

美国电厂石灰石—石膏湿法脱硫废水硒污染治理及对中国的启示

The US power plant wet limestone FGD selenium wastewater treatment control and its implications for China

兰春锋,苏清发,吴慕正

(福建龙净脱硫脱硝工程有限公司,福建 厦门 361000)

摘要:近些年在美国石灰石—石膏湿法脱硫废水污染出现问题主要与硒(Se)有关。在湿法脱硫的强力氧化下,低溶解度+4价亚硒酸钙(CaSeO_3)被氧化成高溶解度+6价硒酸钙(CaSeO_4)富集在脱硫废水中,使传统物理化学法处理后的废水硒排放难以达标,必须再用生物技术或人工湿地将废水中硒酸钙还原成低价硒沉淀处理,此外干法脱硫也被用作替代石灰石—石膏湿法脱硫处理硒排放。我国是燃煤高硒国家,但对石灰石石膏湿法脱硫废水产生的硒污染问题相对缺乏认识,美国对硒污染的治理经验可作为国内湿法脱硫废水硒污染处理的借鉴。

关键词:石灰石—石膏湿法;脱硫废水;四价硒;六价硒;废水治理

Abstract: In recent years, selenium treatment in wet limestone FGD wastewater is a major problem in the United States. During the forced oxidation, the nearly insoluble +4 selenite (as CaSeO_3) can be oxidized to much more soluble +6 selenate (as CaSeO_4), presented in wastewater. This makes it difficult to treat wastewater with the commercially available physical and chemical processes and to meet the selenium discharge standards. It is generally required to use more expensive and complicated biological processes and wetland to reduce and precipitate selenium from wastewater for treatment. Dry FGD has been used as an alternative to wet limestone FGD for selenium discharge treatment. Although coal in China contains higher average selenium content, there are few reports focused on selenium treatment of wet limestone FGD wastewater. The experience in the US could provide guidelines for future treatment control of selenium wastewater in China.

Key words: Wet Limestone FGD; Desulfurization wastewater; Selenite; Selenate; Wastewater Treatment

中图分类号:X703.1

文献标识码:B

文章编号:1674-8069(2013)01-059-04

0 引言

硒(Se)是燃煤中极易挥发的有害痕量元素之一,燃烧过程中几乎全部挥发^[1]。受煤形成过程中生物富集作用的影响,煤中硒含量普遍比环境高出许多,煤燃烧后硒的释放对周边环境造成较大影响^[2]。据统计,当前电厂燃煤排硒已占全球硒排放总量的50%以上,构成了人类活动硒排放的主要来源^[3]。大量硒排放使电厂周边地区的土壤和水源硒浓度升高,影响人和动物的健康^[4]。研究表明,硒过量摄入对人体和动物具有很强的毒性^[4-6]。人体短时间接触高浓度的硒化合物,会引发急性硒中毒;硒在人体内的长期积累则会引起慢性中毒,导致

各种全身症状的出现^[5]。被污染地表和水体中的高浓度硒,也会通过生物富集作用影响鱼类、鸟类和陆生动物正常发育,破坏生态平衡^[7]。近些年国内外都曾发生硒污染导致的人和动物中毒,以及鱼类和禽类发育畸变的事件。

火电厂的硒污染问题,在国外已经引起了环保部门的高度重视^[8-9]。美国环保局(EPA)规定火电厂每年必须报告有毒物质硒的排放量,相关研究机构也对火电厂的硒污染和治理做了大量研究^[10-11]。在火电厂石灰石—石膏湿法脱硫中,硒部分富集在脱硫废水中,具有很强的毒性,必须经过处理才能降低环境风险^[12-14]。但由于硒在脱硫废水中赋存形态的特殊性,目前硒污染治理仍存较多的

问题^[12]。本文介绍美国电厂石灰石—石膏湿法脱硫废水的硒污染及治理情况，并根据我国电厂的燃煤特点和脱硫废水处理现状，提示我国火电厂石灰石石膏湿法脱硫废水中存在的硒污染风险。

1 脱硫废水硒污染的成因

煤燃烧后硒以 SeO_2 的形式释放，其在火电厂烟道中的存在形态与烟道温度、烟气停留时间、飞灰颗粒形态有关^[15]。

SeO_2 易溶于水，形成亚硒酸盐或硒酸盐对环境造成危害，有必要对其固定脱除。当前研究表明，在众多的火电厂脱硫技术中只有钙基脱硫对烟道气态的硒具有固定吸附作用^[13~14]。石灰石—石膏湿法脱硫过程中，硒主要被固定在飞灰、脱硫石膏和酸性废水。飞灰和脱硫石膏中的硒约占总量 56%，主要以 +4 价固态亚硒酸钙 (CaSeO_3) 形式存在，溶解度小，经灰分和脱硫石膏的稀释作用相对浓度和毒性较小^[16]。而在脱硫废水中，硒占总量的 10% ~ 15%，以 +6 价硒酸盐为主；在石灰石—石膏湿法脱硫强力氧化下，尤其当脱硫废水中存在 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 离子时，+4 价低溶解度 CaSeO_3 极易被氧化成 +6 价可溶的 CaSeO_4 ，使得废水硒浓度升高毒性增强，非常有必要对其进行处理（室温标准大气压下， CaSeO_4 在 100 cm³ 水中的溶解度约为 9.2 g）^[11, 16~17]。

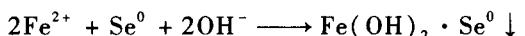
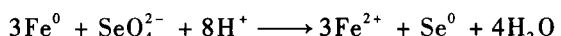
目前国内外采用最广的脱硫废水处理方法是物理化学法，无法有效降低脱硫废水中的硒浓度。传统物理化学法的主要工艺原理：先加入消石灰中和废水 pH，同时沉淀部分离子；再加入硫化物沉淀剩余废液中的 Pb 和 Cd 离子；最后清化中和后排出^[11~12, 16]。物理化学法处理过程中对 +4 价亚硒酸钙的沉淀去除率为 65% ~ 85%，但由于硒酸钙的溶解度高，去除率不到 10%，无法有效沉淀废水中的 +6 价的硒酸根离子，排出的废水仍对生态环境构成严重威胁，须对其进行后续处理^[18~20]。对此，美国对火电厂脱硫废水硒污染的治理做了多年的研究试验，所用方法各有利弊。

2 美国脱硫废水硒污染治理技术

2.1 物理化学法

物理化学法处理是指对传统物理化学法处理后的脱硫废水，进行后续的物理化学脱硒处理，其基本原理如下列反应式所示，通过添加还原剂（铁粉或

+2 价锰）将易溶的高价硒酸盐还原成难溶的低价亚硒酸盐或单质沉淀处理^[17]：



该方法理论上可行，但实际操作中存在众多问题，如废液浓度本身较低，需添加较多的还原剂；电厂运行硒排放浓度随时间变化，影响还原剂的添加；废水中硫酸盐、磷酸盐、碳酸盐的干扰；废水中硒排放浓度连续无规律变化等等。调研中尚未发现国内外电厂有相关的成功案例，甚至产生了许多新的问题。爱迪生国际公司的 EME 荷马城电厂 (Homer City Generating Station) 采用湿法脱硫技术，在三年不到的时间内投入超过 160 万美元的资金单独处理废水硒污染，但处理后排放仍无法达标，在 2007 年被宾州环保局罚款 20 万美元^[21]。

2.2 人工湿地垂直过滤法

人工湿地垂直过滤法的基本原理是将废水垂直渗过人工湿地，通过湿地中的厌氧菌作用还原降解废水中的高价硒^[22~23]。杜克能源公司 (Duke Energy) 位于北卡罗莱纳诺曼湖地区的 2000 MW 电厂采用该方法处理脱硫废水，中试结果表明对降解硒取得了较好的效果，并计划对该电厂全部机组都采用人工湿地处理脱硫废水。新规划建设的垂直湿地过滤系统将由六个子单元湿地组成，初步估算建设需要投入 330 万美元，每年的运行费用 32 000 美元。

湿地处理系统面临的最主要问题是占地面积太大。石灰石—石膏湿法脱硫占地面积已经很大，废水处理占用大量的土地对现有的大多数电厂来说都是难以满足的，因此极大地限制了该方法的运用。此外，湿地处理过程中脱硫废水大面积外露是否会危害野生动物，以及湿地植物的生物富集作用是否会影响食物链也是其仍需评估的重要问题^[22~23]。

2.3 生物发酵法

生物发酵法处理的基本原理是通过反应容器中厌氧微生物的还原作用，将物理化学法处理后废水中的 +4、+6 价硒还原为单质硒，最终沉淀无害化处理。其处理流程如图 1 所示：先均化调节 pH 过滤，后发酵降解，最后清化排放，部分污水回流至传统物理化学装置中沉降处理。北卡罗莱纳电厂使用 GE 公司的 ABMet 生物处理技术处理脱硫废水，结果表明对 +4 价、+6 价硒的去除率均达到 99%。

生物发酵法处理装置长期在高氯条件下工作,设备需采用PVC等特殊材料制成,投资成本高。生物技术脱硒处理系统需与传统化学法废水处理装置联用,因此显著增加整个脱硫废水处理系统的投资和运行成本^[7]。

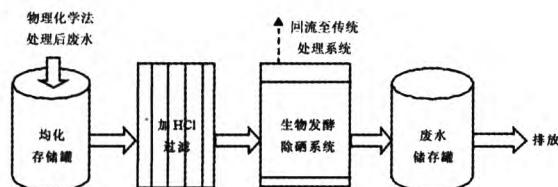


图1 湿法脱硫废水硒污染处理流程示意

2.4 采用干法脱硫避免废水产生

石灰石—石膏湿法脱硫技术不可避免会产生脱硫废水,进而产生一系列的二次污染问题,若采用干法脱硫技术,则可以从根本上避免脱硫废水的硒污染问题。相对于湿法脱硫技术,干法脱硫具有如下优点:(1)干法脱硫技术塔后形成的高尘与低温环境、吸附剂在塔内的长停留时间和钙基固体颗粒产物的形成,均有利于对烟气中重金属和气态硒的吸附固定;(2)干法脱硫无脱硫废水生成,副产物为碱性固态物质,对污染组分具有稀释作用;(3)碱性还原环境不可能生成+6价高溶解度的硒酸钙,可彻底杜绝石灰石石膏湿法脱硫废水中难处理的硒酸钙的生成^[12-13,24]。

因可彻底杜绝脱硫废水的硒污染,干法脱硫技术在美国已经受到重视。荷马城电厂为避免湿法脱硫废水的硒污染问题,在其新建的1号和2号机组(2×660 MW)烟气脱硫装置中采用干法脱硫工艺,而放弃已在3号机组使用多年的石灰石—石膏湿法脱硫,充分说明干法脱硫技术治理电厂硒污染具有明显的优势,有取代湿法脱硫的趋势^[24]。

3 我国脱硫废水硒污染治理现状

火电在我国能源结构中占据主导性地位,由此带来的电厂燃煤硒污染问题越来越严重。我国是燃煤高硒地区,普遍认为我国燃煤平均硒含量为4~5 mg/kg,高于美国的2.8 mg/kg和世界平均水平的3 mg/kg(详见表1)^[15,25]。若以燃煤中硒含量4 mg/kg,燃煤的消耗 2.0×10^5 万t/年计,我国每年燃煤排硒总量就达6000 t,严重污染了周边地区的农田和水源,并导致部分地区人和动物硒中毒事件

的发生^[15,25-29]。因此,我国电厂燃煤带来的硒污染会比美国的更严重,必须给予重视。表1中美国样本数为7563,中国样本数118。

表1 各地煤中硒含量^[28]

| 地区 | 美国 | 世界 | 中国 |
|-------|-------|--------|---------|
| 含量分布 | -15.6 | 0.2~10 | 0.12~56 |
| 算术平均值 | 2.8 | 3.0 | 6.22 |
| 几何平均值 | 1.8 | | 3.64 |

从已有的数据来看,国内电厂石灰石—石膏湿法脱硫废水中的硒含量比较高(详见表2),脱硫废水硒浓度为0.3 mg/L^[17]。参考农业灌溉水标准硒含量小于0.02 mg/L,地表水环境质量标准V类水硒含量小于0.02 mg/L,饮用水标准中硒含量小于0.01 mg/L,及其他地方性环保标准,该含硒脱硫废水长期大量排放必将会对周边地区农田和水体造成严重的污染^[17,30-33]。然而国内对火电厂湿法脱硫废水硒污染治理的研究报道非常少,更无相关的成功应用案例。此外,硫和硒为共生矿,硫铁矿中存在大量的硒^[34-35]。若最近大量开建的烧结机脱硫装置采用石灰石石膏湿法工艺,则可能带来更多的脱硫废水硒污染。

表2 国内某电厂脱硫废水重金属含量分析^[17]

| 项目 | 平均值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 项目 | 平均值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ |
|---------|--------------------------------------|----|--------------------------------------|
| As | 0.24 | Hg | 0.2 |
| Cd | 0.08 | Ni | 0.38 |
| Co | 0.0 | Pb | 0.21 |
| Cr(+6价) | 0.30 | Se | 0.30 |
| Cu | 0.22 | Sn | 0.05 |

4 结语

(1)火电厂燃煤排硒对环境硒污染的影响最大,危害人体健康破坏生态环境。我国是燃煤高硒地区,必须对其造成的硒污染问题给予足够的重视。

(2)石灰石石膏湿法脱硫技术强力氧化所产生脱硫废水的+6价硒污染处理是个严重问题,处理难度大费用高,未来会影响其发展。

(3)当前国外采用的脱硫废水除硒技术具有一定处理效果,但存在技术复杂、占地面积大或投资运行成本高等各种缺点,不适合在我国推广。

(4) 我国尚无火电厂湿法脱硫废水硒污染处理的成功案例。若将石灰石石膏湿法应用于烧结机烟气脱硫，则可能会增加更多废水硒污染。

(5) 将石灰石石膏湿法应用于烧结机烟气脱硫，同样需要重视脱硫废水中硒污染的问题。

(6) 美国荷马城电厂为彻底解决湿法脱硫废水硒污染治理费用高且效果差的问题，在新建 $2 \times 660\text{ MW}$ 机组已改用不产生废水的新型循环干法脱硫工艺，这一现象值得国内火电厂的重视。

参考文献：

- [1] Shah P, V Strezov, C Stevanov, and P F Nelson. Speciation of Arsenic and Selenium in Coal Combustion Products [J]. Energy & Fuels, 2007, 21: 506 – 512.
- [2] 徐文东,曾荣树,叶大年,等.电厂煤燃烧后元素硒的分布及对环境的贡献[J].环境科学,2005,26(2):64 – 68.
- [3] Nriagu J O, Pacyna J M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soil by trace elements[J]. Nature, 1988, (333):134 – 139.
- [4] Zheng B S, Ding Z, Huang R, et al. Issues of health and disease relating to coal use in southwestern China [J]. Int J Coal Geol, 1999, (40):119 – 132.
- [5] 严本武.燃煤导致的硒中毒和氟中毒研究[J].湖北预防医学杂志,1991,2(1):14 – 17.
- [6] 毛大钧,苏宏灿,胡蔚红,等.猪煤烟污染型硒中毒的调查[J].中国兽医科技,1996,26(12):15 – 17.
- [7] Lenz M, Lens P N L. The essential toxin: The changing perception of selenium in environmental sciences [J]. Sci Total Environ, 2009, (407):3620 – 3633.
- [8] Hower J C, T L Robl, G A Thomas, et al. Chemistry of coal and coal combustion products from Kentucky power plants: Results from the 2007 sampling, with emphasis on selenium[J]. Coal Combustion and Gasification Products, 2009, (1):50 – 56.
- [9] Andrew A W, Klein D H. Selenium in Coal – Fired Steam Plant Emissions[J]. Environ Sci & Tech, 1975, 9(9):856 – 858.
- [10] Ellis D R, Salt D E. Plants, selenium and human health[J]. Current Opinion in Plant Biology, 2003, (6):273 – 279.
- [11] U. S. Environmental Protection Agency. Response of Electric Generating Utilities to Information Collection Request, Part F, 2010.
- [12] Zhong L P, Cao Y, Li W Y, et al. Selenium speciation in flue desulfurization residues[J]. J Environ Sci, 2010, 23(1):171 – 176.
- [13] 张军营,任德贻,钟秦,等.固硫剂对煤燃烧过程中硒挥发性的抑制作用[J].环境科学,2011,22(3):100 – 103.
- [14] Dastidar A G, Mahuli S, Agnihotri R, et al. Selenium Capture Using Sorbent Powders: Mechanism of Sorption by Hydrated Lime[J]. Environ Sci Technol, 1996, 30(2):447 – 452.
- [15] 田贺忠,曲益萍,王艳,等.中国燃煤大气硒排放及其污染控制[J].中国电力,2009,42(8):53 – 57.
- [16] Senior C, Blythe G, Chu P. Multi – Media Emissions of Selenium from Coal – Fired Electric Utility Boilers[R]. ADA – ES Inc Report, 011.
- [17] Akiho H, Ito S, Matsuda H. Effect of oxidizing agents on selenate formation in a wet FGD[J]. Fuel, 2011, (89):2490 – 2495.
- [18] 张淑芳.电厂石灰石 – 石膏法湿法烟气脱硫废水处理[J].能源环境保护,2009,23(3):35 – 50.
- [19] Kelly R F, Pudvay M, Lau A. US Patent: US7985576, Methods and Systems for Biological Treatment of Flue Gas Desulfurization Wastewater.
- [20] Seibold D, Higgins T, Gruen S, et al. EPRI Technical Manual Guidance for Assessing wastewater Impacts of FGD scrubbers [R]. EPRI Report. 2006.
- [21] Hopey D. State DEP fines Homer City power plant for selenium discharge (N). Pittsburgh Post – Gazette, 2007-04-13.
- [22] Mooney F D, Murray – Gulde C. Constructed treatment wetlands for flue gas desulfurization waters: Full – scale design, construction issues, and performance[J]. Environ Geos, 2008, 15(3):131 – 141.
- [23] Sundberg – Jones S E, Hassan S M. Macrophyte Sorption and Bioconcentration of Elements in a Pilot Constructed Wetland for Flue Gas Desulfurization Wastewater Treatment[J]. Water Air Soil Pollut, 2007, (183):187 – 200.
- [24] Coal – fired Homer City power station taps Alstom for emission controls (N). Penn Energy, 2012-01-12.
- [25] 张军营,任德贻,许德伟,等.煤中硒的研究现状[J].煤田地质与勘探,1999,27(2):15 – 18.
- [26] Huang S, Hua M, Feng J, et al. Assessment of selenium pollution in agricultural soils in the Xuzhou District, Northwest Jiangsu, China [J]. J Environ Sci, 2009, (21):481 – 487.
- [27] 施周文,李道旺,梁兢波.秦巴山区安康环境硒水平的调查[J].微量元素与健康研究,2005,22(4):38 – 42.
- [28] 钟昆利,姜继圣.陕西紫阳、岚皋下寒武统地层的硒含量及其富集规律[J].地质地球化学,1995, (1):68 – 71.
- [29] 梁琛.阳泉市地表水娘子关断面硒含量超标原因分析[J].仪器仪表与分析检测,2007, (1):34 – 35.
- [30] GB 5084 – 2005,农田灌溉水质标准[S].
- [31] GB 5749 – 2006,生活饮用水卫生标准[S].
- [32] GB 3838 – 2002,地表水环境质量标准[S].
- [33] DB 37/676 – 2007,山东省半岛流域水污染物综合排放标准[S].
- [34] 姚林波,高振敏,龙洪波.分散元素硒的地球化学循环及其富集作用[J].地质地球化学,1999,27(3):62 – 67.
- [35] 吕新锋.宁海电厂脱硫废水处理探讨[J].电力科技环保,2011, 27(3):48 – 50.

收稿日期:2012-10-07;修回日期:2012-12-26

作者简介:兰春锋(1985-),男,福建龙岩人,硕士,主要研究烟气污染防治。E – mail:jas.lanzn@163.com

作者: 兰春锋, 苏清发, 吴慕正
作者单位: 福建龙净脱硫脱硝工程有限公司, 福建厦门, 361000
刊名: 电力科技与环保
英文刊名: Electric Power Environmental Protection
年, 卷(期): 2013, 29(1)

参考文献(35条)

1. Shah P;V Strezov;C Stevanov;P F Nelson Speciation of Arsenic and Selenium in Coal Combustion Products 2007
2. 徐文东;曾荣树;叶大年 电厂煤燃烧后元素硒的分布及对环境的贡献[期刊论文]-环境科学 2005(02)
3. Nriagu J O;Pacyna J M Quantitative assessment of worldwide contamination of air,water and soil by trace elements 1988(333)
4. Zheng B S;Ding Z;Huang R Issues of health and disease relating to coal use in southwestern China 1999(40)
5. 严本武 燃煤导致的硒中毒和氟中毒研究 1991(01)
6. 毛大钧;苏宏灿;胡蔚红 猪煤烟污染型硒中毒的调查 1996(12)
7. Lenz M;Lens P N L The essential toxin:The changing perception of selenium in environmental sciences 2009(407)
8. Hower J C;T L Robl;G A Thomas Chemistry of coal and coal combustion products from Kentucky power plants:Results from the 2007 sampling,with emphasis on selenium 2009(01)
9. Andren A W;Klein D H Selenium in Coal-Fired Steam Plant Emissions 1975(09)
10. Ellis D R;Salt D E Plants, selenium and human health 2003(06)
11. U. S. Environmental Protection Agency Response of Electric Generating Utilities to Information Collection Request, Part F 2010
12. Zhong L P;Cao Y;Li W Y Selenium speciation in flue desulfurization residues 2010(01)
13. 张军营;任德贻;钟秦 固硫剂对煤燃烧过程中硒挥发性的抑制作用 2011(03)
14. Dastidar A G;Mahuli S;Agnihotri R Selenium Capture Using Sorbent Powders:Mechanism of Sorption by Hydrated Lime 1996(02)
15. 田贺忠;曲益萍;王艳 中国燃煤大气硒排放及其污染控制[期刊论文]-中国电力 2009(08)
16. Senior C;Blythe G;Chu P Multi-Media Emissions of Selenium from Coal-Fired Electric Utility Boilers
17. Akiho H;Ito S;Matsuda H Effect of oxidizing agents on selenate formation in a wet FGD 2011(89)
18. 张淑芳 电厂石灰石-石膏法湿法烟气脱硫废水处理[期刊论文]-能源环境保护 2009(03)
19. Kelly R F;Pudvay M;Lau A Methods and Systems for Biological Treatment of Flue Gas Desulfurization Wastewater
20. Seibold D;Higgins T;Gruen S EPRI Technical Manual Guidance for Assessing wastewater Impalts of FGD scrubbers 2006
21. Hopey D State DEP fines Homer City power plant for selenium discharge 2007
22. Mooney F D;Murray-Gulde C Constructed treatment wetlands for flue gas desulfurization waters:Full-scale design, construction issues, and performance 2008(03)
23. Sundberg-Jones S E;Hassan S M Macrophyte Sorption and Bioconcentration of Elements in a Pilot Constructed Wetland for Flue Gas Desulfurization Wastewater Treatment 2007(183)
24. Coal-fired Homer City power station taps Alstom for emission controls 2012
25. 张军营;任德贻;许德伟 煤中硒的研究现状[期刊论文]-煤田地质与勘探 1999(02)
26. Huang S;Hua M;Feng J Assessment of selenium pollution in agricultural soils in the Xuzhou District, Northwest Jiangsu, China 2009(21)

27. 施周文;李道旺;梁兢波 秦巴山区安康环境硒水平的调查[期刊论文]-微量元素与健康研究 2005(04)
28. 锥昆利;姜继圣 陕西紫阳、岚皋下寒武统地层的硒含量及其富集规律 1995(01)
29. 梁琛 阳泉市地表水娘子关断面硒含量超标原因分析[期刊论文]-仪器仪表与分析监测 2007(01)
30. 农田灌溉水质标准
31. 生活饮用水卫生标准
32. 地表水环境质量标准
33. 山东省半岛流域水污染物综合排放标准
34. 姚林波;高振敏;龙洪波 分散元素硒的地球化学循环及其富集作用 1999(03)
35. 吕新锋 宁海电厂脱硫废水处理探讨[期刊论文]-电力科技环保 2011(03)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_dlhjbh201301021.aspx