

试验研究

污泥焚烧锅炉烟气脱硫废水混凝处理研究

王伟能, 陈庆荣

(煤科集团杭州环保研究院, 浙江杭州 311201)

摘要:随着社会的发展,污泥焚烧和垃圾焚烧已成为现今处理固体废物的主流手段,在焚烧技术不断完善的同时虽然对脱硫脱硝技术非常重视,却相对忽略了脱硫废水的排放问题。本文以浙江某污泥焚烧锅炉烟气脱硫废水为研究对象,通过自由沉降,混凝沉降性能的分析,得到最佳反应时间、反应温度和反应 pH 值等各项参数。本文只选用了部分混凝剂,希望在以后的研究中,能够筛选出更方便,更经济,更环保的混凝剂,特别是对水泥等潜在混凝剂进行更进一步的研究,同时在对选用的混凝剂处理效果进行评价时,有些只进行了单因子或表观方法评价,希望在以后的研究中,能够对各混凝剂与影响因子的交互作用进行综合考虑。

关键词:混凝, 脱硫废水, 沉降性能

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2017)06-0030-04

COAGULATION SLUDGE INCINERATION BOILER FLUE GAS DESULFURIZATION WASTEWATER TREATMENT RESEARCH

WANG Wei-neng, CHEN Qing-rong

((CCTEG Hangzhou Environmental Research Institute, hangzhou, 311201, China)

Abstract: With the development of the society, sludge incineration and waste incineration has become the mainstream of processing solid waste means today, and the constant improvement of incineration technology at the same time while the desulfurization denitration technology attaches great importance to, is relatively ignored desulfurization wastewater emission problem. This paper, taking a sludge incineration boiler flue gas desulfurization wastewater in zhejiang province as the research object, through free sedimentation, coagulation sedimentation performance analysis, get the best reaction time, reaction temperature and pH value, and other parameters. This paper chooses only a part of the coagulants, hope in the later study, can filter out more convenient, more economical, more environmentally friendly coagulants, especially for further research on the potential coagulants such as cement, at the same time in the selection of coagulant to evaluate treatment effect, some only a single factor or apparent method evaluation, hope in the later study, to each coagulant and the interaction of the factors synthetically considered.

Key words: Coagulation, desulphurization wastewater, sedimentation properties

随着社会的发展, 污水处理产生的污泥和生活垃圾的量逐年增加, 截至 2010 年年底, 全国城镇污水处理量达到 343 亿立方米, 脱水污泥产生量接近 2 200 万吨, 而且其中有 80% 没有得到妥善处理^[1]; 全世界垃圾年均增长速度为 8.42%, 而中国垃圾增长率达到 10% 以上。全世界每年产生 4.9 亿吨垃圾, 仅中国每年就产生近 1.5 亿吨城市垃圾。中国城市生活垃圾累积堆存量已达 70 亿吨, 我国已经成为遭受垃圾污染最严重的国家之一。在我国的 600 多座城市中, 已有三分之二的大中城市陷入垃圾的包围之中, 大约有四分之一的城市已没有合适场所堆放垃圾^[2]。

污泥焚烧工艺的应用前景则越来越被看好, 这种技术在目前为止是处理污泥的最好方法之一。据统计, 污泥焚烧所占的比重将由 1992 年的 10% 提高到 2005 年的 38%^[3]。垃圾焚烧发电是目前处理城市生活垃圾最有效的途径^[4], 垃圾焚烧发电技术的普及将在未来城市大有作为^[5]。污泥和垃圾焚烧发电产生的二次污染, 是人们共同关注的问题, 焚烧锅炉烟气的脱硫脱硝和二噁英处理工作也已经得到了大量的重视, 但纵观各类资料, 大多数是燃煤锅炉烟气脱硫废水的处理研究内容, 很少有关污泥和垃圾焚烧锅炉脱硫废水排放问题的研究。

根据我国燃煤电厂的实际运行情况来看, 石灰石-石膏湿法脱硫技术, 是最常用、最可靠、效率最高的脱硫工艺, 在其它国家的脱硫处理中应用也非常广泛。一般情况下, 锅炉烟气湿法脱硫过程产生的废水主要是来源于脱硫塔排放废水, 由于石灰石-石膏湿法脱硫技术可以高效、快速的脱除锅炉烟气中的 SO_2 , 生成 CaSO_3 和 CaSO_4 等, 从而有效控制浆液中的 Cl^- 、 F^- 和灰尘颗粒等的浓度, 降低系统腐蚀程度, 并且为了维持脱硫设备中物质的平衡, 必须排放一定的废水。其脱硫废水主要成分为 SS、硫酸盐、亚硫酸盐、氯化物及微量重金属^[6,7], 其中不少物质为国家环保标准中要求严格控制的第一类污染物, 对环境污染严重较强。

1 污泥焚烧锅炉烟气脱硫废水的特点

石灰石-石膏法作为湿法烟气脱硫主流技术, 根据相关资料显示和研究分析可知, 其脱硫废水的特点主要有以下几点:

悬浮物高。目前国内燃煤电厂大部分采用石

灰石-石膏湿法脱硫, 产生的脱硫废水中悬浮物基本在 10 000 mg/L 以上, 而且由于电厂燃烧煤种变化及脱硫运行工况影响, 极端情况下悬浮物可高达 50 000 mg/L。

含盐量高。脱硫废水中的含盐量很高, 变化范围大, 一般在 30 000~60 000 mg/L 之间。

硬度高, 容易结垢。脱硫废水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 含量非常高, 其中 Ca^{2+} 约 1 500~5 000 mg/L、 Mg^{2+} 约 3 000~6 000 mg/L、 SO_4^{2-} 约 4 000 mg/L 以上, 且 CaSO_4 处于过饱和状态, 在加热浓缩过程中非常容易结垢。

成分复杂, 水质变化大。脱硫废水中含有 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 F^- 、 NO_3^- 、各种重金属离子, 并且随着电厂燃煤产地的变化, 脱硫废水中各组分的变化也非常大。

腐蚀性强。脱硫废水中的盐分高, 尤其是 Cl^- 含量高, 且呈酸性, 腐蚀性非常强, 对设备、管道材质防腐要求高。

与普通燃煤锅炉相比, 污泥焚烧锅炉和垃圾焚烧锅炉因其燃料的成分复杂, 污泥和垃圾中的有机成分会形成种类繁杂的复合络合物, 脱硫废水中会出现大量的重金属, 同时 COD_{Cr} 往往为 2 000~3 000 mg/L (普通燃煤锅炉的一般 ≤ 500 mg/L)。

表 1 浙江某污泥干化焚烧热电厂脱硫废水实测参数值

项目	数值
温度	40~50℃
pH	5.5~6
SS	10 000~20 000 mg/L
COD_{Cr}	2 000~3 000 mg/L
Ca^{2+}	2 000~4 000 mg/L
Mg^{2+}	500~1 000 mg/L
Cl^-	20 000~40 000 mg/L
F^-	10~20 mg/L
SO_4^{2-}	2 000~4 000 mg/L
Cd	1~2 mg/L
Cr	1~2 mg/L
Hg	0.1~0.2 mg/L
Pb	1~2 mg/L
Cu	0.5~1 mg/L

2 研究内容及试验方法

2.1 混凝法处理脱硫废水研究内容

根据污泥焚烧脱硫废水的特点及理化性质,

采用混凝以及强化絮凝方法进行试验研究,筛选出高效、简易、环保的处理药剂。

2.2 试验材料

2.2.1 试验药品

试验共选取了3种混凝剂:三氯化铁(FC)、聚合氯化铝(PAC)、聚合硫酸铁(PFS),其中FC为化学纯(C.P),PAC、PFS为液态,其中PAC、PFS满足II类要求,密度分别为1.18、1.45g/cm³。

2.3 试验方法

沉降试验的沉降柱采用有机玻璃材料的透明筒体,内径为100 mm,有效高度为1.5 m,柱体一侧设有3个取样点,而相邻取样口的间距为400 mm。

2.3.1 絮凝沉降方法

将试验水样搅拌均匀后装入试验柱内,并从柱中点取样口取水样两份(每份约100 mL,准确记录水样体积)。测定SS的初始浓度C₀。将柱内水位迅速调整到溢流口处,并开始记时。当累计沉降历时t₁、t₂、t₃…t_n(常取5、10、20、30、45、60、75、90、120 min)时,从试验柱中部取样口取50mL(准确记录体积)水样两份,用来测定对应沉降时间的残留SS浓度的C₁、C₂…C_n,同时记下各次取样后的有效水深H。计算各沉降时间的SS去除率的去除率(如5%、10%、20%……),并绘制等去除率曲线。

2.3.2 混凝剂混凝试验

2.3.2.1 确定最佳pH值

首先确定一种混凝剂,在量筒中加入200 mL样品废水,然后每次加入1 mL混凝剂并且不断地慢速搅拌废水,直到刚好出现矾花时为止,此为近似的最小混凝剂用量。取6只大烧杯,各加入1L样品废水,并在各烧杯内加入混凝剂使其剂量等于最小混凝剂用量。

调整8个试样的pH分别为4、5、6、7、8、9,快速搅拌2 min,使其产生矾花并充分混合,然后慢速搅拌5 min,搅拌的速度应使矾花不受剪切。并记录下每个试样出现矾花的时间。

全部试样沉淀至透明筒体的0.6 m刻度所需沉淀时间,绘制沉淀时间与相应的pH的关系曲线,求出最佳pH。

2.3.2.2 确定最佳投加量

重新取用6份1L相同的水样,然后再向烧杯中加入不同混凝剂量(在最小投加量基础上依次

增加2 mL)。然后再加入酸或碱,使pH接近所求的最佳值。重复上述的搅拌操作。

让全部试样静置30 min,然后抽取上清液测定其pH、SS浓度、金属离子浓度,作出SS浓度—混凝剂投加量的关系曲线,确定最佳投药量。

3 混凝试验分析

3.1 氯化铝效果分析

对脱硫废水处理效果分析发现,氯化铝的最小投加量为10 mg/L,但产生矾花较小。通过对pH的分析(图3-1),氯化铝pH范围较宽,pH在4.0~9.0范围均可使用,但在弱碱性条件下处理效果(沉淀时间较短)最好,最佳范围在7~9之间。分析投加量(图3-2),随着氯化铝投加量的增加,废水SS去除率呈递增的趋势,其中投加量为5 mg/L时处理效果最差,SS去除率仅为80%左右;当投加量为10 mg/L时,SS去除率约为85%,出水SS浓度达到废水排放标准;

当投加量为25 mg/L时,出水SS去除率大于95%,因此10~25 mg/L的投加量区间,可认为是氯化铝处理脱硫废水的最佳投加区间。

3.2 聚合硫酸铁效果分析

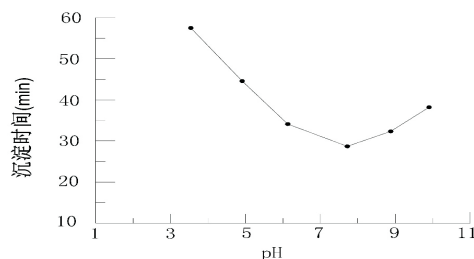


图 3-1 沉淀时间与 pH 的关系

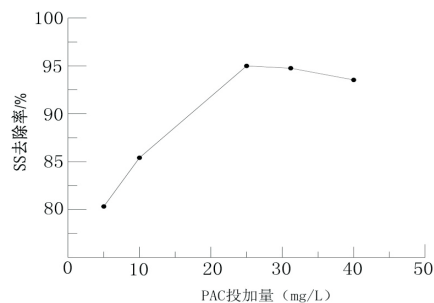


图 3-2 投加量与 SS 去除率的关系

对聚合硫酸铁投加量进行分析(图3-3),随着投加量的增大,废水SS去除率呈递增的趋势。当投加量为10 mg/L时,效果最差,SS去除率仅为85%左右;当投加量为15 mg/L时,SS去除率约为

88%,出水SS浓度达到废水排放标准;

当投加量为30 mg/L时,出水SS去除率大于95%,且此时矾花沉速快。因此15~30 mg/L的投加量区间,可认为是聚合硫酸铁处理脱硫废水的最佳投加范围。根据处理效果要求,在此范围内选择最优的聚合硫酸铁的投加量。

3.3 三氯化铁效果分析

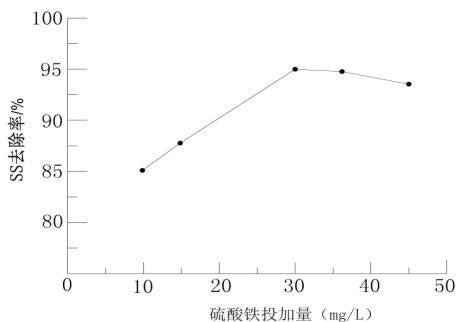


图 3-3 PFS 铁投加量与 SS 去除率的关系

对三氯化铁投加量进行分析(图 3-4),随着投加量的增大,废水 SS 去除率呈递增的趋势。当投加量为 10mg/L 时,效果最差,SS 去除率仅为 85%左右;当投加量为 15mg/L 时,SS 去除率约为 83%;当投加量为 30mg/L 时,出水 SS 去除率大于 95%,且此时矾花沉速快。因此 10~30mg/L 的投加量区间,可认为是三氯化铁处理脱硫废水的最佳投加范围。根据处理效果要求,在此范围内选择最优的三氯化铁的投加量。

3.4 混凝试验结果分析

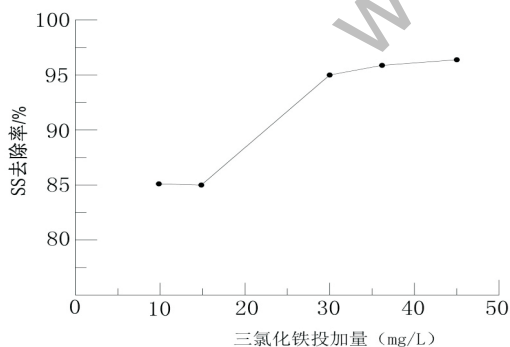


图 3-4 FC 投加量与 SS 去除率的关系

与铝盐比较,铁盐混凝剂操作简便、费用低、受温度影响小,能有效去除水中的 SS,胶体等,可去除水中重金属,但铁盐对设备的腐蚀性更强,在

过量后,水体色度显著增加,影响水体的感官。

不考虑其他影响因素的条件下,对于脱硫废水硫酸铁的最佳投加范围为 15~30 mg/L,三氯化铁为 10~30 mg/L,硫酸铁稍好于三氯化铁。

4 结论与建议

4.1 主要研究结论

脱硫废水首要的污染因子为 SS,水中 COD、重金属、pH 值亦会有超标。废水中的重金属、COD 浓度与 SS 浓度之间存在一定的相关性。

在不考虑其他影响因素的条件下,脱硫废水的最佳 pH 控制范围为 7~9,最佳投加范围:聚合氯化铝为 10~25 mg/L;聚合硫酸铁为 15~30 mg/L;三氯化铁为 10~30 mg/L;

4.2 存在问题与建议

本文仅选择了单个焚烧污泥的锅炉产生的脱硫废水作为研究对象(因焚烧污泥的锅炉并不普遍),对脱硫废水的数据也只进行了几个月时间,建议在以后的研究中,对废水的来源、性质、特征进行更长时间,更大空间的调查与分析。

本文只选用了部分混凝剂,希望在以后的研究中,能够筛选出更方便,更经济,更环保的混凝剂,特别是对水泥等潜在混凝剂进行更进一步的研究。

本文对选用的混凝剂处理效果的评价时,有些只进行了单因子或表现方法评价,希望在以后的研究中,能够对各混凝剂与影响因子的交互作用进行综合考虑。

参考文献

- [1]《中国污泥处理处置市场分析报告 2011 版》-中国水网
- [2]聂永有.循环经济条件下的静脉产业发展探索[J].南方经济,2005(12)
- [3]李媛.流化床焚烧工艺在污泥处理中的研究进展[J].节能与环保,2004(02)
- [4]王云峰.焚烧发电:城市垃圾处理的突围之路[N].辽宁日报,2011-10-25.
- [5]李湘洲.发达国家垃圾焚烧发电经验及借鉴[J].再生资源与循环经济,2012(11)
- [6]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.
- [7]王璟,许臻,何绍良,等.杨燃煤电厂脱硫废水及泥渣中重金属含量分析[J].热力发电,2010,39(5):54-58.