

湿法烟气脱硫浆液中汞再释放特性研究

陈传敏, 张建华, 俞立

(华北电力大学环境科学与工程学院, 河北省 保定市 071003)

Study on the Characteristics of Mercury Reemission From Wet Flue Gas Desulfurization Solution

CHEN Chuanmin, ZHANG Jianhua, YU Li

(School of Environmental Science & Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, Hebei Province, China)

ABSTRACT: Hg^{2+} captured by wet flue gas desulfurization (WFGD) systems can easily be reduced by reducing substances such as S(IV) (SO_3^{2-} or HSO_3^{2-}) and results in emissions of elemental mercury (Hg^0). The reemission of Hg^0 would lead to a damping of the total mercury removal efficiency by WFGD systems. The effects of SO_3^{2-} concentration, sulfite-to-bisulfite ratio, pH, temperature, and Cl^- concentration on the characteristics of Hg^{2+} reduction and Hg^0 reemission were studied by bubble reactor. The experimental results indicate that the Hg^0 reemission rate from WFGD liquors increases with decreasing the total S(IV) concentration and pH of solution, increasing sulfite-to-bisulfite ratio and temperature. So the Hg^0 reemission from WFGD system can be reduced or slowed by increasing the total S(IV) concentration and pH, decreasing the sulfite-to-bisulfite ratio, and lowering the temperature. The investigations provide theoretical basis for industrial application of simultaneous mercury control in WFGD systems.

KEY WORDS: wet flue gas desulfurization; mercury removal; Hg^{2+} reduction; reemission; sulfite

摘要: 在湿法烟气脱硫系统中由于还原性物质如亚硫酸根离子的存在使得被捕集的 Hg^{2+} 又以 Hg^0 的形态排出, 导致湿法烟气脱硫(wet flue gas desulfurization, WFGD)系统的脱汞效率降低。该文利用鼓泡反应器, 研究了 SO_3^{2-} 浓度、 $\text{SO}_3^{2-}/\text{HSO}_3^{2-}$ 比值、浆液 pH 值、反应温度、 Cl^- 浓度对湿法烟气脱硫浆液中 Hg^{2+} 还原和 Hg^0 再释放特性的影响。实验结果表明, Hg^0 再释放速率随着浆液中 S(IV)浓度的降低、pH 值降低、 $\text{SO}_3^{2-}/\text{HSO}_3^{2-}$ 比值的增大、反应温度的升高而

增大。通过提高浆液 pH 值、增加 S(IV)浓度、降低 $\text{SO}_3^{2-}/\text{HSO}_3^{2-}$ 比值、降低反应温度可以抑制或者减缓湿法烟气脱硫浆液中 Hg^0 再释放, 为 WFGD 同时控制煤燃烧过程中的汞奠定应用基础。

关键词: 湿法烟气脱硫; 脱汞; Hg^{2+} 还原; 再释放; 亚硫酸盐

0 引言

汞作为一种剧毒、高挥发性、在生物体内易于沉积且迟滞性长的物质, 在环保领域越来越受到重视。在人类活动中, 化石燃料燃烧是汞排放的最大来源, 采取措施控制燃煤产生的汞成为各国关注的焦点。目前所研究的脱汞的方法主要集中在 2 个方面^[1-2]: 吸附剂喷射技术^[3-5]以及利用现有的空气污染控制装置为基础的同时脱汞方法^[6-9]。吸附剂喷射技术虽具有较高的脱汞效率, 但其成本很高, 吸附剂后续处理难, 若处理不当易造成二次污染。利用现有污染控制装置脱汞的方法在这一方面具有相对大的优势。在中国, 由于烟气脱硫脱硝技术起步较晚, 很多电厂都只有湿法烟气脱硫装置, 没有为脱汞装置预留空间。同时, 中国的燃煤电厂中, 采用石灰石石膏湿法烟气脱硫的机组占到 90%左右, 因此, 在现有的湿法烟气脱硫装置中实现同时脱汞具有重要的实用价值和理论意义。

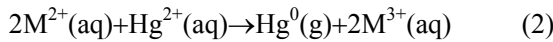
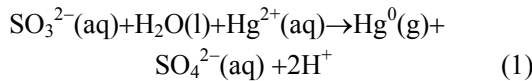
美国环保局(Enviroment Protection Agency, EPA)和美国能源部(Department of Energy, DOE)现场测试数据表明: 湿法烟气脱硫(wet flue gas desulfurization, WFGD)装置对汞的脱除效率在 0%~74%范围内。脱除效率不高的主要原因是燃煤产生的烟气中气态汞主要以 2 种形态存在, 即单质汞 Hg^0 和氧化态汞(一般为 Hg^{2+})。 Hg^{2+} 易溶于水, 在

基金项目: 国家自然科学基金项目(51076045); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目。

Project Supported by National Natural Science Foundation of China (51076045); Fundamental Research Funds for the Central Universities.

WFGD 系统中,无论是用石灰或石灰石作为吸收剂,都可将烟气中 80%~95%的 Hg^{2+} 除去。但对于不溶于水的 Hg^0 , 捕捉效果不显著^[6,9-11]。

此外,烟气中的 Hg^{2+} 被 WFGD 浆液吸收后,由于浆液中的 S(IV)和金属离子(如铁、锰、镍、钴、锡等)对 Hg^{2+} 的还原作用,最初已经被 WFGD 脱硫浆液捕捉的 Hg^{2+} 又以 Hg^0 的形态排出,进而导致在 FGD 出口 Hg^0 浓度升高,这就是汞的再释放,从而导致 WFGD 系统脱汞效率进一步降低^[12-18]。主要反应为:

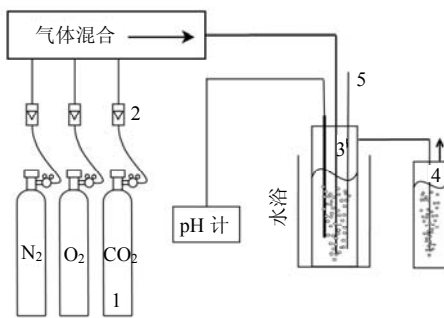


本文主要研究湿法烟气脱硫浆液中二价汞的再释放特性,探讨湿法烟气脱硫浆液中影响汞再释放的主要因素,从而为 WFGD 同时控制煤燃烧过程中的汞奠定应用基础。

1 实验装置及仪器

1.1 实验装置

实验装置如图 1 所示,主要由以下几部分组成:模拟烟气产生部分,鼓泡反应器,水浴加热系统,尾气处理装置等。模拟烟气由 79% N_2 、6% O_2 和 15% CO_2 气体组成。高压气瓶中的气体通过转子流量计在气体混合室混合后进入鼓泡反应器,在反应器内进行气液充分接触,将浆液中被还原的 Hg^0 携带出来,最后的尾气用吸收瓶吸收净化。



1—气体钢瓶; 2—转子流量计; 3—鼓泡反应器; 4—取样系统; 5—尾气处理装置。

图 1 实验系统示意图

Fig. 1 Schematic of the experiment system

1.2 仪器及方法

根据实验条件控制不同的温度及 pH 值,在缓冲溶液中预先加入 20 $\mu g/L$ Hg^{2+} , 然后分别加入一定浓度的 SO_3^{2-} 、 Cl^- 、 Fe^{2+} 等,同时将 1 L/min 的模拟烟气通入鼓泡反应器, Hg^{2+} 在鼓泡反应器中被还原为 Hg^0 , 通过取样系统从鼓泡反应器中取样,通过

QM201 型冷原子荧光测汞仪测量 Hg^{2+} 浓度,从而得出鼓泡反应器浆液中 Hg^{2+} 浓度,确定其再释放特性。缓冲溶液由磷酸和 $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ 配制而成。QM201 型冷原子荧光测汞仪最低检出浓度为 0.05 $\mu g/L$ 。

2 结果与讨论

2.1 SO_3^{2-} 浓度对 Hg^0 再释放的影响

为了考察 SO_3^{2-} 对脱硫浆液中 Hg^{2+} 的影响,采用往缓冲溶液中添加 Hg^{2+} 和 SO_3^{2-} 进行 Hg^{2+} 再释放实验。反应温度为 $T=55^\circ C$ 、浆液 $pH=5.5$ 、初始 Hg^{2+} 浓度为 20 $\mu g/L$, SO_3^{2-} 浓度分别选取 1、2、5、10 mmol/L。实验结果见图 2。由此可以看出,由于 Hg^{2+} 被还原为 Hg^0 而导致 Hg^0 再释放,浆液中的 Hg^{2+} 浓度随着时间的延长迅速降低, Hg^0 再释放速率随着浆液中 SO_3^{2-} 浓度的升高而降低。当 SO_3^{2-} 浓度为 1 mmol/L 时,在 20 和 120 min 时,分别有 26.7% 和 76.7% 的 Hg^{2+} 被还原为 Hg^0 而释放; 而当 SO_3^{2-} 浓度为 10 mmol/L 时,在 20 和 120 min 时, Hg^0 的释放率分别为 8.9% 和 21.4%。

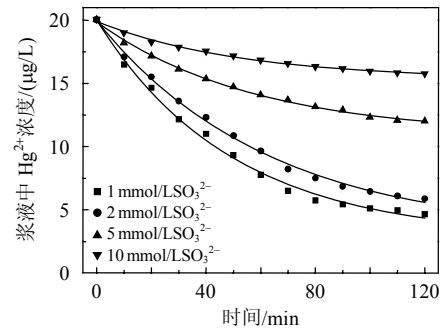
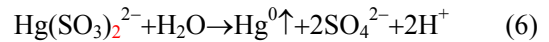
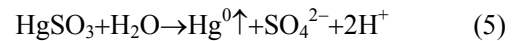
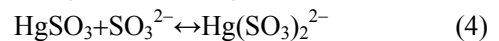
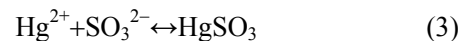


图 2 SO_3^{2-} 浓度对 Hg^0 再释放的影响

Fig. 2 Effect of SO_3^{2-} concentration on the Hg^0 reemission

研究表明, Hg^0 再释放途径是首先 Hg^{2+} 和 SO_3^{2-} 形成 $Hg \cdot S(IV)$ 络合物, $Hg \cdot S(IV)$ 络合物再分解释放出 Hg^0 ^[19-20]:



当 SO_3^{2-} 浓度较低时, Hg^{2+} 与 SO_3^{2-} 络合的主要产物是 $HgSO_3$; 而当 SO_3^{2-} 浓度较高时, Hg^{2+} 与 SO_3^{2-} 络合主要形成 $Hg(SO_3)_2^{2-}$ 。与 $Hg(SO_3)_2^{2-}$ 相比, $HgSO_3$ 分解释放出 Hg^0 的速度要快的多^[12,14]。随着 SO_3^{2-} 浓度的升高形成 $Hg(SO_3)_2^{2-}$ 也就越多, 因此, Hg^0 再释放速率随着浆液中 SO_3^{2-} 浓度的升高而降低。

2.2 SO_3^{2-}/HSO_3^{2-} 比值对 Hg^0 再释放的影响

图 3 是不同 SO_3^{2-}/HSO_3^{2-} 比值下 Hg^0 的释放速

率随时间的变化。反应温度为 $T=55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH}=5.5$ 、 $\text{S(IV)}(\text{SO}_3^{2-}$ 和 $\text{HSO}_3^{2-})$ 总浓度为 1 mmol/L 、初始 Hg^{2+} 浓度为 $20\text{ }\mu\text{g/L}$ 。可以看出,随 $\text{SO}_3^{2-}/\text{HSO}_3^{2-}$ 比值增大, Hg^0 的释放速率增大。 $\text{SO}_3^{2-}/\text{HSO}_3^{2-}$ 比值为 $0:1$ 、 $0.2:0.8$ 、 $0.4:0.6$ 、 $0.8:0.2$ 和 $1:0$ 时, 120 min 时 Hg^0 的释放率分别为 40.5% 、 56.6% 、 63.8% 、 68.6% 和 76.7% 。

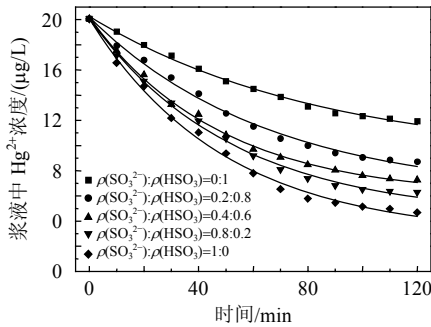


图3 SO_3^{2-} 浓度对 Hg^0 再释放的影响

Fig. 3 Effect of $\text{SO}_3^{2-}/\text{HSO}_3^{2-}$ ratio on the Hg^0 reemission

2.3 pH值对 Hg^0 再释放的影响

图4是不同pH值下 Hg^0 的释放速率随时间的变化。反应温度为 $T=55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 SO_3^{2-} 浓度为 1 mmol/L 、初始 Hg^{2+} 浓度为 $20\text{ }\mu\text{g/L}$ 。可以看出,在不同pH条件下, Hg^{2+} 的浓度都是随时间的推移而下降的,但是高pH值时, Hg^{2+} 浓度下降速度明显低于低pH值, pH值为 4.0 、 5.5 、 8.0 时, 120 min 时 Hg^0 的释放率分别为 84.1% 、 76.7% 和 49.8% 。在高pH值时,由于较多的 Hg^{2+} 与 OH^- 形成 $\text{Hg}(\text{OH})^+$ 或者 $\text{Hg}(\text{OH})_2$, $\text{Hg}(\text{OH})^+$ 和 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 相对比较稳定,不易分解释放出 $\text{Hg}^{0[12]}$,所以在高pH值下, Hg^0 的释放速率较低。

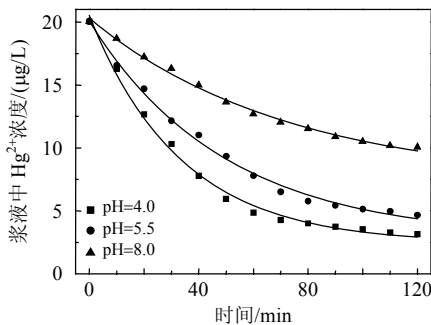


图4 pH值对 Hg^0 再释放的影响

Fig. 4 Effect of pH on the Hg^0 reemission

2.4 反应温度对 Hg^0 再释放的影响

图5是不同温度下 Hg^0 的释放速率随时间的变化。pH=5.5、 SO_3^{2-} 浓度为 1 mmol/L 、初始 Hg^{2+} 浓度为 $20\text{ }\mu\text{g/L}$ 。可以看出,随温度的升高, Hg^0 的释放速率增大。温度为 45 、 55 、 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 120 min 时 Hg^0 的释放率分别为 60.2% 、 76.7% 和 84.0% 。

2.5 Cl^- 浓度对 Hg^0 再释放的影响

图6表示反应温度为 $T=55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH}=5.5$ 、 SO_3^{2-} 浓度为 1 mmol/L 、初始 Hg^{2+} 浓度为 $20\text{ }\mu\text{g/L}$ 时,加入不同浓度的 Cl^- ,浆液中 Hg^{2+} 的浓度随时间的变化曲线。从图6可以看出, Cl^- 抑制 Hg^0 的再释放,随着浆液中 Cl^- 浓度的升高, Hg^0 的再释放速率降低。 Cl^- 浓度为 0 、 10 、 100 、 250 mmol/L 时, 120 min 时 Hg^0 的释放率分别为 76.7% 、 73.0% 、 62.2% 和 48.3% 。

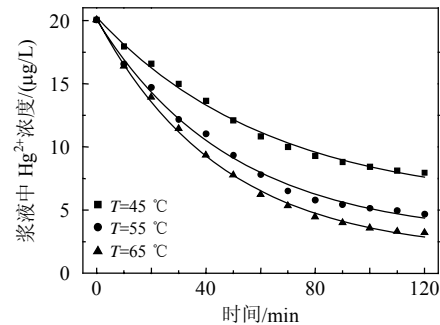


图5 温度对 Hg^0 再释放的影响

Fig. 5 Effect of temperature on the Hg^0 reemission

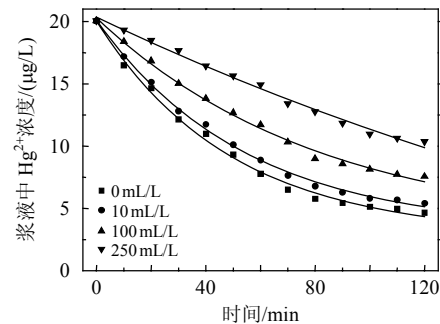
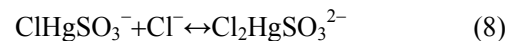


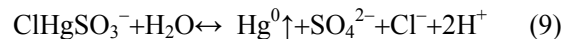
图6 Cl^- 浓度对 Hg^0 再释放的影响

Fig. 6 Effect of Cl^- concentration on the Hg^0 reemission

Cl^- 加入后会与 HgSO_3 形成新的络合物 ClHgSO_3^- 和 $\text{Cl}_2\text{HgSO}_3^{2-}$ [12]:



ClHgSO_3^- 可以进一步分解释放出 Hg^0 (式9),但是与 HgSO_3 和 $\text{Hg}(\text{SO}_3)^{2-}$ 相比, ClHgSO_3^- 分解释放出 Hg^0 的速度慢 [12],所以 Cl^- 加入减缓了 Hg^0 的再释放速率。当 Cl^- 浓度较高时, ClHgSO_3^- 进一步与 Cl^- 络合形成 $\text{Cl}_2\text{HgSO}_3^{2-}$, $\text{Cl}_2\text{HgSO}_3^{2-}$ 相对比较稳定,很难分解释放出 $\text{Hg}^{0[14]}$,这就是 Hg^0 的再释放速率随浆液中 Cl^- 浓度增大而降低的原因。



3 结论

利用鼓泡反应器,研究了湿法烟气脱硫浆液中

Hg²⁺还原和 Hg⁰再释放特性。结果表明 Hg⁰再释放速率随着浆液中 SO₃²⁻浓度的降低、pH 值降低、SO₃²⁻/HSO₃²⁻比值的增大、反应温度的升高而增大。提高浆液 pH 值、增加 S(IV)浓度、降低 SO₃²⁻/HSO₃²⁻比值、降低反应温度可以抑制或者减缓湿法烟气脱硫浆液中 Hg⁰再释放。Hg⁰再释放途径主要是通过 Hg²⁺和 S(IV)首先形成 Hg-S(IV)络合物，然后 Hg-S(IV)络合物分解释放出 Hg⁰。Cl⁻可以显著减缓 Hg²⁺还原和 Hg⁰再释放，主要是由于 Cl⁻和 Hg-S(IV)络合物之间形成了更难分解的新络合物 ClHgSO₃⁻和 Cl₂HgSO₃²⁻。

参考文献

- [1] Srivastava R K, Hutson N, Martin B, et al. Control of mercury emissions from coal-fired electric utility boilers[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(5): 1385-1393.
- [2] 徐稳定, 石林, 耿曼. 燃煤电厂烟气中汞控制技术概况[J]. *电站系统工程*, 2006, 22(6): 1-4.
Xu Wending, Shi Lin, Geng Man. Research reviews of mercury control technologies for coal-fired power plants[J]. *Power System Engineering*, 2006, 22(6): 1-4(in Chinese).
- [3] 赵毅, 刘松涛, 马宵颖, 等. 改性钙基吸附剂的汞吸附特性实验研究[J]. *中国电机工程学报*, 2009, 29(8): 50-54.
Zhao Yi, Liu Songtao, Ma Xiaoying, et al. Experimental investigation on mercury adsorption characteristics by modified Ca-based sorbent [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2009, 29(8): 50-54(in Chinese).
- [4] 赵鹏飞, 郭欣, 郑楚光. 活性炭及氯改性活性炭吸附单质汞的机制研究[J]. *中国电机工程学报*, 2010, 30(23): 40-44.
Zhao Pengfei, Guo Xin, Zheng Chuguang. Investigating the mechanism of elemental mercury binding on activated carbon and chlorine-embedded activated carbon[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2010, 30(23): 40-44(in Chinese).
- [5] 赵毅, 刘松涛, 马宵颖, 等. 改性粉煤灰吸收剂对单质汞的脱除研究[J]. *中国电机工程学报*, 2008, 28(20): 55-60.
Zhao Yi, Liu Songtao, Ma Xiaoying, et al. Removal of elemental Hg by modified fly ash absorbent[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2008, 28(20): 55-60(in Chinese).
- [6] 鲍静静, 印华斌, 杨林军, 等. 湿法烟气脱硫系统的脱汞性能研究[J]. *动力工程*, 2009, 29(7): 664-670.
Bao Jingjing, Yin Huabin, Yang Linjun, et al. Demercuration performance of wet flue gas desulfurization systems[J]. *Journal of Power Engineering*, 2009, 29(7): 664-670(in Chinese).
- [7] 赵毅, 陈周燕, 汪黎东, 等. 湿式烟气脱硫系统同时脱汞研究[J]. *环境工程学报*, 2008, 2(1): 64-69.
Zhao Yi, Chen Zhouyan, Wang Lidong, et al. Study on simultaneous removal of SO₂ and Hg in wet flue gas desulfurization[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2008, 2(1): 64-69(in Chinese).
- [8] 王运军, 段钰锋, 杨立国, 等. 湿法烟气脱硫装置和静电除尘器联合脱除烟气中汞的试验研究[J]. *中国电机工程学报*, 2008, 28(29): 64-69.
Wang Yunjun, Duan Yufeng, Yang Liguang, et al. Experimental study on mercury removal by combined wet flue gas desulphurization with electrostatic precipitator[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2008, 28(29): 64-69(in Chinese).
- [9] Diaz-somoano M, Unterberger S, Hein K R, et al. Mercury emission control in coal-fired plants: the role of wet scrubbers[J]. *Fuel Processing Technology*, 2007, 88(3): 259-263.
- [10] Diaz-somoano M, Unterberger S, Hein K R, et al. Using wet-FGD systems for mercury removal[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2005, 7(9): 906-909.
- [11] Stergarsek A, Horvat M, Kotnik J, et al. The role of flue gas desulphurisation in mercury speciation and distribution in a lignite burning power plant[J]. *Fuel*, 2008, 87(17-18): 3504-3512.
- [12] Wo J, Zhang M, Cheng X, et al. Hg²⁺ reduction and re-emission from simulated wet flue gas desulfurization liquors[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(2-3): 1106-1110.
- [13] Chang J C, Zhao Y. Pilot plant testing of elemental mercury reemission from a wet scrubber[J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(1): 338-342.
- [14] Deberry D W, Blythe G M, Pletcher S, et al. Bench-scale kinetics study of mercury reactions in FGD liquors[R]. Baltimore, MD, United States: Air and Waste Management Association, 2006.
- [15] 陈进生, 罗津晶, 罗锦英. 燃煤烟气脱硫海水曝气过程中汞的释放研究[J]. *中国电机工程学报*, 2009, 29(11): 39-43.
Chen Jinsheng, Luo Jinjing, Luo Jinying. Study on the mercury emission from seawater for coal-fired flue gas de-sulphurization during aeration process[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2009, 29(11): 39-43(in Chinese).
- [16] Tang T, Xu J, Lu R, et al. Enhanced Hg²⁺ removal and Hg⁰ re-emission control from wet fuel gas desulfurization liquors with additives[J]. *Fuel*, 2010, 89(12): 3613-3617.
- [17] Stergarsek A, Horvat M, Frkal P, et al. Removal of Hg⁰ from flue gases in wet FGD by catalytic oxidation with air-An experimental study[J]. *Fuel*, 2010, 89(11): 3167-3177.
- [18] Wu C L, Cao Y, He C C, et al. Study of elemental mercury re-emission through a lab-scale simulated scrubber[J]. *Fuel*, 2010, 89(8): 2072-2080.
- [19] Chang J C, Ghorishi S B. Simulation and evaluation of elemental mercury concentration increase in flue gas across a wet scrubber [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(24): 5763-5766.
- [20] Van L L, Mader E, Scott S L, et al. Reduction of the aqueous mercuric ion by sulfite: UV spectrum of HgSO₃ and its intramolecular redox reaction[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2000, 104(8): 1621-1626.



陈传敏

收稿日期: 2010-09-07。

作者简介:

陈传敏(1973), 男, 工学博士, 主要研究方向为燃煤污染控制, chuanminchen@gmail.com。

(责任编辑 车德竞)