

# 湿式烟气脱硫系统同时脱汞研究

赵毅 陈周燕 汪黎东

(华北电力大学环境科学与工程学院, 保定 071003)

张受卫

(山东电力工程咨询院, 济南 250013)

**摘要** 研究表明,湿法烟气脱硫装置(WFGD)可去除烟气中绝大部分  $\text{Hg}^{2+}$ ,但对单质汞的吸收效果不明显,因此研究提高湿法烟气脱硫系统中单质汞的氧化率的方法对控制汞的排放具有重要意义。综述了 WFGD 及在此系统中各种添加剂的脱汞性能,认为在添加剂中,气态的臭氧、液态的次氯酸和氯化钠稀溶液、黄磷乳浊液、氢硫化钠溶液及 EDTA 的汞去除效果较好,且不会被  $\text{SO}_2$  大量消耗,可在 WFGD 系统实现同时脱硫脱汞;而气态的氯气,液态的  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  溶液虽然也有较好的汞去除效果,但因易被  $\text{SO}_2$  或亚硫酸盐溶液消耗,当在 WFGD 系统中用其氧化单质汞时,需要对脱硫塔进行分层或其改造,使烟气中的  $\text{SO}_2$  被吸收后再控制汞,提高经济性。

**关键词** 湿式烟气脱硫 同时脱除 汞

中图分类号 X701.3 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2008)01-0064-06

## Study on simultaneous removal of $\text{SO}_2$ and Hg in wet flue gas desulfurization

Zhao Yi<sup>1</sup> Chen Zhouyan<sup>1</sup> Wang Lidong<sup>1</sup> Zhang Shouwei<sup>2</sup>

(1. School of Environmental Science & Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003;

2. Consultation Institute of Shandong Electric Power Engineering, Jinan 250013)

**Abstract** It was indicated that wet flue gas desulfurization (WFGD) system could remove a high percentage of mercury (II) from the flue gas but was ineffective at removing  $\text{Hg}^0$ . So it is significant to study the method of increasing mercury oxidation rate to remove total mercury in WFGD. An overview of the mercury removal effectiveness of several additives in WFGD was presented. In these additives, ozone, chloric acid and sodium chlorate (NOXSORB<sup>TM</sup>) dilute solution, yellow phosphorus emulsion, sodium bisulfide solution and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) which would not be consumed largely by  $\text{SO}_2$  were believed to have certain effects. Thus, simultaneous removal of mercury and  $\text{SO}_2$  in WFGD system could be achieved. Additives such as  $\text{Cl}_2$ , and potassium persulfate solution ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) also had certain effects but they were easily consumed by  $\text{SO}_2$  and sulfite solution, the scrubbing tower should be modified while these additives were used to oxidize the  $\text{Hg}^0$  in WFGD in order to reduce the capital and operation cost.

**Key words** wet flue gas desulfurization; simultaneous removal; mercury

近年来,对重金属汞的控制越来越受到人们关注。由于煤燃烧是大气中汞的主要来源,所以采取措施控制燃煤产生的汞成为各国关注的焦点。2000年12月,美国宣布开始控制燃煤电站锅炉烟气中汞的排放<sup>[1]</sup>,并于2005年3月15日颁布了汞排放控制标准(Clean Air Mercury Rule, CAMR),从而成为世界上首个针对燃煤电站汞排放实施限制标准的国家<sup>[2]</sup>。2001年4月4日,欧洲委员会(European Council)也签署协议,采取措施减少对人类有害的重金属的排放,并于2005年1月采纳了减少环境中汞含量的控制政策<sup>[3]</sup>。目前,利用现有的烟气控制装置除汞是最经济性的措施<sup>[4]</sup>。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脱硫装置,没有为脱汞装置预留足够的空间。因此,在现有的湿法脱硫装置中实现同时脱汞具有重要的现实意义。

### 1 无添加剂时湿法脱硫装置的脱汞效果

#### 1.1 单独安装湿法脱硫装置时的效果

据美国能源部(DOE)的现场测试统计,用石灰

收稿日期:2007-07-26; 修订日期:2007-11-08

作者简介:赵毅(1956~),男,教授,主要从事大气污染控制方面的研究工作。E-mail: zhaoyi9515@163.com

石作吸收剂的脱硫系统对总汞的去除效率为 10% ~ 84%<sup>[5]</sup>, 脱除的效果取决于烟气中汞的形态。其他资料也表明, 单独存在的湿法脱硫装置(WFGD)对烟气中总汞的脱除率大约 45% ~ 55%。脱除效率不高的主要原因是燃煤产生的烟气中汞主要以 2 种形态存在, 即单质汞和氧化态汞(一般为  $\text{Hg}^{2+}$ )。氧化态汞易溶于水, 在单独的湿法烟气脱硫系统中, 无论是用石灰或石灰石作为吸收剂, 都可将烟气中 80% ~ 95% 的氧化态汞除去。但对于不溶于水的  $\text{Hg}^0$ , 捕捉效果不显著。此外在某些条件下, 最初在湿式 FGD 系统被捕集的氧化汞又以元素汞的形态排出<sup>[6]</sup>, 这可能是由于在石灰石洗涤器内存在大量还原剂如硫化物、亚硫酸盐及二价金属离子铁、锰、镍、钴和锡等, 它们将所有被吸收的  $\text{Hg}^{2+}$  重新转化为元素汞  $\text{Hg}^0$ 。

WFGD 系统运行参数和设计参数对脱汞效率也有一定的影响。B&W 公司研究发现, 为了提高脱汞率而改变的 WFGD 运行条件同样能提高汞的控制效率。如采用喷淋塔能提高脱汞效率, 液气比的增大也能提高脱汞效率, 自然氧化时汞的释放量比强制氧化时少。Mercedes 等<sup>[4]</sup>认为在运行工况下, 温度、HCl 气体浓度、带汞烟气流量对脱汞效率影响很小。但由于单质汞的氧化和吸收液中氧化态汞的还原的共同作用, 随着浆液浓度及 pH 值的提高, 脱汞效率相应增大, 随二氧化硫浓度的增大脱汞效率降低。

### 1.2 与其他烟气处理装置联用时的脱除效果

电除尘器对汞的控制排放有一定的效果, 烟气中以颗粒形式存在的固相汞可同时得到脱除, 其脱汞率大约在 50%。如果利用静电除尘器(ESP)和 WFGD 联合脱汞, 效率能提高到 75%<sup>[7]</sup>。

一般认为, 以颗粒形式存在的汞大多存在于亚微米颗粒中, 布袋除尘器(FF)通常用来脱除高比电阻粉尘和微细粉尘, 尤其在脱除微细粉尘方面, 有其独特的效果<sup>[8]</sup>。由于部分微颗粒上富集了大量的汞, 因此布袋除尘器在脱除元素汞和离子汞方面有很大的潜力。

选择性催化还原(SCR)脱硝技术, 也可以把一部分气态元素汞氧化成氧化态汞, 从而提高汞在 WFGD 中的去除率。由于煤种及其他条件的不同, 氧化率从 2% ~ 12% 到 40% ~ 60% 不等<sup>[9]</sup>。在燃用烟煤、无烟煤的电厂, 已发现应用 SCR 工艺, 可以使出口烟气中的氧化汞的含量增加 35%。提高烟气

中 HCl 的含量和降低 SCR 催化剂空间速度(相当于延长了烟气停留时间)都可以增大氧化汞的产生量。因此就燃煤电厂而言, 除尘、脱硫和脱硝控制装置同时运行, 其联合脱汞效率可高达 85% ~ 90%<sup>[7]</sup>。

虽然脱硫除尘装置联用能使脱汞效率达到较高水平, 但在中国, 大部分燃煤电厂都没安装 FF 或 SCR 反应器, 所以如果能够找到合适的添加剂使单质汞氧化成二价汞, 在脱硫系统中实现同时脱汞将会是最经济的脱汞措施。

## 2 利用添加剂提高 WFGD 脱汞效率

优选烟气中单质汞的氧化方法并同时阻止在湿式脱硫系统氧化态汞还原, 是利用湿式脱硫装置 WFGD 来提高汞的去除率并实现汞和  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  等污染物同时控制的核心问题。如能实现同时控制, 可以将资金费用投入降到最低。

$\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}$  电对的氧化还原电位是 0.85 V, 考虑完全反应, 氧化剂的标准电位应大于 1.2 V, 满足要求的氧化剂有:  $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{CrO}_7$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HgCl}_2$ 、 $\text{NaClO}$ (或  $\text{KClO}$ )、 $\text{NaClO}_2$ (或  $\text{KClO}_2$ )、 $\text{NaClO}_3$ (或  $\text{KClO}_3$ )、 $\text{NaClO}_4$ (或  $\text{KClO}_4$ )、 $\text{HClO}_3$ 、 $\text{HClO}$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{ClO}_2$ <sup>[10-12]</sup>。在酸性溶液中,  $\text{NO}_3^-/\text{NO}$  电对的氧化还原电位为 0.96,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$  电对的氧化还原电位为 0.93, 因此, 当上述氧化剂氧化单质汞时有可能会把  $\text{SO}_2$  和溶液中的  $\text{SO}_3^{2-}$  氧化成其最高价态, 增加氧化剂的用量, 降低经济性。因此, 添加剂的选择不仅要考虑氧化能力的问题, 还要考虑选择性氧化及副产品的二次污染问题。

### 2.1 用气体添加剂提高 WFGD 脱汞效率

在用气体添加剂氧化  $\text{Hg}^0$  成氧化态汞方面, 很多学者对  $\text{O}_3$  和  $\text{Cl}_2$  的氧化效果进行了研究。

#### 2.1.1 臭氧的氧化作用

在酸性溶液中,  $\text{O}_3/\text{O}_2$  的标准电极电势为 2.07, 具有较高的氧化性。Wang 等<sup>[13]</sup>对  $\text{O}_3$  氧化  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  和  $\text{Hg}^0$  等有过研究, 发现当温度为 475 K 附近, 无  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  存在, 且  $\text{O}_3/\text{Hg}$  为 0.5 时,  $\text{Hg}^0$  的氧化率在 80% 左右。温度为 423 K 时氧化率稍低, 氧化率在 70%。 $\text{NO}$  的存在会优先与  $\text{O}_3$  反应生成氮的高价氧化物, 这些氧化物既能溶于水, 也会使  $\text{Hg}^0$  氧化。当  $\text{O}_3/\text{NO}$  为 1.5 时,  $\text{Hg}^0$  氧化率为 39.7%,  $\text{NO}$  的氧化率为 100%, 而当  $\text{O}_3/\text{NO}$  为 2 时,

$\text{Hg}^0$  氧化率可达 95%。可见当  $\text{O}_3$  量足够时能达到同时脱氮和脱汞效果。研究还发现,  $\text{SO}_2$  的存在对  $\text{NO}$  的氧化率影响很小, 而且当用注入  $\text{O}_3$  的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  等碱液喷淋  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}$  混合物时,  $\text{SO}_2$  被碱液优先吸收, 吸收率达 100%, 同时  $\text{NO}$  被  $\text{O}_3$  氧化, 当  $\text{O}_3/\text{NO}$  为 1.7 时, 得到 97% 的氧化吸收率。由此可见  $\text{SO}_2$  的存在对  $\text{NO}$  和  $\text{Hg}^0$  的氧化没有很大的影响。

### 2.1.2 用 $\text{O}_3$ 作为添加剂的优缺点

(1) 由于  $\text{SO}_2$  对  $\text{O}_3$  氧化  $\text{NO}$  和  $\text{Hg}^0$  没有很大的影响, 因此当用 WFGD 系统同时脱硝脱汞时不需要对脱硫塔进行改造。

(2) 产物可以利用, 且不会造成二次污染。 $\text{O}_3$  快速将  $\text{Hg}^0$  氧化为氧化态二价汞, 将  $\text{NO}_2$  转化成  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$ , 而  $\text{SO}_2$  被石灰石转化为  $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ , 再与  $\text{NO}_2$  反应产生  $\text{HSO}_3 \cdot / \text{SO}_3 \cdot$  自由基。这类自由基与烟气中  $\text{O}_2$  反应产生  $\text{SO}_4^{2-}$ , 其中一些  $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$  与  $\text{NO}_2$  反应形成 N—S 中间产物, 这类中间产物水解最终产生  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和石膏。

(3)  $\text{O}_3$  气体不稳定, 在高温下容易分解, 不易贮存和运输, 需购置臭氧发生器和气格栅; 且用于实际烟气治理工程时耗量较大, 投资和运行费用较高, 将制约其大规模工业化应用, 其发展前景有赖于臭氧生产技术经济性的提高。

### 2.1.3 氯气的氧化作用

很多学者对  $\text{Cl}_2$  和  $\text{HCl}$  气体的氧化效果进行了研究<sup>[14~16]</sup>, 认为当温度高于 600℃ 时,  $\text{HCl}$  是主要的氧化剂, 而当温度低于 500℃ 时,  $\text{Cl}_2$  对汞的氧化起着决定作用。Laudal 等<sup>[14]</sup> 在 175℃ 下对  $\text{Cl}_2$  和  $\text{HCl}$  气体氧化汞进行了试验, 结果表明, 当  $\text{Cl}_2$  的含量为 32  $\text{mg}/\text{m}^3$  时, 汞氧化率在 78% 以上。Hans 等<sup>[17]</sup> 的研究发现, 随着温度的降低,  $\text{Cl}_2$  对  $\text{Hg}^0$  的氧化率提高。当烟气中没有水汽,  $\text{Hg}^0$  浓度为 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $\text{Cl}_2$  浓度为 3  $\text{mg}/\text{m}^3$ , 温度为 320℃, 166℃ 和 121℃ 时, 氧化率分别为 53%、69% 和 73%。湿法脱硫的温度为 50~60℃, 因此在这个温度下加入  $\text{Cl}_2$  会对汞的氧化有很好的效果。 $\text{Cl}_2$  和水反应产生的  $\text{HClO}$  及  $\text{ClO}^-$  会对  $\text{Cl}_2$  氧化单质汞起到催化作用<sup>[18,19]</sup>。

### 2.1.4 用 $\text{Cl}_2$ 作为添加剂的优缺点

(1) 氯气价格低廉, 氧化效果显著。

(2) 氮氧化物对氯气氧化单质汞的效率影响不大, 但是  $\text{SO}_2$  的存在显著影响了其氧化效率<sup>[14]</sup>。因此, 若要用  $\text{Cl}_2$  作为添加剂在脱硫塔内同时脱汞, 并

同时减少  $\text{Cl}_2$  的消耗, 有必要对脱硫塔进行分层或其他改造, 使得大部分  $\text{SO}_2$  先被吸收, 再注入  $\text{Cl}_2$ , 实现同时脱硫脱硝脱汞。

(3) 氯气是一种有毒的气体, 贮存和运输都不方便, 而且会使氧化产物中存在大量的  $\text{Cl}^-$ , 所以必须对脱硫浆液进行洗涤, 因此用其进行大规模工业应用的可行性仍有待进一步研究。

(4) 用次氯酸、次氯酸盐、亚氯酸盐或者氯酸和氯化钠体系产生  $\text{ClO}_2$  代替氯气进行烟气同时脱硫脱硝脱汞是在这方面的研究方向, 目前已有学者在利用亚氯酸盐实现同时脱硫脱硝的方面取得了一些进展<sup>[20]</sup>。

## 2.2 利用液体添加剂提高 WFGD 脱汞效率

### 2.2.1 $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液的氧化效果

在众多氧化剂中,  $\text{KMnO}_4$  和  $\text{K}_2\text{CrO}_7$  的氧化性虽强, 但是由于这两者还原后会对环境产生二次污染, 因而不适于工业化应用。

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  还原成  $\text{SO}_4^{2-}$  的标准电极电势为 2.01 V, 高于  $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$  (1.7 V), 具有很强的氧化性。虽然其在常温下反应比较慢, 但是是一些过渡金属盐 ( $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Mn}$  和  $\text{Co}$ ) 均能催化  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  产生硫酸根自由基  $\text{SO}_4^{\cdot -}$ , 加快反应速度, 其氧化还原电势高达 2.6 V<sup>[21]</sup>。叶群峰等<sup>[22]</sup> 对  $\text{Cu}^{2+}$  催化过硫酸钾氧化吸收气态汞开展了一定的研究, 发现: 当温度为 55℃, 汞渗透速率 (51 ± 0.05)  $\text{ng}/\text{min}$ , 总气体流量 1  $\text{L}/\text{min}$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  浓度 10  $\text{mmol}/\text{L}$ ,  $\text{CuSO}_4$  浓度 0.5  $\text{mmol}/\text{L}$  时, 单质汞的去除率就可达 86.9%。 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  在非催化条件下反应速率常数为  $3.52 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , 催化条件下反应速率常数为 0.0927  $\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 。 $\text{Cu}^{2+}$  催化的可能机理是  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  在  $\text{Cu}^{2+}$  催化作用下产生自由基  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  和  $\cdot\text{OH}$ , 自由基将  $\text{Hg}$  氧化为  $\text{Hg}^{2+}$ 。

### 2.2.2 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 作为添加剂的特点

(1)  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  的氧化能力很强,  $\text{Cu}^{2+}$  存在时  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  对汞的氧化效果显著。

(2) 研究发现,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  的存在由于能与  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  发生氧化还原反应产生更多  $\text{SO}_4^{2-}$ , 因而能提高汞的去除率<sup>[22]</sup>。湿法脱硫产物中的亚硫酸盐也能和  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  反应生成  $\text{SO}_4^{2-}$ , 因而适量存在的  $\text{SO}_3^{2-}$  也能提高  $\text{Hg}$  去除率。

(3) 烟气本身就含有一种或几种上述过渡金属盐, 而  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  的反应产物又是  $\text{SO}_4^{2-}$ , 不会造成二次

污染,所以在这些金属盐的催化下用  $K_2S_2O_8$  氧化单质汞具有很大的应用前景。

(4) 由于  $K_2S_2O_8$  的高氧化性,如果将其和循环的石灰石浆液一起喷入脱硫塔,必然也将部分代替廉价的石灰石和  $O_2$  被  $SO_2$  和  $SO_3^{2-}$  所消耗,增加费用。为了提高经济性也必须进行脱硫塔的分层等其他改造,使  $K_2S_2O_8$  循环利用且不被别的还原性物质所消耗。

### 2.2.3 次氯酸和氯化钠稀溶液的脱汞效果

ANL<sup>[23,24]</sup> 公司对许多能够提高 FGD 脱汞效率的添加剂进行了评估,并对在 WFGD 前注入次氯酸和氯化钠稀溶液 (NOXSORB<sup>TM</sup>) 脱汞进行了初步试验。发现:在 300 °F 的温度下,40% 的 NOXSORB<sup>TM</sup> 溶液与包含 2 851 mg/m<sup>3</sup>  $SO_2$ , 268 mg/m<sup>3</sup>  $NO$ , 15%  $CO_2$  和 33  $\mu\text{g}/\text{m}^3$   $Hg^0$  的混合气体反应,气相汞的去除率达到 100%。 $NO_x$  的去除率也达到 80%。去除率的高低取决于 NOXSORB<sup>TM</sup> 的浓度, $NO_x$  的浓度,气相温度,注射方法及停留时间。例如,当注入 0.1% 的 NOXSORB<sup>TM</sup>,停留时间为 2 s 时,气态汞去除率为 20% 而当注入 0.5% 的 NOXSORB<sup>TM</sup>,停留时间为 9.5 s 时,气态汞去除率为 87%。

### 2.2.4 次氯酸和氯化钠稀溶液作添加剂的特点

(1) 次氯酸和氯化钠价格低廉,氧化单质汞的效果较明显,具有较大的经济性。

(2) 当其作为添加剂时不需对脱硫塔进行改造也能较好地实现同时脱硝脱汞。

(3) 在氧化过程中引进了新的杂质——氯离子,需进一步处理。

### 2.2.5 以黄磷乳浊液作为添加剂

鉴于臭氧良好的氧化效果,美国劳伦斯伯克利国家实验室提出了用黄磷乳浊液代替臭氧作氧化剂的方法。当黄磷乳浊液喷射烟气中与其逆流接触时,黄磷与烟气中的氧气反应产生臭氧( $O_3$ )和氧原子( $O$ )<sup>[25]</sup>。臭氧和氧原子氧化烟气中的  $NO$  和  $Hg^0$  等物质并被 WFGD 的石灰石浆液吸收,达到同时脱硫脱硝脱汞的效果。

### 2.2.6 黄磷乳浊液作为添加剂的优缺点

(1) 该方法氧化效果好,用 WFGD 系统同时脱汞时无需增添其他设备或改造脱硫塔,操作费用低,具有工业化的前景。

(2) 当其用于 WFGD 同时脱硫脱硝脱汞的添加剂时最终产物为硝酸盐、硫酸盐和磷酸盐,它们是有用的肥料。控制吸收后溶液的 pH 值,可使消耗

的黄磷作为副产物回收。

### 2.3 利用添加剂阻止 WFGD 氧化态汞再还原

当烟气通过湿式洗涤器后,由于还原态物质的存在,会还原溶液中氧化态汞使出口的  $Hg^0$  浓度升高 15% 左右。为了阻止脱硫系统氧化态汞重新还原成元素汞,B&W 公司通过在湿式 FGD 系统前向烟气中喷射  $H_2S$  的试验,消除了原本出现的汞再排放现象。进入湿式 FGD 洗涤器内的  $H_2S$  可在气液表面上生成  $HgS$  沉淀,将大部分汞隔离成不可溶的固体物质, $H_2S$  和  $HgS$  也有可能在气相中发生反应,生成  $HgS$  蒸气并在液相中吸收沉淀。但是喷射  $H_2S$  需要系统产生并输送气体,还需要配气格栅。为简化起见,B&W 公司将一种可产生硫化物的液体吸收剂(氢硫化钠,  $NaHS$ ) 喷入湿式 FGD 浆液中,以模拟  $H_2S$  的影响,试验结果表明,当加入了添加剂后,湿式 FGD 系统的总汞去除效率由 71% 提高到 78%。但是不管加入的是  $H_2S$  还是  $NaHS$  都是还原剂,不能与其他氧化添加剂联用。

在反应塔中加入 EDTA 也能减少氧化态汞的重新还原,提高汞的去除效率,其主要作用是消除烟气中存在的过渡金属的影响。

## 3 脱硫系统中汞的二次污染

用湿式脱硫系统同时脱除汞,必然会使汞在脱硫塔浆液的液相和固相中分布。在石膏制备系统和石膏抛弃系统,通过真空皮带脱水机将脱硫塔出来的浆液分成了液相和固相。在液相中的  $Hg^{2+}$  通过各种废水中汞的去除技术可以最终被除去,固相又分为 2 部分,一部分进行石膏综合利用;另一部分被输送到储灰厂。如果固相的这部分汞很容易逸出,则对环境造成二次污染,必须进行二次处理。大部分学者都认为,固相浆液中汞的滤出量很少,基本上低于检测限,对环境造成的二次污染也比较小<sup>[26,27]</sup>。在石膏综合利用中,Candace 等<sup>[26~28]</sup> 对不同种脱硫石膏作过研究,认为脱硫石膏在生产石膏板前的干燥过程,即脱硫石膏湿度从 30% 降到 25% 的过程中,均没检测出有汞从中逸出。石膏板的生产过程存在汞的释放问题,释放量的多少与石膏板的生产过程相关。一般而言,当温度低于 170℃ 时汞的释放量低于检测限,温度变化速度对汞的释放率有很大的影响,变化速度大的生产过程比速度小的过程有更低的汞初始释放温度和更大释放量。汞的释放率也与脱硫石膏的品种密切相关。Loreal 试

验的几种石膏在石膏板的生产过程中,总汞的释放率都在 30% 以下<sup>[28]</sup>。

## 4 结 论

由以上各种方法及分析可见:

(1) 目前燃煤电站还没有一项成熟的、可应用的烟气脱汞技术,对现有的烟气处理设备进行改造实现同时脱硫脱硝脱汞的技术更加不成熟。

(2) WFGD 系统对氧化态汞的处理效果虽然比较好,但对单质汞的处理效果不理想,与其他烟气处理设备如 SCR、FF 和 ESP 的联用虽然能提高效率,但对于没安装 SCR 和 FF 等设备的企业来说经济性不够好。所以,采用适合的添加剂选择性氧化气态汞实现在脱硫装置中联合脱汞具有重要的现实意义。

(3) 气态添加剂中的臭氧,液态添加剂中的次氯酸和氯化钠稀溶液、黄磷乳浊液、氢硫化钠溶液及 EDTA,不需要对脱硫塔进行改造就可以直接添加到脱硫塔中以氧化单质汞或阻止氧化态汞再还原的方式同时控制二氧化硫、氮氧化物和汞。而综合考虑脱汞效果与经济性则认为次氯酸和氯化钠稀溶液、黄磷乳浊液这 2 种添加剂较有发展前途。

(4) 由于二氧化硫或亚硫酸盐溶液对添加剂的消耗作用,为了提高经济性,当用气态添加剂中的氯气、 $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  溶液作为 WFGD 的添加剂氧化单质汞时必须对脱硫塔进行分层或其他改造,使烟气中的二氧化硫被吸收后再控制氮氧化物和汞。

(5) 重金属离子 +  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  溶液由于氧化性强且不会产生二次污染,有望发展为液相同时脱硫脱硝脱汞技术。

(6) 需寻求更有效、更经济的添加剂来控制汞排放。

## 参 考 文 献

- [1] 杨振宇, 羌宁, 季学李. 美国燃煤电厂锅炉烟气中汞的研究进展. 能源环境保护, **2003**, 17(5): 3 ~ 7
- [2] William J. O., Henry W., Pennline, M. C., *et al.* A technique to control mercury from flue gas: The thief process. Fuel Processing Technology, **2006**, 87: 1071 ~ 1084
- [3] Official Journal of the European Communities, L134, 17. 05. **2001**
- [4] Mercedes D. S., Sven U., Klaus R. G. Mercury emission control in coal-fired plants: The role of wet scrubbers. Fuel Processing Technology, **2007**, 88: 259 ~ 263
- [5] Chang R., Hargrove B., Carey T., *et al.* Power plant mercury control options and issues, Proc. POWER-GEN' 96 International Conference, Orlando, Fla., Dec. **1996**, 4 ~ 6
- [6] Gutberlet H. Measurement of heavy metal removal by a flue gas desulphurization plant working by the lime scrubbing method, Research Report No ENV-492-D (B), Commission of the European Communities, Luxembourg, **1984**
- [7] Ruud M., Henk T. W. Mercury emissions from coal-fired power stations: The current state of the art in the Netherlands. Science of the Total Environment, **2006**, 368: 393 ~ 396
- [8] 赵毅, 马双忱, 华伟, 等. 电厂燃煤过程中汞的迁移转化及控制技术研究. 环境污染治理技术与设备, **2003**, 4(11): 59 ~ 63
- [9] John H. P., Everett A. S., Michael D. M. Status review of mercury control options coal-fired power plants. Fuel Processing Technology, **2003**, 82: 89 ~ 165
- [10] Van V. R., Akkerhuis J., Feron P., *et al.* Removal of mercury from gas streams by oxidative membrane gas absorption. Journal of Membrane Science, **2001**, 187 (1/2): 151 ~ 157
- [11] Zhao L. L., Rochelle G. T. Hg absorption in aqueous permanganate. AIChE Journal, **1996**, 42 (12): 3559 ~ 3562
- [12] House D. A. Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate. Chem. Rev., **1962**, 62 (3): 185 ~ 203
- [13] Wang Z. H., Zhou J. H., Zhu Y. Q. Simultaneous removal of  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  and Hg in nitrogen flow in a narrow reactor by ozone injection: Experimental results. Fuel Processing Technology, **2007**, 88: 1 ~ 7
- [14] Laudal D. L., Brown T. D., Nott B. R. Effects of flue gas constituents on mercury speciation. Fuel Processing Technology, **2000**, 66: 157 ~ 165
- [15] Ghorishi S. B. Fundamentals of mercury speciation and control in coal-fired boilers. Report EPA-600/R-98-014, U. S. Environmental Protection Agency, Washington, DC: February **1998**
- [16] Kilgroe J. D., Sedman C. B., Srivastava R. K., *et al.* Interim Report, No. EPA-600/R-01-109, U. S. Environmental Protection Agency, Washington, DC: December **2001**
- [17] Hans A., Carlos E. R., Harvey G. S. Comparing and interpreting laboratory results of Hg oxidation by a chlorine species. Fuel Processing Technology, **2007**, 88: 723 ~ 730

- [18] Sharmistha R. , Gary T. R. Simultaneous absorption of mercury and chlorine in sulfite solutions. *Chemical Engineering Science*, **2004**, 59:1309 ~ 1323
- [19] Roy, Sharmistha, Rochelle, *et al.* Chlorine absorption in sulfite solutions. *Separation Science and Technology*, **2004**, 39(13): 3057 ~ 3077
- [20] Chien T. W. , Chu H. Removal of SO<sub>2</sub> and NO from flue gas by wet scrubbing using an aqueous NaClO<sub>2</sub> solution. *Journal of Hazardous Materials*, **2000**, B80: 43 ~ 57
- [21] Kolthoff I. M. , Miller I. K. The chemistry of persulfate (I); The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium. *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73 (7): 3055 ~ 3059
- [22] 叶群峰, 汪大翠, 王成云, 等. Cu<sup>2+</sup> 催化过硫酸钾氧化吸收气态汞. *化工学报*, **2006**, 57(10): 2450 ~ 2454
- [23] Livengood C. D. , Mendelsohn M. H. , Huang H. S. , *et al.* Development of mercury control techniques for utility boilers. *Proceedings of the Air and Waste Management Association 88th Annual Meeting*, San Antonio, TX, **1995**, Paper MP21.07
- [24] Mendelsohn M. H. , Livengood C. D. A new method for oxidation of gaseous elemental mercury. *Proceedings of the Air and Waste Management Association Specialty Conference on Mercury in the Environment*, Minneapolis, MN, Sept. 15 ~ 17, **1999**
- [25] 宋立民, 赵毅, 赵音, 等. 液相同时脱硫脱硝技术研究. *电力环境保护*, **2007**, 23(1): 46 ~ 48
- [26] Candace L. K. , Karl T. S. , Carol R. C. Mercury in gypsum produced from flue gas desulfurization. *Fuel*, **2006**, 85: 2530 ~ 2536
- [27] Sloat H. A. Quick techniques for evaluating the leaching properties of waste materials: Their relation to decisions on utilization and disposal. *Trends Anal. Chem.*, **1998**, 17: 298 ~ 310
- [28] Loreal V. H. , David J. H. Mercury release from FGD. *Fuel*, **2005**, 84: 1372 ~ 1377