

## 基于石灰石法脱硫浆液的 $K_2S_2O_8$ 氧化 $Hg^0$ 性能

田立江, 刘秉坤, 李杰, 沈晓玲

(中国矿业大学 环境与测绘学院, 江苏 徐州, 221116)

**摘要:** 利用改进的  $Hg^0$  液相氧化反应器, 考察脱硫浆液 pH、 $K_2S_2O_8$  浓度、金属离子浓度、入口烟气  $Hg^0$  和  $SO_2$  质量浓度对氧化  $Hg^0$  性能的影响。研究表明: 低 pH 有利于  $K_2S_2O_8$  高效氧化  $Hg^0$ , pH 在 5.0 左右时,  $Hg^0$  氧化效率能维持在 83% 以上。 $K_2S_2O_8$  浓度在 5 mmol/L 时,  $Hg^0$  氧化效率高于 90% 并呈现很好的运行稳定性。 $Mn^{2+}$ ,  $Ag^+$  或  $Co^{2+}$  的存在均可提高  $Hg^0$  氧化性能, 但提高  $K_2S_2O_8$  浓度至 5 mmol/L 也能达同等效果。 $Hg^0$  氧化效率随浆液  $Fe^{3+}$  浓度的增加先增加后趋于稳定, 当  $Fe^{3+}$  浓度增至 2.0 mmol/L 以上时,  $Hg^0$  氧化效率再次增加;  $Mg^{2+}$  的存在反而使  $Hg^0$  性能有所降低。 $Hg^0$  氧化效率随烟气  $SO_2$  质量浓度的升高先增加后逐渐下降, 最高可达 85.57%, 且  $SO_2$  的存在增强了系统  $Hg^0$  氧化的稳定性。

**关键词:** 石灰石-石膏法; 脱硫浆液; 燃煤烟气; 汞氧化

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 1672-7207(2019)01-0023-06

## Characteristics of $Hg^0$ oxidation by $K_2S_2O_8$ based on limestone-gypsum desulfurization slurry

TIAN Lijiang, LIU Bingkun, LI Jie, SHEN Xiaoling

(School of Environment Science & Spatial Informatics, China University of Mining and Technology,  
Xuzhou 221116, China)

**Abstract:** The effects of slurry pH,  $K_2S_2O_8$  concentration, metallic ion concentration, inlet flue gas  $Hg^0$  and  $SO_2$  mass concentration on  $Hg^0$  oxidation were studied based on the modified liquid reactor. The results show that low value of slurry pH is propitious to oxidize  $Hg^0$ , and the oxidation efficiency can maintain above 83% when the value of pH keeps around 5.0. The oxidation efficiency of  $Hg^0$  can be higher than 90% and keeps stable steadily when  $K_2S_2O_8$  concentration reaches 5 mmol/L. The existence of  $Mn^{2+}$ ,  $Ag^+$  or  $Co^{2+}$  can improve the  $Hg^0$  oxidation capability while it can acquire the same outcome through increasing the  $K_2S_2O_8$  concentration to 5 mmol/L. With the increase of  $Fe^{3+}$  concentration, the  $Hg^0$  oxidation efficiency rises firstly, then becomes steady, but the efficiency rises again when the  $Fe^{3+}$  concentration is higher than 2.0 mmol/L. The existence of  $Mg^{2+}$  does not enhance the  $Hg^0$  oxidation but weakens the oxidation capability.  $Hg^0$  oxidation efficiency rises firstly and then descends gradually, and the highest efficiency can reach 85.57% with the increase of flue gas  $SO_2$  mass concentration. The existence of  $SO_2$  can enhance the stabilization of the system about  $Hg^0$  oxidation.

**Key words:** limestone-gypsum method; desulfurization slurry; coal fired flue gas; mercury oxidation

收稿日期: 2018-01-31; 修回日期: 2018-05-15

基金项目(Foundation item): 国家自然科学基金资助项目(51208502) (Project(51208502) supported by the National Natural Science Foundation of China)

通信作者: 田立江, 博士, 副教授, 从事烟气除尘脱硫脱硝除汞技术研究; E-mail: tljiang77@163.com

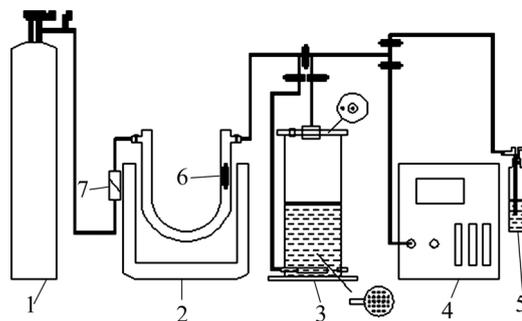
我国的能源格局长期以来一直以煤炭为主,煤炭的使用量居于世界首位。到 2016 年,中国原煤产量达 34.1 亿 t, 全国发电装机容量为 164 575 万 kW, 比上年末增长 8.2%, 其中火电装机容量 105 388 万 kW, 增长 5.3%<sup>[1]</sup>。预计到 2020 年, 全国发电装机容量将达到 20 亿 kW, 年均增长 5.5%, 这将进一步增加煤炭的消耗量和燃煤烟气污染物排放量, 同时面临着国家和地方政府对燃煤烟气污染物排放标准的不断严格, 特别是新增了对燃煤烟气 Hg 排放浓度的限值要求<sup>[2]</sup>。2013 年我国“汞污染防治技术政策编制说明”(征求意见稿)数据显示, 2007 年汞在大气中的排放量约为 643 t, 燃煤锅炉和燃煤电厂是最大的大气汞排放源, 总计超过 50%<sup>[3]</sup>。因此, 我国燃煤锅炉和燃煤电厂的 Hg 污染物的治理和减排对全国 Hg 排放总量的控制具有举足轻重的作用。针对我国现有大型燃煤电厂 90% 以上采用石灰石-石膏湿法脱硫的现状, 利用现有脱硫设备实现烟气高效除汞是最为经济合理的途径<sup>[4-5]</sup>。大量试验结果表明: 脱硫浆液虽然能够有效吸收烟气中 Hg<sup>2+</sup>, 却很难将 Hg<sup>0</sup> 氧化为 Hg<sup>2+</sup>, 且被吸收的 Hg<sup>2+</sup> 很容易被还原为 Hg<sup>0</sup> 再次释放到烟气中<sup>[6-9]</sup>。因钙基产物对 Hg<sup>0</sup> 氧化性能的影响课题组前期试验已有试验和结论<sup>[10]</sup>, 所以, 本文作者利用前期试验筛选出的促进 Hg<sup>0</sup> 氧化性能最佳的氧化剂, 着重考察氧化剂浓度、脱硫浆液 pH、金属离子和烟气入口 Hg<sup>0</sup> 和 SO<sub>2</sub> 质量浓度对氧化除汞性能的影响, 试验结果有助于利用现有石灰石-石膏湿法脱硫技术实现同时高效脱硫除汞<sup>[11]</sup>。

## 1 试验装置与方法

试验系统在原有汞液相氧化反应器基础上加以改进<sup>[12]</sup>, 底部增设鼓泡装置以强化气液接触和传质性能; 为了满足气液有效接触时间保证充分反应, 增加了反应器塔体高度, 有效高度达到 25 cm, 反应器内径为 12 cm; 同时增设浆液补充和浆液排出系统, 保证试验过程中反应器内浆液体积维持在 1.5 L, 且浆液 pH 维持稳定, 也便于在反应过程中测试浆液组分变化, 确保整个试验系统运行更为稳定可靠, 试验系统如图 1 所示。

汞源主要由汞渗透管、U 形管和恒温水浴加热 3 部分组成, Hg<sup>0</sup> 质量浓度通过调节恒温水浴温度和载气(N<sub>2</sub>)流量来实现。Hg<sup>0</sup> 质量浓度采用美国利曼-徕伯斯公司的 Hydra II AA 全自动测汞仪进行分析, 仪器根据汞质量浓度(μg/m<sup>3</sup>)响应值自动生成标准曲线, 试验要求相关度 R<sup>2</sup>>0.999 9<sup>[13]</sup>。Hg<sup>0</sup> 质量浓度通过改变

水浴温度实现, 试验所得水浴温度与 Hg<sup>0</sup> 释放质量浓度之间的关系如表 1 所示。



1—N<sub>2</sub> 瓶; 2—恒温水浴加热锅; 3—改进型鼓泡反应器;  
4—综合采样器; 5—废气吸收瓶; 6—汞渗透管;  
7—转子流量计。

图 1 基于石灰石-石膏湿法脱硫浆液的 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 氧化 Hg<sup>0</sup> 试验系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of Hg<sup>0</sup> oxidation by K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> basing on limestone-gypsum desulfurization slurry

表 1 Hg<sup>0</sup> 释放质量浓度随水浴温度的变化关系

Table 1 Relationship between mercury release concentration and water bath temperature

水浴温度/℃	入口 Hg <sup>0</sup> 释放质量浓度/(μg·m <sup>-3</sup> )
20	12.25
30	56.55
40	131.07
50	213.69
60	803.76

## 2 试验结果与分析

### 2.1 浆液 pH 对 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 氧化 Hg<sup>0</sup> 性能的影响

在石灰石-石膏湿法脱硫系统运行过程中, 浆液 pH 是影响烟气脱硫效率的关键因素之一, 脱硫浆液 pH 在满足高效脱硫的同时, 对 Hg<sup>0</sup> 氧化性能影响的研究有助于对现有脱硫系统参数进行调整和优化, 同时实现高效脱硫除汞。基于前期研究基础和实际石灰石-石膏湿法脱硫系统 pH 运行范围, 本阶段试验浆液 pH 设置在 3.0~6.5 之间, 通过添加质量分数为 5% 的石灰石浆液调节 pH; 氧化剂 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 浓度设定为 5 mmol/L; 为消除周围空气对水浴温度的干扰而影响汞渗透管释放速率, 确保试验期间 Hg<sup>0</sup> 质量浓度的稳定, 同时为了使试验结果更具可比性, Hg 源温度设定为 50 ℃,

$Hg$  源载气流量  $Q(N_2)$  为 1 L/min(下同), 鼓泡反应器内浆液体积为 1 L(下同), 试验结果如图 2 所示。

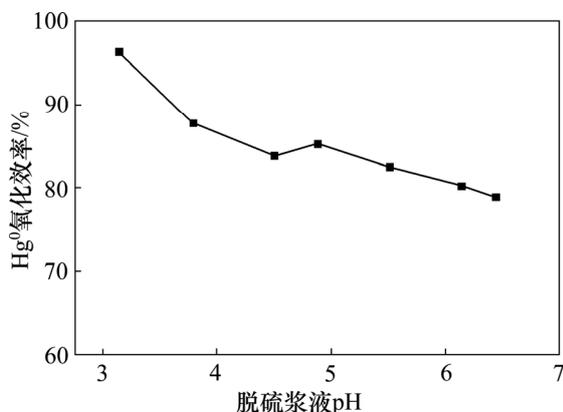


图 2 脱硫浆液 pH 对  $Hg^0$  氧化效率的影响

Fig. 2 Effect of desulfurization slurry pH on  $Hg^0$  removal efficiency

由图 2 可知: 当浆液 pH 为 3.14 时, 系统对  $Hg^0$  氧化效率达到 96.36%, 随浆液 pH 的升高  $Hg^0$  氧化效率呈下降趋势, 当 pH 达到 6.44 时,  $Hg^0$  氧化效率降至 78.94%, 为试验 pH 变化范围内氧化除汞效率的最低点。高 pH 条件下由于  $OH^-$  的存在, 降低了  $Hg^{2+}$  转化为  $Hg(OH)^+$  或  $Hg(OH)_2$  的可能性, 导致大量游离的  $Hg^{2+}$  发生还原反应而再次释放到烟气中。低 pH 条件下  $Hg^0$  氧化效率高的原因是  $K_2S_2O_8$  被  $H^+$  催化, 与  $H_2O$  发生非对称反应, 从而导致  $S=O$  的断裂, 同时浆液还吸收了烟气中部分金属离子如  $Fe^{3+}$  和  $Cu^{2+}$  等, 促使  $K_2S_2O_8$  发生金属催化反应, 生成一定浓度的  $O_2$  和  $H_2O_2$ , 强化浆液的氧化性能, 促进了  $Hg^0$  的氧化, 可能的反应方程式如下<sup>[14-15]</sup>。

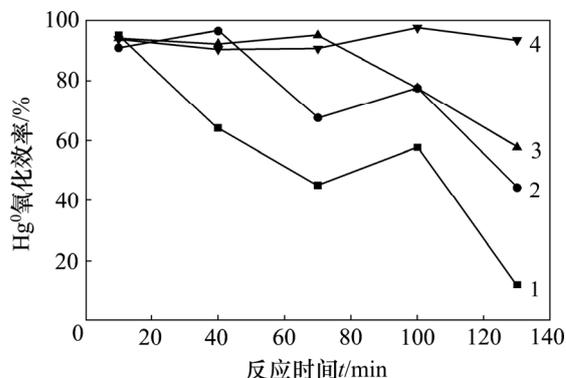


通过脱硫浆液 pH 对  $Hg^0$  氧化性能试验结果的分析, 结合实际火电机组石灰石-石膏湿法脱硫系统运行的 pH 运行范围, 为实现同时高效脱硫除汞, 可将 pH 控制在 5.0 左右,  $Hg^0$  氧化效率可稳定在 83% 以上。后续试验将脱硫浆液 pH 均设定在 5.0 左右。

## 2.2 $K_2S_2O_8$ 浓度对 $Hg^0$ 氧化性能的影响

为考察不同  $K_2S_2O_8$  浓度对系统  $Hg^0$  氧化性能的影响, 以及系统运行的稳定性, 结合前期试验结论, 将试验汞源温度定为 50 °C, 反应温度为室温(10 °C, 冬

季)。因  $K_2S_2O_8$  在常温下较为稳定、初始反应缓慢, 故在反应进行 10 min 后开始采样, 不同浓度  $K_2S_2O_8$  下的  $Hg^0$  氧化效率如图 3 所示。



$c(K_2S_2O_8)/(mmol \cdot L^{-1})$ : 1—0.5; 2—1.0; 3—3.0; 4—5.0.

图 3 不同浓度  $K_2S_2O_8$  条件下反应时间对  $Hg^0$  氧化效率的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on mercury oxidation efficiency with different  $K_2S_2O_8$  concentrations

由图 3 可知: 当  $K_2S_2O_8$  浓度为 0.5 mmol/L 时,  $Hg^0$  氧化效率随反应时间的延长逐渐降低, 在反应至 70 min 处开始出现小幅上升, 上升的原因可能是反应产物对汞发生快速吸附作用<sup>[16]</sup>; 反应 100 min 后  $Hg^0$  氧化效率快速降低, 反应至 130 min 时,  $Hg^0$  氧化效率仅为 12%。当初始  $K_2S_2O_8$  浓度分别为 1 mmol/L 和 3 mmol/L 时,  $Hg^0$  氧化效率分别由反应 10 min 时的 90.82% 和 94.04% 下降到反应 130 min 时的 44.28% 和 57.70%, 下降幅度分别为 51.24% 和 38.64%; 当初始  $K_2S_2O_8$  浓度到达 5 mmol/L 时,  $Hg^0$  氧化效率由反应 10 min 时的 93.68% 减小到反应 130 min 时的 93.39%, 仅降低了 0.29%, 反应随时间变化较为稳定。同时在反应时间  $t$  为 100 min 处, 出现了试验阶段  $Hg^0$  氧化效率最高点 97.48%, 在试验时间内,  $Hg^0$  氧化效率均在 90% 以上, 并呈现很好的运行稳定性。经综合考虑, 后续试验除金属离子强化  $K_2S_2O_8$  氧化  $Hg^0$  试验以外,  $K_2S_2O_8$  浓度均设定为 5 mmol/L。

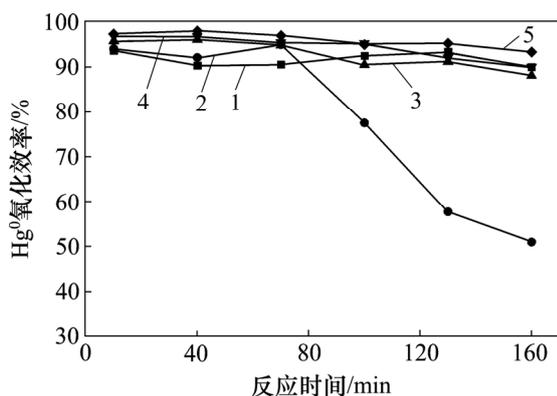
## 2.3 金属离子强化 $K_2S_2O_8$ 氧化 $Hg^0$ 性能的影响

脱硫浆液中金属离子( $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Co^{2+}$  和  $Mg^{2+}$ )的存在能够催化  $K_2S_2O_8$  产生比  $\cdot OH$  氧化性更强的  $\cdot SO_4^-$ 。金属离子催化  $K_2S_2O_8$  生成的  $\cdot SO_4^-$  可快速将  $Hg^0$  氧化为  $Hg^{2+}$  进入脱硫浆液。结合实际石灰石-石膏湿法脱硫浆液中金属离子的浓度范围和诸多文献研究结论, 以及提高各组试验效果的对比性, 基于前期研究结论, 本研究设定  $Mn^{2+}$ ,  $Ag^+$  和  $Co^{2+}$  的浓度均为 0.05 mol/L,  $Mg^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  的浓度范围在 0.5~5.0 mmol/L

之间。试验先考察  $Mn^{2+}$ ,  $Ag^+$  和  $Co^{2+}$  3 种金属离子的存在对  $K_2S_2O_8$  氧化  $Hg^0$  性能的影响。

### 2.3.1 $Mn^{2+}$ , $Ag^+$ 和 $Co^{2+}$ 对 $K_2S_2O_8$ 氧化 $Hg^0$ 性能的影响

本阶段试验汞源温度仍为  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , 为使反应结果更具可比性, 3 种金属离子分别与  $3\text{ mmol/L}$   $K_2S_2O_8$  进行组合,  $Hg^0$  氧化效果则分别与  $3\text{ mmol/L}$  和  $5\text{ mmol/L}$   $K_2S_2O_8$  氧化效果进行比较, 其他试验参数设置同上, 试验结果如图 4 所示。



1— $5.0\text{ mmol/L}$   $K_2S_2O_8$ ; 2— $3.0\text{ mmol/L}$   $K_2S_2O_8$ ;  
3— $3.0\text{ mmol/L}$   $K_2S_2O_8+0.05\text{ mol/L}$   $Mn^{2+}$ ;  
4— $3.0\text{ mmol/L}$   $K_2S_2O_8+0.05\text{ mol/L}$   $Co^{2+}$ ;  
5— $3.0\text{ mmol/L}$   $K_2S_2O_8+0.05\text{ mol/L}$   $Ag^+$ 。

图 4  $Mn^{2+}$ ,  $Ag^+$  和  $Co^{2+}$  对  $K_2S_2O_8$  氧化  $Hg^0$  性能的影响

Fig. 4 Effect of  $Mn^{2+}$ ,  $Ag^+$  and  $Co^{2+}$  on mercury oxidation efficiency by  $K_2S_2O_8$

由图 4 可知: 脱硫浆液中  $Mn^{2+}$ ,  $Ag^+$  和  $Co^{2+}$  的存在不仅可以提高  $K_2S_2O_8$  氧化  $Hg^0$  性能, 还能增加系统稳定性。初始  $K_2S_2O_8$  浓度为  $3\text{ mmol/L}$ 、反应进行至  $70\text{ min}$  时,  $Hg^0$  氧化效率明显下降; 当浆液中分别加入一定浓度的金属离子催化剂( $c(Ag^+)=0.05\text{ mol/L}$ 、 $c(Co^{2+})=0.05\text{ mol/L}$  或  $c(Mn^{2+})=0.05\text{ mol/L}$ )时, 在整个试验时间内, 系统都维持高效  $Hg^0$  氧化状态, 但相互间差异不大。这是因为金属离子的加入降低了  $K_2S_2O_8$  氧化  $Hg^0$  反应的能垒, 使在冷态环境下较为稳定的  $K_2S_2O_8$  受到激发, 短时间内增加了浆液中处于活化状态的  $K_2S_2O_8$  浓度, 同时  $\cdot SO_4^-$  等自由基的生成加快了反应进程。以  $Ag^+$  为例, 可能的反应机理如下<sup>[17]</sup>。

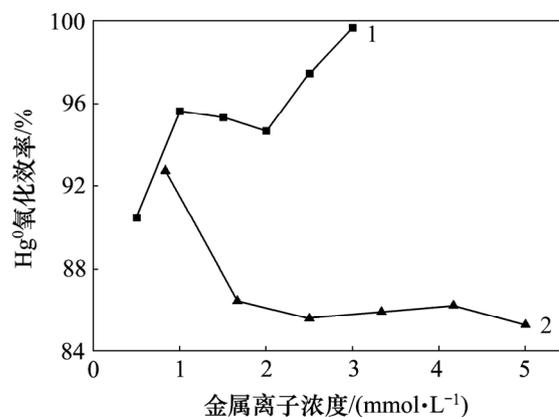


虽然加入金属离子能够提升系统氧化  $Hg^0$  性能, 但适量提高浆液中  $K_2S_2O_8$  浓度( $5\text{ mmol/L}$ )也能达到同等效果, 系统氧化  $Hg^0$  效率维持在  $89\%$  以上, 还可抑

制  $Hg^{2+}$  的还原<sup>[18]</sup>。且浆液中加入的金属离子会随反应进行最终进入脱硫副产物石膏中, 延长石膏晶体诱导时间, 抑制了石膏结晶, 影响石膏晶体的形态, 降低了石膏脱水性能<sup>[19]</sup>。

### 2.3.2 $Mg^{2+}$ 和 $Fe^{3+}$ 对 $K_2S_2O_8$ 氧化 $Hg^0$ 性能的影响

石灰石-石膏湿法脱硫系统在实际运行过程中, 往往会在脱硫浆液中加入一定浓度的  $Mg^{2+}$  以促进石灰石的溶解, 提高系统脱硫能力。同时脱硫浆液中含有少量的  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  甚至  $Fe$ , 在采用强制氧化技术或者加入汞氧化剂时, 浆液中  $Fe^{2+}$  或  $Fe$  会氧化为  $Fe^{3+}$ 。试验分别考察浆液中  $Mg^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  对  $K_2S_2O_8$  氧化  $Hg^0$  性能的影响, 试验条件与 2.3.1 一致, 试验结果如图 5 所示。



1— $5.0\text{ mmol/L}$   $K_2S_2O_8+0.05\text{ mol/L}$   $Mg^{2+}$ ;  
2— $5.0\text{ mmol/L}$   $K_2S_2O_8+0.05\text{ mol/L}$   $Fe^{3+}$ 。

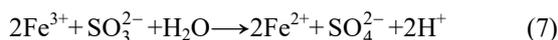
图 5  $Mg^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  对  $K_2S_2O_8$  氧化  $Hg^0$  性能的影响

Fig. 5 Effect of  $Mg^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  on mercury oxidation efficiency by  $K_2S_2O_8$

由图 5 可知: 与图 2 所示仅含  $K_2S_2O_8$  ( $5\text{ mmol/L}$ ) 浆液的  $Hg^0$  氧化效率相比, 随浆液中  $Mg^{2+}$  的加入  $Hg^0$  氧化效率有所降低。浆液中  $Mg^{2+}$  浓度由  $0.83\text{ mmol/L}$  (即  $100\text{ mg/L}$ ) 增加到  $1.67\text{ mmol/L}$  (即  $200\text{ mg/L}$ ) 时,  $Hg^0$  氧化效率由  $92.75\%$  降至  $86.46\%$ , 降幅达到  $6.29\%$ 。其原因是  $Mg^{2+}$  与亚硫酸根形成  $MgSO_3$  中性离子对, 能有效降低液相游离态的活性  $SO_3^{2-}$  浓度。低浓度的活性  $SO_3^{2-}$  与  $Hg$  结合生成  $HgSO_3$ ,  $HgSO_3$  的稳定性远低于  $Hg(SO_3)_2^{2-}$  的稳定性, 即  $HgSO_3$  的  $Hg^0$  释放速度明显比  $Hg(SO_3)_2^{2-}$  的高。因此, 浆液中  $Hg^0$  释放速度随着浆液中  $SO_3^{2-}$  浓度的减低而升高<sup>[6]</sup>。

在  $K_2S_2O_8+Fe^{3+}$  系统中, 随浆液中  $Fe^{3+}$  浓度的增加, 系统氧化  $Hg^0$  性能得到提升, 并维持高于  $94\%$  的  $Hg^0$  氧化效率。浆液中  $Fe^{3+}$  浓度由  $0.5\text{ mmol/L}$  (即  $100\text{ mg/L}$ ) 增至  $1.0\text{ mmol/L}$  (即  $200\text{ mg/L}$ ),  $Hg^0$  氧化效率由  $90.47\%$  提升至  $95.65\%$ , 继续增加浆液中  $Fe^{3+}$  浓度效率

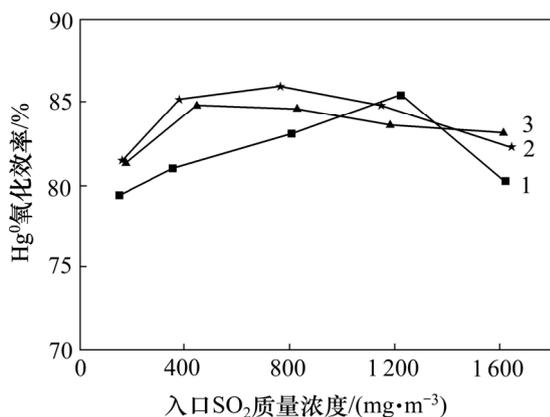
趋于稳定, 这主要是因为  $Fe^{3+}$  的加入, 对  $Hg^{2+}$  还原产生抑制作用, 当浆液中  $Fe^{3+}$  浓度增加到 1.0 mmol/L 时, 浆液中  $Hg^{2+}$  还原性能已经得到有效抑制, 继续增加  $Fe^{3+}$  浓度, 对  $Hg^{2+}$  还原性能抑制并不明显, 系统氧化  $Hg^0$  效率较为稳定。当浆液中  $Fe^{3+}$  浓度增至 2.0 mmol/L (400 mg/L) 以上时,  $Hg^0$  氧化效率再次呈现上升趋势, 其原因主要是浆液中高浓度的  $Fe^{3+}$  和亚硫酸根不能大量共存, 会发生离子间的氧化还原反应,  $Fe^{3+}$  将  $SO_3^{2-}$  氧化成  $SO_4^{2-}$ , 反应方程式为



从反应方程式(7)可以看出: 高浓度的  $Fe^{3+}$  与  $SO_3^{2-}$  反应后浆液中  $SO_3^{2-}$  浓度降低, 系统的 pH 也不断降低, 导致浆液  $SO_3^{2-}$  与  $HSO_3^-$  浓度比降低, 抑制了  $Hg^0$  的释放速率, 从而提高了系统的  $Hg^0$  氧化性能<sup>[7]</sup>。

#### 2.4 $Hg^0$ 和 $SO_2$ 质量浓度对 $K_2S_2O_8$ 氧化 $Hg^0$ 性能的影响

实际烟气组分较为复杂, 主要包括未被捕集的飞灰、 $NO_x$ 、 $O_2$ 、重金属和  $SO_2$  等。在实际工程运行期间,  $Hg^0$  和  $SO_2$  的质量浓度变化范围较大,  $Hg^0$  和  $SO_2$  的存在相互之间都会产生影响<sup>[20-22]</sup>。本阶段考察不同质量浓度  $Hg^0$  和  $SO_2$  对氧化性能的影响。当试验汞源温度分别为 30, 50 和 60 °C (相应的入口  $Hg^0$  释放质量浓度见表 1), 入口  $SO_2$  质量浓度在 100~1 600  $mg/m^3$  之间, 液气比为 17 L/ $m^3$ , 空塔风速  $v$  为 0.275 m/s 时, 试验结果如图 6 所示。



Hg 源温度/°C: 1—30; 2—50; 3—60。

图 6 3 种  $Hg^0$  质量浓度条件下入口  $SO_2$  质量浓度对  $Hg^0$  氧化效率的影响

Fig. 6 Effect of  $SO_2$  mass concentration on mercury oxidation efficiency with three  $Hg^0$  mass concentrations

由图 6 可知: 当汞源温度为 30 °C 时, 随入口  $SO_2$  质量浓度的增加,  $Hg^0$  氧化效率先递增后逐渐下降,  $Hg^0$  氧化效率最高可达 85.57%, 与试验范围内最低效

率相比仅降低 6.11%。汞源温度为 50 °C 和 60 °C 时,  $SO_2$  质量浓度变化对  $Hg^0$  氧化效率的影响类似。 $SO_2$  质量浓度较低 (小于 1 428  $mg/m^3$ ) 时, 随  $SO_2$  质量浓度的增加, 系统氧化  $Hg^0$  效率得到小幅提升, 其原因是  $SO_2$  质量浓度的不断提高, 增加了脱硫浆液中  $SO_3^{2-}$  浓度, 促进了  $HgSO_3$  向  $Hg(SO_3)_2^{2-}$  的转化, 与  $HgSO_3$  相比,  $Hg(SO_3)_2^{2-}$  更稳定, 分解释放  $Hg^0$  的速度要慢得多<sup>[7]</sup>。继续增加  $SO_2$  质量浓度, 系统氧化  $Hg^0$  效率出现缓慢下降, 表明脱硫浆液中过量的  $SO_3^{2-}$  浓度对  $Hg^0$  氧化已无明显促进作用。从图 6 还可知: 3 种汞源温度条件下  $Hg^0$  氧化效率变化并不明显, 其可能的原因是 5 mmol/L 的  $K_2S_2O_8$  氧化  $Hg^0$  能力最佳, 且该浓度条件下的浆液氧化  $Hg^0$  容量远远高于试验期间进入浆液中被氧化的  $Hg^0$  总量。由此得出结论, 试验条件所设定 3 种不同质量浓度  $Hg^0$  烟气对  $K_2S_2O_8$  氧化  $Hg^0$  性能无明显影响,  $SO_2$  的存在提高了脱硫浆液中  $K_2S_2O_8$  氧化  $Hg^0$  的稳定性。

### 3 结论

1) 低 pH 脱硫浆液有利于  $K_2S_2O_8$  高效氧化  $Hg^0$ ,  $Hg^0$  氧化效率最高可达 96.36%, 并随浆液 pH 的升高呈下降趋势。浆液 pH 在 5.0 左右时,  $Hg^0$  氧化效率虽有所降低, 但仍能维持在 83% 以上。

2) 当  $K_2S_2O_8$  浓度为 0.5, 1.0 和 3.0 mmol/L 时,  $Hg^0$  氧化效率变化幅度较大, 最高可达 50% 以上。当  $K_2S_2O_8$  浓度为 5 mmol/L 时,  $Hg^0$  氧化性能较稳定, 氧化效率均维持在 90% 以上。

3) 浆液中  $Mn^{2+}$ ,  $Ag^+$  或  $Co^{2+}$  的存在可提高系统  $Hg^0$  氧化性能和系统稳定性, 但三者间差异不大, 适量提高浆液中  $K_2S_2O_8$  浓度也能达到同等效果;  $Mg^{2+}$  的加入, 系统  $Hg^0$  氧化性能反而有所降低。 $Hg^0$  氧化效率随  $Fe^{3+}$  浓度的增加呈先增加后趋于稳定, 当  $Fe^{3+}$  浓度增至 2.0 mmol/L 以上时,  $Hg^0$  氧化效率再次增加。

4) 试验条件下不同质量浓度  $Hg^0$  烟气对  $K_2S_2O_8$  氧化  $Hg^0$  性能无明显影响; 随入口烟气  $SO_2$  质量浓度的增加,  $Hg^0$  氧化效率先增加后逐渐下降,  $Hg^0$  氧化效率最高可达 85.57%,  $SO_2$  的存在可提高脱硫浆液中  $K_2S_2O_8$  氧化  $Hg^0$  的稳定性。

5) 利用  $K_2S_2O_8$  氧化  $Hg^0$  具有较高的氧化效果, 且运行较为稳定。在实际应用中, 若浆液成分较为简单, 浆液中还原性成分偏少, 对浆液中其他成分的存在形式变化无特殊要求, 则该方法的应用价值较高。若浆液中存在较高浓度的还原性成分, 则会额外消耗

氧化剂用量,且会与  $\text{Hg}^0$  存在竞争影响。若应用环境对浆液中还原性成分的存在形式或浓度有特殊要求时,则在使用过程中需考虑  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  氧化所带来的影响。

## 参考文献

- [1] 中国国家统计局. 2016 年国民经济和社会发展统计公报 [EB/OL]. [2017-02-28]. <http://www.stats.gov.cn>.  
China National Bureau of Statistics. 2016 statistical bulletin of national economic and social development[EB/OL]. [2017-02-28]. <http://www.stats.gov.cn>.
- [2] 中国环境保护部. 国家重金属污染综合防治“十二五”规划 [EB/OL]. [2011-02-19]. <http://www.zhb.gov.cn>.  
China Environmental Protection Department. Comprehensive prevention and control of heavy metal pollution in the state “Twelfth Five Year Plan”[EB/OL]. [2011-02-19]. <http://www.zhb.gov.cn>.
- [3] 中国环境保护部. 《汞污染防治技术政策编制说明》征求意见稿[EB/OL]. [2013-12-08]. [http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201301/t20130123\\_245431.htm](http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201301/t20130123_245431.htm).  
China Environmental Protection Department. Draft of technical policy for prevention and control of mercury pollution[EB/OL]. [2013-12-08]. [http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201301/t20130123\\_245431.htm](http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201301/t20130123_245431.htm).
- [4] 梁大镁. 湿法脱硫系统协同脱除汞的实验研究[D]. 武汉: 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 2011: 27-35.  
LIANG Damei. Experimental study of mercury removal with wet flue gas desulfurization system[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology. State Key Laboratory of Coal Combustion, 2011: 27-35.
- [5] 武成利. 燃煤烟气中汞再析出及抑制研究[D]. 淮南: 安徽理工大学化学工程学院, 2010: 75-112.  
WU Chengli. Study on the re-emission and suppression of mercury in the flue gas[D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology. School of Chemical Engineering, 2010: 75-112.
- [6] 王岳军. 气相零价汞催化氧化及二价汞液相吸收、还原过程研究[D]. 杭州: 浙江大学环境与资源学院, 2011: 32-62.  
WANG Yuejun. Catalytic oxidation of gas-phase elemental mercury and bivalent mercury aqueous absorption-reduction behavior study[D]. Hangzhou: Zhejiang University. College of Environmental and Resource, 2011: 32-62.
- [7] 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. Study on the characteristics of mercury reemission from wet flue gas desulfurization solution[J]. Proceedings of the CSEE, 2011, 31(5): 48-51.
- [8] SUN Mingyang, LOU Zimo, CHENG Guanghuan. Process migration and transformation of mercury in simulated wet flue gas desulfurization slurry system[J]. Fuel, 2015, 140: 136-142.
- [9] WANG Yunjun, DUAN Yufeng, YANG Ligu. Experimental study on mercury transformation and removal in coal-fired boiler flue gases[J]. Fuel Processing Technology, 2009, 90: 643-651.
- [10] 田立江, 张甜甜, 王艳芳, 等. 脱硫浆液钙基组分对  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  氧化  $\text{Hg}^0$  的影响[J]. 中国矿业大学学报, 2016, 45(4): 779-784.  
TIAN Lijiang, ZHANG Tiantian, WANG Yanfang, et al. Research on  $\text{Hg}^0$  oxidation by  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  based on the Ca-based components of desulfurization slurry[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2016, 45(4): 779-784.
- [11] 康新园. 燃煤烟气脱硫脱硝一体化技术研究进展[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(6): 115-118.  
KANG Xinyuan. Research progress of coal-fired flue gas simultaneous desulfurization and denitrification[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(6): 115-118.
- [12] 刘嘉宇, 刘亚明, 郝雅洁, 等. 湿法脱硫塔内脱硫浆液运动特性[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2016, 47(1): 330-337.  
LIU Jiayu, LIU Yaming, HAO Yajie, et al. Motion characteristics of gypsum slurry in wet-type desulphurization tower[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2016, 47(1): 330-337.
- [13] YE Zhuang, PAVLISH J H, LENTZ N B. Mercury measurement and control in a  $\text{CO}_2$ -enriched flue gas[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2011, 5(S1): S136-S142.
- [14] FARR S, HEIDEL B, HILBER M, et al. Influence of flue gas components on mercury removal and retention in dual loop flue gas desulfurization[J]. Energy and Fuels, 2015, 29: 4418-4427.
- [15] BAWN C E H, MARGERISON D. Molecular dissociation processes in solution. Part 4: the rate of decomposition of persulphate ion and its catalysis by metal ions[J]. Transactions of the Faraday Society, 1955, 51: 925-934.
- [16] 睢辉, 张梦泽, 董勇, 等. 燃煤烟气中单质汞吸附与氧化机理研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(6): 1582-1588.  
SUI Hui, ZHANG Mengze, DONG Yong, et al. Research progress of adsorption and oxidation mechanism of elemental mercury from coal-fired flue gas[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(6): 1582-1588.
- [17] WU Hui, ZHANG Bi, QIU Yong, et al. Experimental study on mercury migration across wet flue gas desulfurization slurry under oxy-coal combustion atmosphere[J]. Fuel, 2016, 181: 1184-1190.
- [18] HEIDEL B, HILBER M, SCHEFFKNECHT G. 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.
- [19] SUN Mingyang, HOU Jiaai, CHENG Guanghuan. The relationship between speciation and release ability of mercury in flue gas desulfurization (FGD) gypsum[J]. Fuel, 2014, 125: 66-72.
- [20] CHENG Chinmin, CAO Yan, KAI Zhang. Co-effects of sulfur dioxide load and oxidation air on mercury re-emission in forced-oxidation limestone flue gas desulfurization wet scrubber[J]. Fuel, 2013, 106: 505-511.
- [21] TAO Ye, ZHUO Yuqun, ZHANG Liang. Impact of flue gas species and temperature on mercury oxidation[J]. Tsinghua Science and Technology, 2010, 15(4): 418-425.
- [22] MA Yongpeng, QU Zan, XU Haomiao. Investigation on mercury removal method from flue gas in the presence of sulfur dioxide[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 279: 289-295.

(编辑 杨幼平)