

## 海水法烟气脱硫系统中汞再释放规律及其稳定化研究

赵宏<sup>1</sup>, 雷嗣远<sup>2,3</sup>, 李成宝<sup>1</sup>, 唐轲<sup>3</sup>, 郭浩<sup>1</sup>, 武伟<sup>1</sup>, 马宝林<sup>1</sup>, 郑晗<sup>1</sup>, 关剑<sup>1</sup>, 徐仁博<sup>1</sup>, 罗通达<sup>1</sup>, 孙路石<sup>3</sup>

(1. 华能大连电厂, 辽宁大连 116033; 2. 西安热工研究院有限公司苏州分公司, 江苏苏州 215153;

3. 华中科技大学煤燃烧与低碳利用全国重点实验室, 湖北武汉 430074)

**摘要:** 海水法烟气脱硫 (SFGD) 系统作为传统石灰石烟气脱硫系统的理想替代品, 满足控制燃煤烟气中二氧化硫排放的同时, 也可抑制烟气中汞的排放。然而, 由于海水的还原性, 其汞再排放造成的二次污染一直是全球关注的焦点。本研究通过模拟海水法烟气脱硫废水的曝气过程, 研究了 pH 值、系统温度以及  $\text{SO}_3^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$  浓度等一系列因素对  $\text{Hg}^0$  再排放的影响, 旨在确定海水法烟气脱硫系统中汞的迁移和转化特性。此外, 本研究还考察了四种添加剂, 包括沉淀剂 ( $\text{Na}_2\text{S}$ -无机硫化物、TMT-15-有机硫化物) 和氧化剂 ( $\text{NaClO}$  和 Fenton 试剂) 对  $\text{Hg}^0$  再排放的抑制机制。结果表明, S(IV) 是促进海水中  $\text{Hg}^0$  再释放的主要因素。当  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度为 0.05 mmol/L 时, 超过 54% 的  $\text{Hg}^{2+}$  转化为  $\text{Hg}^0$ 。同时, 海水中大量的  $\text{Cl}^-$ 、较低的温度和较高的 pH 值均能抑制  $\text{Hg}^0$  的再释放。四种不同添加剂均能不同程度上抑制  $\text{Hg}^0$  再释放, 其中  $\text{Na}_2\text{S}$  和 TMT-15 通过与液相中的  $\text{Hg}^{2+}$  反应生成难溶于水的沉淀和螯合物来有效抑制  $\text{Hg}^{2+}$  的还原,  $\text{NaClO}$  和 Fenton 试剂主要利用其强氧化性将还原生成的  $\text{Hg}^0$  迅速氧化, 使  $\text{Hg}^{2+}$  稳定在液相中, 还能通过氧化液相中的还原性离子, 抑制  $\text{Hg}^{2+}$  的还原。在最佳添加量下,  $\text{Na}_2\text{S}$ 、TMT-15、 $\text{NaClO}$  和 Fenton 试剂对  $\text{Hg}^0$  释放抑制率分别为 78.1%、79.9%、84.8%、94.2%。相较于沉淀剂, 氧化剂  $\text{NaClO}$  和 Fenton 试剂能有效降低曝气强度, 对于实际海水脱硫废水海水法烟气脱硫废水曝气过程具有较好的应用前景。

**关键词:** 海水法烟气脱硫废水; 汞; 再释放; 添加剂; 稳定化

**中图分类号:** TQ53; TK114 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2025)01-0173-08

## Study on the re-emission and stabilization of mercury in seawater flue gas desulfurization wastewater

ZHAO Hong<sup>1</sup>, LEI Siyuan<sup>2,3</sup>, LI Chengbao<sup>1</sup>, TANG Ke<sup>3</sup>, GUO Hao<sup>1</sup>, WU Wei<sup>1</sup>, MA Baolin<sup>1</sup>, ZHENG Han<sup>1</sup>,  
GUAN Jian<sup>1</sup>, XU Renbo<sup>1</sup>, LUO Tongda<sup>1</sup>, SUN Lushi<sup>3</sup>

(1. Huaneng Dalian Power Plant, Dalian 116033, China; 2. Suzhou Branch, Xi'an Thermal Power Research Institute Co., Ltd., Suzhou 215153, China;

3. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The seawater flue gas desulfurization (SFGD) system, as an ideal alternative to traditional limestone-based systems, effectively controls sulfur dioxide ( $\text{SO}_2$ ) emissions from coal-fired flue gas while also suppressing mercury (Hg) emissions. However, the reductive nature of seawater has led to concerns regarding the re-emission of mercury on a global scale. In this study, the aeration process of SFGD wastewater was simulated to investigate the effects of pH, system temperature, and the concentrations of  $\text{SO}_3^{2-}$  and  $\text{Cl}^-$  on the re-emission of elemental mercury ( $\text{Hg}^0$ ). The objective of this study was to elucidate the migration and transformation characteristics of mercury in SFGD systems. Furthermore, the study investigated the suppression mechanisms of four additives: two precipitants ( $\text{Na}_2\text{S}$ , an inorganic sulfide, and TMT-15, an organic sulfide) and two oxidants ( $\text{NaClO}$  and Fenton reagent). The results demonstrated that S(IV) was the primary factor promoting  $\text{Hg}^0$  re-emission, with over 54% of  $\text{Hg}^{2+}$  being reduced to  $\text{Hg}^0$  at an  $\text{SO}_3^{2-}$  concentration of 0.05 mmol/L.

收稿日期: 2023-09-16; 策划编辑: 常明然; 责任编辑: 黄小雨 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.23091601

基金项目: 华能集团科技项目资助项目(2022-KJ08-181)

作者简介: 赵宏(1970—), 男, 辽宁大连人, 高级工程师。E-mail: zhcl20689@sina.com

通讯作者: 孙路石(1969—), 男, 湖北武汉人, 教授。E-mail: sunlushi@mail.hust.edu.cn

引用格式: 赵宏, 雷嗣远, 李成宝, 等. 海水法烟气脱硫系统中汞再释放规律及其稳定化研究 [J]. 洁净煤技术, 2025, 31(1): 173-180.

ZHAO Hong, LEI Siyuan, LI Chengbao, et al. Study on the re-emission and stabilization of mercury in seawater flue gas desulfurization wastewater [J]. Clean Coal Technology, 2025, 31(1): 173-180.



Concurrently, elevated concentrations of  $\text{Cl}^-$ , low temperatures, and heightened pH levels exhibited a substantial inhibitory effect on  $\text{Hg}^0$  re-emission. All four additives effectively inhibited  $\text{Hg}^0$  re-emission through different mechanisms.  $\text{Na}_2\text{S}$  and TMT-15 reacted with  $\text{Hg}^{2+}$  in the liquid phase to form water-insoluble precipitates and chelates, thereby preventing reduction to  $\text{Hg}^0$ .  $\text{NaClO}$  and Fenton reagent suppressed  $\text{Hg}^0$  re-emission by rapidly oxidizing  $\text{Hg}^0$  back to  $\text{Hg}^{2+}$  and stabilizing it in the liquid phase. They also inhibited  $\text{Hg}^{2+}$  reduction by oxidizing reductive ions in the solution. At optimal dosages, the suppression efficiencies of  $\text{Na}_2\text{S}$ , TMT-15,  $\text{NaClO}$ , and Fenton reagent were 78.1%, 79.9%, 84.8%, and 94.2%, respectively. Compared to precipitants, oxidants such as  $\text{NaClO}$  and Fenton reagent significantly reduced the required aeration intensity, demonstrating excellent potential for application in the aeration processes of SFGD wastewater treatment.

**Key words:** seawater flue gas desulfurization wastewater; mercury; re-emission; additive; stabilization

## 0 引言

汞 (Hg) 是一种毒性极强的全球性大气污染物, 主要通过生物富集的形式沉积在人体内, 会对心血管和中枢神经系统造成严重损伤<sup>[1]</sup>。因此, 各国政府于 2013 年签署了《关于汞的水俣公约》, 限制汞的使用与排放。大气中的汞污染主要来源于自然释放和人为排放。联合国保护署公布的数据显示<sup>[2]</sup>, 全球人为向大气排放的主要来源于燃煤、有色金属生产和水泥生产等工业活动, 而燃煤电厂是最大的汞排放源之一。因此, 有效控制燃煤电厂运行过程中的汞污染排放受到广泛关注。

燃煤烟气中的汞一般可以通过常规污染物控制设备 (APCDs) 进行协同脱除<sup>[3]</sup>, 元素态汞 ( $\text{Hg}^0$ ) 能通过选择性催化还原 (SCR) 系统部分氧化成氧化态汞 ( $\text{Hg}^{2+}$ ), 颗粒态汞 ( $\text{Hg}^p$ ) 会被电除尘器 (ESP) 捕获去除,  $\text{Hg}^{2+}$  会被湿法脱硫装置 (WFDG) 吸收且去除率高达 90% 以上<sup>[4]</sup>。海水法烟气脱硫技术 (SFGD) 利用海水的弱碱性吸收烟气中的  $\text{SO}_2$ , 具有工艺简单、运行成本低、无废弃物排放等优点<sup>[5]</sup>, 得到越来越多应用。由于海水法烟气脱硫废水中存在大量的  $\text{S(IV)}$  及少量还原性金属离子, 在曝气过程中会将  $\text{Hg}^{2+}$  还原成  $\text{Hg}^0$  重新释放到大气中, SFGD 系统中依然存在汞再释放的问题。陈进生等<sup>[6]</sup> 研究发现, 海水脱硫曝气池上方的  $\text{Hg}^0$  浓度是其当地背景值的 20 倍以上。研究表明, 湿法脱硫系统液相中  $\text{S(IV)}$  浓度、 $\text{Cl}^-$  浓度、温度以及 pH 值是影响  $\text{Hg}^0$  再释放的重要因素<sup>[7-9]</sup>。雷嗣远等<sup>[10]</sup> 研究发现, 较高的  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度和  $\text{Cl}^-$  浓度有利于降低  $\text{Hg}^{2+}$  还原率, 而较高的温度则会促进  $\text{Hg}^{2+}$  的还原。常林等<sup>[11]</sup> 研究表明, pH 值的降低会改变液相中  $\text{S(IV)}$  的存在形式, 从而促进  $\text{Hg}^{2+}$  还原。较低的 pH 值还会影响  $\text{Hg}^{2+}$  与  $\text{S(IV)}$  形成络合物的分解速率, 从而降低  $\text{Hg}^{2+}$  在液相的稳定性<sup>[12]</sup>。此外, 有许多学者探究了添加不同类型的添加剂来抑制  $\text{Hg}^0$  的再释放。张帆等<sup>[13]</sup> 通过添加  $\text{Na}_2\text{S}$  和 TMT-15 能与  $\text{Hg}^{2+}$  生成沉淀并固定在固相中, 从而有效降低石灰

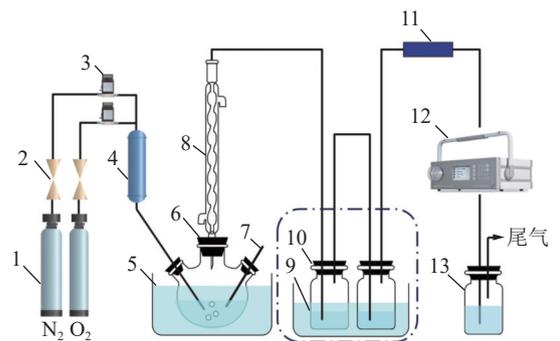
石-石膏法脱硫浆液  $\text{Hg}^0$  的再释放率。WU 等<sup>[14]</sup> 考察了 Fenton 试剂对脱硫浆液中  $\text{Hg}^0$  再排放的抑制效果, 结果表明 Fenton 试剂产生的含氧自由基是抑制  $\text{Hg}^0$  再释放的关键因素, 且添加 Fenton 试剂后, 浆液固相中的汞含量有所增加。与此同时,  $\text{NaClO}$  也已广泛应用于沿海燃煤电厂的冷却水消毒<sup>[15]</sup>, 并可用于氧化吸收烟气中的  $\text{Hg}^0$ , HSU 等<sup>[16]</sup> 研究发现  $\text{NaClO}$  能可以解离成  $\text{Cl}^-$  和  $\text{OH}^-$ , 从而提高了液相中  $\text{Hg}^{2+}$  的稳定性。

目前, 国内外学者在湿法脱硫的汞再释放研究主要针对于石灰石-石膏法烟气脱硫, 而对于 SFGD 中汞的再释放规律及其稳定化研究较少。相较于湿法脱硫浆液, 海水法烟气脱硫废水中几乎没有固相组分, 且曝气条件和废水参数亦有区别。本文通过模拟海水法烟气脱硫废水曝气过程, 研究了  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度、 $\text{Cl}^-$  浓度、温度、pH 值对汞再释放的影响规律以及  $\text{Na}_2\text{S}$ 、TMT-15、 $\text{NaClO}$ 、Fenton 试剂对  $\text{Hg}^0$  再释放的抑制效果。

## 1 实验与方法

### 1.1 实验流程

模拟海水法烟气脱硫废水曝气过程中汞再释放



1—气体钢瓶; 2—减压阀; 3—质量流量计; 4—混气瓶; 5—恒温加热磁力搅拌器; 6—三口烧瓶; 7—pH 计; 8—蛇形冷凝管; 9—冰浴箱; 10—NaOH 吸收瓶; 11—干燥管; 12—VM3000 汞在线分析仪; 13—酸性  $\text{KMnO}_4$  吸收瓶

图 1 模拟实验装置示意

Fig. 1 Schematic of the simulated experimental device

实验装置如图1所示,该装置由配气系统、曝气反应系统、二氧化硫吸收系统、汞在线检测系统和尾气处理系统组成。

在反应开始前,通过恒温加热磁力搅拌器将曝气反应系统加热到实验所需温度,在500 mL的三口烧瓶中加入一定量的NaCl和Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>溶液模拟海水法烟气脱硫废水,利用磷酸盐缓冲液调节反应液的初始pH值并定容至250 mL,随后加入以硝酸汞为汞源的汞标准溶液,调节Hg<sup>2+</sup>初始浓度为100 μg/L。实验过程中,通过配气系统向三口烧瓶通入总流量为1 L/min的由体积分数为79%的N<sub>2</sub>和21%的O<sub>2</sub>组成的混合气体,模拟海水法烟气脱硫废水曝气反应过程,同时携带还原再释放的Hg<sup>0</sup>通过冷凝、干燥,接入VM-3000汞在线分析仪,最后通过酸性KMnO<sub>4</sub>吸收进行尾气处理,反应时间为90 min。

其中,在探究pH值对海水法烟气脱硫废水曝气过程中汞再释放的影响时需接入二氧化硫吸收系统,待反应结束后通过H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化吸收液,再通过离子色谱(881 Compact IC pro)测量吸收液中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的浓度来得到SO<sub>2</sub>再释放率。

## 1.2 分析计算方法

VM-3000汞在线分析仪可连续监测Hg<sup>0</sup>释放浓度,可以通过积分计算得出Hg<sup>0</sup>再释放量。为评价汞再释放特性、添加剂抑制汞再释放效率以及SO<sub>2</sub>再释放率。定义汞再释放量为 $m_{\text{Hg}^0}$ , μg,汞再释放率为 $\alpha_g$ , %,添加剂抑制率为 $\beta_g$ , %,SO<sub>2</sub>再释放率为 $\gamma_g$ , %,计算公式如下:

$$m_{\text{Hg}^0} = 10^{-3} L \int C_{\text{Hg}^0} dt \quad (1)$$

$$\alpha_g = \frac{m_{\text{Hg}^0}}{m_i} \times 100\% \quad (2)$$

$$\beta_g = \frac{m_{\text{Hg}^0'} - m_{\text{Hg}^0''}}{m_{\text{Hg}^0'}} \times 100\% \quad (3)$$

$$\gamma_g = \frac{C_{\text{SO}_4^{2-}} V'}{C_{\text{SO}_3^{2-}} V} \times 100\% \quad (4)$$

式中: $C_{\text{Hg}^0}$ 为Hg<sup>0</sup>释放浓度, μg/m<sup>3</sup>;  $L$ 为曝气流量, L/min;  $m_i$ 为反应初始汞含量, μg;  $m_{\text{Hg}^0'}$ 为未加入添加剂时汞再释放量,  $m_{\text{Hg}^0''}$ 为加入添加剂后汞再释放量,  $C_{\text{SO}_3^{2-}}$ 为反应液中SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的初始浓度, mmol/L,  $C_{\text{SO}_4^{2-}}$ 为吸收液中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的浓度, mmol/L,  $V$ 为反应液体积, mL,  $V'$ 为吸收液体积, mL。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同因素对于海水脱硫曝气过程中汞再释放的影响

在模拟海水法烟气脱硫废水中汞的再释放规律实验中,通过改变SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>浓度、Cl<sup>-</sup>浓度、温度、

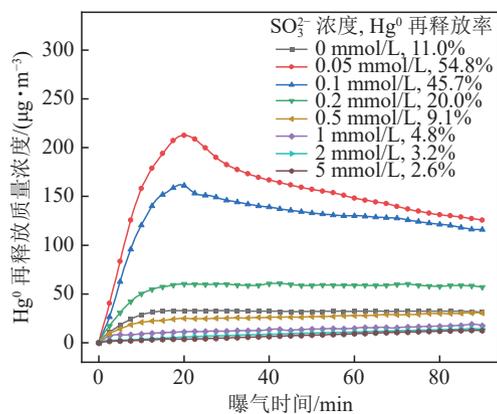


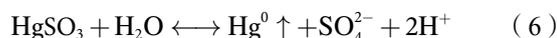
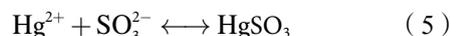
图2 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>浓度对Hg<sup>0</sup>再释放的影响

Fig. 2 Effect of SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> concentration on Hg<sup>0</sup> re-emission

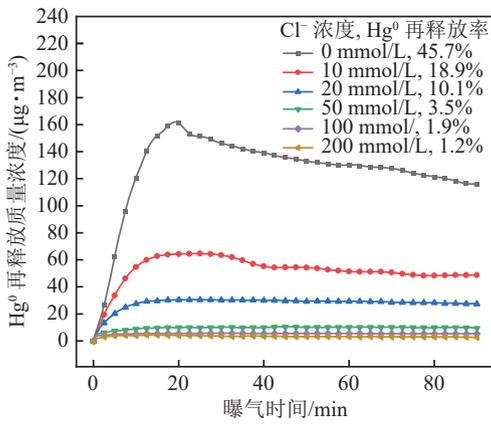
pH值等不同反应条件,来探究其对海水法烟气脱硫废水曝气过程中汞再释放的影响。

#### 2.1.1 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>浓度

S(IV)是海水法烟气脱硫曝气过程中汞还原释放的关键因素<sup>[17]</sup>。本实验中,通过添加Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>调节SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的浓度(0、0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、5 mmol/L)来分析其影响。反应条件: $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=5$ ,  $C_{\text{Hg}}=100\text{ }\mu\text{g/L}$ 。由图2实验结果可以看出,Hg<sup>0</sup>的再释放曲线分为两个阶段,在非平衡阶段,Hg<sup>0</sup>再释放浓度在反应开始时迅速增加,此阶段Hg<sup>2+</sup>主要与SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>反应生成HgSO<sub>3</sub>,因HgSO<sub>3</sub>极不稳定而快速分解生成Hg<sup>0</sup>,如式(5)~式(6)所示。在平衡阶段,随着Hg<sup>2+</sup>被还原,液相中的Hg<sup>2+</sup>减少,更倾向于生成相对稳定的Hg(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>,其分解速率远小于HgSO<sub>3</sub><sup>[18]</sup>,Hg<sup>0</sup>再释放浓度开始下降并趋于稳定,如式(7)~式(8)所示。

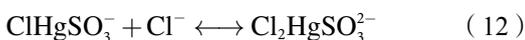
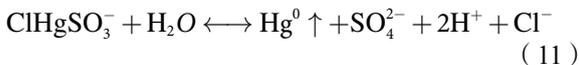


结果表明,随着SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>浓度的增加,Hg<sup>0</sup>的再释放率逐渐下降,当SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的浓度为0.05 mmol/L时,Hg<sup>0</sup>的再释放率高达54.8%。但随着SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的浓度进一步增加,其浓度远大于液相Hg<sup>2+</sup>浓度,平衡反应式(5)和(7)向右进行,大量的Hg(II)以Hg(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>的形式稳定存在于液相中,当SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的浓度为0.5 mmol/L时,Hg<sup>0</sup>的再释放率已经低于未加入SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的水平,Hg<sup>2+</sup>的还原得到抑制。当SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的浓度为5 mmol/L时,Hg<sup>0</sup>的再释放率只有2.6%。SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>是Hg<sup>2+</sup>还原的主要原因,但过量的SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>会与Hg<sup>2+</sup>形成较稳定的络合物,反而对Hg<sup>0</sup>的再释放有着明显的抑制效果。

图3 Cl<sup>-</sup>浓度对Hg<sup>0</sup>再释放的影响Fig. 3 Effect of Cl<sup>-</sup> concentration on Hg<sup>0</sup> re-emission

### 2.1.2 Cl<sup>-</sup>浓度

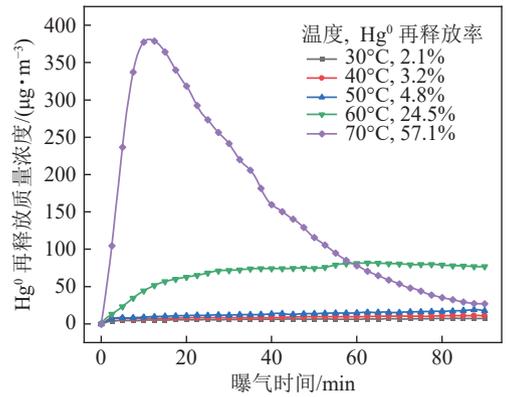
Cl<sup>-</sup>是海水法烟气脱硫废水中最常见的离子之一, 卤素元素对汞的再释放有重要影响<sup>[19, 20]</sup>。本实验中, 通过添加一定量 NaCl 调节 Cl<sup>-</sup> 的浓度 (0、10、20、50、100、200 mmol/L) 来分析其影响。反应条件:  $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=5$ ,  $C_{\text{Hg}}=100\text{ }\mu\text{g/L}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}=0.1\text{ mmol/L}$ 。由图 3 实验结果可以看出, Cl<sup>-</sup> 浓度对 Hg<sup>0</sup> 的再释放有着明显的抑制效果。当不添加 Cl<sup>-</sup> 时, Hg<sup>0</sup> 的再释放率为 45.7%, 当 Cl<sup>-</sup> 浓度为 200 mmol/L 时, Hg<sup>0</sup> 的再释放率只有 1.6%, 这是因为 Cl<sup>-</sup> 可以和 Hg<sup>2+</sup> 形成稳定的络合物  $\text{Hg}[\text{Cl}]_x^{2-x}$ , 如式 (9) 所示, 其中  $x$  越大, 其稳定性越好<sup>[21]</sup>。当溶液中  $\text{SO}_3^{2-}$  存在时,  $\text{Hg}[\text{Cl}]_x^{2-x}$  会进一步与  $\text{SO}_3^{2-}$  反应生成  $\text{ClHgSO}_3^-$ ,  $\text{ClHgSO}_3^-$  会分解生成 Hg<sup>0</sup>, 但其分解速率远远小于  $\text{HgSO}_3$  和  $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}$ , 如式 (10) 一式 (11) 所示。此外, 当溶液中存在大量 Cl<sup>-</sup> 时,  $\text{ClHgSO}_3^-$  会进一步与 Cl<sup>-</sup> 结合生成更稳定的络合物  $\text{Cl}_2\text{HgSO}_3^{2-}$ , 如式 (12) 所示,  $\text{Cl}_2\text{HgSO}_3^{2-}$  自身几乎不发生分解, 只能通过可逆生成  $\text{ClHgSO}_3^-$ , 再分解生成 Hg<sup>0</sup><sup>[22]</sup>。因此, 在海水法烟气脱硫废水曝气过程中, Cl<sup>-</sup> 通过和 Hg<sup>2+</sup>、 $\text{SO}_3^{2-}$  反应生成更稳定的络合物来抑制 Hg<sup>0</sup> 的再释放, 抑制效果显著。



### 2.1.3 温度

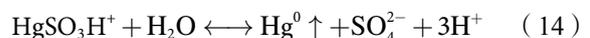
海水法烟气脱硫废水曝气温度随脱硫塔出水温度及环境温度变化。本实验中, 通过调节温度 (30、40、50、60、70 °C) 来分析其影响。反应条件:  $\text{pH}=5$ ,  $C_{\text{Hg}}=100\text{ }\mu\text{g/L}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}=5\text{ mmol/L}$ 。由图 4 实验结果可知, 当温度从 50 °C 上升到 70 °C 时,

Hg<sup>0</sup> 的再释放率从 4.8% 提高到 57.1%, 温度提高促进了 Hg<sup>2+</sup> 还原, Hg<sup>0</sup> 的再释放率显著增加。通常而言, 提高温度有助于活化分子的生成与扩散, 促进 Hg<sup>0</sup> 再释放反应速率加快。研究发现, 温度从 40 °C 提升到 60 °C, Hg<sup>2+</sup> 的还原速率常数增加了大约 10 倍<sup>[12]</sup>。同时, 温度提高还会加速  $\text{HgSO}_3$  分解并抑制  $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}$  形成, 从而促进液相中 Hg<sup>2+</sup> 的还原<sup>[9]</sup>。当温度从 30 °C 上升到 50 °C 时, Hg<sup>0</sup> 的再释放率仅从 2.1% 提高到 4.8%, 可见在较低温度时, 温度变化对 Hg<sup>2+</sup> 还原的影响并不显著<sup>[23]</sup>。

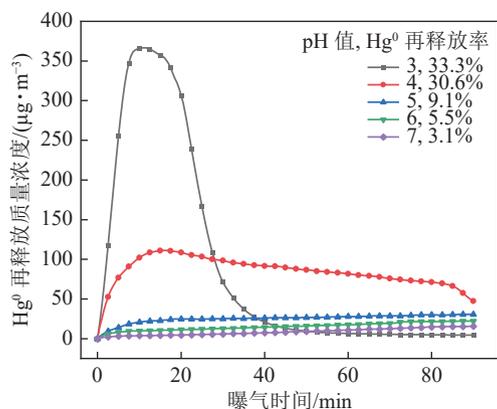
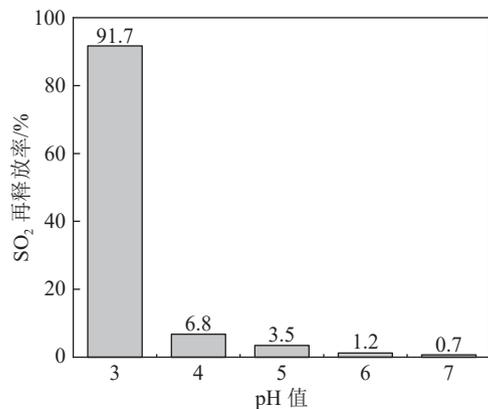
图4 温度对Hg<sup>0</sup>再释放的影响Fig. 4 Effect of temperature on Hg<sup>0</sup> re-emission

### 2.1.4 pH 值

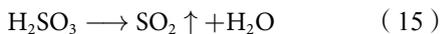
海水脱硫塔出水的 pH 值在 3 左右, 通过与新鲜海水混合调节 pH 值进行海水法烟气脱硫废水曝气, 在氧化 S(IV) 的同时, 恢复海水的 pH 值至 6.8 以上<sup>[24]</sup>。本实验通过调节 pH 值 (3、4、5、6、7) 分析其影响。反应条件:  $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $C_{\text{Hg}}=100\text{ }\mu\text{g/L}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}=0.5\text{ mmol/L}$ 。由图 5 实验结果可知, 当 pH 值从 5 降低到 3 时, Hg<sup>0</sup> 的再释放浓度急剧上升, Hg<sup>0</sup> 再释放率从 9.1% 上升到 33.3%。Omine 等<sup>[25]</sup> 研究了在液相中 S(IV) 的平衡形态种类分布, 当 pH 值为 3-5 时, 液相中 S(IV) 主要以  $\text{HSO}_3^-$  为主,  $\text{HSO}_3^-$  易与 Hg<sup>2+</sup> 形成  $\text{HgSO}_3\text{H}^+$ , 其稳定性不如  $\text{HgSO}_3$ , 更易分解生成 Hg<sup>0</sup>, 如式 (13) 一式 (14) 所示。当 pH 值大于 5 时, S(IV) 主要以  $\text{SO}_3^{2-}$  的形式存在, 更有利于  $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}$  的形成, 从而表现出对 Hg<sup>0</sup> 的再释放的抑制。此外, 也有研究表明<sup>[12]</sup>, 当 pH 值小于 4 时, 随着 pH 值的下降,  $\text{HgSO}_3$  和  $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}$  的稳定常数随之下, 导致其更易分解。



此外, 由图 6 可知, 当 pH 值为 3 时,  $\text{SO}_2$  再释放率高达 91.7%, 绝大部分 S(IV) 在曝气过程中, 以  $\text{SO}_2$  的形式发生了逃逸。这是因为在 pH 值较低

图5 pH值对Hg<sup>0</sup>再释放的影响Fig. 5 Effect of pH value on Hg<sup>0</sup> re-emission图6 pH值对SO<sub>2</sub>再释放的影响Fig. 6 Effect of pH value on SO<sub>2</sub> re-emission

时, S(IV) 趋于质子化, 主要以 H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 和 HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的形式存在于液相中, 在反应初始阶段, 液相中 H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 不稳定, 在一定温度与搅拌下不断分解释放出 SO<sub>2</sub>, 如式 (15) 所示, 随着反应的进行, 平衡反应 (16) 向右进行, 导致 S(IV) 浓度不断下降, 加速了 Hg<sup>2+</sup> 的还原。反应一定时间后, 由于液相中 S(IV) 浓度几乎为 0, 导致 Hg<sup>0</sup> 的再释放浓度急剧下降。总体而言, 在海水法烟气脱硫废水曝气的过程中, pH 值过低, 不仅促进了 Hg<sup>0</sup> 的再释放, 而且会造成严重的 SO<sub>2</sub> 逃逸。

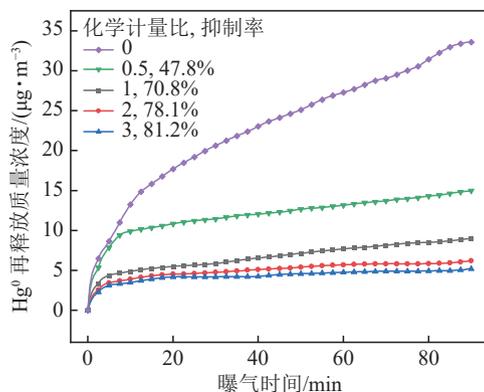


## 2.2 添加剂对汞稳定化的影响

在模拟海水法烟气脱硫废水中汞的稳定化研究中, 海水法烟气脱硫废水的典型反应条件为:  $T=50\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=5$ ,  $C_{\text{Hg}}=100\text{ }\mu\text{g/L}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}=5\text{ mmol/L}$ 。通过加入不同浓度的 Na<sub>2</sub>S、TMT-15、NaClO、Fenton 试剂, 探究不同添加剂对 Hg<sup>0</sup> 再释放的抑制效果。其中, 由于 Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> 会与磷酸缓冲液生成沉淀, 在稳定化研究中, 利用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 NaOH 溶液调节初始 pH 值。

### 2.2.1 Na<sub>2</sub>S

Na<sub>2</sub>S 是一种常用无机沉淀剂。本实验中, 通过添加不同浓度的 Na<sub>2</sub>S (化学计量比为 0.5、1、2、3) 研究其对汞稳定化的影响。图 7 实验结果表明, Na<sub>2</sub>S 能有效抑制 Hg<sup>0</sup> 的再释放, 最大抑制率可达到 81.2%。如式 (17) 所示, Na<sub>2</sub>S 能与 Hg<sup>2+</sup> 结合形成 HgS, 但是其结合能力并不强, 在一定条件下会再分解释放出可溶性汞<sup>[8]</sup>。过量的 S<sup>2-</sup> 在酸性条件下极易水解生成 H<sub>2</sub>S 气体<sup>[26]</sup>, 且其本身也具有极强的还原性, 也不利于海水法烟气脱硫废水中化学需氧量 (COD) 的下降。与此同时, 当添加 Na<sub>2</sub>S 化学计量比从 2 增加到 3 时, 其抑制率并未有明显的增加, 其最佳添加量为 2 倍化学计量比。

图7 Na<sub>2</sub>S 浓度对 Hg<sup>0</sup> 再释放的影响Fig. 7 Effect of Na<sub>2</sub>S concentration on Hg<sup>0</sup> re-emission

### 2.2.2 TMT-15

作为一种重金属螯合剂, TMT-15 可用于废水中 Hg<sup>2+</sup> 脱除<sup>[27]</sup>。本实验中, 研究不同浓度 TMT-15 (化学计量比为 0.5、1、2、3) 对海水法烟气脱硫废水曝气过程中汞稳定化的影响。图 8 实验结果表明, 随着 TMT-15 浓度提高, Hg 抑制效果越明显, 抑制率分别为 56.4%、75.1%、79.9%、81.9%。如式 (18) 所示, TMT-15 有三组 N-S 配位键, 能够有效捕获 Hg<sup>2+</sup> 生成螯合物, 降低液相中 Hg<sup>2+</sup> 的浓度, 从而抑制 Hg<sup>0</sup> 的再释放。当 TMT-15 添加量为 2 倍化学计量比时, Hg<sup>0</sup> 的再释放几乎被完全抑制, 结论与文献<sup>[13]</sup> 一致。此外, 当 TMT-15 与 Na<sub>2</sub>S 添加量相同时, 其抑制效果优于 Na<sub>2</sub>S, 而且其安全性高, 对环境影响小, 且形成的螯合物热稳定性, 在酸性条件下汞浸出率低<sup>[28]</sup>。

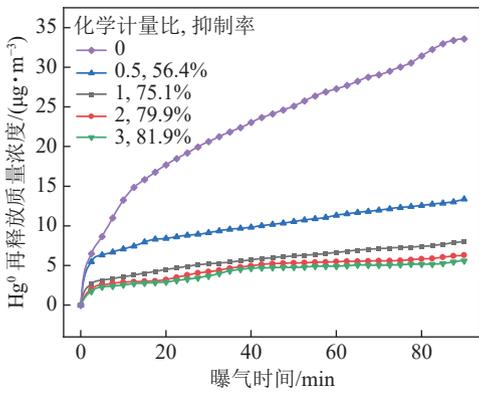
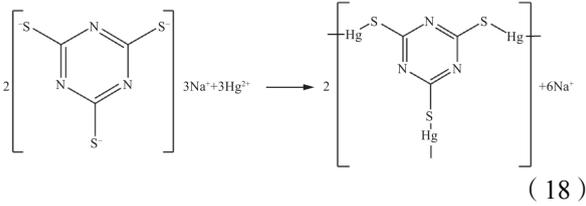


图 8 TMT-15 浓度对 Hg<sup>0</sup> 再释放的影响

Fig. 8 Effect of TMT-15 concentration on Hg<sup>0</sup> re-emission



2.2.3 NaClO

NaClO 作为一种强氧化剂和消毒剂，被广泛应用于废水处理中。本实验中，研究了不同 NaClO 浓度（10、20、30、50 mmol/L）下汞稳定化的影响。实验结果如图 9 所示。NaClO 对于 Hg<sup>0</sup> 再释放抑制效果显著，当其添加浓度为 10、20、30、50 mmol/L 时，相较于未添加，其抑制率分别为 65.1%、77.5%、84.8%、87.1%，当 NaClO 浓度为 30 mmol/L 时，增加其浓度对抑制率的提高并不显著。NaClO 在氧化 Hg<sup>0</sup> 的同时可与 Hg<sup>2+</sup> 形成稳定的络合物 Hg(ClO)<sub>2</sub><sup>[16]</sup>，抑制液相 Hg<sup>2+</sup> 的还原。ClO<sup>-</sup> 也会极大程度的氧化 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>，导致液相中还原性离子急剧下降，从而达到抑制 Hg<sup>2+</sup> 的还原效果。与此同时，ClO<sup>-</sup> 在曝气过程中通过反应和水解最终都会生成 Cl<sup>-</sup>，提高 Cl<sup>-</sup> 浓度有利于抑制 Hg<sup>0</sup> 的再释放，反应如式 (19) — 式 (21) 所示。

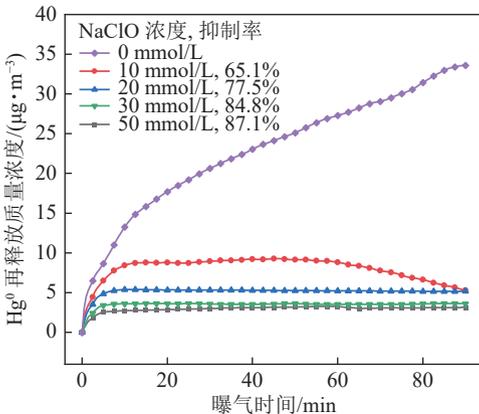
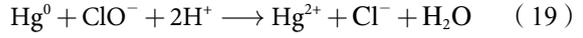


图 9 NaClO 浓度对 Hg<sup>0</sup> 再释放的影响

Fig. 9 Effect of NaClO concentration on Hg<sup>0</sup> re-emission



此外，NaClO 不仅能够抑制 Hg<sup>0</sup> 的再释放，还能有效加快 S(IV) 的氧化和 COD 的下降速率，从而减少曝气时间，降低能耗，且能有效抑制系统微生物和藻类的生长以及有毒生物气泡的生成<sup>[29]</sup>，相较于上述沉淀剂更适合应用于海水法烟气脱硫废水曝气过程。

2.2.4 Fenton 试剂

Fenton 试剂具有氧化性强、操作要求低等优点，在环境治理得到广泛应用。本实验中，首先确定汞稳定化最佳 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度。由图 10 可知，当添加浓度为 2 ~ 10 mmol/L，其抑制率从 38.2% 上升至 82.9%。这是因为 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中的过氧键不稳定，在无催化的情况下也可以均裂形成较少的 ·OH 和 HOO· 自由基，其具有强氧化性，能够与 Hg<sup>0</sup> 反应生成 Hg<sup>2+</sup>，在一定浓度下，添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的浓度越高，自由基数量越多，其抑制效果越明显。当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度增加至 20 mmol/L 时，抑制率反而下降至 82.4%，当曝气系统中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 过量时，·OH 会和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应生成氧化能力较低的 HOO·，其进一步与 ·OH 结合生成 O<sub>2</sub>。这些副反应促进了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的自我消耗<sup>[30]</sup>，降低了抑制 Hg<sup>0</sup> 再释放能力，具体反应见式 (22) — 式 (25)：

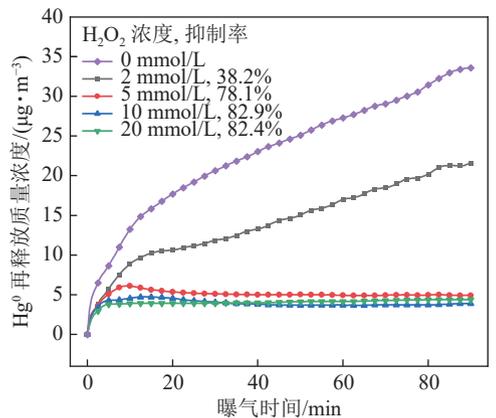
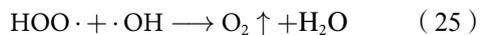
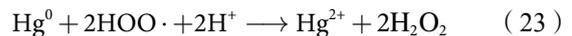
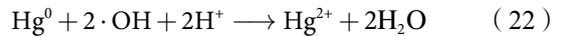
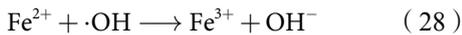
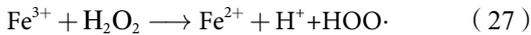
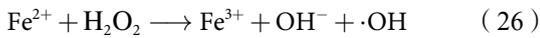


图 10 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度对 Hg<sup>0</sup> 再释放的影响

Fig. 10 Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration on Hg<sup>0</sup> re-emission

在基本反应条件不变的情况下，选取 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度为 10 mmol/L，通过添加一定量的 FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O

改变  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  的化学计量比来探究对汞稳定化的影响。由图 11 可知, 当  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  的比值从 0 增加至 1/4 时, 其对  $\text{Hg}^0$  再释放的抑制率从 82.9% 提高至 94.2%。这是因为在  $\text{H}_2\text{O}_2$  强氧化性的反应体系下  $\text{Fe}^{2+}$  主要与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反生链反应, 催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解生成  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{HOO}\cdot$ , 反应体系自由基增多, 从而进一步加强了抑制效果。当  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  的比值从 1/4 增加至 1/1 时, 其对  $\text{Hg}^0$  再释放的抑制率反而从 94.2% 降低至 93.1%, 当  $\text{Fe}^{2+}$  添加过量时, 其催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成  $\cdot\text{OH}$  的效果反而减弱, 这是因为反应体系中  $\cdot\text{OH}$  会与  $\text{Fe}^{2+}$  反应生成  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{OH}^-$ <sup>[31]</sup>, 导致抑制  $\text{Hg}^0$  再释放效果下降。具体反应见式 (26)~式 (28):



此外, Fenton 试剂作为强氧化剂, 在海水法烟气脱硫废水曝气过程中也与  $\text{NaClO}$  一样表现出良好的适用性。

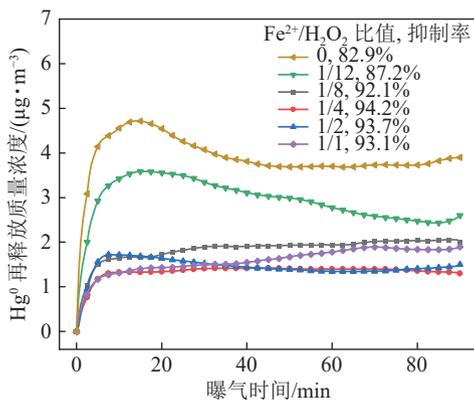


图 11 Fenton 试剂对  $\text{Hg}^0$  再释放的影响

Fig. 11 Effect of Fenton reagent on  $\text{Hg}^0$  re-emission

### 3 结 论

1)  $\text{SO}_3^{2-}$  浓度、 $\text{Cl}^-$  浓度、温度以及 pH 值等海水法烟气脱硫废水参数对  $\text{Hg}^0$  再释放有着显著影响。随着  $\text{SO}_3^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$  浓度的增大, 会与  $\text{Hg}^{2+}$  反应生成性质稳定的络合物, 从而有效抑制了  $\text{Hg}^0$  再释放。温度越高, 反应速率越快,  $\text{Hg}^0$  再释放越剧烈。随着 pH 值的下降,  $\text{Hg}^0$  的再释放率越高。此外, 当 pH 值小于 5 时, 液相中  $\text{S(IV)}$  不稳定, 曝气过程中会发生明显的  $\text{SO}_2$  逃逸, 当 pH 值为 3 时, 逃逸率高达 91.7%。

2) 4 种不同添加剂都能不同程度上抑制  $\text{Hg}^0$  再释放。 $\text{Na}_2\text{S}$  和 TMT-15 通过与液相中的  $\text{Hg}^{2+}$  反应生成难溶于水的沉淀和螯合物来有效抑制  $\text{Hg}^{2+}$  的还

原, 当浓度到达一定程度时, 继续添加抑制效果上升并不明显。 $\text{NaClO}$  和 Fenton 试剂主要利用其强氧化性将还原生成的  $\text{Hg}^0$  迅速氧化, 使  $\text{Hg}^{2+}$  稳定在液相中, 还能通过氧化液相中的还原性离子, 抑制  $\text{Hg}^{2+}$  的还原。四种添加剂在最佳添加量下, 对  $\text{Hg}^0$  再释放抑制率分别达到了 78.1%、79.9%、84.8%、94.2%。此外,  $\text{NaClO}$  和 Fenton 试剂的抑制效果不仅高于  $\text{Na}_2\text{S}$  和 TMT-15, 而且拥有能够有效提高曝气效率、降低能耗、消毒杀菌等特点, 更适用于实际海水法烟气脱硫废水曝气过程中。

### 参考文献 (References):

- [1] AZEVEDO B F, FURIERI L B, PEÇANHA F M, et al. Toxic effects of mercury on the cardiovascular and central nervous systems[J]. BioMed Research International, 2012, 2012(1): 949048.
- [2] United Nations Environment Programme(UNEP). Global mercury assessment 2018[R]. Switzerland: Geneva, 2019: 1.
- [3] 段钰锋, 朱纯, 余敏, 等. 燃煤电厂汞排放与控制技术研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2019, 25(2): 1-17.  
DUAN Yufeng, ZHU Chun, SHE Min, et al. Research progress on mercury emission and control technologies in coal-fired power plants[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(2): 1-17.
- [4] 陈崇明, 党志国, 车凯, 等. 660 MW 燃煤机组汞迁移转化特性研究 [J]. 洁净煤技术, 2021, 27(4): 157-163.  
CHEN Chongming, DANG Zhiguo, CHE Kai, et al. Research on migration and transformation characteristics of mercury in 660 MW coal-fired unit[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(4): 157-163.
- [5] 吕宏俊, 吴迅海. 海水脱硫技术的应用与发展 [J]. 节能与环保, 2005(4): 21-23.  
LYU Hongjun, WU Xunhai. Application and development of seawater desulfurization technology[J]. Energy Conservation and Environmental Protection, 2005(4): 21-23.
- [6] 陈进生, 罗洋晶, 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.
- [7] 赵莉, 何青松, 刘宇, 等. 湿法脱硫浆液中  $\text{Hg}^{2+}$  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  $\text{Hg}^{2+}$  reduction in wet flue gas desulfurization liquors[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2017, 45(6): 755-760.
- [8] TANG T M, XU J, LU R J, et al. Enhanced  $\text{Hg}^{2+}$  removal and  $\text{Hg}^0$  re-emission control from wet fuel gas desulfurization liquors with additives[J]. Fuel, 2010, 89(12): 3613-3617.
- [9] PENG B, LIU Z L, CHAI L Y, et al. The effect of selenite on mercury re-emission in smelting flue gas scrubbing system[J]. Fuel, 2016, 168: 7-13.
- [10] 雷嗣远, 王中辉, 黄见勋, 等. 海水湿法烟气脱硫曝气过程中汞、

- 砷再释放特性实验研究 [J]. 热力发电, 2022, 51(2): 105–111.
- LEI Siyuan, WANG Zhonghui, HUANG Jianxun, et al. Experimental study on re-emission characteristics of mercury and arsenic in process of aeration of seawater wet flue gas desulfurization[J]. *Thermal Power Generation*, 2022, 51(2): 105–111.
- [11] 常林, 杨建平, 余学海, 等. WFGD 系统中 pH 对  $Hg^{2+}$  还原释放机理的实验研究 [J]. 工程热物理学报, 2017, 38(4): 885–889.
- CHANG Lin, YANG Jianping, YU Xuehai, et al. The experimental study on the effect of pH value on  $Hg^{2+}$  reduction mechanism in the wet flue gas desulfurization system[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2017, 38(4): 885–889.
- [12] XU J, BAO J, LIU H, et al. Mercury migration and re-emission in a simulated wet flue gas desulfurization system[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2021, 18(3): 691–702.
- [13] 张帆. 添加剂对脱硫石膏浆液中汞再释放的抑制及汞的稳定化研究 [D]. 南京: 东南大学, 2020.
- [14] WU H, CHEN H, WANG Q W, et al. Characteristics and inhibition of mercury re-emission from desulfurization slurry by Fenton reagent[J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 188: 89–97.
- [15] SIMON F X, BERDALET E, GRACIA F A, et al. Seawater disinfection by chlorine dioxide and sodium hypochlorite. A comparison of biofilm formation[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2014, 225(4): 1921.
- [16] HSU C J, CHEN Y H, HSI H C. Adsorption of aqueous  $Hg^{2+}$  and inhibition of  $Hg^0$  re-emission from actual seawater flue gas desulfurization wastewater by using sulfurized activated carbon and  $NaClO$ [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 711: 135172.
- [17] CHANG L, ZHAO Y C, LI H L, et al. Effect of sulfite on divalent mercury reduction and re-emission in a simulated desulfurization aqueous solution[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 165: 138–144.
- [18] SUN M Y, LOU Z M, CHENG G H, et al. Process migration and transformation of mercury in simulated wet flue gas desulfurization slurry system[J]. *Fuel*, 2015, 140: 136–142.
- [19] 常林, 张翼, 刘毅, 等. 卤族元素对湿法脱硫系统汞释放影响 [J]. 洁净煤技术, 2022, 28(8): 126–132.
- CHANG Lin, ZHANG Yi, LIU Yi, et al. Effect of halogen elements on the mercury emission from wet flue gas desulfurization system[J]. *Clean Coal Technology*, 2022, 28(8): 126–132.
- [20] 许洋. 含 Cl/Br 废弃物衍生吸附剂脱汞及其反应机理研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2019.
- [21] ACUÑA-CARO C, BRECHTEL K, SCHEFFKNECHT G, et al. The effect of chlorine and oxygen concentrations on the removal of mercury at an FGD-batch reactor[J]. *Fuel*, 2009, 88(12): 2489–2494.
- [22] WO J J, ZHANG M, CHENG X Y, et al.  $Hg^{2+}$  reduction and re-emission from simulated wet flue gas desulfurization liquors[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(2-3): 1106–1110.
- [23] WANG Y J, LIU Y, WU Z B, et al. Experimental study on the absorption behaviors of gas phase bivalent mercury in Ca-based wet flue gas desulfurization slurry system[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 183(1-3): 902–907.
- [24] 蓝天. 海水法燃煤烟气脱硫中 S(IV) 的氧化规律与吸收—催化氧化—一体化技术研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- [25] OMINE N, ROMERO C E, KIKKAWA H, et al. Study of elemental mercury re-emission in a simulated wet scrubber[J]. *Fuel*, 2012, 91(1): 93–101.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 王青峰. 湿法脱硫系统中氧化态汞的还原行为及脱硫石膏中汞的稳定性研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- [29] SALEEM M, CHAKRABARTI M H, HASAN D B, et al. On site electrochemical production of sodium hypochlorite disinfectant for a power plant utilizing seawater[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, 7(5): 3929–3938.
- [30] LEI P X, CHEN C C, YANG J, et al. Degradation of dye pollutants by immobilized polyoxometalate with  $H_2O_2$  under visible-light irradiation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(21): 8466–8474.
- [31] BUXTON G V, GREENSTOCK C L, PHILLIPS HELMAN W, et al. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot SOH/\cdot SO^{\ominus}$ ) in Aqueous Solution[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, 17(2): 513–886.