

高锰酸钾氧化吸收烟气中单质汞的研究

刘盛余 能子礼超 刘沛 曲兵 杨迎春

(成都信息工程学院资源环境学院, 成都 610225)

摘要 在鼓泡反应器中考察了高锰酸钾氧化单质汞(Hg^0)的影响因素和机理。研究表明, $KMnO_4$ 和 Hg^0 的反应很快, 去除率随 $KMnO_4$ 增加而增加; 汞的进口浓度对汞的去除率影响不大; 随 pH 值的升高汞的去除率先降低后增加, 在强酸性(pH=0)下 Hg^0 去除率最大, 为 92.4%, 当 pH 值超过 11 随 pH 值的升高而增加。在不同酸碱体系中, Hg^0 和 $KMnO_4$ 反应过程是不同的。在酸性条件下 H^+ 提高了体系的氧化还原电势, 同时生成的 Mn^{2+} 对本反应具有自催化作用。中性及碱性条件下, 除氧化 Hg^0 外, $KMnO_4$ 还原为 MnO_2 对 Hg^0 有吸附作用。在强碱性条件下 $KMnO_4$ 将 OH^- 氧化成 $\cdot OH$ 从而使得自由基 $\cdot OH$ 氧化去除 Hg^0 。

关键词 高锰酸钾 pH 值 单质汞 氧化 吸收

中图分类号 X701.3 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2011)07-1613-04

Oxidation absorption of mercury from flue gas by $KMnO_4$

Liu Shengyu Nengzi Lichao Liu Pei Qu Bing Yang Yingchun

(College of Resources and Environment, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China)

Abstract In the bubble reactor, the oxidation absorption of mercury by $KMnO_4$ was studied. The results showed that the reaction of $KMnO_4$ with Hg^0 was fast, the removal of elemental mercury increased with the concentration of $KMnO_4$ increasing. The pH value had a significant effect on the removal of mercury, which increased first and then decreased with pH value increasing. Under the conditions of strong acid the removal rate of Hg^0 was 92.4%. The main mechanism of $KMnO_4$ removing Hg^0 depended on the strong oxidation of $KMnO_4$. Under the acidic conditions, $KMnO_4$ was reduced and produced Mn^{2+} which had the self-catalytic effect for the reaction, under neutral and alkaline conditions, $KMnO_4$ was reduced and produced MnO_2 which can adsorb Hg^0 , and under strong alkaline conditions, radical $\cdot OH$ was produced which oxidized the Hg^0 .

Key words $KMnO_4$; pH; elemental mercury; oxidation; adsorption

单质汞(Hg^0)是燃煤烟气中汞的主要形式之一^[1],它具有较高的挥发性和较低的水溶性,极易在大气中通过长距离的大气运输形成全球性的汞污染,它在大气中的平均停留时间长达半年至2年^[2-5],是最难控制的形态之一,也是燃煤烟气脱汞的难点。氧化吸收法主要是利用现有的脱硫装置(WFGD)同时脱硫脱汞,实现多污染物联合控制,被认为是最适合中国国情的一种烟气脱汞方法。但是由于脱硫装置只能脱除氧化形式的汞,对 Hg^0 基本没有脱除效果,为此许多研究者向烟气中添加氧化剂,将 Hg^0 氧化成 Hg^{2+} ,增加汞的去除率。目前用于氧化脱汞的氧化剂 $KMnO_4$ 、 $K_2S_2O_8$ 、 $NaClO_2$ (或 $KClO_2$)、 $NaClO_3$ (或 $KClO_3$)、 $NaClO_4$ (或 $KClO_4$)和 O_3 等^[6-10]。

$KMnO_4$ 是常用的氧化剂之一,有较强的氧化性,能与许多无机物和有机物发生反应,高锰酸钾广泛用于饮用水和废水中有机污染物的氧化处理。

$KMnO_4$ 水溶液是吸收元素汞蒸气一种有效的吸收剂, EPA 方法 29 就是用酸性高锰酸钾溶液做吸收剂测定气相中的元素汞^[11],高锰酸钾溶液在烟气采样过程中用于收集汞^[12]。尽管高锰酸钾很昂贵,但是去除低浓度汞的效率很高,商业上仍可能用于空气污染控制或其他气体脱汞。叶群峰等^[13]利用双搅拌反应器研究了高锰酸钾与汞的二级反应速度,但未能详细研究吸收过程中的各种影响因素。为此,本实验重点考察高锰酸钾氧化吸收 Hg^0 的影响因素及其机理。

基金项目:四川省科技厅公益基金项目(2007SGY032);四川省教育厅重点培育项目(09ZZ003)

收稿日期:2010-01-11;修订日期:2010-02-28

作者简介:刘盛余(1976~),男,博士,副教授,主要从事燃煤污染物控制与资源化研究工作。E-mail: lsy@cuit.edu.cn

1 实验部分

实验装置如图1所示。氮气作为载气通过转子

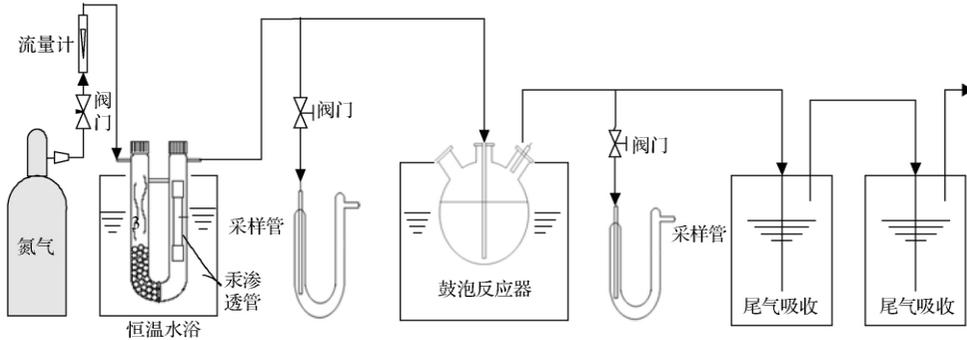


图1 实验装置图

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

首先,将350 mL的次氯酸钾溶液加入反应器,在采样管中加入20 mL吸收液,质量浓度分别为 $\text{H}_2\text{SO}_4 = 10\%$ 和 $\text{KMnO}_4 = 4\%$ 。打开氮气阀门以及恒温水浴锅,调节气体流量和水浴锅温度,钢瓶中的氮气作为载气通过U型管,将汞渗透管挥发出来的元素汞带出,通过反应器,尾气用高锰酸钾溶液吸收净化后排空,稳定0.5 h后,气体通路转向采样管采样,取样时间为5 min,取样结束后排空,当气体通入反应器时开始计时,每隔一定时间采一次样。汞浓度采用原子荧光光度法(AFS-820原子荧光光度计)进行测定,通过测定进入鼓泡反应器前后 Hg^0 的浓度,得到 Hg^0 的氧化去除率:

$$\eta = \frac{C_{\text{inlet}} - C_{\text{outlet}}}{C_{\text{inlet}}} \quad (1)$$

2 实验结果与讨论

2.1 KMnO_4 初始浓度对氧化吸收 Hg^0 的影响

在载气流速 $Q = 0.1 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、汞渗透管渗透温度 $T_1 = 343 \text{ K}$ 、吸收液反应温度 $T_2 = 298 \text{ K}$ 、反应液体积 $V = 350 \text{ mL}$ 、 H_2SO_4 浓度 $= 1 \text{ mol/L}$ 的条件下,考察了不同高锰酸钾浓度对 Hg^0 去除率 η 的影响规律。

由图2可知, KMnO_4 和 Hg^0 的反应很快, η 随 KMnO_4 浓度增加而增加,当 KMnO_4 浓度为0.5 mmol/L时,运行10 min后 η 为73.5%。而 KMnO_4 浓度为2.5、5、25、50和150 mmol/L时,同样条件下,去除率分别上升到84.3%、90.2%、92.4%、93.5%和93.8%。

这是由于 $\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}$ 的电极电势与 KMnO_4 的浓度有关,当 KMnO_4 的浓度越高, $\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}$ 的电极电势越高,因此,提高 KMnO_4 的浓度有利于提高 Hg^0 的去除率。但是由于 Hg^0 不溶于水,其氧化速

率也受控于 Hg^0 从气相溶解进入液相的传质速率,因此继续提高 KMnO_4 的浓度,其 Hg^0 的去除率趋于平稳。

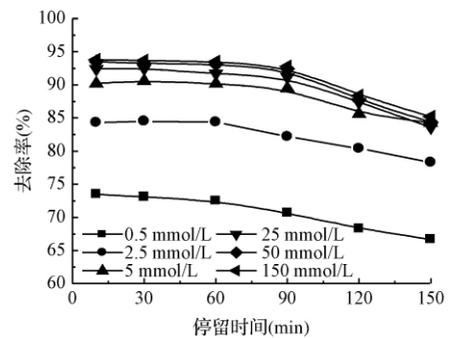


图2 高锰酸钾浓度的影响

Fig.2 Effect of KMnO_4 concentration on Hg^0 removal

2.2 pH值对 KMnO_4 氧化 Hg^0 的影响

在载气流速 $Q = 0.1 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、汞渗透管渗透温度 $T_1 = 343 \text{ K}$ 、吸收液反应温度 $T_2 = 298 \text{ K}$ 、反应液体积 $V = 350 \text{ mL}$ 、 KMnO_4 浓度 $= 5 \text{ mmol/L}$ 的条件下,考察不同pH值对 Hg^0 去除率 η 的影响,如图3所示。

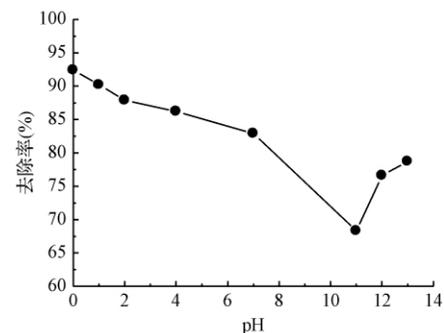


图3 pH值对汞去除率的影响

Fig.3 Effect of pH on Hg^0 removal

当 KMnO_4 浓度 = 5 mmol/L 时 在强酸性 (pH = 0) 下 η 最大, 为 92.4%, 依次是酸性 (pH = 1) η = 90.2%, 中性 (pH = 7) η = 82.9% 和碱性 (pH = 11) η = 68.3%。但随着 pH 继续升高, η 反而呈上升趋势, 如 pH = 12, η = 76.6%; pH = 13, η = 78.7%。

由图 3 可知, 高锰酸钾氧化烟气中 Hg^0 随 pH 值的升高而降低, 但是当 pH 值超过 11, Hg^0 的去除率增加。pH 值在高锰酸钾氧化 Hg^0 中是一个关键因素。pH 显著影响 KMnO_4 氧化动力学和反应路径, 在不同 pH 值条件下, KMnO_4 转移的电子数、反应速率和相应的标准电势也不一样, 由 Nernst 方程可知, 氧化还原电势 $\varphi = \varphi^0 + 0.01184 \lg [c(\text{H}^+)]$, φ 随 pH 值的降低而升高, 氧化性增强, 故强酸条件下 Hg^0 去除率最大。由电势 φ 可知, 当 $\text{pH} \geq 7$ 时是不能氧化 Hg^0 的, 但图 3 却显示在碱性条件可发生氧化, 其原因是 KMnO_4 在碱性条件下将 OH^- 氧化成 $\cdot\text{OH}$ 从而使得自由基 $\cdot\text{OH}$ 氧化去除 Hg^0 [14]。

2.3 进口汞浓度对氧化吸收 Hg^0 的影响

实际燃煤烟气由于燃烧方式、煤种、空气污染控制设施的不同, 含汞量也相差很大。实验中是通过改变汞渗透管渗透温度来改变初始汞浓度, 因此可用 T_1 表示初始汞浓度。在载气流量 $Q = 0.1 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、吸收液反应温度 $T_2 = 298 \text{ K}$ 、反应液体积 $V = 350 \text{ mL}$ 、 KMnO_4 浓度 = 5 mmol/L、 H_2SO_4 浓度 = 1 mol/L 的条件下, 考察不同渗透温度 T_1 对 Hg^0 去除率 η 的影响, 结果如图 4 所示。

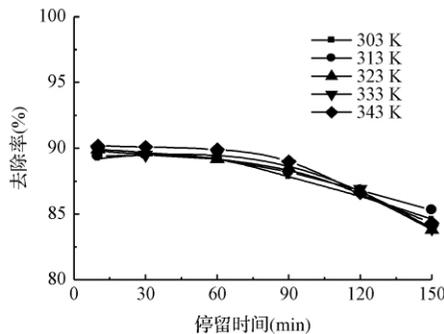


图 4 初始汞浓度对汞去除率的影响

Fig. 4 Effect of initial mercury concentration on Hg^0 removal

由图 4 可知, 图上的曲线基本呈线性变化。 T_1 由 303 K 上升到 343 K 在相同 KMnO_4 浓度下, 对应的去除率略有上升, 但变化不大。原因可能是: (1) 随着 T_1 的升高, 汞浓度增大, 气相推动力增加, 传质增强, 反应速度增大, 但由于吸收剂过量, 在一定的运行时间内, 去除率几乎不变。(2) 随着 Hg^0 初始浓度的升高, 虽然 KMnO_4 氧化吸收 Hg^0 的绝对量增加, 但其相对于 Hg^0 初始浓度的去除率 η 基本不变。两方面综合的最终结果是去除率 η 随着初始

汞浓度的升高基本不变, 因此, 进口 Hg^0 浓度的影响可以忽略不计。

3 高锰酸钾氧化 Hg^0 的机理

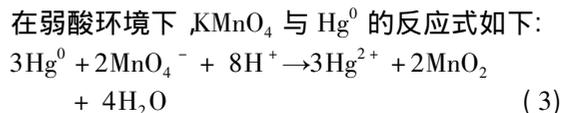
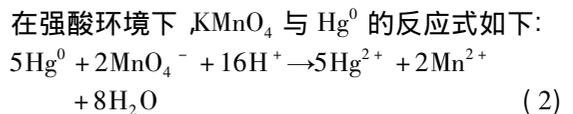
由图 4 可知, pH 显著影响 KMnO_4 氧化动力学和反应路径, 在不同 pH 值条件下, KMnO_4 转移的电子数、反应速率和相应的标准电势也不一样, 见表 1。

表 1 KMnO_4 氧化还原反应及标准电极电势^[15, 16]

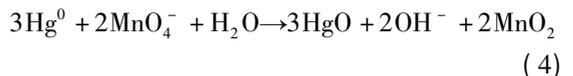
Table 1 Redox reactions and their potentials of various couples of KMnO_4 ions

半电池反应	标准电极电势 φ^0 (V)	pH 范围
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51	< 3.5
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.70	3.5 ~ 7
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0.60	7 ~ 12
$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	0.56	> 12

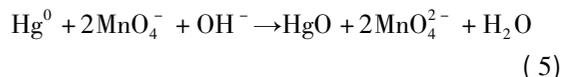
在不同酸碱体系中, Hg^0 和 KMnO_4 可能的化学方程式如下:



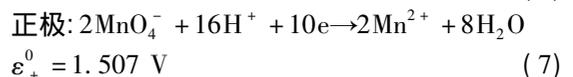
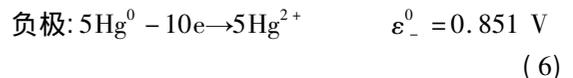
在中性/弱碱性环境下, KMnO_4 与 Hg^0 的反应式如下:



在强碱性环境下, KMnO_4 与 Hg^0 的反应式如下:



在强酸环境下, KMnO_4 与 Hg^0 的反应的半电池反应及热力学标准平衡常数 K^0 (298.15 K) 的计算如下:



Nernst 方程式为: $\lg K^0 = \frac{n(\varepsilon_+^0 - \varepsilon_-^0)}{2.303RT}$ (8)

$K^0 = 10^{110.39}$ (9)

式中: n 为氧化还原转移的电子数; ε_+^0 为正极的标准电极电势 (V); ε_-^0 为负极的标准电极电势 (V); R 为摩尔气体常数 ($\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$); T 为绝对温度 (K)。

可以看出这是一个进行得极为完全的自发反应,且反应速度很快。因此从热力学上认为用 KMnO_4 做氧化剂吸收 Hg^0 是很合适的。

由 Nernst 方程式可知,在强酸条件下 KMnO_4 氧化 Hg^0 的效果最好。另一方面,由式(2), KMnO_4 在强酸性条件下被还原生成 Mn^{2+} ,而 Mn^{2+} 具有自催化作用,通过生成中间氧化价态的 Mn(VI/III) 进一步与 Hg^0 反应^[13]。由 KMnO_4 的氧化还原电势可知,当 $\text{pH} \geq 7$ 时是不能氧化 Hg^0 的,但图3却显示在碱性条件可发生氧化,其原因是 KMnO_4 在碱性条件下将 OH^- 氧化成 $\cdot\text{OH}$ 从而使得自由基 $\cdot\text{OH}$ 氧化去除 Hg^0 ^[14]。另外 KMnO_4 的还原产物 MnO_2 对 Hg^0 有吸附作用^[17]。

4 结论

(1) KMnO_4 和 Hg^0 的反应很快,去除率随 KMnO_4 增加而增加;汞的进口浓度对汞的去除率影响不大;随 pH 值的升高汞的去除率先降低后增加,在强酸性 ($\text{pH} = 0$) 下单质汞去除率最大,为 92.4%,当 pH 值超过 11 随 pH 值的升高而增加。

(2) KMnO_4 氧化吸收 Hg^0 是一个进行得极为完全的自发反应,且反应速度很快。在不同酸碱体系中, Hg^0 和 KMnO_4 反应过程是不同的。在酸性条件下 H^+ 提高了体系的氧化还原电势,同时生成的 Mn^{2+} 对本反应具有自催化作用。中性及碱性条件下,除氧化 Hg^0 外, KMnO_4 还原为 MnO_2 对 Hg^0 有吸附作用,在强碱性条件下 KMnO_4 将 OH^- 氧化成 $\cdot\text{OH}$ 从而使得自由基 $\cdot\text{OH}$ 氧化去除 Hg^0 。

参考文献

- [1] 刘晶,刘迎晖,贾晓红,等. 燃煤烟气中汞形态分析的实验研究. 环境化学, 2003, 22(2): 173-176
Liu J., Liu Y. H., Jia X. H. Mercury speciation in coal fired flue gas. Environmental Chemistry, 2003, 22(2): 173-176 (in Chinese)
- [2] 任建莉,周劲松,骆仲决,等. 燃煤电站汞排放量的预测模型. 动力工程, 2005, 25(4): 587-592
Ren J. L., Zhou J. S., Luo Z. Y. Forecasting model for mercury emission by coal-fired power plants. Journal of Power Engineering, 2005, 25(4): 587-592 (in Chinese)
- [3] 赵毅,陈周燕,汪黎东,等. 湿式烟气脱硫系统同时脱汞研究. 环境工程学报, 2008, 2(1): 64-69
Zhao Y., Chen Z. Y., Wang L. D., et al. Study on simultaneous removal of SO_2 and Hg in wet flue gas desulfurization. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2008, 2(1): 64-69 (in Chinese)
- [4] Constance L. S., Adel F. S., Taofang Z., et al. Gas-phase transformations of mercury in coal-fired power plants. Fuel Processing Technology, 2000, 63(10): 197-213
- [5] Sung J. L., Yong C. S., Ha N. J., et al. Speciation and mass distribution of mercury in a bituminous coal-fired power plant. Atmospheric Environment, 2006, 40(9): 2215-2224
- [6] Pavlish J. H., Sondreal E. A., Mann M. D., et al. Status review of mercury control options for coal-fired power plants. Fuel Processing Technology, 2003, 82(2-3): 89-165
- [7] Takefumi M., Shengji W., Md A. U., et al. Characteristics of the mercury vapor removal from coal combustion flue gas by activated carbon using H_2S . Fuel, 2005, 84(6): 1968-1974
- [8] Karatza D., Lancia A., Musmarra D., et al. Study of mercury absorption and desorption on sulfur impregnated carbon. Experimental Thermal and Fluid Science, 2000, 21(5): 150-155
- [9] Zhao L. L., Rochelle G. T. Hg absorption in aqueous permanganate. AIChE Journal, 1999, 42(12): 3559-3562
- [10] 陶国辉. 氯化除汞技术在锌冶炼烟气制酸中的应用. 湖南有色金属, 2004, 20(3): 12-14
Tao G. H. Applications of mercury removal by chlorination in making acid in zhuzhou smelter. Hunan Nonferrous Metals, 2004, 20(3): 12-14 (in Chinese)
- [11] Hara N. Capture of mercury vapor in air with potassium permanganate solution. Industrial Health, 1995, 13(6): 243-251
- [12] Shendrikar D. A., Filby R., Markowski R. G., et al. Trace element loss onto polyethylene container walls from impinger solutions from flue gas sampling. Journal of the Air Pollution Control Association, 2004, 34(3): 233-236
- [13] 叶群峰,王成云,徐新华,等. 高锰酸钾吸收气态汞的传质-反应研究. 浙江大学学报, 2007, 41(5): 831-835
Ye Q. F., Wang C. Y., Xu X. H. Mass transfer-reaction of Hg^0 absorption in potassium permanganate. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 2007, 41(5): 831-835 (in Chinese)
- [14] Hara N. Capture of mercury vapor in air with potassium permanganate solution. Industrial Health, 1975, 13(8): 243-251
- [15] Fasanmif O. Treatment of toxic organic wastewaters with chemical oxidation, carbon absorption and bioaugmentation. Cleveland: Cleveland State University, 1999
- [16] 张华麟. 无机反应机理. 上海: 上海科学技术出版社, 1988. 40-45
Zhang H. L., Inorganic Reaction Mechanisms. Shanghai: Press of Science and Technology of Shanghai, 1988. 40-45 (in Chinese)
- [17] William J. O., Richard A. H., Evan J. G., et al. Recent advances in mercury removal technology at the National Energy Technology Laboratory. Fuel Processing Technology, 2004, 85(2): 533-548