

湿法脱硫浆液中汞的再释放及其稳定化研究进展

陶君¹, 谷小兵¹, 张帆², 段钰锋²

(1.大唐环境产业集团股份有限公司, 北京 100097; 2.东南大学 能源与环境学院, 江苏 南京 210096)

摘要: 重金属汞是燃煤烟气中一种有毒的痕量元素, 由于其大气迁移性和生物累积性极易对生态环境和人类健康产生危害, 现已成为燃煤烟气四大污染物之一。燃煤电厂现有污染物控制设备 (APCDs) 协同脱汞技术得到越来越多的研究和应用。湿法烟气脱硫 (WFGD) 装置已成为脱除烟气中二价汞的重要设备, 且具有较高的脱除效率。但是, WFGD 装置吸收的 Hg^{2+} , 在脱硫浆液中还原性离子的作用下被还原为 Hg^0 形态重新释放到烟气中, 从而降低了 APCDs 的协同脱汞效率。笔者综述了湿法脱硫浆液中汞的再释放机理、影响因素、抑制汞再释放的原理以及汞稳定化添加剂的研究进展, 详细阐述了烟气氧含量、脱硫浆液温度、浆液 pH 值、液气比等脱硫系统运行参数以及浆液中 SO_3^{2-} 、 Cl^- 、 Ca^{2+} 等共存离子对汞再释放特性的影响规律; 论述了抑制脱硫浆液中汞再释放添加剂的分类、特性以及常用添加剂与 Hg^{2+} 相互作用的化学反应机理和影响因素; 概述了近年来国内外学者对汞稳定化添加剂的最新研究成果, 典型有效的添加剂有 H_2S 、无机硫化物、卤化物、Fenton 试剂以及有机螯合剂二硫代氨基甲酸盐 (DTC)、三巯基均三嗪三钠盐 (TMT)、三硫代碳酸钠 (STC) 等。同时分析了不同添加剂的特性、使用条件、汞稳定化效果及其优缺点; 概述了现有试验研究存在的问题并提出完善化发展方向, 为进一步抑制脱硫浆液中汞的再释放和汞稳定化添加剂的研究与应用提供参考。

关键词: 湿法脱硫; 脱硫浆液; 汞再释放; 添加剂; 汞稳定化

中图分类号: X511 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2020)03-0153-08

Research progress on re-release and stabilization of mercury in wet desulfurization slurry

TAO Jun¹, GU Xiaobing¹, ZHANG Fan², DUAN Yufeng²

(1. Datang Environment Industry Group Co., Ltd., Beijing 100097, China; 2. School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: Heavy metal mercury is a toxic trace element in coal-fired flue gas. Due to the atmospheric mobility and bioaccumulation, it is very easy to cause harm to ecosystems and human health. So heavy metal mercury has become one of the four major pollutants from coal-fired flue gas. The synergistic mercury removal techniques by utilizing the conventional air pollution control devices (APCDs) has been increasingly studied in coal-fired power plants. The wet flue gas desulfurization (WFGD) device has become an important equipment for the removal of divalent mercury in flue gas with higher efficiency. However, the Hg^{2+} absorbed by the WFGD device is released into the flue gas in the form of Hg^0 under the action of reducing ions in the desulfurization slurry, which reduces the overall synergistic mercury removal efficiency of the APCDs. In this paper, the mechanism of mercury re-release in wet desulfurization slurry, the influencing factors, the principle of inhibiting mercury re-release and the research progress of mercury stabilizing additives were summarized. The effect of the desulfurization system operating parameters such as flue gas oxygen content, desulfurization slurry temperature, slurry pH, liquid-gas ratio, etc., and coexisting ions such as SO_3^{2-} , Cl^- and Ca^{2+} etc. on the mercury re-release behavior was elaborated; the classification and characteristics of additives that inhibit mercury re-release in the desulfurization slurry, as well as the chemical reaction mechanism and influen-

收稿日期: 2020-03-07; 责任编辑: 张晓宁 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.20030701

基金项目: 国家重点研发计划资助项目 (2016YFB0600203)

作者简介: 陶君 (1986—), 男, 黑龙江双鸭山人, 高级工程师, 博士, 主要从事燃煤电厂污染物控制技术研究。E-mail: taoj@dtg.com.cn。通讯作者: 段钰锋 (1963—), 教授, 博士生导师, 主要从事大气污染物控制研究。E-mail: yfduan@seu.edu.cn

引用格式: 陶君, 谷小兵, 张帆, 等. 湿法脱硫浆液中汞的再释放及其稳定化研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2020, 26(3): 153-160.

TAO Jun, GU Xiaobing, ZHANG Fan, et al. Research progress on re-release and stabilization of mercury in wet desulfurization slurry [J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(3): 153-160.



移动阅读

cing factors of the interaction between the common additives and Hg^{2+} was discussed; the latest research results of the mercury stabilizing additives by domestic and foreign scholars in recent years were summarized, such as the typical ones like H_2S , inorganic sulfides, halides, Fenton reagents and organic sulfur chelating agents DTC, TMT and STC etc. At the same time, The features of different additives, utilization condition, effects of mercury stabilization, and merits and drawbacks of them were analyzed. Some questions in the ongoing experimental research were surveyed and the directions for future improvement were proposed. It provides a reference for research and development on mercury re-release inhibition and mercury stabilizing additives in WFGD slurry.

Key words: wet desulfurization; desulfurization slurry; mercury re-release; additive; mercury stabilization

0 引言

由于汞具有较强的毒性、生物累积性,以及随大气的迁移性和持久性,已成为全球性的大气污染物,受到广泛重视^[1]。大气中的汞来源于自然释放和人为排放2种途径,自然释放的汞主要来自海洋和地壳,由于矿物汞的自然脱气、地质风化和土壤风蚀、海水中的汞蒸发、表面土壤和沉积物被微生物分解以及火山排放等自然现象,均会造成汞的释放^[2];人为排放的汞主要包括燃料燃烧、采矿、冶炼和垃圾焚烧,其中化石燃料燃烧已成为我国最大的人为汞排放源^[3]。燃煤电厂作为化石燃料集中大量使用的场所,其汞排放量不容忽视。燃煤烟气中汞主要以3种形态存在,即元素汞(Hg^0)、氧化汞(Hg^{2+})和颗粒汞(Hg^p),在我国燃煤烟气汞排放中分别占16%、61%和23%^[4]。燃煤过程中,经一系列物理、化学转化,煤中大部分汞(>98%)以气态单质汞形式(Hg^0)释放到燃煤烟气中,随着烟气温度降低,尤其当烟气温度低于600℃时,部分 Hg^0 与烟气中的氧化组分(如 O_2 、Cl等)发生均相和非均相反应生成 Hg^{2+} ,部分与烟气中的飞灰等发生物理、化学吸附,形成颗粒汞 Hg^p ^[5]。各形态的汞均会直接或间接影响人类健康^[6]。

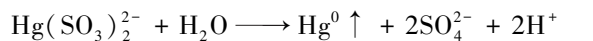
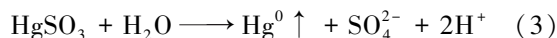
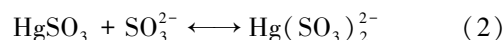
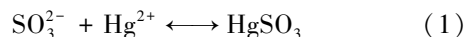
燃煤电厂除尘、脱硝、脱硫设备同时具有协同脱汞效果。选择性催化还原(SCR)脱硝装置可将 Hg^0 催化氧化为 Hg^{2+} , Hg^p 可被除尘装置高效捕集, Hg^{2+} 和细颗粒物可被湿法烟气脱硫(WFGD)装置中的浆液吸收脱除。美国环保署的现场测试数据表明,WFGD对 Hg^{2+} 和 Hg^p 均具有高效的脱除效果,其中 Hg^{2+} 的脱除率可达80%~95%^[7],但 Hg^0 易挥发,难溶于水,很难被WFGD脱除。

英国B&W公司在探究强化湿法脱硫系统脱汞性能时发现,某些试验条件下,浆液中的 Hg^{2+} 不稳定,在浆液中还原性离子的作用下转变为 Hg^0 释放到烟气中,造成WFGD装置后 Hg^0 浓度再次升高,降低了WFGD装置的协同脱汞效率^[8]。因此,探明WFGD脱硫浆液中汞的再释放机理和影响因素,探

究脱硫浆液中抑制汞再释放的机理和影响因素,开发高效的WFGD浆液中汞稳定化添加剂,研发提高WFGD浆液中汞的稳定性和稳定化方法与技术,对进一步提高WFGD对汞的整体脱除效率具有理论意义和实用价值。

1 脱硫浆液中汞再释放机理

WFGD在 SO_2 脱除过程中,脱硫浆液中会形成还原性离子S(IV),以 SO_3^{2-} 为主。Munthe等^[9]在研究大气环境时提出,溶液中的 Hg^{2+} 会被S(IV)还原为 Hg^0 。为探究 Hg^{2+} 在脱硫浆液中还原反应的化学机理,学者在实验室条件下开展模拟试验,得出脱硫浆液中 Hg^0 再释放的反应过程机理,即 Hg^{2+} 与 SO_3^{2-} 结合形成 HgS(IV) 络合物,其分解后形成 Hg^0 再释放(式(1)~(4))^[10]。此外,浆液中共存的二价金属阳离子,如 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 等,也对 Hg^{2+} 具有还原作用(式(5))^[11]。



反应式中, M^{2+} 代表 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 等金属离子,其中部分离子由脱硫添加剂带入,另一部分由燃煤中的微量元素随飞灰进入脱硫浆液。这些化学反应过程被认为是脱硫浆液中 Hg^{2+} 还原的理论基础。

2 脱硫浆液中汞再释放特性

2.1 脱硫工艺对汞再释放的影响

脱硫工艺指WFGD装置脱硫的工况条件和操作环境,包括烟气中 O_2 含量、浆液温度、浆液pH值、浆液含固量、液气比、脱硫添加剂等。

2.1.1 烟气中 O_2 含量

燃煤烟气中的 O_2 是重要的氧化性组分,对脱硫浆液中的离子形态产生重要影响,且烟气中的 O_2 含

量随着锅炉燃烧情况发生变化,姜力行等^[12]研究了烟气中 O_2 含量对脱硫浆液汞再释放的影响,结果表明,随着烟气中 O_2 含量的提高,汞再释放率呈下降趋势。其原因为:① O_2 可与烟气中的 Hg^0 发生反应,增加烟气中的 Hg^{2+} 含量,从而提高 WFGD 对汞的脱除效率;② O_2 将浆液中的 SO_3^{2-} 氧化为 SO_4^{2-} , SO_3^{2-} 浓度降低, Hg^0 再释放率随之降低;同时, Hg^{2+} 与 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 反应生成新的络合物—— $HgSO_3SO_4^{2-}$, 较 $Hg(SO_3)_2$ 更加稳定,故 Hg^0 的再释放率降低。

2.1.2 浆液温度与 pH 值

湿法脱硫系统中浆液温度为 30~60 °C,浆液温度对汞再释放率影响显著。研究表明,温度升高会促进脱硫浆液中汞的再释放。浆液中汞化合物分解释放出 Hg^0 为吸热反应,温度越高,越有利于反应进行^[13]。同时,温度升高使浆液中各分子运动更剧烈,导致浆液中活化分子数量及分子有效碰撞频率增加,促进反应进行,从而使 Hg^0 再释放率提高。

实际燃煤电厂湿法脱硫浆液是偏酸性,一般情况 pH=4~6。孙明洋等^[14]在实验室条件下采用控制变量法研究了浆液 pH 值对汞再释放率的影响,结果表明,当 pH 值从 3 增至 7 时, Hg^0 再释放率呈先升后降的趋势。pH=3~5 时, Hg^0 再释放率随 pH 值升高而增加,分析指出:随 pH 值增加,浆液中 H^+ 浓度降低,促进反应(3)向右进行,从而促进了浆液中 Hg^{2+} 的还原再释放。同时也有研究表明^[15], pH<4 时, S(IV) 主要以强结合态(H_2SO_3)的形式存在,很难与 Hg^{2+} 反应生成 Hg^0 。从汞化合物稳定性角度分析, pH=6~7 时,浆液中的 S(IV) 与 Hg^{2+} 反应生成 $HgSO_3$ 和 $Hg(SO_3)_2^{2-}$; pH=4.5~5.5 时,浆液中 Hg^{2+} 主要生成 $HgSO_3$ 和 $HgSO_3H^+$, 其中 $HgSO_3H^+$ 的分解速度高于 $Hg(SO_3)_2^{2-}$ 。综上, pH=5 时, Hg^0 再释放率达到极大值。

2.1.3 浆液含固量

脱硫浆液中石灰石-石膏含量称为浆液含固量。燃煤电厂 WFGD 装置中脱硫浆液的含固量为 30%左右,由于汞和石膏有较好的亲和性,通过增加脱硫浆液中的石灰石浓度,使脱硫浆液在循环过程中形成更高含量的石膏,可提供更多的活性位点与汞结合。因此随着浆液含固量提高,汞在固相中的含量增加,再释放率降低。

2.1.4 液气比

液气比指 WFGD 脱硫塔中脱硫浆液与烟气的流量比。脱硫塔内浆液喷淋量增大时,即操作液气比增大,脱硫塔内的液气混合和传质加强, Hg^{2+} 溶解

率上升,此时 WFGD 的汞脱除性能增强,汞再释放率相应下降。李少华等^[16]采用 Aspen Plus 软件对脱硫系统的协同脱汞特性进行模拟,结果表明,液气比小于 7 时,脱硫系统汞脱除率增加明显;液气比大于 7 时,脱汞效率增加变缓;当液气比从 5 到 9 时,协同脱汞率从 45%到 67%。

2.1.5 脱硫添加剂

脱硫添加剂可提高 SO_2 和 $CaCO_3$ 的溶解度,同时可促进 $CaSO_4$ 沉淀,加快脱硫浆液对 SO_2 的吸收速率^[17]。脱硫添加剂种类繁多,按照理化性质不同可分为无机脱硫添加剂和有机脱硫添加剂^[18]。无机添加剂以镁盐类和钠盐类为主,如 Na_2SO_4 、 $MgSO_4$ 、 MgO 、 $Mg(OH)_2$ 等;有机添加剂以有机酸为主,如己二酸、戊二酸、尼龙酸等。

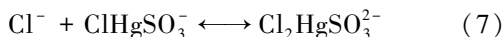
张晶等^[19]研究了 Na_2SO_4 、 $MgSO_4$ 和己二酸对脱硫浆液中汞再释放特性的影响。结果表明, Na_2SO_4 、 $MgSO_4$ 和己二酸对脱硫浆液中汞再释放均有一定程度的影响,其中 Na_2SO_4 、 $MgSO_4$ 能促进脱硫浆液中汞再释放,且 $MgSO_4$ 促进作用大于 Na_2SO_4 ; 己二酸可抑制脱硫浆液中汞的再释放。同时,脱硫浆液中汞再释放率随 Na_2SO_4 、 $MgSO_4$ 浓度的升高而增强,随己二酸浓度的升高而减弱。其原理在于: Na^+ 和 Mg^{2+} 与浆液中的 SO_3^{2-} 形成电子对,促进浆液中 SO_3^{2-} 的溶解,浆液中还原性离子浓度升高,汞再释放率随之提高。己二酸作为添加剂的主要作用是 pH 缓冲剂,可使浆液中 H^+ 维持在较高水平,促进反应(3)、(4)向左进行,汞再释放被抑制。

2.2 脱硫浆液中共存离子对汞再释放的影响

脱硫浆液内离子成分复杂,各离子均可能对浆液中汞再释放产生影响。浆液中典型的离子包括: SO_3^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 等。

学者研究了 SO_3^{2-} 浓度对浆液中汞再释放率的影响,结果表明, SO_3^{2-} 浓度较低时, SO_3^{2-} 浓度升高会促进反应(1)向右进行,生成更多稳定性较差的 $HgSO_3$,使汞再释放速率加快; SO_3^{2-} 浓度较高时, SO_3^{2-} 浓度升高会促进反应(2)向右进行,生成的络合物 $Hg(SO_3)_2^{2-}$ 比 $HgSO_3$ 更稳定,故汞再释放速率被抑制^[20]。

浆液中的 Cl^- 可与 $HgSO_3$ 发生新的络合反应(式(6)、(7))。 Cl^- 浓度较低时,浆液中生成 $ClHgSO_3^-$,其分解成 Hg^0 的速率低于 $HgSO_3$; Cl^- 浓度较高时, $ClHgSO_3^-$ 进一步反应生成 $Cl_2HgSO_3^{2-}$,其很难被分解,导致浆液中汞再释放率随 Cl^- 浓度增加而降低^[21]。



NO_3^- 可抑制脱硫浆液中汞的再释放,与 Hg^{2+} 结合形成稳定性较高的络合物 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 或 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$,但反应速率低于反应(3)、(4),因此 NO_3^- 只能在一定程度上抑制汞的再释放。

姜雨泽等^[22]研究了 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 四种离子对汞再释放特性的影响,结果表明,浆液中4种离子的浓度增加均会使汞再释放速率加快,其中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 可与浆液中 SO_3^{2-} 形成微溶物质,促进 SO_2 溶解形成 SO_3^{2-} ,从而促进浆液中汞再释放;而 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 可直接与 Hg^{2+} 反应生成 Hg^0 (式(5)),促进汞再释放。

3 脱硫浆液中汞的稳定化

3.1 脱硫操作条件

改变脱硫系统操作工艺可在一定程度上抑制 Hg^{2+} 的还原释放。通过增加烟气中的 O_2 含量、降低脱硫浆液温度、提高浆液pH值、增大操作液气比等均可抑制汞的再释放;同时,加入抑制汞再释放添加剂(如己二酸),增加浆液中 SO_3^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 等离子含量,降低 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 等二价金属阳离子含量,也可降低脱硫浆液中汞再释放速率。但WFGD的操作条件一般首要考虑提高脱硫效率,且实际脱硫浆液中离子成分复杂,所以通过改变脱硫操作条件和浆液成分改善协同脱汞特性的操作空间受到限制,且可操作性不强。

3.2 汞稳定化添加剂

引起脱硫浆液中汞再释放的根本原因是浆液中 Hg^{2+} 被还原成元素汞,因此抑制汞再释放应从抑制浆液中 Hg^{2+} 的还原反应入手。通过向脱硫浆液添加沉淀剂(汞稳定化添加剂),使浆液中 Hg^{2+} 生成化学性质稳定的汞化合物沉淀固定于脱硫石膏中是目前认为最有效的方法,根据理化性质,可将汞稳定化添加剂分为无机添加剂和有机螯合剂两大类。

3.2.1 无机添加剂

1) H_2S

20世纪90年代末,B&W公司在脱硫系统中喷入 H_2S 使之与烟气中的 Hg^{2+} 反应生成 HgS 沉淀去除 Hg^{2+} ^[23], H_2S 也曾被通入燃煤烟气中用于稳定脱硫浆液中的 Hg^{2+} 。但 H_2S 运输存储不便,且存储设施的建设会增加电厂成本,因此未得到普及应用。现有无机添加剂主要为可溶性无机盐,其溶于水后生成的阴离子可与 Hg^{2+} 结合形成沉淀。

2) S^{2-} 和 HS^-

Na_2S 、 NaHS 是常用的无机硫化盐,可向浆液中引入 S^{2-} 或 HS^- 与 Hg^{2+} 发生化学反应(式(8)、(9))生成 HgS 沉淀,降低汞再释放率。但 S^{2-} 和 Hg^{2+} 的结合力不强,在pH值较低时,其汞稳定化效果降低,汞再释放率增大^[24]。 Na_2S_4 可分解为 S^{2-} 和 S , S^{2-} 与 Hg^{2+} 结合形成 HgS 沉淀, S 可与 Hg^0 反应生成 HgS 。Liu等^[25]在喷射干燥器中将溶解于 NaOH 溶液的 Na_2S_4 喷射到烟气中,结果显示,其可脱除烟气中88%的 Hg^{2+} 和90%以上的 Hg^0 。因此, Na_2S_4 可同时沉淀元素汞和二价汞,且利用率更高。

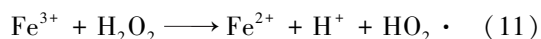
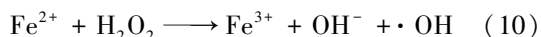


3) 卤化物

Cl^- 可与 HgSO_3 反应生成稳定性较强的络合物,从而降低浆液中汞的再释放率。此外碘化物(如 HI 、 KI 等)中的 I^- 与浆液中 Hg^{2+} 反应生成 HgI 沉淀,可降低汞再释放率。

4) Fenton试剂

Fenton氧化法作为一种高级氧化法,能有效氧化废水中的有机物,经常用作处理生物难以降解和一般化学氧化法无法有效处理的有机废水、废液。过氧化氢与亚铁离子的结合即为Fenton试剂,其中 Fe^{2+} 主要是作为同质催化剂,可催化 H_2O_2 生成具有氧化作用的自由基—— $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{HO}_2\cdot$ (式(10)、(11))。



毛琳等^[24]向模拟脱硫浆液中加入由 H_2O_2 溶液和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 配置而成的Fenton试剂,观察其对脱硫浆液中 Hg^{2+} 被还原再释放的影响。结果显示:Fenton试剂的添加可有效抑制脱硫浆液中 Hg^{2+} 被还原成 Hg^0 ,且随着 Fe^{2+} 含量的增加,其抑制作用增强,气相中再释放出的 Hg^0 含量下降,主要是因为 Fe^{2+} 可促进自由基 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{HO}_2\cdot$ 的生成,自由基的强氧化性可使浆液中已还原生成的 Hg^0 重新被氧化为 Hg^{2+} 。同时,自由基还可氧化浆液中的还原性离子,降低脱硫浆液中 Hg^{2+} 被还原的可能性。

3.2.2 有机硫螯合剂

有机硫螯合剂能与重金属形成螯合沉淀,从而有效去除废水中的重金属,其核心是在常温下螯合剂和废水中的重金属离子迅速反应,螯合生成不溶于水的有机硫化物。螯合沉淀法具有处理方法简单、pH适应范围广、生成的螯合物不会在高pH值

时溶出等优点。目前开发的有机硫整合剂主要有二硫代氨基甲酸盐(DTC)、三巯基均三嗪三钠盐(TMT)、三硫代碳酸钠(STC)等。

二硫代氨基甲酸盐(DTC)是处理含有混合重金属离子废水的最有效方法之一。DTC类化合物作为重金属捕集剂的研究开始于19世纪中叶,目前国内应用较多的是由多乙烯多胺与二硫化碳在强碱中反应制得的螯合树脂,此类DTC衍生物为长链高分子物质,统称为DTCR^[26]。由于反应过程中取代基的种类和位置不同,不同结构DTCR的重金属捕集效率不同。其原理是DTCR含有大量带负电的极性基,可捕捉阳离子并与其形成难溶的二硫代甲酸盐。同一金属离子在螯合过程中会与不同的DTCR分子进行配价成键,形成高交联、立体结构的强螯合体,使螯合体结构更加稳定,去除性能更加优异^[27]。DTCR与 Hg^{2+} 反应的方程为



DTCR的结构式及其与 Hg^{2+} 作用后生成的螯合物如图1所示^[28]。

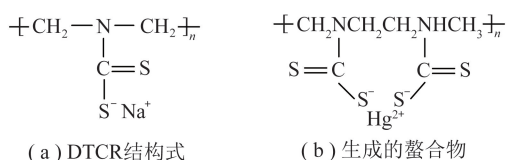
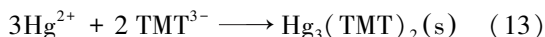


图1 DTCR结构式及生成的螯合物

Fig.1 Structural formula of DTCR and form of the chelate

三巯基均三嗪三钠盐(TMT)(又名2,4,6-三巯基钠硫代三嗪),其分子式为 $Na_3C_3N_3S_3 \cdot 9H_2O$,是沉淀水中二价或单价重金属离子的常用药剂,可与多种重金属(汞、铅、镉、镍、铬等)离子形成极难溶于水、且具有良好化学稳定性的络合物。TMT常见的商品形式为浓度15%的水溶液(俗称TMT-15)。研究显示^[29-30],每立方米废水中含有高达12 000 mL TMT-15时,不会对鱼类生态环境造成影响,故TMT是一种环境友好的有机硫添加剂。TMT与 Hg^{2+} 反应的反应方程式为



TMT的结构式及反应生成的汞化合物如图2所示^[31]。

三硫代碳酸钠(STC)是一种硫代碳酸钠盐,分子式为 $[Na, K]_2CS_3 \cdot nH_2O$ 。研究结果表明^[32-33],STC最终通过形成金属硫化物(HgS)来去除水溶液中的 Hg^{2+} ,而非形成金属的硫代碳酸盐。STC形成金属硫化物的同时生成易挥发、有毒的液体—— CS_2 。STC的结构式如图3所示。

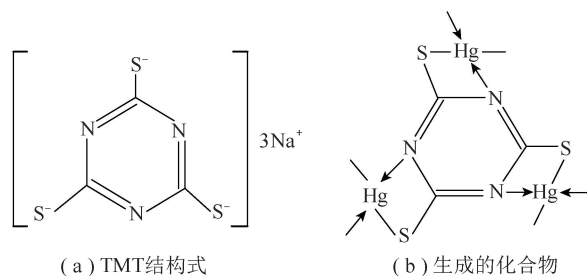


图2 TMT结构式及生成的化合物

Fig.2 Structural formula of TMT and form of the compound

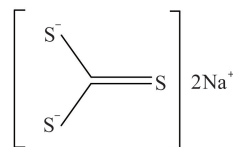


图3 STC结构式

Fig.3 Structural formula of STC

4 汞稳定化添加剂效果

近年来,许多研究者在实验室条件下开展了模拟脱硫浆液汞再释放与抑制试验,并对比了不同添加剂的汞稳定化效果。

沃静静等^[34]在 $pH = 5$ 、 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $S(IV)$ 含量为 5.0 mmol 的条件下,对 Na_2S 、DTCR、TMT进行汞稳定化试验,结果表明,3种试剂均可有效抑制 Hg^{2+} 的还原。添加 Na_2S 后浆液中汞再释放率降至 3.14% , 91.78% 的汞被螯合固定在液相中;添加DTCR后浆液中汞再释放率降至 3.13% , 92.96% 的汞被固定在固相中;添加TMT后浆液中汞再释放率降至 0.61% , 90.32% 的汞被固定在固相中。3种添加剂抑制浆液中汞再释放的效果为 $TMT > DTCR > Na_2S$ 。

陆荣杰等^[35]在一台中试装置上研究了DTCR-1、DTCR-2、TMT的投放量对汞再释放与抑制作用的影响,结果显示,随着投放量的增加,DTCR-1和DTCR-2均可使汞再释放量显著降低,直至无法被仪器检测出。相同投放量时,DTCR-2的汞稳定化效果优于DTCR-1,这是因为DTCR-1还可同时沉淀浆液中的其他重金属离子,使发生还原反应的 Hg^{2+} 化学计量比减少。TMT投放量小于 2.25 mg/L 时,汞再释放量随TMT投放量的增加而降低;TMT浓度大于 2.25 mg/L 时,随着投放量增加,汞再释放量下降不明显并趋于稳定。3种汞稳定化添加剂的性能优劣为: $DTCR-2 > DTCR-1 > TMT$ 。

姜力行等^[11]在鼓泡反应器上对DTCR、KI、 Na_2S_4 、TMT、二丁基二硫代硫酸铵进行抑制汞再释放试验研究。 $pH = 5.5$ 、 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,汞再释放率依次为 12.8% 、 14.07% 、 15.14% 、 15.75% 、 23.4% ,可

见,DTCR可较好抑制脱硫浆液中汞的再释放。

毛琳等^[23]在实验室条件下,以 Na_2S 、TMT-18、DTCR-2和Fenton试剂作为添加剂,探究其对脱硫浆液中汞再释放的影响。结果表明,1倍化学计量比的 Na_2S 即可与浆液中 Hg^{2+} 反应生成 HgS 沉淀,使汞再释放率降至5.27%;TMT-18和DTCR-2的最佳投放量分别为3倍化学计量比和1倍化学计量比,汞再释放率分别降至5.09%和4.62%;Fenton试剂的最佳配比为: H_2O_2 浓度为0.3 mol/L, $[\text{Fe}^{2+}]$: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:8$,此时汞再释放率降至2.31%。

武成利等^[36]研究了添加剂 Na_2S_4 、TMT、NaHS

和KI的汞稳定性试验,4种添加剂对应的 Hg^0 抑制效率分别为94.49%、83.98%、79.64%、86.04%, Na_2S_4 表现出优异的汞稳定化性能。

综上,目前WFGD脱硫浆液中抑制汞再释放的汞稳定化添加剂主要有重金属沉淀剂、无机硫化物、碘化物添加剂和Fenton试剂。由于不同添加剂的化学性质和脱汞机理不同,现有汞稳定化添加剂的优缺点不同,且当试验条件变化时,同一种汞稳定化添加剂的性能也存在差异。因此需根据实际工况选择合适的汞稳定化添加剂或对多种添加剂联合使用。表1为常见汞稳定化添加剂的特性及优缺点。

表1 汞稳定化添加剂特性

Table 1 Characteristics of mercury stabilizing additives

添加剂	反应机理	优点	缺点
Na_2S 、NaHS	液相中 S^{2-} 、 HS^- 离子与 Hg^{2+} 反应生成 HgS 沉淀	抑制汞再释放效果较好;反应较彻底	在酸性条件下易产生 H_2S 有害气体
Na_2S_4	分解产生S和 S^{2-} ,与 Hg^0 和 Hg^{2+} 反应生成 HgS 沉淀	可同时去除元素汞和二价汞;抑制汞再释放效果好	试剂成本较高,不适合大规模工业利用
KI	I^- 离子与 Hg^{2+} 生成 HgI_2 沉淀	可抑制汞再释放	温度高时,会形成有毒的碘蒸气
Fenton试剂	Fe^{2+} 作为同质催化剂,催化 H_2O_2 产生起氧化作用的自由基 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{HO}_2\cdot$,氧化 Hg^0 并降低 Hg^{2+} 的还原性	有效抑制汞再释放,易添加	H_2O_2 利用率低,pH适应范围小
DTCR	DTCR含有大量极性基,可捕捉 Hg^{2+} 形成难溶的DTC盐	性能好,易添加,有发展前景	其他重金属离子会和 Hg^{2+} 形成竞争反应
TMT	Hg^{2+} 和TMT结合形成难溶的硫-汞复合物	性能好,不污染水体,易储存,适用pH范围广	价格高,工业应用成本高
STC	液相中和 Hg^{2+} 反应生成 HgS	易添加	生成少量有毒气体 CS_2

5 结语与展望

湿法脱硫浆液中形成的还原性离子S(IV)与烟气中 Hg^{2+} 结合形成不稳定的 HgS(IV) 络合物分解后形成 Hg^0 ,是脱硫浆液中汞再释放的主要原因。脱硫浆液中共存的二价金属阳离子(如 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 等)也对 Hg^{2+} 具有还原作用。增加烟气中的 O_2 含量、降低脱硫浆液温度、提高浆液pH值、增大脱硫系统液气比等可有效抑制汞的再释放;选用己二酸作为脱硫添加剂,可增加浆液中 SO_3^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 等离子含量,降低 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 等二价金属阳离子含量,均可降低脱硫浆液中汞再释放速率。脱硫浆液中抑制汞再释放添加剂可使浆液中 Hg^{2+} 生成化学性质稳定的汞化合物沉淀,并将其固定于脱硫石膏中是WFGD浆液汞稳定化的有效方法。无机添加剂主要有 H_2S 、 Na_2S 、NaHS、卤化

物、Fenton试剂等,可与 Hg^{2+} 生成无机物沉淀;有机螯合剂主要有二硫代氨基甲酸盐衍生物(DTCR)、三巯基均三嗪三钠盐(TMT)、三硫代碳酸钠(STC)等,其通过丰富的官能团与 Hg^{2+} 生成结构复杂且稳定强的螯合物沉淀。由于不同添加剂的物化性质和作用机理不同,可根据实际生产条件选择1种或多种添加剂进行汞的稳定化。

目前对WFGD浆液中汞再释放和汞稳定化添加剂的研究多处于实验室阶段,现有研究仍存在以下不足:

1) 脱硫浆液成分复杂,现有试验通过单因素法研究浆液中汞再释放特性,所能研究的影响因素有限且未考虑多种因素共同作用对汞再释放的影响。

2) 现有试验多在实验室条件下进行,通过模拟脱硫浆液成分及脱硫操作条件进行相关试验研究,尚未将研究成果应用于燃煤电厂湿法脱硫装置中。

因此,开展 WFGD 装置的汞再释放特性和汞稳定化影响试验研究非常必要。

3) 现有试验结果对揭示脱硫浆液中发生的化学反应机理尚不明晰,通过试验条件下的数据分析得出的结论仍需在实际 WFGD 装置上进行验证。

4) 烟气经过脱硫系统后,汞在气、固、液三相中均有分布,导致脱硫废水和脱硫石膏中汞含量升高,脱硫石膏具有极高的工业利用价值,目前针对脱硫石膏中汞的稳定性研究和绿色应用尚未开展。

针对以上不足,未来的研究应集中在:

1) 在实际燃煤电厂 WFGD 装置上开展汞的再释放特性及稳定性验证试验研究,探究锅炉运行参数、脱硫系统参数和条件对汞再释放率的影响。

2) 运用化学反应动力学、热力学、量子化学等理论,深入开展脱硫浆液中汞再释放及汞稳定化的机理研究。

3) 加强脱硫石膏中汞的再释放及其环境影响研究,加强脱硫石膏中汞稳定性和稳定化研究,实现脱硫产物石膏的无害化利用。

参考文献 (References):

[1] HSI H C, TSCI C Y, KUO T H, et al. Development of low-concentration mercury adsorbents from biohydrogen - generation agricultural residues using sulfur impregnation [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(16): 7470-7477.

[2] PACYNA E G, PACYNA J M, SUNDSETH K, et al. Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020 [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(20): 2487-2499.

[3] 董灿. 我国人为源大气汞排放清单的分析研究 [D]. 西安:西安建筑科技大学, 2015.
DONG Can. Anthropogenic atmospheric mercury emission inventory and analysis in China [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2015.

[4] GALBREATH K C, ZYGARLICK C J. Mercury transformations in coal combustion flue gas [J]. *Fuel Processing Technology*, 2000, 65/66: 289-310.

[5] WANG Y, DUAN Y, YANG L, et al. Experimental study on mercury transformation and removal in coal-fired boiler flue gases [J]. *Fuel Processing Technology*, 2009, 90(5): 643-651.

[6] 李林, 周启星. 我国典型城市大气汞污染及对人体健康的影响 [J]. *生态毒理学报*, 2014, 9(5): 832-842.
LI Lin, ZHOU Qixing. Atmospheric mercury pollution in typical cities of China and its influences on human health [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2014, 9(5): 832-842.

[7] ZHANG Y, YANG J, YU X, et al. Migration and emission characteristics of Hg in coal-fired power plant of China with ultra low emission air pollution control devices [J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 158: 272-280.

[8] WU 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.

[9] MUNTHE J, XIAO Z F, LINDQVIST O, et al. The aqueous reduction of divalent mercury by sulfite [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1991, 56: 621-630.

[10] 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.

[11] GHORISHI B, DOWNS B, RERMINGER S, et al. Role of sulfides in the sequestration of mercury by wet scrubbers [C] // *Proceedings of the 31st International Coal Utilization and Fuel System Conference*, Clearwater, Baltimore, Maryland, USA: [s. n.] 2006.

[12] 姜力行. 添加剂抑制湿法脱硫浆液中汞再释放研究 [D]. 北京: 华北电力大学, 2013.
JIANG Lixing. Study on additives inhibiting mercury redistribution in wet desulfurization slurry [D]. Beijing: North China Electric Power University, 2013.

[13] HEIDEL B, HILBER M, SCHEFFKNECHT Günter. Impact of additives for enhanced sulfur dioxide removal on re-emissions of mercury in wet flue gas desulfurization [J]. *Applied Energy*, 2014, 114: 485-491.

[14] 孙明洋. 燃煤电厂脱硫石膏中汞的形态转化规律及稳定性研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
SUN Mingyang. Study on the speciation transformation and stability of mercury in desulfurized gypsum in coal-fired power plant [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.

[15] 赵莉, 何青松, 刘宇, 等. 湿法脱硫浆液中 Hg²⁺ 的还原机制研究 [J]. *燃料化学学报*, 2017, 45(6): 755-760.
ZHAO Li, HE Qingsong, Liu Yu, et al. Mechanism of Hg²⁺ reduction in wet flue gas desulfurization liquors [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2017, 45(6): 755-760.

[16] 李少华, 徐英健, 王虎, 等. WFGD 系统脱硫及脱汞特性模拟研究 [J]. *锅炉技术*, 2014(6): 74-78.
LI Shaohua, XU Yingjian, WANG Hu, et al. Simulation study on the take off mercury and sulfur performance in the wet flue gas desulfurization system [J]. *Boiler Technology*, 2014(6): 74-78.

[17] 莫俊武, 郭福明. 石灰石湿法烟气脱硫添加剂的试验研究 [J]. *华电技术*, 2011, 33(5): 63-66.
MO Junwu, GUO Fuming. Experimental study on additives for limestone wet desulfurization [J]. *Huadian Technology*, 2011, 33(5): 63-66.

[18] 曹宏伟, 董芑. 烟气脱硫添加剂的研究现状 [J]. *节能技术*, 2003(2): 11-13.
CAO Hongwei, DONG Peng. Study status of additives for efficient sulfur retention in FGD [J]. *Energy Conservation Technology*, 2003(2): 11-13.

[19] 张晶. 脱硫添加剂对浆液中汞再释放特性影响研究 [D]. 北京: 华北电力大学, 2016.
ZHANG Jing. Effect of desulfurization additives on mercury re-release characteristics in slurry [D]. Beijing: North China Electric

- Power University, 2016.
- [20] VAN L, LISA L, MADER E A, et al. Sulfite stabilization and reduction of the aqueous mercuric ion: Kinetic determination of sequential formation constants [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105(13): 3190-3195.
- [21] 陈传敏, 张建华, 俞立. 湿法烟气脱硫浆液中汞再释放特性研究 [J]. 中国电机工程学报, 2011, 31(5): 48-51.
CHEN Chuanmin, ZHANG Jianhua, YU Li, et al. Study on the characteristics of mercury reemission from wet flue gas desulfurization solution [J]. Proceedings of the CSEE, 2011, 31(5): 48-51.
- [22] CHEN C, ZHANG J. The effect of anions on mercury re-emission from wet Flue gas desulfurization liquors [C]// Intelligent Computation Technology and Automation (ICICTA), 2011 International Conference on. [S.N.]: IEEE, 2011.
- [23] 赵毅, 马宵颖. 现有烟气污染控制设备脱汞技术 [J]. 中国电力, 2009, 42(10): 58-62.
ZHAO Yi, MA Xiaoyin. Mercury removal technology from existing flue gas pollution control equipment [J]. China Electric Power, 2009, 42(10): 59-62.
- [24] 毛琳, 张志越, 孙佳兴, 等. 添加剂对抑制模拟脱硫浆液中汞再释放的影响 [J]. 燃料化学学报, 2018, 46(10): 124-130.
MAO Lin, ZHANG Zhiyue, SUN Jiaying, et al. Effects of additives on stabilization and inhibition of mercury re-emission in simulated wet gas desulphurization slurry [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2018, 46(10): 124-130.
- [25] LIU Y, XIE S, Li Y, et al. Novel mercury control technology for solid waste incineration: Sodium Tetrasulfide (STS) as mercury capturing agent [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(5): 1735-1739.
- [26] 方景礼. 强螯合物废水的处理方法第二部分——螯合沉淀法处理混合电镀废水 [J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(10): 43-44.
FANG Jingli. Treatment of strong chelate wastewater part II—chelating precipitation method for mixed electroplating wastewater [J]. Plating & Finishing, 2007, 26(10): 43-44.
- [27] BELLOS T J, LOUIS S L. Polyvalent metal cations in combination with dithiocarbamic acid compositions as broad spectrum demulsifiers: 6019912 [P]. 2000-04-21.
- [28] 相波, 刘亚菲, 李义久, 等. DTC 类重金属捕集剂研究的进展 [J]. 电镀与环保, 2003, 23(6): 1-4.
XIANG Bo, LIU Yafei, LI Yijiu, et al. Development in the research on DTC derivatives for heavy metal treatment [J]. Electroplating & Pollution Control, 2003, 23(6): 1-4.
- [29] 廖冬梅, 罗运柏, 于萍, 等. 用 TMT 处理含铜氨络合物废水的研究 [J]. 中国给水排水, 2006, 22(S1): 315-320.
LIAO Dongmei, LUO Yunbo, YU Ping, et al. Study on treatment of wastewater containing copper-ammine species with TMT and analyses of the precipitate [J]. China Water & Wastewater, 2006, 22(S1): 315-320.
- [30] HUTCHISON A, ATWOOD D, SANTILLIANN - JIMINEZ Q E. The removal of mercury from water by open chain ligands containing multiple sulfurs [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 156(1): 458-465.
- [31] 廖冬梅, 王正江, 郭静东, 等. 三巯基均三嗪三钠盐处理脱硫废水及沉淀产物性质研究 [J]. 热力发电, 2016, 45(9): 122-127.
LIAO Dongmei, WANG Zhengjiang, GUO Jingdong, et al. Treatment of desulfurization wastewater with TMT and performance analysis on the precipitates [J]. Thermal Power Generation, 2016, 45(9): 122-127.
- [32] HENKE K R. Chemistry of heavy metal precipitates resulting from reactions with Thio-Red[®] [J]. Water Environment Research, 1998, 70(6): 1178-1185.
- [33] ETUS. Product Information on Thio-Red[®] [Z]. Sanford, Florida, 1994.
- [34] 沃静静. 烟气脱硫液中汞离子还原释放机制及二次污染控制研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
WO Jingjing. Reduction and release mechanism of mercury ions in flue gas desulfurization solution and secondary pollution control [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010.
- [35] 陆荣杰. 有机硫螯合剂对烟气脱硫液中汞离子的稳定化研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
LU Rongjie. Study on the stabilization of mercury ions in flue gas desulfurization solution by organic sulfur chelators [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010.
- [36] 武成利. 燃煤烟气中汞再析出及抑制研究 [D]. 淮南: 安徽理工大学, 2010.
WU Chengli. Study on redistribution and inhibition of mercury in coal-fired flue gas [D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2010.