

## 综述与专论

## 焦化烟气脱硫含铊废液处理技术

陈 斌

(湖南华菱节能环保科技有限公司,湖南长沙 410004)

**摘要:**介绍了含铊废水常用处理方法,采用共沉淀-干扰沉降-液膜分离组合工艺处理钢铁冶金烧结烟气脱硫含铊废水,铊去除率 $\geq 99\%$ ,外排或回用废水铊质量浓度小于 $5.0 \mu\text{g/L}$ ,出水铊质量浓度达到 DB43/968-2014 排放标准要求。

**关键词:**铊;脱硫废液;治理技术

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2018)04-0013-03

## TREATMENT OF THALLIUM CONTAINING WASTE WATER FROM COKING FLUE GAS DESULFURIZATION PROCESS

CHEN Bin

(Hunan Hualing Energy Conservation and Environmental Protection Technology Co., LTD.,  
Changsha 410004, China)

**Abstract:** In this paper, common treatment technologies for thallium-containing waste water were introduced. A combined process of co-precipitation + hindered settling + liquid membrane separation was then applied to treat thallium-containing waste water from the desulfurization process of coking flue gas. The removal rate of thallium is higher than 99%. The thallium concentrations in the effluent and reused water were lower than  $5.0 \mu\text{g/L}$ . The thallium concentration in the effluent satisfied the requirements of Discharge Standard of Thallium Pollutant for Industry Wastewater (DB43/968-2014).

**Key words:** Thallium(Tl); Desulfurization waste water; Treatment technology.

国内钢铁企业的烧结烟脱硫目前主要采用石灰石-石膏法湿法脱硫工艺。由于国内钢铁企业的铁矿石来源较为复杂,其中伴生的多种有毒有害金属化合物(如铊、锌、铅、铜等),在高温烧结过程中会一起气化或升华进入烧结烟气脱硫系统,由于其极强的挥发性,大部分都将进入烟尘。因此,在烧结烟气的石灰石-石膏法脱硫过程中,铊等有毒微量金属化合物被吸收剂捕集后进入脱硫浆液,并在吸收液的循环回用过程中不断富集,形成较高浓度的剧毒金属废水,导致部分脱硫浆液处理外排时的高环境风险。经初步检测,目前国内部

分钢铁企业的烧结脱硫循环废液中铊浓度达到了 $800 \mu\text{g/L}$ ( $0.8 \text{ mg/L}$ ),有的甚至高达 $2000 \mu\text{g/L}$ ( $2.0 \text{ mg/L}$ )。

通常,钢铁冶金企业为保障烧结烟气脱硫系统的正常稳定运行,必须外排一定量的该循环废水(约为总循环量的 $5\sim 10\%$ ),以满足吸收液循环回收时的离子平衡。目前脱硫废水经简单处理外排时,其pH、SS及大部分重金属离子浓度均能基本达标,但是,其中的铊、COD、氨氮等污染物难以达标,因此,必须对脱硫废水进行深度处理,以严格控制循环系统少量外排水中毒铊及其他污染物的超标排放问题。

### 1 技术现状

收稿日期:2017-12-18

作者简介:陈斌(1979.01),男,汉,湖南衡东人,大学本科,工程师,主要从事废水处理工程的设计与研究。

目前,国内外对于含铊废水处理方法的研究报道较多,主要包括:①沉淀或强氧化混凝沉淀法;②离子交换法;③吸附法;④盐析法等。其中:沉淀或强氧化混凝沉淀法是将废水中稳定存在的一价铊在碱性条件下生成  $TlOH$  或  $Tl_2S$  沉淀,或将一价铊氧化成不稳定的三价铊,再使其在碱性条件下生成  $Tl(OH)_3$  和  $Tl_2O_3$  沉淀,其工艺主要包括 pH 调节,强氧化,混凝/絮凝等步骤,处理过程较为繁琐、耗时、药品消耗量大,同时由于氧化法形成的三价铊毒性更大,稳定性差,使得该技术在工业上难以得到广泛应用;离子交换法虽被美国环境保护局推荐为铊污染水体的治理方法之一,但其由于烧结烟气脱硫废水中含有较高浓度的  $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  等阳离子,使得树脂对痕量 Tl 离子选择性竞争交换能力差,同时由于树脂的吸附交换平衡/饱和容量较小,因而其脱除效率低、处理后的废水中 Tl 离子难以达标,废水处理成本较高;吸附法虽然具有工艺简单,操作方便等优点,但吸附剂用量较大、再生较麻烦,处理效果不理想且成本较高;盐析法是采用向废水中添加大量  $NaCl$  的方法使其中  $Tl^+$  以  $TlCl$  的形式沉淀而得以去除的。但是  $NaCl$  的大量使用,会增加废水的盐度和腐蚀性,同时,高盐度废水也难以得到循环或再利用。因此,研发一种脱除效率高、处理成本低、工艺流程简单的钢铁冶金烧结烟气脱硫含铊废水处理具有重要的现实意义和工业应用价值。

## 2 工作原理

根据共沉淀原理可知:当两种或两种以上的物质同时沉淀时,沉淀物之间会发生表面吸附、相互包藏和混晶等作用,这些作用有利于促进沉淀体系中小颗粒物质与具有疏松、多孔结构的絮状悬浮物的聚集;同时,根据干扰沉降原理可知:在沉淀体系中加入适当的絮凝剂,会增强沉降颗粒之间的干扰作用,从而促进颗粒粒度的增长,加大颗粒的沉降速度,达到固-液快速、高效分离的目的。

因此,利用  $Tl^+$  的强亲硫( $S^{2-}$ )性以及  $Tl_2S$  的沉淀溶度积很小( $K_{sp}=5 \times 10^{-21}$ )的特点,在上述烧结烟气脱硫含铊废水中加入可溶性硫化物(第一沉淀剂),可使其中的  $Tl^+$  与  $S^{2-}$  作用并较完全地生成  $Tl_2S$  沉淀。考虑到  $Tl^+$  在上述废水中浓度很低,其与硫化物作用后生成的  $Tl_2S$  沉淀物总量少、粒度

小,可能导致其与废水的固-液分离较困难、处理后的废水中铊污染物仍难以达标排放的实际情况,为促进  $Tl_2S$  与废水的沉淀、分离效果,在向上述废水体系加入可溶性硫化物(第一沉淀剂)的同时,再同步加入可溶性碳酸盐(第二沉淀剂)以使废水中的部分  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  形成一定量的碳酸盐沉淀物,并使这些  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  的碳酸盐的沉淀物与  $Tl_2S$  产生共沉淀效应。然后,通过向废水体系添加适当的絮凝剂,使上述共沉淀物之间产生絮凝干扰沉淀作用,从而实现废水中微量  $Tl^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  等离子的快速、高效去除。

## 3 技术方法与路线

本项目拟采用在钢铁冶金烧结烟气脱硫含铊废水中同时加入可溶性硫化物和可溶性碳酸盐的方法,使废水中的  $Tl^+$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  等污染物与  $S^{2-}$  和  $CO_3^{2-}$  生成相应的难溶性重金属硫化物、碳酸盐沉淀,废水中的  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  与  $CO_3^{2-}$  生成难溶的钙镁碳酸盐沉淀,从而实现废水体系中多种金属阳离子与  $S^{2-}$  和  $CO_3^{2-}$  等阴离子之间的交互沉淀效应;通过向沉淀体系加入絮凝剂的方法,从而达到利用干扰沉降原理来强化固-液混合体系的高效、快速分离目的。

本技术对钢铁冶金烧结烟气脱硫废水中  $Tl^+$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  等重金属进行处理,具有工艺简单,脱除效率高、成本低等特点,是一种具有良好工业应用价值的钢铁冶金烧结烟气脱硫含铊废水处理新方法。

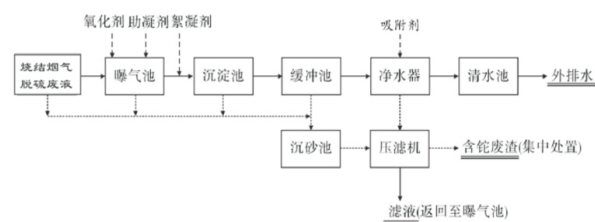


图1 钢铁冶金烧结烟气脱硫含铊废水进行深度处理工艺流程

## 4 技术指标

(1)开发具有工业应用价值的“钢铁冶金烧结烟气脱硫含铊废水深度处理及回用”工艺和技术。

(2)经深度处理的“钢铁冶金烧结烟气脱硫含铊废水”,其中铊的排放浓度符合湖南省《工业废水铊污染物排放标准》(DB43/968-2014)要求,处理后的废水中铊浓度  $\leq 5.0 \mu g/L$ ;废水中其他污染

物(COD、氨氮、其他重金属)的总去除率 $\geq 90\%$ 。

(3) 每吨烧结烟气脱硫含铊废水处理的药剂成本控制在 10.0 元/t 以内。

## 5 创新点

(1) 针对钢铁冶金烧结烟气脱硫含铊废水的特点, 开发共沉淀-干扰沉降组合工艺和方法, 使除铊效率达到 99% 以上, 外排或回用废水含铊浓度控制在 5.0  $\mu\text{g/L}$  以内, 达到湖南省地方标准(DB43/ 968-2014)要求。

(2) 针对钢铁冶金烧结烟气脱硫含铊废水的特点, 提出液膜分离去除钢铁冶金烧结烟气脱硫废水中重金属铊的方法, 使除铊效率达到 99% 以上, 外排或回用废水含铊浓度控制在 5.0  $\mu\text{g/L}$  以内, 达到湖南省地方标准(DB43/ 968-2014)要求。

## 参考文献:

- [1] 谢敏, 王辉. 冶炼行业含铊废水处理工艺解析[J]. 中国有色冶金, 2016, 12(6): 63-65.
- [2] 肖祈春, 肖国光等. 含铊废水污染及其治理技术[J]. 金属材料与冶金工程, 2015, 43(1): 54-56.
- [3] 付煜, 熊智. 含铊废水处理技术在铅锌冶炼企业的应用实践[J]. 有色金属工程, 2016, 6(6): 99-103.

- [4] 唐剑. 含铊废水处理技术在铅冶炼厂中的应用[J]. 硫酸工业, 2016, 2(1): 53-54.
- [5] 陈灿, 曾祥专等. 混凝捕捉协同处理酸性含铊废水试验研究[J]. 给水排水, 2016, 42(7): 67-70.
- [6] 陈达宇, 蔡森林等. 含铊酸性废水强化氧化混凝处理研究[J]. 安装农业科学, 2013, 41(13): 5916-5918.
- [7] 刘敬勇, 常向阳等. 重量金属铊污染及防治对策研究进展[J]. 土壤, 2007, 39(4): 528-535.
- [8] 万顺利, 马明海等. 水体中铊的污染治理技术研究进展[J]. 水处理技术, 2014, 40(2): 15-19.
- [9] 邓红梅, 陈永亨. 水中铊的污染及其生态效应[J]. 环境化学, 2008, 27(3): 363-367.
- [10] 孙嘉龙, 肖唐付等. 铊矿山废水的微生物絮凝处理研究[J]. 地球与环境, 2010, 38(3): 383-385.
- [11] 刘娟, 王校等. 含铊废水微生物处理技术的研究进展[J]. 环境健康杂志, 2015, 32(2): 183-185.
- [12] 马海燕. 铊污染及其生态健康效应[J]. 广东微量元素科学, 2005, 12(9): 1-3.
- [13] 柴立元, 蒋国民等. 一种含铊重金属废水深度处理方法: CN103693819A[P], 2014-11-25.
- [14] 姚兴娜, 单桃云等. 精钢氯化除铊工艺探讨[J]. 湖南有色冶金, 2009, 25(5): 22-25.
- [15] 刘娟, 王校等. 含铊废水微生物处理技术的研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2015, 32(2): 183-185.
- [16] 周涛发, 范裕等. 铊的环境地球化学研究进展及铊污染的防治政策[J]. 地质评价, 2005, 51(2): 181-188.

(上接第 18 页)

种结果可能比厨余垃圾臭气对人体更有危害。所以要尽量控制  $\text{O}_3$  量, 避免二次反应的发生。

在实验过程中, 还发现在向实验装置中通入  $\text{O}_3$  后, 会有白色的烟雾出现,  $\text{O}_3$  量越高, 烟雾浓度越大。随着时间的变化, 烟雾逐渐消失。初步分析其原因是  $\text{O}_3$  与 VOCs 反应后的部分产物是大量的微小颗粒物, 因为质量较小飘浮在空气中。随时间增加, 微小颗粒物凝聚形成质量较大的有机物, 下降到实验装置底部或吸附在实验装置壁上<sup>[8]</sup>。

## 3 结论

由实验可知, 在实际的处理过程中,  $\text{O}_3$  量对于去除效率有一定的影响, 但更大的影响是高  $\text{O}_3$  量会造成 VOCs 浓度短时间内上升。为了避免这种情况并寻求最高去除效率, 最好选用 14 mg 以下的  $\text{O}_3$  量, 即适量的  $\text{O}_3$  量才能保证 VOCs 的去除效率较高并减少副反应的发生。

另外, 随着温度的升高, VOCs 的去除效率先

增大后减小, 因此, 选取适宜的温度也非常重要。25  $^{\circ}\text{C}$  时去除效率明显高于其他温度, 所以实际处理中应尽量保证温度在 25  $^{\circ}\text{C}$  附近。

## 参考文献

- [1] 吴银彪, 李汝琪, 田岳林等. 臭氧降解有机污染物的反应机理及影响因素[J]. 中国环保产业, 2010, (3): 44-47
- [2] 彭颐, 洪燕峰. 臭氧氧化技术除臭效果的研究[J]. 华西医学, 2009, 24(4): 907-909
- [3] 刘贤博. 催化臭氧氧化餐饮油烟中 VOCs 的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [4] 林彦. 臭氧催化去除空气中有机污染物的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2007
- [5] Kwong CoW, Chao CoY, Hui KoS, et al. Removal of VOCs from indoor environment by ozonation over different porous materials[J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(10): 2300-2311.
- [6] 周舒月. 二氧化氯除臭及微污染水源水预氧化研究[D]. 上海: 同济大学环境科学与工程学院, 2008.
- [7] 王继永. 臭氧引发的化学反应对室内空气品质影响的研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.
- [8] CHARLES J, WESCHLER. Ozone in Indoor Environments: Concentration and Chemistry[J]. INDOOR AIR, 2009, (10): 269-288.