

# Research Progress of Heavy Metal Ions Removal in Desulfurization Wastewater

Mengxuan Hu, Peiyao Xu, Lidong Wang, Yongchun Liu

North China Electric Power University, Baoding Hebei  
Email: 948479143@qq.com

Received: Jun. 29<sup>th</sup>, 2016; accepted: Jul. 19<sup>th</sup>, 2016; published: Jul. 22<sup>nd</sup>, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

In this paper, in combination with characteristics of the desulfurization wastewater quality, the technology of desulfurization wastewater removing heavy metal ions from the study conducted a comprehensive review. The article introduces the chemical precipitation, chelating precipitation, fluidized bed method and adsorption method in the research progress of heavy metal wastewater treatment and compares the advantages and disadvantages of several methods. The technology of desulfurization wastewater removing heavy metal ions from the development direction is prospected.

## Keywords

Desulfurization Wastewater, Heavy Metal, Chemical Precipitation, Chelating Precipitation

---

# 脱硫废水中重金属离子去除研究进展

胡梦轩, 许佩瑶, 汪黎东, 刘永春

华北电力大学, 河北 保定  
Email: 948479143@qq.com

收稿日期: 2016年6月29日; 录用日期: 2016年7月19日; 发布日期: 2016年7月22日

---

## 摘要

本文结合脱硫废水水质特征, 对脱硫废水中重金属离子去除技术的研究进行了综合评述。介绍了化学沉

淀法、螯合沉淀法、流化床法、吸附法处理重金属废水的研究进展,比较了几种方法的优缺点,并对脱硫废水中重金属离子去除技术的发展方向进行了展望。

## 关键词

脱硫废水, 重金属, 化学沉淀法, 螯合沉淀法

## 1. 背景

我国是燃煤大国,随着经济和工业的迅速崛起,电力需求日益增长,煤炭生产量和消耗量也逐年递增。截止2013年,火电企业电煤消耗量超过18亿t,火电行业燃煤排放SO<sub>2</sub>占总量的42%以上,为控制燃煤烟气中SO<sub>2</sub>的排放量,减少对大气环境的污染和危害,燃煤电厂广泛采用湿法烟气脱硫技术。

湿法烟气脱硫运行过程中会产生大量的废水,浆液中的水不断循环会造成重金属元素和氯离子的富集,为了维持浆液循环系统物质平衡,控制氯离子的含量 $\leq 20,000$  mg/L,保证石膏质量和脱硫效率,必须定期排放一定的废水,即脱硫废水。脱硫废水呈弱酸性、成分复杂、污染物质多,含有大量的颗粒悬浮物、过饱和的亚硫酸盐和硫酸盐,还含有Hg、Cd、Cr、Pb、Ni等重金属离子,这些重金属离子浓度虽然不是很高,但种类多、毒性大、难降解,通过食物链作用进入人体后进行蓄积,会导致各种疾病的发生,严重威胁生态系统和人类健康,在《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)中被称为第一类污染物质。因此,脱硫废水在排放前必须对其中的重金属离子进行处理达到排放标准,以避免对周边环境和人类健康造成危害,如何经济高效的去除脱硫废水中的重金属离子成为近年来研究的热点之一。

重金属的种类不同,去除方法也不尽相同,常用的处理技术有沉淀法、流化床法、吸附法、螯合法等等,这些工艺处理成本有一定的差距,效果也不尽相同。

## 2. 脱硫废水重金属去除方法

### 2.1. 化学沉淀法

脱硫废水中重金属处理的主要方法是化学沉淀法,通过投加一定药剂使其与重金属离子发生化学反应而将废水中的重金属除去。主要包括中和沉淀法(加入石灰乳、石灰、氢氧化钠、氢氧化镁等)和硫化物沉淀法(加入硫化钠、硫化亚铁或硫化氢等等)。

目前脱硫废水典型的处理流程是,先加入石灰乳碱化废水,为后续水处理创造良好的水质条件,同时Pb<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>等大部分重金属离子生成氢氧化物沉淀得以去除;再加入硫化物沉淀剂去除Hg<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>等残留的重金属离子。石灰乳来源广泛,价格低,能去除除汞以外的所有重金属离子,但运输量大,易产生粉尘,污泥产量大,流动性差易堵塞管道;氢氧化钠效果好,但价格昂贵,强碱物质腐蚀性大。近年来,氢氧化镁作为一种“绿色安全水处理剂”受到广泛的关注研究[1]。来勇[2]利用氢氧化镁处理脱硫废水中重金属离子。实验结果表明,重金属去除效率均能达到98.0%以上。郑荣光[3]等用氢氧化镁乳液处理含铅模拟废水,在最佳工艺条件下进行小型试验,是研究结果表明,氢氧化镁乳液对铅离子去除率在96%以上。H.Scherzberg等[4]用氢氧化镁脱除模拟废水中的重金属离子,Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Pb<sup>2+</sup>等能全部脱除,Ni<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>脱除效果一般,但Hg<sup>2+</sup>离子不能被去除。相对于中和沉淀法,硫化物沉淀法去除废水中重金属离子更为彻底,但对pH要求较高,pH值低时会产生硫化氢气体,实际电厂应用通常加入螯合剂有机硫,利用螯合沉淀法来进一步处理废水中重金属。

化学沉淀法是目前最常用、研究和应用最成熟的方法,该方法操作简单、沉淀效果好,但也存在药

品消耗大、pH 受限、存在二次污染等问题[5], 例如, 投加的石灰乳流动性差, 易沉淀, 会堵塞加药管道; 硫化物沉淀剂投加过量时, 遇酸易生成硫化氢气体, 会产生二次污染; 处理后含盐量依然很高, 氯离子含量超标等。

## 2.2. 螯合法

脱硫废水中有些重金属离子不能以氢氧化物的形式沉淀下来, 例如汞离子, 针对这个问题, 有研究者提出了螯合沉淀法, 即在沉降工艺中加入有机硫化物等重金属捕剂, 与废水中残留的镉离子、汞离子迅速发生反应, 生成难溶的硫化物沉淀, 从而被去除。处理烟气脱硫废水过程中主要使用的重金属螯合剂有二硫代甲酸钠(DTC)、二硫代氨基甲酸盐(DTCR)、2,4,6-三巯基均三嗪三钠盐(TMT)以及二硫代氨基三聚氰酸钠(TDC)等[6]。

Tang 等[7]研究探讨了模拟脱硫液中  $\text{Hg}^{2+}$  去除, 研究了三种重金属沉淀剂( $\text{Na}_2\text{S}$ , TMT, DTCR)的去除性能。研究表明,  $\text{Na}_2\text{S}$  作为无机硫添加剂去除  $\text{Hg}^{2+}$  时形成的  $\text{HgS}$  不稳定, 容易再次释放出汞, 而有机硫 TMT 的 3 个 N, S 配位基则对于  $\text{Hg}^{2+}$  有很好的稳定作用, DTCR 带有无数个螯合基团, 故后两种有机硫结合  $\text{Hg}^{2+}$  的稳定程度远远高于  $\text{Na}_2\text{S}$ , 其中 DTCR 不但对汞的去除具有最高的效率而且其他离子对于 DTCR 去除汞影响也最小。Ito [8]等研究表明,  $\text{Hg}^{2+}$  能与 DTCR 中的 4 个硫原子成键, 与  $\text{Hg}^{2+}$  合成的配价基极可能来自不同的 DTCR 分子, 易形成高交联的、立体结构的螯合分子, 最终均形成稳定的交联网状螯合物沉淀, 因此, DTCR 对  $\text{Hg}^{2+}$  具有极高去除能力。郭敏辉[9]等以 DTCR 为螯合剂处理电石渣脱硫废水中汞等重金属离子, 进行了含汞和含镉的模拟脱硫废水以及实际的电石渣脱硫废水实验。结果表明, 190 mg/L 的 DTCR 能使实际电石渣脱硫废水  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Hg}^{2+}$  的质量浓度分别降低到 42.0  $\mu\text{g/L}$  和 2.0  $\mu\text{g/L}$ 。令玉林[10]等以四乙烯五胺、二氯乙烷和哌嗪为主要原料研制了一种二硫代氨基甲酸盐(DTC)类重金属螯合剂 RDTC, 并研究了 RDTC 对模拟重金属废水的去除性能。研究表明, RDTC 对游离  $\text{Cu}^{2+}$  和络合铜  $\text{CuCA}$ 、 $\text{CuEDTA}$  的去除率均能达到 99.5% 以上, 且受 pH 影响很小。陆荣杰[8]在实验室条件下模拟脱硫废水, 进行了有机重金属螯合剂 DTCR 对  $\text{Hg}^{2+}$  的去除性能和稳定化实验, 研究表明, 水中其他重金属离子的存在抑制了 DTCR 对  $\text{Hg}^{2+}$  的吸附, 并在杭州某热电公司进行了中试研究, 考察了 DTCR、TMT-15 投加量、pH 等对  $\text{Hg}^{2+}$  吸附性能的影响。

螯合沉淀法处理脱硫废水效果好、操作简单, 也存在一些不足, 例如生成的沉淀细小需要靠絮凝剂助凝剂加快沉淀析出, 增加了水处理的成本。

## 2.3. 吸附法

吸附法是用具有多孔结构的吸附材料来吸附去除废水中重金属离子的方法。常见的吸附剂有活性炭、活性炭纤维、纳米碳管、粉煤灰等。这些物质具有微孔结构, 较大的比较面积以及表面含有的功能基团, 故对某些重金属离子及其化合物有很强的的吸附能力[11] [12]。但因其用量大、价格较高、再生困难, 故在实际脱硫废水中应用较少, 研究者为提高其吸附性能以及性价比、降低成本做了大量的实验研究。

秦树林等[13]人研究表明未负载的活性炭对汞吸附效率较低, 表面含有 S、Cl 等元素时, 汞吸附效率会得到提高。杨宝滋[14]对活性炭进行赋硫改性, 活性炭表面生成了噻吩、S=O 等官能团, 为吸附重金属离子提供了活性点位, 增强了化学吸附作用。但利用活性炭处理脱硫废水, 用量大成本较高, 不适合大规模的废水处理。随着科学技术的不断发展, 活性炭纤维、纳米碳管等因其具有比表面积大、尺寸小、机械强度高特点受到人们的广泛关注和研究。李延辉[12]等研究发现碳纳米管可高效吸附铅离子, 在同条件下, 碳纳米管的吸附量比活性炭高一倍。葛海峰[15]等研究发现经过硝酸改性后的纳米碳管, 表面

引入了-OH、-C-O、-COOH等官能团,大大增强了纳米碳管与重金属离子之间的相互作用力,从而提高了对 $\text{Pb}^{2+}$ 的吸附量。于飞等[16]利用次氯酸钠进行表面修饰改性制备了多壁碳纳米管,结果表明,纳米碳管对铅的吸附容量随含氧量的增加而增加,采用准二级动力学模型和粒子内扩散模型研究了其吸附动力学,结果表明两种模型均能较好的描述其吸附过程。肖乐勤等[17]采用 $\text{HNO}_3$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 对活性炭纤维(ACF)进行氧化改性,并用静态吸附法考察了不同条件下ACF对模拟废水中 $\text{Pb}^{2+}$ 的吸附。结果表明:改性前后样品对 $\text{Pb}^{2+}$ 的吸附速率均较高。以上这些均是在实验室条件下对模拟重金属废水进行的实验及探索,对重金属离子均有很好的吸附效果,但若应用于实际脱硫废水的处理,还应结合实际废水的水质特点等做大量的后续研究。

燃煤电厂会产生大量的粉煤灰,因其具有较大的比表面积,且存在大量的Al、Si等活性位点,有较强的吸附性能,故可作为吸附剂处理重金属废水。马卓[18]利用氢氧化钙对粉煤灰进行了改性,研究了在模拟脱硫废水中影响改性粉煤灰对 $\text{Hg}^{2+}$ 的吸附性能主要因素以及动力学、热力学规律。实验表明,溶液中F的存在有助于粉煤灰对 $\text{Hg}^{2+}$ 的吸附,拟二级动力学方程和Langmuir方程能够很好地描述吸附过程。但粉煤灰吸附后仍是有害的固态污染物,还应对其后续无毒无害处理进行研究。

电厂中还会产生大量的剩余污泥,处理处置需要消耗大量的资金,污泥中的细菌、原生动物等微生物与悬浮物、胶体物质会形成具有很强吸附能力的污泥颗粒,利用剩余活性污泥的这一特性来处理重金属,经济效应显著。张华峰[19]等在实验室条件下模拟了北京某电厂脱硫废水,采用SBR活性污泥法对镉、铬和铅进行了动态吸附实验,研究了废水停留时间(HRT)、污泥浓度、重金属浓度以及pH对吸附效果的影响,在最佳动态反应条件下对实际脱硫废水进行处理,也显示出了很好的吸附能力。

吸附法因其材料便宜易得、去除效率高在一些领域被广泛的研究和应用。由于脱硫废水水质复杂、盐分高、含有大量的无机离子、重金属种类较多,可能会对吸附剂吸附重金属时产生竞争或抑制作用,故很多吸附剂只是处于实验室研究阶段,如何将优良的高效吸附剂从研发阶段投入到实际脱硫废水重金属处理应用中去是亟待解决的工作。

## 2.4. 流化床法

丹麦学者克鲁格提出利用流化床处理脱硫废水,对重金属离子有很好的去除效果。该工艺的原理是将废水输送至流化床,在流化床中连续加入有 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 和氧化剂(如 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 等), $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 等离子的金属载体,在强氧化剂的氧化作用下生成 $\text{MnO}_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,并覆盖在金属载体的表面形成一层覆盖层,通过 $\text{MnO}_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等物质对无机可溶性离子具有的很强的吸附作用,通过持续不断地增加这层氧化物覆盖层厚度,被吸附的可溶性离子聚集成颗粒沉降下来形成污泥[20]。该工艺处理效果和成本与传统的硫化物沉淀和氢氧化物沉淀基本相当,但产泥量比其减少了20%左右。

## 3. 结论

脱硫废水水质复杂,污染物多难处理,对脱硫废水中的重金属去除技术的研究和应用有很多,特点各异(表1),但目前主要还是通过螯合沉淀法加入有机硫化物来去除,这种方法虽然去除效果好,但价格较高,生成的沉淀颗粒细小,还需要加入絮凝剂,增加了成本。吸附法操作简单、高效可循环利用,特别是对低浓度重金属废水处理有着独特的优势。对催化氧化脱硫副产物亚硫酸盐催化剂的研发是目前的研究热点,研究者将过渡金属或金属氧化物负载于活性炭、分子筛、活性炭纤维以及纳米碳管等物质上制成固相催化剂[21],对亚硫酸盐的氧化有很好的催化性能,这些催化剂载体也具有比表面积大、吸附容量大、孔径分布集中等特性,是高效的重金属吸附剂,若在催化氧化亚硫酸盐的过程中同时吸附重金属离子,则可以简化工艺条件,降低水处理成本,提高经济效益,有很好的应用前景,对这方面有待于进

**Table 1.** Advantages and disadvantages of heavy metal removal in wastewater  
**表 1.** 废水中重金属去除主要工艺的优缺点

工艺方法	常用试剂	优点	缺点
化学沉淀法	石灰乳、石灰、氢氧化钠、氢氧化镁等 硫化钠、硫化亚铁等	操作简单、运行费用低， 适用于较高浓度	系统复杂、用药量大、石灰乳易沉淀 堵塞加药管道、污泥产量大、选择性低
重金属捕集剂	DTC、DTCR、TMT 等	去除效率高、受 pH 影响小、 不会产生二次污染	选择性差、对低浓度效果不佳、 还需加入絮凝剂助凝剂
吸附法	活性炭、沸石、分子筛等	吸附效果好、操作简单、 吸附剂来源广泛	用量较大、吸附剂再生困难
生物絮凝法	EPS、细菌、真菌、壳聚糖等	去除效率高、运行成本低、 吸附剂来源广泛	受 pH、温度、生物体本身等多种因素影响较大
离子交换	离子交换树脂、磺化煤等	选择性高、可回收重金属	价格昂贵、难以应用于大规模水处理
流化床		污泥产量低、药剂添加量少	无法去除汞离子

一步的实验研究。

## 基金项目

国家自然科学基金(No. 51378204)。

## 参考文献 (References)

- [1] 郭如新. 氢氧化镁应用近期进展[J]. 海湖盐与化工, 2001, 30(4): 25-27.
- [2] 来勇. 化学沉淀 - 絮凝法处理双碱法烟气脱硫废水[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2005.
- [3] 郑荣光, 王芳. 氢氧化镁处理含铅废水的研究[J]. 无机盐工业, 2000, 32(1): 26-27.
- [4] Scherzberg, H., Kaps, S. and Schultheis, B. (2000) Binding of Heavy Metals from Salt-Containing Waters by Magnesium Hydroxide. *Freiberg. Forschungsh. A*, **59**, 170-190.
- [5] Wang, J.L. and Chen, C. (2009) Biosorbents for Heavy Metals Removal and Their Future. *Biotechnology Advances*, **27**, 195-226. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.11.002>
- [6] 陆荣杰. 有机硫螯合剂对烟气脱硫液中汞离子的稳定化研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- [7] Tang, T., Xu, J., Lu, R., et al. (2010) Enhanced Hg<sup>2+</sup> Removal and HgO Re-Emission Control from Wet Fuel Gas Desulfurization Liquors with Additives. *Fuel*, **89**, 3613-3617. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.045>
- [8] Ito, K., Ta, A.T., Bishop, D.B., Nelson, A.J., Reynolds, J.Q. and Andrews, J.C. (2005) Mercury L3 and Sulfur K-Edge Studies of Hg-Bound Thiocrowns and Back-Extracting Agents Used in Mercury Remediation. *Microchemical Journal*, **81**, 3-11. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2005.02.001>
- [9] 郭敏辉, 于洁, 官宝红. 电石渣脱硫废水中超标重金属的去除[J]. 水处理技术, 2014, 40(10): 28-31.
- [10] 令玉林, 周建红, 李国斌, 等. 高效重金属螯合剂 RDTC 的研制及处理含铜废水性能[J]. 环境化学, 2011, 30(8): 1390-1395.
- [11] Sun, Y.Y., Yue, Q.Y., Mao, Y.P., Gao, B.Y., Gao, Y. and Huang, L.H. (2014) Enhanced Adsorption of Chromium onto Activated Carbon by Microwave-Assisted H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Mixed with Fe/Al/Mn Activation. *Journal of Hazardous Materials*, **265**, 191. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.11.057>
- [12] Han, Z., Sani, B., Mroziak, W., Obst, M., Beckingham, B., Karapanagioti, H.K. and Werner, D. (2015) Magnetite Impregnation Effects on the Sorbent Properties of Activated Carbons and Biochars. *Water Research*, **70**, 394. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.12.016>
- [13] 秦树林. 含汞废水治理技术的试验研究[J]. 浙江化工, 2005(10): 38-39.
- [14] 杨宝滋, 毛磊, 朱小涛, 李振昌. 赋硫活性炭 Cr(VI)的吸附机理[J]. 水污染防治, 2016, 4(10): 1741-1748.

- [15] 葛海峰, 刘春宝, 曹德峰. 硝酸处理的碳纳米管吸附水溶液中汞离子的研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 3(3): 158-161.
- [16] 于飞. 改性碳纳米管的制备及其对苯系物和重金属吸附特性研究[D]: [博士学位论文]. 上海: 上海交通大学, 2013.
- [17] 肖乐勤, 陈霜艳, 周伟良. 改性活性炭纤维对重金属离子的动态吸附研究[J]. 环境工程, 2011(29): 289-293.
- [18] 马卓. 改性粉煤灰吸附 F 和 Hg<sup>2+</sup>的研究[D]: [硕士学位论文]. 保定: 华北电力大学, 2008.
- [19] 张华峰. SBR 活性污泥法去除火电厂脱硫废水中 Cr<sup>3+</sup>、Cd<sup>2+</sup>和 Pb<sup>2+</sup>的动态试验研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京交通大学, 2008.
- [20] 周卫青, 李进. 火电厂石灰石湿法烟气脱硫废水处理[J]. 电力环境保护, 2006, 2(22): 92-94.
- [21] Wang, L.D., Cui, S., *et al.* (2015) Kinetics and Mechanism of Magnesium Sulphite Oxidation Promoted by a Novel Cobalt-Based Molecular Sieve Catalyst. *Applied Catalysis A: General*, **15655**, 1-7.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2015.03.003>

期刊投稿者将享受以下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>