

类芬顿试剂吸收去除气态元素汞^{*}

张杨阳 苑春刚^{**} 张 艳 赵 毅 刘松涛

(华北电力大学环境科学与工程学院, 保定, 071003)

摘 要 实验初步研究了类芬顿试剂为吸收剂对气态元素汞的脱除性能, 考察了铁盐种类、pH、初始汞浓度、反应温度、卤素离子、甲酸添加量等因素对类芬顿试剂脱除气态元素汞性能的影响。结果表明, 在 pH 3.5 条件下, 以氯化铁为催化剂时, 气态元素汞的脱除效率为 76.4%; 添加 $250 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{Cl}^-$ 、 $150 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{Br}^-$ 或 $5.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 甲酸均可以显著提高类芬顿反应体系对气态元素汞的脱除效果, 最高脱除效率可达 95% 以上。

关键词 类芬顿反应, 元素汞, 脱除。

我国是世界燃煤大国, 能源消耗主要以煤炭为主。煤中大部分汞化合物在燃烧过程中处于热不稳定状态, 分解产生的气态元素汞, 很难被现有除尘和脱硫设备捕获, 几乎全部释放进入大气, 进而在大气中长距离传输和长期滞留。燃煤烟气中汞的脱除主要是通过吸附和氧化过程将气态元素汞转化为吸附态汞(Hg^0)或可溶性的氧化态汞(Hg^{2+}), 从而借助现有污染控制工艺将其脱除^[1-8]。

过氧化氢与催化剂 Fe^{2+} 构成的氧化体系通常称为 Fenton 试剂。而过氧化氢与其它金属离子所构成的氧化体系因其与 Fenton 试剂有类似的性质和氧化作用被称为类 Fenton 试剂。在催化剂作用下, 过氧化氢能产生高活性自由基, 从而引发自由基链反应, 加快还原性物质的氧化。由于其具有反应迅速、温度和压力等反应条件温和且无二次污染等优点, 近年来, 这两类反应在工业废水处理中的应用受到国内外的广泛关注^[9-10]。在传统的芬顿试剂基础上, 人们通过对反应条件的改善, 开发出一系列有针对性的类芬顿试剂, 并被用于废水处理^[11-13], 然而, 利用芬顿或类芬顿反应来脱除气态元素汞的研究报道很少^[14]。

本研究以 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 类芬顿试剂为吸收剂, 考察了不同铁盐、pH、反应温度、卤素和小分子有机酸等因素对气态元素汞脱除效率的影响。研究表明, 类芬顿反应体系在一定条件下对气态元素汞具有良好的脱除效果, 向反应体系中添加一定量的卤素离子或甲酸可以显著提高气态元素汞的脱除效率。对开发元素汞脱除新方法具有一定的参考意义。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

QM201 型荧光测汞仪(苏州市青安仪器有限公司), PHS-3C 型数字酸度计(江苏江分电分析仪器有限公司), HJ-1 磁力加热搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司), 电热恒温水浴锅(北京市永光明医疗仪器厂), 汞渗透管($22 \text{ ng} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 60°C , 美国 VICI Metronics 公司)。

高纯氮(保定北方特种气体有限公司)。汞工作液(GSB 04-1729-2004, 国家有色金属及电子材料分析测试中心)。氯化铁、硫酸铁均为分析纯(天津市福晨化学试剂厂生产), 氯化钠、溴化钠、碘化钾均为分析纯(天津市科密欧化学试剂有限公司生产), 甲酸(天津新通精细化工有限公司), 过氧化氢为分析纯(天津市进丰化工有限公司)。

1.2 实验方法

实验在如图 1 所示的实验装置中进行。 Hg^0 发生器由汞渗透管、U 型玻璃管和一定量玻璃珠组成。汞

2012 年 3 月 7 日收稿。

^{*} 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-10-0341); 河北省自然科学基金(B2010001676, B2011502027); 中央高校基本科研业务费专项资金项目资助。

^{**} 通讯联系人, E-mail: chungangyuan@hotmail.com

渗透管被置于 U 型玻璃管中,用电热恒温水浴锅加热到一定温度,汞蒸汽以恒定的浓度从渗透管中渗透而出.从 U 型管一侧进入的载气(高纯 N_2)将汞蒸气携带出来进入气路,在混气瓶混合均匀后,由三通控制其流向,分别通过吸收瓶进入测汞仪或直接进入测汞仪进行测定.

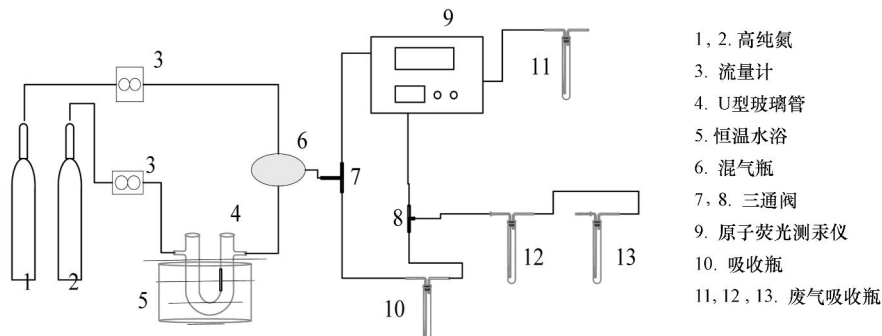


图1 实验装置图

Fig.1 Schematic of the experimental system

实验采用 100 mL 类芬顿试剂,10[#]装置为装有多孔砂芯布气层的 250 mL 鼓泡反应器.类芬顿试剂为 100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 Fe^{3+} 和 200 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 H_2O_2 组成的溶液. Cl^- 、 Br^- 、 I^- 分别以氯化钠、溴化钠、碘化钾的形态加入.总气体流量为 500 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,载汞 N_2 量为 75 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, Hg^0 发生量为 22 $\text{ng}\cdot\text{min}^{-1}$, Hg^0 入口浓度为 44 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.每隔一段时间测定并记录进口和出口 Hg^0 浓度.实验结果主要采用脱汞效率(R)进行表征,它是指反应器进口汞浓度与反应器出口汞浓度的差值同进口汞浓度的比值,其表达式为:

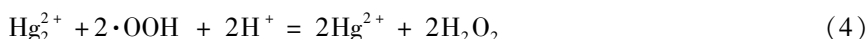
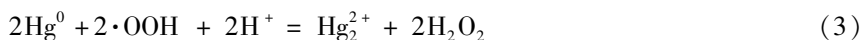
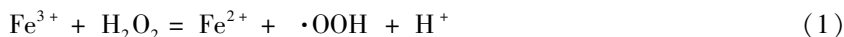
$$R = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\%$$

式中, C_0 、 C_t 分别是进口 Hg^0 浓度和出口 Hg^0 浓度.水浴温度达到 60 $^{\circ}\text{C}$ 后,打开气路,待气路稳定 30 min,开始取样测量.每 10 min 测定 1 次.实验过程中,体系连续反应 120 min.

1.3 反应机理

类 Fenton 试剂是由过氧化氢与催化剂 Fe^{3+} 构成的氧化体系.在催化剂作用下,过氧化氢能产生氧化性极强的氢氧自由基和过氧自由基,从而引发和传播自由基链反应,加快还原性物质(Hg^0)的氧化.

Lu 等人^[14]对类 Fenton 体系吸收脱除气态元素汞进行了研究报道,认为类芬顿试剂与元素汞的可能反应机理如下:



2 结果与讨论

2.1 pH 的影响

pH 的大小会直接影响芬顿反应体系中 $\cdot\text{OOH}$ 生成反应的动力学平衡,而 $\cdot\text{OOH}$ 是整个反应体系的核心反应物.实验采用 FeCl_3 作为 Fe^{3+} 的供给源,调节反应体系的 pH(2.0—5.5),考察 pH 变化对 Hg^0 吸收效率的影响.结果见图 2.

pH 变化对 Hg^0 吸收效率的影响较大.当 pH 值为 2.0—3.5 时,体系对气态元素汞的吸收效率随 pH 的增大而增大;当 pH 为 4—4.5 时,吸收效率略有下降;当 pH > 5.0 时,吸收效率明显下降. pH 为 3.5 时,体系脱汞效率最高可达 76.4%.体系 pH 值为 5.0 和 5.5 时,反应起始的前 20 min,吸收效率随时间延长不断增大,20 min 后明显下降.在 40—120 min 时间段内,吸收效率仅为 16% 左右.实验中发现,此时吸收瓶中出现了棕红色絮状沉淀,可能是部分 Fe^{3+} 以氢氧化物沉淀形式析出阻碍了活性自由基的生成,从而导致整个反应不能顺利进行. pH 值的升高,使溶液中的 Fe^{3+} 以氢氧化物形式沉淀而丧失催化能力;但如果 pH 值过低,溶液中的 H^+ 浓度太高, Fe^{3+} 不能顺利地还原为 Fe^{2+} ,催化反应受阻.因此,

pH 值的变化直接影响 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的体系平衡和 H_2O_2 分解产物的生成,从而影响体系对 Hg^0 的催化氧化能力.

2.2 汞浓度的影响

为了考察体系对不同初始汞浓度的适用范围,实验研究不同入口汞浓度对反应体系脱汞性能的影响.通过调节汞渗透管的发生温度,调节 Hg^0 的初始浓度.调节入口 Hg^0 浓度为 $31\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $44\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $54\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $63\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $124\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 分别进行脱除实验.结果见图 3.

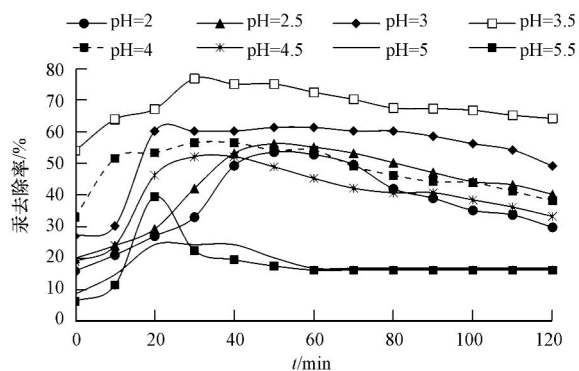


图2 pH 值对类芬顿体系脱汞性能的影响

Fig. 2 Effect of pH on mercury removal

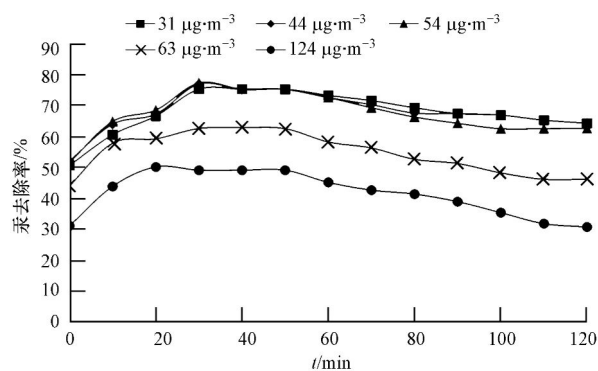


图3 初始汞浓度对类芬顿体系脱汞性能的影响

Fig. 3 Effect of mercury initial concentration on mercury removal

由图 3 可知,当初始汞浓度从 $31\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 增加到 $54\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时,体系对 Hg^0 的脱除效率基本保持不变;当增加到 $63\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $124\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时,脱除效率显著下降.当 Hg^0 初始浓度增加时,同时也提高了 Hg^0 在气相中的分压,加速了气液传质过程,增大了整个反应体系的反应速率,可以在一段时间内保持汞的脱除效率基本不变;但是,当汞初始浓度过大时,由于反应接触时间有限,反应不能完全进行,导致反应效率明显下降.

2.3 反应温度的影响

实验考察了 $15\ ^\circ\text{C}$ 、 $30\ ^\circ\text{C}$ 、 $50\ ^\circ\text{C}$ 和 $80\ ^\circ\text{C}$ 不同温度对反应体系汞脱除效率的影响.结果显示,温度由 $15\ ^\circ\text{C}$ 上升到 $50\ ^\circ\text{C}$ 时,脱除效率随温度的升高而上升;当继续上升到 $80\ ^\circ\text{C}$ 时,效率急剧下降.一般来说,温度升高可以降低反应活化能,加快反应速度;但就本实验而言,温度如果过高会造成 Hg^0 在水中的溶解度降低,直接影响脱除效率. $30\ ^\circ\text{C}$ 时汞在水中的溶解度系数 H_1 为 $8.639 \times 10^{-7}\ \text{mol}\cdot(\text{Pa}\cdot\text{L})^{-1}$, $80\ ^\circ\text{C}$ 时溶解度系数 H_2 为 $0.999 \times 10^{-7}\ \text{mol}\cdot(\text{Pa}\cdot\text{L})^{-1}$. H_1 大约是 H_2 的 9 倍,因此,高温不利于 Hg^0 在液相中进行反应.不过,在低于 $50\ ^\circ\text{C}$ 时,适当升高反应温度可以在一定范围内提高体系对 Hg^0 的吸收效率.

2.4 不同铁盐及卤素离子对脱汞效率的影响

催化剂的种类会影响 H_2O_2 在分解过程的产物,也会影响 Hg^0 与 $\cdot\text{OOH}$ 的最终反应效率^[12].考虑到铁盐中阴离子的存在可能对体系脱除效果存在一定的影响,实验考察了硫酸铁 ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) 和氯化铁 (FeCl_3) 两种铁盐作为催化剂对气态元素汞脱除效率的影响.吸收剂溶液体积为 $100\ \text{mL}$,初始 pH 值为 3, Fe^{3+} 浓度为 $100\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, H_2O_2 浓度为 $200\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.实验中,采用稀 HNO_3 和 NaOH 溶液调节体系 pH.结果显示,当选用硫酸铁进行实验时,体系对气态元素汞的最大吸收效率为 55%;选用氯化铁时,最大吸收效率为 61.4%.可能是由于铁盐中的阴离子 (Cl^-) 对反应体系产生了影响^[4],进而提高了反应体系的氧化效率.另外,吸收效率与反应时间之间存在一定关系.随着反应时间的延长,吸收效率先逐渐增加而后再缓慢降低,适当延长体系反应时间有利于 Hg^0 的脱除.研究选用 FeCl_3 为催化剂进行实验.

为了考察卤素离子对脱除效率的可能影响,实验分别在上述类芬顿反应体系中添加不同浓度的 Cl^- 、 Br^- 和 I^- .向反应体系加入一定量的 NaCl ,使体系中 Cl^- 浓度为 $50\text{--}1000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.由图 4 可知, Cl^- 浓度小于 $250\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,类芬顿试剂对气态元素汞的吸收效率随 Cl^- 浓度的增大而增大; Cl^- 浓度为 $250\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,类芬顿试剂对气态元素汞的吸收效率最高,可达 93.4%; Cl^- 浓度大于 $250\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,吸收效率随 Cl^- 的升高而降低. Cl^- 对吸收效率的影响可能是通过与 $\cdot\text{OOH}$ 反应而产生的.因为 Cl^-

与 $\cdot\text{OOH}$ 反应可以生成 $\text{ClO}\cdot$ 与 OH^- ,从而促进反应(1)向右进行,产生大量的 $\cdot\text{OOH}$;也有可能是由于 $\text{ClO}\cdot$ 与 Hg^0 直接作用,促进了 Hg^0 的氧化.当浓度过高时, Cl^- 可能与 Hg^0 发生竞争,消耗大量 $\cdot\text{OOH}$ 导致 Hg^0 表观吸收效率下降.

溴与单质汞反应可以生成易去除的高价态汞化合物^[4].向反应体系加入一定量的 NaBr ,使 Br^- 浓度为 $50\text{--}1000\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.由图5可知, Br^- 添加浓度小于 $150\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,类芬顿试剂对气态元素汞的吸收效率随 Br^- 浓度的增大而增大; Br^- 浓度为 $150\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,类芬顿试剂对气态元素汞的吸收效率最高,可达95%;当 Br^- 添加浓度为 $1000\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,吸收效率明显下降.结果表明,添加一定浓度的 Br^- 可以提高体系对 Hg^0 的吸收效率.

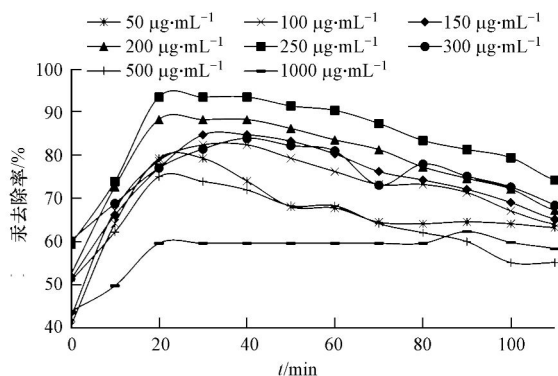


图4 氯离子对类芬顿体系脱汞性能的影响

Fig. 4 Effect of Cl^- on mercury removal

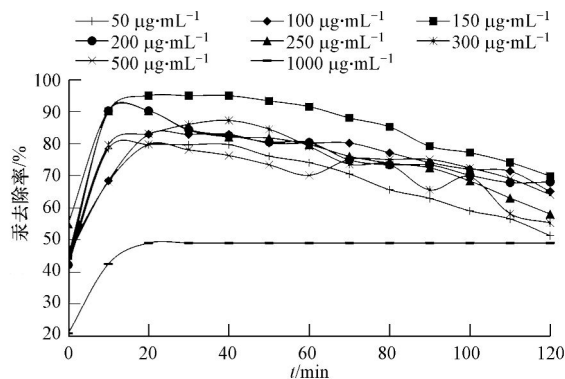


图5 溴离子对类芬顿体系脱汞性能的影响

Fig. 5 Effect of Br^- on mercury removal

与 Cl^- 和 Br^- 不同,向反应体系中添加 I^- (以碘化钾形式添加,浓度范围为 $50\text{--}1000\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)不会促进体系对 Hg^0 吸收效率的提高,脱汞效率较不添加 I^- 时没有明显变化(76%左右).

2.5 甲酸的影响

实验考察了向体系中添加 $1.0\text{--}25.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的甲酸对脱汞效率的影响.由图6可知,甲酸添加量为 $5.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,汞的脱除效率明显提高,可达95%;甲酸浓度在 $1.0\text{--}10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,对脱汞效率均有促进作用.原因可能是:①甲酸的添加,在一定程度上维持了反应体系的酸度;②甲酸的添加,促进了体系中 $\cdot\text{OOH}$ 生成,提高了反应效率.当甲酸浓度大于 $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,可能由于酸度太大,体系中的 H^+ 过多,抑制了反应的进行,脱除效率明显下降.

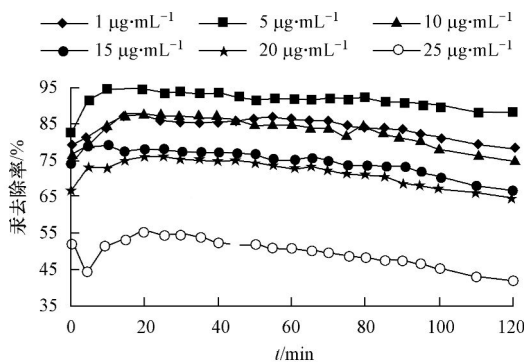


图6 甲酸对类芬顿体系脱汞性能的影响

Fig. 6 Effect of formic acid on mercury removal

3 结论

本实验利用类 Fenton 试剂作为脱除气态元素汞的吸收剂,考察了不同铁盐、pH、初始汞浓度、反应

温度、卤素离子、甲酸添加量等因素对反应体系脱汞性能的影响. 实验得出以下结论:

(1) 以 FeCl_3 为 Fe^{3+} 供给源较 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 更有助于类 Fenton 反应体系对 Hg^0 的脱除.

(2) 较低 pH 值有助于反应进行;在一定温度区间 ($< 50\text{ }^\circ\text{C}$) 适当提高反应温度有助于 Hg^0 的脱除;初始 Hg^0 浓度在 $31\text{--}54\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时,浓度的变化对脱汞效率影响不大,但初始汞浓度过高时,脱汞效率下降.

(3) 反应体系添加适量的 Cl^- 和 Br^- 可以有效提高脱汞效率,但添加 I^- 对 Hg^0 的脱出无明显影响;向体系中添加少量甲酸 (小于 $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) 可明显提高脱汞效率.

参 考 文 献

- [1] 赵毅,刘松涛,马霄颖,等. 改性粉煤灰吸收剂对单质汞的脱除研究[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(20):55-60
- [2] 任建莉,周劲松,骆仲泐,等. 钙基类吸附剂脱除烟气中气态汞的试验研究[J]. 燃料化学学报, 2006, 34(5):557-561
- [3] 孙冠,杨晓秋,史惠祥,等. 过硫酸钾脱除气态元素汞的试验研究[J]. 环境污染与防治, 2007, 29(3): 168-170
- [4] Qu Z, Yan N, Liu P, et al. Bromine chloride as an oxidant to improve elemental mercury removal from coal-fired flue gas[J]. Environ Sci Technol, 2009, 43: 8610-8615
- [5] Yan N Q, Qu Z, Chi Y, et al. Enhanced elemental mercury removal from coal-fired flue gas by sulfur-chlorine compounds[J]. Environ Sci Technol, 2009, 43: 5410-5415
- [6] Cao Y, Wang Q H, Li J, et al. Enhancement of mercury capture by the simultaneous addition of hydrogen bromide (HBr) and fly ashes in a slipstream facility[J]. Environ Sci Technol, 2009, 43: 2812-2817
- [7] Liu S Y, Nengzi L C, et al. Simultaneous removal of elemental mercury in aqueous potassium hypochlorite by oxidation[J]. Environ Eng Sci, 2010, 27(4): 323-327
- [8] Zhao P, Guo X, Zheng C. Removal of elemental mercury by iodine-modified rice husk ash sorbents[J]. J Environ Sci-China, 2010, 22(10): 1629-1636
- [9] 金洁蓉,陈寒松,杨岳平,等. 铁粉还原-Fenton 氧化处理络合铜废水的研究[J]. 环境工程学报, 2010, 4(6):1353-1356
- [10] Badawy M I, Ali M E M. Fenton's peroxidation and coagulation processes for the treatment of combined industrial and domestic wastewater[J]. J Hazard Mater, 2006, 136(3): 961-966
- [11] 魏基业,王孙崧,陈英文,等. 响应面法优化 Fenton 氧化处理高浓度丙烯酸废水[J]. 环境化学, 2011, 30(7): 1303-1310
- [12] Li R X, Yang C P, Chen H. Removal of triazophos pesticide from wastewater with Fenton reagent[J]. J Hazard Mater, 2009, 167(1/3): 1028-1032
- [13] Monahan M J, Teel A L, Watts R J. Displacement of five metals sorbed on kaolinite during treatment with modified Fenton's reagent[J]. Water Res, 2005, 39(13): 2955-2963
- [14] Lu D, Anthony E J, Tan Y, et al. Mercury removal from coal combustion by Fenton reactions-Part A: Bench-scale tests[J]. Fuel, 2007, 86(17/18): 2789-2797

Elemental mercury removal by Fenton-like reaction system

ZHANG Yangyang YUAN Chungang* ZHANG Yan ZHAO Yi LIU Songtao

(School of Environmental Science & Engineering, North China Electric Power University, Baoding, 071003, China)

ABSTRACT

Fenton-like reaction system was used to removal elemental mercury (Hg^0) in this study. The effects of the experimental parameters on mercury removal were investigated. The parameters included iron salts, pH, mercury initial concentrations, temperature, the concentrations of halogen ions and formic acid. The result showed that the removal efficiency reached 76.4% at $\text{pH}=3.5$ using ferric chloride (FeCl_3) as catalyst. The addition of Cl^- ($250\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$), Br^- ($150\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) or formic acid ($5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) highly enhanced the removal efficiency. The maximum removal efficiency was over 95%.

Keywords: Fenton-like reaction, elemental mercury, removal.