浓缩/澄清 4 个步骤^[10]。因此,根据国家对脱硫废水零排放的要求,在传统沉淀法的基础上,通过管式超滤和碟管式反渗透(DTRO)对脱硫废水进行浓缩效果试验,主要考察进水条件和工作条件对膜通量的影响,浓缩后的淡水可回用,浓水进入蒸发结晶系统,实现零排放。

1 试 验

1.1 试验材料及装备

管式超滤膜组件采用外压式,规格 1 860 mm×250 mm,组件型号 SFP-2660,膜材质:聚偏氟乙烯(PVDF),过滤精度:30 nm,孔径:0.2 μm 。

DTRO 装置操作压力 0~5.5 MPa,处理量 0.2 m^3/h ,总设备尺寸 1 250 mm×750 mm×1 250 mm,膜面积为 3.0~9.4 m^2 。

试验废水:来自某电厂的脱硫废水。

试验装置主要由调节池、供水泵、预处理软化系统、管式超滤膜、中间罐、高压泵、DTRO 装置、蒸发结晶系统组成,供水泵流量为 1.5 m^3/h 。

1.2 工艺流程

国内燃煤电厂脱硫废水通常采用三联箱法进行处理,本文选用图 1 的工艺流程进行浓缩及结晶处理,该工艺流程以常规化学沉淀+膜处理工艺为主,最后浓水进行蒸发结晶处理,产水回收利用。

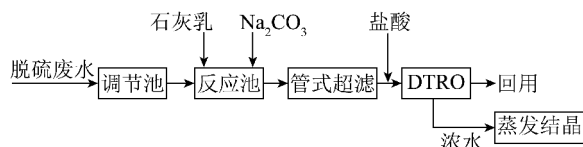


图 1 燃煤电厂脱硫废水处理工艺

Fig. 1 Desulfurization waste water treatment process in coal-fired power plant

1.3 操作方法

将原脱硫废水加入调节池中,启动供水泵,进入预处理软化系统,分三联加入石灰乳、硫化物、絮凝剂和 Na_2CO_3 ,然后用中间泵使其进入管式超滤,记录上清液和浑浊液对膜通量的影响,管式超滤透过液加入盐酸进行调节,然后进入 DTRO 系统,记录不同进水硬度、进水压力和回收率对膜通量的影响,DTRO 浓水进行蒸发结晶处理,淡水回用。

2 结果与讨论

2.1 预处理软化系统

在本试验中选取某燃煤电厂脱硫废水出水作为研究对象,水质检测结果显示:pH 值为 6.25、电导率 46.8 mS/cm 、 Ca^{2+} 质量浓度为 1 202 mg/L 、 Mg^{2+} 质量浓度为 5 943 mg/L 、 SO_4^{2-} 质量浓度为 2 961 mg/L 、COD 浓度为 1 333 mg/L 、 Cl^- 质量浓度为 15 028 mg/L 和浊度为 13 NTU。通过多次试验比较,常规的化学沉淀法,在每升废水中投加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 Na_2CO_3 的量分别为 22.67 g 和 38.33 g,经过沉淀处理后,钙、镁离子的质量浓度分别为 57.72 和 7.78 mg/L 。

2.2 管式超滤系统

管式超滤可以有效截留废水中的大颗粒离子,由于管式超滤膜流道宽、耐污染能力强,可以将废水浓缩倍数提高几倍到十几倍^[11]。试验主要讨论浊度与管式膜通量的关系,即按照预处理的步骤,对脱硫废水进行了处理,分别取上清液和浑浊液进行了膜通量试验。UF1~UF3 是投加相同的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 Na_2CO_3 进行预处理,其中 UF1 是取上清液进行超滤试验,UF2 和 UF3 是分 2 次且都取浑浊液进行试验,UF4~UF6 是按照最佳投药量进行预处理,且都是取浑浊液进行的超滤试验。为了更好地研究膜通量与进出水浊度的关系,对部分超滤试验的进出水进行了水样 SS(悬浮物)的检测,将膜通量与运行时间进行分析,如图 2 所示。

由于 UF1~UF3 进水加药量相同,进水水质较好,故膜通量整体处于较低的水平。UF-1 取上清

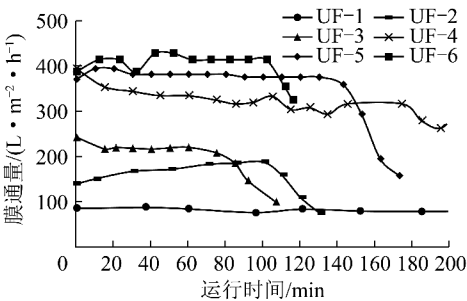


图2 运行时间与膜通量关系

Fig. 2 Relationship between running time and membrane flux

液进行试验,膜通量呈一条比较稳定的直线状态,但是整体通量水平比较低;UF-2 和 UF-3 都是在超滤进行一段时间后,呈直线下降状态,且持续时间较短,这与试验装置的管路设置有关,由于超滤浓水回到原水箱的缘故,而且原水箱容量较小,只有 50 L 的容积,当原水随着产水浓度回流且原水的体积减小,故超滤进水越来越浓,造成了超滤装置的堵塞,膜通量急剧下降,无法正常运行,而且这 2 组试验是较先进行的浑浊液的试验,可能错流冲刷不充分,造成膜通量一直在较低的水平。

UF-4 是本次超滤试验持续时间最长的试验,水量也最多,达到了 270 L 的进水量,虽然原水桶只有 50 L 的容积,但是通过人工的方式对其进行补充,使桶内水容积保持衡量。膜通量随着过滤时间的增长有下降趋势,不过较为缓慢,回收率在 84%,维持在一个较高的水平。由于后期浓水进入原水桶的缘故,黏稠的进水对膜通量造成了一定的影响,长时间后呈较明显的下降趋势。UF-5 和 UF-6 进水量分别是 150 和 125 L,比试验 UF-4 少了近一半的进水量,前期膜通量都保持在较稳定状态,经分析可能由于前面试验对于超滤膜的错流冲刷作用较好,膜通量稳定,经过一段时候后,由于进水浓度的升高和进水体积不够,管路开始抽吸一定的空气进入管道,造成膜通量直线下降。

综上所述,对预处理后的脱硫废水进行管式超滤的浓缩试验,进水水质的清澈与否对膜通量有较大的影响,浑浊液有更好的效果,且管式超滤能在一定时间内保持膜通量在一定的水平线上。

2.3 DTRO 系统

DT(碟管式)膜技术最早是专门针对垃圾渗滤液处理开发的^[12],独具专利的开放式流道与传统的卷式膜组件构造截然不同。原水通过膜柱底部下法兰和套筒之间的通道达到膜柱上法兰,从上法兰进

入导流盘,原水以极高的速度从安装在导流盘之间膜片的一面流入到另外一面,然后从下面导流盘中心的草寇流出,进入下一膜片,膜柱末端最后的出水就是浓缩液。DTRO 是一种新型的反渗透处理技术,流道宽、抗污堵能力强^[13],其工艺的优势明显,主要表现在以下方面:① 可以适应不同的进水水质,不受可生化性影响,出水水质稳定;② 出水水质好,不受 C/N 比影响,总氮和重金属可达标,完全满足标准要求;③ 系统运行灵活,启动快,冬季可停机,维护方便,尤其适合北方寒冷地区;④ 运行费用低,自动化程度高,操作简单,适于任何地区。

对于脱硫废水膜浓缩的试验,主要考察进水硬度,工作压力和浓缩倍数对 DTRO 的膜通量的影响。在该系统中,选取膜面积为 9.225 m² 的反渗透膜组件,最大的操作压力为 7.5 MPa,由于该反渗透膜装置面积较小,只有一只膜壳,故采用浓水回流的方式,提高浓缩倍数。

1) 进水硬度对膜通量的影响。选取 5 个不同的进水硬度,其总硬度见表 1,表中的钙离子、镁离子以及总硬度均是以 CaCO₃ 计。运行压力控制在 7.0 MPa,回收率为 70%,5 组试验得到的膜通量与运行时间的关系如图 3 所示,结果显示,在 DTRO-2 进水总硬度为 2 329.21 mg/L 时,膜通量一直处于较低的水平,并且随着运行时间的增加很快下降;当 DTRO-1、DTRO-3 和 DTRO-5 进水总硬度在 500 ~ 1 000 mg/L 时,膜通量维持在较稳定的水平;当 DTRO-4 进水总硬度在 179.46 mg/L 时,膜通量比前 3 个稍有增加,可见当进水总硬度在 500 ~ 1 000 mg/L 时,膜通量能够维持在较高的水平,并且相对稳定,说明 DTRO 进水条件要求较低,前处理将总硬度去除到 500 ~ 1 000 mg/L 即可满足进水要求,具有前处理简单的优势。

表 1 DTRO 试验进水硬度检测

Table 1 Water hardness test of DTRO experiment

	mg/L				
项目	DTRO-1	DTRO-2	DTRO-3	DTRO-4	DTRO-5
钙离子质量浓度	601.20	1354.32	550.78	132.51	425.28
镁离子质量浓度	364.65	974.89	320.40	46.95	205.18
总硬度	965.85	2 329.21	871.18	179.46	630.46

2) 工作压力对膜通量的影响。将 DTRO-3 的脱硫废水预处理溶液作为研究对象,在其他条件不变的情况下,将进水压力由 1.5 MPa 逐步提升到

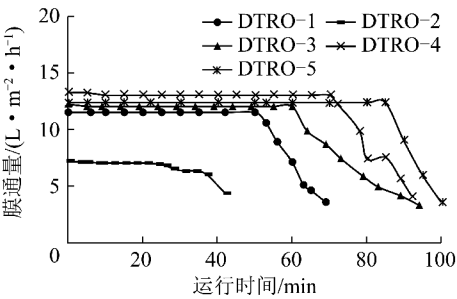


图 3 不同进水硬度下运行时间与膜通量关系

Fig. 3 Relationship between running time and membrane flux in different influent hardness

7.5 MPa。记录压力变化对膜通量和脱盐率的影响,如图 4 所示,膜系统的产水膜通量与运行压力近似呈现出线性关系,脱盐率也随着进水压力的增加而逐渐上升。

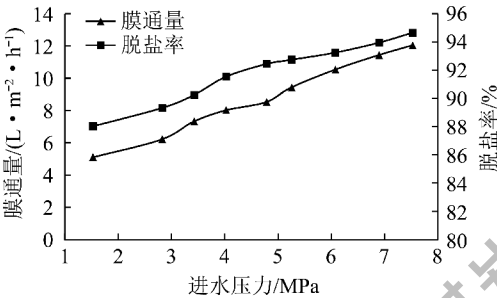


图 4 膜通量和脱盐率与进水压力的关系

Fig. 4 Relationship between membrane flux, desalination rate and inlet pressure

3) 回收率对膜通量的影响。分析进水硬度和进水压力对 DTRO 试验的影响后,在中等硬度和高压力的条件下,考察不同浓缩倍数对膜通量的影响,具体试验条件为:温度 22.4 ~ 42.5 ℃,高压泵进水压力为 7.3 ~ 7.5 MPa,通过浓水循环浓缩,控制组件的回收率,记录不同回收率、平均脱盐率和膜通量的关系,如图 5 所示,可以看出膜通量与回收率成反比关系,脱盐率与回收率成反比关系。所以综合比较,当回收率选择在 65% ~ 70% 时,系统运行比较经济可靠。

2.4 蒸发结晶系统

经过预处理膜浓缩后,脱硫废水排至热法浓缩系统^[14],在热法浓缩系统内进行初步浓缩,蒸发去除部分水分。热法浓缩系统采用强制循环蒸发浓缩的形式,采用蒸汽压缩机回收二次蒸汽作为驱动。通过调整蒸汽压缩机运行工况调整热法浓缩系统的蒸发率。经热法浓缩系统初步浓缩后,溶液进入汽驱单效强制循环结晶系统,在结晶器中进一步蒸发

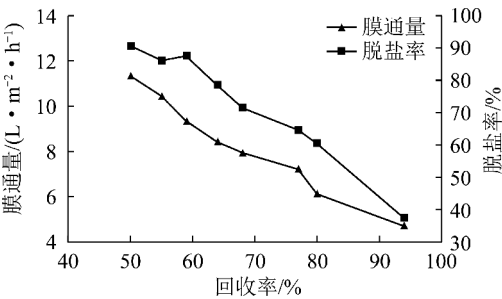


图 5 膜通量和脱盐率与回收率的关系

Fig. 5 Relationship between membrane flux, desalination rate and recovery rate

浓缩,回收 NaCl 结晶盐。结晶器采用带盐腿的强制循环闪蒸形式,可采用电厂内富余蒸汽驱动。

结晶器为带盐腿洗涤功能的闪蒸罐,底部设置盐腿,盐腿起到集盐、分级、洗涤、回溶可溶性杂质、输送等作用,是提高盐的品质、降低系统能耗的关键部件之一^[15]。盐腿的设计利用其特殊设计的内部结构提供适当的速度和均匀的流态化,能高效淘洗、冷却、分类和增稠。结晶器内不断结晶出来的 NaCl 结晶晶,因重力关系向下运动,从锥体逐步落入到盐腿,淘洗卤(进水)从盐腿下部进入,沿腿壁上升与结晶盐逆流洗涤,将 CaSO₄、CaF₂、Mg(OH)₂、SiO₂、有机物等杂质去除,提高结晶盐的品质。淘洗卤(进水)与盐浆逆向运行进行了热交换,降低排盐温度,减少排盐热损失。结晶器底部盐浆泵入离心脱水机,进行脱水干燥处理。

为保持结晶盐纯度,防止废水中 CaSO₄、CaF₂、Mg(OH)₂、SiO₂、COD、硝酸盐等附着在结晶盐上,结晶器需排放部分母液,使结晶器中的杂质保持平衡,从而保证结晶盐品质。从结晶器中回流部分浓缩液返回前预处理系统,与原水混合。其主要作用有:① 防止废水中 CaSO₄、硝酸盐等杂质积累;② 加药控制不精确产生的 Na₂SO₄ 或 CaCl₂ 可以返回预处理系统继续反应去除;③ 由于软化澄清池中的絮凝沉淀作用,部分 COD 会与污泥共沉而去除,特别是本系统硬度高,污泥负荷大,且设置了软化澄清系统,对 COD 的去除率可达 15% ~ 30%。由于实际外排出系统母液量的限制,结晶器母液中 COD 浓度非常高,从结晶器返回部分含高浓度 COD 的废水进入软化澄清池进行再处理,进水总 COD 浓度提高,从而使得软化澄清部分去除的 COD 总量更高,进而降低结晶器中 COD 的浓度,保证结晶盐纯度满足要求。

3 结 论

1) 预处理阶段每升废水中投加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 Na_2CO_3 的量分别为 22.67 g 和 38.33 g, 可去除废水中大部分的悬浮物、重金属及 F^- 、硬度、硅等结垢物质, 钙镁离子的质量浓度可分别达到 57.72 和 7.78 mg/L。

2) 将总硬度去除到 500 ~ 1 000 mg/L 后, 即可进入具有较高浓缩效果的 DTRO 系统, 膜通量能够维持在 10 ~ 15 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$) 的水平。膜通量与运行压力近似线性关系, 脱盐率也随着进水压力的增加而逐渐上升。膜通量与回收率成反比关系, 脱盐率与回收率成反比关系, 且回收率选择在 65% ~ 70% 时, 系统运行比较经济可靠。

3) 经过膜处理后, 淡水回用, 浓水可以进入蒸发结晶系统, 总的蒸发水量可减少 50% ~ 60%, 进入热法浓缩和结晶系统, 并将结晶器中的母液进行回流处理, 经两级膜浓缩系统处理后的废水投资和运行成本都有所降低。

参考文献 (References):

[1] 李延明, 张传平. 用时间序列与线性规划分析 2020 年中国的能源结构[J]. 工业技术经济, 2011(5): 102-110.
Li Yanming, Zhang Chuanping. Analysis of China energy structure in 2020 with time series & linear programming[J]. Journal of Industrial Technology Economy, 2011(5): 102-110.

[2] 王润得, 李叶然, 顾国泉, 等. 改进型化学沉淀法处理荆门热电厂脱硫废水[J]. 污染防治技术, 2012, 25(1): 13-15.
Wang Runde, Li Yeran, Gu Guoquan, et al. FGD wastewater treatment using improved chemical precipitation in Jingmen power plant[J]. Pollution Control Technology, 2012, 25(1): 13-15.

[3] 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.
Li Bojiao, Wang Xudong, Zhang Zhanmei, et al. Treatment and utilization of waste water from limestone-gypsum wet flue gas desulfurization[J]. Electric Power Technology and Environmental Protection, 2014, 30(2): 29-31.

[4] 陈泽峰, 冯铁玲. 电厂脱硫废水处理[J]. 工业水处理, 2006, 26(3): 86-88.
Chen Zefeng, Feng Tieling. Power plant desulfurization wastewater treatment[J]. Industrial Water Treatment, 2006(3): 86-88.

[5] 吴怡卫. 石灰石-石膏湿法烟气脱硫废水处理的研究[J]. 中国电力, 2006(4): 75-78.
Wu Yiwei. Study on wastewater treatment of limestone-gypsum wet FGD process[J]. Electric Power, 2006(4): 75-78.

[6] 马双忱, 于伟静, 贾绍广, 等. 燃煤电厂脱硫废水处理技术研究与应用进展[J]. 化工进展, 2016, 35(1): 255-262.

Ma Shuangchen, Yu Weijing, Jia Shaoguang, et al. Research and application progress of flue gas desulfurization (FGD) wastewater treatment technology in coal-fired plants[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(1): 255-262.

[7] 禾志强, 祁利明. 火力发电厂烟气脱硫废水处理工艺[J]. 水处理技术, 2010, 36(3): 133-135.
He Zhiqiang, Qi Liming. Wastewater treatment process of flue gas desulfurization in the power plant[J]. Technology of Water Treatment, 2010, 36(3): 133-135.

[8] 周卫青, 李进. 火电厂石灰石湿法烟气脱硫废水处理方法[J]. 电力环境保护, 2006, 22(1): 29-31.
Zhou Weiqing, Li Jin. Methods of treat waste water from limestone wet flue gas desulfurization in power plant[J]. Electric Power Environmental Protection, 2006, 22(1): 29-31.

[9] 刘海洋, 夏怀祥, 江澄宇, 等. 燃煤电厂湿法脱硫废水处理技术研究进展[J]. 水污染防治, 2016(10): 31-35.
Liu Haiyang, Xia Huaixiang, Jiang Chengyu, et al. Research advances in wet flue gas desulfurization wastewater treatment technology in coal-fired power plant[J]. Water Pollution Control, 2016(10): 31-35.

[10] 钟熙, 颜智勇. 电厂脱硫废水处理研究进展探讨[J]. 广州化工, 2015, 43(5): 58-59.
Zhong Xi, Yan Zhiyong. Research progress of desulfurization wastewater treatment in thermal power plants[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2015, 43(5): 58-59.

[11] 刘恩华, 王家富, 魏飞. 管式超滤+纳滤技术处理分散染料废水中试研究[J]. 水处理技术, 2015, 41(2): 96-99.
Liu Enhua, Wang Jiafu, Wei Fei. Pilot-scale study on the treatment of wastewater containing disperse dyes with tubular ultrafiltration membrane+nanofiltration[J]. Technology of Water Treatment, 2015, 41(2): 96-99.

[12] 左俊芳, 宋延冬, 王晶. 碟管式反渗透 (DTRO) 技术在垃圾渗滤液处理中的应用[J]. 膜科学与技术, 2011, 31(2): 110-115.
Zuo Junfang, Song Yandong, Wang Jing. Application of DTRO technology in the treatment of landfill leachate[J]. Membrane Science and Technology, 2011, 31(2): 110-115.

[13] 武江津, 刘桂中, 刘长虹. 膜分离技术在垃圾渗滤液处理中的研究与应用[J]. 膜科学与技术, 2007, 27(6): 1-5.
Wu Jiangjin, Liu Guizhong, Liu Changhong. Research and application of membrane technology in the treatment of landfill leachate[J]. Membrane Science and Technology, 2007, 27(6): 1-5.

[14] 龙国庆. 燃煤电厂湿法脱硫废水蒸发结晶处理工艺的选择[J]. 中国给水排水, 2013(24): 5-8.
Long Guoqing. Selection of evaporation crystallization treatment process of wastewater from wet FGD in coal fired power plant[J]. China Water & Wastewater, 2013(24): 5-8.

[15] 胡石, 丁绍峰, 樊兆世. 燃煤电厂脱硫废水零排放工艺研究[J]. 洁净煤技术, 2015 21(2): 129-133.
Hu Shi, Ding Shaofeng, Fan Zhaoshi. Zero release technology of desulfurization waste water in coal-fired power plant[J]. Clean Coal Technology, 2015 21(2): 129-133.