

# Research Progress of Desulfurization Wastewater Treatment Technology in Thermal Power Plant

Wei Wang<sup>1,2</sup>, Xiaodan Ma<sup>1</sup>, Fanfu Zeng<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Materials Science and Engineering of Tianjin Polytechnic University, Tianjin

<sup>2</sup>Delan Water Technology CO, LTD., Urumqi Xinjiang

Email: wangwei7126@126.com

Received: Nov. 16<sup>th</sup>, 2018; accepted: Dec. 2<sup>nd</sup>, 2018; published: Dec. 14<sup>th</sup>, 2018

---

## Abstract

With the proposal of “the 13<sup>th</sup> Five-Year Plan” to improve the wastewater discharge standards of various factories, as a thermal power plant with high discharge water, the near-zero discharge of wastewater becomes an inevitable trend. Because of its complex composition, high turbidity, high hardness and difficulty in reuse, flue gas desulfurization wastewater from thermal power plant has become one of the key factors restricting the realization of near-zero discharge of thermal power plant wastewater. Aiming at the problem of desulfurization wastewater treatment in thermal power plant, the research status of near-zero discharge treatment device for desulfurization wastewater at home and abroad is briefly described from two aspects of pretreatment and advanced treatment, which provides a reference for near-zero discharge of desulfurization wastewater in thermal power plant.

## Keywords

Thermal Power Plant, Desulfurization Wastewater, Near-Zero Emission, Process

---

# 火电厂脱硫废水处理工艺研究进展

王 薇<sup>1,2</sup>, 马晓丹<sup>1</sup>, 曾凡付<sup>2</sup>

<sup>1</sup>天津工业大学, 材料科学与工程学院, 天津

<sup>2</sup>德蓝水技术股份有限公司, 新疆 乌鲁木齐

Email: wangwei7126@126.com

收稿日期: 2018年11月16日; 录用日期: 2018年12月2日; 发布日期: 2018年12月14日

## 摘要

“十三五计划”提出提高各工厂的废水排放标准，作为高排放水量的火电厂，其废水近零排放是必然趋势。火电厂烟气脱硫废水因成分复杂、高浊度、高硬度、回用困难，成为制约火电厂废水“近零排放”实现的关键因素之一。本文针对火电厂中脱硫废水处理问题，从预处理和深度处理两方面简述了国内外实现脱硫废水近零排放处理装置的研究现状，为火电厂脱硫废水的近零排放提供参考。

## 关键词

火电厂，脱硫废水，近零排放，工艺

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

至今，我国依然是一以燃煤发电为主的国家。2017年，全国火电机组的平均供电煤耗已达到 309 g/kWh，发电量占全国发电量的 57%。但燃煤发电会产生大量的烟尘、SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub> 和 CO<sub>2</sub>，直接排入大气中会影响农作物、建筑和人体健康。所以需要火电厂排放的 SO<sub>2</sub>、烟尘等大气污染物进行处理后再排放。当前超低排放要求 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 和烟尘的排放限制分别为 35、50、10 mg/Nm<sup>3</sup>，为历史排放标准最高、世界最严的中国标准。目前我国常用的脱硫技术是石灰石-石膏湿法烟气脱硫(FGD)技术，是目前工艺技术最成熟的标准脱硫工艺技术，在已经投运或正在计划建设的脱硫系统中，比例达 80%左右。因其工艺涉及到一系列复杂的物理和化学过程，所以其废水水质复杂，包含重金属等一类污染物，不能直接排放。因此，本文针对火电厂中脱硫废水处理问题，从预处理和深度处理两方面简述了国内外实现脱硫废水近零排放处理装置的研究现状，为火电厂脱硫废水的近零排放提供参考。

## 2. 湿法脱硫废水来源及水质特点

湿式石灰石-石膏烟气脱硫技术涉及到一系列复杂的物理和化学过程，其中脱硫塔是影响脱硫反应的主要部分，而脱硫废水是维持脱硫塔中盐平衡必须排出的废水。因为脱硫塔浆液内的水在不断循环的过程中，会富集重金属元素和 Cl<sup>-</sup>等，容易造成设备腐蚀和降低脱硫速率。所以严格控制脱硫塔中 Cl<sup>-</sup> (<20 g/L)和重金属离子的浓度，将部分浆液排出。其中原烟气、脱硫塔中补水溶盐导致脱硫废水具有高盐性，燃烧煤种、原烟气、浆液、石灰石的品质、工艺水补水携带的杂质导致脱硫废水具有水质波动大、结垢性、腐蚀性的特征[1]。

脱硫废水中的主要污染物是悬浮物(SS)、微量重金属(汞、镉等)、过饱和的亚硫酸盐类。其水质特点见表 1。这些杂质与电厂的其它工业废水性质完全不同，所以应进行单独处理。现在国内常用的脱硫废水处理工艺流程基本分为预处理(无害化处理)和深度处理(回用) [2] [3] [4] [5]。

## 3. 预处理

因脱硫废水呈酸性，悬浮物含量高、高硬度的特点，不进行预处理，降低其硬度，会导致深度处理设备结垢、腐蚀、积盐等，降低设备使用年限。

**Table 1.** Quality of the desulfurization waste water in a power plant mg/L**表 1.** 某电厂脱硫废水水质特点

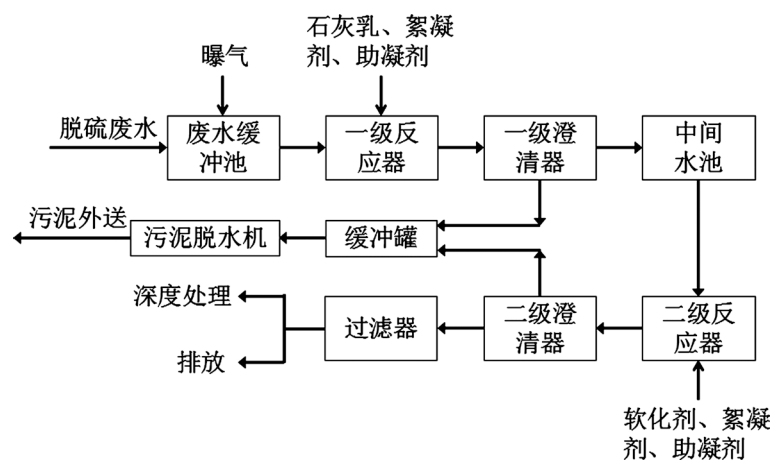
项目	数值	特征
pH	4~6.7	酸性
悬浮物	10,000~15,000	灰分、惰性物质、沉淀物
Ca <sup>2+</sup> 、Mg <sup>2+</sup>	1357、4237	主要金属离子
Cl <sup>-</sup>	5000~20,000	含盐量高
SiO <sub>2</sub>	76~100	含量高
TOC	15~30	----
金属污染物	微量(<30)	含第一类污染物(汞、铅、镍)

### 3.1. 常规预处理

现在国内外常用的预处理工艺流程[6] [7]是原水→混凝→沉淀澄清→过滤。

脱硫废水在一级反应器中进行 pH 值调整(最佳在 6.5~7.5), 再投入混凝剂(常用有铝盐、铁盐和高分子絮凝剂)和助凝剂, 经过混合、凝聚、絮凝等作用形成大颗粒絮凝物, 经过一级澄清器, 去除絮凝物的脱硫废水进行沉淀软化, 即降低水的硬度(常用为化学软化法), 澄清池中水中悬浮颗粒在重力作用下, 从水中分离开来。最后脱硫废水中一些细小的悬浮物经过滤器除去, 其水质达标后排放或进行深度处理, 回收利用。工艺过程中的絮凝物和沉淀经脱水后, 外送填埋。

其中国内已投产的河源电厂使用此预处理系统(图 1), 经预处理后脱硫废水的水质, 悬浮物及重金属离子可以有效去除, Ca<sup>2+</sup>浓度 < 5 mg/L, 各项指标基本符合《污水综合排放标准》二级标准要求。但此预处理过程存在过程不易控制, 受水质、加药量、水温、水和混凝剂的混合速度等多种因素影响, 水质的不同影响加药量的多少, 药量的多少直接影响水的剩余浊度, 水温较低影响絮凝物的形成; 高投资、高药耗、化学污泥多等缺点。

**Figure 1.** Diagram of typical pretreatment process for desulfurization wastewater**图 1.** 典型脱硫废水预处理工艺流程

### 3.2. 膜法预处理

膜法技术因为其占地面积小、低药耗、处理水质等优点在火电废水处理中得到越来越多的应用。

在脱硫废水预处理中，微滤膜因技术成熟、产水通量稳定、价格较低等优点使用较多。

### 中和软化 + 微滤

微滤膜主要截留 0.1~1  $\mu\text{m}$  的颗粒，其通过筛分机理截留悬浮物、细菌和大分子，允许无机盐通过。其工艺流程是：首先以确定的最佳药剂量的氢氧化钠和碳酸钠作为软化药剂去除废水中的金属离子( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ )和  $\text{SiO}_2$ ，处理后的脱硫废水直接进入微滤系统进行固液分离。此工艺对脱硫废水中的金属离子( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ )和  $\text{SiO}_2$  有较优的去除效果，且处理后的产水悬浮物颗粒粒径明显降低，水质良好( $\text{NTU} < 0.2$ 、膜污染指数  $\text{SDI} < 4.0$ )，系统运行稳定。

## 4. 深度处理

经预处理的脱硫废水虽然各项指标基本符合《污水综合排放标准》二级标准要求，可以达到排放标准，但是随着国家环境排放标准的日趋严格和为真正达到火电厂废水近零排放、梯度回用的目的，就必须进行进一步的深度处理。目前，脱硫废水深度处理工艺主要有热蒸发处理工艺(蒸发结晶和烟道蒸发技术)和膜处理技术，各项工艺参数比较见表 3。

### 4.1. 蒸发结晶技术

对于水质复杂的脱硫废水，蒸发结晶处理技术[8] [9] [10]是目前比较可行并有工程应用实例的技术。蒸汽结晶技术就是将预处理过后的脱硫废水通过蒸发器及干燥装置，将冷凝水回用，剩余废水进入结晶系统，形成固体盐和其他固体废物，可打包外送。其中蒸发结晶技术的最重要的核心工艺是蒸发，有多效立管降膜蒸发系统、降膜式机械蒸汽压缩再循环蒸发技术、卧式薄膜喷淋/MVC 蒸发系统，脱硫废水蒸发结晶处理工艺比较见表 2。

在蒸发结晶技术中，多效立管降膜蒸发系统是其中比较传统的工艺。在国内已投产的火电厂中深度处理脱硫废水使用该技术的是河源电厂[11]，其蒸发技术使用的是四效立管强制循环蒸发技术，其出水水质优异( $\text{TDS} < 30 \text{ mg/L}$ )且稳定，直接回用至电厂循环冷却水系统。但运行能耗高，对预处理水质要求高。

Table 2. Comparison of evaporative crystallization process for desulfurization wastewater

表 2. 脱硫废水蒸发结晶处理工艺比较

项目	多效立管降膜蒸发系统	降膜式机械蒸汽压缩再循环蒸发技术(MVR)	卧式薄膜喷淋/MVC 蒸发系统
蒸发系统特点	管束立式布置；蒸汽走立管外，浓液走立管内；蒸汽直接从上部引入管束立式布置	蒸汽只在启动阶段需要；蒸汽经压缩后引入；消耗电能	管束卧式布置；废水浓液走壳相(管外)，蒸汽走立管内；蒸汽经压缩后引入
缺点	浓液易分布不均；系统操作严格；稳定性较差；占地面积大	需要定期更换机械密封；一次性投资高	布水必须均匀
管内结垢	易结垢难清理——加晶种	结垢量少	不存在管内积垢
能耗	高能耗	低能耗	低能耗
适用范围	结垢率较低的液体	浓度较高、易结垢液体	浓度较高、易结垢液体

在蒸发结晶技术中，卧式薄膜喷淋/MVC 蒸发系统因其低能耗、不易结垢的特点是目前国内外使用最多的蒸发技术[12]。在美国为脱硫废水提供蒸发结晶技术的主要厂家有 Aquatech、HPD、GE 和 GEA，目前国内技术不够成熟。在国内已投产的火电厂中深度处理脱硫废水引进该技术的是恒益电厂，工艺流程为：预处理水 - 卧式 MVC 系统 - 双效 MED 蒸发 - 卧式圆盘结晶器 - 立式圆盘干燥器，其运行能耗较

低,能够梯级利用各级余热热效,且出水水质良好( $\text{NTU} < 0.05$ ),直接回用至电厂循环冷却水系统。

## 4.2. 膜处理技术

膜处理技术主要包括反渗透法、纳滤法和正渗透法。

反渗透膜(RO)孔径  $< 1 \text{ nm}$ ,以压力差为推动力,将废水中的水分子透过膜,其他杂质留在浓水侧,截盐率  $> 99\%$ ,是目前最主要的海水、盐水脱盐工艺[13] [14]。目前用于脱硫废水的反渗透膜类型主要有普通卷式 RO 膜、DTRO(碟管式反渗透膜)和 ATRO(网管式反渗透膜)。但其需要的压力较高,且对预处理的水质要求严格。

纳滤膜(NF)的孔径为  $1\sim 2 \text{ nm}$ ,介于超滤膜和反渗透膜之间,对高价阴离子盐溶液的截留大于低价阴离子盐溶液[15]。庞胜利[16]等人在华能玉环电厂的中试试验中,采用纳滤膜分离脱硫废水中一价离子和二价离子,试验证明纳滤膜对二价离子( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 等)截留率  $> 98\%$ ,将一、二价离子有效分离。使用纳滤膜能够有效减少药耗量及化学污泥,水质良好。

正渗透膜(FO)是根据膜两侧的渗透压为驱动力,通过配置浓度比脱硫废水更高的汲取液,使水从低渗透压侧渗透至高渗透压侧。正渗透具有低能耗(低操作压力)、低强度要求、低污染的优点,目前用于脱硫废水的正渗透膜类型主要有螺旋卷式 FO 膜和板框式 FO 膜。但目前工艺汲取液的分离与回收是正渗透膜的主要障碍,能耗较高,汲取溶质难以回收、无法实现完整的循环利用[17] [18]。

以上三种工艺中,根据目前市场情况,正渗透和纳滤膜处于发展中,技术不够成熟,反渗透膜由于技术成熟、投资成本较低,设备集装化程度高、安装简单等优点,市场占有率逐渐加大英文经预处理的脱硫废水虽然各项指标基本符合《污水综合排放标准》二级标准要求,可以达到排放标准,但是随着国家环境排放标准的日趋严格和为真正达到火电厂废水近零排放、梯度回用的目的,就必须进行进一步的深度处理。目前,脱硫废水深度处理工艺主要有热蒸发处理工艺(蒸发结晶和烟道蒸发技术)和膜处理技术,各项工艺参数比较见表 3。

**Table 3.** Comparison of desulphurization wastewater treatment technologies

**表 3.** 脱硫废水处理工艺

项目	膜处理技术	烟道气处理技术	蒸发结晶技术
总投资(万元)	>5000	750	>6000
占地面积	系统较小,无需专用厂房	系统较小,无需专用厂房	系统较小,无需专用厂房
工艺特点	预处理要求高;系统简单,易操作、控制和维护,工艺成熟,设备投资高	可靠性高,自动化程度高,无需其他能源,同时提高机组脱硫效率和除尘效率,但其运行不稳定,处理水量较小	系统回收率较高,降低了传热面结垢可能,减少了抵制剂投加量;蒸发回收水水质较好。但其运行所需能耗较高
运行要求	自动化	自动化	自动化
运行成本	高	低	低
处理结果	近零排放	近零排放	近零排放

## 4.3. 烟道蒸发技术

烟道蒸发技术是利用喷嘴将脱硫废水雾化,在烟道中利用烟气余热将废水完全蒸发,废水中的不溶物、盐类、烟尘等转化为结晶物或盐类被除尘器捕集[19] [20] [21] [22]。来自日本三菱日立电力的旋转喷雾干燥工艺因初投资低、占地面积小、处理每吨废水的成本低、运行简单灵活,且无副产品生成的优点在应用于临汾热电有限公司脱硫废水零排放系统改造工程中,经 72 小时连续运转,各项指标满足且优于



设计要求, 该工艺适用于脱硫废水水量较小的中小型企业。

#### 4.4. 生物处理技术

生物处理技术是一种厌氧生物膜处理技术, 该技术采用两个反应器, 反应器里面填充多孔活性炭作为媒介, 在活性炭上让选择好的微生物生长形成生物膜, 在去除硒, 汞, 砷, 和氮氧化物有很好的处理效率, 常和化学沉淀法组合使用。目前主要技术是美国 GE 水处理公司的 ABmet、InfilcoDegremont 公司的 IBIO 技术。目前国内生物处理技术不成熟, 尚未有工程实例[23]。

#### 4.5. 各工艺组合实例

##### 4.5.1. 三联箱 + 树脂软化 + 反渗透 + 正渗透 + 蒸发结晶

华能长兴电厂将膜处理技术和蒸发技术结合处理脱硫废水。其水质特征是来水化学需氧量(COD)  $\leq 100$  mg/l,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 浓度在 1000~3000 mg/L, TDS 在 20~25 g/L 左右, 其最大处理水量为 26.4 m<sup>3</sup>/h。其脱硫废水经软化处理后, 水的钙镁硬度基本为零, 达到了膜处理系统的进水水质要求, 膜处理系统由两级反渗透和三套并列的 MBC 膜组成, 其出水水质达到了回用的标准(TDS  $\leq 50$  mg/L), 剩余浓水经 TVC 结晶单元处理, 最终生成结晶盐, 进行出售。该电厂达到了脱硫废水近零排放的目的, 其废水处理运行成本约为 15~30 元/t, 存在投资较大、运行费用较高、占地面积较大的缺点。

##### 4.5.2. 双碱法 + 双膜法 + 烟道蒸发

焦作万方铝业热电厂采用双碱法预处理系统去除脱硫废水中的硬度离子、大部分悬浮固体颗粒、重金属等, 出水澄清达到双膜法的进水水质要求。双膜法淡化减量系统由微滤和反渗透组成, 该系统出水直接回用至锅炉补给水系统或循环水系统, 减少电厂水耗。反渗透浓水利用锅炉烟气余热进行蒸发结晶, 无需电厂其他热源, 降低了电厂能耗, 蒸发水回收于脱硫系统, 该工艺采用了烟气余热蒸发, 减少了投资, 节省了能耗, 占地面积小, 运行成本低, 使燃煤电厂实现了脱硫废水零排放。

### 5. 结论

综上所述, 不同火电厂脱硫废水的水量水质不同, 应对于不同的工况情况下选用合适的工艺进行组合, 部分火电厂可以在原有设备上优化, 控制加药量, 达到系统安全稳定运行且降低运行成本的目的。深度处理后的水可以回用至电厂循环冷却水系统, 达到标准的结晶盐可以出售或者转化为化学试剂出售。

### 基金项目

国家重点研发计划资助(2016YFC400509)。

### 参考文献

- [1] 张春桃, 王鑫, 王海蓉, 梁文懂. 燃煤电厂脱硫废水的零排放处理技术[J]. 化工环保, 2016, 36(1): 30-35.
- [2] 李行, 陆海伟, 黄河清. 燃煤电厂湿法脱硫废水零排放处理工艺[J]. 广东化工, 2018, 45(18): 135-136.
- [3] 李牧, 吴文景, 华志刚, 陈以明, 李继宏, 吴水木. 燃煤电厂脱硫废水零排放技术概述[J]. 电站系统工程, 2018, 34(05): 78-80+82.
- [4] 南国英, 崔笑颖, 代学民, 卢颖, 任淑萍. 湿法烟气脱硫废水处理技术的研究进展[J]. 化工管理, 2018(16): 125-126.
- [5] 代学民, 卢颖, 南国英, 崔笑颖, 任淑萍. 湿法烟气脱硫废水主要处理技术的问题及建议[J]. 绿色科技, 2018(10): 60-62.
- [6] 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, 28(6): 37-38.

- [7] 史德佩, 周然. 略论燃煤电厂脱硫废水零排放处理与预处理的软化技术[J]. 山东工业技术, 2018(21): 88.
- [8] 唐刚, 龙国庆. 卧式 MVC 蒸发/结晶处理电厂高含盐废水并回用[J]. 中国给水排水, 2013, 29(8): 94-96.
- [9] Daniel, B.G., Timothy, V.B. and Meagan, S.M. (2018) Technoeconomic Optimization of Emerging Technologies for Regulatory Analysis. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **6**, 2370-2378. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03821>
- [10] 崔丽. 火力发电厂脱硫废水深度处理工艺的应用[J]. 吉林电力, 2018(5): 47-49+52.
- [11] 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, 29(24): 5-8
- [12] 曹蕃. 火电厂废水零排放技术研究进展[J]. 工业用水与废水, 2018, 49(3): 6-11
- [13] 胡大龙, 降晓艳, 张宁, 蒋路漫, 王园园, 许臻, 葛红花, 周振. 燃煤电厂脱硫废水浓缩工艺实验研究[J]. 应用化工, 2018, 47(8): 1634-1637.
- [14] Lian, K.Z., Chen, J.S., Liu, Z.X., *et al.* (2016) Experimental Study on the Reduction Treatment of Desulfurization Wastewater in Power Plants by Membrane. *Electric Power*, **49**, 148-175.
- [15] 刘海洋, 徐小生. 基于纳滤技术深度处理燃煤电厂脱硫废水试验研究[J]. 工程技术研究, 2018(5): 82-84.
- [16] 庞胜利, 陈戎, 毛进, 曹士海, 何高祥. 火电厂石灰石 - 石膏湿法脱硫废水分离处理[J]. 热力发电, 2016, 45(9): 128-133.
- [17] Lee, S., Kim, Y. and Hong, S. (2018) Treatment of Industrial Wastewater Produced by Desulfurization Process in a Coal-Fired Power Plant via FO-MD Hybrid Process. *Chemosphere*, **210**, 44-51. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.180>
- [18] Lin, C., Li, G.P., Li, Y.Z., *et al.* (2017) Electrolysis-Electrodialysis Process for Removing Chloride Ion in Wet Flue Gas Desulfurization Wastewater (DW): Influencing Factors and Energy Consumption Analysis. *Chemical Engineering Research and Design*, **123**, 240-247. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.05.016>
- [19] 刘秋生. 烟气脱硫废水“零排放”技术应用[J]. 热力发电, 2014, 43(12): 114-117.
- [20] Ma, S.C., Chai, J. and Chen, G.D. (2016) Research on Desulfurization Wastewater Evaporation: Present and Future Perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **58**, 1143-1151. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.252>
- [21] 景浩林. 一种脱硫废水处理技术的介绍[J]. 中国高新区, 2018(11): 161.
- [22] 张立才. 蒸发工艺在脱硫废水零排放技术中的应用[J]. 科学技术创新, 2018(16): 151-152.
- [23] Zhang, L., Lin, X.J., Wang, J.T., *et al.* (2016) Effects of Lead and Mercury on Sulfate-Reducing Bacterial Activity in a Biological Process for Flue Gas Desulfurization Wastewater Treatment. *Scientific Reports*, **6**, 1-10. <https://doi.org/10.1038/srep30455>

#### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2332-8010, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [wpt@hanspub.org](mailto:wpt@hanspub.org)