



移动扫码阅读

马超. 氯化氢气体对液相氧化吸收脱汞效率的影响研究[J]. 能源环境保护, 2021, 35(2): 37-40.

MA Chao. The effects of hydrogen chloride on the removal efficiency of mercury by oxidation and absorption in a liquid phase[J]. Energy Environmental Protection, 2021, 35(2): 37-40.

氯化氢气体对液相氧化吸收脱汞效率的影响研究

马 超

(江苏省徐州环境监测中心, 江苏 徐州 221002)

摘要:以 $K_2S_2O_8$ 、 $KMnO_4$ 溶液作为氧化吸收液, 在原 N_2 载气的基础上混入不同比例的 HCl 气体, 分析了 HCl 浓度和反应温度对各体系脱汞效率的影响。结果表明: $KMnO_4$ 氧化吸收脱汞体系对于 HCl 的适应性较好, 氧化吸收效率较高, 可作为氧化吸收脱汞试剂; $K_2S_2O_8/Fe^{2+}$ 体系对 Hg^0 氧化吸收效率较高, 但当 HCl 浓度 $> 80 \text{ mg/m}^3$ 时, 氧化吸收效率成下降趋势; 在反应温度为 $20 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下, $KMnO_4$ 体系的脱汞效率相对稳定, HCl 对于氧化吸收体系有正向促进作用; 随反应温度的提高, $K_2S_2O_8/Fe^{2+}$ 体系脱汞效率呈先升高后降低的趋势, 反应温度为 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的脱汞效率最高, 达到 99.76% 。

关键词: Hg^0 ; 氯化氢; 环境监测

中图分类号: X701

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2021)02-0037-04

The effects of hydrogen chloride on the removal efficiency of mercury by oxidation and absorption in a liquid phase

MA Chao

(Xuzhou Environmental Monitoring Center of Jiangsu Province, Xuzhou 221002, China)

Abstract: $K_2S_2O_8$ and $KMnO_4$ solutions were used as oxidation absorption solutions. The original carrier gas N_2 was mixed with HCl gas in different proportions. The effects of HCl concentration and reaction temperature on mercury removal efficiency of each system were analyzed. The results show that the $KMnO_4$ system has good adaptability to HCl and high oxidation absorption efficiency, which can be used as oxidation absorption reagent for mercury removal. The $K_2S_2O_8/Fe^{2+}$ system has a high oxidation absorption efficiency. However, when the HCl concentration increases to more than 80 mg/m^3 , the oxidation absorption efficiency shows a downward trend. When the reaction temperature is $20 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$, the mercury removal efficiency of $KMnO_4$ system is relatively stable, and HCl has a positive effect on the oxidation absorption system. As the reaction temperature increases, the mercury removal efficiency of the $K_2S_2O_8/Fe^{2+}$ system increases first and then decreases. The highest mercury removal efficiency is 99.76% at $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Key Words: Hg^0 ; Hydrogen chloride; Environmental monitoring

0 引言

燃煤烟气中的单质汞 (Hg^0) 因其含量高, 水溶性差, 为汞排放控制难点。液相氧化吸收技术即利用氧化剂将单质汞转化成离子汞 (Hg^{2+}), 再

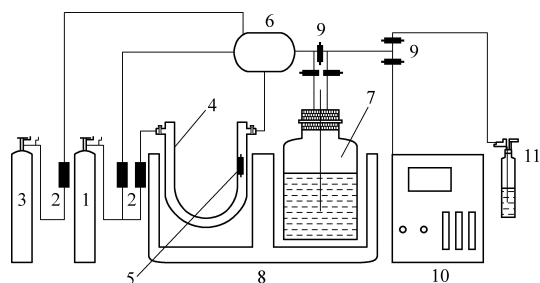
通过溶解吸收予以去除, 成为了较为简单可行的汞脱除方式。氯化氢 (HCl) 是燃煤烟气中的主要气体成分, 也是影响汞形态分布的 (Hg^{2+}/Hg^0) 的主要因素。有研究表明, 少量的氯元素会大大促进煤中汞元素的释放, 与 Hg^0 相互作用延迟汞的

凝结,使汞元素以 Hg^0 的形式滞留在烟气之中,对烟气汞排放的控制不利^[1]。本文分别以 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 KMnO_4 溶液作为氧化吸收液,在原 N_2 载气的基础上混入不同比例的 HCl 气体,并以 HCl 浓度、反应温度作为主要考察因素,分析汞氧化吸收机理,说明烟气中的 HCl 成分对各体系脱汞效率的影响。

1 材料及步骤

1.1 实验装置

具体实验装置见图 1。



(1.载气(N_2);2.流量计;3.氯化氢气体(HCl);4.U型玻璃管;
5.Hg 渗透管;6.混气瓶;7.鼓泡反应塔;8.恒温槽;9.三通阀;
10.燃煤烟气测汞仪;11.尾气吸收瓶)

图 1 试验系统

Fig.1 Test system

1.2 实验装置及步骤

(1)燃煤烟气中汞含量并不是一个恒定值,一般认为电厂燃煤烟气中汞的平均含量在 $10 \sim 30 \text{ mg/m}^3$ 之间^[1-2],本实验设定渗透管汞的释放量为 24 mg/m^3 (水浴温度为 $60 \text{ }^\circ\text{C}$),氧化吸收液水浴温度至待观察条件,气体总流量为 1 L/min ,载气量和平衡气气量按比例混合均匀,反应液 250 mL 。

(2)按照 Ontario-Hydro 方法准备和配置尾气吸收和清洗试剂。

(3)当水浴温度达到所需要的温度时,打开 N_2 阀门,通入 N_2 ,除去管路和反应器中的残存的少量 Hg 蒸气及空气,同时检查管路的气密性,稳定反应系统约 1.5 h 左右,按比例混入 HCl 气体。

(4)用 QM201H 燃煤烟气测汞仪作为反应器出口处 Hg^0 蒸气浓度的检测仪器,重复采样。每个样品重复测试 3 次,结果取其平均值。

(5)计算汞的脱除效率

Hg^0 经主反应器中氧化剂氧化生成水溶性较好的 Hg^{2+} ,并溶解在氧化吸收液中,即视为脱除,汞的氧化吸收效率 (η) 的计算方法:

$$\eta = (1 - \rho_{\text{out}} / \rho_{\text{in}}) \times 100\%$$

式中: η — Hg^0 的氧化吸收效率,%; ρ_{in} —初始 Hg^0 蒸气浓度, mg/m^3 ; ρ_{out} —出口端 Hg^0 蒸气浓度,

mg/m^3 。

2 结果与讨论

2.1 氧化剂的筛选

为保证氧化吸收效率,同时兼顾安全及经济性,本文结合其他研究者的试验经验总结了以下几点初步筛选原则。

(1) $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0$ 的标准电极电势是 0.85 V ,为了保证完全反应,吸收剂的氧化还原电势应该高出 $0.3 \sim 0.4 \text{ V}$ 。因此,氧化剂的电极电势至少在 1.2 V 以上。

(2)氧化副产物无毒或者毒性较轻,吸收液不造成二次污染,易回收处理。

(3)氧化剂及产物的溶解度较大,不形成沉淀影响气液间传质。

(4)氧化剂便宜易得,性能优良。

依据以上原则,如 NaClO_2 安全性较差,当反应温度超过 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 有爆炸危险; K_2CrO_7 还原产物 Cr^{3+} 是一种毒性较大的重金属,易造成水体或土壤环境污染。

由此,初步筛选出 H_2O_2 、 NaClO 、 KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 KClO_3 五种氧化剂,其氧化电极电位如表 1 所示。

表 1 氧化剂的氧化还原电位

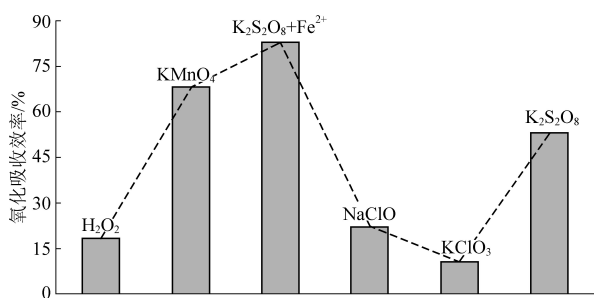
Table 1 Oxidation-reduction potential

氧化剂	H_2O_2	NaClO	KMnO_4	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	KClO_3
标准电极电位/V	1.51	1.48	1.67	2.01	1.45

由图 2 所示, NaClO 氧化效率不高且热稳定性较差,反应温度升至 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 即趋于分解,这对于维持体系稳定较为不利; H_2O_2 热稳定较差,且氧化性能对酸碱环境较敏感, $\text{pH} > 5.5$ 时, H_2O_2 还原性更为突出; KClO_3 脱汞效率基本稳定在 $20\% \sim 23\%$ 之间,稳定性较好,总体效率不高; KMnO_4 对汞的氧化吸收效率升至 62.34% ,当反应时间继续增长,汞脱除效率基本趋于稳定,表现出较好的氧化吸收性能; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{Fe}^{2+}$ 协同体系与 Hg^0 的反应活性较大,在较短的接触时间内即可达到较高的脱除效率,同时其还原产物为无二次污染的 SO_4^{2-} ,具有很好的环境效应。通过本实验筛选出 KMnO_4 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 两种氧化吸收性能优越的氧化吸收剂进行氧化效率适应性研究。

2.2 氯化氢浓度对汞去除效率的影响

氯化氢(HCl)是烟气中影响 $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0$ 主要组分,随煤质的不同, HCl 在烟气中的含量波动很

图 2 不同氧化剂氧化效率(氧化剂浓度 $c=3 \text{ mol/L}$)Fig.2 Oxidation efficiency of different oxidants ($c=3 \text{ mol/L}$)

大,含量一般在 $40 \sim 300 \text{ mg/m}^3$ 之间^[3-7]。由图 3 可知,不同氧化吸收体系脱汞效率对于 HCl 浓度的变化呈现出不同的变化规律, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的氧化吸收效率随着模拟烟气中 HCl 含量的增加呈现上升趋势,而 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}$ 体系表现出下降的变化规律, KMnO_4 体系相对平稳,说明 HCl 的加入改变了 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 以及 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}$ 体系氧化吸收 Hg^0 的反应途径。

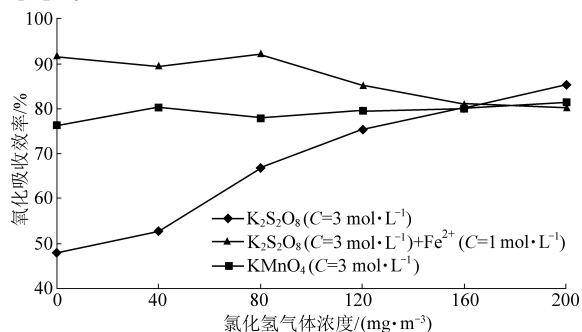
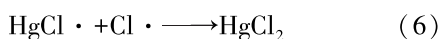
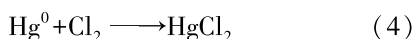
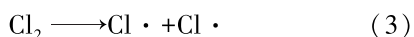
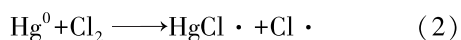
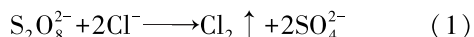


图 3 不同氧化吸收体系脱汞效率随 HCl 浓度的变化

Fig.3 The change of mercury removal efficiency with concentration of HCl in different oxidation-absorption systems

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 在酸性 ($\text{pH}<7$) 条件下, $\varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.358 \text{ V}$, 低于 $\varphi(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2.01 \text{ V}$, 根据能斯特理论可知, Cl^- 可被 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化生成 Cl_2 。几乎完全溶解在液相中的 Cl^- 优先与 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 反应,生成二次氧化剂 Cl_2 或 $\text{Cl}\cdot$, Cl_2 或 $\text{Cl}\cdot$ 避免了气液接触产生的传质阻力,可迅速与 Hg^0 发生氧化反应。Hall B^[8] 等人研究表明 Cl_2 和 $\text{Cl}\cdot$ 可在任何温度下与 Hg^0 反应迅速,70% 反应在 1.1 s 内即可完成,可能发生的反应如式 (1) ~ (6) 所示。

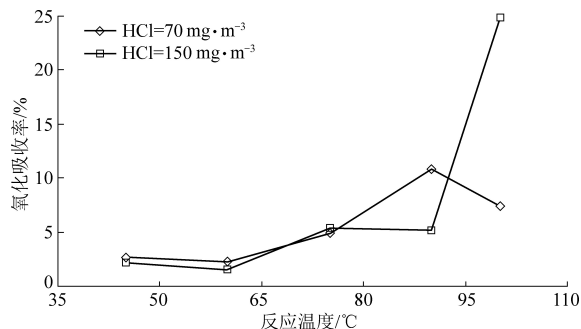


对于 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}$ 体系, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 中富电子的过

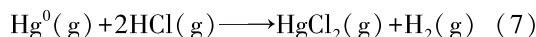
氧键与 Fe^{2+} 的空 d 轨道形成过渡键, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 极化,产生了姜-泰勒效应,降低了 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的分解活性,促进了 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 均裂分解产生氧化性能更高的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。是体系氧化性能优越的主要原因^[8], 而 Cl^- 的积累占据了 Fe^{2+} 催化活性位点,致使催化反应钝化,氧化性能有所下降。

2.3 反应温度对汞脱除效率的影响

石灰石料浆湿式脱硫法是目前应用的最为广泛的烟气洗涤脱硫方法,由于料浆与烟气之间存在热交换,脱硫循环浆液的运行温度一般在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下^[9]。如图 4,在无氧化剂存在的条件下,随反应温度的升高 HCl 对 Hg^0 的氧化效率也随之有所增加,增幅较小。由于反应体系中没有或者只有极少的 O_2 存在,Deacon 反应受到抑制, Hg^0 的氧化主要源于 HCl 与之的直接反应。

图 4 HCl 对 Hg^0 氧化性能随反应温度的变化Fig.4 The change of oxidation property of HCl to Hg^0 with reaction temperature

HCl 与 Hg^0 直接反应如式 (7) 所示:



该反应的能垒很高,当温度低于 600 K 时反应进行得较为缓慢,本实验中,经过 50.5 min 的反应时间,两种 HCl 浓度条件下 Hg^0 的氧化效率均低于 30%。本实验结果还说明,在较低的反应温度下 ($<100 \text{ }^\circ\text{C}$) HCl 浓度的改变对 Hg^0 的氧化效率影响并不大。C.L.Senior^[10] 等认为氯原子和氯气分子的含量是烟气中 HgCl_2 形成的关键,其可在任何温度条件下与 Hg^0 迅速反应,但只有约 1% 的氯元素转化成了 Cl_2 或 $\text{Cl}\cdot$,这一转化过程与氧气含量和炉膛温度有密切的关系。所以,在无强化措施的情况下,HCl 自然氧化 Hg^0 通常会受到抑制,尤其是在还原性氛围的烟气中,HCl 对 Hg^0 几乎不存在氧化效应。

由图 5 可知,在无氧化剂参与时,在较低温度下 ($<100 \text{ }^\circ\text{C}$),HCl 与 Hg^0 的反应困难,试验所选取的 HCl 浓度对 Hg^0 几乎没有氧化效果,当反应温

度升高至 100 °C 时,汞脱除效率 η 仅为 12.3%,这与之前的研究结果一致。 KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 加入大幅提高了 Hg^0 的氧化效率,随着反应温度的升高, KMnO_4 的脱汞效率随之变化的幅度不大,当反应温度 100 °C 时,相应的汞脱除效率为 89.3%, η 呈上升趋势并最终趋于稳定,HCl 的加入提高了 KMnO_4 体系对较高反应温度的适应性,原因可能是由于氧化产物 MnO_2 或 Mn_3O_4 对 Hg^0 的吸附作用,当反应温度超过 60 °C 时,随着温度的升高,这种吸附作用有所增强,这也从侧面说明了 MnO_x 对 Hg^0 主要以化学吸附为主,这可能是由于 Cl^- 存在的条件下, MnO_x 与 Cl^- 之间形成了 Mn-Cl 活性吸附位点。此外, KMnO_4 氧化 Hg^0 的反应为吸热反应,反应活化能为 56 kJ/mol^[11],温度的升高有利于汞氧化反应的进行,中间产物 Mn^{3+} 的释放速率可能也随之增大,促使了反应按方程式(7)进行,也对 KMnO_4 体系脱汞有促进作用。

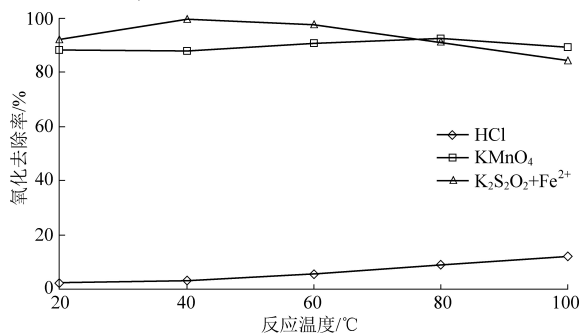


图5 不同温度下 HCl 对各体系脱汞效率的影响

Fig.5 Effect of HCl on mercury removal efficiency at different reaction temperatures

相对而言,在 HCl 存在的条件下, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}$ 体系对温度变化敏感,反应温度为 20 °C 时, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}$ 体系的脱汞效率为 92.28%,与同温度下 KMnO_4 的脱汞效率($\eta = 90.24\%$)相当,随着温度的升高, η 有较大幅度的提升,当 $T = 40$ °C 时, $\eta = 99.76\%$,但当温度继续升高, η 又转而下降, $T = 80$ °C 时, η 降至 90.45%。HCl 的加入对 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}$ 体系的脱汞效率有一定的促进作用,但并未改变 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}$ 氧化体系对反应温度的适应性,产生这一现象的原因可能与体系氧化脱汞的机理有关。如 2.1 中所述,在有 HCl 参与时, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}$ 体系可能优先与 Cl^- 生成 Cl_2 或 $\text{Cl}\cdot$,同时, Fe^{2+} 的催化 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 分解产生了氧化性能较强 $\text{SO}_4^-\cdot$,较高的温度虽然促使 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 加快热解产生 $\text{SO}_4^-\cdot$ 和 $\text{Cl}\cdot$ ^[12],但由于自由基释放过快,持续升高的温度加剧了 $\text{SO}_4^-\cdot$ 与 $\text{Cl}\cdot$ 的布朗运动,自由基复合

机率增加。

3 结论

(1) KMnO_4 氧化吸收脱汞体系对于 HCl 的适应性较好,氧化吸收效率较高,可作为氧化吸收脱汞试剂; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}$ 体系对 Hg^0 氧化吸收效率高,但当 HCl 浓度较高 ($>130 \text{ mg/m}^3$) 时,氧化吸收效率成下降趋势,对高浓度 HCl 烟气的适应性不强。

(2) 在 20~80 °C 之间,HCl 增加了 KMnO_4 体系对于较高反应温度的适应性,对于氧化吸收体系有正向促进作用; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}$ 体系对于烟气温度变化相对敏感,但总体脱除效率较高,可用于烟气尾气治理。

参考文献

- [1] 陆玉,韩粉女,仓辉,等. 燃煤烟气脱汞技术的现状及进展 [J]. 工业安全与环保, 2013 (2): 32-34.
- [2] Candace L. Kairies, Karl T. Schroeder, Carol R. Cardone. Mercury in gypsum produced from flue gas desulfurization [J]. Fuel, 2006 (85): 2530-2536.
- [3] PAL B, ARIYA P A. Studies of ozone initiated reactions of gaseous mercury: Kinetics, product studies and atmospheric implications [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2004, 6 (3): 572-579.
- [4] William J. O., Richard A. H., Evan J. G., et al. Recent advances in mercury removal technology at the National Energy Technology Laboratory [J]. Fuel Processing Technology, 2004, 85 (2): 533-548.
- [5] 周思瑶,程斌,莫建松,等. 燃煤烟气汞污染控制技术研究进展 [J]. 环境污染与防治, 2003, 6 (33): 76-80.
- [6] 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.
- [7] 郭喜丰. 燃煤电厂烟气汞监测技术的采样方法研究 [J]. 四川环境, 2018 (4): 20-24.
- [8] Hall B., Lindqvist O., Ljungstrom E.. Mercury chemistry in simulated flue gases related to waste incineration conditions [J]. Environmental Science and Technology, 1990, 24: 38-111.
- [9] 宋华,王雪芹,赵贤俊,等. 湿法烟气脱硫技术研究现状及进展 [J]. 化学工业与工程, 2009, 26 (5): 456-458.
- [10] C. L. Senior, A. F. Sarofim, T. Zeng, et al. Gas-phase transformations in coal-fired power plants [J]. Fuel Processing Technology, 2000, 63: 197-213.
- [11] 刘盛余,能子礼超,刘沛,等. 高锰酸钾氧化吸收烟气中单质汞的研究 [J]. 环境工程学报, 2011, 7 (5): 1613-1616.
- [12] 马超. 过硫酸钾及过渡金属离子协同体系氧化吸收 Hg 影响因素研究 [J]. 环境科技, 2017 (4): 8-12.