

# 燃煤烟气中单质汞的氧化吸收研究

刘盛余, 能子礼超, 赖 亮, 万书宇, 刘 沛, 曲 兵

(成都信息工程学院 资源环境系, 四川 成都 610225)

**摘 要:**在鼓泡反应器中对次氯酸钾氧化单质汞的规律进行了研究, 研究表明: 初始元素汞浓度的增加不利于  $\text{Hg}^0$  去除; 次氯酸钾初始浓度的增加、强酸条件均有利于  $\text{Hg}^0$  的去除; 反应温度不宜过高, 否则会阻碍  $\text{Hg}^0$  的去除; 次氯酸钾在酸性环境中性和中性环境中氧化单质汞的机理不同, 而在强碱性环境中次氯酸钾基本上不能氧化单质汞。

**关键词:** 烟气; 单质汞; 氧化; 吸收; 次氯酸钾

**中图分类号:** TQ534.9; X701 **文献标志码:** A

## Removal of elemental mercury by oxidation from flue gas

LIU Sheng-yu, NENGZI Li-chao, LAI Liang, WAN Shu-yu, LIU Pei, QU Bing

(Department of Resource & Environment, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China)

**Abstract:** The oxidation law of elemental mercury using  $\text{KClO}$  oxidant was studied in the bubble reactor. The effects of initial oxidizing solution concentration, reaction temperature, pH and mercury concentration in the inlet of the reactor on mercury oxidative absorption in  $\text{KClO}$  were investigated. The results indicate that higher concentrations of  $\text{KClO}$  favor  $\text{Hg}^0$  removal, with a greater efficiency observed in acidic than in alkaline solution. High temperature inhibits  $\text{Hg}^0$  absorption in aqueous absorbent. The pH value increases during the reaction process, and the reaction system depletes  $\text{H}^+$  or produces  $\text{OH}^-$ . In conclusion, the major influencing factors on the levels of  $\text{Hg}^0$  removal are pH and chlorite concentration in solution.

**Key words:** flue gas; elemental mercury; oxidation; adsorption;  $\text{KClO}$

汞是“三致”物质(致癌、致畸形、致突变),也是优先控制污染物之一。全球每年排放到大气中的汞总量约为5 000 t,其中4 000 t是人为的结果,而燃煤过程中汞的排放量占30%以上<sup>[1]</sup>。单质汞( $\text{Hg}^0$ )是燃煤烟气中汞的主要形式之一,它具有较高的挥发性和较低的水溶性,极易在大气中通过长距离的大气运输形成全球性的汞污染,它在大气中的平均停留时间长达0.5~2.0 a<sup>[2-4]</sup>,是最难控制的形态之一,也是燃煤烟气脱汞的难点。

目前烟气脱汞方法分为干法和湿法,即吸附法和氧化吸收法<sup>[5]</sup>。活性炭吸附法成本较高,需对吸附剂再生<sup>[6-7]</sup>,运行费用较高;氧化吸收法主要是利用现有的脱硫装置(WFGD)同时脱硫脱汞,实现多污染物联合控制,被认为是最适合中国国情的一种烟气脱

汞方法。但是由于脱硫装置只能脱除氧化形式的汞,对单质汞基本没有脱除效果,为此许多研究者向烟气中添加氧化剂,将单质汞  $\text{Hg}^0$  氧化成  $\text{Hg}^{2+}$ ,增加汞的去除率。

目前用于氧化脱汞的氧化剂  $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{NaClO}_2$ (或  $\text{KClO}_2$ )、 $\text{NaClO}_3$ (或  $\text{KClO}_3$ )、 $\text{NaClO}_4$ (或  $\text{KClO}_4$ )、 $\text{O}_3$ 等<sup>[8-11]</sup>。次氯酸钾是一种氧化剂,在酸性条件( $\text{H}^+$ 浓度为1 mol/L)下  $\text{KClO}/\text{Cl}^-$ 的标准电极电势值为1.47 V,而  $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0$ 的标准电极电势为0.85 V<sup>[5]</sup>,因此,次氯酸钾在适当的条件下可以氧化去除单质汞  $\text{Hg}^0$ ,目前未见用  $\text{KClO}$  氧化单质汞的相关报道。

针对这一现状,本文主要用实验的方法对次氯酸钾氧化去除燃煤烟气中单质汞的转化率的影响因素

(烟气中单质汞浓度、次氯酸钾吸收液浓度、次氯酸钾吸收液 pH 值以及次氯酸钾吸收单质汞时的反应温度)进行了研究,以期对燃煤烟气中汞的反应机理的理解和控制方法的设计提供参考依据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验过程及实验装置

实验装置如图 1 所示。氮气作为载气通过转子流量计将汞渗透管挥发的元素汞带出进入反应器中,反应器有效容积为 500 mL,吸收后的尾气通过高锰酸钾溶液吸收净化后外排。

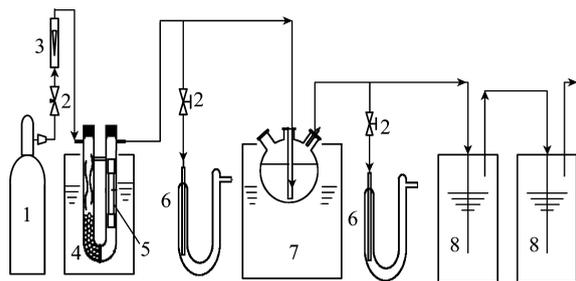


图 1 实验装置

Fig. 1 Schematic diagram of experiment apparatus

1—氮气;2—阀门;3—流量计;4—恒温水浴;5—汞渗透管;6—采样管;7—反应器;8—尾气吸收

先将 350 mL 的次氯酸钾溶液加入反应器,在采样管中加入 20 mL 吸收液,分别为  $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10\%$ ,  $w(\text{KMnO}_4) = 4\%$ , 打开氮气阀门以及恒温水浴锅,调节气体流量和水浴锅温度,钢瓶中的氮气作为载气通过 U 型管,将汞渗透管挥发出来的元素汞带出,通过反应器,尾气用高锰酸钾溶液吸收净化后放空,稳定 0.5 h 后,气体通路转向采样管采样,取样时间为 5 min,取样结束后放空,当气体通入反应器时开始计时,每隔一定时间采一次样。

### 1.2 实验分析方法

汞浓度采用原子荧光光度法(AFS-820 原子荧光光度计)进行测定(图 2),采样管中的高锰酸钾吸收溶液在分析之前先转入 50 mL 的比色管中,并用质量分数为 10% 的盐酸羟胺 + 10% 氯化钠溶液还原其中过量的高锰酸钾,标定到 50 mL,分析时先取其中的 2.5 mL 于 100 mL 的容量瓶中,加入 5 mL 浓硝酸后标定,待测。通过测定进入鼓泡反应器前后单质汞的浓度,得到单质汞的氧化去除率为

$$\eta = \frac{C_{\text{inlet}} - C_{\text{outlet}}}{C_{\text{inlet}}}$$

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 初始汞浓度对单质汞去除率的影响

实际燃煤烟气由于燃烧方式、煤种、空气污染控

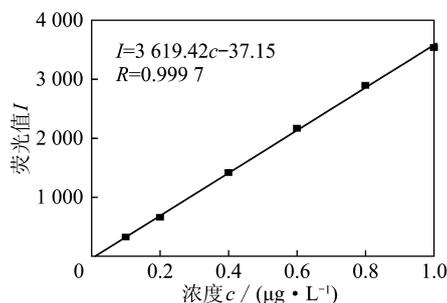


图 2 汞的标准曲线

Fig. 2 HgCl<sub>2</sub> standard solution

制设施的不同,含汞量也相差很大,为此考察汞进口浓度变化对汞氧化去除率的影响。实验中汞的进口浓度的变化是通过改变汞渗透管温度来改变初始汞质量浓度,汞渗透管温度高,汞的渗透速率增大。实验结果如图 3 所示。

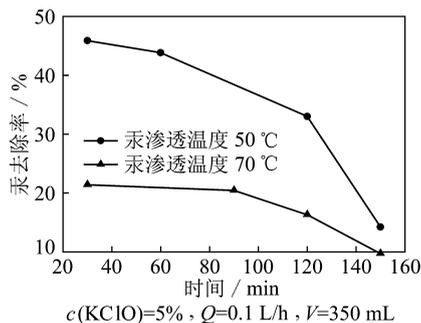


图 3 初始汞浓度对单质汞去除率的影响

Fig. 3 Effect of initial mercury concentration on Hg<sup>0</sup> removal

从实验结果看,汞的氧化去除率随汞的进口浓度增大而降低,当汞渗透管温度是 70 °C 时,其氧化去除率为 21.4%,当汞渗透管温度是 50 °C 时,其氧化去除率增加到 45.9%。尽管汞渗透管温度升高,汞渗透速率加快,气相中汞浓度增大,汞在气相中的传质速率加快,但是其加快反应的速率比不上汞进口浓度的增加的速率,因此总体上看汞的氧化去除率随汞的进口浓度增大而降低。

另外,由图 3 还可以看出,随着时间的增加,汞的去除率都是降低,这是由于随着时间的增加,吸收液的浓度降低,氧化速率减小。

### 2.2 初始次氯酸钾浓度对单质汞去除率的影响

图 4 为不同次氯酸钾浓度对单质汞 Hg<sup>0</sup> 的氧化去除率的影响。

由图 4 可以看出,单质汞 Hg<sup>0</sup> 的氧化去除率随次氯酸钾浓度的增加而增加。当 KClO 浓度分别为 0.5%、5.0%、10.0% 时,相应的单质汞氧化去除率分别为 17.20%、21.42%、30.14%。由图 4 还可以看出,次氯酸钾对单质汞 Hg<sup>0</sup> 的去除效率随着反应时间的增加而下降,在反应过程中,KClO 浓度减小,氧化

反应速率减慢,去除率降低。当 KClO 浓度为 10.0%,反应时间  $t=30、60、90、120$  min 时,相应的氧化去除率分别为 30.14%、25.20%、21.97%、18.18%。

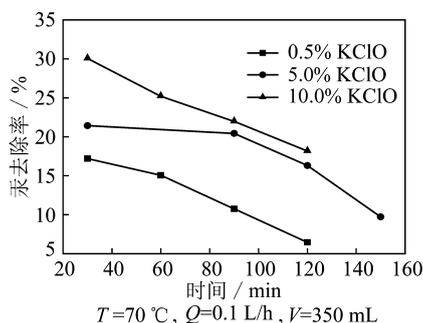


图4 初始次氯酸钾浓度对单质汞去除率的影响

Fig. 4 Effect of KClO concentration on  $Hg^0$  removal

### 2.3 pH 值对单质汞去除率的影响

单质汞氧化系统中 pH 值对次氯酸钾氧化能力影响非常显著,溶液初始 pH 值的不同对单质汞  $Hg^0$  的氧化去除率相差很大,实验考查了不同初始 pH 值对单质汞的氧化去除效果的影响,实验结果如图 5 所示。

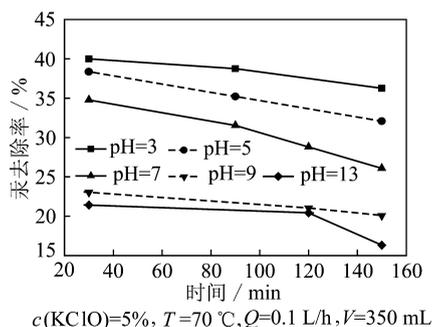


图5 初始 pH 值对单质汞去除率的影响

Fig. 5 Effect of initial pH on  $Hg^0$  removal

由图 5 可以看出,反应时间  $t=30$  min,当次氯酸钾溶液的 pH = 3、5、7、9、13 时,相应的单质汞  $Hg^0$  去除率分别为 40.00%、38.36%、34.78%、23.03%、21.42%。当次氯酸钾溶液的 pH = 3 时,去除率最大为 40.00%,随着 pH 值的增加,去除率明显降低。一般物质在碱性条件下氧化性都降低,由 HClO 电极电势得出酸性( $H^+$ 浓度为 1 mol/L)HClO/ $Cl^-$ 的标准电极电势值为 1.47 V,而碱性条件下( $pH=14$ ) $ClO^-/Cl^-$ 的电极电势值为 0.841 V。 $ClO^-$ 的氧化性随溶液中  $H^+$ 浓度的升高而升高,随溶液中  $OH^-$ 浓度的升高而降低。即次氯酸钾的氧化还原电位主要受 pH 值控制,随着 pH 值的降低而升高。因此在酸性条件下,次氯酸钾的氧化性更强,对单质汞的去除率更高。

由图 5 还可以看出,在低 pH 值氧化系统中,随

时间的增加单质汞的氧化去除率降低的速率更缓,保持高氧化去除率的时间大大延长。当  $pH=3$ ,经过 2.5 h 后单质汞的氧化去除率从 40% 降为 35%;当  $pH=7$  时,经过 2.5 h 后单质汞的氧化去除率从 34.7% 降为 25%。

### 2.4 反应温度对单质汞去除率的影响

反应温度对单质汞  $Hg^0$  去除率的影响如图 6 所示。由图 6 可知,在反应时间  $t=30$  min 时,当反应温度由 10 °C 升高到 30 °C 时,单质汞氧化去除率从 21.42% 上升到 30.21%。而当反应温度继续上升到 70 °C 时,单质汞氧化去除率没有升高,反而降低到 17.14%。

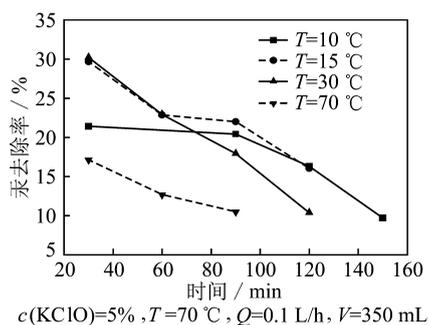


图6 反应温度对单质汞去除率的影响

Fig. 6 Effect of reaction temperature on  $Hg^0$  removal

增加反应温度可以提高反应物的反应活化能,从而提高单质汞的去除率,但  $Hg^0$  溶解度却急剧下降, $Hg^0$  在 25 °C 和 55 °C 水中的溶解度分别为  $1.1 \times 10^{-6}$  和  $2.7 \times 10^{-7}$ ,从而反应速率也降低了。

### 3 次氯酸钾氧化单质汞机理的探讨

次氯酸钾的氧化还原电势随溶液中 pH 值的变化而有较大幅度的变化。次氯酸钾在强酸性环境中( $H^+$ 浓度为 1 mol/L)其氧化还原电势为 1.47 V,而在强碱性环境中( $pH=14$ )其氧化还原电势为 0.841 V,而  $Hg^{2+}/Hg^0$  的标准电极电势为 0.85 V,因此,在强碱性环境中次氯酸钾基本上不能氧化单质汞。

次氯酸钾在酸性溶液中氧化单质汞的反应为



次氯酸钾在中性溶液中氧化单质汞的反应为



为验证此反应机理的可能性,在试验中分别对初始  $pH=3、5$  时,次氯酸钾氧化单质汞过程中 pH 进行了在线监测,其结果如图 7 所示。由图 7 可以看出,随次氯酸钾氧化单质汞的进行,溶液 pH 值在升高,说明在酸性环境中,反应体系消耗了  $H^+$  或产生了

$\text{OH}^-$ ,因此上述2个反应是成立的。

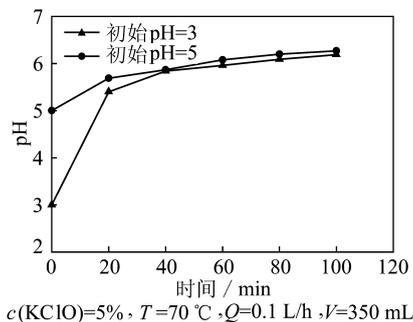


图7 反应过程中pH值的变化

Fig. 7 Varieties of pH in the reaction process

## 4 结 论

(1)次氯酸钾在适当的条件下可以氧化去除单质汞,其氧化去除率随汞进口浓度的增加而降低,随反应温度的升高先增加后降低,随pH值的升高而降低。

(2)次氯酸钾在酸性环境中性和中性环境中氧化单质汞的机理不同,而在强碱性环境中次氯酸钾基本上不能氧化单质汞。

### 参考文献:

- [1] 任建莉,周劲松,骆仲泐,等. 燃煤电站汞排放量的预测模型[J]. 动力工程,2005,25(4):587-592.  
Ren Jianli, Zhou Jinsong, Luo Zhongyang, et al. Forecasting model for mercury emission by coal-fired power plants[J]. Power Engineering,2005,25(4):587-592.
- [2] 刘晶,刘迎晖,贾晓红,等. 燃煤烟气中汞形态分析的实验研

究[J]. 环境化学,2003,22(2):172-176.

Liu Jing, Liu Yinghui, Jia Xiaohong, et al. Mercury speciation in coal fired flue gas[J]. Environmental Chemistry, 2003, 22(2): 172-176.

- [3] Constance L S, Adel F S, Taofang Z, et al. Gas-phase transformations of mercury in coal-fired power plants[J]. Fuel Processing Technology, 2000(63):197-213.
- [4] Sung J L, Yong C S, Ha N J, et al. Speciation and mass distribution of mercury in a bituminous coal-fired power plant[J]. Atmospheric Environment, 2006(40):2215-2224.
- [5] Pavlish J H, Sondreal E A, Mann M D, et al. Status review of mercury control options for coal-fired power plants[J]. Fuel Processing Technology, 2003, 82(2/3):89-165.
- [6] Takefumi M, Shengji W, Md A U, et al. Characteristics of the mercury vapor removal from coal combustion flue gas by activated carbon using  $\text{H}_2\text{S}$  [J]. Fuel, 2005, 84:1968-1974.
- [7] Karatza D, Lancia A, Musmarra D, et al. Study of mercury absorption and desorption on sulfur impregnated carbon[J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2000, 21:150-155.
- [8] Zhao L L, Rochelle G T. Hg absorption in aqueous permanganate [J]. AIChE Journal, 1999, 42(12):3559-3562.
- [9] 陶国辉. 氯化除汞技术在锌冶炼烟气制酸中的应用[J]. 湖南有色金属, 2004, 20(3):12-14.  
Tao Guohui. Application of mercury-removal by chlorination in making acid in Zhuzhou smelter [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2004, 20(3):12-14.
- [10] Zheng C, Liu J, Liu Z H, et al. Kinetic mechanism studies on reactions of mercury and oxidizing species in coal combustion[J]. Fuel, 2005, 84:1215-1220.
- [11] Vander V R, Akkerhuis J, Feron P, et al. Removal of mercury from gas streams by oxidative membrane gas absorption[J]. Journal of Membrane Science, 2001, 187(1/2):151-157.