



燃气电厂废水零排放工程应用与研究

尹力,岳春妹,费剑影

(上海明华电力科技有限公司,上海 200090)

[摘要] 结合燃气电厂特性和废水情况,实施了针对燃气电厂的废水零排放处理工程:苦咸水反渗透+一体化澄清器+纳滤+电渗析/海水反渗透+次氯酸钠发生器。经处理,90%以上的废水制成了优质淡水,回用水电导率小于 120 $\mu\text{S}/\text{cm}$,优于电厂取水水质;浓缩后的高盐水经电解制成次氯酸钠,该次氯酸钠可替代市售次氯酸钠用于电厂循环水杀菌;本工程无其他污染物外排,仅在澄清器输出污泥。该工程稳定运行 1 a 有余,期间未出现设备故障、膜污堵等问题。膜正常清洗周期为 0.5 a,发生器正常清洗周期为 1 a,维护工作和清洗频率均符合预期要求,实现了燃气电厂内废水的资源化利用。

[关键词] 废水零排放;燃气电厂;次氯酸钠;膜处理

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1005-829X(2022)06-0193-05

Research and application of wastewater zero discharge process in gas power plant

YIN Li, YUE Chunmei, FEI Jianying

(Shanghai Minghua Electric Power Science Co., Ltd., Shanghai 200090, China)

Abstract: According to the characteristics of gas-fired power plant and wastewater quality, the zero discharge treatment process (brackish water reverse osmosis concentration + integrated clarifier + nanofiltration + electro dialysis/seawater reverse osmosis+sodium hypochlorite generator) for gas-fired power plant was proposed and implemented. After treatment, more than 90% of the wastewater was made into high-quality fresh water, and the conductivity of recycled water was less than 120 $\mu\text{S}/\text{cm}$, better than the water intake quality of the power plant. The concentrated high salt water was electrolyzed into sodium hypochlorite. It was demonstrated that the sodium hypochlorite could replace the commercial sodium hypochlorite for sterilization of circulating water in power plant. No other pollutants were discharged, and only sludge was exported from the clarifier. The project had operated stably for more than one year, during which no equipment failure, membrane fouling or other problems occurred. The normal cleaning cycle of membrane was half year, and the normal cleaning cycle of generator was one year. The maintenance work and cleaning frequency met the expected requirements, so as to realize the wastewater utilization in the gas power plant.

Key words: waste water zero discharge; gas power plant; sodium hypochlorite; membrane treatment

2019年《国家节水行动方案》明确提出“规模以上工业用水重复利用率达到91%以上”的要求,对工业废水进行深度处理、资源化利用已成为日益增长的趋势。因此,电厂环保从业人员积极地推进全厂废水零排放的工艺研究,目前国内已有多个燃煤电厂实施了脱硫废水零排放改造项目^[1],但针对燃气电厂的零排放研究甚少^[2]。

燃气电厂的独特性决定了其废水处理不能直接

照搬燃煤电厂的零排放技术,主要原因有3点:(1)燃气电厂最大的废水来源是反渗透浓水,与燃煤电厂废水中占比最大的脱硫废水相比,反渗透浓水质好、回用空间大^[3],如果参照脱硫废水处理工艺处理反渗透浓水,将导致系统造价高、运行经济性差等问题;(2)脱硫废水目前最经济的固化方式是烟气余热干燥技术,但燃气电厂烟气中几乎无烟尘,若将浓缩后的废水喷至烟气侧,废水中的盐类物质失去

了烟尘的保护将蒸发结晶形成固体小颗粒,引起烟道、构件的腐蚀和结垢;(3)蒸发结晶的固化方式可以在燃气电厂应用,但结晶后产生的工业盐目前仅可作为固废处理,容易引发新的处理难题。因此,需从燃气特点和废水特性出发,研究适用于燃气电厂的废水零排放工艺。本实验在实验室小试和现场中试的基础上,通过工程实践实现了对燃气电厂全厂废水的深度处理,为电厂废水零排放研究提供了新思路。

1 全厂废水概况

某电厂有2台400 MW燃气-蒸汽联合循环机组,日常运行时产生的废水可归纳为2类:(1)经常性废水,包括锅炉补给水系统一级反渗透浓水、超滤反洗排水、实验室排水;(2)非经常性废水,主要由膜清洗排水、锅炉化学清洗排水、设备和场地杂排水等组成。具体废水水量情况见表1。

表1 某燃气电厂废水水量汇总

废水	分类	水量	备注
一级反渗透浓水	经常性废水	8 t/h	—
超滤反洗排水	经常性废水	2 t/h	回用至机加澄清池进口
锅炉排污水	非经常性排水	15 t/h	不定时
膜清洗排水	非经常性排水	5 t/(次·套)	0.5 a清洗一次
主厂房排水	非经常性排水	3 t/h	不定时
锅炉化学清洗排水	非经常性废水	1 200 t/次	每台炉约6 a清洗一次

化学制水系统运行时,一级反渗透浓水同步产生,超滤反洗排水间歇产生,目前电厂直接将超滤反洗排水回用至机加澄清池进口。膜清洗排水、锅炉化学清洗排水等非经常性废水一般pH不合格,且含有大量的悬浮物和金属离子,电厂将该部分废水委托给有资质的单位进行回收处理。因此,全厂废水零排放的处理对象主要是一级反渗透浓水、锅炉排污水和主厂房排水,其中反渗透浓水占总水量的90%以上。参照日常运行水量数据,零排放系统设计处理水量为10 t/h。全厂待处理的混合废水水质情况见表2。

全厂待处理混合废水几乎不含有悬浮物,浊度小于1 NTU,处理对象主要是水中的溶解盐类。这样的水质条件代表了燃气电厂废水的普遍情况,即水质澄清、含盐量为制水系统所取原水的4倍左右。因此,在处理时无需考虑悬浮物,重点关注溶

表2 全厂混合废水水质

项目	设计水质	校核水质
pH(25 °C)	8.00	7.89
电导率(25 °C)/($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	1 408	1 817
浊度/NTU	<1	<1
溶解固形物/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	919	1 157
钙/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	127	110
镁/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	23.0	39.9
碳酸氢根/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	275	310
氯离子/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	218	249
钠/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	71.5	110.7
硫酸根/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	342	380
活性硅(SiO_2)/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	14.4	83.7
COD_{Mn} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	10	9

解盐的去除。

2 工程设计

2.1 工艺选择

(1)目前广泛应用的废水零排放处理工艺可概括为预处理、膜浓缩和蒸发结晶3个工艺段^[4]。后段工艺的特点决定了前端工艺的选择。采用蒸发结晶的废水末端处理方法存在2个问题,一是需要引入高温烟气,工程量大且造价高,需要对电厂现有设施进行适当改造,可靠性有时难以保证^[5-6];二是经蒸发结晶制出的结晶盐不能作为商品盐流通,《盐业管理条例》第十七条规定“禁止利用盐土、硝土和工业废渣、废液加工制盐”,因此即使制备的结晶盐纯度高于98%,现阶段也只能作为固废处理,不能作为副产品出售。

(2)次氯酸钠是电厂普遍使用的杀菌剂,在循环冷却水、膜清洗等方面被广泛使用。目前电厂主要通过外购的方式获取次氯酸钠,而次氯酸钠较易分解,长途运输或长时间放置后其有效氯成分会有所降低。而通过电解氯化钠溶液的方式可以制得次氯酸钠,此法不仅可以消耗掉全厂废水,还可将制得的副产品应用于厂内杀菌。当然,电解废水制次氯酸钠的前提是将废水处理成纯度较高且质量分数大于3%的氯化钠溶液。

2.2 工艺流程

基于以上考虑,本工程采用化学处理和膜浓缩相结合的处理方法将废水制成氯化钠溶液,并进一步电解生成次氯酸钠,具体工艺流程见图1。

废水零排放处理系统流程如下:全厂混合废水→苦咸水反渗透膜浓缩→一体化澄清器→纳滤→电

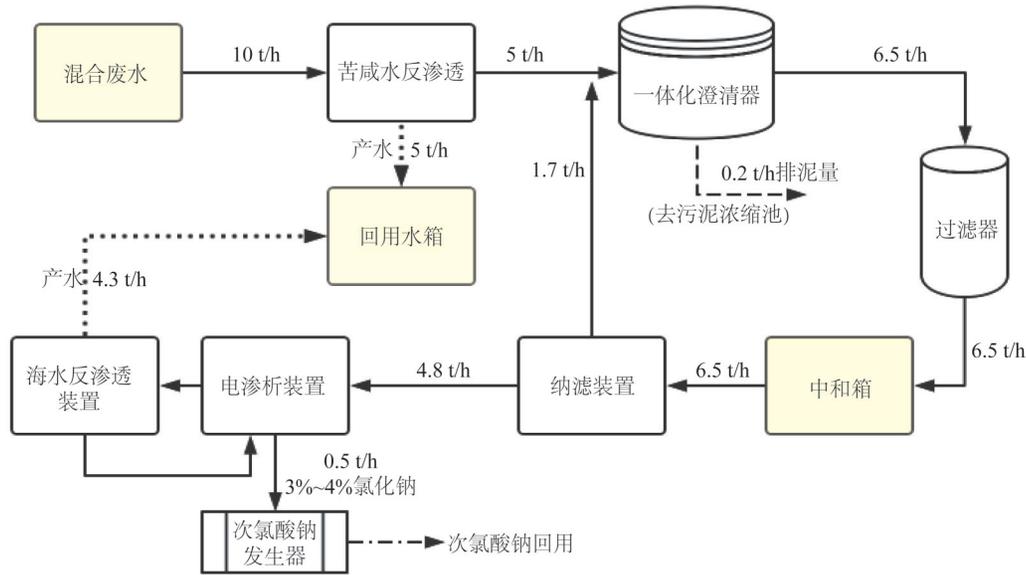


图1 零排放处理系统

Fig. 1 Zero emission treatment system

渗析/海水反渗透→次氯酸钠发生器。从水处理车间来的一级反渗透浓水、实验室排水等废水贮存于集水箱内,经提升泵送至苦咸水反渗透装置,产水收集于回用水箱作进一步回用。经初步浓缩的废水,送至一体化澄清器,通过化学药剂处理的方式去除废水中90%以上的硬度、硅、重金属和70%以上的硫酸根。一体化澄清器出水经过滤器进行深层过滤,去除可能产生的胶体硅、悬浮物等杂质。向中和箱投加盐酸将工艺水调至酸性,保障后续纳滤的正常运行。在纳滤模块实现水中一价、二价离子的分离,浓水循环至一体化澄清器再次处理,而产水几乎是纯氯化钠溶液,送入电渗析装置进行浓缩。额外增加一套海水反渗透装置对氯化钠溶液进一步浓缩,产水回用,浓水回流至电渗析装置。当氯化钠溶液的质量分数达到3%~4%时,将其送至次氯酸钠发生器,通过电解制备次氯酸钠溶液。

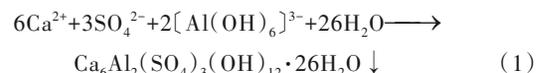
本处理系统中苦咸水反渗透和海水反渗透产水均回用,回用水水质优良,电导率 $<120 \mu\text{S}/\text{cm}$,回用水占废水总量的90%以上。该工艺无废水排放,仅输出固体污泥和副产品次氯酸钠。其中,污泥的主要成分是石灰、硫酸钙、碳酸钙、钙矾石等矿物。

2.3 主要设备介绍

苦咸水反渗透(BWRO)。零排放系统装配1套一级两段苦咸水反渗透装置,反渗透膜元件采用12支陶氏BW30FR-400/34抗污染苦咸水反渗透膜,设计进水

流量10 t/h,淡水回收率50%以上,脱盐率大于98%。

一体化澄清器。容积 50 m^3 ,药剂投加顺序为石灰乳、氯化钙、偏铝酸钠和碳酸钠。当加入石灰乳将pH提高至11以上时,铁、镁等金属离子生成氢氧化物沉淀,二氧化硅生成硅酸钙沉淀;当体系中 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 符合一定计量条件时,将形成不溶性钙矾石沉淀^[7],从而在去除硫酸根的同时维持出水铝离子含量在低位,反应遵循反应式(1);补加碳酸钠使残留的钙离子生成碳酸钙沉淀而去除。一体化澄清器重点去除废水中的硬度、硅、重金属和硫酸根。



纳滤(NF)。零排放系统装配1套一级两段纳滤装置,纳滤膜元件采用9支GE DuraFoul NF 8040F膜,设计进水流量5 t/h左右,淡水回收率70%以上,脱盐率为23%左右,其中硫酸根脱除率大于98%。

电渗析—海水反渗透系统(ED-SWRO)。经电渗析装置浓缩处理后,料液中氯化钠浓缩至约40 g/L,ED浓水电导率 $\geq 60 \text{ mS}/\text{cm}$,ED淡水电导率 $\leq 5 \text{ mS}/\text{cm}$ 。海水反渗透装置按照一级两段设计,膜元件采用6支东丽TM820V-400海水反渗透膜,设计进水流量5 t/h,淡水回收率在50%以上,脱盐率大于97%。

次氯酸钠发生器。零排放系统装配2台次氯酸钠发生器,一用一备。电解电流设定为300 A,进水压力0.2~0.4 MPa,单台次氯酸钠产率6 kg/h。

2.4 系统运行情况

零排放处理系统经调试后投入运行,主要工艺段出水水质见表3。运行期间未出现海水倒灌等问题,混合废水水质较平稳,出水水质波动较小。

表3 主要工艺段出水水质情况

Table 3 Effluent quality of main process sections

项目	澄清器出水	纳滤产水/ ED进水	ED淡水/ SWRO进水
溶解固体/(mg·L ⁻¹)	3 456~4 712	2 832~3 022	2 442~2 666
钙/(mg·L ⁻¹)	43.0~62.1	2.6~3.3	1.7~2.2
镁/(mg·L ⁻¹)	0.023~0.042	0.001~0.009	0.006~0.060
钠/(mg·L ⁻¹)	1 043~1 423	896.4~922.5	840.2~890.7
硫酸根/(mg·L ⁻¹)	191.8~230.5	24.7~33.2	14.4~23.1
全硅/(mg·L ⁻¹)	10.8~11.6	11.0~11.9	11.3~12.1
钾/(mg·L ⁻¹)	19.7~22.5	20.4~21.7	15.0~19.2
铝/(mg·L ⁻¹)	3.7~5.1	0.009~0.015	0.003~0.011
铁/(mg·L ⁻¹)	0.013~0.066	0.023~0.089	0.004~0.062
钡/(mg·L ⁻¹)	0.136~0.186	0.003~0.006	0.001~0.006
锶/(mg·L ⁻¹)	0.210~1.739	0.009~0.031	0.002~0.013
电导率/(μS·cm ⁻¹)	5 760~6 203	4 720~5 008	4 070~4 335
pH	11.52~11.61	3.19~3.31	3.99~4.10

从表3各工艺段出水水质情况可以看出,一体化澄清器和纳滤装置的良好运行是保证氯化钠溶液纯度的主导因素,废水中的大部分杂质在澄清器去除,纳滤在此基础上进一步分盐,从而达到彻底去除硬度、硫酸根、重金属等杂质的目的。而当进水水质发生较大波动时,需及时调整澄清器内各药剂的投加量,以保证出水的水质情况。

表4 外购次氯酸钠与工程制备次氯酸钠成分对比

Table 4 Comparison of components between purchased sodium hypochlorite and engineering prepared sodium hypochlorite

项目	外购工业次氯酸钠溶液	工程制备次氯酸钠溶液	GB 19106—2013 规定
有效氯质量分数(以Cl计)/%	8.14	1.09	—
游离碱质量分数(以NaOH计)/%	1.72	0.30	0.1~1.0
铁质量分数/%	0.000 02	<0.000 01	≤0.005
重金属质量分数(以Pb计)/%	0.000 04	<0.000 01	≤0.001
砷质量分数/%	0.000 03	<0.000 01	≤0.000 1
Cl ⁻ /(mg·L ⁻¹)	4.37×10 ⁴	5.49×10 ³	不作要求
Na ⁺ /(mg·L ⁻¹)	9.33×10 ⁴	1.18×10 ⁴	不作要求

由表4可知,除有效氯外的其他指标,如游离碱、铁、重金属、砷等,均是工程制备的次氯酸钠优于外购的次氯酸钠。外购工业次氯酸钠有效氯质量分数为8.14%,次氯酸钠发生器电解制备的次氯酸钠有效氯质量分数为1.09%。同时,工程制备的次氯酸钠各项指标均满足GB 19106—2013中的要求。

根据次氯酸钠成分,将次氯酸钠加入循环冷却水后,主要会引起氯离子、钠离子上升,因此,特论证这2种离子对循环水成分的影响。测试所得,在有效氯

本系统选取的苦咸水反渗透膜和海水反渗透膜均为性能较好的耐高盐膜,在运行过程中添加5 mg/L阻垢剂防止膜元件结垢。在系统运行的1 a多时间里,苦咸水反渗透、纳滤和海水反渗透等主要膜元件的进口压力情况见图2。3种膜元件的进口压力存在一定波动,但未见明显上升。同时,运行期间未发生设备故障、膜污堵等问题,膜清洗周期为0.5 a,发生器清洗周期为1 a,维护工作和清洗频率均符合预期要求。

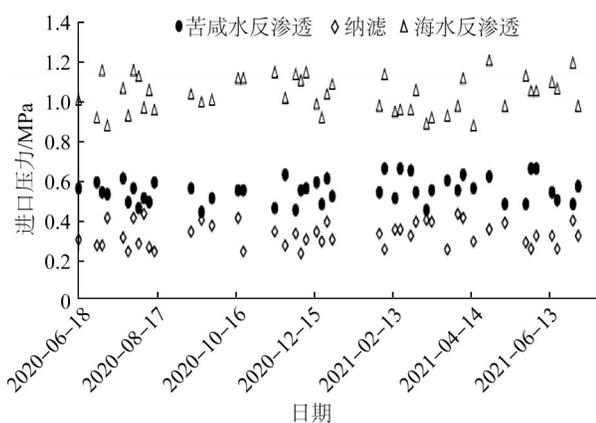


图2 主要膜元件进口压力变化

Fig. 2 Main membrane element inlet pressure change

2.5 副产品品质及应用

取电厂外购次氯酸钠与本工程电解制备的次氯酸钠进行检测,结果见表4。

质量浓度同为0.8 mg/L时,加入外购工业次氯酸钠后,循环水氯离子增加约1.17 mg/L、钠离子增加约0.78 mg/L;加入工程制备的次氯酸钠后,循环水氯离子增加约1.20 mg/L、钠离子增加约0.85 mg/L。而本工程中,电厂循环冷却水取自长江,氯离子一般在23.4~360 mg/L,钠离子一般在18.1~175.6 mg/L,均未超出冷却水水质控制标准。因此,2种药品对水质的影响几乎无差别,电厂可以将电解法制备的次氯酸钠溶液作为循环水杀菌剂使用。

3 经济核算

静态投资 780 万元,设备折旧以产值率 5%、20 a 均化计算,折旧费为 37 万元/a。以废水处理系统年运行 2 000 h、年处理废水 20 000 t 计算,成本和收益如下:

运行成本:以吨水计,药剂费 1.9 元、电耗 8.7 元、人工费 4.9 元、污泥处置费 1.8 元,无杂盐处置费;合计吨水处理成本 17.3 元,年运行成本 34.6 万元。

经济收益:预脱盐淡水产量 9.0 t/h,单价按 10 元/t 计,该工程每年可回收高品质水 18 000 t,年产值 18 万元;次氯酸钠产量 0.5 t/h,单价按 100 元/t 计,每年可生产次氯酸钠溶液 1 000 t,年产值 10 万元;2 项合计年产值 28 万元。

4 结论

(1)本研究提出并工程实践了适用于燃气电厂的废水零排放工艺:苦咸水反渗透+一体化澄清器+纳滤+电渗析/海水反渗透+次氯酸钠发生器。在 1 a 多的运行时间内,未发生设备故障、膜污堵等问题,膜正常清洗周期为 0.5 a,发生器正常清洗周期为 1 a,维护工作和清洗频率均符合预期要求。

(2)本处理系统实现了全厂废水 90% 以上回用,回用水电导率 < 120 $\mu\text{S}/\text{cm}$,制得的副产品次氯酸钠有效氯质量分数可达 1.09%,经证实,电解制备的次氯酸钠可用于电厂循环水杀菌。

(3)以年运行时间 2 000 h 计算,该工程每年可回收高品质水 18 000 t,年生产次氯酸钠溶液 1 000 t,实现了废水的资源化利用,获得了良好的社会效益和环境效益。

参考文献

- [1] 张全斌,周琼芳,梁婕. 燃煤电厂脱硫废水零排放技术综述与应用研究[J]. 环境科学导刊,2019,38(4):59-64.
ZHANG Quanbin, ZHOU Qiongfang, LIANG Jie. Technology review and application research of zero discharge for desulfurization

wastewater of coal-fired power plant [J]. Environmental Science Survey, 2019, 38(4): 59-64.

- [2] 张志国,胡大龙,王璟,等. 燃气电厂深度节水及废水零排放方案[J]. 中国电力,2017,50(7):127-132.
ZHANG Zhiguo, HU Dalong, WANG Jing, et al. The in-depth water conservation and zero discharge technology for gas turbine power plants [J]. Electric Power, 2017, 50(7): 127-132.
- [3] 段威,姚宣,王冬生. 燃煤电厂脱硫废水零排放技术对比及经济性分析[J]. 工业水处理,2021,41(3):129-132.
DUAN Wei, YAO Xuan, WANG Dongsheng. Technical comparison and economic analysis of desulfurization wastewater zero discharge from coal-fired power plant [J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(3): 129-132, 136.
- [4] 贾西部. 脱硫废水零排放技术路线遴选原则解析[J]. 水处理技术,2021,47(8):14-19.
JIA Xibu. Analysis on selection principles of technology routes for desulphurization wastewater zero discharge [J]. Technology of Water Treatment, 2021, 47(8): 14-19, 25.
- [5] 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.
- [6] 张建华,池毓菲,邹宜金,等. 燃煤电厂脱硫废水处理技术工程应用现状与展望[J]. 工业水处理,2020,40(10):14-19.
ZHANG Jianhua, CHI Yufei, ZOU Yijin, et al. Application progress and prospect of desulfurization wastewater treatment technologies in coal-fired power plants [J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(10): 14-19.
- [7] 王玉东,赵丹,董延茂,等. 钙矾石沉淀法去除镁剂脱硫废水中硫酸根离子研究[J]. 工业水处理,2015,35(6):54-57.
WANG Yudong, ZHAO Dan, DONG Yanmao, et al. Research on the removal of sulfate from magnesium flue gas desulfurization wastewater by ettringite precipitation method [J]. Industrial Water Treatment, 2015, 35(6): 54-57.

[作者简介] 尹力(1990—), 硕士, 高级工程师。E-mail: yinl@mhdshanghai.com。

[收稿日期] 2022-04-15(修改稿)