

试验研究

烟气处理脱硫废水的 HCL 产物对锅炉系统的影响

李达然¹,高永峰²,徐秀萍¹

(1.国核电力规划设计研究院,北京 100095; 2.华北电力大学 能源动力与机械工程学院,北京 120206)

摘要:利用烟气对脱硫废水实施零排放具有初投资和运行费用低,运行维护量少等显著优势,但其工程应用在国内尚属起步阶段。本文着重研究该工艺产生的腐蚀性产物 HCL 气体对烟道的腐蚀程度、石灰石消耗量以及对废水产生量的影响进行定量计算研究,对采用该工艺的脱硫废水处理提供技术支持和借鉴。

关键词:脱硫废水烟气处理;HCL 气体蒸汽产物;烟道腐蚀;石灰石消耗量;脱硫废水量

中图分类号:U261.17 文献标识码:A 文章编号:1006-8759(2015)03-0011-03

STUDY ON THE EFFECT OF HCL GAS PRODUCED BY FLUE GAS IN THE PROCESS OF IMPLEMENTATION TO DESULFURIZATION WASTEWATER TO BOILER SYSTEM

LI Da-ran¹, GAO Yong-feng², XU Xiu-ping¹

(1.State Nuclear Electric Power Planning Design&Reserch Institute, Beijing 100095, China;
2.North China Electric Power University, Beijing, 120206, China)

Abstract:The use of flue gas desulfurization waste water zero discharge of implementation with initial investment and operation cost is low, operation and maintenance have much significant advantage, but its application is still at the initial stage in China. This paper focuses on the research of the degree of corrosion about HCL gas, limestone consumption and impact on the amount of wastewater, which will provide the technique support and reference to desulfurization wastewater treatment technology.

Key words:Flue gas desulfurization wastewater treatment; HCL gas steam product; Flue corrosion; Limestone consumption; Desulfurization waste water

目前国内火电厂普遍采用石灰石-石膏湿法脱硫工艺进行脱硫处理,其产生的脱硫废水由于水质较为特殊,不能直接排入电厂工业废水处理系统,常采用化学沉淀法对脱硫废水进行处理,虽然处理后的水质已经达到较高标准,但是该工艺仍无法去除高浓度的氯离子,其在偏酸性环境腐

蚀性很大,导致无法将处理后的废水进入系统进行回收利用,排放到环境又会极大的造成环境污染。目前脱硫废水通常只能做为电厂煤灰伴湿利用,但是废水产生量远大于其利用量,造成了脱硫废水排放处理的极大环境污染问题^[1]。

国内出现了一些针对脱硫废水进行“零排放”处理的新兴工艺,如蒸发结晶工艺、膜浓缩+结晶工艺,但这些工艺初投资和运行费用均非常高,且

收稿日期:2014-08-24

第一作者简介:李达然(1958—),男,硕士,教授级高级工程师,从事电厂设计与科研工作。

系统运行维护量非常大^[2]。

针对上述情况,提出利用烟气对脱硫废水实施“零排放”的处理工艺,该工艺已在内蒙古上都电厂进行了工程试运行^[3],试运行效果良好。其初投资和运行费用仅为常规脱硫废水零处理工艺的20%,而且大大减少了系统运行人工和维护量,提高了脱硫废水处理效率,减少了对环境生态的污染和影响,具有显著的环境效益、经济效益和极大的商业应用价值。

本文就利用烟气对脱硫废水实施“零排放”处理工艺后烟道中产生的氯化氢气体对烟道的腐蚀问题、石灰石消耗量以及废水产生量进行定量分析研究。

1 脱硫废水水质及水量

1.1 脱硫废水来源

脱硫系统排放的废水一般来自石膏脱水和清洗系统:石膏水力旋流器的溢流水、废水旋流器的溢流水或是真空皮带过滤机的滤液等^[4]。

1.2 脱硫废水水质

由于燃煤电厂使用的脱硫系统、煤种及其燃烧情况等的不同,导致各电厂排出的脱硫废水水质也具有一定差异。综合比较各电厂的脱硫废水水质,得出其水质主要特点为:

- (1)废水呈酸性,pH值较低,一般为4~6;
- (2)悬浮物:主要是粉尘和脱硫产物硫酸钙、亚硫酸盐等,铁、铝的氢氧化物等^[5];
- (3)废水中的主要阳离子为钙、镁等硬度离子,铁、铝含量也较高,重金属离子含量虽不高,但大多都超过了《污水综合排放标准》(GB8978-1996)中规定的排放指标;

(4)废水中含有大量的F⁻、Cl⁻、SO₄²⁻等阴离子,这些离子主要来源于煤,煤中这些元素的含量高低最终反映在脱硫废水中^[6];

(5)废水中化学氧。形成化学耗氧量的主要因素不是有机物,而是还原态的无机物连二硫酸盐^[7]。

1.3 脱硫废水水量

石灰石—石膏湿法脱硫(FGD)系统必须定期排放一定的废水,以降低石灰石浆液中氯离子和氟离子浓度,提高烟气脱硫效率,保证脱硫系统的安全稳定运行和脱硫副产物石膏的品质。其排放脱硫废水的水量与烟气中的HCl和HF含量、吸收塔内浆液的Cl⁻质量浓度、脱硫用水的水质等有关^[8]。

由单位时间内进出锅炉系统的氯离子质量平衡,可以建立系统Cl⁻质量守恒关系式:

$$Q_p \rho_p + Q_m \rho_m = Q_n \rho_n + Q_g W_g \times 10^6 + Q_w \rho_w \quad (1)$$

式(1)中: Q_p 为脱硫工艺水量,L/h; ρ_p 为脱硫工艺水中Cl⁻的质量浓度,mg/L; Q_w 为废水水量,L/h; ρ_w 为废水中Cl⁻质量浓度,mg/L; Q_m 、 Q_n 分别为进、出吸收塔的烟气量,m³/h; ρ_m 、 ρ_n 分别为进、出吸收塔烟气中Cl⁻质量浓度,mg/m³; Q_g 为石膏产量,kg/h; W_g 为石膏中Cl⁻的质量分数,%^[9]。

Q_p 、 ρ_p 、 Q_m 、 ρ_m 的参数值可从表1查到,吸收塔出口烟气中氯离子质量浓度近似为0,石膏中Cl⁻的质量含量一般为0.01%(以无游离水石膏作为基准);则式(1)变为^[10]:

$$Q_p \rho_p + Q_m \rho_m = Q_n W_g \times 10^6 + Q_w \rho_w \quad (2)$$

由式(2)可知,当烟道内烟气流量一定时,脱硫废水水量与脱硫系统工艺水中Cl⁻的质量浓度、烟气中HCl质量浓度有关。根据表1中某燃煤电厂500MW机组的脱硫设计参数可以算得,脱硫废水水量 Q_w :

$$Q_w = (Q_p \rho_p + Q_m \rho_m - Q_n W_g \times 10^6) / \rho_w = (110 \times 1000 \times 25 + 2126515 \times 19.16 - 14300 \times 0.0001 \times 10^6) / 12000 = 3624.5 \text{ kg/h}$$

表1 脱硫设计参数

参数	数值
烟气流量 Q_1 (干)(标况)/(m ³ /h ⁻¹)	1973588
烟气流量 Q_2 (湿)(标况)/(m ³ /h ⁻¹)	2126515
原烟气温度/°C	125
进口烟气流量 SQ_1 (干)(标况)/(m ³ /h ⁻¹)	2600
塔出口烟气温度/°C	50
脱硫率/%	95
工艺水耗/(t/h ⁻¹)	110
系统可用率/%	98
纯石膏产量 Q_g /(kg/h)	14300
工艺水Cl ⁻ 的质量浓度 ρ_p /(mg/L)	25
进吸收塔烟气Cl ⁻ 质量浓度 ρ_m /(mg/m ³)	19.16
脱硫废水Cl ⁻ 质量浓度 ρ_w /(mg/m ³)	12000

2 氯化氢气体对系统的影响

利用烟气实施脱硫废水零处理的基本原理是在锅炉尾部烟道区域(空预器与除尘器之间)内设置雾化喷嘴,利用水泵抽取脱硫废水,调节空压机压缩空气与脱硫废水进入雾化喷嘴内的压力比,将脱硫废水雾化为一定粒径、一定速度的小液

滴。这些小液滴在烟道内运动时快速地与锅炉烟气进行热交换而蒸发。废水液滴蒸发后,废水中的微米级细小固体颗粒和灰一起悬浮在烟气中并随烟气进入电除尘器被电极捕捉,随灰一起外排。由于脱硫废水呈酸性,其中还含有一定浓度的 Cl^- ,因此脱硫废水在烟道内蒸发生成水蒸气的同时,产生了较大的具有很强腐蚀性的氯化氢气体,有必要对产生的氯化氢气体进行定量分析计算,研究其对烟道的腐蚀危害程度、额外消耗石灰石量、额外增加废水排放量等三个方面的负面影响。

下述三个方面的关于产生 HCL 气体产物负面影响的定量计算在此假设下进行:(1)脱硫废水 PH 最大值是 4;(2)计算废水 pH 值=4;(3)废水中的 H^+ 与 Cl^- 以理论最大结合量生成 HCL 蒸汽产物;(4)气态 HCL 产物全部逃逸过电子除尘器。

2.1 对烟道腐蚀的影响

由上述脱硫废水量的计算,可知:

$$Q_w = 3624.5 \text{ kg/h}$$

脱硫废水 H^+ 质量流量:

$$Q_{\text{H}^+} = 3624.5 \times 10^{-4} = 0.36245 \text{ kg/h}$$

脱硫废水 Cl^- 质量流量:

$$Q_{\text{Cl}^-} = Q_w \times \rho_m = 3624.5 \times 0.012 = 43.494 \text{ kg/h}$$

废水中 Cl^- 的质量流量远大于能在烟道内生成的 HCL 蒸汽的质量流量,则烟道内 HCL 蒸汽质量流量:

$$m_0 = Q_{\text{H}^+} \times M_{\text{HCL}} = 0.36245 \times 36.5 = 13.2294 \text{ kg/h}$$

烟道内 Cl^- 质量流量增加量:

$$\Delta Q_{\text{Cl}^-} = Q_{\text{H}^+} \times M_{\text{Cl}^-} = 0.36245 \times 35.5 = 12.867 \text{ kg/h}$$

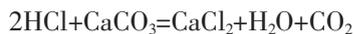
则利用烟气处理脱硫废水技术后,进吸收塔烟气 Cl^- 质量浓度:

$$\rho_{m_0} = \rho_m + \frac{\Delta Q_{\text{Cl}^-}}{Q_m} \times 10^6 = 25.21 \text{ mg/m}^3$$

利用烟气实施脱硫废水零处理,脱硫废水中 Cl^- 去除率:

$$\alpha = \frac{Q_{\text{Cl}^-} - \Delta Q_{\text{Cl}^-}}{Q_{\text{Cl}^-}} = 70.42\%$$

2.2 对石灰石消耗量的影响



则单位时间(每小时)消耗的 CaCO_3 质量增加量为:

$$\Delta m_{\text{CaCO}_3} = \frac{m_0}{M_{\text{HCL}}} \times M_{\text{CaCO}_3} = \frac{13.2294}{36.5} \times 100 = 36.24 \text{ kg/h}$$

其中 m_0 为烟道中脱硫废水蒸发生成的 HCL

蒸汽质量流量, M_{HCL} 为氯化氢的相对分子质量, M_{CaCO_3} 为碳酸钙的相对分子质量。

2.3 对脱硫废水产生量的影响

由上式计算公式可得,烟道中 Cl^- 质量流量增加量 ΔQ_{Cl^-} 为:

$$\Delta Q_{\text{Cl}^-} = Q_{\text{H}^+} \times M_{\text{Cl}^-} = 0.36245 \times 35.5 = 12.867 \text{ kg/h}$$

其中 Q_{H^+} 为脱硫废水中氢离子的质量流量, M_{Cl^-} 为氯离子的相对分子质量。

由于烟道烟气中增加的 Cl^- 是以 HCL 蒸汽产物的形式又重新返回到脱硫塔中,经过与石灰石反应后又以 Cl^- 的形态重新进入脱硫废水中,则有单位时间(每小时)废水中增加的 Cl^- 质量流量等于烟道中 Cl^- 质量流量增加量 ΔQ_{Cl^-} 。

由表 1 知,排放废水中 Cl^- 浓度:

$$\rho_w = 12000 \text{ mg/L}$$

单位时间(每小时)额外增加废水排放量 m :

$$m = \frac{\Delta Q_{\text{Cl}^-}}{\rho_w} \times 10^6 = \frac{12.867}{12000} \times 10^6 = 1072.25 \text{ L/h} = 1072.25 \text{ kg/h}$$

其中 ρ_w 为脱硫废水中 Cl^- 质量浓度。

脱硫废水产生量增加百分数:

$$\beta = \frac{m}{Q_w} \times \% = \frac{1072.25}{3624.5} \times \% = 29.58\%$$

其中 Q_w 为未利用烟气处理脱硫废水前的理论脱硫废水产生量, m 为利用烟气处理工艺后单位小时额外增加废水排放量。

3 结论

(1) 脱硫废水的 PH 值影响脱硫废水在烟道中生成 HCL 蒸汽的质量, PH 值越小,其在烟道中生成的 HCL 蒸汽的质量越大。

(2) 比较上面的参数可以看出,利用烟气实施脱硫废水处理烟道中 HCL 蒸汽的质量浓度相差在 5 mg/m^3 , 实施该技术后造成的 HCL 蒸汽气体在烟道内腐蚀性影响不大。

(3) 脱硫废水在烟气中蒸发生成的 HCL 蒸汽质量,对石灰石的消耗量影响不大,但 PH 值高低对脱硫废水产生量的影响极大。

(4) 脱硫废水在烟道内生成的 HCL 蒸汽产物,其进入脱硫装置被石灰石浆液吸收, Cl^- 在脱硫装置内富集,造成石灰石浆液量和脱硫废水排放量的增大。为了控制 Cl^- 在脱硫装置内富集速率及质量,必须控制烟气中 HCL 蒸汽的质量。脱硫废水的酸性越弱,则烟气中 HCL 蒸汽产物质量增加量越

(下转第 44 页)

物更易被丛枝菌根真菌侵染。

在所调查的植物中, 菌根植物占到 96.3%, 说明菌根植物更易在有机质含量极低、pH 极端、土壤结构不良、持水保肥能力差等性质极端的煤矸石山上生长。AMF 有助于提高植物对土壤中有有效磷和其他矿质元素的吸收, 有助于改良土壤结构, 提高植物抗旱能力等, 从而提高植物在逆境中的生存竞争能力。植物多样性的调查结果显示, 所调查的晋华宫矿煤矸石山的主要优势植物有 5 种, 分别是披碱草、芨芨草、狗尾草、鬼针草、和牛皮消, 其侵染率和侵染强度分别为 92%、72.91%、64% 和 20.73%、33% 和 60%、27% 和 12.57%、30% 和 10.12%, 这说明菌根真菌对于植物在煤矸石山这种理化性质极端的环境中的生存和繁殖具有一定的积极作用。菌根侵染情况在一定程度上可以反映煤矸石山各种植物的菌根亲和性。通过调查哪些植物更易在煤矸石山上生长, 进而可以为煤矸石山的生态恢复提供一定的参考。菌根技术在矿区土壤改良以及对其脆弱的生态系统进行恢复和重建方面可以起到一定作用^[7]。有针对性地对大同矿区煤矸石废弃地中的丛枝菌根真菌及其侵染的宿主植物进行调查研究, 并与其他生物技术相结合, 把菌根技术应用于大同煤矸石山的生态恢复具有重要的现实意义和环境价值。

参考文献

- [1]刘汪洋, 李素清. 山西大同煤矸石山自然定居植物群落数量分类与排序分析[J]. 山西师范大学学报, 2011, 25(1): 84-90.
- [2]孟晓燕, 尹林克, 陈理. 塔里木河下游丛枝菌根植物的侵染[J]. 干旱区地理, 2008, 31(1): 102-108.
- [3]盛萍萍, 刘润进, 李敏. 丛枝菌根观察与侵染率测定方法的比较[J]. 菌物学报, 2011, 30(4): 519-525.
- [4]程俐陶, 郭巧生, 刘作易. 半夏丛枝菌根真菌侵染模式及侵染率动态变化[J]. 贵州农业科学, 2009, 37(2): 37-39.
- [5]陈永亮. 集约化玉米生产体系丛枝菌根真菌多样性及磷吸收研究[D]. 北京, 中国农业大学, 2010.
- [6]李晓林, 冯固. 丛枝菌根生态[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [7]王发园, 刘润进, 林先贵, 等. 几种生态环境中 AM 真菌多样性比较研究[J]. 生态学报, 2003, 23(12): 2666-2671.
- [8]包玉英, 闫伟. 内蒙古中西部草原主要植物的丛枝菌根及其结构类型研究[J]. 生物多样性, 2004, 12(5): 501-508.
- [9]乌恩, 李重祥, 张宇, 等. 草原退化对典型草原羊草菌根共生的影响[J]. 草地学报, 2009, 17(6): 731-734.
- [10]Bidartondo M I, Redecker D, H ijri I, et al. Epiparasitic plants specialized on arbuscular mycorrhizal fungi [J]. Nature, 2002, 419: 389-392.
- [11]李登武, 薛玲, 张万红. 黄土丘陵沟壑区丛枝菌根真菌多样性及其分布[J]. 林业科学, 2011, 47 (7): 116-121.
- [12]张静雯, 张成梁, 宋楠, 等. 煤矸石山不同坡面土壤营养元素与植被配置模式研究[J]. 山西农业科学, 2011, 39(8): 841-845.
- [13]Turnau K, Ryszka P, Gianizzi-Pearson V, et al. Identification of arbuscular mycorrhizal fungi in soils and roots of plants colonizing zinc wastes in southern Poland. Mycorrhiza, 2001, 10: 169-174.

(上接第 13 页)

小, 利用烟气进行脱硫废水处理工艺过程中 Cl⁻去除率越高, 对脱硫废水的增加量影响越小。

(5) 对脱硫废水进行烟气蒸发处理前先对其进行废水的中和反应预处理, 可以有效减小 HCL 对锅炉系统的影响。

参考文献

- [1]康梅强. 脱硫废水烟道蒸发处理工艺系统设计与试验研究[D]. 重庆大学, 2013.
- [2]吴志勇. 废水蒸发浓缩工艺在脱硫废水处理中的应用[J]. 华电技术, 2012, (11): 63-66.
- [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.

- [4]栾志强, 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.
- [5]张志荣. 火电厂湿法烟气脱硫废水喷雾蒸发处理方法关键问题研究[D]. 重庆大学, 2011.
- [6]应春华, 刘柏辉, 戴豪波, 等. 脱硫废水排放的控制项目及标准探讨[J]. 热力发电, 2005, 34(9): 69-71.
- [7]罗渊涛, 姜威. 火力发电厂烟气脱硫废水处理[J]. 黑龙江电力, 2007, 29(3): 161-168.
- [8]谭文轶. 脱硫废水水量计算及烟道处理技术 [J]. 热力发电, 2009, 38(3): 85-87.
- [9]LimingChen, CliffRamsier, JerryBigham. Oxidation of FG D - CaSO₃ an - deffect on soil chemical properties when applied to the soil surface. Fule, 2009, 88(7): 1137-172.
- [10]李伟娜. 燃煤电厂湿法烟气脱硫系统节水及废水处理技术研究[D]. 华北电力大学, 2011.