

# 燃煤电厂脱硫废水及污泥中重金属 污染物控制研究进展

韩卫博, 卞双, 汪涛, 王家伟, 张永生\*, 潘伟平

(华北电力大学能源动力与机械工程学院, 北京市 昌平区 102206)

## Research Progress on Control of Heavy Metals Pollutants in Desulfurization Wastewater and Sludge of Coal-fired Power Plants

HAN Weibo, BIAN Shuang, WANG Tao, WANG Jiawei, ZHANG Yongsheng\*, PAN Weiping

(School of Energy, Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University,  
Changping District, Beijing 102206, China)

**摘要:** 燃煤发电中常采用湿法烟气脱硫技术, 该工艺会产生含有重金属污染物的脱硫废水和污泥, 潜在环境危害性强, 需谨慎处理。介绍了燃煤电厂脱硫废水和脱硫污泥的产生来源、成分组成、重金属污染物含量水平和排放处置标准, 对沉淀法等脱硫废水重金属处理技术和脱硫污泥重金属去除及固化技术的原理、优点、适用性和局限性进行总结对比分析。脱硫废水重金属控制方法中, 目前普遍使用的三联箱工艺难以满足日益严格的排放标准, 需进行改进; 吸附法、微生物法等新型方法也因成本和技术等问题而难以普及; 零排放技术因其无污染的特性将逐渐成为研究和推广的主流。脱硫污泥重金属控制方法大多仍处于研究中, 化学修复和药剂固化方法因效果好、适用性强将逐渐在电厂生产实践中推广。

**关键词:** 燃煤电厂; 脱硫废水; 脱硫污泥; 重金属

**ABSTRACT:** Wet flue gas desulfurization technology is often used in coal-fired power units. This process will produce desulfurization wastewater and sludge containing heavy metal pollutants, which is harmful to the environment and should be treated carefully. The source, composition, content of heavy metal pollutants, emission standards of desulfurization wastewater and sludge from coal-fired power plants were introduced. The principles, advantages, applicability and limitations of the heavy metal treatment and solidification technology were summarized and analyzed contrastively. Among the methods for controlling heavy metals in desulfurization wastewater, traditional triple junction tank treatment technology is difficult to meet

the stringent emission standards and need to be improved. New methods such as adsorption and microbiological methods are also difficult to popularize because of cost and technical issues. Zero-emission technology will gradually become the mainstream of research and promotion because of high environmental protection. Most of the heavy metal control methods for desulfurization sludge need further research. Chemical remediation and medicament solidification methods will be gradually popularized in power plant production due to high processing efficiency and applicability.

**KEY WORDS:** coal-fired power plant; desulfurization wastewater; desulfurization sludge; heavy metal

## 0 引言

当前我国电力能源供应仍然以燃煤发电为主, 2019年燃煤发电量占全年总发电量的59%以上<sup>[1]</sup>。燃煤电厂烟气污染物控制中, 石灰石-石膏湿法烟气脱硫技术是目前应用最为广泛的脱除SO<sub>2</sub>技术, 我国90%以上的燃煤火电机组都采用该技术<sup>[2-3]</sup>。

石灰石-石膏湿法烟气脱硫过程如下: 燃煤电厂烟气流经脱硫塔时, 自下而上与石灰石浆液逆流充分混合并接触反应, 烟气中的SO<sub>2</sub>和重金属等污染物被吸收, 石灰石浆液循环使用。

石灰石-石膏湿法烟气脱硫技术的脱硫效率能稳定保持在95%左右<sup>[4]</sup>, 部分超低排放燃煤电

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFB060520)。

Project Supported by National Key Research and Development Program of China (2018YFB060520).

厂甚至可以达到 99%以上<sup>[5]</sup>，近年来该技术的广泛使用使我国燃煤电厂烟气中  $\text{SO}_2$  排放大幅下降。然而，脱硫浆液在循环使用时酸性增加，盐分和悬浮物不断累积。为了避免脱硫效率降低、设备堵塞及腐蚀等问题，需定期排出脱硫废水<sup>[6]</sup>。在此过程中，利用沉淀法等技术对脱硫废水处理时也会相应产生脱硫污泥。

我国脱硫废水和脱硫污泥产量巨大，以内蒙古某 600 MW 燃煤机组为例，满负荷运行时，每年可产生超过 8.6 万 t 脱硫废水和 4 800 t 脱硫污泥<sup>[7]</sup>。脱硫废水不仅会造成相关设备腐蚀，影响生产安全，富集在脱硫废水和污泥中的重金属还可能对地下水及土壤产生负面影响，污染生态环境及危害人类健康<sup>[8]</sup>。然而，目前针对脱硫废水和脱硫污泥中重金属控制的相关研究开展得相对较少，同时国内外也缺乏相应的工程案例。

随着《污水排放综合标准》《水污染防治行动计划》《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》等环保政策法规的出台，对脱硫废水和脱硫污泥处理和排放要求也将越来越严格，如何经济、高效、环保地对脱硫废水及脱硫污泥重金属进行处理与控制将会变得愈发迫切和重要。本文对现有使用及尚处研究之中的部分燃煤电厂脱硫废水和脱硫污泥中重金属污染物控制方法进行分析综述，并对未来相关技术的研究进行展望。

## 1 脱硫废水及脱硫污泥中重金属

脱硫废水成分复杂，污染物种类繁多，水质偏弱酸性，主要包含悬浮物、盐分(氟化物、氯化物、硫酸盐)、重金属污染物等<sup>[9]</sup>，需进行严格处理后才可排放。大量悬浮物质和盐分在很大程度上增加了脱硫废水中重金属污染物的去除难度。

脱硫污泥是由脱硫废水处理形成的残渣过滤而成，主要由灰分、石膏、碳酸钙以及较高浓度的重金属污染物等组成。脱硫污泥中污染物种类多，需谨慎处理，若处理不当，则极易造成其中各类污染物的浸出，从而引起二次污染。

脱硫废水及脱硫污泥中含有的重金属污染物主要包括汞(Hg)、铅(Pb)、镉(Cd)、铬(Cr)、镍(Ni)、锌(Zn)、铜(Cu)、砷(As)及硒(Se)等，这些重金属

污染物的含量往往会随煤种、添加剂、脱硫及相关工艺等变化而产生波动。

本文对天津某燃煤电厂和山东某燃煤电厂脱硫废水取样后，分析了其中重金属污染物的含量，并结合国内外相关文献归纳出中美两国典型燃煤电厂脱硫废水中部分重金属污染物质量浓度范围，如表 1<sup>[10-11]</sup>所示。表 2 汇总了我国 2006 年发布实施的《火电厂石灰石-石膏湿法脱硫废水水质控制指标》和美国 2015 年发布实施的《Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Steam Electric Power Generating Point Source Category》

表 1 中美两国燃煤电厂脱硫废水中部分重金属污染物质量浓度范围

Tab. 1 Mass concentration range of some heavy metal pollutants in desulfurization wastewater from coal-fired power plants in China and the United States mg/L

| 序号 | 重金属 | 中国燃煤电厂      | 美国燃煤电厂          |
|----|-----|-------------|-----------------|
| 1  | 汞   | 0.01~0.43   | 0.01~0.30       |
| 2  | 铅   | 0.05~1.30   | 0.068~0.500     |
| 3  | 镉   | 0.005~2.000 | 0.001~1.000     |
| 4  | 铬   | 0.001~0.600 | 0.000 1~0.500 0 |
| 5  | 镍   | 0.1~1.5     | 0.06~2.00       |
| 6  | 锌   | 0.1~3.0     | 0.05~2.50       |
| 7  | 铜   | 0.01~0.36   | 0.005~0.100     |
| 8  | 砷   | 0.05~2.30   | 0.004~2.800     |
| 9  | 硒   | 0.28~2.56   | 0.086~15.000    |

表 2 国内外各种水质中重金属污染物排放限值

Tab. 2 Emission limits of heavy metal pollutants in various water quality at home and abroad mg/L

| 序号                         | 重金属 | 中国脱硫废水 | 美国脱硫废水                   | 欧盟工业废水                   |
|----------------------------|-----|--------|--------------------------|--------------------------|
| 日均值 $788 \times 10^{-6}$   |     |        |                          |                          |
| 1                          | 汞   | 0.05   | 月均值 $356 \times 10^{-6}$ | 年均值 $50 \times 10^{-6}$  |
| 长期均值 $159 \times 10^{-6}$  |     |        |                          |                          |
| 2                          | 铅   | 1.0    | —                        | 年均值 $7.2 \times 10^{-3}$ |
| 3                          | 镉   | 0.1    | —                        | 年均值 $0.2 \times 10^{-3}$ |
| 4                          | 铬   | 1.5    | —                        | —                        |
| 5                          | 镍   | 1.0    | —                        | 年均值 $20 \times 10^{-3}$  |
| 6                          | 锌   | 2.0    | —                        | —                        |
| 7                          | 铜   | —      | —                        | —                        |
| 日均值 $11 \times 10^{-3}$    |     |        |                          |                          |
| 8                          | 砷   | 0.5    | 月均值 $8 \times 10^{-3}$   | —                        |
| 长期均值 $5.98 \times 10^{-3}$ |     |        |                          |                          |
| 日均值 $23 \times 10^{-3}$    |     |        |                          |                          |
| 9                          | 硒   | —      | 月均值 $12 \times 10^{-3}$  | —                        |
| 长期均值 $7.5 \times 10^{-3}$  |     |        |                          |                          |

中有关燃煤电厂脱硫废水中重金属污染物排放限值,以及欧盟 2008 年实施的 2008/105/EC 指令中工业废水中重金属污染物的排放限值<sup>[12-14]</sup>。

从表 1、2 中数据可知,中美两国燃煤电厂脱硫废水中重金属污染物的质量浓度普遍在 0.01~2 mg/L,均接近或超过两国排放标准。考虑到脱硫废水处理量大且含有的重金属危害程度高,必须进行严格处理,达标后方可排放或循环使用。同时由表 2 可知,目前我国脱硫废水中重金属污染物排放限值相对于欧美发达国家仍然偏高,随着国家对重金属污染问题的日益重视,脱硫废水中重金属污染物的排放标准也会变得愈加严格。

脱硫废水处理后的大部分重金属污染物都沉淀、络合、吸附于脱硫污泥中,导致脱硫污泥中重金属污染物的含量也很高。

本文对山东某燃煤电厂(A 电厂)和浙江某燃煤电厂(B 电厂)的脱硫污泥取样后,检测分析了其重金属污染物质量浓度,结合赵宇明<sup>[15]</sup>对广东某燃煤电厂(C 电厂)和北方某燃煤电厂(D 电厂)的脱硫污泥中重金属污染物质量浓度检测数据,汇总于表 3。

表 3 国内部分燃煤电厂脱硫污泥中  
重金属污染物质量浓度

Tab. 3 Mass concentration of heavy metal pollutants in  
desulfurization sludge of some domestic  
coal-fired power plants

| 序号 | 重金属 | mg/L   |        |          |        |
|----|-----|--------|--------|----------|--------|
|    |     | A 电厂   | B 电厂   | C 电厂     | D 电厂   |
| 1  | 汞   | 4.54   | 3.20   | 490.58   | 6.16   |
| 2  | 铅   | 66.94  | 55.54  | 163.09   | 285.33 |
| 3  | 镉   | 6.93   | 0.28   | 278.33   | 187.90 |
| 4  | 铬   | 396.43 | 250.21 | 1 133.55 | 440.66 |
| 5  | 镍   | 74.81  | 32.69  | 166.69   | 436.69 |
| 6  | 锌   | 86.91  | 413.55 | 573.56   | 973.88 |
| 7  | 铜   | 28.19  | 34.42  | 52.99    | 80.49  |
| 8  | 砷   | 17.90  | 5.25   | 431.10   | 837.80 |
| 9  | 硒   | 7.09   | 9.76   | —        | —      |

表 4 总结了我国 2009 年发布实施的《城镇污水处理厂污泥处置农用泥质》《城镇污水处理厂污泥处置园林绿化用泥质》和 2010 年发布实施的《城镇污水处理厂污泥处置制砖用泥质》中规定的污泥相关处置方式中重金属污染物的质量浓度限值<sup>[16-18]</sup>。对欧盟 1986 年制定实施 86/278/EEC

污泥指令和美国 1993 年发布实施的《Standards for the use or disposal of sewage sludge》以及德国 2017 年发布实施的《Sewage sludge disposal in Germany》中规定的污泥中重金属污染物质量浓度限值<sup>[19-21]</sup>进行整理,结果如表 5 所示。

表 4 国内不同污泥处置方式中重金属  
污染物质量浓度限值

Tab. 4 Mass concentration limits of heavy metal  
pollutants in different sludge disposal  
methods in China

| 序号 | 重金属 | mg/L  |       |       |       | 制砖用<br>泥质 |
|----|-----|-------|-------|-------|-------|-----------|
|    |     | A 级   | B 级   | 酸性    | 碱性    |           |
| 1  | 汞   | 3     | 15    | 5     | 15    | 5         |
| 2  | 铅   | 300   | 1 000 | 300   | 1 000 | 300       |
| 3  | 镉   | 3     | 15    | 5     | 20    | 20        |
| 4  | 铬   | 500   | 1 000 | 600   | 1 000 | 1 000     |
| 5  | 镍   | 100   | 200   | 100   | 200   | 200       |
| 6  | 锌   | 1 500 | 3 000 | 2 000 | 4 000 | 4 000     |
| 7  | 铜   | 500   | 1 500 | 800   | 1 500 | 1 500     |
| 8  | 砷   | 30    | 75    | 75    | 75    | 75        |

表 5 国外不同污泥处置方式中  
重金属污染物质量浓度限值

Tab. 5 Mass concentration limits of heavy metal  
pollutants in different sludge disposal  
methods abroad

| 序号 | 重金属 | 美国城市<br>污泥 | 欧盟<br>农业污泥 | 德国<br>市政污泥 |
|----|-----|------------|------------|------------|
|    |     |            |            |            |
| 1  | 汞   | 57         | 25         | 8          |
| 2  | 铅   | 840        | 1 200      | 900        |
| 3  | 镉   | 85         | 40         | 10         |
| 4  | 铬   | —          | —          | 900        |
| 5  | 镍   | 420        | 400        | 200        |
| 6  | 锌   | 7 500      | 4 000      | 4 000      |
| 7  | 铜   | 4 300      | 1 750      | 800        |
| 8  | 砷   | 75         | —          | 40         |

目前国内外尚无专门针对燃煤电厂脱硫污泥中重金属污染物的相关标准,本文参考我国针对城镇污水处理厂污泥处置和国外相关污泥处理时重金属污染物含量标准等进行对比分析。从表 3—5 中数据可知,上述几家电厂脱硫污泥中重金属污染物含量差异较大,这可能是由所使用的煤种、脱硫废水处理工艺等不同所造成的,但大多都超过了我国规定的污泥填埋或利用的标准,需要对其进行相应处理以降低重金属污染物的浸出

风险后才可进行后续处置。

针对污泥等固废，德国等欧美发达国家已经逐渐摒弃直接填埋的处置方式，取而代之的是对其进行资源化利用<sup>[22]</sup>。我国针对污泥等固废处理起步较晚，目前大多采用堆积或直接填埋的处置方式，资源化利用规模也较小<sup>[23]</sup>。美国、欧盟对污泥中重金属污染的重视程度较高，自 20 世纪就已经开始立法规范，而德国等国非常重视环保问题，已在欧盟相关法案的基础上重新制定了更为严格的标准。我国污泥重金属污染治理虽然起步较晚，但也已经针对污泥的农用、园林用、制砖用等资源化利用进行了专门的规定，表现出国家对污泥污染和生态环保的重视与关注。

由于燃煤电厂脱硫污泥中含有大量石膏颗粒，可作为建筑材料等进行资源化利用，但其中含有的重金属污染物有可能会对环境产生巨大危害。未来需针对脱硫污泥制定相应的污染物检测方法和处置标准，以规范脱硫污泥处理，减少对生态环境的污染。

## 2 脱硫废水中重金属处理技术

针对脱硫废水重金属污染物，国内外燃煤电厂主要使用传统的化学沉淀法进行处理。近年来，由于传统处理工艺存在的问题和不断严格的重金属排放标准，针对原有工艺的改进以及新型脱硫废水重金属处理技术的研发也在不断进行。基于化学沉淀法改进形成的工艺有三联箱法、化学-微滤膜法等，而新型处理方法有离子交换法、吸附法、电絮凝法、微生物法及流化床技术等。

### 2.1 化学沉淀法

化学沉淀法主要基于重金属离子的氢氧化物或硫化物等在水中溶解度极低，向脱硫废水中添加沉淀药剂便可使其中的重金属离子形成沉淀，从而达到去除的目的。目前，使用较为普遍的有中和沉淀法、硫化物沉淀法、铁氧体沉淀法及三联箱工艺。

#### 2.1.1 中和沉淀法

利用中和沉淀法处理脱硫废水时，向其中投加碱性药剂(通常为石灰乳)，与废水中的重金属离子可以反应生成溶解度很小的重金属氢氧化物

沉淀，从而去除重金属污染物。

中和沉淀法因具有工艺成熟、重金属去除范围广、效率高、操作简便等优点，曾在工业生产中被广泛使用。但该方法需要投加大量药剂，产生的沉淀量较多且不稳定，易浸出造成二次污染，因此新建电厂基本不采用该方法。

#### 2.1.2 硫化物沉淀法

硫化物沉淀法利用将  $\text{Na}_2\text{S}$  等含硫药剂添加到脱硫废水中后可与重金属离子反应形成溶解度极小的重金属硫化物沉淀的原理，去除其中重金属污染物。

与中和沉淀法相比，硫化物沉淀法在正常中性 pH 条件下即可进行，并且由于重金属硫化物在水中的溶解度小于重金属氢氧化物的溶解度，所以硫化物沉淀法重金属污染物去除效果更好，同时产生的沉淀产物稳定性也更强。

但硫化物沉淀法存在反应过程中易产生刺激性的  $\text{H}_2\text{S}$  有毒气体、处理过的废水中硫离子含量超标等缺点，所以在实际生产中也较少使用。

#### 2.1.3 铁氧体沉淀法

日本电气公司研发出铁氧体沉淀法，用于去除脱硫废水中的重金属污染物。使用该方法时，先向脱硫废水中投加含铁药剂，再通过控制温度以及 pH 值等反应条件使含铁药剂生成铁氧体晶粒，之后再吸附共沉淀重金属污染物。

倪婷等<sup>[24]</sup>利用铁氧体沉淀法处理模拟的工业废水，向废水中加入硫酸铁后将废水水质调节至碱性，使重金属离子和铁离子形成共沉淀并去除，结果表明 Cu、Zn、Ni、Cr 的去除效率均在 99% 以上。

该方法产生的沉淀量少、性质稳定，且可作为磁性材料回收利用。但该方法在使用时需要加热处理，导致能耗较高，此外，对汞离子及部分重金属络合物去除效果不佳，还需进一步优化改进后才可投入实际生产。

#### 2.1.4 三联箱工艺

由于中和沉淀法存在部分络合的重金属污染物去除效率偏低，以及沉淀和悬浮物沉降困难等问题，研究者在中和沉淀法的基础上进行改进，形成了脱硫废水三联箱工艺。

三联箱工艺流程如图 1 所示,该工艺运行时,脱硫废水依次流过中和箱、沉降箱、絮凝箱,分别添加石灰乳、有机硫、絮凝剂及助凝剂等药剂,完成废水酸性中和、重金属离子去除、悬浮物及沉淀絮凝沉降等过程后,在澄清池实现固液分离,处理后的废水进行酸碱调节达标后外排,沉淀物质则压滤成脱硫污泥后进行后续处理。

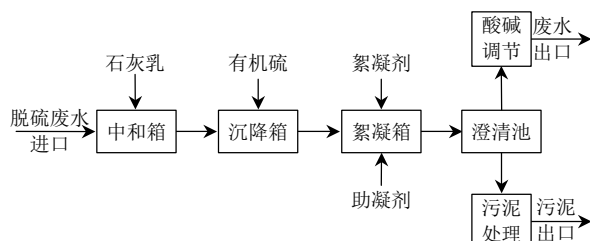


图 1 三联箱工艺流程

Fig. 1 Production process of triple junction tank process

由于该工艺具有操作简单、技术成熟、污染物去除效果相对较好、运行成本低等优点,已成为目前国内外燃煤电厂脱硫废水处理的首选工艺,并被广泛应用。

## 2.2 化学-微滤膜法

为进一步降低经三联箱工艺处理后脱硫废水中重金属污染物的含量,在三联箱工艺后增加了微滤处理,形成了化学-微滤膜工艺<sup>[25]</sup>。

化学-微滤膜法工艺流程如图 2 所示,经三联箱处理后的脱硫废水自澄清池进入微滤池,在微滤池中能穿过微滤膜的合格水会进入清水池后排放,而不能穿过微滤膜的不合格废水会和杂质一起回流至澄清池。

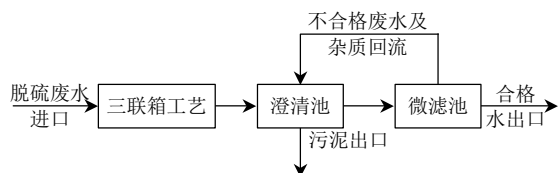


图 2 化学-微滤膜法工艺流程

Fig. 2 Chemistry-microfiltration membrane production process

该方法对经三联箱工艺处理后脱硫废水中残余的悬浮物、重金属的去除效果好,适合脱硫废水中重金属污染物的深度处理。但由于脱硫废水中含有大量盐分,极易造成微滤膜污染和堵塞,从而影响去除效果<sup>[26]</sup>。

目前该方法在实际中应用较少,大多研究集中于提高微滤膜质量及优化处理工艺,随着未来脱硫废水排放标准的日益严格,该方法可能会与三联箱工艺更多地结合并逐步推广应用。

## 2.3 离子交换法

离子交换法常用来处理脱硫废水等含有重金属污染物的工业废水,其原理是利用离子交换树脂中含有的大量活性基团(如氨基、羟基、羧基等)与脱硫废水中的铅、锌等重金属离子发生螯合及交换等反应,从而达到脱除的目的<sup>[27]</sup>。

其中,离子交换树脂种类、反应时间及脱硫废水水质(重金属污染物初始浓度、pH 值、水温)等诸多因素都会影响重金属污染物的去除效果。

离子交换法具有去除效果好、材料无毒、操作简单、无二次污染等优点,被认为是一种高效、节能、环保的脱硫废水重金属处理技术。但由于脱硫废水水质复杂,会严重影响其处理效果,同时离子交换树脂价格昂贵,导致该技术在实际生产中使用不太广泛。目前,许多研究都集中于价格低廉、适应性好的离子交换树脂的开发。

## 2.4 吸附法

吸附法是针对低浓度重金属废水处理极为有效的一种方法,也是目前脱硫废水中重金属去除方法研究的热点。其原理是:向脱硫废水中加入吸附剂,吸附剂利用物理或化学吸附作用将重金属离子进行吸附去除,同时吸附剂的含氧官能团与重金属离子反应形成沉淀和络合物,从而减少脱硫废水中重金属含量。

常见的吸附剂有活性炭、碳纳米管、活性炭纤维和生物炭等有机吸附剂,以及铁盐、氢氧化镁、海泡石、沸石等无机吸附剂。研究者们在实验室开展了大量研究,如:Wu 等<sup>[28]</sup>利用山茶种子壳生物炭对水中的 Pb、Cd 离子进行吸附实验后发现,对 Pb 的吸附容量最大可达 109.67 mg/g,对 Cd 的吸附容量最大可达 68.22 mg/g;Bassyouni 等<sup>[29]</sup>利用碳纳米管对废水中重金属进行了吸附处理,吸附效果也很好;Huang 等<sup>[30]</sup>在美国佐治亚电厂开展中试时向脱硫废水中加入铁盐等药剂,结果发现,在表面吸附等作用下,能去除大部分重金属离子,效率可达 99%以上,均满足美

国脱硫废水排放标准。

吸附法具有去除效果好、操作简单、吸附剂来源广等优点。但由于脱硫废水水质复杂,重金属污染物吸附过程极易受到干扰,同时吸附剂用量大、再生困难等缺点也导致该方法在实际脱硫废水中应用较少。要实现吸附法在生产中的广泛应用,还需要对吸附剂合成、吸附条件、工艺流程、吸附剂再生及污染物回收等环节进行优化。

## 2.5 电絮凝法

电絮凝法是一种利用电化学原理去除脱硫废水中重金属污染物的处理方法。处理时,阴极处水电解产生氢气和氢氧根,可溶性金属阳极(如铁、铝等)电解产生金属阳离子。在电流的作用下,金属阳离子与氢氧根反应生成高活性且絮凝效果优于普通絮凝剂的金属阳离子氢氧化物絮凝基团。电解产生的氢气使这些絮体缓慢上浮,在上浮的过程中可以有效地吸附共沉脱硫废水中的重金属污染物,并对悬浮物起到絮凝沉淀的作用。

张更宇等<sup>[31]</sup>利用电絮凝处理装置对某燃煤电厂脱硫废水进行实验后发现,当电絮凝时间为40 min,电流密度为4 mA/cm<sup>2</sup>,废水pH=7时,该方法对脱硫废水中的Cu、Zn、Pb、Cd的去除效率均在90%以上。

电絮凝技术具有设备简单、操作便捷、去除效果好、易实现自动化控制且污泥产量少等优点,具有较好的应用前景。但同时该技术也存在能耗较高、电极材料优化等方面问题,还有待进一步改进和提升,所以目前在脱硫废水重金属处理领域使用较少。

## 2.6 微生物法

目前,利用微生物法处理脱硫废水中重金属主要有2种思路:一是利用微生物吸附去除重金属;二是利用微生物氧化还原等作用促进重金属离子共沉淀<sup>[32]</sup>。不同种类的微生物处理脱硫废水中重金属的反应与作用机理往往不同,对不同类型重金属污染物的去除效果也不尽相同。

该技术常和化学沉淀法组合使用,经化学沉淀法处理过的脱硫废水流经微生物反应器,微生物会吸附或共沉淀脱硫废水中的重金属污染物,进一步降低重金属污染物含量。

Saranay 等<sup>[33]</sup>在实验室利用从珊瑚和海草中分离出的磷酸盐增殖细菌(PSB)对水中重金属进行去除实验,结果表明:在初始质量浓度为100 mg/L的条件下,Cd、Cr、Cu、Zn的去除率分别为55.23%、72.45%、76.51%、61.51%。Ezziat 等<sup>[34]</sup>提出利用微生物燃料电池处理含重金属的废水,认为该方法不仅可以完成重金属污染物的去除与回收,还可实现能源生产和生物修复。

微生物法操作简单,成本较低,适用于大规模的废水处理,在处理重金属污染物含量较低的脱硫废水时能发挥重要作用。但该工艺往往存在系统复杂、不太适合高盐环境、易出现二次污染、微生物后续处理及再生困难等缺点,致使该工艺目前尚处在实验室研发阶段,很多研究还集中在微生物的开发环节。

## 2.7 流化床法

丹麦学者 Kruger 在沉淀吸附的基础上提出采用流化床强化传质去除脱硫废水中溶解性的重金属的方法,该工艺主要由缓冲池、流化床和循环池组成<sup>[35]</sup>。工艺流程如图3所示,将脱硫废水从缓冲池引入流化床底部后加入锰离子、亚铁离子、氢氧化钠等药剂,在氧化剂的作用下生成二氧化锰和氢氧化铁后吸附重金属离子,然后这些重金属离子凝聚成颗粒物沉降后得以去除,上清液进入循环池后杂质回流,达标水进行排放。

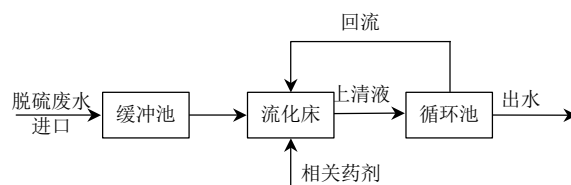


图3 流化床法工艺流程

Fig. 3 Fluidized bed production process

该技术在丹麦爱屋德电厂投入实际运行后,对脱硫废水中Ni、Cd和Zn的脱除率分别为99%、92%和97%<sup>[36]</sup>。但该工艺系统复杂,对低浓度和络合态的重金属污染物去除效率较低,因此很少被应用于实际的脱硫废水处理中。

## 2.8 脱硫废水零排放技术

该技术从效果上给出脱硫废水处理的定义,其工艺流程如图4所示,主要由预处理单元、浓缩单元和蒸发结晶单元组成,基于经过选择性渗

透膜能深度过滤或气体的溶解度比液体低得多的原理，能实现目标污染物的深度脱除，是目前国内外研究和实践较多的新型脱硫废水处理技术。

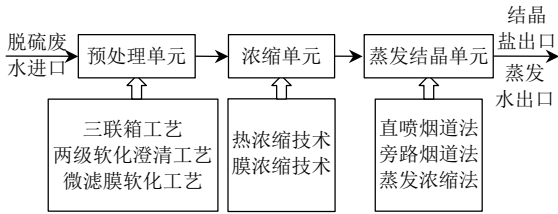


图 4 脱硫废水零排放技术工艺流程

Fig. 4 Desulfurization wastewater zero-discharge technology production process

预处理的主要目的是对脱硫废水进行过滤和软化，去除废水中的钙镁离子、悬浮物、重金属等干扰物质，避免后续处理时出现腐蚀、堵塞等意外情况。目前常采用的预处理方法有三联箱工艺、两级软化澄清工艺、微滤膜软化工艺等。

浓缩的目的是将预处理后的脱硫废水进行浓缩以减轻后续蒸发处理工作量。目前，国内外研究和使用的较多的浓缩处理技术有膜浓缩技术(如反渗透、正渗透、电渗析等)以及热浓缩技术(如多效蒸发、低温烟气蒸发浓缩等)。

在蒸发结晶单元，通常会采用直喷烟道法或旁路烟道法等方法将浓缩后的脱硫废水喷进烟道，利用烟气热量使其中含有的水分汽化，同时其余杂质结晶成盐后进行外排处置，从而实现脱硫废水零排放。

目前，国外已有部分电厂开始使用脱硫废水零排放技术，同时许多新的预处理、浓缩及蒸发结晶工艺也在不断被研发和投入使用<sup>[37]</sup>。国内也有许多电厂开始使用脱硫废水零排放技术，如华能长兴电厂、广东河源电厂<sup>[38]</sup>、天津大港电厂等，均取得了较为理想的处理效果。

2.9 脱硫废水重金属处理技术对比分析

对现有脱硫废水重金属污染物处理技术的优缺点进行总结分析，如表 6 所示。

对于脱硫废水重金属污染物处理，三联箱工艺由于成本较低、技术成熟等优点已经取代中和沉淀法，成为目前脱硫废水处理的主要方法，但其对低浓度重金属废水处理效果较差等缺点，致使其难以满足日益严格的排放标准；离子交换法、

表 6 脱硫废水重金属处理技术比较

Tab. 6 Comparison of heavy metal treatment technologies in desulfurization wastewater

| 方法      | 优点                    | 缺点                     | 应用情况          |
|---------|-----------------------|------------------------|---------------|
| 中和沉淀法   | 操作简单，运行成本低            | 污泥产量大，性质不稳定            | 实际应用较少        |
| 硫化物沉淀法  | 去除效果好                 | 易造成二次污染                | 实际应用较少        |
| 铁氧体沉淀法  | 沉淀量少，性质稳定             | 能耗高，部分重金属处理效果不佳        | 实际应用较少        |
| 三联箱工艺   | 操作简单，技术成熟，处理效率高，运行成本低 | 低浓度重金属处理效果差，污泥产量大      | 广泛应用于国内外燃煤电厂  |
| 离子交换法   | 去除效果好，材料无毒，设备简单，操作容易  | 易受水质影响，成本高             | 实际应用较少        |
| 吸附法     | 去除效果好，操作简单            | 易受干扰，吸附剂用量大，再生困难，后续难处理 | 实际应用较少        |
| 化学-微滤膜法 | 处理效果好                 | 成本较高，滤膜易污染             | 实际应用较少        |
| 流化床法    | 污泥产量少，去除效果好           | 对络合态重金属处理效果差           | 已在丹麦爱屋德电厂示范   |
| 微生物法    | 处理效果好，操作简单            | 系统复杂，易二次污染             | 实际应用较少        |
| 电絮凝法    | 设备简单，操作简便，污泥产生量少      | 能耗较高                   | 实际应用较少        |
| 零排放技术   | 清洁环保                  | 系统较复杂                  | 已在国内外部分电厂投运试验 |

吸附法、微生物法等虽对低浓度重金属废水处理效果好且处理过程清洁环保，但其极易受脱硫废水复杂水质的影响，不太适合直接用于脱硫废水处理。因此把二者相结合，先采用三联箱工艺去除脱硫废水中大量干扰离子，再采用离子交换法、吸附法、微生物法等进行后续处理，将会成为未来主要改进和发展的方向。电絮凝法、流化床法等虽然对废水中重金属去除很有效，但往往由于受自身技术条件的制约而不适合大规模推广，还有待进一步改进。脱硫废水零排放技术目前已经在国内外开展了很多技术研究和现场试验，且效果很好，未来具有广阔的应用和发展前景，新型预处理、浓缩及蒸发结晶方法的研发和杂质结晶成盐的后续处理将成为其后期重点研究内容。

3 脱硫污泥中重金属处理技术

脱硫污泥中含有的高浓度重金属制约了其减

量化、资源化、无害化的处理目标。国内外针对脱硫污泥等固废中的重金属处理方法主要有 2 种研究思路:一是利用物理、化学、生物等方法对脱硫污泥中重金属进行相应去除,以减少其危害;二是利用水泥固化、药剂固化等固化技术将重金属等固化在脱硫污泥中,以降低其浸出毒性和生物有效性。

### 3.1 脱硫污泥重金属去除技术

脱硫污泥重金属去除技术是指利用物理、生物或化学等方法将脱硫污泥中的重金属污染物进行去除或转移,从而降低污染物毒性浸出和二次污染的风险。

#### 3.1.1 物理方法

物理方法主要包括电动修复法、电热修复法和热解吸法。

电动修复法的原理是:在脱硫污泥等固废中接入电极,在电流的作用下,带电荷重金属离子会被吸引至电极附近,从而达到转移富集重金属污染物的目的。该方法的重金属去除效果主要受通电时间和电压影响,实际生产操作较难控制,所以适用的范围不广。

电热修复法借助电流的热效应,可以使脱硫污泥等固废中部分理化性质不稳定的重金属污染物转化为较稳定的矿物结合态。该方法一般只适用于处理汞、砷等污染物,使用范围有限且能耗过大,所以实际使用较少。

热解吸法对脱硫污泥等固废中具有挥发性的重金属污染物去除效果很好,其原理是:挥发性重金属污染物在高温加热下先转化为气态并从脱硫污泥中释放,再对其进行收集处理。该方法存在适用范围窄、能耗高、后续处理难度大等缺点,在实际生产中应用不多。

#### 3.1.2 生物方法

生物方法的原理是:利用某些动物、植物或微生物的新陈代谢等生理活动对脱硫污泥中重金属进行富集转移,实现污染物浓度水平和浸出风险的降低。

生物方法具有清洁环保、成本低、去除效果好等优势,但也存在反应过程较长、难控制、易受外界条件影响等局限性,故大多仍处于实验室

研究阶段,实际应用并不广泛。

#### 3.1.3 化学方法

化学方法是使用较为广泛的脱硫污泥重金属去除技术,目前使用最普遍的是化学淋洗法。

使用化学淋洗法时,利用淋洗剂冲洗脱硫污泥等固废,使重金属污染物从脱硫污泥颗粒中转移到淋洗液中,从而降低脱硫污泥中污染物的含量水平。

使用化学淋洗法处理脱硫污泥的重点是选择合适的淋洗剂,淋洗剂的种类主要包括无机淋洗剂(酸、碱、盐溶液等)、有机淋洗剂(EDTA、DTPA、NTA 等)、天然有机酸、表面活性剂以及其他新型淋洗剂等<sup>[39]</sup>。

周晨颖等<sup>[40]</sup>分别利用枳椇子和乌药水浸提液作为淋洗剂,通过对工业园区污水污泥进行振荡淋洗实验后发现,对 Cd 的去除率分别达到了 73.12%和 82.60%,同时污泥中可交换态、碳酸盐结合态和铁锰结合态重金属含量降低。

化学淋洗法具有去除效果好、反应过程快等优点,较适合大规模的脱硫污泥重金属去除处理。但其也存在投资过大、成本偏高等不足,特别是淋洗废液处理不当易造成二次污染,这是导致其难以大面积推广的主要原因。

### 3.2 脱硫污泥重金属固化技术

固化技术主要分 2 类:一类是通过包裹的方法;另一类是通过反应的途径。脱硫污泥重金属固化技术中水泥固化、熔融固化、沥青固化等方法前者,其原理是:将脱硫污泥等固废包裹在固化剂中,降低其中污染物的释放风险。而药剂固化方法是后者,其原理是:向脱硫污泥等固废中添加固化药剂,改变其中重金属的存在形态,降低其浸出毒性和生物有效性。

#### 3.2.1 水泥固化技术

利用水泥固化技术对脱硫污泥进行固化处理时,会在水泥的水化过程中均匀加入脱硫污泥等固废,水泥水化产生的  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  结晶体会与脱硫污泥中的重金属发生吸附、络合等反应,最终会以氢氧化物或络合物的形式被稳定包裹在水泥中实现固化。

李诗尧等<sup>[41]</sup>用硅酸盐水泥、过硫酸钾和脱硫

石膏固废等混合形成固化体,该方法不仅提高了固化体强度,降低了固化体含水率,同时也实现了重金属的固化。

水泥固化技术具有设备简单、操作方便、成本较低、固化产物强度高等优点,但固化后的固废体积增加较多,且容易受到酸性溶液的侵蚀而造成污染物质浸出,同时脱硫污泥含水多、黏度大的特点也会降低水泥固化的效果,仍需进一步优化后才可大规模应用于脱硫污泥处理。

### 3.2.2 熔融固化技术

熔融固化技术最初常被用作核废料的处理,后来被逐渐推广到脱硫污泥等固废重金属的固化处理。将脱硫污泥等固废与玻璃碎片均匀混合后加热,使其在高温条件下形成致密的晶体,使重金属被固定于其中,实现对重金属污染物的长期稳定固化。

该技术对重金属浓度高的固废具有很好的固化效果,但能耗过大、成本偏高,导致其只适合小规模脱硫污泥固化处理。

### 3.2.3 沥青固化技术

使用沥青固化技术处理时,先将沥青与脱硫污泥等固废按照特定的配料比混合,在高温和碱类物质作用下发生皂化反应,使固废连同其中有害的重金属一起被均匀地包裹在沥青中形成固化体,降低其浸出的可能性。

沥青固化的固产物空隙小、致密度高,难以被水渗透,通常会被作为铺路材料使用。但该方法设备偏复杂,操作难度偏大,成本较高,也只适用于小规模脱硫污泥固化处理。

### 3.2.4 药剂固化技术

目前广泛关注、研究和应用的是药剂固化技术,常见的固化药剂主要有硫化钠、硫代硫化钠、磷酸盐和有机重金属螯合剂等。

Sukandar 等<sup>[42]</sup>用二硫代氨基甲酸盐与酸性磷酸盐、碱性磷酸盐分别对飞灰等固废进行重金属固化实验,实验结果表明3种药剂对重金属均有固化作用。

有机重金属螯合剂是国内外重点研究的固化药剂,它可以将脱硫污泥固废中大部分不稳定的可交换态及碳酸盐结合态重金属转化为稳定的有

机结合态,从而大幅降低其浸出的风险<sup>[43]</sup>。

Zhang 等<sup>[44]</sup>使用新型有机重金属螯合剂聚氨基酰胺树状聚合物(PAMAM-OG-DTC)对固废进行固化处理后,重金属污染物的毒性浸出和二次污染风险大大降低。

药剂固化技术具有重金属污染物固化效果好、固化产物增容较少、操作简单等优点,比较适合大规模的脱硫污泥重金属处理。

目前,脱硫污泥重金属固化研究大多集中于高效固化方法和固化药剂的研究与测试,若要大规模应用于燃煤电厂脱硫污泥重金属处理实际工程实践,仍需解决如何降低固化方法与药剂的成本、提高固化产物的稳定性以及优化固化工艺过程等诸多问题。

## 3.3 多种方法结合处理

由于现有的去除或固化方法均存在一定的局限性,其对脱硫污泥中重金属的处理效果不佳。因此许多研究者尝试将2种或多种脱硫污泥重金属污染物处理方法进行结合,以期强化处理效果。

目前,主要有电动修复结合化学淋洗、电动修复结合固化、化学淋洗结合固化、药剂固化结合水泥固化等思路。Ma 等<sup>[45]</sup>先通过螯合剂对固体废弃物中的重金属进行固化稳定后,再利用水泥固化方法做进一步处理,结果发现,重金属污染物浸出风险大大降低,固化产物也可作为建筑材料使用。

同时,超声及微波等领域的发展也为脱硫污泥重金属处理提供了新的研究思路和方法,如超声结合化学淋洗、微波结合化学淋洗等技术也不断被研究<sup>[46]</sup>。

## 3.4 脱硫污泥重金属处理技术对比分析

对现有脱硫污泥重金属污染物处理技术的优缺点进行总结分析,如表7所示。

脱硫污泥重金属去除方法中,物理方法由于能耗高,较适合小规模脱硫污泥处理;生物方法虽环保经济,但因见效慢、易受干扰,较适合污染物浓度较低的脱硫污泥处理;化学方法因去除效果好且操作简单,较适合大规模工业应用。但这些去除方法都存在富集后的重金属污染物易造成二次污染的问题,还有待进一步研究和解决。

表 7 脱硫污泥重金属处理技术比较

Tab. 7 Comparison of heavy metal treatment technologies in desulfurization sludge

| 方法   | 优点                 | 缺点              | 应用情况 |
|------|--------------------|-----------------|------|
| 物理去除 | 无需添加药剂             | 能耗大, 适用性不强      | 使用较少 |
| 生物去除 | 清洁环保, 成本偏低         | 处理时间长, 过程难控制    | 使用较少 |
| 化学去除 | 去除效果好, 反应过程快       | 运行成本较高, 淋洗废液难处理 | 使用普遍 |
| 水泥固化 | 设备简单, 操作方便         | 固化产物增容大         | 使用较多 |
| 熔融固化 | 固化效果好              | 能耗高             | 使用较少 |
| 沥青固化 | 固化效果好              | 难操作, 成本高        | 使用较少 |
| 药剂固化 | 固化效果好, 适用性强, 产物增容小 | 技术不成熟, 开发成本高    | 使用普遍 |

水泥、沥青固化方法由于其产物可用作建筑材料, 实现废物利用, 具有良好的应用前景, 但脱硫污泥水分大、黏性强, 会影响固化的效果, 相关生产流程仍需改进; 熔融固化效果虽好, 但因耗能大、成本高, 使用不多; 药剂固化效果好, 产物增容小且操作简单, 比较适合大规模推广, 但目前技术还不太成熟, 仍需要不断完善。

由于单一去除或固化方法均存在一定的短板, 所以多种去除或固化方法相结合将会成为未来脱硫污泥重金属污染物处理的主要研究和方向, 微波、超声等领域的发展也为脱硫污泥重金属污染物处理提供了新的思路。

## 4 结论

燃煤电厂脱硫废水及污泥含有的重金属污染物潜在危害大, 应该积极响应国家污染防治号召, 采取相关技术手段对其进行处理, 降低重金属浓度, 减少对生态环境的污染。

对于脱硫废水重金属污染物处理, 三联箱工艺是目前脱硫废水处理的主要方法; 离子交换法、吸附法、微生物法等易受脱硫废水复杂水质的影响, 比较适合与三联箱工艺相结合, 进行进一步后续处理; 电絮凝法、流化床法等仍需改进其部分技术特点后才可推广使用; 脱硫废水零排放技术在未来具有很高的推广价值, 但仍需进一步改进, 提高普适性, 降低生产成本。

脱硫污泥重金属污染物处理能降低其二次释放的风险, 是其填埋处理或资源化利用的前提和

保障。脱硫污泥重金属去除方法中, 物理方法和生物方法因原理和成本限制, 不太适合推广; 化学方法比较适合电厂实际应用, 但仍需注意富集后的重金属易造成二次污染的问题。水泥、沥青固化方法可实现废物利用, 但相关生产流程仍需改进; 药剂固化处理效果好, 产物增容小且操作简单, 比较适合实际生产, 但处理方法和流程也尚需完善。

## 参考文献

- [1] 国家统计局. 中国统计年鉴: 2019[M]. 北京: 中国统计出版社, 2019.  
National Bureau of Statistics. China statistical yearbook: 2019[M]. Beijing: China Statistics Press, 2019.
- [2] 张丽珍. 燃煤电厂石灰石-石膏湿法脱硫废水零排放烟道喷雾工艺探讨[J]. 污染防治技术, 2018, 31(4): 11-13.  
Zhang L Z. Study on the flue spray process of zero draining in limestone gypsum desulfurization wastewater from coal fired power plant[J]. Pollution Control Technology, 2018, 31(4): 11-13.
- [3] 李文鼎, 高惠华, 蔡文丰. 石灰石-石膏湿法脱硫吸收塔结垢分析及预防措施[J]. 发电技术, 2019, 40(1): 51-55.  
Li W D, Gao H H, Cai W F. Scaling analysis and preventive measures of limestone-gypsum wet flue gas desulfurization[J]. Power Generation Technology, 2019, 40(1): 51-55.
- [4] 赵雪, 程茜, 侯俊先. 脱硫脱硝行业 2017 年发展综述[J]. 中国环保产业, 2018(7): 10-24.  
Zhao X, Cheng Q, Hou J X. Development report on desulfurization and denitration industries in 2017 [J]. China Environmental Protection Industry, 2018(7): 10-24.
- [5] 张世山, 陈振宇, 郑鹏, 等. 国电泰州电厂 2×1 000 MW 二次再热机组 NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub> 超低排放技术应用[J]. 中国电力, 2017, 50(6): 32-37.  
Zhang S S, Chen Z Y, Zheng P, et al. Application of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> ultra-low emission technologies for the 2×1 000 MW double reheat units in Guodian Taizhou Power Plant[J]. Electric Power, 2017, 50(6): 32-37.
- [6] 任丹丹, 冯罗澍, 陈颖. 大型燃煤电厂脱硫废水烟气利用技术研究[J]. 浙江电力, 2018, 37(3): 82-85.  
Ren D D, Feng L S, Chen Y. Large coal-fired power plant flue gas desulfurization wastewater utilization technology research[J]. Zhejiang Electric Power, 2018,

- 37(3): 82-85.
- [7] 朱振武, 嵇玉群, 安忠义, 等. 湿法脱硫系统中痕量元素的分布[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2013, 53(3): 330-335.
- Zhu Z W, Zhuo Y Q, An Z Y, et al. Trace element distribution during wet flue gas desulfurization system[J]. Journal of Tsinghua University (Science and Technology), 2013, 53(3): 330-335.
- [8] 张山山, 王仁雷, 晋银佳, 等. 燃煤电厂脱硫废水零排放处理技术研究应用及进展[J]. 华电技术, 2019, 41(12): 25-30.
- Zhang S S, Wang R L, Jin Y J, et al. Application and development of zero-emission treatment technology for desulphurization waste water from coal-fired power plants[J]. Huadian Technology, 2019, 41(12): 25-30.
- [9] 蔡继东, 万忠诚, 张庭悻. 燃煤电厂脱硫废水零排放工程的设计与应用[J]. 广东电力, 2018, 31(5): 28-34.
- Cai J D, Wang Z C, Zhang T Y. Design and application of desulfurization wastewater zero discharging project of coal-fired power plant[J]. Guangdong Electric Power, 2018, 31(5): 28-34.
- [10] 张宗和. 燃煤电厂脱硫废水重金属处理技术研究进展[J]. 净水技术, 2019, 38(S1): 127-132.
- Zhang Z H. Research progress of heavy metal treatment technology for desulfurization wastewater from coal-fired power plants[J]. Water Purification Technology, 2019, 38(S1): 127-132.
- [11] Gingerich D B, Mauter M S. Flue gas desulfurization wastewater composition and implications for regulatory and treatment train design[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(7): 3783-3792.
- [12] 电力行业环境保护标准化技术委员会. 火电厂石灰石-石膏湿法脱硫废水水质控制指标: DL/T 997—2006[S]. 北京: 中国电力出版社, 2006.
- Technical Committee of Standardization of Environmental Protection of Electric Power Industry. Discharge standard of wastewater from limestone-gypsum flue gas desulfurization system in fossil fuel power plants: DL/T 997—2006[S]. Beijing: China Electric Power Press, 2006.
- [13] United States Environmental Protection Agency. Effluent limitations guidelines and standards for the steam electric power generating point source category[EB/OL]. (2015-09-01)[2020-08-01]. [https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-10/documents/steam-electric-tdd\\_10-21-15.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-10/documents/steam-electric-tdd_10-21-15.pdf).
- [14] European Council. Directive 2008/105/EC of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy[EB/OL]. [2020-08-01]. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/en/txt/pdf/?uri=celex:32008L0105&qid=1596122026012&from=en>.
- [15] 赵宇明. 脱硫废水污泥处置技术研究进展[J]. 科技资讯, 2017, 15(29): 113-114.
- Zhao Y M. Research progress of desulfurization wastewater sludge treatment technology[J]. Science and Technology Information, 2017, 15(29): 113-114.
- [16] 住房和城乡建设部给水排水产品标准化技术委员会. 城镇污水处理厂污泥处置 农用泥质: CJ/T 309—2009[S]. 北京: 中国质检出版社, 2009.
- Technical Committee of Standardization of Water Supply and Drainage Products, Ministry of Housing and Urban-Rural Development. Disposal of sludge from municipal wastewater treatment plant: control standards for agricultural use: CJ/T 309—2009[S]. Beijing: China Quality Inspection Publishing House, 2009.
- [17] 住房和城乡建设部给水排水产品标准化技术委员会. 城镇污水处理厂污泥处置 园林绿化用泥质: GB/T 23486—2009[S]. 北京: 中国质检出版社, 2009.
- Technical Committee of Standardization of Water supply and Drainage Products, Ministry of Housing and Urban-Rural Development. Disposal of sludge from municipal wastewater treatment plants: quality of sludge used in gardens or parks: GB/T 23486—2009[S]. Beijing: China Quality Inspection Publishing House, 2009.
- [18] 住房和城乡建设部给水排水产品标准化技术委员会. 城镇污水处理厂污泥处置 制砖用泥质: GB/T 25031—2010[S]. 北京: 中国质检出版社, 2010.
- Technical Committee of Standardization of Water Supply and Drainage Products, Ministry of Housing and Urban-Rural Development. The disposal of sludge from municipal wastewater treatment plant: the quality of sludge used in making brick: GB/T 25031—2010[S]. Beijing: China Quality Inspection Publishing House, 2010.
- [19] United States Environmental Protection Agency. Standards for the use or disposal of sewage sludge[EB/OL]. (1994-09-01)[2020-08-01]. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-12/documents/plain-english-guide-part503-biosolids-rule.pdf>.
- [20] European Council. Sewage Sludge[EB/OL]. [2020-08-01]. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/en/txt/pdf/?uri=celex:31986L0278&qid=1596123231510&from=en>.
- [21] Umweltbundesamt. Sewage sludge disposal in Germany[EB/OL]. [2020-08-01]. <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1410/publikat>

- ionen/190116\_uba\_fb\_klaerschlamml\_engl\_bf.pdf.
- [22] Andrea R, Patric H. Sewage sludge disposal in the federal republic of Germany[R]. Germany: German Environment Agency, 2018.
- [23] 谢昆, 尹静, 陈星. 中国城市污水处理工程污泥处置技术研究进展[J]. 工业水处理, 2020, 40(7): 18-23.
- Xie K, Yin J, Chen X. Research progress on sludge treatment technology of urban sewage treatment project in China[J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(7): 18-23.
- [24] 倪婷, 李良超, 孙代红. 铁氧体-共沉淀法处理工业废水的模拟研究[J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 2014, 48(2): 228-232.
- Ni T, Li L C, Sun D H. The industrial wastewater were handled by ferrite co-precipitation process[J]. Journal of Central China Normal University (Natural Sciences), 2014, 48(2): 228-232.
- [25] Enoch G D, Spiering W, Tigchelaar P, et al. Treatment of waste water from wet lime (stone) flue gas desulfurization plants with aid of crossflow microfiltration[J]. Separation Science and Technology, 1990, 25: 13-15.
- [26] 周卫青, 刘俊峰, 李进. 化学-微滤膜工艺处理烟气脱硫废水的膜污染及解决方法研究[J]. 给水排水, 2007(S1): 230-232.
- Zhou W Q, Liu J F, Li J. Study on membrane fouling and its solution for treating flue gas desulfurization wastewater by chemical-microfiltration membrane process[J]. Water & Wastewater Engineering, 2007(S1): 230-232.
- [27] 杨海, 黄新, 林子增, 等. 离子交换法处理重金属废水的研究进展[J]. 应用化工, 2019, 48(7): 1675-1680.
- Yang H, Huang X, Lin Z Z, et al. Research progress in the treatment of heavy metal wastewater by ion exchange[J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(7): 1675-1680.
- [28] Wu J, Wang T, Zhang Y, et al. The distribution of Pb(II)/Cd(II) adsorption mechanisms on biochars from aqueous solution: considering the increased oxygen functional groups by HCl treatment[J]. Bioresource Technology, 2019, 291: 121859.
- [29] Bassyouni M, Mansi A E, Elgabry A, et al. Utilization of carbon nanotubes in removal of heavy metals from wastewater: a review of the CNTs' potential and current challenges[J]. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2019, 126(39): 1-33.
- [30] Huang Y H, Peddi P K, Tang C, et al. Hybrid zero-valent iron process for removing heavy metals and nitrate from flue-gas-desulfurization wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2013, 118: 690-698.
- [31] 张更宇, 李娜, 高晓峰. 电絮凝处理脱硫废水中重金属及动力学模型[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(6): 18-22.
- Zhang G Y, Li N, Gao X F. Experiment and kinetic model of heavy metals removing in desulfurization wastewater by electrocoagulation[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(6): 18-22.
- [32] Riverol C, Delgado A. Use of the Eichhornia crassipes as possible biosorbent for the removal of heavy metals from wet limestone flue gas desulfurization plant (WLFGD) wastewater[J]. New Biotechnology, 2018, 44: S164.
- [33] Saranya K, Sundaramanickam A, Shekhar S, et al. Biosorption of multi-heavy metals by coral associated phosphate solubilising bacteria Cronobacter muytjensii KSCAS2[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 222(15): 396-401.
- [34] Ezziat L, Elabed A, Ibnsouda S, et al. Challenges of microbial fuel cell architecture on heavy metal recovery and removal from wastewater[J]. Frontiers in Energy Research, 2019, 7: 1-13.
- [35] 周卫青, 李进. 火电厂石灰石湿法烟气脱硫废水处理办法[J]. 电力环境保护, 2006(1): 29-31.
- Zhou W Q, Li J. Wet limestone flue gas desulfurization wastewater treatment method for thermal power plants[J]. Electric Power Environmental Protection, 2006(1): 29-31.
- [36] Nielsen P B, Christensen T C, Vendrup M. Continuous removal of heavy metals from FGD wastewater in a fluidised bed without sludge generation[J]. Water Science & Technology, 1997, 36(2/3): 391-397.
- [37] Gingerich D B, Grol E, Mauter M S. Fundamental challenges and engineering opportunities in flue gas desulfurization wastewater treatment at coal fired power plants[J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2018, 7: 1-17.
- [38] 牛耀岚, 胡伟, 朱辉, 等. 燃煤电厂脱硫废水处理方法及零排放技术进展[J]. 长江大学学报(自然科学版), 2019, 16(10): 72-78.
- Niu Y L, Hu W, Zhu H, et al. Progress of desulfurization wastewater treatment methods and zero emission technology in coal-fired power plants[J]. Journal of Yangtze University (Natural Science Edition), 2019, 16(10): 72-78.
- [39] 杨文俊, 辜娇峰, 周航, 等. 农田土壤重金属淋洗剂筛选与效应分析[J]. 水土保持学报, 2019, 33(4): 321-328.

- Yang W J, Gu J F, Zhou H, et al. Screening and Effect analysis of eluents removing heavy metals from paddy soil[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2019, 33(4): 321-328.
- [40] 周晨颖, 徐小逊, 杨燕, 等. 3种植物水浸提液对工业园区污水处理厂污泥中重金属的淋洗效果[J]. 环境工程学报, 2018, 12(11): 3221-3233.
- Zhou C Y, Xu X X, Yang Y, et al. Leaching of heavy metals from sewage treatment plant sludge in industrial park by three washing agents extracted from plant materials[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(11): 3221-3233.
- [41] 李诗尧, 赵纯, 孙志华, 等. 新疆地区电厂脱硫石膏增强的水泥基污泥固化剂的制备及性能分析[J]. 环境工程, 2019, 37(3): 146-151.
- Li S Y, Zhao C, Sun Z H, et al. Preparation and analysis of power plant desulfurization gypsum enhancing cement-based sludge solidification agent in Xinjiang [J]. Environmental Engineering, 2019, 37(3): 146-151.
- [42] Sukandar, Padmi T, Tanaka M, et al. Chemical stabilization of medical waste fly ash using chelating agent and phosphates: heavy metals and ecotoxicity evaluation[J]. Waste Management, 2009, 29(7): 2065-2070.
- [43] 杨光, 包兵, 丁文川, 等. 有机螯合剂与磷酸盐联合稳定垃圾焚烧飞灰中重金属的作用机理[J]. 环境工程学报, 2019, 13(8): 1967-1976.
- Yang G, Bao B, Ding W C, et al. Stabilization mechanism of heavy metals in MSW incineration fly ash using organic chelating-phosphate complex agent [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(8): 1967-1976.
- [44] Zhang M, Guo M, Zhang B, et al. Stabilization of heavy metals in MSWI fly ash with a novel dithiocarboxylate-functionalized polyaminoamide dendrimer[J]. Waste Management, 2020, 105: 289-298.
- [45] Ma W, Chen D, Pan M, et al. Performance of chemical chelating agent stabilization and cement solidification on heavy metals in MSWI fly ash: a comparative study[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 247: 169-177.
- [46] 高珂, 朱荣, 邹华, 等. 超声强化淋洗修复 Pb、Cd、Cu 复合污染土壤[J]. 环境工程学报, 2018, 12(8): 2328-2337.
- Gao K, Zhu R, Zou H, et al. Remediation of Pb, Cd, Cu contaminated soil by ultrasonic-enhanced leaching[J].

Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(8): 2328-2337.

收稿日期: 2020-08-12。

作者简介:



韩卫博

韩卫博(1995), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为脱硫废水及污泥中重金属污染物控制, 18811335622@163.com;



卞双

卞双(1964), 女, 硕士, 副教授, 主要研究方向为大型汽轮机组优化运行, bs@ncepu.edu.cn;



汪涛

汪涛(1987), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为燃煤污染物生成机理及控制技术, wtao@ncepu.edu.cn;



王家伟

王家伟(1987), 男, 博士, 工程师, 主要研究方向为燃烧与污染物控制, wangjiawei750@163.com;



张永生

张永生(1975), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为燃烧与污染物控制, 本文通信作者, yszhang@ncepu.edu.cn;



潘伟平

潘伟平(1954), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为煤炭燃烧及污染控制, 18801039451@163.com。

(责任编辑 尚彩娟)