

# 电厂脱硫酸性废水排放 pH 数值模拟及其对海水重金属溶出影响

郭道清<sup>1</sup>, 梁春林<sup>2</sup>, 陈春亮<sup>2</sup>, 孙省利<sup>2</sup>, 张际标<sup>2</sup>

(1. 宝钢湛江钢铁有限公司 上海 201900; 2. 广东海洋大学海洋资源与环境监测中心 湛江 524088)

**摘 要:** 随着越来越多滨海电厂采用海水法烟气脱硫工艺进行烟气脱硫, 该工艺排放的低 pH 废水的生态环境影响越来越受到海洋研究者和有关管理部门的密切关注。文章通过在室内设置 5.0~9.0 的 6 组不同的 pH, 考察各组海水中铬、铜、锌、镍、镉和铅等重金属含量随 pH 变化的响应规律。结果表明, 湛江湾海水中铬、铜、锌、镍、铅等含量随着 pH 的升高而降低, 其中除铜为三次方显著衰减规律外, 铬、锌、铅、镍等 4 元素含量随 pH 变化均遵循显著的线性衰减响应规律。ECOMSED 模型预测结果显示, 湛江湾某规划电厂脱硫酸性废水排放导致的水体劣于第三、四类海水水质标准 (pH: 6.8~8.8,  $\Delta\text{pH}>0.2$ ) 的海域面积全潮平均为 3.63 km<sup>2</sup>, 该区水体溶出的各重金属含量较高, 但相对于约 190 km<sup>2</sup> 的湛江湾海域面积而言, 影响范围较小。

**关键词:** 数值模拟; pH; 重金属; 浅海水动力模型 (ECOMSED); 脱硫酸性废水

天然海水通常呈弱碱性, 自然碱度约为 1.3~2.5 mmol/L, 一般含盐质量分数为 3.1%~3.5%, 其中碳酸盐占 0.34%, 硫酸盐占 10.8%, 氯化物占 88.5%, 这使得海水具有天然的缓冲及吸收 SO<sub>2</sub> 的能力<sup>[1]</sup>。烟气海水脱硫工艺是利用天然海水作为吸收剂脱除烟气中 SO<sub>2</sub> 的一种湿式脱硫方法, 在国内外的开发和已有近 40 年的历史<sup>[2-4]</sup>。与石灰石-石膏脱硫工艺相比, 海水法烟气脱硫工艺因系统简单 (不需要吸收剂制备和副产品处理系统)、维护方便 (不结垢)、运行费用低等特点而越来越受到滨海电厂的青睐<sup>[4-7]</sup>。然而, 该工艺在海水吸收 SO<sub>2</sub> 的同时, 也将烟气中部分烟尘以及洗脱的重金属一并携带入海, 因此在海水洗涤烟气后排入大海是否会给海洋环境带来二次污染、是否会对周边海域的生态环境造成负面影响是人们普遍关注的焦点。目前, 海水烟气脱硫废水排放对周边环境影响方面的研究主要集中在 pH 扩散、携带的悬浮物扩散和重金属沉降及生态影响等方面<sup>[7-11]</sup>, 对脱硫酸性废水排放对原有水体的重金属溶出和扩散的影响研究尚未涉及。本工作以湛江湾内东南角沿

岸规划建设某电厂 (简称“规划电厂”) 为研究对象, 数值计算该电厂海水脱硫酸性废水排放的 pH 变化范围, 并据此评价酸性脱硫废水排放对海水中重金属的释放影响, 为深入了解烟气海水脱硫工艺排水的生态环境影响, 促进烟气海水脱硫工艺的推广应用提供科学依据。

该电厂首期规划建设两台 350 MW 掺烧煤气的供热机组, 循环冷却水取、排水采用深取浅排方案, 取水口位于水深 7 m 处, 排水口位于自由海面, 循环冷却水排放流量为 31.4 m<sup>3</sup>/s, 脱硫酸性废水按 pH 不低于 6.8 限值排放。规划电厂所在海域为湛江湾内的蔚律港港湾, 紧靠海湾深槽, 水深约 26~44 m; 年平均水温 24.1℃, 呈单峰型变化, 水温峰值 (8 月) 月平均为 28.9℃, 谷值 (2 月) 月平均为 17.4℃, 水体等温线与岸线平行, 水温垂直变化极小, 没有明显跃层; 年平均盐度 30.2, 峰值 (7 月) 月平均盐度 31.3, 谷值 (10 月) 月平均盐度 28.2; 年平均潮差约 2.17 m, 最大潮差为 5.45 m, 水流动力以潮汐作用为主, 流向沿湾内深槽作往复运动<sup>[12]</sup>。

## 1 材料与方法

### 1.1 海水样品的采集与测试

实验所用样品于 2011 年 6 月采自于规划建设电厂附近海域表层海水, 现场水温 31.2℃, 盐度 30.2, pH 为 7.96。水样运抵实验室后各取约 10 L 的海水样品放于 6 个敞口玻璃缸中, 利用 pH 计、盐酸 (GR, 广州化学试剂厂) 和氢氧化钠 (GR, 广州化学试剂厂) 溶液对各玻璃缸海水的 pH 进行测调。鉴于大多数工业废水入海排放的水质执行不劣于三类海水水质标准 (pH≥6.8) 要求, 拟在 pH 为 5.0~9.0 范围内内容设置 6 个不同 pH 值的试验组。调后各试验缸水体 pH 分别为 5.02, 6.41, 6.90, 7.70, 8.02 和 8.92, 其中 pH 为 8.02 的水体是未经任何处理的天然海水, 其他试验缸水体除调试 pH 外未加其他任何物质。取约 50 mL 水样过滤后用 2% 硝酸稀释 10 倍, 然后由电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, Agilent Technologies 7500Cx) 测定其中的铜、铅、锌、镉、铬、镍等重金属元素含量, 用海水中标准物质 [海水中微量元素, GBW (E) 080040, 国家海洋局第二研究所] 进行测定质量控制。所用试剂均为优级纯, 水为超纯水 (Milipore Elix 3 + A10)。

### 1.2 水动力模型及其计算条件

#### 1.2.1 水动力模型

本研究采用被广泛应用的浅海水动力模型——ECOMSED (3D Estuarine, Coastal and Ocean Model) 的海洋模型<sup>[12-18]</sup>, 计算脱硫酸性废水入海后的扩散轨迹和影响范围, 结合海水中重金属随 pH 变化的释放关系, 考察脱硫酸性废水排放对湛江湾表层海水中重金属的溶出特征的影响。

#### 1.2.2 计算条件

研究海域位于湛江湾口门处, 计算边界向西至东海大堤, 向北至特呈岛, 向东、南至湾口外海, 经纬度坐标范围为 20° 0' 12" N—21° 10' 52" N 和 110° 18' 36" E—110° 36' 0" E, 面积约 190 km<sup>2</sup>。规划建设电厂脱硫海水取、排水口坐标分别为 (21° 04' 20.56" N, 110° 29' 28.00" E)

和 (21° 04' 24.45" N, 110° 29' 51.75" E), 取水口位于水深约 7 m 处, 排水口位于自由海面。数值计算模型采用矩形网格技术, 网格的最小边长约为 80 m。水动力模型外海开边界水位采用 6 个分潮调和常数计算水位边界, 岸边界海流法向流速为 0, 电厂取、排水流量均为 31.4 m<sup>3</sup>/s。为率定水动力模型参数, 于 2011 年 8 月 24 日 10:00 至 2011 年 8 月 26 日 12:00 在研究海域共设置 3 个野外调查站位 C1、C2 和 C3 实测海流流速和流向, 调查站位坐标分别分 (21° 4' 30" N, 110° 28' 24" E)、(21° 5' 6" N, 110° 33' 24" E) 和 (21° 7' 15" N, 110° 29' 25" E), 具体见图 1。

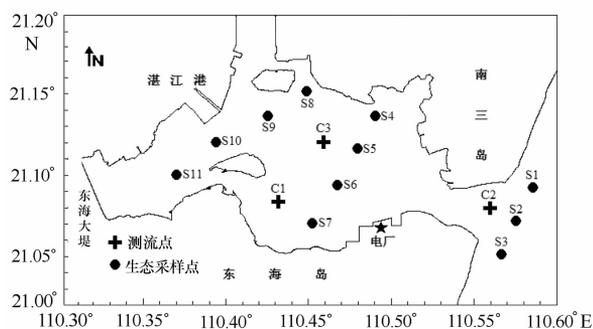


图 1 测流站位布设

## 2 结果与讨论

### 2.1 湛江湾潮流特征

计算结果显示, 自备电厂附近海域的水流基本呈往复流动, 涨潮时, 潮流自外海由湾口沿西北方向进入湛江湾, 进入湾口后, 主潮流折向西, 沿南三岛西航道西进, 至石头角航道与南三岛航道的交汇处再转向西北, 落潮方向基本与涨潮方向相反。在湛江湾内, 除了一条主航道水深较深 (水深大于 20 m) 外, 航道两边为大片的浅滩, 水深大部分小于 5 m, 涨落潮潮流主要沿航道深槽运动。规划电厂前沿为南三岛西航道的中段, 夏季大潮涨急时流速在 0.8~0.9 m/s 之间, 落急时流速在 1.1~1.2 m/s 之间, 落潮流速大于涨潮流速。图 2 (a) 和图 2 (b) 分别为湛江湾夏季涨潮、落潮过程规划电厂所在周边水域的模拟计算流场图。

用 2011 年 8 月 24 日 10:00 至 2011 年 8 月 26 日 12:00 实测 3 个调查站位水深中值位置的

海流流速和流向对计算潮流特征进行验证可知, 规划电厂附近海区潮汐特征为不规则半日潮, 潮流基本沿湾内深槽呈往复流动, 数值计算的

潮流特性与原始观测资料基本一致, 可以作为该季节全潮的平均潮流特征参与对 pH 的扩散和重金属的溶出特征模拟计算。

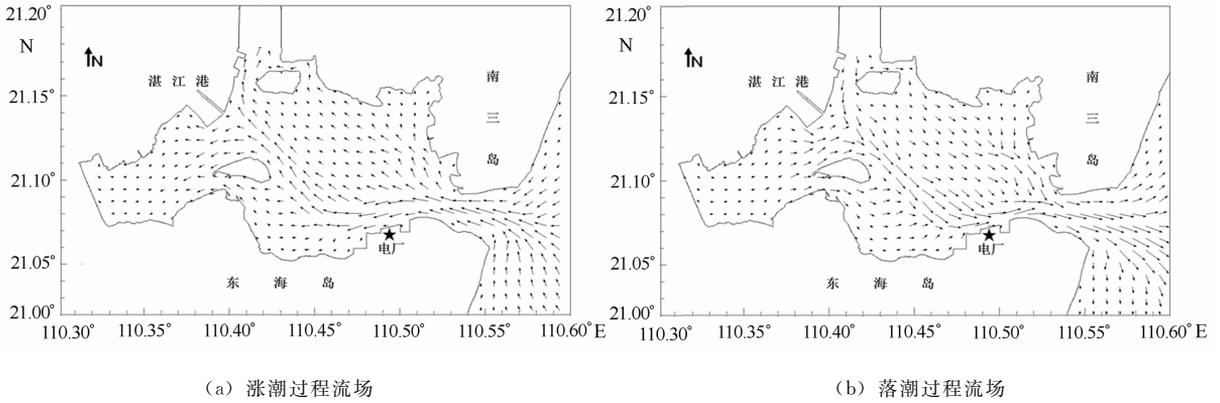


图2 湛江湾海域夏季潮流特征

## 2.2 电厂脱硫酸性废水排放的扩散影响范围

根据《海水水质标准》(GB3097—1997), 第一类、第二类水质标准 pH 为 7.8~8.5, 同时不超出该海域正常变动范围的 0.2pH 单位; 第三类、第四类水质标准 pH 为 6.8~8.8, 同时不超出该海域正常变

动范围的 0.2pH 单位。根据项目所在海域海洋功能区划的要求, 外排酸性废水 pH 不低于 6.8, 工程海区 pH 本底值为 8.0。数值计算结果显示, 脱硫酸性废水外排引起海水 pH 降低的主要层次集中在表层水体, 故本研究只列举表层结果加以讨论(表 1)。

表1 脱硫酸性废水排放对湛江湾表层海水 pH 的影响

潮期	潮时	pH	面积/km <sup>2</sup>	向西距离/km	向东距离/km	离岸距离/km	占湾内海域面积百分比/%
大潮	急涨	<7.8	6.257	6.289	0.836	0.255	3.293 2
		<7.5	1.199	3.394	0.836	0.138	0.631 1
	涨憩	<7.8	7.097	6.548	1.393	0.608	3.735 3
		<7.5	1.181	2.875	0.984	0.412	0.621 6
	急落	<7.8	2.635	3.172	2.283	0.764	1.386 8
		<7.5	0.143	0.685	0.168	0.099	0.075 3
小潮	急涨	<7.8	2.911	4.470	0.836	0.177	1.532 1
		<7.5	0.819	2.801	0.057	0.020	0.431 1
	涨憩	<7.8	5.956	5.843	0.984	0.569	3.134 7
		<7.5	0.867	2.467	0.465	0.373	0.456 3
	急落	<7.8	6.463	4.322	5.141	1.626	3.401 6
		<7.5	0.904	1.056	1.652	0.725	0.475 8
落憩	<7.8	6.365	4.693	5.029	1.783	3.350 0	
	<7.5	1.001	1.242	0.836	0.334	0.526 8	

从预测结果可知:

(1) 脱硫酸性废水外排引起海水  $\text{pH} < 7.5$  的范围全潮向西最远距离为大潮急涨时 3.394 km, 向东最远距离为小潮急落时 1.652 km, 离岸距离最远距离为小潮急落时 0.725 km; 引起海水  $\text{pH} < 7.8$  的范围, 全潮向西最远距离为大潮急涨时 6.548 km, 向东最远距离为小潮急落时 5.141 km, 离岸距离最远距离为小潮落憩时 1.783 km;  $\text{pH} < 7.5$  的海域面积相对较小, 影响范围最大为大潮急涨时的 1.199  $\text{km}^2$ , 占湛江湾海域面积的 0.6311%;  $\text{pH} < 7.8$  的影响面积最大为大潮涨憩时 7.097  $\text{km}^2$ , 占湛江湾海域面积的 3.7353%。

(2) 在同一工况下, 大潮与小潮相比, 大潮流速大, 外排脱硫酸性废水随潮流流向呈带状扩散, 范围宽而长, 与自然海水的酸碱中和作用也相对较强; 大潮涨潮时引起表层海水  $\text{pH} < 7.8$  的范围比小潮要大,  $\text{pH} < 7.5$  的面积与小潮面积基本相同; 大潮落潮时致表层海水  $\text{pH} < 7.8$  的范围比小潮要小,  $\text{pH} < 7.5$  的面积与小潮面积也基本相同。

(3) 在同一潮期的涨(落)憩与急涨(落)比较, 涨(落)憩比急涨(落)引起表层海水  $\text{pH} < 7.8$  的海域面积大, 影响范围更广; 大潮涨憩引起的低 pH 范围较小潮涨憩大, 其中大潮涨憩表层海水 pH 在 6.8~7.5 之间的面积为 1.181  $\text{km}^2$ , 小潮涨憩表层 pH 范围 6.8~7.5 的面积 0.867  $\text{km}^2$ 。

## 2.3 海水中重金属含量随 pH 变化的响应

### 2.3.1 海水中重金属含量随 pH 变化的释放规律

金属离子的存在形式和含量与水体 pH 密切

相关, 大多数金属元素的离子态含量随 pH 的升高而降低。由表 2 结果可知, 各试验组中水体重金属的含量随 pH 变化较明显, 呈现 pH 越高、各重金属含量越低的变化趋势, 符合大多数金属离子与  $\text{OH}^-$  反应的一般规律。湛江湾天然海水 ( $\text{pH} = 8.02$ ) 中铬、铜、锌、镍、镉及铅的含量分别为 0.58  $\mu\text{g/L}$ 、1.51  $\mu\text{g/L}$ 、4.91  $\mu\text{g/L}$ 、0.47  $\mu\text{g/L}$ 、0.13  $\mu\text{g/L}$  和 0.68  $\mu\text{g/L}$ , 通过调试不同 pH 后, 铬、铜、锌、镍、镉及铜等含量均随 pH 的升高而降低, 其中当天然海水的 pH 降低至 5.0 时, 铬、铜、锌、镍、镉及铅等的含量分别增加到天然海水的 1.43、3.91、6.35、2.32、1.15 和 1.57 倍。其中, 湛江湾海水中铬、铜、锌、镍、铅等元素含量随 pH 变化的渐变规律明显, 镉的渐变规律不显著, 在所调查的 pH 范围内其含量变化不大, 可能是其含量较低的缘故。实验中还发现各试验缸的盐度随水体 pH 的升高略有降低, 从  $\text{pH} = 5.02$  的 30.9 缓降至  $\text{pH} = 8.92$  的 30.6, 平均每升高一个 pH 值, 盐度降低约 0.08。

取表 2 中数据绘制各金属元素随 pH 的变化曲线图, 可获得湛江湾海水中铬、铜、锌、铅、镍、汞等元素含量 pH 变化的响应方程和相应的相关系数(图 3)。从图 3 可以看出, 铬、锌、铅、镍等 4 元素含量随 pH 变化均遵循显著的线性衰减响应规律, 相应的相关系数均大于 0.9; 海水中铜的含量随 pH 的变化不遵循线性衰减规律, 当为三次方衰减关系时, 相关系数可大于 0.9; 由于镉含量过低, 其含量随 pH 的变化无递变规律, 故图 3 中未显示镉含量随 pH 变化的响应关系, 本研究后续内容对镉也不作讨论。

表 2 湛江湾海水在不同 pH 下各金属类元素含量

序号	pH	盐度	金属含量/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )					
			铬	铜	锌	镍	镉	铅
1#	5.02	30.9	0.83	5.90	31.17	1.09	0.15	1.07
2#	6.41	30.9	0.83	2.13	24.28	0.61	0.13	0.96
3#	6.90	30.8	0.79	1.48	13.18	0.37	0.13	0.75
4#	7.70	30.9	0.68	1.37	6.43	0.37	0.12	0.71
5#	8.02	30.7	0.58	1.51	4.91	0.47	0.13	0.68
6#	8.92	30.6	0.53	1.39	1.44	0.36	0.16	0.89

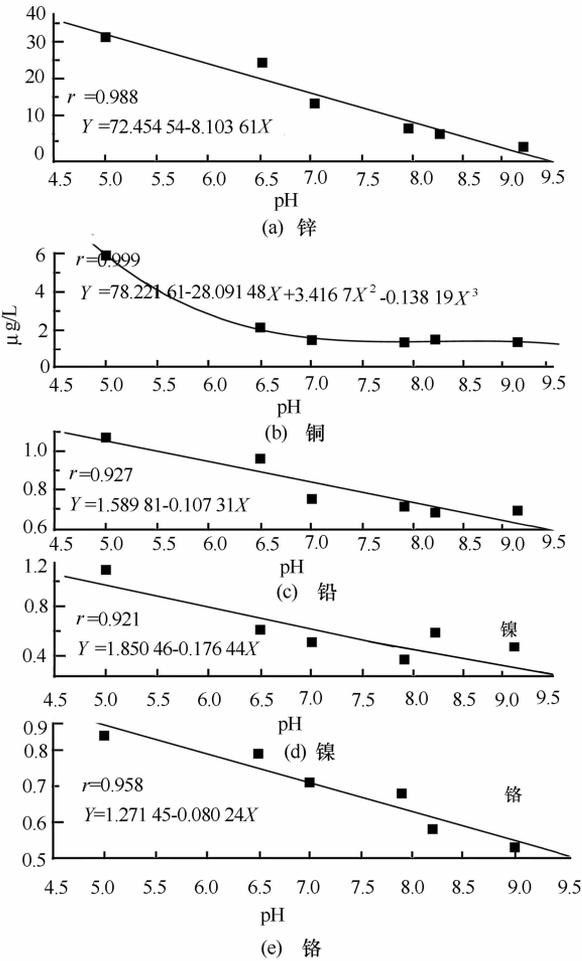


图3 湛江湾海水中各金属元素含量随 pH 变化的响应规律

### 2.3.2 湛江湾脱硫海水排放对海水中重金属影响范围和程度的预测

利用 ECOMSED 海洋模型, 根据湛江湾潮流特征及规划电厂的废水排放条件, 可计算规划电厂附近海域表层水体 pH 的全潮平均变化情况, 结合湛江湾海水中重金属含量随不同 pH 变化的响应方程, 可获得脱硫酸性废水排放对规划电厂附近表层水体中重金属溶出特征, 结果如表 3 和图 4 所示。

pH 全潮平均数值计算结果表明, 规划电厂脱硫酸性废水排放口位于潮汐强流区, 低 pH 水体随潮流流向呈带状扩散, 呈湾内宽而口门窄的变化态势; pH 呈显著降低的水体仅局限在规划电厂排水口附近海域, 其中, pH < 7.5 的影响范围为 0.87 km<sup>2</sup>, pH < 7.8 的影响范围为 3.63 km<sup>2</sup>, pH < 7.9 的影响范围为 15.58 km<sup>2</sup>, 水体每降低一个 pH 单位其面积将扩大 10<sup>2.8869</sup> km<sup>2</sup>; 规划电厂排放的酸性废水导致的第三类、第四类水质 (pH: 6.8~8.8, ΔpH > 0.2) 海域面积为 3.63 km<sup>2</sup>, 相对于约 190 km<sup>2</sup> 的湛江湾海域面, 影响范围非常有限。

从表 3 和图 4 还可以看出, 与全潮时 pH 的变化情形类似, 海水中各重金属元素的全潮平均溶出含量等值线覆盖范围也呈湾内宽而口门

表 3 脱硫酸性废水排放时湛江湾表层海水中重金属不同含量覆盖范围

项目	等值线 C	面积 A/km <sup>2</sup>	项目	等值线 C	面积 A/km <sup>2</sup>
pH	7.90	15.58	镍	0.45 μg/L	30.60
	7.80	3.63		0.46 μg/L	11.18
	7.50	0.87		0.48 μg/L	3.01
$\lg A = -2.8869pH + 1.3338$			$\lg A = -32.846C + 16.223$		
铬	0.64 μg/L	9.21	锌	8.0 μg/L	44.62
	0.65 μg/L	2.61		10.0 μg/L	2.08
	0.66 μg/L	1.53		12.0 μg/L	0.56
$\lg A = -38.978C + 25.858$			$\lg A = -0.4753C + 5.3253$		
铜	1.40 μg/L	3.64	铅	0.74 μg/L	21.20
	1.70 μg/L	0.08		0.75 μg/L	4.59
	—	—		0.77 μg/L	1.56
$\lg A = -5.5267C + 8.2985$			$\lg A = -15.631C + 12.294$		

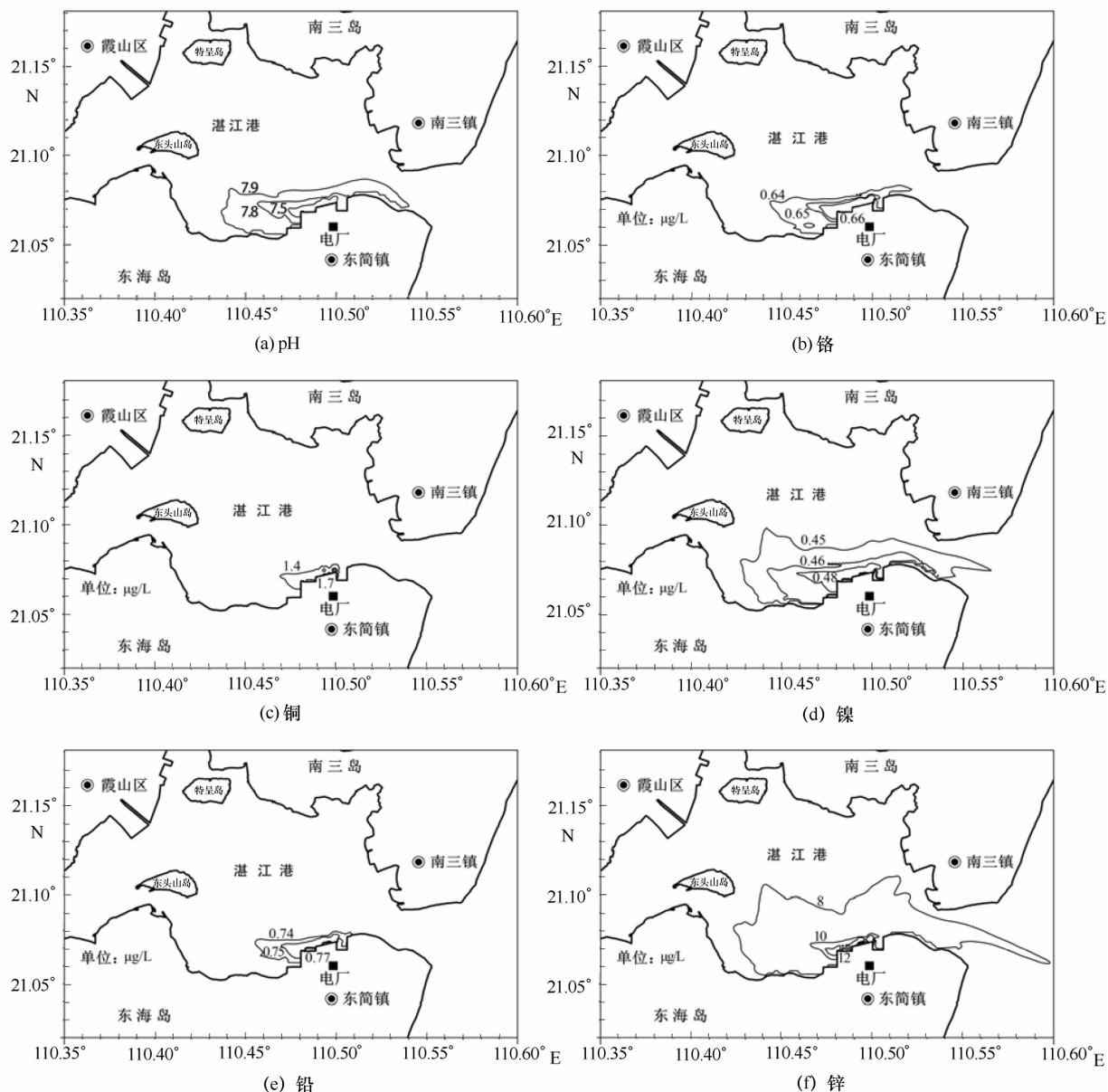


图4 脱硫酸性废水排放湛江湾表层海水中重金属溶出影响

窄的变化态势,这与规划电厂排水口附近地形和潮流分布特征有关。由于pH的降低引起水体溶解态金属含量的增加,不同种类的元素溶出的水体面积有所不同,大致遵循水体含量越高其溶出覆盖面积越小的变化趋势。以1 L水体溶出1  $\mu\text{g}$  金属离子计算,在所预测的铬、铜、镍、锌、铅等5个元素中,以铬覆盖的面积最大,达 $10^{38.978}$   $\text{km}^2$ ,镍次之,其次为铅和铜,锌最小,只有 $10^{0.4763}$   $\text{km}^2$ 。此外,各重金属溶出含量较高区域主要集中在规划电厂排水口附近,与脱硫酸性废水的持续排放密切相关,可见脱硫酸性废水的长期排放将对该区的环境质量造

成不可逆的影响。因此,对于采用海水烟气脱硫工艺的滨海电厂而言,既要严格控制外排废水的pH不能过低,还需严格限制外排废水重金属的超量排放。

### 3 结论

海水中金属离子的存在形式及含量与pH密切相关,大多数金属元素的离子态含量随pH的降低而升高,本次调查中除铜为三次方显著衰减规律外,铬、锌、铅、镍、汞等5元素含量随pH变化均遵循显著的线性衰减响应规律。ECOMSED模型数值计算结果表明,规

划电厂排放的酸性废水导致水体劣于第三类、第四类海水水质标准 ( $\text{pH}$ : 6.8~8.8,  $\Delta\text{pH}>0.2$ ) 的海域面积全潮平均为  $3.63 \text{ km}^2$ , 相对于约  $190 \text{ km}^2$  的湛江湾海域面积而言, 影响范围较小。pH 较低的海水中可溶出更多的金属离子态, 导致局部水体中溶解态金属含量增加, 规划电厂脱硫酸性废水排放将引起电厂排水口附近海水中铬、铜、锌、铅、镍等重金属元素大增, 但高含量主要集中在排水口附件水域, 相对于整个湛江湾而言, 有显著的影响程度和范围很小。实际上, 水体中金属的存在形态及其含量高低受多种物理化学因素的影响, 同时生物作用也参与其中, 但 pH 的高低是一个关键的影响因素, 本预测结果对了解规划电厂脱硫酸性废水排放对海水中重金属的溶出特征和环境影响具有相当大的参考价值。

### 参考文献

- [1] 张正斌. 海洋化学[M]. 青岛: 中国海洋大学出版社, 2004.
- [2] WU Zhaoxia. The flakt-hydro process: flue gas desulfurization by use of seawater [J]. International Journal of Environment and Pollution, 1999, 12(1): 67-72.
- [3] ZHAO Yi, MA Shuangchen, WANG Xiaoming, et al. Experimental and mechanism studies on seawater flue gas desulfurization [J]. Journal of Environmental Sciences, 2003, 15(1): 123-128.
- [4] OLKAWA K, YONGSIRI C, TAKEDA K, et al. Seawater flue gas desulfurization: its technical implications and performance results [J]. Environmental Process, 2003, 22(1): 67-73.
- [5] 姚彤. 海水烟气脱硫工艺在我国的应用状况及发展前景 [J]. 工程建设与设计, 2004 (8): 6-8.
- [6] 吕慧, 兰凤春. 海水法烟气脱硫工艺在国内火电厂的应用研究 [J]. 吉林电力, 2007, 34(4): 23-27.
- [7] 姚彤. 深圳西部电厂海水烟气脱硫工程及示范作用 [J]. 电力环境保护, 2000, 16(1): 1-6.
- [8] 王成. 海水烟气脱硫系统在深圳妈湾电厂的应用 [J]. 广东电力, 2001, 14(1): 33-35.
- [9] TOKUMURA M, BABA M, TAWFEEK H, et al. Neutralization of the acidified seawater effluent from the flue gas desulfurization process: Experimental investigation, dynamic modeling, and simulation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(18): 6339-6348.
- [10] 楚宪峰, 田建茹, 马立科, 等. 烟气海水脱硫温排水对海域环境的影响 [J]. 中国给水排水, 2008, 24(14): 102-105.
- [11] 郭娟, 袁东星, 陈进生, 等. 燃煤电厂海水脱硫工艺的排水对海域环境的影响 [J]. 环境工程学报, 2008, 2(5): 707-711.
- [12] 李希彬, 孙晓燕, 宋军, 等. 湛江湾三维潮汐潮流数值模拟 [J]. 海洋通报, 2011, 30(5): 509-517.
- [13] ROSATIA, MIYAKODA K. A general circulation model for upper ocean simulation [J]. Journal of Physical Oceanography, 1988, 18 (11): 1601-1626.
- [14] 苗庆生, 周良明, 邓兆青. 象山港电厂温排水的实测和数值模拟研究 [J]. 海岸工程, 2010, 29(4): 1-11.
- [15] 堵盘军, 胡克林, 孔亚珍, 等. ECOMSED 模式在杭州湾海域流场模拟中的应用 [J]. 海洋学报, 2007, 29(1): 7-16.
- [16] 林建伟. ECOMSED 模式在厦门湾海域潮流场模拟中的应用 [J]. 福建水产, 2008(2): 60-64.
- [17] 曹颖, 朱军政. 基于 FVCOM 模式的温排水三维数值模拟研究 [J]. 水动力学研究与进展, 2009, 24(4): 432-439.
- [18] 朱军政. 强潮海湾温排水三维数值模拟 [J]. 水力发电学报, 2007, 26(4): 56-60.