

Treatment Technology of Circulating Water in Power Plant by Ultra-high Calcium Aluminum Method

Jing Guo Geng Zhang Xiaolu Liang Julin Cao

Anhui Xinli Electrical Technology Co., Ltd., Hefei, Anhui, 230601, China

Abstract

Water resources are relatively short in our country, and water-saving consumption has become an important issue in economic development. Thermal power generation system is the key link of power energy, and its circulating cooling water system has large water consumption and displacement, which is the key and difficult point of water saving and emission reduction. This paper aims to study the efficient dechlorination treatment technology of circulating water in power plants. Through data analysis and optimization experiments, a process based on the water treatment mode of mechanical mixing tank in power plants, combined with ultra-high calcium and aluminum dechlorination method and carbon dioxide hardness removal, is proposed to reduce the amount of sewage discharged by circulating water and carbon emissions of power plants, and help achieve more efficient and environmentally friendly operation goals in the power production process.

Keywords

ultra-high calcium aluminum method; power plant circulating water; dechlorination treatment

超高钙铝法对电厂循环水处理工艺

郭靖 张更 梁晓露 曹菊林

安徽新力电业科技有限责任公司, 中国·安徽 合肥 230601

摘 要

中国水资源相对短缺, 节水降耗成为经济发展的重要议题。火力发电系统作为电力能源的关键环节, 其循环冷却水系统用水量且排水量大, 是节水减排的重点与难点。论文旨在研究电厂循环水的高效脱氯处理技术, 通过数据分析与优化实验, 提出一种基于电厂机械搅拌池水处理模式, 结合超高钙铝脱氯法与二氧化碳去除硬度的工艺, 以降低循环水排污量与电厂碳排放, 助于电力生产过程中实现更加高效和环保的运行目标。

关键词

超高钙铝法; 电厂循环水; 脱氯处理

1 引言

中国水资源短缺问题严峻, 火力发电系统作为水资源消耗大户, 其循环冷却水系统的节水减排至关重要^[1]。循环水中高氯离子等阴离子对系统造成腐蚀, 影响机组能耗控制和安全运行。因此, 研究高效脱氯处理技术对于解决水资源短缺和电厂节水降耗具有重要意义。

2 循环水处理技术现状与挑战

循环水处理技术主要目标是去除水中的阳离子硬度以防止结垢。目前的处理方法包括阻垢分散、石灰处理、离子交换、加酸处理、纳滤和反渗透等。同时, 使用缓蚀剂和杀菌剂来预防腐蚀。然而, 对于高浓缩倍率的循环水, 高氯离子和硫酸根等阴离子导致的腐蚀问题尚无有效解决方案。

例如, 某电厂的循环水补给水中硫酸根和氯离子浓度高达 300mg/L, 导致浓缩倍率只能控制在 4 倍左右^[2], 增加了补换水的需要, 不符合节水和经济运行的要求。处理含氯离子水的方法包括沉淀法、离子交换、闪蒸固化、电渗析和反渗透, 但这些方法会产生浓水, 导致二次污染。超高钙铝法可以共沉淀氯盐和去除硫酸根等阴离子, 为电厂循环水高阴离子腐蚀问题提供了解决方案。电厂循环水旁流石灰处理软化工艺采用机械搅拌澄清池, 添加 CaO 和混凝剂以去除硬度、有机物和浊度, 效果稳定, 适应性强, 经济性好。在现有水处理工艺中, 通过添加 CaO 和 NaAlO₂、Al(OH)₃ 等药剂, 采用超高钙铝法去除氯盐和硫酸根等腐蚀性阴离子, 同时在高 pH 环境下去除钙镁硬度, 有效防止腐蚀和结垢。

其工艺流程为:

(机械搅拌澄清池)

NaAlO₂ ↘ CaO ↘

循环水旁流来水 → 列管混合器 → 澄清池一反 → 澄清池

【作者简介】郭靖 (1988-), 男, 中国安徽合肥人, 本科, 工程师, 从事电厂化学研究。

二反→澄清池分离室

原水(地表/中水)

排泥



以上工艺为参考,设计脱氯的实际工作反应过程,由于超高钙铝所形成的弗化石^[1],其层间阴离子的种类及含量也具有可调性,其交换能力的强弱与阴离子的半径、电荷量有关,一般来说,半径小、电荷量高的离子交换能力较强。常见的无机阴离子的交换能力顺序为: $\text{NO}_3^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{HPO}_4^{2-} < \text{SO}_4^{2-} < \text{CO}_3^{2-}$ ^[4],则设计以氯离子废水为基础模型,于水体中加入氧化钙与偏铝酸钠,通过混凝试验的化学反应,考量脱氯效果。参考实际循环水温度、反应时间、反应pH环境、机械搅拌池的混凝反应效果、钙铝加药配比等条件对于脱氯效率的影响性。

3 含氯水体脱氯实验:

3.1 原材料及仪器

原材料:氯化钠 AR、氧化钙 AR、偏铝酸钠 AR。

仪器:混凝试验搅拌机、恒温水浴锅、氯离子计、pH表、纯水机、电子天平。

3.2 试验方法

使用去离子水配置1000mg/L的氯离子溶液。每组样品取250mL该浓度样品,以 $n(\text{Ca}^{2+}) : n(\text{Cl}^-) = 1 : 1$ 为基础,加入氧化钙和偏铝酸钠,保证水体 Cl^- 有效残留,确保测算出最优脱氯工艺环境。依据电厂机械搅拌池运行实际,以Ca : Al(摩尔比) : 1.5、2.0、2.5、pH : 12.8、13.0、13.2、温度(℃) : 30、35、40、反应时间(h) : 1.5、2.0、2.5等因素,设计正交试验方案。

3.3 结果及讨论

3.3.1 Ca/Al加药量的控制

根据配置的 Cl^- 溶液浓度,按照弗化石沉淀产物 $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{Cl}_2$ 中各元素分子量比值,计算添加称量不同质量的CaO、NaAlO₂。不同Ca : Al摩尔比反应水体进行观察:①较低摩尔比的水体于反应后,上部液体较为清澈,无明显胶体物质漂浮。沉淀效果较好,沉淀产物较为致密,成层状结合状。②较高摩尔比水体反应后,水体中有较为浑浊,水体表面有较薄一层疏水物质漂浮。③Ca : Al为2.0时为较优脱氯的结果,均值可达到48%左右。

3.3.2 反应pH环境的影响

CaO及NaAlO₂加入含氯水体后,测定其水体pH为12.8。在此基础上添加部分NaOH调节水体pH,以验证在较高的pH环境下,对氯离子的脱除效率。分别控制反应水体的pH为12.8、13.0、13.2的环境。其最优效率不做pH调整的情况,高pH环境下,水体中OH⁻将会造成反应的逆向进行,对于Cl⁻等阴离子的去除有负向作用。

3.3.3 反应温度的控制

电厂在热力循环过程时,依据季节的不同,循环水回

收的温度亦是不同,依照某电厂夏季、冬季两极端回水温度为条件,设计工艺分别为:30℃、35℃与40℃反应环境温度。通过此次正交试验结果,温度对于脱氯效率影响并不大,其效应曲线图如图1所示。

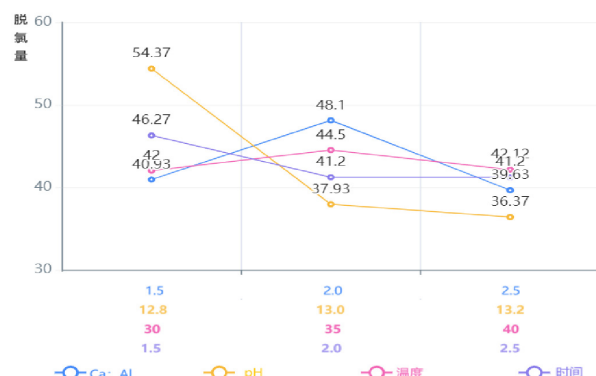


图1 各参数条件对脱氯效果的影响

3.3.4 反应时间的确认

参照某电厂600t/h处理水量的机械搅拌澄清池为模板,满出力的条件下此类机械搅拌澄清池反应时间约为1.5h。为提高反应实际效果,模拟中低流量背景下工艺的实际情况。针对此研究背景,设计反应时长分别为:1.5h、2.0h、2.5h。依据反应后水体氯离子测定结果可知1.5h为最优反应时间。当反应时长大于1.5h,在高pH环境下,可能产生 $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}$ 的逆反应情况。

3.3.5 试验结论

当采用1000mg/L Cl^- 离子溶液,控制 $n(\text{Ca}^{2+}) : n(\text{Cl}^-) = 1 : 1$ 为加药浓度基础。在实际试验过程中发现:①当 $n(\text{Ca}^{2+}) : n(\text{Al}^{3+})$ 越大,水体中易产生较多疏水性物质,水体较为浑浊,在实际运行中不利于后端设备的稳定运行; $n(\text{Ca}^{2+}) : n(\text{Al}^{3+})$ 较小时,脱氯效率不能达到最优态,其 $n(\text{Ca}^{2+}) : n(\text{Al}^{3+})$ 的稳定控制尤为重要。②pH的调整在实际试验中为较大影响因素,可发现高pH环境下,产生较大的逆向反应的情况发生。当直接添加药剂,pH为12.8的反应环境下,可具备最大的脱氯效率。③反应时间、反应温度所产生的干扰性相对较小。在实际循环水处理过程中,其回水温度与流量对实际影响效应并不大,可不作特殊应对性调整。④其结论为 $n(\text{Ca}^{2+}) : n(\text{Al}^{3+}) = 2.0$ 、pH=12.8、反应时间1.5h、温度35℃下为最优脱氯工艺状态。

4 循环水处理方案

取某600MW电厂取运行特征性循环水,采用超高钙铝法对此水体进行处理,测定其处理后特征效果。由于是自然性水体,水体中阴离子较为复杂,并不单纯含有氯离子的状态。由于超高钙铝法所形成的弗化石对无机阴离子交换能力为先高价、再低价的情况。则对此类水体处理,需加大投加药剂浓度,反应后先测定脱氯实际效果,以先验证其在水体阴离子的去除效率。

4.1 水体指标测定

对样品循环水进行水质测定，pH=8.72、碱度=7.20mmol/L、硬度=6.25mmol/L、硫酸根=1299.7mg/L、氯离子=745mg/L，依照此类水体情况，制定加药处理工艺方案。

4.2 方案设计

由于自然水体中阴离子成分较为复杂，当前水体存在 Cl^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HPO_3^{2-} 、 PO_3^{4-} 等不同型式的阴离子盐。以现有水体中所测定的 SO_4^{2-} 与 Cl^- 浓度可知，想要彻底去除这两类阴离子，形成 $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{Cl}_2$ 与 $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4$ 沉淀，需要按照 $n(\text{Ca}^{2+}) : n(\text{Cl}^-) = 5 : 1$ 的投加药量来设计。基于此加药要求，参考电厂运行实际与第一阶段脱氯的最优工艺情况，特设计以下正交试验方案，并记录反应数据结果，如表 1 所示。

表 1 反应数据结果

因素	Ca : Cl (摩尔比)	温度 (℃)	反应时 间 (h)	SO_4^{2-} (mg/L)	pH	Cl^- (mg/L)
实验 1	5	30	1.5	95.63	12.91	440.0
实验 2	5	35	2.0	67.45	12.47	502.7
实验 3	5	40	2.5	77.08	12.63	660.4
实验 4	5	25	3.0	57.81	12.86	460.7
实验 5	6	30	2.0	< 10	12.84	326.7
实验 6	6	35	1.5	19.27	12.59	353.7
实验 7	6	40	3.0	11.57	12.87	484.1
实验 8	6	25	2.5	13.49	12.78	337.7
实验 9	8	30	2.5	< 10	12.70	501.7
实验 10	8	35	3.0	14.45	11.86	224.1
实验 11	8	40	1.5	< 10	12.79	236.7
实验 12	8	25	2.0	19.27	12.78	235.8
实验 13	10	30	3.0	< 10	12.72	208.9
实验 14	10	35	2.5	< 10	12.11	188.1
实验 15	10	40	2.0	< 10	12.43	185.1
实验 16	10	25	1.5	< 10	12.70	178.2

注：由于 SO_4^{2-} 采用 BaCl_2 滴定法，对于低浓度 SO_4^{2-} 滴定结果不宜准确，特 < 10mg/L 数据皆不计入。

4.3 结论探究

4.3.1 水体阴离子脱除效率

从实际结果上看，反应后水体中 SO_4^{2-} 基本完全从水体中去除。同时通过增加反应加药量，单价氯离子的脱除效率显著提高，最大可达 76%。超高钙铝法对于脱除水体阴离子有较为显著的作用。

4.3.2 反应后水体特征

各组样品反应后，水体 pH 一般大于 12，呈现高碱性作用。通过提高 Ca/Al 等药剂的添加，其脱氯效果呈现正相关性。但当 $n(\text{Ca}^{2+}) : n(\text{Cl}^-)$ 比接近 10 时，反应后水体上清液较为浑浊且存在疏水性物质漂浮。若实际运行状态，此类水体将造成后端介质性过滤器运行负担，并有产生系统沉积结垢的风险发生。当 $n(\text{Ca}^{2+}) : n(\text{Cl}^-)$ 为 8 时，脱

氯量可达到 60%，同时反应后水体较为清澈，可便于实际运行需求。

4.3.3 温度、反应时间的表征

此正交试验可以看出，水体的反应的温度变化及时间变化亦对反应结果有一定的影响。真实水体与基础性含氯水体的试验可以看出，时间与温度两类变量所反馈脱氯情况基本一致。温度于 35℃、反应时间 1.5~2h 的情况下，为最优脱氯反应效率。

4.3.4 试验结论

采用超高钙铝法脱除循环水体最佳反应条件与氯离子溶液反应条件基本相一致，对阴离子脱除效果还是较为理想，硫酸根基本可以完全从水体中脱除，氯离子脱除效率与实际加药量成正比。但是随着加药量增加，反应后水体浊度增加，产水水质中存在较多疏水性漂浮物，其对于后期实际运行会产生较为不利的因素。在实际脱除过程中发现，当温度于 35℃、反应时间 1.5h，投药量 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Cl}^-)=8.0$ 时，水体中的氯离子脱除率可达到 73%，硫酸根可以基本完全脱除。以氯离子脱除效率为计，其效果已接近于 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Cl}^-)=10.0$ 的效果，但出水水质较稳定，水体较为澄清，不存在疏水性漂浮物的情况，利于在实际生产设备中使用。

5 水体硬度的去除

5.1 处理后水体水质

实验后对于不同 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Cl}^-)$ 的最优脱氯量水体进行水质分析，分别测定水体中硬度、碱度的数据，其数据如表 2 所示。

表 2 处理后水体水质数据

序号	$n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Cl}^-)$	硬度 (单位: mmol/L)	甲基橙碱度 (单位: mmol/L)
1	5	9.247	2.626
2	6	6.369	1.182
3	8	12.807	≈0
4	10	15.813	≈0

从此甲基橙碱度检测数据可以看出，水体中的 CO_3^{2-} 在实际脱除的过程中，也被消耗，其脱除效果与 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Cl}^-)$ 比成负相关性。同时硬度在反应后，与 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Cl}^-)$ 比程较为明显的正相关性。较高的钙硬度对后期系统会产生一定的结垢性风险。

5.2 水体软化试验

超高钙铝反应后的水体中存在微溶性 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，且水体 pH > 12。二氧化碳易与当前水体反应生成轻质碳酸钙沉淀，从而具备软化水体的作用。火力发电厂可利用尾部烟道排气，引入部分二氧化碳，通过曝气装置与水体进行二次反应，生成 CaCO_3 沉淀，而降低水体硬度。

实验室模拟实验：

取 100mL 反应后水体装入吸收瓶中，采用高压二氧化

碳气瓶以 0.5L/min 流速通过多孔气体分布管均匀进入反应瓶中进行反应，反应后的气体向空排放。

试验使用 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Cl}^-)=8.0$ 的产水，初始硬度为 12.82mmol/L、pH=12.8。于 35℃ 水体温度环境下，分别对其通入不同时间的二氧化碳，并测算其水体水质结果如表 3 所示。

表 3 水体水质结果

序号	通气时间 (单位: s)	反应后 pH	反应后硬度 (mmol/L)
1	10	12.67	9.62
2	20	12.46	5.17
3	30	11.89	1.67

5.3 结论

反应过程中发现水体中通入二氧化碳后出现浑浊性物质，即出现 CaCO_3 沉淀产物。通过静置及抽滤瓶过去测定水体水质指标，发现通过二氧化碳对于此水体具有较好的脱除硬度的作用。通气 30s 后，继续通入二氧化碳，发现水体的 pH 下降速度较大，即高浓度二氧化碳快速中和水体中的剩余的氢氧根降低了水体 pH。为防止大量 HCO_3^- 的产生，即可以通过在线 pH 表来调整二氧化碳的进气量，满足实际生产运行使用。

通过二氧化碳的水体可满足低硬度、低碱度的水体要

求，此类水体理论上可降低水体的结构倾向的发生。

6 结语

论文研究了电厂循环水的高效脱氯处理技术，通过正交试验优化了超高钙铝法的工艺参数。结果表明，该技术在电厂机械搅拌澄清池的工艺基础上，能够有效去除循环水中的氯离子和硫酸根离子，提高水资源利用效率，降低能耗^[9]。同时通过结合电厂尾部烟气，降低水体硬度并相应达到降低碳排放的效果。未来，将进一步研究该技术的稳定性和经济性，为电厂节水降耗提供更加可靠的技术支持。

参考文献

[1] 赵贵龙,黄文平,刘伟,等.火电厂循环水排污减量技术的工业应用研究[J].中国资源综合利用,2022,40(12):189-193+197.

[2] GB/T50050—2017 中华人民共和国住房和城乡建设、中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.工业循环冷却水处理设计规范[S].

[3] 郭艳亮.浅谈超钙铝沉淀法处理化工含氯废水技术[J].当代化工研究,2022(15):81-83.

[4] 谭琦.纳米水滑石的机械力化学/晶化法合成及其应用研究[D].哈尔滨:东北大学,2012.

[5] 符磊,满瑞林,扶强,等.二氧化碳软化高硬度废水的研究[J].工业安全与环保,2018,44(5):35-38.