



张徐祥, 南京大学环境学院副院长、教授, 污染控制与资源化研究国家重点实验室副主任, 南京大学宜兴环保研究院常务副院长, 中国城市科学学会水环境与水生态分会委员、中国环境科学学会水处理与回用专业委员会常委, 《Antibiotics》《Water Reuse》《能源环境保护》等学术期刊编委。主要从事水环境高风险污染物识别与控制理论、技术研究, 主持国家杰出青年基金项目、国家重点研发计划课题、国家科技支撑计划课题、国家自然科学基金重大项目(课题)、国际科学基金项目等多项国家及省部级科研项目。发表学术论文 186 篇(SCI 159 篇), 出版英文专著 1 部, 获授权专利 32 项、软著 9 项, 编制国际国内标准 28 项, 以第一完成人获国家自然科学基金二等奖、教育部自然科学一等奖、江苏省科学技术一等奖各 1 项, 个人获腾讯“科学探索奖”等荣誉。



移动扫码阅读

黄开龙, 杨庆, 潘赫男, 等. 燃煤电厂脱硫废水资源化技术研究进展[J]. 能源环境保护, 2023, 37(1): 157-166.

HUANG Kailong, YANG Qing, PAN Henan, et al. Research progress of resource utilization technologies for desulfurization wastewater in coal-fired power plants[J]. Energy Environmental Protection, 2023, 37(1): 157-166.

燃煤电厂脱硫废水资源化技术研究进展

黄开龙^{1,3}, 杨庆³, 潘赫男², 左怡琳³, 许柯¹, 张徐祥^{1,*}

(1. 南京大学环境学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 江苏南京 210023;

2. 华能江苏能源开发有限公司, 江苏南京 210015;

3. 南京江岛环境科技研究院有限公司, 江苏南京 210019)

摘要: 脱硫废水低碳资源化利用是推动燃煤电力行业废水零排放、实现经济收益与环境保护相向而行的关键。本文在分析脱硫废水水质特征的基础上, 概述了燃煤电厂脱硫废水资源化利用模式与技术的发展进程, 系统阐述了脱硫废水资源化技术类别、技术原理、技术特点及适用性, 评估了典型应用案例的应用效果与经济性, 并展望了脱硫废水资源化利用方向。脱硫废水资源化技术经历了高盐水资源化、低盐水资源化以及分质资源化 3 个阶段, 现行分质资源化技术主要包括化学沉淀分质、膜分质和热蒸发分质; 相对而言, 膜分质技术的水质适应性更强, 资源化产品更丰富, 能耗药耗更低, 是脱硫废水低碳资源化的有效手段; 基于膜分质资源化的脱硫废水零排放工艺具有技术与经济可行性, 其中纳滤与离子交换电渗析耦合的膜分质资源化技术, 在减少预处理药剂与降低系统运行成本方面具有显著优势; 选择性“离子交换膜”是脱硫废水低碳资源化与零排放的瓶颈, 开发低成本、高效率、耐污染的膜材料是未来的研究重点。

关键词: 燃煤电厂; 脱硫废水; 零排放; 分盐; 资源化

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2023)0157-10

Research progress of resource utilization technologies for desulfurization wastewater in coal-fired power plants

HUANG Kailong^{1,3}, YANG Qing³, PAN Henan², ZUO Yilin³, XU Ke¹, ZHANG Xuxiang^{1,*}

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China; 2. Huaneng Jiangsu Energy Development Co., Ltd., Nanjing 210015, China;

3. Nanjing Jiangdao Institute of Environmental Research Co., Ltd., Nanjing 210019, China)

Abstract: The low-carbon resource utilization of desulfurization wastewater is the key to promoting zero

收稿日期: 2022-12-17; 责任编辑: 蒋雯婷

DOI: 10.20078/j.eep.20230120

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFC3901301); 国家自然科学基金项目(52100082); 江苏省重点研发计划(社会发展)(BE2020686, BE2022837)

作者简介: 黄开龙(1988—), 男, 安徽滁州人, 博士, 工程师, 主要研究方向为废水低碳处理与资源化利用、环境微生物组学与废水处理功能菌剂。E-mail: huangkl@nju.edu.cn

通讯作者: 张徐祥(1978—), 男, 安徽天长人, 教授, 博导, 主要研究方向为水环境高风险污染物识别与控制理论、技术与装备。E-mail: zhangxx@nju.edu.cn

liquid discharge of wastewater in the coal-fired power industry, realizing economic benefits and environmental protection. Based on the analysis of the water quality characteristics of desulfurization wastewater, this paper summarizes the development process of resource utilization mode and technologies for desulfurization wastewater in coal-fired power plants, systematically expounds the technical categories, technical principles, technical characteristics and applicability of desulfurization wastewater resource utilization technologies, evaluates the application effect and economy of typical application cases and prospects the direction of resource utilization of desulfurization wastewater. The analysis shows that the desulfurization wastewater has experienced three stages: high salt-concentration water resource utilization, low salt-concentration water resource utilization and salt separation resource utilization. The current salt separation resource utilization technology mainly includes chemical precipitation, membrane and thermal evaporation. Relatively speaking, membrane technology is an effective means of low-carbon resource utilization of desulfurization wastewater since extensive water quality adaptability, abundant resource products, lower energy consumption and drug consumption. The feasibility and economics of the zero liquid discharge process route for desulfurization wastewater membrane resource utilization have been analyzed and evaluated, which shows that the membrane technology coupled with nanofiltration and ion exchange electro dialysis has significant advantages in reducing the cost of pretreatment chemicals and system operation cost. However, the selective "ion exchange membrane" is the bottleneck of low-carbon resource utilization and zero liquid discharge of desulfurization wastewater, the development of low-cost, high-efficiency and pollution-resistant membrane materials is the focus of future research.

Keywords: Coal - fired power plant; Desulfurization wastewater; Zero liquid discharge; Salt separation technique; Resource utilization

0 引 言

燃煤发电依然是我国最重要的电力能源, 2021 年统计结果显示煤炭在我国能源结构中占比高达 67%。尽管清洁能源的快速发展导致煤炭的比重逐步降低, 能源结构持续优化, 但煤炭主体能源地位短期内仍难以改变。燃煤电厂烟气脱硫系统中, 湿法石灰石脱硫技术因其效率高、成本低等特点, 成为我国烟气脱硫的主流工艺, 占比 90% 以上^[1-2]。随着《水污染防治行动计划》(2015)、《控制污染物排放许可制实施方案》(2016)、《火电厂污染防治技术政策》(2017)、《发电厂废水治理设计规范》(2018) 等一系列政策法规的实施, 废水减排、回用及零排放已成为燃煤电厂的重要任务之一。燃煤电厂末端产水为脱硫废水^[3], 是电厂中最难处理的一股废水, 也是实现电厂废水零排放和资源化利用的关键症结所在。

随着日趋严格的环境质量管控标准, 脱硫废水“零排放”理念不断升温, 零液排放(ZLD)已成为脱硫废水处理的必然趋势。ZLD 工艺主要包括预处理、浓缩减量和固化 3 个部分, 其中浓缩减量

是最重要的环节, 是提高淡水回用率并降低末端固化的投资和运行费用的关键^[4]。末端固化是零排放的决定性环节, 目前脱硫废水末端固化主要基于热工艺, 即将浓缩后高盐浓水通过热蒸发后, 液体(水资源)以蒸汽形式回收, 固体(盐资源)以固体盐形式处置^[5]。现有末端固化工艺存在药剂消耗大、运行费用高、维护难度大、产废量高以及二次污染等问题, 给电厂的运行和管理带来了极大负担。因此, 为切实解决脱硫废水带来的环境污染风险, 亟需对其进行资源化处置。脱硫废水中含有大量可回收盐类, 若能将盐分资源化回收利用不仅实现脱硫废水“零排放”, 还可减少电厂药剂的消耗与污泥的处置, 是电厂可持续发展战略的正确实践。本文对脱硫废水资源化发展历程, 资源化技术及工程实践进行分析与综述, 为求各技术间择优组合, 实现脱硫废水“零排放”和资源化目标指明发展方向。

1 脱硫废水来源与特征

1.1 脱硫废水的来源

燃煤电厂发电过程中燃烧大量煤炭, 产生大

量的有毒有害物质,湿法石灰石-石膏脱硫工艺利用碱性石灰石-石膏液体,有效吸附烟气中二氧化硫气体,将烟气中含硫化合物转移至液相中,从而实现烟气脱硫目的。其中,石灰浆液及稀释液用于吸收燃煤烟气中的氯、粉煤灰等污染物,是脱硫废水的主要污染来源^[6]。由于脱硫浆液与烟气接触并产生传热传质作用,浆液中水分不断蒸发,溶解性离子如氯离子、镁离子不断富集,为防止浆液中可溶性盐离子(Cl^- 、 Mg^{2+})超标造成石灰石屏蔽、浆液起泡等问题,必须通过稀释或排放脱硫废

水以控制浆液中的氯离子、镁离子浓度^[7]。同时随着脱硫浆液的循环,氯离子浓度不断增加,废水呈酸性,导致设备腐蚀和效率低下,需要定期清洗,该废水也是脱硫废水的来源之一^[8]。

1.2 脱硫废水水质特征

脱硫废水成分复杂,一般含有悬浮物、盐类(氯盐、硫酸盐等)以及镉、铅、汞等重金属^[9]。通常呈酸性,含有无法充分利用的镁离子和氯离子,易导致设备腐蚀和结垢^[10]。表1显示了电厂脱硫废水中的主要污染物的浓度^[11-13]。

表1 脱硫废水主要污染物浓度

Table 1 Concentration of the main pollutants in desulphurization wastewater

项目	数值	项目	数值
Cl^-	5~20 g/L	F^-	37.83 mg/L
SO_4^{2-}	4.68~47.50 g/L	Cd	0.17 mg/L
Ca^{2+}	1.10~1.97 g/L	Hg	0.24~3.87 mg/L
Mg^{2+}	3.00~13.50 g/L	Ni	1.30 mg/L
Na^+	1.08~6.28 g/L	Pb	0.63 mg/L
SS	10~60 g/L	Cr	0.22 mg/L
TDS	37.33~72.18 g/L	As	0.14 mg/L
COD	420~550 mg/L	pH	5.0~6.5

电厂脱硫废水主要含有大量的 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子、SS含量高且盐度大,另含有部分COD、 F^- 及Cd、Hg、Ni、Pb等重金属离子,不同废水间主要污染物浓度波动范围大。脱硫废水经过常用的三联箱处理后,可有效去除悬浮物、重金属,同时降低系统中的COD,但废水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 等离子含量仍然较高,部分废水COD仍需进一步深度处理^[14-15]。

2 脱硫废水资源化技术发展历程与现状

2.1 脱硫废水资源化利用的发展历程

燃煤电厂烟气脱硫技术的成熟稳定奠定了脱硫废水资源化的基础,脱硫废水资源化利用由来已久,发展历程可分为高盐水资源化、低盐水资源化以及分质资源化。为平衡电厂用水需求,降低取水量,将脱硫废水中大部分重金属、悬浮物及COD去除,获得水质外观清澈,含有大量可溶性 Cl^- 盐的高盐废水。高盐水常回用作电厂的冲灰水、灰场喷洒水或除渣系统补给水,最终冲灰废水出水需满足《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)。脱硫废水一般经过“中和-沉淀-混凝”三联箱工艺^[16]即可达到含盐水回用要求。三联箱

工艺预处理对脱硫废水中重金属(Cd、Ni等)的去除率达95%以上,对悬浮物(SS)的去除率可达90%^[17],针对部分难去除的COD、含氮化合物及重金属,可增加生物法^[18]或吸附法^[19-20]强化沉淀工艺处理效果。然而,回用水高盐的特性导致回水系统结垢严重,同时增加了冲灰水处理难度,致使高盐水资源化回用比例日渐降低。

《水污染防治行动计划》(2015)中明确提出燃煤电厂脱硫废水禁止外排的要求,进一步推动了脱硫废水的零排放进程。与此同时,膜工业技术在废水处理领域不断发展与创新,以膜法浓缩为主的高盐废水脱盐技术在脱硫废水领域得到广泛应用。膜浓缩技术显著降低了含盐废水比重,70%以上的低盐水产水水质可达《城市污水再利用工业用水水质》(GB/T 19923—2005)标准,实现了水的资源化利用。膜浓缩减量过程中以反渗透产水水质最好,产水回收率在60%~70%,系统脱盐率达98%以上^[21],但反渗透技术对进水水质要求较高^[22],必须经过沉淀、絮凝、过滤、软化等一系列预处理处置。膜蒸馏技术对进水水质要求低,脱盐率高(理论上可浓缩结晶),大规模稳定运行时产水回收率可维持在70%~80%,产水电导率

10~20 μs/cm^[23]。针对含盐量(质量分数)高于6%的脱硫废水,可直接采用膜蒸馏进行浓缩,可浓缩至20%以上,产水可满足《城市污水再利用工业用水水质》(GB/T 19923—2005)标准^[24],但其能耗及产水成本较高,不适用于大规模应用。正渗透及电渗析技术产水水质难以达到工业用水水质要求,但二者浓缩倍率高,可达3~7,浓水盐度可达200 g/L以上^[25-26],电渗析与反渗透联用工艺的系统水回用率可提高至90%^[27]。

膜浓缩后高盐浓缩液中主要是以Na⁺、Cl⁻、SO₄²⁻为主的可溶性盐类,简单的离子组分使得脱硫废水分质资源化成为可能,也成为了零排放形势下脱硫废水资源化研究热点。与此同时,为降低膜处理软化成本,针对脱硫废水中含有大量的钙、镁离子,部分学者提出资源化回收利用以减少钙、镁资源的浪费。将脱硫废水预处理后利用碳酸钠-草酸钠复配法控制体系pH沉淀钙离子,钙去除率可达83.6%,镁的回收率为95.38%;进一步采用氢氧化钠作为沉淀剂在水热体系下反应,可制备获得纯度为99.86%的氢氧化镁,可满足工业阻燃剂的要求^[28]。纳滤技术可用于绝大多数Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻等二价离子的截留,在高盐废水零排放中用于分离SO₄²⁻与Cl⁻。在脱硫废水资源

化中既可以用于膜系统的前端软化工艺也可用于膜浓缩液中NaCl的资源化回收,一级出水氯化钠纯度达到80%,二级纳滤出水氯化钠纯度可达95%以上,满足工业级氯化钠品质要求^[29]。双极膜电渗析是双极膜与其它阴、阳离子交换膜组合成的电渗析系统,也可称离子交换电渗析。在电场作用下,水分子在双极膜中解离为H⁺和OH⁻,溶液中的阴、阳离子定向移动,与H⁺和OH⁻结合形成对应的酸碱或盐^[30]。双极膜电渗析技术可回收高盐废水中NaOH^[31]、HCl^[32]、H₂SO₄^[33]等,在不添加任何药剂处理的前提下,直接将脱硫废水浓缩为氯化物盐溶液和钠盐溶液,实现脱硫废水的浓缩与分离^[11]。南京大学自主研发的基于电驱动浓缩分盐的离子解析技术针对特征污染离子具有高度选择性,避免了浓缩过程中易成垢离子(如硫酸根、钙离子、氟离子等物质)的富集,无需软化处理即可实现脱硫废水中以NaCl和Na₂SO₄为主的无机盐的分质。不同资源化技术对比详见表2,脱硫废水的分质资源化能有效回收脱硫废水中的盐离子,一方面降低了脱硫废水中污染物的排放浓度,另一方面回收利用的盐类可减少脱硫系统中药剂的用量并降低药剂成本,是脱硫废水零排放的研究热点及发展趋势。

表2 不同资源化技术对比

Table 2 Comparison of three resource utilization technologies

脱硫废水资源化类型	优点	缺点	适用场景
高盐水资源化	工艺操作简单,水质要求低	资源化水量有限,高盐水易导致回水系统结垢,增加其它系统水处理难度,无法满足现行燃煤电厂排水要求	冲灰、灰场喷洒水、除渣
低盐水资源化	各系统工艺相对成熟,自动化程度高,出水水质高,70%以上脱硫废水被回用	处理成本高,系统间组合繁杂,暂无统一选择标准,浓缩液蒸发处置造成盐资源的浪费	满足《城市污水再利用工业用水水质》(GB/T 19923—2005)用水要求的单元均可使用
分质资源化	回收脱硫废水中离子资源并创造经济价值,践行可持续发展目标	处理成本高,技术难度大,应用尚不成熟	回收获得的酸、碱、盐等可直接回用于脱硫系统或水处理系统

2.2 分质资源化技术

目前脱硫废水分质资源化技术主要包括化学沉淀分质资源化、膜分质资源化、热蒸发分质资源化。

2.2.1 化学沉淀分质资源化

化学沉淀分质资源化是指利用不同化学物质溶度积的差异,通过投加化学药剂选择性控制沉淀物或溶质离子的纯度,以达到分离不同离子的目的,对纯度较高的盐分进行结晶回收和资源化

利用。钙、镁离子是脱硫废水中最主要的硬度离子,通常在脱硫废水预处理过程中被沉淀/软化工艺去除,造成了资源浪费。针对高硬度脱硫废水,选择性沉淀技术可以实现钙、镁离子的部分回收,尤其是高价值镁离子的回收与利用。Xia等研究表明,碳酸盐和草酸盐体系都可以实现脱硫废水中钙、镁离子的分离,使钙离子沉淀,镁离子保留在溶液中。其中草酸盐体系在pH为6的条件下,钙的去除率可达到96%,随后采用两级沉淀有效

回收镁,获得的氢氧化镁产品纯度高达99.3%^[34]。王兴俊等在脱硫废水“三联箱”预处理工艺的基础上通过精准调控pH与碳化法结合,首先,向脱硫废水中投加氢氧化钙去除重金属离子,调节废水pH至8.8;再向废水中投加NaOH生成Mg(OH)₂沉淀,调节废水pH至11.5,利用离心机分离,再经过干燥后得到产品氢氧化镁;随后向回收完氢氧化镁的水样中通入含15%CO₂的烟气处理剩余的钙、镁离子,调废水pH至8.5,得到碳酸钙和碳酸镁返回脱硫系统。此法废水中镁的沉淀率达93%以上,镁产品纯度高达99.9%,碳化过程中钙离子沉淀率为23%,满足后续水处理单元要求^[35]。

化学沉淀分质资源化技术对镁离子有较好的回收效果,适用于高镁脱硫废水,对于镁离子含量低的脱硫废水经济效益低。由于氢氧化镁的溶度积常数很低,镁离子对环境pH变化极为敏感,要实现工业化应用仍需在结晶工艺与机理上做进一步探究。

2.2.2 膜分质资源化技术

膜分质资源化技术是利用选择性透过/交换离子膜(如纳滤膜、离子交换膜、双极膜等),在压力/电场作用下实现不同离子的浓缩与分离,达到分质资源化的目的。“纳滤+蒸发结晶”工艺对脱硫废水反渗透浓水中一价盐回收率达88%以上,蒸发结晶后NaCl纯度满足《工业盐》(GB/T 5462—2003)中关于“一级精制工业盐”标准的要求,硫酸盐去除率可达96%以上^[36]。膜电解技术实现脱硫废水中87%氯离子脱除并全部转化为高纯度氯气,氯气溢出经资源化系统制备得到HgCl₂进行资源化回收同时实现副产品氢氧化钠的循环利用^[37]。采用“预处理+电渗析浓缩+双极膜电渗析”工艺处理脱硫废水,最终得到碱液(NaOH溶液)满足脱硫塔的质量浓度要求(≥20g/L),同时酸液(H₂SO₄溶液)回用至循环冷却水系统^[38]。采用双极膜电渗析系统在不引入新组分的前提下实现了脱硫废水中主要离子型污染物(Cl⁻、SO₄²⁻、Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺)的浓缩与分离,并同步软化^[39]。利用多通道电渗析技术处理燃煤电厂高盐废水,无需加药软化预处理,即可实现氯化物浓水与钠盐浓水的浓缩与分离,药剂费用仅占传统工艺的0.67%且无污泥处置费用^[40]。膜分质

资源化技术可以实现脱硫废水中Na⁺、Cl⁻、SO₄²⁻等可溶性盐的资源化,还可将盐转化为酸/碱/盐,且系统控制自动化程度高,分离效果可满足系统回用及结晶产品需求,新型膜分质技术还可以进一步降低预处理成本与要求,是工业应用的主流方向。但高昂的膜成本是限制其工业化应用的关键,膜分质资源化过程中必须通过不同工艺之间的联合处理以降低高价格膜的损耗,进而降低使用成本。

2.2.3 热蒸发分质资源化技术

热蒸发分质资源化是利用各种盐分的结晶析盐规律,通过控制蒸发温度与析盐时间,得到不同成分的结晶盐,实现主要盐类分离与回收。陈文旭等通过分段蒸发结晶工艺获得较高纯度的一水硫酸镁、氯化钠、六水氯化镁产品,试验数据表明,直接蒸发脱硫废水浓缩倍率约8.89倍时,废水中钙离子完全转化为硫酸钙沉淀析出,继续蒸发浓缩,依次析出盐种类为:一水硫酸镁、一水硫酸镁氯化钠混盐、母液冷却结晶析出六水氯化镁。通过进一步提纯,可最终获得精制工业盐优级标准氯化钠产品、达到农业用标准的硫酸镁产品和满足轻工行业《工业氯化镁》(QB/T 2605—2003)标准的白色氯化镁产品^[41]。直接蒸发分盐实现了脱硫废水中主要溶解性物质的分质结晶和资源化利用,但该工艺依赖于脱硫废水水质的稳定性,实际工业应用控制难度大,难以精确控制各阶段蒸发结晶终点,且直接蒸发处理能耗大,运行费用高,需对系统各阶段蒸发结晶的自动控制进行深入细致研究,以确保工业化运行的稳定性。

对上述分质资源化技术工艺路线的优缺点进行对比,见表3。化学沉淀分质资源化技术适用范围有限,主要回收高价值Mg²⁺;热蒸发分质资源化对脱硫废水水质比例要求较高,主要回收镁盐与钠盐;相比上述二者,膜分质资源化技术对脱硫废水水质适应性更好,资源化产品丰富,有酸、碱、盐,可满足电厂内部不同用药需求,工艺稳定性高,在脱硫废水“零排放”处理环节中可减少部分预处理工艺直接进行浓缩分盐,可同时降低药剂使用量与污泥产量。综上所述,膜分质资源化工艺更适合燃煤电厂脱硫废水“零排放”。

表 3 脱硫废水分质资源化技术工艺路线对比

Table 3 Comparison of the technological routes for salt separation resource utilization of desulfurization wastewater

分质资源化技术类型	水质适应性	资源化产品	工艺稳定性	主要缺点	适用环节
化学沉淀分质资源化	水质适应较差,仅适用于高镁废水	Mg(OH) ₂ 、CaCO ₃ 、MgCO ₃ 等	稳定性较差,结晶工艺 pH 控制精度不足	工业应用尚不成熟	适用于预处理环节 Mg ²⁺ 、Ca ²⁺ 的回收
膜分质资源化	水质适应较好,对不同离子种类的脱硫废水可针对性选择回收	NaCl、NaSO ₄ 、NaOH、H ₂ SO ₄ 、MgCl ₂ 等	稳定性较好,系统自动化控制程度高	高性能分离膜成本高	适用于预处理/浓缩减量环节 Mg ²⁺ 、Ca ²⁺ 、Cl ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 、Na ⁺ 的回收,部分工艺可减少预处理环节
热蒸发分质资源化	水质适应差,仅适用于稳定配比的脱硫废水	MgSO ₄ 、NaCl、MgCl ₂ 等	稳定性差,结晶终点控制精度难以把控	不同组成废水各阶段控制节点要求不明确,能耗大	适用于干燥结晶环节 Mg ²⁺ 、Cl ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 、Na ⁺ 的回收

3 脱硫废水分质资源化利用典型案例及经济性评估

3.1 “预处理+RO+MBC+蒸发结晶+干燥”工艺

浙江某电厂采用“预处理+RO+MBC+蒸发结晶+干燥”工艺^[36],工艺流程如图 1 所示。脱硫废水首先通过沉淀法预处理投加碳酸钠和石灰药剂,生成碳酸钙与氢氧化镁沉淀,降低水体硬度,产水进入过滤器和离子交换器进一步去除水中的硬度、悬浮物和重金属。预处理产水进入两级反渗透单元进行预浓缩,二级 RO 产水(产水电导率一

般在 50 μS/cm 以下,有时波动至 200 μS/cm)进入产水箱,回用于厂内锅炉补给水,产水回收率为 60%~80%。一级 RO 浓水进入正渗透 MBC 装置,二级 RO 浓水返回一级 RO 给水箱,浓缩系统出水可达 1.5~2.0 m³/h,盐度在 200 g/L 以上。MBC 浓水进入结晶系统获得氯化钠、硫酸钠结晶盐,质量分数>95%,结晶盐进入干燥系统运行至含水率<0.5%后打包外运。该工艺通过膜浓缩与蒸发结晶工艺实现脱硫废水零排放,回收利用了 80%以上脱硫废水并稳定产出氯化钠、硫酸钠结晶盐。

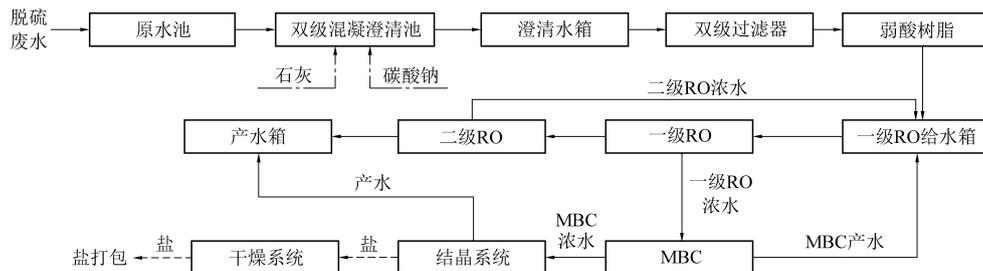


图 1 脱硫废水“预处理+RO+MBC+蒸发结晶+干燥”工艺流程

Fig. 1 Process flow chart of "pretreatment + RO + MBC + evaporation crystallization + drying" of desulfurization wastewater

3.2 “预处理+纳滤+反渗透系统+蒸发结晶”工艺

湖北某电厂采用“预处理+纳滤+反渗透系统+蒸发结晶”工艺^[4],工艺流程如图 2 所示。脱硫废水首先通过双碱法化学除硬,然后与外置管式超滤膜进行过滤耦合,进一步去除水中钙、镁及重金属,其对系统浊度去除率大于 85%,对钙镁离子去除率高达 99.5%。超滤产水进入纳滤系统,对废水中的一价离子和二价离子分别富集分离,浓水中 SO₄²⁻ 浓度较高,产水中 Cl⁻ 浓度较高,SO₄²⁻ 截

留率稳定在 94% 以上。NF 浓水回流至预处理阶段,不断提高原水中 SO₄²⁻ 浓度,使硫酸钙的水解平衡向左移动,降低溶液中钙离子浓度,减少软化药剂的添加量。纳滤产水进入卷式反渗透进行初步浓缩,浓水侧 TDS 可到达 59.2 g/L,浓水进入两级高压反渗透系统,进一步提高浓缩液 TDS 至 118.4 g/L,浓缩后产水回收率可达到 80%~93%,最终产水可达到锅炉补给水回用标准(GB 1576—1985)。经过 NF 分盐后反渗透系统浓水主要盐分

元/m³;以离子选择膜与离子交换膜结合的纳滤+离子交换电渗析工艺系统药剂消耗量低,回用盐种类丰富,显著降低了脱硫废水处理过程中药剂费用,系统处理成本仅为 19.8 元/m³。综上所述,

以离子选择膜和离子交换膜之间的不同组合工艺可显著减少脱硫废水药剂使用量,降低处理成本,是脱硫废水分质资源化“零排放”的发展方向。

表 4 分质资源化典型案例工艺路线对比与经济分析

Table 4 Process route comparison and economic analysis of typical salt separation resource utilization cases

核心工艺	优点	缺点	经济分析
反渗透+正渗透 MBC	系统设备安全稳定,水量负荷满足 80%~120%,产水全部回用于电厂锅炉补给水系统,结晶盐含水量低、产量大	药剂使用量大,二级产水电导率波动大, MBC 浓缩倍率(约 3.3)不足导致能耗高,结晶盐需打包外运,电厂内无法消纳	药剂费用为 14.5 元/m ³ ,电耗 5.2 元/m ³ ,能耗 24 元/m ³ ,系统处理成本为 43.7 元/m ³
纳滤+反渗透	工艺路线短,占地面积小,淡水回收率高,回收 NaCl 纯度高	软化预处理加药量大,反渗透系统运行压力高,进口膜元件造价昂贵,整体投资运行费用高	系统直接运行费用 32 元/m ³
离子交换电渗析+纳滤	减少预处理工序,药剂消耗量低,产品盐种类丰富,有高价值镁盐产品,运行费用低	膜液收集系统复杂,各收集液内部条件需控制良好,否则容易造成膜堵塞,缩短膜寿命,膜成本高昂	药剂费用为 0.38 元/m ³ ,电耗 10.21 元/m ³ ,能耗 9.21 元/m ³ ,系统处理成本为 19.8 元/m ³

4 结论及展望

脱硫废水零排放技术选择的关键是零排放产物的去向,分质资源化是脱硫废水零排放产物的最佳途径。不同分质资源化技术对脱硫废水中资源化离子种类不同,膜分质资源化因技术成熟、资源回收率高及自动化程度高等优势,广泛应用于脱硫废水工业实践。膜分质资源化工艺的运行成本为 19.8~43.7 元/m³,其中以离子选择膜与离子交换膜结合的纳滤分盐与离子交换电渗析技术的资源化效率高、经济性优势强,可显著降低预处理药剂费用,吨水运行成本不足 20 元,在脱硫废水“零排放”应用中最具发展潜力,离子选择膜与离子交换膜耦合是脱硫废水资源化的技术发展方向,但目前离子交换膜的采购成本较高、选择性交换能效不够强,未来仍需针对脱硫废水中主要离子组分特征,研制高选择性、低成本的离子膜,实现不同目标离子的高效分离、高倍浓缩、低碳资源化。

参考文献 (References):

[1] Gude V G. Energy and water autarky of wastewater treatment and power generation systems[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 45: 52-68.
 [2] Lu H, He S S, Li W. Study of zero discharge technology of waste water from thermal power plant [J]. Bulletin of Science and Technology, 2017, 33: 11-15.

[3] 毛进, 张志国, 连坤宙, 等. 火电厂脱硫废水资源化回用处理工艺研究[J]. 水处理技术, 2017, 43(6): 41-44.
 MAO Jin, ZHANG Zhiguo, LIAN Kunzhou, et al. Study on the resource recycling and reuse treatment of desulfurization wastewater in power plant [J]. Technology of Water Treatment, 2017, 43(6): 41-44.
 [4] 徐志清, 赵焰, 陆梦楠. 燃煤电厂脱硫废水零排放工程案例解析[J]. 电力科技与环保, 2020, 36(2): 6-12.
 XU Zhiqing, ZHAO Yan, LU Mengnan. Engineering case analysis of zero liquid discharge system of desulfurization wastewater in a power plant[J]. Electric Power Technology and Environmental Protection, 2020, 36(2): 6-12.
 [5] 王森, 张广文, 蔡井刚. 燃煤电厂湿法烟气脱硫废水“零排放”蒸发浓缩工艺应用综述[J]. 陕西电力, 2014, 42(6): 95-98.
 WANG Sen, ZHANG Guangwen, CAI Jinggang. Application overview of evaporation and concentration technology for wet FGD wastewater ZLD system in power plants [J]. Shaanxi Electric Power, 2014, 42(6): 95-98.
 [6] 汪茜. 石灰石湿法脱硫的发展现状综述[J]. 化工管理, 2018(20): 162.
 WANG Qian. Review on the development of limestone wet flue gas desulfurization [J]. Chemical Management, 2018(20): 162.
 [7] 毛文利, 李辉, 陈彪. 燃煤发电机组脱硫塔浆液起泡问题分析及应对措施[J]. 浙江电力, 2014, 33(5): 48-51.
 MAO Wenli, LI Hui, CHEN Biao. Analysis and countermeasure of seriflux foaming in desulfuration tower of coal-fired generating units[J]. Zhejiang Electric Power, 2014, 33(5): 48-51.
 [8] Xia S, Wei X L, Jin J, et al. Research progress on treatment technology for desulfurization wastewater from coal-fired power

- plants[J]. *Chemistry and Industry (London)*, 2020, 40: 46-49.
- [9] Koralegedara N H, Pinto P X, Dionysiou D D, et al. Recent advances in flue gas desulfurization gypsum processes and applications—A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 251: 109572.
- [10] Huang R T, Luo L Y, Zhou X C, et al. Aerosol formation by heterogeneous reactions in ammonia-based WFGD systems[J]. *Journal of Aerosol Science*, 2017, 114: 1-12.
- [11] An W H, Zhao J, Lu J G, et al. Zero-liquid discharge technologies for desulfurization wastewater: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 321: 115953.
- [12] 黄晓亮, 蔡斌, 刘威, 等. 燃煤电厂脱硫废水零排放现场中试研究[J]. *工业水处理*, 2020, 40(6): 72-75.
HUANG Xiaoliang, CAI Bin, LIU Wei, et al. Pilot scale research on zero discharge of desulfurization wastewater in coal power plant[J]. *Industrial Water Treatment*, 2020, 40(6): 72-75.
- [13] 白璐, 陈武, 王凯亮, 等. 燃煤电厂脱硫废水零排放处理技术研究进展[J]. *工业水处理*, 2019, 39(4): 16-20.
BAI Lu, CHEN Wu, WANG Kailiang, et al. Research progress in the zero-discharge treatment technology for desulfurization wastewater from coal-fired power plants[J]. *Industrial Water Treatment*, 2019, 39(4): 16-20.
- [14] 沈荣澍, 代厚兵, 杨韦. 脱硫废水常规处理及零排放技术综述[J]. *锅炉制造*, 2013(2): 44-47.
SHEN Rongshu, DAI Houbing, YANG Wei. Desulphurization wastewater treatment and zero discharge technology[J]. *Boiler Manufacturing*, 2013(2): 44-47.
- [15] 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.
LIU Qiusheng. Application and comparison of zero discharge technology for desulfurization waste water[J]. *Thermal Power Generation*, 2014, 43(12): 114-117.
- [16] 浙江大学. 燃煤电站脱硫废水脱氯处理装置及工艺: CN201811101328.7[P]. 2018-09-20.
- [17] 来勇. 化学沉淀-絮凝法处理双碱法烟气脱硫废水[D]. 杭州: 浙江大学, 2005: 7-13.
LAI Yong. Wastewater treatment for dual-alkali flue gas desulfurization by chemical precipitation and flocculation[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2005: 7-13.
- [18] 周家勇, 王祖武, 韩旭, 等. 物化-生物法处理脱硫废水试验研究: 中国环境科学学会2009年学术年会论文集(第二卷)[C]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2009: 217-222.
- [19] 潘祥伟, 高良敏, 包文运, 等. 燃煤电厂脱硫废水化学需氧量吸附性能研究[J]. *安徽理工大学学报(自然科学版)*, 2020, 40(4): 60-66.
PAN Xiangwei, GAO Liangmin, BAO Wenyun, et al. Experimental study on chemical oxygen demand (COD) adsorption performance of desulfurized wastewater in coal-fired power plant[J]. *Journal of Anhui University of Science and Technology(Natural Science)*, 2020, 40(4): 60-66.
- [20] Czarna D, Baran P, Kunecki P, et al. Synthetic zeolites as potential sorbents of mercury from waste water occurring during wet FGD processes of flue gas[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 172: 2636-2645.
- [21] 连坤宙, 陈景硕, 刘朝霞, 等. 火电厂脱硫废水微滤、反渗透膜法深度处理试验研究[J]. *中国电力*, 2016, 49(2): 148-152+175.
LIAN Kunzhou, CHEN Jingshuo, LIU Zhaoxia, et al. Experimental study on the reduction treatment of desulfurization wastewater in power plants by membrane[J]. *Electric Power*, 2016, 49(2): 148-152+175.
- [22] 史小丽. 反渗透膜在火电行业脱硫废水处理中的应用分析[J]. *山东化工*, 2020, 49(18): 222-224.
SHI Xiaoli. Application analysis of reverse osmosis membrane in desulfurization wastewater treatment of thermal power industry[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2020, 49(18): 222-224.
- [23] 徐光平, 李竹梅, 王建强, 等. 膜蒸馏技术在电厂脱硫废水处理领域的中试应用[J]. *广东化工*, 2018, 45(5): 184-186.
XU Guangping, LI Zhumei, WANG Jiangqiang, et al. Pilot application of membrane distillation technology on FGD wastewater treatment in power plant[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2018, 45(5): 184-186.
- [24] 高永钢, 史志伟. 膜蒸馏在火电厂脱硫废水零排工艺中的技术经济分析[J]. *华电技术*, 2020, 42(3): 25-30.
GAO Yonggang, SHI Zhiwei. Techno-economic analysis on membrane distillation in desulfurization wastewater ZLD process of coal-fired power plants[J]. *Huadian Technology*, 2020, 42(3): 25-30.
- [25] 邵国华, 方棣. 电厂脱硫废水正渗透膜浓缩零排放技术的应用[J]. *工业水处理*, 2016, 36(8): 109-112.
SHAO Guohua, FANG Di. Application of MBC zero liquid discharge technology to desulfurization wastewater treatment in a power plant[J]. *Industrial Water Treatment*, 2016, 36(8): 109-112.
- [26] 喻江, 王诗琴. 电渗析技术处理电厂脱硫废水试验研究[J]. *上海化工*, 2022, 47(1): 18-21.
YU Jiang, WANG Shiqing. Study on treatment of desulfurization wastewater in power plants by electro dialysis technology[J]. *Shanghai Chemical Industry*, 2022, 47(1): 18-21.
- [27] 卢剑, 李亚娟, 许臻, 等. 海水直流冷却电厂烟气脱硫废水处理工艺的研究[J]. *中国电力*, 2018, 51(11): 179-184.
LU Jian, LI Yajuan, XU Zhen, et al. Study on desulfurization wastewater treatment for the power plant with seawater cooling system[J]. *Electric Power*, 2018, 51(11): 179-184.
- [28] 郝宏科. 脱硫废水中镁离子资源化回收实验研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2021: 14-47.
HAO Hongke. Experimental study on resource recovery magnesium ion from desulfurization wastewater[D]. Beijing: North China Electric Power University(Beijing), 2021: 14-47.

- [29] 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]. 工程技术与应用, 2018(5): 82-84.
LIU Haiyang, XU Xiaosheng. Advanced treatment of flue gas desulfurization wastewater from thermal power plant[J]. Engineering Technology and Application, 2018(5): 82-84.
- [30] 杨东昱, 崔德圣, 李宏秀, 等. 电渗析技术处理火电厂废水应用与研究进展[J]. 水处理技术, 2022, 48(1): 23-28.
YANG Dongyu, CUI Desheng, LI Hongxiu, et al. Electrodialysis technology for wastewater treatment in thermal power plant: A review [J]. Technology of Water Treatment, 2022, 48(1): 23-28.
- [31] Wei Y X, Wang Y M, Zhang X, et al. Comparative study on regenerating sodium hydroxide from the spent caustic by bipolar membrane electrodialysis (BMED) and electro-electrodialysis (EED) [J]. Separation & Purification Technology, 2013, 118: 1-5.
- [32] Ghyselbrecht K, Silva A, Bruggen B V, et al. Desalination feasibility study of an industrial NaCl stream by bipolar membrane electrodialysis [J]. Journal of Environmental Management, 2014, 140: 69-75.
- [33] 周挺进, 陈晓, 陈日耀, 等. 双极膜研究的最新进展[J]. 膜科学与技术, 2013, 33(5): 98-107.
ZHOU Tingjin, CHEN Xiao, CHEN Riyao, et al. The latest development of bipolar membrane research[J]. Membrane Science and Technology, 2013, 33(5): 98-107.
- [34] Xia M, Ye C S, Pi K W, et al. Ca removal and Mg recovery from flue gas desulfurization (FGD) wastewater by selective precipitation [J]. Water Science & Technology, 2017, 76(10): 2842-2850.
- [35] 王兴俊, 周永春, 安德欣, 等. 高镁脱硫废水软化和镁回收实验与机理分析[J]. 化工进展, 2019, 38(1): 252-258.
WANG Xingjun, ZHOU Yongchun, AN Dexin, et al. Experimental study and mechanism analysis of softening and magnesium recovery of high magnesium desulfurization wastewater[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(1): 252-258.
- [36] 邵国华, 刘艳军, 雍骏. 纳滤膜处理脱硫废水近零排放资源化实验研究[J]. 膜科学与技术, 2019, 39(6): 124-128.
SHAO Guohua, LIU Yanjun, YONG Jun. Experimental study on near zero discharge of desulfurization wastewater treated with nanofiltration membrane [J]. Membrane Science and Technology, 2019, 39(6): 124-128.
- [37] 梅玉倩. 电解法处理脱硫废水中氯离子的实验研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2018: 28-42.
MEI Yuqian. Experimental study on the treatment of Cl⁻ in desulfurization wastewater based on electrolysis [D]. Beijing: North China Electric Power University (Beijing), 2018: 28-42.
- [38] 吴颖, 楼琼慧, 酃和生, 等. 钠碱脱硫液再生工艺研究[J]. 工业水处理, 2018, 38(3): 86-88+99.
WU Yin, LOU Qionghui, LI Hesheng, et al. Research on the regeneration technology of sodium alkali desulfurized solution [J]. Industrial Water Treatment, 2018, 38(3): 86-88+99.
- [39] 胡珺, 贾本康, 高扬, 等. 离子置换浓缩技术在脱硫废水资源化利用中的应用研究[J]. 中国资源综合利用, 2020, 38(10): 193-196.
HU Jun, JIA Benkang, GAO Yang, et al. Research on the application of ion replacement concentration technology in the resource utilization of desulfurization wastewater [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2020, 38(10): 193-196.
- [40] 郭宗林, 何志军, 吕超, 等. 多通道电渗析应用于高盐废水处理试验研究[J]. 水利技术监督, 2022(7): 177-179.
GUO Zonglin, HE Zhijun, LV Chao, et al. Experimental study on the application of multi-channel electrodialysis in the treatment of high-salt wastewater [J]. Technical Supervision in Water Resources, 2022(7): 177-179.
- [41] 陈文旭, 陈侠, 宋伟. 燃煤电厂钙法脱硫废水的资源化利用研究[J]. 工业水处理, 2019, 39(4): 66-69.
CHEN Wenxu, CHEN Xia, SONG Wei. Research on the resource utilization of calcium desulfurization wastewater in coal-fired power plants [J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39(4): 66-69.