

# 燃煤电厂脱硫废水零排放的预处理技术研究

傅美强

盛发环保科技(厦门)有限公司, 福建 厦门 361022

**[摘要]** 简要介绍燃煤电厂脱硫废水零排放工艺概况, 重点论述预处理的工艺, 分析不同化学沉淀方法及固液分离技术的工艺原理、技术特点以及在脱硫废水零排放中的应用情况, 总结这些技术应用上存在的问题, 并提出提升和改善的建议。

**[关键词]** 脱硫废水; 零排放; 化学沉淀; 固废分离

DOI: 10.33142/hst.v2i2.455

中图分类号: X773

文献标识码: A

## Research on Zero Discharge Technology of Desulfurization Wastewater in Coal-fired Power Plant

FU Meiqiang

Shengfa Environmental Technology (Xiamen) Co., Ltd., Fujian Xiamen, 361022 China

**Abstract:** This paper briefly introduces the general situation of zero discharge process of desulphurization wastewater from coal-fired power plant, with emphasis on the pretreatment process, analyzes the process principle and technical characteristics of different chemical precipitation methods and solid-liquid separation technology, as well as their application in zero discharge of desulphurization wastewater, summarizes the existing problems in the application of these technologies, and puts forward some suggestions for improvement and improvement.

**Keywords:** Desulfurization wastewater; Zero discharge; Chemical precipitation; Solid waste separation

燃煤电厂使用石灰石-石膏湿法烟气脱硫系统运行时, 吸收剂在循环使用过程中盐分和悬浮物等杂质浓度越来越高, 为使杂质浓度不超过设计上限, 当其浓度达到一定值后需从系统中排出部分废水, 排出的这部分废水称为脱硫废水<sup>[1]</sup>。该废水含有钙、镁、硫酸根、氯等离子、悬浮物及重金属<sup>[2-3]</sup>, 常规采用化学沉淀法处理后达标排放<sup>[4]</sup>。随着我国水资源短缺和环境污染问题的加剧, 环保部颁布了火电厂污染防治政策, 对脱硫废水提出了更高的处理要求<sup>[5]</sup>。为满足国家和行业政策法规的要求, 燃煤电厂脱硫废水零排放势在必行。

脱硫废水水质复杂, 要达到零排放的目的, 就要根据不同污染物的特征, 进行分段处理, 主要包括预处理、浓缩减量 and 蒸发固化三段<sup>[1]</sup>。其中预处理主要去除废水中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和悬浮物, 预处理出水或进入浓缩减量段, 或直接进行固化处理; 浓缩减量是在一定程度上分离废水的盐分和水分, 使废水浓缩, 废水量降低; 蒸发固化是将浓缩处理产生的浓缩液进行蒸发, 产生结晶物和蒸汽, 使盐分 and 水分彻底分离, 达到零排放的目的。在脱硫废水零排放工艺中, 预处理是浓缩减量与蒸发固化的基础, 是整体工艺稳定运行的重要保障<sup>[6-7]</sup>。

### 1 预处理的工艺流程

脱硫废水预处理的目的主要是软化废水, 常采用化学沉淀法, 加入适当的药剂如烧碱、生石灰、碳酸钠等, 与废水中的金属离子反应生成沉淀物, 通过混凝沉淀和过滤进行固液分离, 以去除废水中的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  硬度离子及重金属离子和硫酸根等离子。预处理避免了废水在浓缩减量或蒸发固化段频繁形成结垢并造成污堵, 影响整体工艺的稳定运行。

在工程应用中, 预处理工艺流程如图 1 所示。

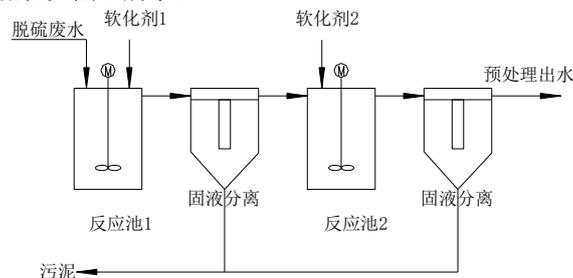


图 1 脱硫废水零排放预处理示意图

Fig.1 Schematic diagram of the pretreatment of zero discharge of desulfurization wastewater

为充分软化废水，预处理一般分两级进行。其中，一级反应主要是废水中的  $Mg^{2+}$  与软化剂中的  $OH^-$  发生化学沉淀生成氢氧化镁悬浊液<sup>[8]</sup>。因脱硫废水组分复杂，分散系中常夹带着其他沉淀组分，这些沉淀物通过混凝沉淀和过滤发生固液分离形成污泥排出，上清液进入二级反应。

二级反应主要是废水中的  $Ca^{2+}$  在加入软化剂后生成结晶离子，在静电作用下缔合成晶核，并不断成长为沉淀微粒<sup>[9]</sup>。沉淀颗粒大小取决于晶核形成和晶粒成长的相对速度，如果形成晶核速度较快，过度消耗溶液中的过饱和溶质，大量的微晶难以长大，最后形成难以沉淀的细小胶状颗粒。反之，可获得较大沉淀颗粒，且其定向排列形成晶形沉淀。

在这两级化学沉淀过程中，由于化合物的溶度积常数差异较大，生成的沉淀物晶体特点不同，所需的固液分离技术也不同。因此，预处理需根据化学沉淀方法及固液分离技术的原理、适用条件进行具体研究与设计。以下对不同类型的化学沉淀方法及固液分离技术进行分析。

## 2 化学沉淀方法

化学沉淀方法根据加入沉淀剂的不同，主要有氢氧化钙-碳酸钠法、氢氧化钙-硫酸钠法、氢氧化钠-碳酸钠法、氢氧化钙-二氧化碳法四种类型。工程技术上常采用的沉淀剂有石灰、纯碱和芒硝等。

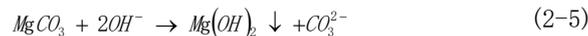
### 2.1 氢氧化钙-碳酸钠法

该法主要在一级反应中，氢氧化钙电离生成  $OH^-$  与  $Ca^{2+}$ ，与废水中的  $Mg^{2+}$  和  $SO_4^{2-}$  生成相应的氢氧化镁、硫酸钙沉淀，具体的化学反应如下：



$Mg(OH)_2$ 、 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  沉淀的溶度积常数分别为  $5.61 \times 10^{-12}$ 、 $7.10 \times 10^{-5}$ 。根据热力学原理<sup>[10]</sup>，加入废水中氢氧化钙使废水中的离子积  $Q_i > K$ ，即  $\Delta G > 0$ ，反应向生成氢氧化镁、硫酸钙沉淀的方向进行。

由于  $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$  沉淀的溶度积常数分别为  $4.96 \times 10^{-9}$ 、 $6.82 \times 10^{-6}$ 。因此，在二级反应中，加入的碳酸钠，主要与溶液中的  $Ca^{2+}$  反应，生成碳酸钙沉淀。但一级出水如果含有浓度较高的  $Mg^{2+}$ ，也会相应生成碳酸镁，且碳酸镁在较高 pH 下不稳定<sup>[11]</sup>，将转化为氢氧化镁沉淀，化学反应式如下所示。



在此方法应用过程中，溶液中含有大量的强电解质会使氢氧化钙和碳酸钠的溶解度增大，从而增大加药量。因此对，不能单独根据溶度积常数简单算出加药量，需综合考虑水质情况。

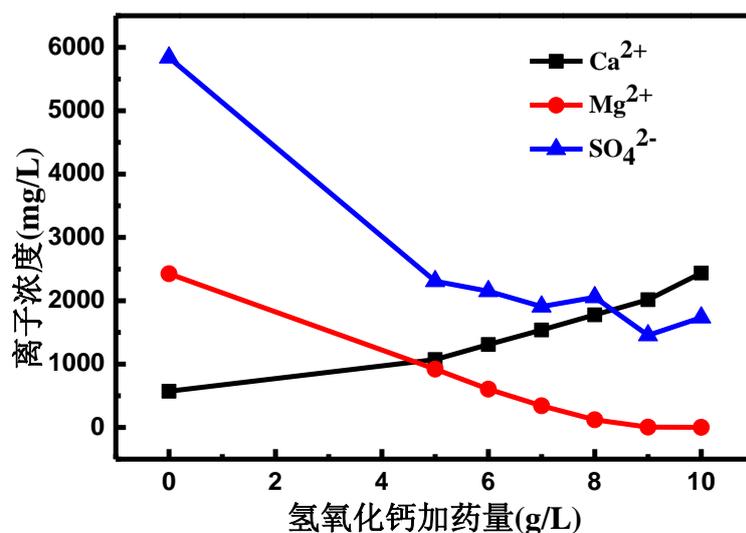


图2 离子浓度随氢氧化钙加药量的变化

Fig.2 The profile of ion concentration at different dosage of  $Ca(OH)_2$

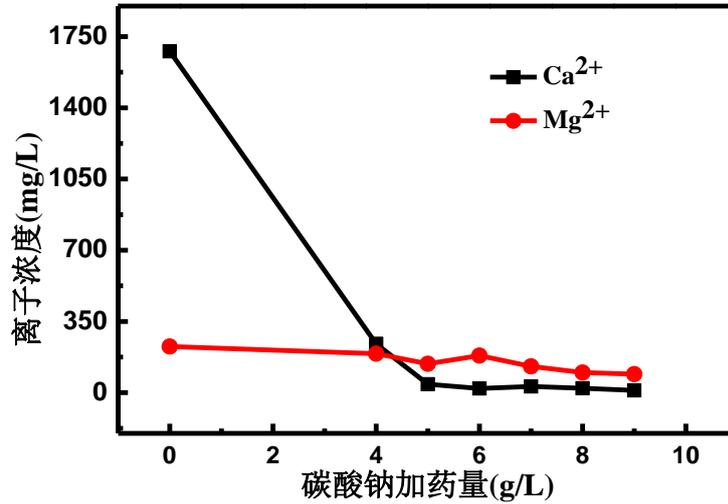


图3 离子浓度随碳酸钠加药量的变化

Fig.3 The profile of ion concentration at different dosage of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

采用广西某火电厂的脱硫废水，使用该方法研究不同加药量的反应。由图2可知，增大氢氧化钙加入量，Mg<sup>2+</sup>与SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度逐渐降低。从图3可以看出，在较低Mg<sup>2+</sup>浓度下，碳酸钠能有效去除溶液中Ca<sup>2+</sup>。但在一级反应中Ca<sup>2+</sup>浓度有所上升，去除Mg<sup>2+</sup>的同时，会增加二级软化碳酸钠的加药量。且当废水中的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>溶度较低时，Ca<sup>2+</sup>浓度增幅变大。具体应用中，为避免一级反应Ca<sup>2+</sup>浓度上升，采用氢氧化钠代替氢氧化钙。考虑碳酸钠去除Ca<sup>2+</sup>的成本较高，相关研究提出利用硫酸钠或者二氧化碳代替，以下对这三种软化方法进行分析。

### 2.2 氢氧化钙-硫酸钠法

该法是在二级反应中，采用硫酸钠代替碳酸钠，但由于硫酸钙的溶度积pK<sub>sp</sub>较小，需加入过量的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>，才能对Ca<sup>2+</sup>进行有效的去除，以下是一级反应后脱硫废水采用硫酸钠软化的实验结果。

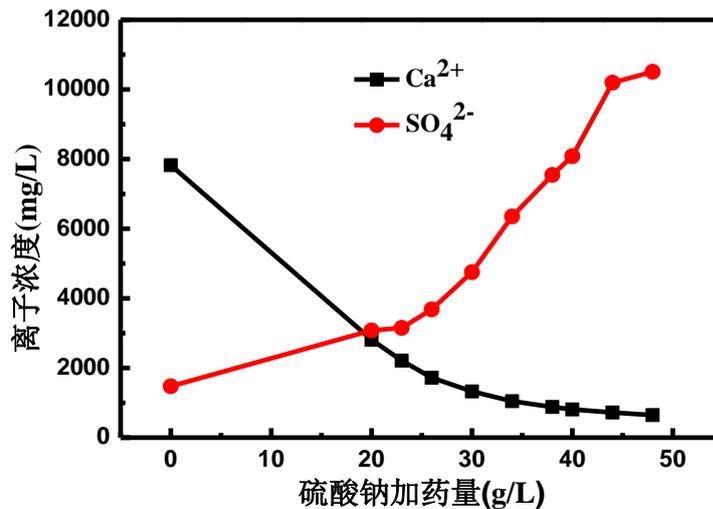


图4 离子浓度随硫酸钠加药量的变化

Fig.4 The profile of ion concentration at different dosage of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

从图4可知，Ca<sup>2+</sup>浓度从8000mg/L降为到2000mg/L时，所需的硫酸钠加药量较少；当Ca<sup>2+</sup>浓度低于1500mg/L后，进一步降低Ca<sup>2+</sup>浓度所需的硫酸钠量需大大增加。该法适用于Ca<sup>2+</sup>浓度较高情况，但其出水的Ca<sup>2+</sup>浓度较高，需进一步去除。

### 2.3 氢氧化钠-碳酸钠法

该法主要是在一级反应中利用氢氧化钠代替氢氧化钙的加药，利用溶解性较好的氢氧化钠对Mg<sup>2+</sup>进行去除。

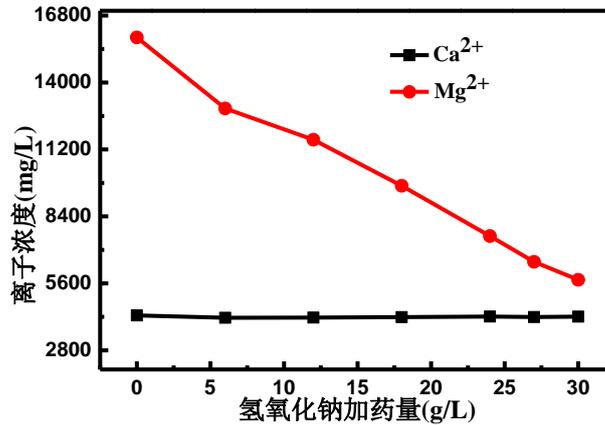
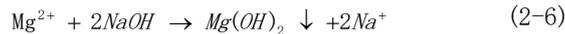


图5 离子浓度随氢氧化钠加药量的变化

Fig.5 The profile of ion concentration at different dosage of NaOH

由图5结果可知, 氢氧化钠能有效去除脱硫废水中的Mg<sup>2+</sup>且不会造成Ca<sup>2+</sup>浓度的上升。

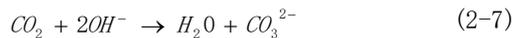


根据以上化学反应式, 若对相同摩尔量的镁离子进行去除, 氢氧化钠的加药量是氢氧化钙的1.08倍, 但药剂成本却要高4倍左右。因此, 需根据脱硫废水的具体水质, 确定相应的沉淀方法。

#### 2.4 氢氧化钙-二氧化碳法

该法是在一级反应中提高碱度, 再通入CO<sub>2</sub>, 使溶解在废水中的CO<sub>2</sub>与OH<sup>-</sup>生成CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, 以此来代替碳酸钠加药。

该法在脱硫废水二级软化过程中, 需先消耗废水中的OH<sup>-</sup>, 才能对钙离子进行去除。二级反应过程中, 当溶液pH降低时, CO<sub>2</sub>在水中的溶解平衡趋向于生成HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 无法发挥沉淀钙离子作用。当溶液呈弱酸性时, 有效反应成分CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>也转化为HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 甚至促进部分碳酸钙沉淀溶解。因为废水一级出水中含有的OH<sup>-</sup>浓度有限, 所以CO<sub>2</sub>转化为CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, 从而沉淀钙离子的量也有限。该法仅适用于含低浓度Ca<sup>2+</sup>的脱硫废水软化。



#### 2.5 不同软化工艺对比

综上所述, 表1对以上不同的软化方法进行总结。具体应用需结合脱硫废水的水质特点进行确定。

表1 不同沉淀方法的比较

Table 1 The comparison of different precipitation methods

类型	应用情况		主要缺点
	适用	出水	
氢氧化钙-碳酸钠	Mg <sup>2+</sup> 与SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 摩尔浓度相近	Ca <sup>2+</sup> 、Mg <sup>2+</sup> 浓度低	加药量不易确定
氢氧化钙-硫酸钠	Ca <sup>2+</sup> 浓度较高	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 浓度较高	加药量较大
氢氧化钠-碳酸钠	Mg <sup>2+</sup> 浓度较低	Mg <sup>2+</sup> 浓度较低	加药成本较高
氢氧化钙-二氧化碳	pH较高, Ca <sup>2+</sup> 浓度较低	Ca <sup>2+</sup> 浓度较高	软化效果不明显

### 3 固液分离技术

脱硫废水的固液分离是去除化学沉淀法生成的沉淀物, 降低废水浊度, 满足后续处理单元的水质条件, 主要包括混凝沉淀和过滤两类<sup>[14]</sup>, 在脱硫废水处理中用到的主要有混凝沉淀、压滤、管式微滤三种类型, 以下进行对比分析。

#### 3.1 混凝沉淀

混凝沉淀分为混凝和沉淀两个过程, 混凝是通过投加混凝剂, 使化学沉淀反应生成的沉淀微粒脱稳, 形成小的絮凝体; 辅以帮助凝剂的作用, 在不同的水力条件下形成较大的矾花, 达到絮凝的目的<sup>[15]</sup>。脱硫废水在完成混凝后, 进入

沉淀过程。常用的沉淀过程主要有自由沉淀、絮凝沉淀、拥挤沉淀及压缩沉淀四种类型，具体以哪种类型为主，需通过悬浮液浓度及絮凝性确定。

混凝沉淀的流程如图 6，具体的构造设计需根据颗粒物的沉淀类型确定。

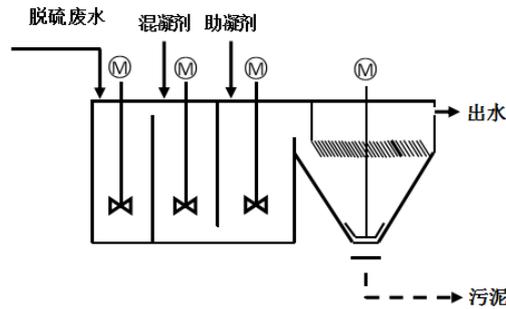


图 6 混凝沉淀工艺示意图

Fig.6 Schematic diagram of coagulation and sedimentation process

该技术在实际应用中，常出现污泥负荷过大现象，导致池体积泥、管路堵塞、电机过载等问题。此外，混凝沉淀对细小颗粒物的拦截作用不大，出水水质不能满足后续处理单元的要求。鉴于以上原因，工程实践在脱硫废水固液分离中常选择过滤技术，来补充甚至取代混凝沉淀。

### 3.2 压滤

压滤是过滤的一种类型，常采用污泥脱水设备对化学沉淀反应后的悬浮液进行压滤<sup>[14]</sup>，强制污泥中的水分通过过滤膜片，形成滤液流出，而固体颗粒被截留在板框中成为滤饼，从而实现固液分离。具体流程如图 7。

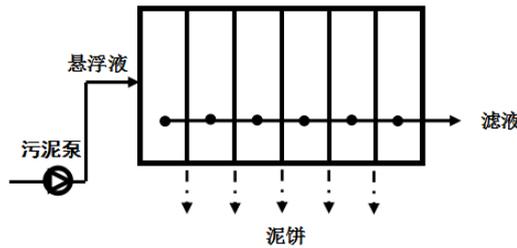


图 7 压滤工艺示意图

Fig.7 Sketch map of pressure filtration process

压滤技术主要有以下特点：

- (1) 能耐受较高的固含量，常应用于处理沉淀性能不好的悬浮液；
- (2) 设备大多属于间歇操作，在连续处理流程中较难适应；
- (3) 故障率相对较低，但在脱硫废水处理中，滤布易被腐蚀，滤布的机械损伤较严重，需常更换滤布。

### 3.3 管式微滤

管式微滤也是过滤技术的一种，采用内压错流进行膜过滤<sup>[15-16]</sup>。运行时，膜管内料液在泵的作用下，流速达每秒数米，适用于较低固体含量的处理段，工艺流程如图 8。

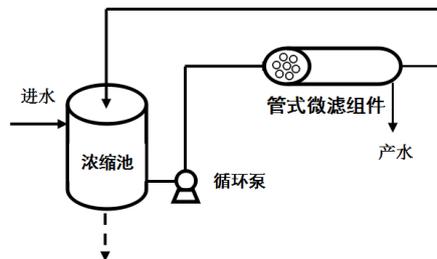


图 8 管式微滤示意图

Fig.8 Schematic diagram of tubular microfiltration

由于脱硫废水经化学沉淀形成的悬浮液含有胶状沉淀与晶形沉淀，对管式微滤膜具有一定的机械损伤，因此，在具体设计应用中需考察管式微滤膜适用于哪个工段。

### 3.4 不同固液分离技术的比较

综上，工程中的固液分离技术，需根据化学沉淀后悬浮液的固含量及性质进行选择<sup>[17-18]</sup>，并应用于不同的工段中。表2对不同类型的固液分离技术进行对比。

表2 不同固液分离技术的比较

Table 2 The comparison of different solid-liquid separation technologies

类型	应用情况		主要缺点
	适用	出水	
混凝沉淀	含固率适中	颗粒含量较高	耐受范围较小
压滤	含固率较高	颗粒含量适中	不连续，滤布易损
管式微滤	含固率较低	颗粒含量较低	膜材料易损伤

## 4 总结与建议

目前，脱硫废水零排放的工艺多处于实验室研发与项目试验阶段。预处理技术的研究及应用是零排放整体稳定运行的重要保障，本文从化学沉淀和固液分离方面进行分析，着重对不同类型的化学沉淀方法及固液分离技术进行探讨，并得出以下结论与建议：

(1) 不同化学沉淀方法的确定，需根据脱硫废水水质情况进行选择。不同的固液分离技术，需根据软化后悬浮液的沉淀颗粒物含量及性质进行设计；

(2) 不同的软化方法及固液分离技术具有各自的适用条件，可根据具体的需求进行组合与集成，达到预期的软化目的，使预处理出水满足后续处理单元的要求；

(3) 目前的研究缺少不同加药方式对溶液体系中离子活度的影响研究，建议在后续研究中进行补充。对脱硫废水化学沉淀后形成悬浮液性质的研究也较少，该内容对预处理的选择甚为关键，建议对其进行专题研究与实验。

### [参考文献]

- [1] 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]. 处理技术,2017(6):29-33.
- [2] 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(1):255-262.
- [3] 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(3):133-135.
- [4] 朱法华. 《火电厂污染防治可行技术指南》(HJ 2301—2017)解读[J]. 环境影响评价,2018(2):26.
- [5] 杜娟,陈镇,吴玉龙,等. 用MgSO<sub>4</sub>制备不同水合碳酸镁晶体及晶体转变过程[J]. 硅酸盐学报,2012(9):1321-1326.
- [6] 侯钰,桑军强,李本高. 反渗透膜污染成因与防治[J]. 工业用水与废水,2008(01):23-26.
- [7] 王治安,林卫,李冰. 脱硫废水零排放处理工艺[J]. 电力科技与环保,2012(6):37-38.
- [8] 王东辉,刘文礼,王治帅,等. 压滤机的主要特征及发展历程[J]. 矿山机械,2015(10):1-5.
- [9] 马晓明,康飞宇. UHMWPE管式微滤膜的过滤性能研究[J]. 过滤与分离,2003(2):20-21.
- [10] 姚公弼. 固液分离的应用和发展概况[J]. 过滤与分离,1994(2):1-4.

[基金项目]: 福建省科技计划工业引导性(重点)项目(2016H0042); 厦门市科技计划项目(2017S0065)

作者简介: 傅美强,(1983.07.22-)男,福建省厦门市,工程师,主要从事脱硫废水处理技术的设计工作.