

Adsorption and removal of heavy metals in wastewater from coal-fired power plant by wet desulfurization and mechanism analysis

Yanqi Zhang Xingyuan Ren Jie Wu Fengwei Wu Xudong He

Shanghai Gaogaoqiao Power Generation Co., Ltd., Shanghai, 200000, China

Abstract

Wastewater from coal-fired power plants' wet flue gas desulfurization (WFGD) processes contains complex compositions of heavy metals, high concentrations of sulfate and chloride ions, posing significant challenges to both compliance with discharge standards and reuse. Given the high toxicity and mobility of heavy metals, their failure to be effectively removed may cause long-term ecological and health hazards. Adsorption technology has emerged as a key solution due to its operational simplicity, cost-effectiveness, and broad adaptability. Various materials including activated carbon, iron-based oxides, manganese oxides, biomass charcoal, fly ash-based materials, natural minerals, functionalized polymers, and nanocomposites have demonstrated exceptional performance in heavy metal removal. This study analyzes the characteristics of heavy metal presence in WFGD wastewater, examines the structural properties of adsorbents and their roles in complexation, ion exchange, electrostatic adsorption, precipitation, and redox mechanisms, while evaluating material stability and regenerability through engineering applications. Research findings indicate that composite adsorbents and multi-mechanism synergistic systems exhibit superior removal efficiency and stability for high-salinity WFGD wastewater.

Keywords

wet desulfurization wastewater; heavy metals; adsorbent materials; adsorption mechanism; high-salinity wastewater treatment

燃煤电厂湿法脱硫废水中重金属的吸附去除及机理分析

张彦琦 任星源 吴杰 邬丰伟 何旭东

上海外高桥发电有限责任公司, 中国·上海 200000

摘 要

燃煤电厂湿法脱硫废水含有多种重金属及高浓度硫酸盐、氯离子, 成分复杂且腐蚀性强, 给达标排放与回用带来挑战。重金属具有高毒性和迁移性, 若不有效去除, 将对生态与健康造成长期危害。吸附法因操作简便、成本适中、适应性强而成为关键技术。活性炭、铁基氧化物、锰氧化物、生物质炭、粉煤灰基材料、天然矿物、功能化聚合物及纳米复合材料等在重金属去除中表现优异。本文分析脱硫废水中重金属的存在特征, 探讨各类吸附材料的结构特性及其在络合、离子交换、静电吸附、沉淀与氧化还原等机理中的作用, 并结合工程应用讨论材料的稳定性与再生能力。研究表明, 复合吸附剂与多机理协同体系对高盐脱硫废水具有更高去除效率与稳定性。

关键词

湿法脱硫废水; 重金属; 吸附材料; 吸附机理; 高盐废水治理

1 引言

燃煤电厂湿法石灰石—石膏脱硫工艺产生的废水含盐量高、硬度大、悬浮物多, 并富含 Hg、Pb、Cd、Cr、As、Ni、Cu、Zn 等重金属, 形态复杂, 既有游离离子, 也有络合态和颗粒态。在高氯、高硫酸根环境中部分金属形成稳定络合物, 增加处理难度。传统混凝沉淀与氧化还原法存在成本高、效率低及二次污染等问题, 吸附技术因高效、简便和

适应性强而成为研究重点。适用于该类废水的吸附剂需具备高比表面积、化学稳定性和抗盐性。目前大部分 300MW 机组电厂对脱硫废水中的溶解的重金属离子就是通过添加熟石灰中和形成氢氧化物沉淀进行去除。近年来, 活性炭、铁基氧化物、生物质炭、粉煤灰基材料及纳米复合物等在重金属去除中表现优异。研究其吸附机理——包括表面络合、离子交换、沉淀与氧化还原——有助于构建多级吸附体系, 为湿法脱硫废水深度治理与工程应用提供理论支持。

【作者简介】张彦琦 (1975–), 男, 中国辽宁法库人, 硕士, 高级工程师, 从事火电机组脱硫/脱硝环保研究。

2 湿法脱硫废水中重金属的特性与存在形态

2.1 脱硫废水水化学特征与重金属组成

湿法脱硫废水通常含有高浓度 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及大量悬浮颗粒, pH 多介于 4.5–6.5, 呈弱酸性或接近中性。这样的水化学环境导致重金属离子在废水中具有较高溶解度, 特别是 Hg、Ni、Cr、Cd 等在卤盐体系中更易形成络合物, 提高稳定性。此外, 石膏副产物脱落的细微颗粒与碳酸钙、硫酸钙沉积物会吸附部分重金属, 使其在水体中呈现溶解态、胶体态与颗粒态共存的状态。

不同重金属在水中具有不同的迁移方式与化学形态。 Cr^{6+} 以阴离子形态存在, 易被阳离子型吸附剂捕获; Hg 可形成氯络合物, 增强水溶性; Pb、Cd、Zn 等多呈阳离子形态, 更依赖离子交换与静电吸附机制。复杂的水化学结构决定了吸附材料需具有多功能反应位点, 以适应不同价态及类型重金属。

2.2 高盐环境对重金属存在形态与吸附行为的影响

高盐度环境改变了水溶液离子强度, 使吸附剂表面电势屏蔽效应增强, 从而影响吸附过程的静电作用。部分重金属在高 Cl^- 浓度下形成稳定的氯络合物, 使活性位点对其的吸附能力下降; 同时, 高 SO_4^{2-} 浓度环境加速金属硫酸盐沉淀核化, 但并不意味着沉淀反应能够有效去除所有金属。离子竞争现象也是脱硫废水处理的关键难题, 高浓度 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 可能占据吸附剂表面活性位点, 从而降低对重金属的选择性。吸附剂在高盐环境中是否保持结构稳定与功能基团反应活性, 是评价其适用性的核心指标之一。

2.3 重金属的迁移转化及其对吸附去除的影响

脱硫废水中的重金属具有吸附—解吸、络合—解络和沉淀—溶解等多种动态转化行为, 这些过程受 pH、氧化还原电位、络合剂浓度、溶解性有机物及微粒存在的影响。例如, 铁氧化物可促进部分重金属发生表面沉积, 使其以难溶形态沉积; 镁、钙离子可与碳酸根共同作用, 诱导 Pb、Cd 类金属形成碳酸盐沉淀; 微量有机物则会对金属离子产生竞争吸附或络合作用。因此, 在设计吸附方案时必须充分考虑重金属在水中的真实形态, 以便实现更高的处理效果。

3 吸附材料分类及其结构特性分析

3.1 活性炭及其改性材料的结构特征与吸附优势

活性炭具有较高比表面积、发达孔隙结构与良好化学稳定性, 是处理重金属污染最常用的吸附剂之一。其孔径分布包括微孔、介孔与大孔, 可对不同大小的金属离子或络合态结构形成孔道限制作用。而碳表面羧基、酚羟基、羧胺基等含氧基团可与重金属发生络合或表面配位反应, 提高吸附能力。为增强吸附性能, 常通过酸碱改性、氧化剂处理、纳米金属负载、表面功能化等方式提升活性炭的亲水性与反应位点密度, 使其能够适应高盐废水更复杂的界面反应行为。改性活性炭在吸附动力学表现上通常具有更快的平衡速率

与更强的选择性, 因此适用于脱硫废水深度处理。

3.2 铁基氧化物及其复合材料的结构优势

铁氧化物 (如 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等) 具有良好的磁性、稳定性与表面羟基结构, 能够在水中与各种金属离子发生表面络合、沉淀及氧化还原反应。 Fe_3O_4 作为磁性材料, 便于工程中固液分离; FeOOH 表面含大量活性位点, 可与 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、As 类金属形成表面络合产物; 而 Fe_3O_4 / 碳基复合材料同时具备碳材料的比表面积优势及铁氧化物的反应活性, 形成协同吸附效应。铁基材料在不同价态过渡过程中可能对重金属产生还原反应, 使部分六价金属还原成较低毒性的形态, 从而显著提升去除效果。

3.3 生物质炭、粉煤灰基材料与天然矿物吸附剂的结构特征

生物质炭来源广泛、成本较低, 表面含有大量微孔与含氧官能团, 可对金属离子形成多点吸附。粉煤灰基材料含有活性硅铝结构, 其孔道能够与金属离子产生嵌入与离子交换反应。膨润土、沸石、凹凸棒石等天然矿物具有独特层状或链状结构, 能够通过层间交换与静电吸附捕获金属离子。此外, 矿物材料在高盐条件下通常表现出较好的结构稳定性, 对脱硫废水有较高适用性。

4 吸附去除重金属的机理分析

4.1 表面络合与配位作用

表面络合与配位反应是吸附法去除重金属离子的主要化学机制之一。吸附剂表面通常含有羟基 ($-\text{OH}$)、羧基 ($-\text{COOH}$)、氨基 ($-\text{NH}_2$) 及酚羟基等官能团, 这些基团能够与金属离子形成稳定的络合键或配位键。铁氧化物、活性炭、生物炭及功能化聚合物吸附剂均依赖此作用实现重金属捕获。铁基材料表面羟基在水溶液中会发生质子化或去质子化, 使其在不同 pH 环境下表现出截然不同的电荷状态与吸附性能。较低 pH 下羟基质子化, 促进阴离子金属络合物的吸附; 而在中性或弱碱条件下, 去质子化羟基与阳离子金属离子形成内配位络合物, 从而提高吸附稳定性。活性炭及生物炭的含氧基团则能与金属离子形成共价或半共价结合, 提高结合能与耐洗脱性。不同功能基团的空间构型与电子密度分布决定络合反应的选择性与强度。通过表面改性或功能化处理提升官能团密度与反应活性, 能显著增强吸附剂对多价重金属的络合能力, 为复杂废水中多组分污染物的去除提供有效途径。

4.2 离子交换与静电吸附机制

离子交换与静电吸附是天然矿物类吸附剂及无机多孔材料去除重金属的重要物理化学过程。膨润土、沸石、凹凸棒石等矿物具有独特的层状或链状结构, 层间含有 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等可交换阳离子, 当金属离子进入溶液后, 可通过电荷平衡机制实现等价交换, 形成新的稳定结构。离子交换的速率与容量受层间间距、电荷密度及溶液离子强度影

响,高价金属离子(如 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{3+})因电荷密度大、结合能高,具有更强的交换优势。高盐环境下,由于溶液中存在大量竞争离子(如 Ca^{2+} 、 Na^{+} 、 Cl^{-} 等),会抑制离子交换效率。为提高吸附选择性,通常采用表面活化、酸洗或有机阳离子改性等方法增强表面负电性与电荷密度,从而提高重金属吸附容量。静电吸附依赖吸附剂表面的带电状态与溶液 pH,表面正电性有利于吸附阴离子络合物,而负电性则增强阳离子金属的吸附。离子交换与静电吸附常在同一体系中协同发生,构成复合机理,对脱硫废水中多价金属离子的去除具有重要贡献。

4.3 表面沉淀与氧化还原反应

表面沉淀与氧化还原作用是吸附体系中不可忽视的深度去除机制。铁氧化物、锰氧化物及其复合材料可通过诱导反应生成金属氢氧化物、碳酸盐或氧化物沉淀,使金属从水相转化为难溶固相,实现稳定固定。该过程通常伴随局部 pH 升高、表面电荷变化及界面微环境调节,促进沉淀物在吸附剂表面原位生成。例如, Fe(III) 氧化物表面羟基可水解形成 Fe(OH)_3 胶体,与 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 等反应生成 Pb(OH)_2 、 CdCO_3 等沉淀;而 MnO_2 等锰氧化物不仅具备强氧化性,还能将 Cr^{6+} 、 As^{3+} 等高毒性金属氧化为低毒或难溶形态。铁基材料还可通过 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 循环实现电子转移,将 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} 并沉积于表面,实现吸附—还原—沉淀的复合去除过程。表面沉淀增强吸附剂的金属固定能力并降低二次释放风险,是提升系统稳定性的关键机制。氧化还原反应还可修复部分吸附剂表面结构,延长其使用寿命。综合来看,表面沉淀与氧化还原的协同作用显著提升吸附容量与安全性,为复杂高盐废水中重金属的深度净化提供了可靠技术路径。

5 吸附动力学、等温行为与工程应用分析

5.1 吸附动力学特征

湿法脱硫废水中重金属吸附过程通常符合拟二级动力学模型,表明化学吸附在去除机制中占主导地位。吸附速率受多种因素影响,其中孔结构决定扩散路径长度,比表面积影响吸附位点数量,而表面官能团密度则控制化学反应速率。材料的表面润湿性与界面电荷分布会进一步影响液相传质效率。纳米复合材料因其粒径小、活性位点多和比表面积高,通常表现出更快的吸附平衡速率;表面改性活性炭材料通过引入含氧或含氮官能团,可显著增强与金属离子的络合作用与电子交换速率。

5.2 等温吸附模型与吸附容量分析

等温吸附模型用于刻画吸附剂在平衡状态下对金属离

子的最大吸附量及表面相互作用特征。湿法脱硫废水中复杂的离子环境使吸附过程往往表现出多机理并存特征,即同时存在化学吸附与物理吸附、单层与多层吸附的混合模式。比表面积和孔径分布是决定吸附容量的关键物理因素,而金属离子的水化能、电荷密度及竞争离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等)的存在会显著影响吸附强度与选择性。

5.3 吸附材料的工程应用与再生性能

吸附材料的工程化应用效果不仅取决于吸附容量与速率,还受制于经济性、结构稳定性、抗盐性能及可再生性。湿法脱硫废水中高盐与强腐蚀环境要求吸附剂在长期运行中具备优异的化学稳定性与机械强度。活性炭因比表面积大和成熟的制备工艺而被广泛应用,通过酸碱洗或热再生可恢复部分活性,但在高盐条件下易出现孔结构塌陷。铁基氧化物材料具有良好的抗盐性和可磁分离特性,可降低固液分离难度并提升运行稳定性。天然矿物如沸石和膨润土具有成本低、来源广、可再生性强的优势,适合大规模推广。复合吸附剂兼具多种功能位点,但其再生能耗较高,需通过低温热脱附、化学洗脱或电化学再生等手段实现循环利用。工程化应用中应综合考虑吸附剂寿命、再生周期及二次废液处理问题。

6 结语

吸附技术在燃煤电厂湿法脱硫废水重金属去除中展现出显著优势,能够适应复杂水化学环境。各类吸附材料通过表面络合、离子交换、静电吸附、沉淀及氧化还原等多机理耦合作用实现高效重金属去除。复合吸附材料与功能化设计有助于提升选择性和稳定性,使其更适用于高盐、腐蚀性强的脱硫废水体系。未来研究应更加关注材料抗盐性、界面反应机制、结构稳定性与再生能力,推进吸附材料向工程化、高效化和绿色化方向发展,为燃煤电厂脱硫废水的深度处理与资源化利用提供更优解决方案。

参考文献

- [1] 韩卫博,卞双,汪涛,等.燃煤电厂脱硫废水及污泥中重金属污染物控制研究进展[J].发电技术,2020,41(05):497-509.
- [2] 潘祥伟.吸附工艺处理燃煤电厂脱硫废水研究[D].安徽理工大学,2020.
- [3] 王鑫.燃煤电厂湿法烟气脱硫废水零排放处理技术研究[D].武汉大学,2015.
- [4] 张鹏,赵毅.燃煤电厂湿法脱硫废水中汞的处理研究进展[J].广州化工,2015,43(21):54-56.
- [5] 王丫凡.燃煤电厂脱硫废水砷硒污染物的沉淀吸附研究[D].华北电力大学(北京),2023.