



移动扫码阅读

张攀.吹脱-吸附工艺处理高氨氮脱硫废水应用研究[J].能源环境保护,2021,35(4):70-73.

ZHANG Pan. Study on the application of the stripping-adsorption process in the treatment of high ammonia nitrogen desulfurization wastewater[J]. Energy Environmental Protection, 2021, 35(4): 70-73.

吹脱-吸附工艺处理高氨氮脱硫废水应用研究

张攀

(中煤科工集团杭州研究院有限公司,浙江杭州 311201)

摘要:针对热电厂脱硫废水中的高浓度氨氮,采用吹脱-吸附工艺进行处理。试运行结果表明:在进水量为 $95.8 \text{ m}^3/\text{d}$ 、pH 10~11、水温 $35\sim 45 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,出水氨氮浓度为 $40.3\sim 150.4 \text{ mg/L}$,满足《火电厂石灰石-石膏湿法脱硫废水水质控制指标》(DL/T 997—2006)要求,氨氮去除率为 $90\%\sim 96.54\%$,处理成本为 14.84 元/吨 。

关键词:脱硫废水;氨氮;吹脱;吸附;二次污染;结垢

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2021)04-0070-04

Study on the application of the stripping-adsorption process in the treatment of high ammonia nitrogen desulfurization wastewater

ZHANG Pan

(Hangzhou Research Institute of China Coal Technology & Engineering Group, Hangzhou 311201, China)

Abstract: The stripping-adsorption process was used to treat the high concentration of ammonia nitrogen in the desulfurization wastewater. The results of trial operation showed that when the influent flowrate was $95.8 \text{ m}^3/\text{d}$, pH was 10~11 and water temperature was $35\sim 45 \text{ }^\circ\text{C}$, the concentration of ammonia nitrogen in the effluent was $40.3\sim 150.4 \text{ mg/L}$ which met the requirements of discharge standard of wastewater from limestone-gypsum flue gas desulfurization system in fossil fuel power plants (DL/T 997—2006). The removal rate of ammonia nitrogen was $90\%\sim 96.54\%$. The treatment cost was 14.84 yuan/ton .

Key Words: Desulfurization wastewater; Ammonia nitrogen; Stripping; Adsorbent; Secondary pollution; Scaling

0 引言

石灰石-石膏湿法是我国电厂尾气脱硫的主要处理工艺,而脱硫塔定期排出的废水中含有悬浮物、微量重金属、亚硫酸盐、氨氮等污染物。随着尾气中氮氧化物排放标准的提高,一些项目的SNCR或SCR脱硝系统中投入了过量的氨水。过量的氨水在烟道内蒸发转化成氨气,与氮氧化物进行反应,提高了脱硝效率。同时,未完全反应的过量氨气随空气进入下游的脱硫塔,经过浆液喷淋后,融入脱硫塔浆液中再进入脱硫废水,造成脱

硫废水中的氨氮浓度严重超标。目前,国内的脱硫废水处理工艺分为传统的中和絮凝沉淀工艺和深度处理工艺^[1-4],如膜浓缩后蒸发结晶、烟道喷雾干燥。传统的脱硫废水处理系统采用中和絮凝沉淀工艺,并未考虑对氨氮的去除。若采用膜浓缩蒸发结晶技术,高浓度的氨氮严重影响反渗透膜的正常运行,增加了反渗透装置的投资及运行成本。同时,采用蒸发结晶工艺时蒸发装置的投资及运行成本高,蒸发结晶装置易结垢、腐蚀。若采用烟道喷雾干燥,挥发出来的氨气又回到了废气中,在脱硫系统中循环。

目前,处理脱硫废水中氨氮的方法主要有生物法、离子交换、折点氯化法和吹脱法等。生物法需要补充大量碱和碳源,且脱硫废水的高含盐量、高氨氮对微生物的存活和繁殖有抑制作用,运行维护困难,出水容易超标^[5]。离子交换^[6]是利用沸石的离子交换能力,可将废水中的 NH_4^+ 交换出来,其缺点是高浓度的氨氮废水使得再生频繁,运行维护困难。折点氯化法^[7-8]的缺点是副产物氯胺和氯代有机物会造成二次污染,只适用于低浓度的氨氮废水。吹脱法将空气通过风机吹入废水中,利用气泡充分融合水中的溶解性气体,空气将溶解性气体带出水体。胡继峰等^[9]采用吹脱法处理氮肥厂高氨氮废水时,发现pH值大于12且温度高于90℃时,氨氮去除效率达到90%。刘文龙^[10]等发现当废水pH值为11.5、吹脱温度为80℃、吹脱时间为120min时,氨氮的脱除率可达99.2%。但传统吹脱法具有以下缺点:吹脱时间长,需要30min以上的停留时间;易产生二次污染,环境中氨气气味很大;容易结垢堵塞,脱硫废水中含有大量的钙盐、镁盐,加热和加碱后很容易生成氢氧化钙、氢氧化镁等沉淀物,长时间运行会堵塞填料、喷嘴,造成运行故障。因此,本文结合工程实例介绍一种去除脱硫废水中氨氮的吹脱-吸附装置,该装置采用两级吹脱工艺去除废水中的氨氮,加装在浓缩澄清池和清水罐之间,使得传统的脱硫废水处理系统具有了脱除氨氮的功能,并且能够克服传统吹脱法吹脱时间长、容易结垢堵塞的缺点。

1 某热电厂脱硫废水高氨氮处理系统

1.1 工程概况

浙江嘉兴某热电有限公司采用石灰石-石膏湿法脱硫、SNCR+SCR联合脱硝。旋风筒入口烟气温度约为650℃,由于烟气温度低于脱硝反应需要的温度,造成脱硝效率偏低,故通过提高氨水的喷射量(150~200L/h)来提高脱硝效率。过量的氨水在烟道内蒸发转化成氨气,与氮氧化物进行反应,提高了脱硝效率,未完全反应的过量氨气随烟气进入下游的脱硫塔。经过浆液喷淋后,融入脱硫塔浆液中,造成脱硫塔浆液中氨氮的浓度达到了1400~1500mg/L。厂区建有传统的脱硫废水中和絮凝沉淀处理系统,但无法去除废水中的氨氮,氨氮浓度需要降低到200mg/L以下才能排入工业园区的废水处理厂。

该公司脱硫废水处理系统的设计进出水水质指标详见表1,出水污染物指标满足《火电厂石灰石-石膏湿法脱硫废水水质控制指标》(DL/T 997—2006)及工业园区废水处理厂对脱硫废水出水的接收要求。

表1 设计进出水水质指标

Table 1 Designed water quality indexes of inlet and outlet water

项目	氨氮 /(mg·L ⁻¹)	pH	COD /(mg·L ⁻¹)	悬浮物 /(mg·L ⁻¹)
进水	1 400~1 500	5~6	200~300	2×10 ⁴
出水	≤200	10	150	70

进水氨氮、悬浮物浓度高,呈弱酸性,氯离子浓度高。综合比较生化法、折点氯化法、离子交换法等工艺,因废水中缺少微生物生长的碳源,无机盐分高,故采用生化法运行困难。折点氯化法和离子交换法需要消耗大量的次氯酸钠和吸附材料,运行成本很高。因此,考虑在原有脱硫废水处理系统上进行改造,加装一套吹脱-吸附氨氮处理装置,作为脱硫废水处理系统中的一部分,与原有废水系统串联使用,使得原有脱硫废水装置具有了脱除氨氮的功能。

1.2 工艺流程及技术特点

原有脱硫废水处理系统采用的是中和絮凝沉淀工艺,建设有废水缓冲罐、三联箱、浓缩澄清池、清水罐。改造后在浓缩澄清池后端、清水罐前端加装一套吹脱-吸附氨氮处理装置。高浓度的氨氮废水经过废水收集罐后进入三联箱,通过加碱将pH值调整至10~11,使废水中的氨氮能够更好地游离。在三联箱内加入絮凝剂和助凝剂,使得废水中的悬浮物形成絮凝物,在下游沉淀池内沉淀。上层清液溢流进入循环罐,在循环罐内与蒸汽进行热交换,温度加热到35~45℃。随后进入1#吹脱塔内的喷淋系统,喷淋出来的液滴与从吸附塔出来的循环空气进行第一次吹脱。经过一次吹脱后的废水输送至2#吹脱塔内的喷淋系统,喷淋出来的液滴与从吸附塔出来的循环空气进行第二次吹脱。吹脱后的废水进入二级沉淀池,随后溢流清液流入清水罐。处理后的废水被送入后续其他的处理系统进一步处理,确保最终水质满足相应的排放要求。整个系统占地约10m×15m。改造后处理工艺流程详见图1。

因废水中氨氮浓度很高,本装置设置了两级吹脱塔,可以取得更好的氨氮处理效果。在循环

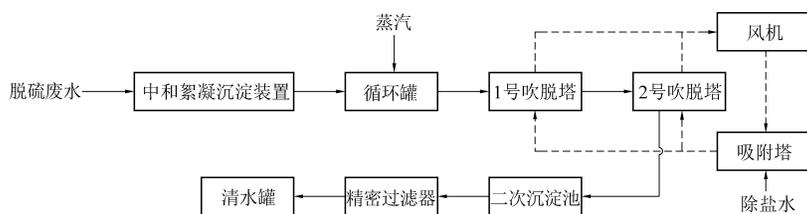


图1 改造后废水处理工艺流程图

Fig.1 Process flow of wastewater treatment after transformation

罐中,把水蒸气通入废水中,提高废水的温度至 $40\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。再通过高压喷嘴雾化喷淋,在吹脱塔内逆向与循环空气接触。废水中的氨氮被吹脱出来,再以氨气的形式被循环空气带走。系统的特点为:采用二级吹脱塔,更适合高氨氮废水的处理;吹脱—吸附氨氮处理装置在单个吹脱塔内的停留时间为 $5\sim 8\text{ min}$;相对于开放的氨氮吹脱系统,氨气将在三个塔内循环,废气不会排入环境造成二次污染;氨气吸附在除盐水中,可输送至厂区的脱硝除盐水罐,吸附的氨气得到了回收利用;两级吹脱塔采用旋流板塔,避免了填料塔的结垢堵塞;喷嘴采用大通径喷嘴,具有防止堵塞的特点。

1.3 关键设计参数

项目的设计关键参数有塔直径、气液比等,详细设计参数见表2所示。

表2 设计基本参数

Table 2 Basic design parameters

项目	技术参数
吹脱塔	直径1.5 m,高6.5 m,气体流速1.2 m/s,气液比3 000:1,旋流板塔喷淋量 $30\text{ m}^3/\text{h}$
吸附塔	直径1.5 m,高6.5 m,气体流速2.3 m/s,双层填料塔喷淋量 $30\text{ m}^3/\text{h}$
二次沉淀池	直径3 m,高度6.2 m,有效容积 40 m^3 ,上升流速 0.7 m/h ,停留时间4.3 h
风机	玻璃钢离心风机,风量 $15\text{ 000 m}^3/\text{h}$,风压2 kPa,电机功率15 kW

在设备选型的关键参数中,吹脱塔塔径的选取非常重要,影响到工程的造价和处理效果。塔径选择偏小会提高空气流速,造成空气停留时间短、除雾器除雾效果差,空气流速低时塔的直径大、造价高。综合考虑后,吹脱塔和吸附塔的直径取1.5 m。其次是液气比的选取,气液比过高会增加风机的风量进而增加项目造价,也会消耗更多的热能,液气比小会影响氨氮的脱除效果,故本项目取气液比为3 000:1。然后是吹脱塔的选型,常见的吹脱塔有填料塔、旋流塔、文丘里管塔等。本项目吹脱塔选用旋流塔,不设填料,避免了填料

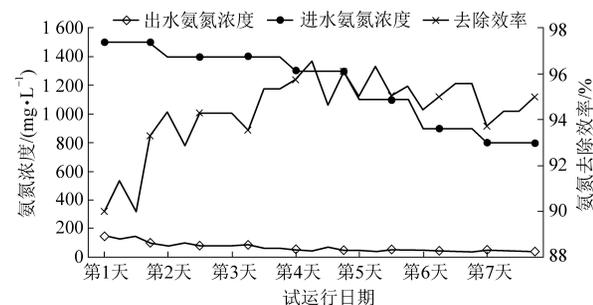
层的结垢、堵塞。吸附塔除盐水喷淋吸收氨气,选用了吸附效率更高的填料塔。另外,本项目喷嘴采用的SMP实心锥喷嘴,具有通径大、不易堵塞的特点,设计的双层喷淋提高了喷淋的覆盖率。

在运行参数的设计方面,主要的参数为pH、水温等。周明罗等^[11]研究表明吹脱效率随pH值的升高而增大,气液比越大,氨吹脱传质动力也越大,其吹脱效率也越大。综合工艺要求及防止水垢生成,故废水pH值控制在 $10\sim 11$ 。此外,温度也会影响氨离子和游离氨的平衡,温度升高有利于氨气的析出。但过高的温度,消耗更高的蒸汽且塔内结垢情况严重,因此,通过蒸汽调节阀水温控制在 $35\sim 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2 运行效果及成本分析

2.1 运行效果

该工程于2019年10月完成调试,然后进行了7天总共168小时的试运行,测量的主要参数为废水日累计处理量(取自废水提升泵出口流量计)、出水氨氮浓度。日累计流量为 $80\sim 110\text{ m}^3/\text{d}$,平均日处理量为 $95.8\text{ m}^3/\text{d}$,达到了设计的处理量要求。试运行期间氨氮去除效果详见图2所示。



注:①取废水缓冲罐水样作为入口水样,2#吹脱塔出口水样作为出水水样;②每天上午下午各人工测量两次出水氨氮数据

图2 试运行期间氨氮去除效果

Fig.2 Removal efficiency of ammonia nitrogen during trial operation

由图2可知,试运行七天的出口氨氮浓度均低于排放要求的 200 mg/L 。第一天初始的氨氮浓度为 1 506.2 mg/L ,出水氨氮的浓度最高,最高一

次测量达到了 150.4 mg/L,氨氮去除效率为 90%。第六天、第七天出水氨氮的浓度最低,为 40.3~50.4 mg/L,出水氨氮浓度降低是因为原始氨氮浓度的降低。随着废水系统的运行,脱硫塔里的高氨氮废水逐渐排出,工艺水不断补进,脱硫塔内的浆液氨氮浓度也呈下降趋势。在运行到第四天时,脱硫塔内的氨氮浓度降到了 1 305.4 mg/L,此时的氨氮出口浓度为 45.2 mg/L,氨氮去除效率为 96.54%。在运行到第七天时,脱硫塔内的氨氮浓度降到了 802.7 mg/L,此时的氨氮出口浓度为 50.1 mg/L,氨氮去除效率为 93.75%。在七天试运行期间,入口水样的氨氮浓度为 1 506.2~802.7 mg/L,处理后出水氨氮浓度为 40.3~150.4 mg/L,氨氮的脱除效率为 90%~96.54%。结果表明,采用二级吹脱塔处理高氨氮脱硫废水,脱除效率达到 90%

表 3 试运行期间吨水处理费用

Table 3 Treatment cost per ton of water during trial operation

	药剂费用	电费	蒸汽费用	人工费	回收氨水收益	总费用
每吨水运行费用/元	6.59	5.65	5.19	1.56	4.15	14.84
占运行成本比例/%	44.4	38.1	35.0	10.5	28.0	100

注:①七天日处理量为 670 m³;②吨水处理费用为总费用除以七天日处理量

药剂主要包括液碱、PAC、PAM,药剂费用为 6.95 元/t,电费为 5.65 元/t,蒸汽费用为 5.19 元/t,人工费 4.15 元/t。同时,吹脱-吸附联合工艺将脱附的氨气重新吸附到除盐水中,使得氨气得到了利用,产生了一部分经济利益。七天回收约氨水共 145 t,产生经济效益为 4.15 元/t。总运行费用减去氨水收益,得到处理每立方米脱硫废水的总费用为 14.84 元。

3 结 论

(1)在嘉兴某热电厂已有的废水处理设备基础上,于浓缩澄清池和清水罐之间加装一套配有二级吹脱塔的吹脱-吸附氨氮处理装置,该系统具有了脱除氨氮的功能。

(2)投运后的试运行结果表明:浓度为 1 506.2 mg/L 的高氨氮脱硫废水,经过废水处理系统及新增的吹脱-吸附氨氮处理装置后,出水氨氮浓度为 40.3~150.4 mg/L,出水氨氮指标满足《火电厂石灰石-石膏湿法脱硫废水水质控制指标》(DL/T 997—2006)及出水接收单位对废水的氨氮浓度的要求。

(3)废水中脱除的氨氮吸附在除盐水中被脱硝系统回收利用,每吨废水处理费用由 18.99 元降

以上,出水指标远优于工业园区废水处理厂对脱硫废水出水氨氮浓度 200 mg/L 以下的指标要求。

此外,对吹脱塔壁和底部进行检查,没有发现大块的硬垢产生,但出水中含有大量的细小白色沉淀物,是因为废水中的钙盐、镁盐在加热碱性条件下生成了 Ca(OH)₂、Mg(OH)₂ 等沉淀,悬浮在废水中。这些沉淀通过吹脱塔后设置的二级沉淀池和精密过滤器被去除。选用的 SMP 喷嘴,未发现喷嘴堵塞,但碳化硅材质的喷嘴出现了破损,使得出水氨氮浓度在短时间内出现了增高,替换备用喷嘴后恢复正常。吸附氨气后的除盐水,通过喷淋泵连续输送至脱硝除盐水箱回收利用。

2.2 成本分析

试运行阶段共运行七天,七天内吨水处理费用详见表 3。

低到 14.84 元。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 李牧,吴文景,华志刚,等. 燃煤电厂脱硫废水零排放技术概述 [J]. 电站系统工程, 2018, 34 (5): 78-80+82.
- [3] 南国英,崔笑颖,代学民,等. 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.
- [4] 代学民,卢颖,南国英,等. 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.
- [5] 周建佳. 气体分离膜在烧结高氨氮脱硫废水中的试验研究 [J]. 冶金动力, 2015 (11): 61-63.
- [6] 汪超,冯晓西,顾印玉,等. 沸石在废水脱氨氮中的应用: (II) 沸石生化结合脱氨氮 [J]. 化学世界, 2002 (S1): 63-65.
- [7] 郑兴灿,李亚新. 污水除磷脱氮技术 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1998: 165.
- [8] 罗龙海. 高浓度氨氮废水处理技术研究进展 [J]. 四川化工, 2011, 14 (6): 38-42.
- [9] 胡继峰,刘怀. 含氨废水处理技术及工艺设计方案 [J]. 水处理技术, 2003, 29 (4): 244-246.
- [10] 刘文龙,钱仁渊,包宗宏. 吹脱法处理高浓度氨氮废水 [J]. 南京工业大学学报, 2008, 7 (4): 56-59.
- [11] 周明罗,黄飞. 吹脱法处理高浓度氨氮废水的研究 [J]. 工业安全与环保, 2008, 11 (11): 14-15.