



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202105035 中图分类号 X511 文献标识码 A

李潇祎, 龙一飞, 刘世念, 等. 以脱硫废水电解产物活性氯为氧化剂的湿法脱汞工艺[J]. 环境工程学报, 2022, 16(4): 1265-1271. [LI Xiaoyi, LONG Yifei, LIU Shinian, et al. Experimental study on wet demercury removal by active chlorine electrolysis products in desulfurization wastewater[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(4): 1265-1271.]

# 以脱硫废水电解产物活性氯为氧化剂的湿法脱汞工艺

李潇祎<sup>1</sup>, 龙一飞<sup>1</sup>, 刘世念<sup>2</sup>, 赵宁<sup>2</sup>, 尹雅洁<sup>1</sup>, 胡将军<sup>1,✉</sup>

1. 武汉大学资源与环境科学学院, 武汉 430072; 2. 南方电网电力科技股份有限公司, 广州 510080

**摘要** 采用脱硫废水电解产物活性氯 (HClO 和 Cl<sub>2</sub>) 作为氧化剂, 在自制鼓泡反应器中研究反应温度、pH、入口汞浓度、NO 浓度、SO<sub>2</sub> 浓度等主要参数对 Hg<sup>0</sup> 氧化效果的影响, 并简要探究其反应机理。结果表明, 电解产物活性氯能有效促进 Hg<sup>0</sup> 的氧化脱除, 反应中最佳 HClO 浓度为 4 mmol·L<sup>-1</sup>, Cl<sub>2</sub> 质量浓度为 0.4 μg·m<sup>-3</sup>, 其最适宜反应温度为 45 ℃; 酸性条件有助于 Hg<sup>0</sup> 的氧化吸收, 最适宜氧化的 pH 为 4.35~6.04; Hg<sup>0</sup> 氧化效率随 SO<sub>2</sub> 质量浓度增加呈现先升高后降低的趋势, 其脱除率最高可达 87.46%。NO 的存在对 Hg<sup>0</sup> 氧化有一定的促进作用, 该方法对不同入口汞浓度有较强适应性。本研究结果可为 WFGD 同步脱硫脱汞提供参考。

**关键词** 脱硫废水电解产物; 活性氯; 湿式氧化; 脱汞

燃煤汞污染是目前面临的重要污染问题之一<sup>[1]</sup>。烟气中的汞主要以 3 种形式存在: 颗粒态汞 Hg<sup>p</sup>、氧化态汞 Hg<sup>2+</sup> 和单质汞 Hg<sup>0</sup><sup>[2]</sup>。Hg<sup>p</sup> 可随飞灰一起被电除尘器捕集<sup>[3]</sup>; Hg<sup>2+</sup> 性质稳定, 易溶于水, 可通过湿法脱硫系统脱除<sup>[4-6]</sup>; 而 Hg<sup>0</sup> 不溶于水且易挥发, 现有污染控制设备无法直接将其脱除<sup>[7-9]</sup>。目前常用的脱除 Hg<sup>0</sup> 方法有吸附法和湿式氧化法<sup>[10]</sup>。其中, 氯系氧化剂氧化性强, 具有较强脱除效率, 同时有良好的选择性, 受到研究者的广泛关注。MINDAL 等<sup>[11]</sup> 发现, NaClO 氧化剂能有效氧化脱除 Hg<sup>0</sup>。赵毅等<sup>[12-13]</sup> 研究了 NaClO<sub>2</sub> 氧化脱汞, 最优条件下脱汞效率为 65%; 除单一氧化剂外, 复合氧化剂能进一步提高脱汞性能。阮长超<sup>[14]</sup> 利用 NaClO/NaClO<sub>2</sub>、NaClO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 复合吸收液进行脱汞研究, 其最优脱汞效率达到 90%。

上述研究结果表明, 单一或复合型氯酸盐系列氧化剂均具有较好的氧化脱汞能力。但目前开发的氯酸盐脱汞氧化剂成本昂贵, 在降低成本的同时兼顾实现资源化将具有重要意义<sup>[15-16]</sup>。我国现有大型燃煤电厂 90% 以上采用石灰石-石膏湿法脱硫, 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>[17-18]</sup>。石灰石-石膏湿法脱硫产生的脱硫废水氯离子含量高<sup>[19-20]</sup>, 是目前的治理难点。钱凯凯<sup>[21]</sup> 采用双膜三室法对高氯离子含量脱硫废水进行电解<sup>[22-23]</sup>, 其电解产生的电解产物 HClO 和 Cl<sub>2</sub> 可作为经济高效的脱汞氧化剂, 可在实现资源循环利用的同时降低氧化脱汞的成本。

本研究以脱硫废水电解产物活性氯 (HClO 和 Cl<sub>2</sub>) 为脱汞氧化剂, 在自制鼓泡反应器中, 探究

收稿日期: 2021-05-08; 录用日期: 2022-02-07

基金项目: 南方电网科技项目 (GDKJXM20183546)

第一作者: 李潇祎 (1997—), 女, 硕士研究生, 18768911395@163.com; ✉通信作者: 胡将军 (1963—), 男, 博士, 教授, jihu1963@outlook.com

其脱除  $\text{Hg}^0$  能力, 考察了电解产物活性氯浓度、反应温度、pH 等参数对氧化  $\text{Hg}^0$  的影响, 以期为脱硫废水资源化利用以及 WFGD 同时脱硫脱汞提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂、仪器及装置

试剂包括: 次氯酸钠 (AR 级)、氯化钠 (AR 级)、无水氯化钙 (AR 级)、六水合氯化镁 (AR 级)、无水硫酸钠 (AR 级)、高锰酸钾 (AR 级)、氢氧化钠 (AR 级)、硫酸 (98%)、盐酸 (37%); 仪器包括: 圆底烧瓶 (500 mL)、汞渗透管 (HE-SR, 美国 VICI Metronics 公司)、恒温水浴锅 (HH-2, 常州普天仪器制造有限公司)、原子吸收测汞仪 (SG-921, 北京吉天仪器有限公司)。

如图 1 所示, 实验装置由模拟烟气部分, 汞发生装置, 鼓泡反应装置, 保温系统以及尾气处理部分组成。模拟烟气均由标准气瓶提供, 通过转子流量计控制其流量大小; 汞蒸汽发生源为 HE-SR 型汞渗透管, 采用氮气携带和恒温水浴方式加热汞渗透管, 获得较为稳定的单质汞含量; 氧化反应在自制鼓泡发生器进行, 并且由水浴锅加热, 检测装置为在线原子吸收测汞仪。

吸收液: 采用双膜三室电解池<sup>[21]</sup>在电流密度  $25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 电极间距  $4.5 \text{ cm}$  条件下电解氯离子质量浓度为  $15000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  脱硫废水, 通过控制电解时间控制其生成的有效氯质量浓度。将电解生成的  $\text{Cl}_2$  经分离纯化后储存在压缩钢瓶中。本实验所需的试剂均为分析级, 电解产物有效氯溶液由次氯酸钠 (有效氯  $>10\%$ ) 溶液配制, 吸收液的 pH 通过  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 HCl 调节。

### 1.2 实验流程

实验中氮气一路作为载气, 以  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  吹扫 U 型管中挥发出的汞蒸气作为模拟烟气的汞气源, 另一路作为平衡气体, 2 路气体在混气瓶混合后通入鼓泡反应器, 气体总流量保持  $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 。Hg 源温度设定为  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , 其  $\text{Hg}^0$  质量浓度为  $40 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。按化学计量比配置一定浓度的 HClO 吸收液, 置入鼓泡反应器中, 吸收液体积为  $500 \text{ mL}$ , 反应后的尾气用高锰酸钾溶液吸收净化。所有汞经过的管路均采用聚四氟乙烯, 为防止汞在管路内冷凝, 同时保证进入反应器的气体温度与反应温度相同, 在相应的连接管路上用温控电热带包裹住。

### 1.3 氧化性能评价

电解产物氧化  $\text{Hg}^0$  为  $\text{Hg}^{2+}$  性能评价计算公式见式 (1)。

$$\eta = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $C_0$  为氧化反应前的  $\text{Hg}^0$  的质量浓度,  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ;  $C_1$  为氧化反应后的  $\text{Hg}^0$  的质量浓度,  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电解产物活性氯最佳浓度的确定

1) HClO 浓度对脱汞效率的影响。固定反应温度为  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ , pH 为 4.35, 以研究不同 HClO 浓度对脱汞效率的影响, 结果如图 2 所示。Hg<sup>0</sup> 氧化效率随着电解产物 HClO 浓度的增大而逐渐提高。当 HClO 浓度由  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  升至  $4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, Hg<sup>0</sup> 氧化效率明显增强, 其脱除率提升了 15%。随着 HClO 浓度进一步提高, Hg<sup>0</sup> 脱除率无明显升高, 其脱除率最高可达 75%。这主要归因于,

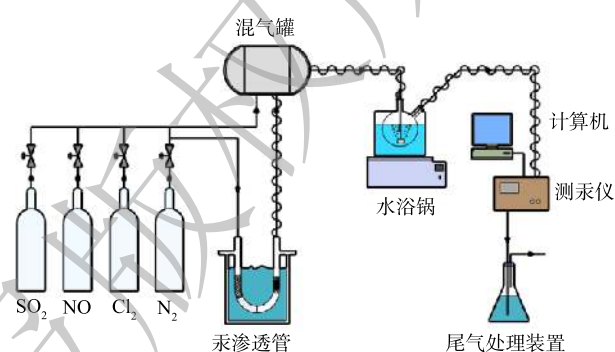


图 1 实验装置图

Fig. 1 Experimental device diagram

HClO 浓度增大, 溶液中解离的有效氯浓度增大, 反应液对  $\text{Hg}^0$  的氧化能力增强;  $\text{Hg}^0$  去除率增大的幅度并不与 HClO 浓度成正比, 对于低浓度的 HClO 溶液,  $\text{Hg}^0$  的去除率增大幅度较快, 但  $C_{\text{HClO}} > 4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,  $\text{Hg}^0$  的脱除效率增加缓慢。因此, 从经济因素考虑, 选取 HClO 最优浓度为  $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2)  $\text{Cl}_2$  质量浓度对脱汞效率的影响。在最佳 HClO 浓度为  $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 研究  $\text{Cl}_2$  质量浓度对  $\text{Hg}^0$  氧化效率的影响。反应温度为  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ , pH 为 4.35, 结果如图 3 所示。当  $\text{Cl}_2$  质量浓度为  $0.2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  时,  $\text{Hg}^0$  氧化效率有小幅度提升,  $\text{Cl}_2$  质量浓度升高至  $0.4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  时,  $\text{Hg}^0$  氧化效率显著增强。 $\text{Cl}_2$  质量浓度由  $0.4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  上升至  $1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  时,  $\text{Hg}^0$  脱除率逐渐趋于稳定。而  $\text{Cl}_2$  质量浓度由 0 上升至  $0.4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  时, 脱汞效率提升约 20%。这主要是由于  $\text{Cl}_2$  作为强氧化剂, 能快速将  $\text{Hg}^0$  氧化为  $\text{Hg}^{2+}$ , 进而被溶液吸收。同时, 一部分氯气溶解在吸收液中, 生成 HClO, 在较短时间内 pH 降为 2.07, 在酸性条件下,  $\text{ClO}^-$  具有更强的氧化性, 促使  $\text{Hg}^0$  向  $\text{Hg}^{2+}$  转化。考虑反应吸收液在实际工程应用中对设备的腐蚀, 选取最优电解产物  $\text{Cl}_2$  质量浓度为  $0.4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

### 2.2 反应温度对电解产物脱汞效率的影响

电解产物 HClO 浓度为  $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 反应温度对脱汞效率的影响如图 4 所示。可知,  $\text{Hg}^0$  脱除率随温度升高呈现先升高后递减趋势。电解溶液 pH 为 4.56,  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  时  $\text{Hg}^0$  去除率达到 92%。相同温度下, pH=6.23 时电解溶液脱汞率为 86%。不同 pH 下电解液脱汞率均在  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  左右达到峰值。随着温度继续升高,  $\text{Hg}^0$  脱除率逐渐下降。考察  $\text{Hg}^0$  在水中的溶解度发现,  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  时  $\text{Hg}^0$  溶解度系数为  $0.999 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot (\text{Pa} \cdot \text{L})^{-1}$ ,  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  时为  $8.639 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot (\text{Pa} \cdot \text{L})^{-1}$ , 二者相差约 9 倍, 这说明反应温度升高可降低  $\text{Hg}^0$  在溶液中的溶解度<sup>[24]</sup>。另一方面, 电解溶液对  $\text{Hg}^0$  的氧化属于放热反应<sup>[25]</sup>, 温度升高可抑制该反应的进行, 因此, 升高温度不利于  $\text{Hg}^0$  的氧化吸收。最佳反应温度为  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

### 2.3 pH 对脱汞效率的影响

pH 是影响氧化剂氧化脱除  $\text{Hg}^0$  的关键因素之一。在 HClO 浓度为  $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、反应温度为  $45 \text{ }^\circ\text{C}$

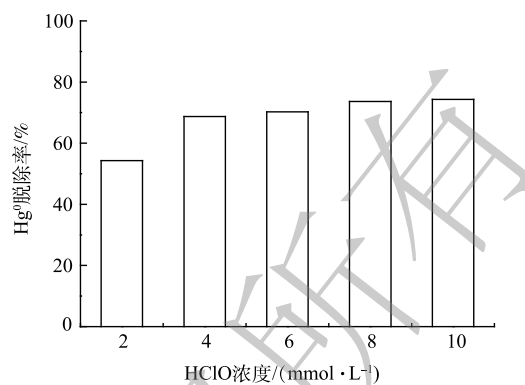


图 2 电解产物 HClO 浓度对汞脱除效率的影响

Fig. 2 Effect of HClO concentration of electrolytic product on mercury removal efficiency

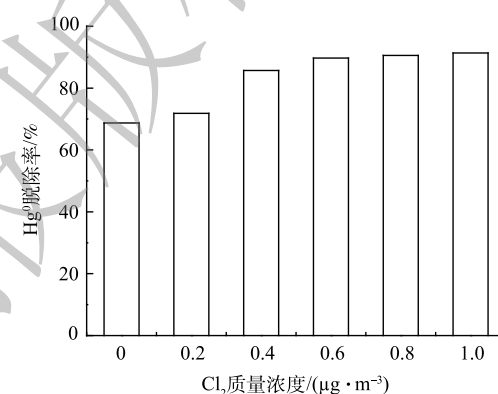


图 3 电解产物  $\text{Cl}_2$  质量浓度对汞脱除效率的影响

Fig. 3 Effect of  $\text{Cl}_2$  concentration of electrolyte product on mercury removal efficiency

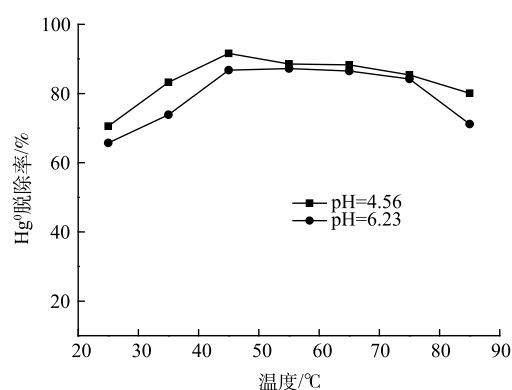


图 4 反应温度对脱汞效率的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on mercury removal efficiency

条件下, 研究 pH 对  $\text{Hg}^0$  脱除效率的影响, 结果如图 5 所示。可知,  $\text{Hg}^0$  的脱除效率随 pH 升高逐渐降低, 其脱汞率维持在 86%~92%, 这表明酸性条件更有利于  $\text{Hg}^0$  氧化脱除。其主要原因是,  $\text{ClO}^-$  在酸性条件具有更强的氧化性<sup>[26]</sup>, 有利于  $\text{Hg}^0$  氧化吸收。此外, 酸性条件下  $\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$  标准电极电势为 1.48 V<sup>[27-28]</sup>,  $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0$  氧化还原电位为 0.85 V, 其远高于  $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0$  氧化还原电位, 故使脱汞效率维持在较高水平。综上所述, pH 越低,  $\text{Hg}^0$  脱除效果越好。但考虑实际工程应用中溶液对设备的腐蚀程度, 所选取最优 pH 为 4.35~6.04。

#### 2.4 NO 浓度对脱汞效率的影响

在  $\text{HClO}$  浓度为  $4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{Cl}_2$  质量浓度为  $0.4 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、反应温度为  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下, 研究烟气中不同 NO 质量浓度对  $\text{Hg}^0$  脱除效率的影响, 结果如图 6 所示。由图可知, NO 的存在对  $\text{Hg}^0$  的氧化脱除表现出促进作用, 随着 NO 质量浓度的增加,  $\text{Hg}^0$  脱除效率逐渐升高趋于平稳。NO 质量浓度在  $0\sim 600 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  时,  $\text{Hg}^0$  脱除率显著增强。NO 浓度逐渐增强, 脱汞率保持稳定, 其最高值可达 93%。其原因一方面可能为, NO 与氯系溶液形成一种中间产物  $\text{NOCl}^{[29]}$ , 该物质在室温下可与  $\text{Hg}^0$  发生快速反应, 将  $\text{Hg}^0$  转化为  $\text{Hg}^{2+}$ <sup>[30]</sup>, 见式 (2); 另一方面, NO 氧化反应发生在气-液相界面上, 随着 NO 浓度增大, 吸收液中生成  $\text{HNO}_2$  和  $\text{HNO}_3$ <sup>[11,13,31-32]</sup>, 见式 (3)~式 (6), 这使得吸收液的 pH 在短时间内急剧下降, 酸性条件促进  $\text{Hg}^0$  的氧化脱除。吸收液中  $\text{Hg}^{2+}$  含量升高, 硝酸溶液中,  $\text{Hg}^{2+}$  可以催化氧化  $\text{Hg}^0$ <sup>[30,33-34]</sup>, 从而使脱汞效率维持在较高的水平。



#### 2.5 $\text{SO}_2$ 浓度对脱汞效率的影响

烟气含硫量是影响脱汞的重要因素, 其他反应条件不变, 研究  $\text{SO}_2$  浓度对  $\text{Hg}^0$  脱除率的影响, 结果如图 7 所示。可知,  $\text{SO}_2$  的存在对烟气脱汞呈现先促进后抑制的作用,  $\text{SO}_2$  质量浓度高于  $1500 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  时,  $\text{Hg}^0$  脱除率呈直线下降。呈现该现象的原因是, 随着  $\text{SO}_2$  质量浓度的增加, 使更多的  $\text{SO}_2$  进入吸收液,  $\text{SO}_2$  易与  $\text{Cl}_2$  和  $\text{ClO}^-$  发生反应, 反应液呈酸性, 促进  $\text{Hg}^0$  向  $\text{Hg}^{2+}$  转化 (见式 (7)~式 (9)),  $\text{Hg}^0$  氧化率显著提高, 达到 88%。随着  $\text{SO}_2$  浓度进一步增强, 溶液中  $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和

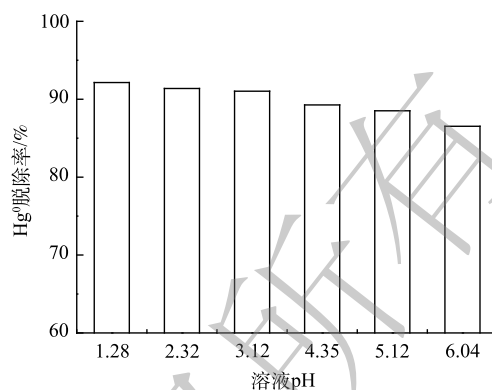


图 5 电解产物溶液 pH 对脱汞效率的影响

Fig. 5 Effect of pH of electrolyte solution on demercury removal efficiency

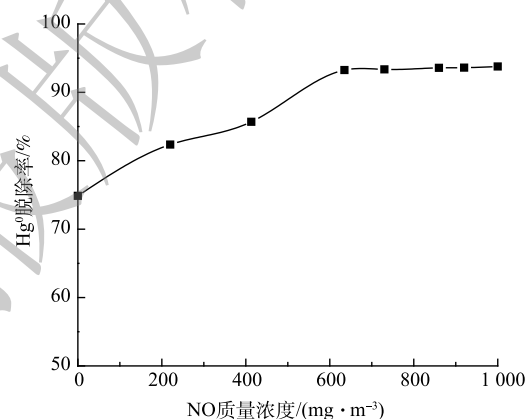
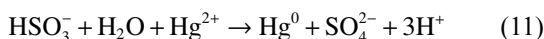
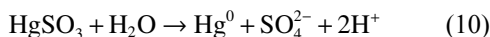
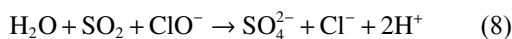


图 6 NO 浓度对脱汞效率的影响

Fig. 6 Effect of NO concentration on demercury efficiency

$\text{HSO}_3^-$ 含量增加，这些离子的存在抑制  $\text{Hg}^0$  氧化<sup>[35]</sup>，见式(10)~式(11)，导致  $\text{Hg}^0$  脱除率降低。实际工程应用中可优先将  $\text{SO}_2$  脱除。



## 2.6 入口汞浓度对脱汞效率的影响

为检测该方法在实际工程应用中的适用性，研究了不同汞入口浓度对电解产物脱汞效率的影响。固定反应温度为  $45\text{ }^\circ\text{C}$ ， $\text{HClO}$  浓度为  $4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $\text{Cl}_2$  质量浓度为  $0.4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，结果如图8所示。可知，汞入口浓度在  $20\sim 70\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  范围内，电解产物对其有较强的脱除效果，脱除率为  $70\%\sim 85\%$ 。因此，该方法对不同入口汞浓度有良好适应性。

## 2.7 机理分析

电解产物溶液主要成分是  $\text{ClO}^-$ ，其氧化性随着溶液的 pH 和反应温度变化，在酸性条件下表现出较强的氧化性。分析了相同时间点溶液中  $\text{Hg}^{2+}$  浓度和总汞浓度 (THg)。结果如图9所示，在实验允许误差范围内  $\text{Hg}^{2+}$  浓度和总汞浓度保持一致。这表明，在电解产物氧化  $\text{Hg}^0$  的过程中，氧化产物只存在  $\text{Hg}^{2+}$ ，无其他类型的产物生成。此外，在酸性条件下， $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0(0.85\text{V})$  氧化还原电位低于  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-(1.229\text{V})$  和  $\text{ClO}^-/\text{Cl}^-(1.48\text{V})$  氧化还原电位，这进一步证实了电解产物对  $\text{Hg}^0$  的氧化反应。

根据电解产物反应溶液离子测定结果，同时基于前人的研究结果<sup>[36]</sup>，脱硫废水电解产物活性氯氧化脱除  $\text{Hg}^0$  过程中可能发生的反应见式(12)~式(16)。

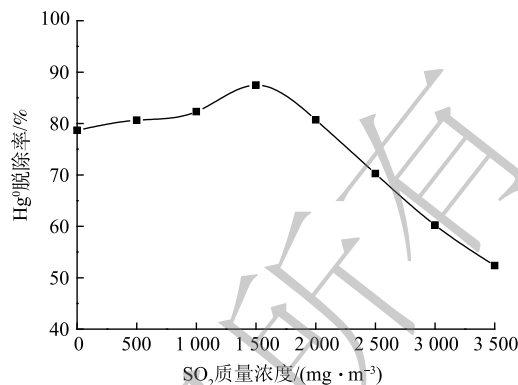
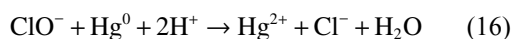
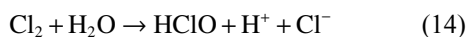
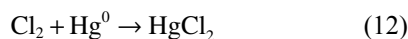


图7  $\text{SO}_2$  浓度对脱汞效率的影响

Fig. 7 Effect of  $\text{SO}_2$  concentration on mercury removal efficiency

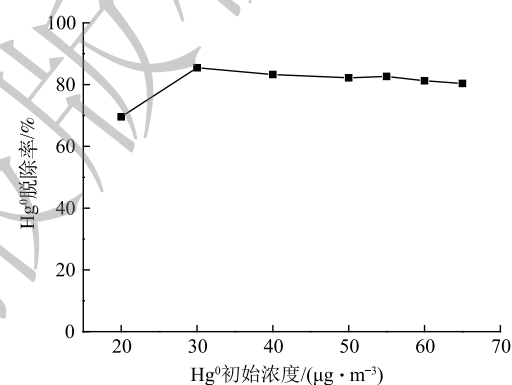


图8 入口汞浓度对脱汞效率的影响

Fig. 8 Effect of inlet mercury concentration on demercury efficiency

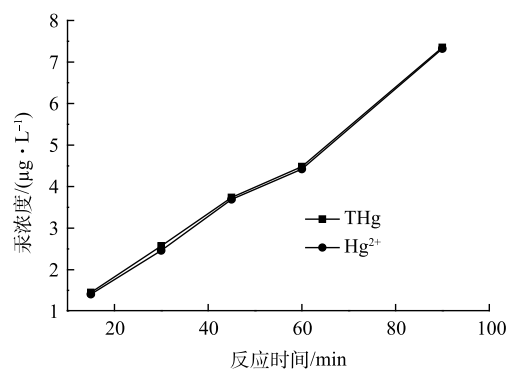


图9 氧化产物溶液中 Hg 浓度变化

Fig. 9 Changes in Hg concentration in oxidation product solution

### 3 结论

1)  $\text{Hg}^0$  氧化效率随电解产物活性氯浓度的增加而增大。考虑设备腐蚀和经济效益, 最佳电解产物  $\text{HClO}$  浓度为  $4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{Cl}_2$  质量浓度为  $0.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 此条件  $\text{Hg}^0$  脱除率可达 85.69%。 $\text{Hg}^0$  氧化最佳温度为  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ 。酸性条件可促使  $\text{Hg}^0$  向  $\text{Hg}^{2+}$  转化, 使脱汞率显著提高, 最适宜 pH 为 4.35~6.04。

2) 烟气中的硫化物和氮氧化物对其氧化脱汞有显著影响。 $\text{Hg}^0$  脱除率随  $\text{SO}_2$  浓度的增加呈先增加后逐渐下降,  $\text{Hg}^0$  脱除率最高达 87.46%,  $\text{SO}_2$  质量浓度高于  $1500 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  时将抑制汞氧化脱除;  $\text{NO}$  存在有助于  $\text{Hg}^0$  氧化为  $\text{Hg}^{2+}$ 。

3) 此氧化剂在不同汞浓度下均有较好的去除效果。

### 参考文献

- [1] LIU Y X, ZHOU J F, WANG Q, et al. A novel process for removal of  $\text{Hg}^0$  from flue gas using urea/persulfate activated by high temperature in a spray reactor[J]. *Chemical Engineering Research & Design*, 2015, 104: 828-834.
- [2] 马宵颖, 赵毅. 类过氧化物酶 Fe-TAML 催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  脱除烟气中的单质汞[J]. *化工环保*, 2018, 38(4): 425-430.
- [3] 王运军, 段钰锋, 杨立国, 等. 燃煤电站布袋除尘器和静电除尘器脱汞性能比较[J]. *燃料化学学报*, 2008, 36(1): 7.
- [4] ZHAO Y, QI M, HAO R L, et al. A novel catalytic oxidation process for removing elemental mercury by using diperiodatoargentate (III) in the catalysis of trace ruthenium (III)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 381(5): 120964.
- [5] 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(1/2/3): 902-907.
- [6] 商永强, 赵永椿. 磁性吸附剂脱汞机理及技术研究进展[J]. *华电技术*, 2019, 41(12): 8-15.
- [7] LI Y, ZHANG J Y, ZHAO Y C, et al. Volatility and speciation of mercury during pyrolysis and gasification of five Chinese coals[J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(9): 3988-3996.
- [8] DRANGA B A, LAZAR L, KOESER H. Oxidation Catalysts for Elemental Mercury in Flue Gases-A Review[J]. *Catalysts*, 2012, 2(1): 139-170.
- [9] 吴笑男, 卢金荣, 梁英华. 硅胶复合材料吸附重金属汞的研究进展[J]. *化工环保*, 2017, 37(6): 616-621.
- [10] SJOSTROM S, EBNER T, LEY T, et al. Assessing sorbents for mercury control in coal-combustion flue gas[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2002, 52(8): 902-911.
- [11] MONDAL M K, CHELLUBOYANA V R. New experimental results of combined  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}$  removal from simulated gas stream by  $\text{NaClO}$  as low-cost absorbent[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 217: 48-53.
- [12] ZHAO Y, JIE Y, MA X Y. Absorption behavior and removal of gaseous elemental mercury by sodium chlorite solutions[J]. *Journal of Environment Engineering*, 2012, 138(6): 620-624.
- [13] ZHAO Y, GUO T X, CHEN Z Y, et al. Simultaneous removal of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}$  using  $\text{M}/\text{NaClO}_2$  complex absorbent[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 160(1): 42-47.
- [14] 阮长超. 氧化剂协同石灰石湿法烟气脱硫脱汞实验研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.
- [15] 李兵, 王宏亮, 许月阳, 等. 燃煤电厂湿法脱硫设施对烟气中微量元素的减排特性[J]. *煤炭学报*, 2015, 40(10): 2479-2483.
- [16] 郑逸武, 段钰锋, 汤红健, 等. 燃煤烟气污染物控制装置协同脱汞特性研究[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(3): 862-870.
- [17] 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.
- [18] 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, 2011.
- [19] 刘政修, 李磊, 王斌. 燃煤电厂锅炉烟气湿法脱硫废水深度处理工艺选择[J]. *全面腐蚀控制*, 2016.
- [20] 李行, 陆海伟, 黄河清. 燃煤电厂湿法脱硫废水零排放处理工艺[J]. *广东化工*, 2018, 45(18): 2.
- [21] 钱凯凯. 电化学处理脱硫废水协同去除燃煤烟气零价汞的研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2020.
- [22] 刘诗杰. 复合催化材料制备及其在高氯电厂烟气脱硫废水处理中应用研究[D]. 武汉: 湖北大学, 2018.
- [23] 吴火强, 刘亚鹏, 王璟, 等. 脱硫废水膜浓缩浓水电解制氯工艺分析[J]. *热力发电*, 2016, 45(9): 109-115.
- [24] LAUDAL D L, BROWN T D, NOTT B R. Effects of flue gas constituents on mercury speciation[J]. *Fuel Processing Technology*, 2000, 65(99): 157-165.
- [25] 能子礼超, 杨红, 海来伍加, 等. 次氯酸钾氧化去除烟气中单质汞的反应机理[J]. *化工环保*, 2020, 40(5): 507-511.
- [26] BYOUN S K, SHIN D N, MOON I S, et al. Quick vaporization of sprayed sodium hypochlorite ( $\text{NaClO}(\text{aq})$ ) for simultaneous removal of nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ), sulfur dioxide ( $\text{SO}_2$ ), and mercury ( $\text{Hg}^0$ )[J]. *Journal of the air & waste management association*, 2019, 69(7): 857-866.

- [27] KACZUR J J. Oxidation chemistry of chloric acid in  $\text{NO}_x/\text{SO}_x$  and air toxic metal removal from gas streams[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2010, 15(4): 245-254.
- [28] SADA E, KUMAZAWA H, YAMANAKA Y, et al. Kinetics of absorption of sulfur dioxide and nitric oxide in aqueous mixed solutions of sodium chlorite and sodium hydroxide[J]. *Journal of chemical engineering of Japan*, 1978, 11(4): 276-282.
- [29] MARTIN K, GONZALEZ E, ZHOU C Q, et al. Elemental mercury removal using a wet scrubber[J]. *Office of Scientific & Technical Information Technical Reports*, 1999, 61(1/2): 180-185.
- [30] 马宵颖. 液相烟气脱汞实验研究[D]. 保定: 华北电力大学(河北), 2008.
- [31] WANG J, ZHONG W Q. Simultaneous desulfurization and denitrification of sintering flue gas via composite absorbent[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2016, 24(8): 1104-1111.
- [32] GUSTIN M, LADWIG K. Laboratory investigation of Hg release from flue gas desulfurization products[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(10): 4012.
- [33] O'DRISCOLL N J, SICILIANO S D, LEAN DRS. Continuous analysis of dissolved gaseous mercury in freshwater lakes[J]. *Science of the Total Environment*, 2003, 304(1/2/3): 285-294.
- [34] WANG Q F, LIU Y, WU ZB. Laboratory Study on Mercury Release of the Gypsum from the Mercury Coremoval Wet Flue Gas Desulfurization System with Additives[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(2): 1005-1011.
- [35] ZHAO Y, HAO R L, QI M. Integrative process of preoxidation and absorption for simultaneous removal of  $\text{SO}_2$ , NO and  $\text{Hg}^0$ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 269: 159-167.
- [36] I FÁBIÁN, D SZÜCS, GORDON G. Unexpected Phenomena in the Mercury(II) Chlorite Ion System: Formation and Kinetic Role of the  $\text{HgClO}_2^+$  Complex[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2000, 104(34): 8045-8049.
- (责任编辑: 靳炜)

## Experimental study on wet demercury removal by active chlorine electrolysis products in desulfurization wastewater

LI Xiaoyi<sup>1</sup>, LONG Yifei<sup>1</sup>, LIU Shinian<sup>2</sup>, ZHAO Ning<sup>2</sup>, YIN Yajie<sup>1</sup>, HU Jiangjun<sup>1,\*</sup>

1. School of Resources and Environmental Sciences, Wuhan University Wuhan 430072, China; 2. China Southern Power Grid Technology Company Limited, Guangzhou 510080, China

\*Corresponding author, E-mail: jjhu1963@outlook.com

**Abstract** The effects of the main parameters such as reaction temperature, pH, inlet mercury concentration, NO concentration and  $\text{SO}_2$  concentration on the oxidation effect of  $\text{Hg}^0$  were studied in self-made bubble reactors using activated chloride ( $\text{HClO}$  and  $\text{Cl}_2$ ) as oxidants in desulfurized wastewater electrolytic products, and the reaction mechanism was briefly explored. The results showed that the active chlorine of the electrolytic product effectively promoted the oxidation and removal of  $\text{Hg}^0$ , determined that the optimal  $\text{HClO}$  concentration was  $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , the  $\text{Cl}_2$  concentration was  $0.4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , and the optimum reaction temperature was  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ ; acidic conditions were conducive to the oxidation absorption of  $\text{Hg}^0$ , which was the most suitable. The oxidation pH range was 4.35~6.04; the oxidation efficiency of  $\text{Hg}^0$  increased first and then decreased with the increase of  $\text{SO}_2$  concentration, with a removal rate of 87.46%. The existence of NO had a certain promotional effect on the oxidation of  $\text{Hg}^0$ . This method had strong adaptability to different inlet mercury concentrations and a good industrial application prospect. The results of this study can provide a reference for the simultaneous desulfurization and mercury removal of WFGD.

**Keywords** electrolyte products of desulfurized wastewater; active chlorine; wet oxidation; demercury removal