脱硫废水污泥处置技术研究进展

随着我国环保形势日趋严峻，脱硫废水污泥排放量逐年增加，展开对污泥处理技术的相关研究，具有很大的应用价值和环保意义。本文通过对燃煤电厂的污泥样本进行样本分析，对化学淋洗法、电动法、微生物法进行多方面对比，分析出使用电动法耦合微波震动法对污泥重金属回收效率高，操作简单，无任何毒副作用，是我们下一步重点研究的方向。

近年来，随着我国环境问题的突出，政府对环境保护的要求越来越严格。燃煤电厂所排放的烟气中含有大量的氮氧化物、二氧化硫和粉尘，对环境造成了严重污染。目前，我国燃煤电厂重点推广使用的技术是石灰石-石膏湿法脱硫，脱硫效率高达95%以上且运行稳定，该技术对煤质含硫量变化适应性大、脱硫吸收剂的利用率高，使我国烟气二氧化硫的排放情况得到极大改善。但是，湿法脱硫副产物-脱硫废水越来越多，导致脱硫污泥也日益增加。

湿法脱硫废水的水质特征为弱酸性，悬浮物高，颗粒细小，主要成分为粉塵和脱硫产物（CaSO4、CaSO3），含有可溶性的氯化物和氟化物、硝酸盐等，还有溶解性的Hg、Pb、Ni、As、Cd、Cr等重金属离子，经常规单级处理工艺处理后，水质可达到DL/T99-2006《火电厂石灰石-
石膏湿法脱硫废水水质控制指标》，其中大多数污染物质富集到处理系统产生的污泥中。

1脱硫废水污泥成分析

经过对电厂脱硫污泥的分析，发现脱硫废水污泥的性质如表1所示：其中1#广东省某电厂污泥样品，2#代表某北方电厂污泥样品。

表1　污泥理化性质

样品	水分(WT%)	挥发分(WT%)	固定碳(WT%)	灰分(WT%)	N%	C%	H%	S%	含水率%	pH
1#	10.37	16.26	0.5405	72.8295	0.041	1.946	1.464	21.464	30.21	7.5
2#	15.12	17.14	0.5298	76.2547	0.038	1.854	1.497	21.692	30	6.97

脱硫污泥因为含有大量的CaSO4·2H2O石膏成分，黏性较大，脱水性能不好。因为石膏在结晶过程中把一部分的自由水结晶在石膏晶体内部，造成脱硫废水污泥的含水率上升。废水中的Cl-和Ca2+会形成强吸水性Ca2Cl，污泥中的Ca2Cl存储在石膏晶粒之间，加上废水中的阻垢剂、杀菌剂和絮凝剂会大增加污泥的含水量和粘度[1]。

表2　污泥重金属含量

元素	1#含量(mg/kg)	2#含量(mg/kg)	农用泥质限值(mg/kg)		园林绿化用泥质限值(mg/kg)		土壤环境质量三级标准(mg/kg)	1#超标倍数	2#超标倍数
			A级	B级	pH<6.5	pH>6.5			
Cr	1133.55	440.66	500	1000	600	1000	400	2.83	1.10
Ni	166.69	436.69	100	200	100	200	200	0.83	2.18
Cu	52.99	80.49	500	1500	800	1500	400	0.13	0.20
Zn	573.56	973.88	1500	3000	2000	4000	500	1.15	1.95
As	431.1	837.8	30	75	75	75	30～40	14.37	27.93
Cd	278.23	187.9	3	15	5	20	1	278.23	187.9
Pb	163.09	285.33	300	1000	300	1000	500	0.33	0.57
Hg	490.58	6.16	3	15	5	15	1.5	327.05	4.11

注：超标倍数以土壤环境质量三级标准为基准。

从表2可以看到脱硫污泥中含有Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Pb、Hg等重金属元素。而且我们可以看出1#污泥样品中检测的Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Pb、Hg8种重金属中有5种重金属Cr、Zn、As、Cd、Hg超标，2#污泥样品有6种重金属Cr、Ni、Zn、As、Cd、Hg超标。其中的As、Cd、Hg的超标倍数非常大，已经大大超出农用污泥的标准限值，如果不加处理，直接排放，会对环境污染造成很大的危害，所以必须对污泥进行重金属处理，降低环境危害性。

2污泥重金属去除方法的方案对比

2.1污泥重金属脱除方法汇总

国内外对污泥和土壤的重金属处理已经有了很多方法，主要可以分为两大类，即稳定固化重金属和脱除重金属。稳定固化技术是通过化学法将重金属以螯合物的形式固化在污泥和土壤中[2]。随着污泥的外可氧化态转化为残渣态，以此来降低重金属的生物毒性和提高污泥生物有效性。

该法工业应用成本低、可操作性强，短期效果明显，国内普遍使用此技术。但这种方法本身并不能降低污泥中重排和农用，外界物理化学条件的改变，可能使重金属再次分解和释放，造成再次污染。因此需要对固化的污泥土壤进行长期跟踪观测。脱除重金属技术就是将污泥和土壤中的重金属去除掉，从根本上降低污染的风险源。目前常见的方法有化学淋洗法、电化学修复法、热化学转化法、生物修复法、生物淋滤法、吸附法等（见表3）。

表3 重金属脱除方法汇总

技术	方法	优点	缺点	工艺应用性
化学淋滤法	通过无机酸、有机酸、螯合剂、无机盐溶液、表面活性剂等使难溶的金属化合物形成可溶解的金属离子进行络合	反应时间短、环境污染危害低、去除效果好	投酸量大、费用昂贵	广泛应用
电动修复法	插入电极并通以直流电，污泥中的污染物如重金属、放射性元素和有害有机物在电场的作用下，分别向阴、阳两极迁移，从而达到去除污泥中有害物质	不需加入其他药剂，不形成二次污染	成本高	日益成熟
植物修复法	使用植物对各种污泥、土壤、底泥里的重金属进行吸收、分解、挥发或固定，以降低重金属的含量，从而减少其对生态环境或生物的危害	廉价，绿色环保，中长期环境效益好	受地理条件影响，一种植物通常只吸收一两种元素	局限性大
微生物法	通过氧化亚铁硫杆菌，或氧化硫化杆菌的直接或间接作用，对污泥中重金属发生氧化、还原、交换、络合、吸附或者溶解作用	环境友好、运行成本低	菌种繁殖速度慢，培养时间长处理效果不太稳定	限制大规模运用
超临界液体脱除技术	液体或气体在超临界条件下对污泥中重金属浸提	效率高且彻底、运行费用低	一次性投入成本高	城市污泥大规模应用
钝化技术	使用钝化剂将污泥里重金属由生物有效性的溶解态和可交换态转化为植物不能利用的重金属形态，重金属总量没有消减，但植物可吸收利用的重金属含量降低，进而减少对生物的毒害	减少对生物的毒害	总量没变，没有脱除重金属	小范围应用

2.2污泥重金属去除方法经济性分析

我们将微生物方法、化学方法和电化学方法从处理形式、处理费用等方面进行比较，结果如表4所示。

表4 重金属不同去除方法运行费用对比

处理方式	处理形式	药剂或者用电费用(元/m^3)	说明
微生物方法	硫作基质	130	使用硫作培养基质时，反应时间5d，15%回流，投配比30g/L，性价比最高
化学方法	酸化试剂	180	采用2%H_2O_2+10%HCl的酸化试剂，反应18h，污泥浓度150g/l，去除效果最佳
电化学方法	反应回收分离	135	将重金属离子回收区和反应区进行分离，可显著提高污泥中重金属元素的去除效果

从表4可以看出，采用化学方法和微生物方法的处理费用较为接近，相对于电化学法更经济，且处理效果较好。电化学方法处理费用偏高，但其处理方式更便于操作。针对不同处理方法的优缺点进行总结，结果如表5所示。

表5　不同处理方法的优缺点比较

处理方式	微生物方法	化学方法	电化学方法
优点	处理效果较好，无副作用	处理速度快，针对不同重金属采用不同浓度的酸，去除效果更优	处理速度快，操作简单，无毒副作用
缺点	处理速度慢	处理后需对污泥的酸性进行回调，且处理后污泥对土壤可能有副作用	运行成本高，且目前较难控制高电压和高电流

由于单独使用一种方法进行污泥重金属的去除存在很大不足，某一种方法只能对某个或者几个脱除效果好，故课题组针对现有样品采用其他辅助手段或使用两种或多种脱除重金属方法进行组合，能有效提高重金属脱除率[5]。

目前主要采用的是电动+化学淋洗、淋洗+固化稳定化、超声+化学、微波+化学淋洗、超声波+电动等。目前研究结果表明，采用微波辅助柠檬酸浸出城市污泥中的重金属，发现较无微波条件下，重金属浸出率平均提升了50.7%，反应时间缩短了8h，处理后污泥重金属含量达到《农用污泥中污染物控制标准》[6]。

3结语

根据研究进展，对化学淋洗法、电动法、微生物法进行多方面对比，微生物法经济成本低，操作简单，处理周期短，无二次污染。电动法有利于重金属回收，处理速度快，一般只要几个小时，操作简单，无任何毒副作用，也是我们重点研究的方法。配合微波或超声辅助法可以有效提高重金属脱除效率，降低二次污染。但是具体脱除结果和成本随着污泥中重金属种类和含量变化，需要通过多次实验后确定。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/118888.html