

# 火电厂石灰石湿法烟气脱硫废水处理方法

王颖洁 李志颖 朱长治 王经经

内蒙古上都发电有限责任公司

DOI:10.32629/bd.v9i6.4507

**[摘要]** 火电厂石灰石湿法烟气脱硫废水含高浓度悬浮物、重金属离子及盐分,处理需多步骤协同。预处理阶段,通过中和调节pH至9-10,投加絮凝剂使悬浮物凝聚沉淀;主处理阶段,采用化学沉淀、吸附或膜分离技术去除重金属与盐分;深度处理阶段,利用砂滤、活性炭过滤及反渗透等工艺进一步净化水质;最终经消毒处理达标后排放或回用。该工艺可有效降低废水污染,实现水资源循环利用。

**[关键词]** 火电厂; 石灰石湿法; 烟气脱硫; 废水处理方法

**中图分类号:** X703 **文献标识码:** A

## Treatment Methods for Limestone Wet Flue Gas Desulfurization Wastewater in Thermal Power Plants

Yingjie Wang Zhiying Li Changzhi Zhu Jingjing Wang

Inner Mongolia Shangdu Power Generation Co., Ltd.

**[Abstract]** Limestone wet flue gas desulfurization wastewater from thermal power plants contains high concentrations of suspended solids, heavy metal ions, and salts. The treatment requires multi-step coordination. In the pretreatment stage, pH is adjusted to 9-10 by neutralization, and coagulants are added to promote flocculation and sedimentation of suspended solids. In the main treatment stage, chemical precipitation, adsorption, or membrane separation technologies are used to remove heavy metals and salts. In the advanced treatment stage, processes such as sand filtration, activated carbon filtration, and reverse osmosis are used to further purify the water quality. Finally, after disinfection treatment, the water meets standards and can be discharged or reused. This process can effectively reduce wastewater pollution and achieve water resource recycling.

**[Key words]** thermal power plant; limestone wet process; flue gas desulfurization; wastewater treatment method

### 引言

火电厂采用石灰石湿法烟气脱硫技术,虽有效控制了二氧化硫排放,却产生了成分复杂、处理难度大的废水。该废水含有高浓度悬浮物、重金属离子(如汞、铅、镉等)、高盐分及酸性物质,若未经妥善处理直接排放,将对生态环境和人体健康构成严重威胁。因此,探索高效、经济的火电厂石灰石湿法烟气脱硫废水处理方法,成为当前环保领域亟待解决的重要课题,对于推动火电行业绿色可持续发展具有重要意义。

### 1 火电厂石灰石湿法烟气脱硫废水特性与污染机理

#### 1.1 废水来源与组成

(1) 吸收塔排放水: 作为脱硫系统核心排水,主要源于吸收塔内浆液循环过程。烟气中含有的 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 随反应进入浆液,当离子浓度超出系统耐受阈值时,需排放部分废水维持稳定,因此成为废水中 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 的主要来源;同时,浆液中未完全反应的石灰石颗粒、石膏细晶等形成悬浮物,随排放水排出。(2) 石

膏脱水系统废水: 石膏脱水环节中,真空皮带脱水机或板框压滤机在分离石膏滤饼时,会产生携带高浓度 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 的滤液。该废水含大量未充分分离的石膏晶体,固含量较高,且残留一定量的脱硫药剂及杂质离子。(3) 设备冲洗废水: 用于冲洗吸收塔、浆液泵、管道等设备的水体,会冲刷掉设备表面附着的石膏垢、重金属沉积物等。这些污染物进入冲洗水后,使废水成为重金属离子(如Hg、Pb)的二次污染源,同时含有悬浮物与化学药剂残留。

#### 1.2 水质特征参数

(1) 物理指标: 悬浮物含量通常为100-300mg/L,主要成分为石膏颗粒、石灰石粉末,易导致水体浊度升高(一般20-50NTU);受杂质与金属离子影响,废水多呈浅灰色或淡黄色,色度约10-30倍。(2) 化学指标: pH值呈弱酸性至中性,范围为5.5-7.0,因吸收塔内酸性浆液残留所致;电导率高(20000-50000  $\mu S/cm$ ),反映水中高盐分特征;COD值较低(一般<100mg/L),以无机还原

性物质为主; BOD<sub>5</sub> 极低 (<10mg/L), 可生化性差。(3) 毒性指标: 含有Hg (0.001-0.01mg/L)、Cd (0.01-0.1mg/L)、Pb (0.1-1.0mg/L)、Cr<sup>6+</sup> (0.05-0.5mg/L) 等重金属, 虽浓度不高, 但生物累积性强, 易对生态环境造成危害<sup>[1]</sup>。

### 1.3 污染迁移机理

(1) Cl<sup>-</sup> 腐蚀机理: 废水中高浓度Cl<sup>-</sup> 与Ca<sup>2+</sup> 形成离子对, 会吸附在石灰石颗粒表面, 抑制石灰石与SO<sub>2</sub> 的反应, 降低脱硫效率; 同时Cl<sup>-</sup> 易穿透金属设备钝化膜, 与Fe反应生成可溶性氯化物, 加速设备腐蚀。(2) 重金属富集路径: 烟气中的重金属(如Hg、Cd) 先被脱硫浆液捕获, 溶解或悬浮于浆液中; 随浆液排放进入废水后, 部分重金属通过沉淀、吸附作用附着于悬浮物, 最终随固废(如脱硫石膏、污泥) 排出, 形成“烟气→浆液→废水→固废”的迁移转化链, 存在二次释放风险。(3) 盐分积累效应: 废水中Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 等阳离子与SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup> 协同作用, 导致水体盐分持续积累。高盐分不仅增加废水处理难度(如影响膜分离效率), 还会抑制微生物活性, 若未经处理排放, 会破坏水体渗透压平衡, 影响水生生物生存。

## 2 火电厂石灰石湿法烟气脱硫废水处理方法

### 2.1 预处理方法

(1) 中和调节: 脱硫废水呈弱酸性(pH 5-7.0), 需投加石灰乳(Ca(OH)<sub>2</sub>) 调节pH至9-10。反应机理为Ca(OH)<sub>2</sub> 电离产生的OH<sup>-</sup> 与废水中H<sup>+</sup> 结合生成H<sub>2</sub>O, 同时OH<sup>-</sup> 与重金属离子(如Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>) 反应生成氢氧化物沉淀, 为后续处理创造条件。该过程可降低废水腐蚀性, 减少对后续设备的损伤, 且石灰乳成本低廉, 在国内电厂应用广泛。(2) 混凝沉淀: 采用PAC(聚合氯化铝) 与PAM(聚丙烯酰胺) 复合絮凝剂处理悬浮物。实验室数据显示, 当PAC投加量为50-80mg/L、PAM投加量为2-5mg/L时, 悬浮物去除率可达90%以上, 出水悬浮物浓度降至20mg/L以下; 单独使用PAC时, 去除率仅为75%-80%, 复合絮凝剂通过电中和与吸附架桥协同作用, 显著提升絮凝效果<sup>[2]</sup>。(3) 气浮分离: 针对废水中少量油类物质(源于设备润滑油泄漏), 采用溶气气浮技术处理。某电厂应用案例表明, 在溶气压力0.3-0.4MPa、回流比20%-30%的条件下, 油类物质去除率达85%以上, 出水油含量低于5mg/L, 有效避免油类对后续膜处理设备的污染。

### 2.2 主处理方法

#### 2.2.1 重金属去除

(1) 化学沉淀法: 投加Na<sub>2</sub>S去除Pb<sup>2+</sup>, 反应为Pb<sup>2+</sup>+S<sup>2-</sup>=PbS↓。通过吉布斯自由能计算, 25℃时该反应的ΔG°=-92.6kJ/mol, ΔG°<0, 反应自发进行且彻底, PbS溶度积仅为9.0×10<sup>-29</sup>, 可使废水中Pb<sup>2+</sup> 浓度降至0.1mg/L以下, 满足排放标准。(2) 吸附法: 采用活性炭改性(如负载纳米Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 提升对Hg<sup>2+</sup> 的吸附容量。Langmuir等温线拟合结果显示, 改性后活性炭吸附容量达120mg/g, 是未改性活性炭(35mg/g) 的3.4倍, 且在pH6-8范围内吸附效果最佳, 吸附过程符合准二级动力学模型。(3) 膜分离法: 纳滤膜对Cr<sup>6+</sup> 具有优异截留性能。某钢铁厂中试数据表明, 在操作压力0.8-1.0MPa、温度25-30℃条件下, 纳滤膜对Cr<sup>6+</sup> 截留率

稳定在98%以上, 出水Cr<sup>6+</sup> 浓度低于0.05mg/L, 同时可截留部分盐分, 降低后续处理负荷<sup>[3]</sup>。

#### 2.2.2 盐分去除

(1) 蒸发结晶: 对比多效蒸发(MED) 与机械蒸汽再压缩(MVR) 能耗, MED(3效) 单位水蒸发能耗约120-150kW·h/t, 而MVR通过蒸汽压缩再利用, 能耗降至25-40kW·h/t, 虽初期投资较高, 但运行成本仅为MED的1/3-1/4, 适合大规模废水处理。(2) 反渗透: 抗污染RO膜对Cl<sup>-</sup> 脱除率受操作压力影响显著。实验研究显示, 操作压力从1.5MPa提升至2.5MPa时, Cl<sup>-</sup> 脱除率从85%升至96%, 但压力超过2.5MPa后, 膜污染加剧, 脱除率增长放缓, 故最优操作压力为2.0-2.5MPa, 此时出水Cl<sup>-</sup> 浓度低于200mg/L。(3) 电渗析: 双极膜电渗析可同时实现盐分去除与酸碱制备, 其产酸碱的电流效率是关键指标。实验分析表明, 在电流密度20-40mA/cm<sup>2</sup>、淡室浓度5000-8000mg/L条件下, 电流效率达80%-85%, 产酸浓度可达0.8-1.2mol/L, 产碱浓度0.6-1.0mol/L, 实现资源回收。

### 2.3 深度处理方法

(1) 高级氧化: Fenton试剂(Fe<sup>2+</sup>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 用于降解废水中残留COD, 降解动力学受pH影响显著。pH影响实验显示, pH=3时, COD降解速率常数达0.025min<sup>-1</sup>, 30min内COD去除率达75%; pH>5或pH<2时, Fe<sup>2+</sup> 催化活性降低, 降解速率常数降至0.008min<sup>-1</sup>以下, 故需严格控制反应pH。(2) 生物处理: 采用耐盐菌株(如盐单胞菌) 构建序批式反应器(SBR) 处理废水。研究表明, 在盐分浓度5000-10000mg/L、水力停留时间24h条件下, 菌株对COD去除率达60%-70%, 且可降解部分难降解有机物, 改善废水可生化性, 但盐分超过15000mg/L时, 菌株活性显著抑制<sup>[4]</sup>。(3) 消毒技术: UV与Cl<sub>2</sub> 协同消毒可提升对大肠杆菌的灭活效果。通过CT值(消毒剂浓度×接触时间) 计算, 单独投加Cl<sub>2</sub> (CT=15mg·min/L) 时, 灭活率为90%; UV(剂量10mJ/cm<sup>2</sup>) 与Cl<sub>2</sub> (CT=8mg·min/L) 协同作用时, 灭活率达99.9%, 且减少Cl<sub>2</sub> 用量, 降低消毒副产物生成量。

## 3 火电厂石灰石湿法烟气脱硫废水处理技术经济评价与优化建议

### 3.1 技术评价指标体系

(1) 环境指标: 核心在于评估处理技术对污染物的削减能力。重金属去除率需覆盖Hg、Cd、Pb、Cr<sup>6+</sup> 等关键指标, 达标技术应使各重金属去除率稳定在98%以上, 确保出水符合《火电厂污染防治技术政策》要求; 盐分脱除率需结合最终排放或回用标准, 若为回用至循环水系统, Cl<sup>-</sup> 脱除率需达90%以上, 总盐脱除率不低于85%; COD削减量需根据进水浓度核算, 深度处理后COD应降至50mg/L以下, 削减量需满足区域污染物总量控制要求, 避免对受纳水体造成有机负荷压力。(2) 经济指标: 单位处理成本是核心考量, 包含药剂费、电费、设备折旧费及人工费, 当前主流处理工艺(如“预处理+反渗透+蒸发结晶”) 单位成本约25-40元/吨, 低成本技术更具推广优势; 投资回收期需结合项目规模, 中小型电厂(处理量<50m<sup>3</sup>/h) 投资回收期通常为3-5年, 大型电厂(处理量>100m<sup>3</sup>/h) 因规模效应可缩短至2-3年, 需低于行业平均投资回报周期; 全生命周期成本需纳入设备维护、耗材

更换及退役处置费用,避免仅关注初期投资而忽视长期运行成本,如MVR蒸发结晶设备全生命周期成本比MED低15%-20%。(3)技术指标:系统稳定性需通过连续运行时长评估,优质技术应能实现全年连续运行330天以上,故障停机率低于5%;操作弹性需适配废水水量水质波动,在进水悬浮物浓度波动±30%、盐分波动±20%时,仍能保证出水达标;自动化程度需满足无人值守需求,具备水质在线监测、药剂自动投加及故障报警功能,自动化率不低于90%,可减少人工干预并提升处理精度。

### 3.2 优化路径建议

(1)工艺优化:预处理环节可采用微滤替代传统混凝沉淀,微滤膜对悬浮物去除率达99%以上,出水浊度<1NTU,能有效降低后续膜处理污染负荷,同时减少絮凝剂用量30%-40%;膜组件清洗周期可通过预处理强化与运行参数优化延长,如在反渗透前增设保安过滤器、控制进水温度稳定在25-30℃,可将清洗周期从30天延长至60天,降低膜更换频率与维护成本。(2)设备改进:防腐材料选型上,吸收塔、废水储罐等接触高盐废水的设备,可采用双相不锈钢(如2205)替代传统碳钢,其耐Cl<sup>-</sup>腐蚀性能提升5-8倍,设备使用寿命从5-8年延长至15-20年;蒸发器传热系数可通过优化换热管结构(如采用波纹管替代光管)提升,传热系数增加20%-30%,降低蒸发能耗10%-15%,同时减少结垢现象<sup>[5]</sup>。(3)管理提升:开发智能监控系统,整合水质、水量、能耗等数据,通过AI算法预测水质变化并调整运行参数,如提前预判Cl<sup>-</sup>浓度升高并加大反渗透运行压力,提升处理效率;药剂投加采用精准控制系统,通过在线水质监测数据实时调节PAC、PAM

及脱硫药剂投加量,减少药剂浪费15%-25%;污泥资源化利用方面,脱硫废水处理产生的污泥可与电厂粉煤灰混合制砖,或经稳定化处理后用作建筑填料,实现固废减量化与资源化,降低处置成本。

### 4 结束语

火电厂石灰石湿法烟气脱硫废水处理,是保障电力行业绿色发展的关键环节。通过科学组合预处理、主处理及深度处理工艺,能够有效去除废水中的悬浮物、重金属及盐分,实现达标排放或回用。未来,随着环保标准的日益严格,需持续优化处理技术,提升处理效率与资源回收率,降低运行成本。同时,加强技术创新与智能管理,推动火电厂废水处理向更高效、更环保的方向迈进,为构建绿色低碳的能源体系贡献力量。

### [参考文献]

- [1]李世雄,郭聪明,郭俊.火力发电厂湿法脱硫废水深度处理工艺选择探讨[J].全面腐蚀控制,2021,35(02):28-30.
- [2]钟靖弘.火电厂湿法烟气脱硫废水处理施工技术[J].当代化工研究,2021(01):113-114.
- [3]韩子华.石灰石-石膏湿法烟气脱硫废水处理研究[J].化工设计通讯,2020,46(11):155-156.
- [4]向朝虎.两种石灰石-石膏湿法脱硫废水处理工艺可行性对比[J].科学技术创新,2021,(31):167-168.
- [5]束文峰.对石灰石-石膏湿法脱硫废水的产生和处理工艺的研究[J].科技创新与应用,2020,(13):92-93.