

烟气单质汞氧化去除过程络合反应机理

能子礼超^{1,3}, 孙劲¹, 杨红^{1,3}, 王雪梅¹, 胡金朝¹, 刘盛余^{2*}, 郭飞³ (1.西昌学院资源与环境学院, 四川 西昌 615000; 2.成都信息工程大学资源环境学院, 四川 成都 610225; 3.西昌学院环境经济研究院, 四川 西昌 615000)

摘要: 湿法氧化去除烟气 Hg^0 过程中产物 Hg^{2+} 易发生络合反应, 络合产物可能改变氧化体系形成新反应机制, 这一现象尚未被认识研究。为获得 Hg^{2+} 络合物生成及其对烟气脱汞影响机理, 研究了配体阳离子、配体浓度、反应 pH 值、反应温度和摩尔比等对 Hg^{2+} 络合反应的影响和氧化去除烟气 Hg^0 的络合反应机理。结果表明 MgCl_2 、 KCl 、 NiCl_2 和 BaCl_2 配体均能与 HgCl_2 形成络合物, 而 CuCl_2 和 SnCl_4 则不能生成络合物。络合物生成量随配体浓度的增加先升高然后趋于平衡; 络合反应在酸性环境下发生且不受 pH 值变化影响; 碱性环境下络合反应不能进行; 反应温度基本不影响络合反应效应; 增加配体浓度可提高络合物产量, 不同配体络合效应不同, 但最大吸光度基本相同, 为 $(4.20 \pm 0.03)\text{A}$ 。配体对络合反应有响应区间, 低于区间下限值时不能形成络合物, 高于上限值时络合物产量不随配体浓度而变化。 HgCl_2 络合反应累积稳定常数 $\beta_4 = 10^{15.07}$; $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ 可螯合 $\text{Hg}(\text{aq})$ 和 $\text{O}_2(\text{aq})$ 使其与 ClO^- 和 Hg_2Cl_2 反应, 形成氧化-络合氧化反应新机理。

关键词: 烟气单质汞; 络合反应; 氯化汞; 反应机理

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2019)09-3727-09

Study on the mechanism of complexation reaction in the process of mercury removal from flue gas. NENGZI Li-chao^{1,3}, SUN Jin¹, YANG Hong^{1,3}, WANG Xue-mei^{1,3}, HU Jin-zhao¹, LIU Sheng-yu^{2*}, GUO Fei³ (1.College of Resources and Environment, Xichang University, Xichang 615000, China; 2.College of Resources and Environment, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China; 3.Academy of Environmental and Economics Sciences, Xichang University, Xichang 615000, China). *China Environmental Science*, 2019,39(9): 3727~3735

Abstract: The product Hg^{2+} was prone to complexation during the process of wet oxidation to remove Hg^0 from flue gas. The complexation product may change the oxidation mechanism to form a new reaction mechanism. This phenomenon has not been studied. The effects of ligand cation, ligand concentration, reaction pH, reaction temperature and molar ratio on the complexation reaction of Hg^{2+} and the complexation mechanism in the oxidation removal of Hg^0 in flue gas were studied. The results showed that MgCl_2 , KCl , NiCl_2 and BaCl_2 could be complexed with HgCl_2 but neither CuCl_2 or SnCl_4 . The amount of complex formation increased first with ligand concentration increasing and then tended to be equilibrium. The acidic reaction environment was beneficial to the complexation reaction and not affected by the pH change. However, the complexation reaction could not occur in the alkaline reaction environment. The reaction temperature did not affect the complexation reaction. The absorbance of all the complexes produced was basically the same, this value was $(4.20 \pm 0.03)\text{A}$. The mercury complexation reaction had a response interval to the ligand concentration. When the ligand concentration was less than the lower limit of the interval, complex could not be formed. When the ligand concentration was more than the upper limit of the interval, the complex yield did not change with the ligand concentration. When the mercury atom sp orbit was recombined, it was difficult for the 6d empty orbit to participate in the hybridization to form a high-spin outer rail type complex. The cumulative stability constant β_4 was $10^{15.07}$. The complex $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ had the ability to chelate $\text{Hg}(\text{aq})$ and $\text{O}_2(\text{aq})$, then react with ClO^- and Hg_2Cl_2 . A new oxidation-complexation oxidation reaction mechanism was formed.

Key words: flue gas mercury; complexation reaction; HgCl_2 ; reaction mechanism

汞是优先控制污染物中的“三致”物质^[1-2], 大气汞污染最大来源烟气汞主要以单质汞(Hg^0)、二价汞(Hg^{2+})和颗粒态汞(Hg^p)形式存在^[3-8]。WFGD 可湿式去除 Hg^{2+} ^[9]; 除尘设备可捕获 Hg^p , 具有难溶性、熔点低、饱和蒸气压高等特点 Hg^0 较难通过现有气体净化设备除去^[10-12]。 Hg^0 净化技术开发是当今大气汞污染治理领域难题^[13]。研究者^[14-17]一致认为 Hg^0 氧

化成 Hg^{2+} , 在 WFGD 中实现同时高效去除是一种行之有效的办法。本文作者^[18]选用 KMnO_4 氧化去除 Hg^0 , 去除率达到 92.4%。酸性条件下 KClO/Cl^- 标准电

收稿日期: 2019-02-28

基金项目: 国家自然科学基金资助面上项目(21676032); 四川省教育厅资助创新团队项目(14TD0020); 四川省生态环境厅资助环保科技项目(2018HB29)

* 责任作者, 教授, lsy@cuit.edu.cn

极电势值为 1.47V,而 $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0$ 标准电极电势为 0.85V^[19],阮长超等^[20]选用次氯酸钠、亚氯酸钠、氯酸钠和高氯酸钠均可将 Hg^0 氧化为 Hg^{2+} ,去除率可达 92%。刘盛余等^[2]提出 KClO 在酸性溶液中氧化单质汞的反应: $\text{ClO}^- + \text{Hg}^0 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ 。这说明氯酸盐系氧化剂湿式氧化 Hg^0 会生产 HgCl_2 ,而 HgCl_2 能够氧化 Hg^0 : $\text{HgCl}_2 + \text{Hg}^0 \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 。 Hg^{2+} 和大部份配位体有较强络合趋势^[21-22],与卤族元素易形成络合物。在 Hg^0 氧化为 Hg^{2+} 过程中,会存在 Cl^- 过量的环境,溶液中 Cl^- 主要来源^[23-24]有煤炭燃烧产生 HCl ,氯酸盐系氧化剂与 Hg^0 在发生氧化还原反应产生 Cl^- ,氯酸盐溶液自身热解、光解等产生 Cl^- ,烟气湿法脱硫除尘新鲜浆液带入 Cl^- 等。因此, Hg^0 氧化去除过程会存在 Hg^{2+} 络合反应,且络合物可能在 Hg^0 氧化去除中产生作用,形成氧化与络合氧化的复杂机理。学者们主要采用模拟烟气开展 Hg^0 氧化去除研究^[2,18,20],且反应运行时间一般在 140min 内,这阻断了 Cl^- 来源,因此这种现象极易被忽略。目前,尚未有学者报道相关研究成果。针对这一问题,本文考察了络合配体来源、配体阳离子、反应温度、反应 pH 值、摩尔比等影响因素对 Hg^{2+} 络合物生成影响,并对烟气 Hg^0 氧化去除过程络合反应机理进行了研究,以为为湿法氧化去除烟气 Hg^0 关键技术研究提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料

氯化汞(AR)、氯化钠(AR)、氯化钾(AR)、氯化铜(AR)、氯化镍(AR)、氯化氢(AR)、氯化钡(AR)、氯化锡(AR)产自成都金山化学试剂有限公司;UV-2550 紫外分光光度计;恒温水浴锅;磁力搅拌器。

1.2 方法

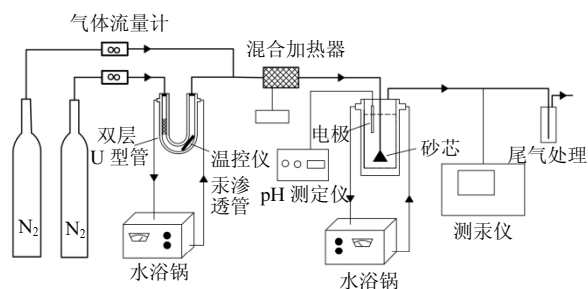


图1 实验装置系统示意图

Fig.1 System schematic of experimental device

脱汞实验装置如图 1 所示,该装置主要由气源、汞发生器、混合加热器(玻璃填料、加热带和温控仪组成)、反应器(双层中空玻璃材质)、恒温水浴装置等部分组成。 N_2 (纯度 0.999)作为载气通过转子流量计将汞发生器中汞渗透管(VICI Metronics 公司,美国)挥发的元素汞带出与另一路平衡气(N_2)进入混合加热器。混合均匀并加热至预设温度进入反应器中,经砂芯均匀分布气体与氧化吸收液反应,吸收后的尾气通过酸性高锰酸钾溶液吸收净化后外排。

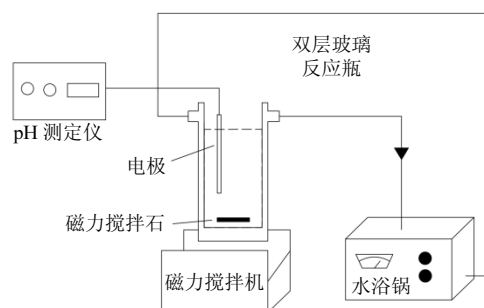


图2 络合反应实验系统示意图

Fig.2 Schematic diagram of complexation reaction experimental system

HgCl_2 放置于干燥器内 24h 以上, MgCl_2 等物质使用前于烘箱中 220℃ 烘干至恒重使用。配制储备液,从储备液中定量取用溶液加入双层玻璃反应瓶中反应,反应溶液 pH 值用 pH-3C 测定,反应温度用恒温水浴锅控制,反应溶液用磁力搅拌器进行搅拌均匀,反应样品由 UV-2550 紫外分光光度计测定。

2 结果与讨论

2.1 HgCl_2 及络合物光谱分析

燃煤烟气单质汞氧化去除过程中逐渐积累反应产物 Hg^{2+} 可能与过量 Cl^- 形成络合物。移取 1mg/mL 的 HgCl_2 标准储备液配置成 0.05, 0.10, 0.125, 0.15, 0.16mg/mL 待测液,在 1100~190nm 波长范围内用 UV-2550 型紫外分光光度计分别进行光谱扫描。

由图 3 可知, HgCl_2 溶液紫外光谱扫描在波长 200nm 时出现吸收峰,且吸收峰随着溶液中 HgCl_2 浓度的增加而升高。溶液中 HgCl_2 浓度从 0.05mg/mL 增加至 0.16mg/mL 时,吸光度从 0.735A 升高至 2.201A。因此, HgCl_2 紫外可见光吸收波长为 200nm。为确定溶液 HgCl_2 浓度与吸光度之间的线性相关性,

作 HgCl_2 标准曲线,如图 4.

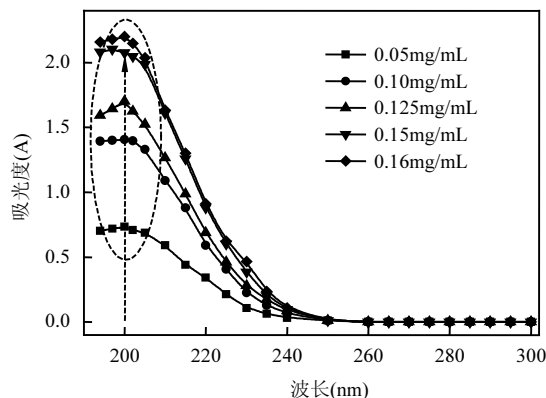


图 3 HgCl_2 紫外可见光光谱扫描图

Fig.3 HgCl_2 ultraviolet visible spectrum scan

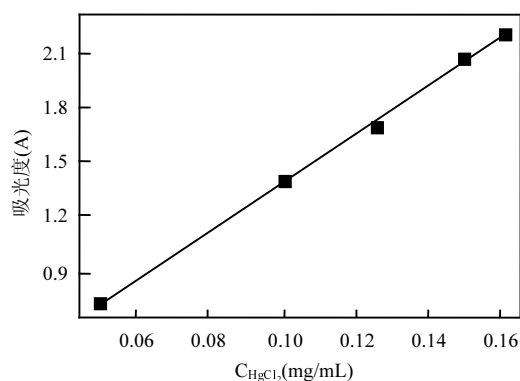


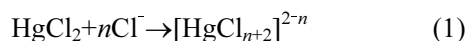
图 4 氯化汞标准曲线图

Fig.4 Mercury chloride standard curve

标准曲线方程式为 $y=3.0876+2.0235x$ (x 为 HgCl_2 浓度, y 为 HgCl_2 浓度为 x 时的吸光度), 线性相关系数为 0.9992, 线性相关度良好.

湿法氧化吸收去除燃煤烟气单质汞会生成 HgCl_2 , 而溶液中 Cl^- 相对过量时可能会生产 HgCl_2 络合物. 为此, 向 HgCl_2 溶液中加入 NiCl_2 (使溶液中 $C_{\text{HgCl}_2}=0.10\text{mg/mL}$ 、 $C_{\text{NiCl}_2}=10\text{mg/mL}$), 提供络合反应的配体. HgCl_2 及 NiCl_2 络合反应液在 100~190nm 的波长范围进行光谱扫描.

由图 5 可知, HgCl_2 与 NiCl_2 的络合反应产物仅在紫外可见光波长为 232nm 时出现吸收峰, 相对 HgCl_2 溶液吸收峰波长明显红移. Hg^{2+} 具有和 Cl^- 形成络合物的能力, 络合总反应为:



增大 Cl^- 浓度, 络合平衡向生成 $[\text{HgCl}_{n+2}]^{2-n}$ 方向移动, 而络合物 $[\text{HgCl}_{n+2}]^{2-n}$ 与 HgCl_2 的化学结构及键能不同, 两者电子跃迁的方式发生了改变, 因此吸收

波长红移且络合物吸光度提高了 2.09A.

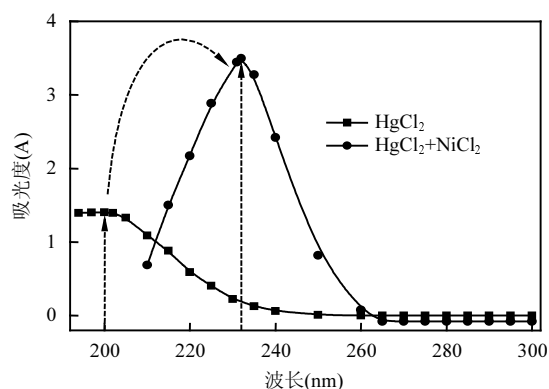


图 5 络合物紫外可见光光谱扫描图

Fig.5 UV-Vis absorption spectra of complex

2.2 配体阳离子对络合反应的影响

2.1 中 HgCl_2 与 NiCl_2 络合反应产物的金属中心离子有 Hg^{2+} 和 Ni^{2+} , 为验证形成了 Hg^{2+} 为中心离子的络合物, 选择不同阳离子的氯化物作为配体, 考查其阳离子对 Hg^{2+} 络合物形成的影响. 选用较为常见的氯化物 MgCl_2 、 KCl 、 NiCl_2 和 BaCl_2 为配体, 分别与 0.10mg/mL HgCl_2 溶液进行络合反应, 浓度设置为 $0.10\text{mg/mL}+3\text{mg/mL}$ 、 $0.10\text{mg/mL}+5\text{mg/mL}$ 、 $0.10\text{mg/mL}+7\text{mg/mL}$, 用紫外可见光进行光谱扫描, 结果如图 6.

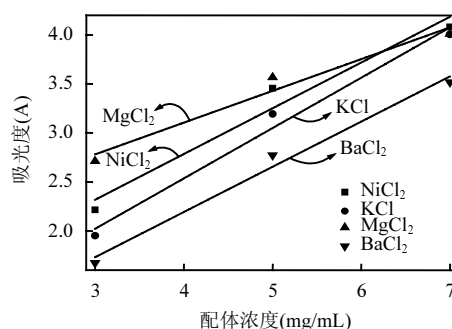
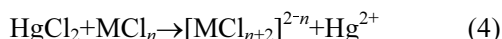


图 6 不同配体对络合反应的影响

Fig.6 Effect of different ligands on complexation reaction

由图 6 可知, HgCl_2 络合物随配体物质浓度的增加而增加, 且呈现线性相关. 配体 BaCl_2 浓度为 3, 5 和 7mg/mL 时, HgCl_2 络合物吸光度分别为 1.672, 2.772 和 3.517A. 从图 6 还可以看出, 不同配体在相同浓度下形成的络合物吸光度不同, MgCl_2 、 KCl 、 NiCl_2 和 BaCl_2 配体浓度从 3mg/mL 提高至 7mg/mL 时, 络合物吸光度分别提高了 1.296, 2.055, 1.867 和 1.845A. 配体中阳离子可能存在以下影响机理:



式中: MCl_n 表示氯化物; $[\text{HgCl}_{n+2}]^{2-n}$ 和 $[\text{HgCl}_{n_1}]$ 表示 HgCl_2 的络合物; $[\text{MCl}_{n_2}]$ 和 $[\text{MCl}_{n+2}]^{2-n}$ 表示氯化物 MCl_n 的络合物。

反应(2)主要是 MCl_n 配体提供 Cl^- 与 HgCl_2 形成络合物,假设限定溶液中 HgCl_2 浓度,并不不断增加 Cl^- 则络合物生产量应趋于平衡.反应(3)只有在溶液 Cl^- 相对 HgCl_2 和 MCl_n 均过量时才会发生.反应(4)要求 HgCl_2 作为配体实现 MCl_n 的络合反应,假设限定溶液中 HgCl_2 浓度即提供 Cl^- 量固定,不断增加 MCl_n 的浓度,则形成的络合物将因配体 Cl^- 不足而减少至不能产生.为验证上述假设,定量 HgCl_2 浓度,不断增加 MgCl_2 、 KCl 、 NiCl_2 和 BaCl_2 浓度考查络合物变化.结果表明络合反应产物总量只与 HgCl_2 浓度相关,与配体阳离子无关,恒定 HgCl_2 浓度,则不同配体参与络合反应产物总量恒定. MgCl_2 、 KCl 、 NiCl_2 和 BaCl_2 配体的络合物最大吸光度相同,分别为 4.17, 4.23, 4.17 和 4.23A. 根据朗伯-比尔定律:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l = \lg \frac{I_0}{I_t} \quad (5)$$

式中: I_0 为入射光强度; I_t 为透过光强度; c 为物质浓度; l 为液层厚度; ε 为摩尔吸光系数。

吸光度与物质的浓度成正比,由此可以确定按反应式(2)进行,反应式(3)和反应式(4)不发生.因此,燃煤烟气单质汞的氧化去除过程中,金属阳离子 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Ni^{2+} 和 Ba^{2+} 对络合反应的影响不显著,主要与液相中的 Cl^- 浓度有关。

2.3 配体浓度对络合反应的影响

溶液中配体过量才会诱发 HgCl_2 的络合反应, HgCl_2 浓度为 0.10mg/mL, 考察不同配体浓度为 3, 5, 7, 9, 11 和 20mg/mL 对络合反应的影响,如图 7(a) 所示。

提高配体浓度有利于络合反应的发生,络合物随配体浓度的增加先升高,然后趋于平衡. HgCl_2 与配体 MgCl_2 、 KCl 、 NiCl_2 和 BaCl_2 形成的络合物,配体浓度 3~7mg/mL 时吸光度随配体浓度的增高快速增大; 7~11mg/mL 时吸光度随配体浓度的增高缓慢增大; 大于 11mg/mL 时吸光度基本不随配体浓度

的增高而增大.当配体浓度低于 1mg/mL 时,不同配体形成的络合物均未出现吸收峰,另外配体浓度为 2~5mg/mL 时,络合物吸光度随反应时间的增长略有上升; 浓度达到 5mg/mL 以后,吸光度随络合反应时间基本无变化。

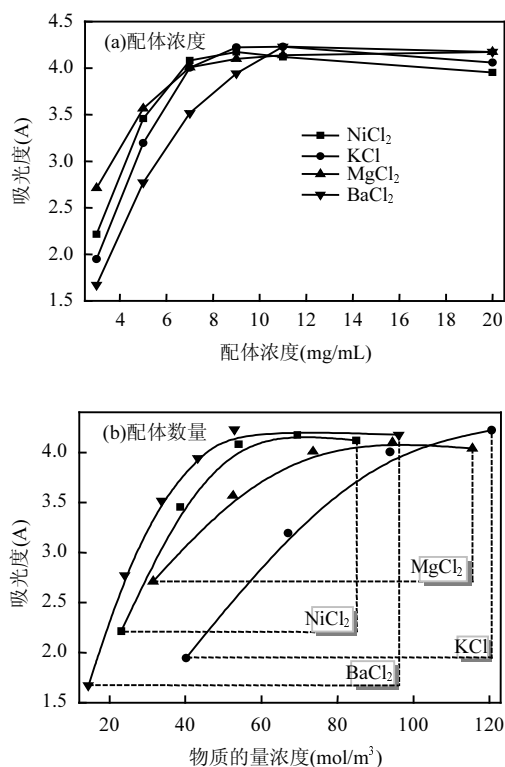


图7 配体浓度与物质的量浓度对络合反应的影响
Fig.7 Effect of concentration and molar concentration of ligand on complexation

由图 7(b)可见,按照配体物质的量浓度考察络合物产生量从高到低顺序为: $\text{BaCl}_2 > \text{NiCl}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{KCl}$; 以配体阴离子 Cl^- 数量考察络合物产生量从高到低顺序为: $\text{BaCl}_2 > \text{KCl} > \text{NiCl}_2 > \text{MgCl}_2$. 另外试验中发现以 CuCl_2 和 SnCl_4 为配体时,反应溶液在紫外可见光扫描时无峰也无出峰趋势,说明溶液中未形成 HgCl_2 络合物,因此 CuCl_2 和 SnCl_4 抑制了 HgCl_2 络合反应。

2.4 pH 值对络合反应的影响

酸性环境中络合反应发生时,大量 H^+ 可能与 Hg^{2+} 离子竞相争夺供电子基团,而碱性环境下羟基可能与供电子基团争夺金属离子而生成氢氧化物沉淀.在 pH 值为 3.6, 4.2, 4.8, 5.4, 9.18 和 10.6 条件下考察 pH 值对络合反应的影响。

由图 8 可知,反应溶液 pH 值为 3.6, 4.2, 4.8, 5.4

时, HgCl_2 络合反应可以进行且吸光度基本相同. 对不同溶液 pH 值下络合物吸光度进行差异分析见图 8 右下角柱形小图, 差异变化最值为 -0.079A 和 0.119A , 波动幅度在 2.97% 内. 但反应溶液 pH 值分别为 9.18 和 10.6 时, HgCl_2 络合反应不能进行, 络合物在紫外光谱扫描中无峰, 也无出峰的趋势. 主要原因可能是 HO^- 中氧的孤对电子抑制了络合反应. 说明 HgCl_2 络合反应只能在酸性反应环境中进行.

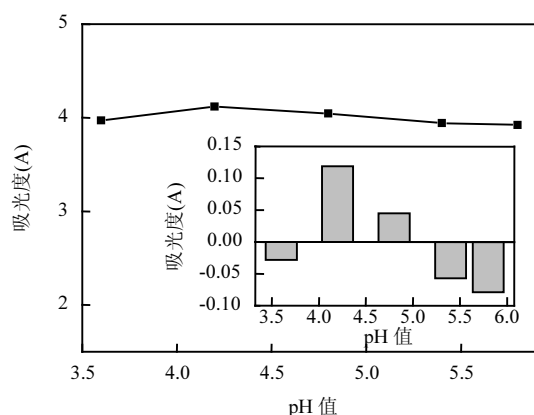


图 8 pH 值对络合反应的影响

Fig.8 Effect of pH on complexation

刘盛余等^[2]提出了次氯酸钾在酸性和碱性环境中的反应机理. 酸性环境中的反应为:



碱性环境中的反应为:



因此, 反应溶液中只要有相对过量的 Cl^- , 则反应式(6)伴随 HgCl_2 络合反应, 形成氧化络合反应体系, 对 Hg^0 氧化吸收去除产生积极作用; 同理, 碱性条件下反应式(7)不会伴随 HgCl_2 络合反应.

2.5 反应温度对络合反应的影响

在燃煤烟气治理中, 温度是非常重要的运行参数, 会影响净化效果. 通常燃煤烟气经过脱硫脱硝除尘后吸收塔出口烟气温在 $45\sim 55^\circ\text{C}$. 本文在 $30\sim 80^\circ\text{C}$ 反应条件下, 考察反应温度对络合反应的影响.

从图 9 可知, 络合反应温度分别为 $30, 40, 50, 60, 70$ 和 80°C 时, 络合物吸光度分别为 $2.772, 2.623, 2.669, 2.724, 2.609$ 和 2.523A , 与其算术平均值作差异分析如右上角柱状小图, 吸光度差异最值分别为 -0.13 和 0.119A . 说明 HgCl_2 分子 s 和 p 轨道重新组合进行轨道杂化在低温中就可以进行, 因此在实际

烟气脱汞工程中反应温度在 $30\sim 80^\circ\text{C}$ 时络合反应不受影响.

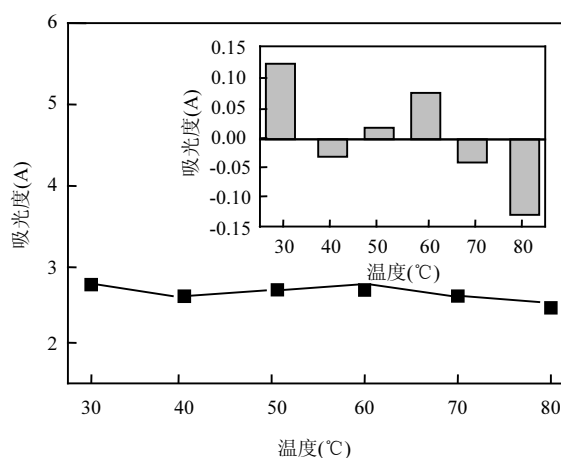


图 9 反应温度对络合反应的影响

Fig.9 Effect of reaction temperature on complexation

2.6 物质的量比对络合反应的影响

配体与 HgCl_2 物质的量比是考察络合反应中配体实际用量的重要参数, 络合反应要求 Cl^- 过量, 通过 Cl^- 含量有效控制 HgCl_2 络合物的产生量, 这为优化烟气脱汞氧化体系架构和分布研究提供依据.

从图 10 可知, 随着配体与 HgCl_2 物质的量比的增大, 络合物吸光度逐步升高, 继续增大物质的量比, 络合物吸光度趋于平缓. 说明增加配体可提高络合物产量, 不同配体络合效应不同, 配体对 HgCl_2 络合反应有响应区间, 以物质的量比计量, NiCl_2 响应区间为 $21\sim 188$, KCl 响应区间为 $36\sim 400$, MgCl_2 响应区间为 $28\sim 256$, BaCl_2 响应区间为 $13\sim 143$, 低于区间下限时不能形成 HgCl_2 络合物, 高于上限制时, 络合物产量不随配体浓度变化.

在实施烟气治理工程时应因地制宜地选择配体和物质的量比, 使运行成本最低化. 不同配体最大吸光度对应物质的量比不同.

从图 11 可知, NiCl_2 、 KCl 、 MgCl_2 和 BaCl_2 与 HgCl_2 反应形成的络合物最大吸光度基本相同为 $(4.20\pm 0.03)\text{A}$, 即络合物产生量基本相等. 此时 BaCl_2 物质的量浓度和物质的量比最小为 $53\text{mol}/\text{m}^3$ 和 143, 其次是 NiCl_2 为 $69\text{mol}/\text{m}^3$ 和 188, 第三是 KCl 为 $147\text{mol}/\text{m}^3$ 和 399, 最后 MgCl_2 为 $210\text{mol}/\text{m}^3$ 和 569.

对 HgCl_2 络合反应响应区间进行线性分析, 如图 12 所示.

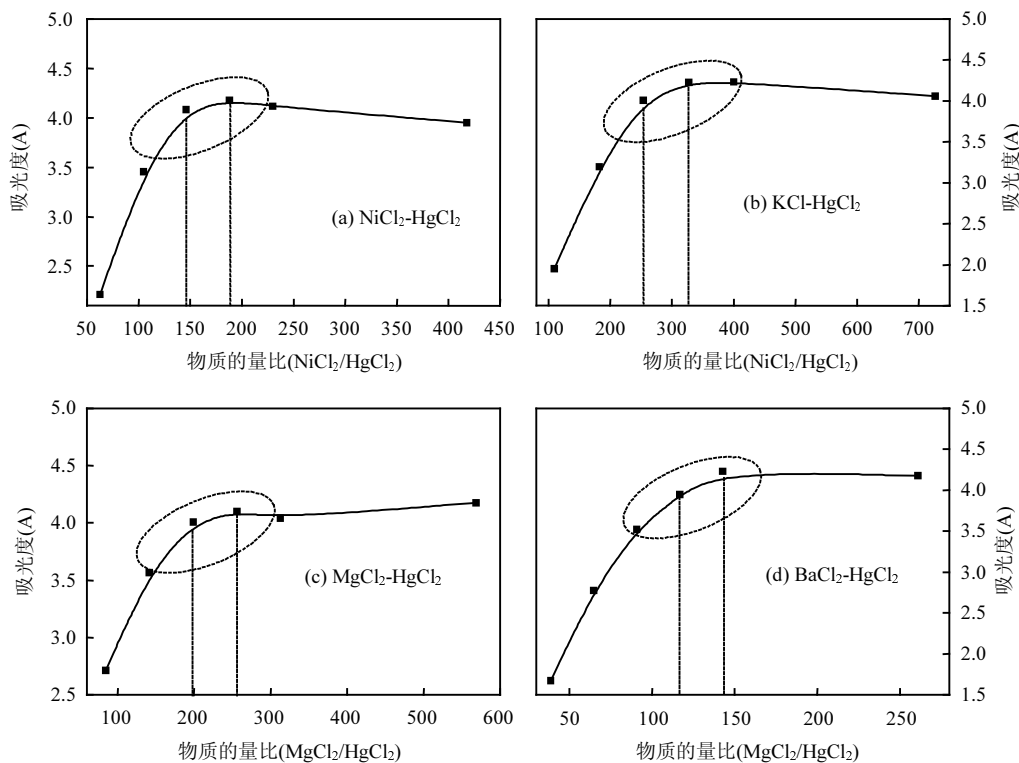


图 10 物质的量比对络合反应的影响

Fig.10 Effect of molar ratio on complexation reaction

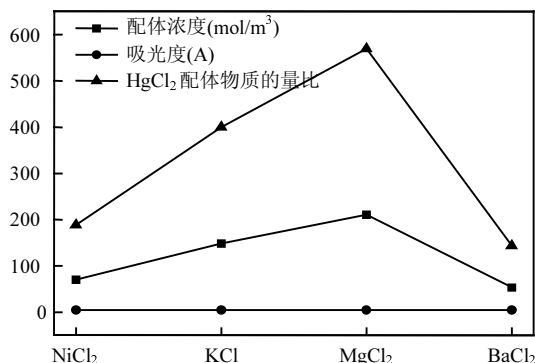


图 11 最大吸光度数值分析

Fig.11 Maximum absorbance numerical analysis

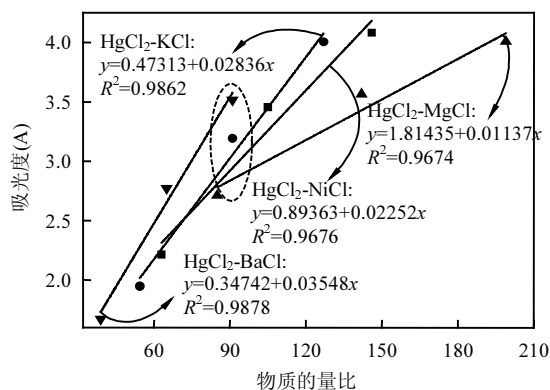


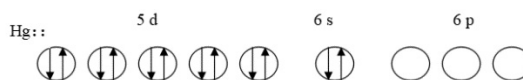
图 12 络合反应对配体的响应区间分析

Fig.12 Complexation reaction is affected by ligand

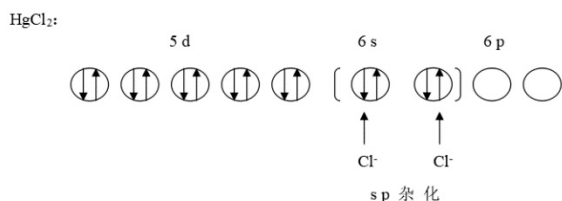
NiCl₂、KCl、MgCl₂ 和 BaCl₂ 与 HgCl₂ 的络合反应线性相关度较好,相关系数均达到 0.967 以上。说明斜率越大截距越小,则 HgCl₂ 络合反应对配体越敏感,配体利用率更高,反应时对配体浓度要求更低;反之亦然,斜率越小截距越大,则络合反应对配体浓度要求更高。图 12 中 HgCl₂-BaCl₂ 斜率最大为 0.03548,截距最小为 0.34742,说明络合反应可优先选择 BaCl₂ 作配体,其次为 KCl、NiCl₂ 和 MgCl₂。从图 12 中还可以看出物质的量比为 90 时,BaCl₂-HgCl₂ 体系络合物吸光度可达 3.5A,而 NiCl₂-HgCl₂、KCl-HgCl₂ 和 MgCl₂-HgCl₂ 体系络合物吸光度仅为 3.0, 2.9 和 2.8A,分别下降了 0.5, 0.6 和 0.7A。

2.7 络合反应机理探讨

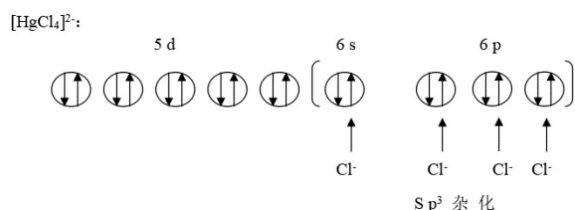
汞原子外层电子构型为 5d¹⁰6s²,外层电子分布为:



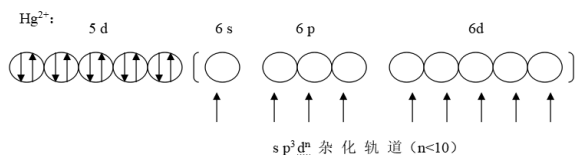
汞原子的 6s 轨道经过 sp 杂化形成 2 个 sp 杂化轨道,6s 轨道原有的一对电子,分别进入 2 个 sp 杂化轨道与 Cl 原子提供的单电子形成共价键。



即: HgCl₂ 是以共价键结合的分子, s 和 p_z 原子轨道参与轨道杂化, 其空间构型为直线型: Cl^{-229pm}-Hg^{-229pm}-Cl, 在水中难解离, 主要以分子态形式存在. HgCl₂ 溶液中添加氯化物, 随着 Cl⁻ 的增加, 汞原子 6s 和 6p 轨道可以通过轨道杂化逐级形成络合物, 发生 sp²、sp³ 杂化形成配位数为 3 和 4 的络合物.

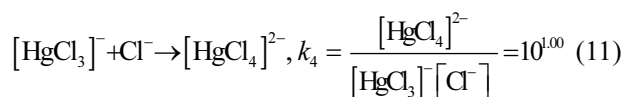
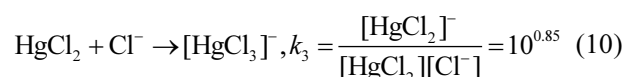
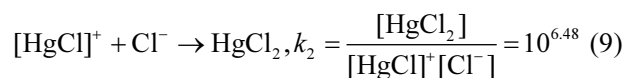
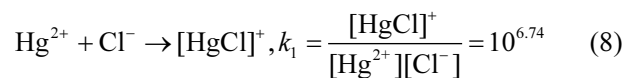


通常情况下, Hg²⁺ 的配位数不大于 4, 但理论上 Hg²⁺ 的配位数可达到 8 甚至是 9. 汞原子 5d 轨道有 10 个电子处于全充满状态, 比较稳定, 不会形成低自旋的内轨型络合物, 但能和能量更高的 6d 外层空轨道形成高自旋的外轨型络合物.

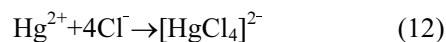


理论上通过 sp³d、sp³d²、s p³d³ 等杂化形成配位数 5~9 的络合物, 但形成的高自旋的外轨型络合物因汞原子的内轨道全充满状态和空轨道的高能量状态使其很不稳定, 甚至在常温常压下不能进行. 据 EAN 规则, 汞原子在 6p 轨道全充满时外层电子达到 18 稳定结构, 所以 6d 空轨道很难生成高自旋的外轨型络合物.

将络合物的形成看作一系列平衡反应^[21-22], 则 HgCl₂ 的汞逐级络合反应过程如下:



总反应式为:

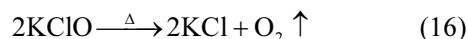
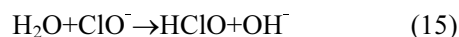


累积稳定常数为:

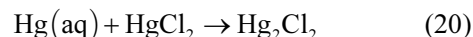
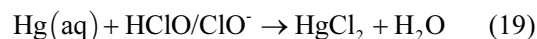
$$\beta_4 = \frac{[\text{HgCl}_4]^{2-}}{[\text{Hg}^{2+}][\text{Cl}^{-}]^4} = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4 = 10^{15.07} \quad (13)$$

目前, 学者们^[23-28]对燃煤烟气湿法氧化吸收去除单质汞的研究中, 氧化还原反应机理仅作了酸性或碱性反应环境下可能发生的化学反应, 如反应式 (6)、(7) 较为简单. 根据上述 HgCl₂ 络合反应研究, 以 KClO 为氧化剂, 考虑气液传质、KClO 电离、热分解, 单质汞的氧化去除, HgCl₂ 络合反应及其还原和被氧化特性等对 KClO 氧化去除烟气单质汞过程的络合反应机理进行分析.

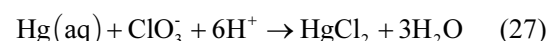
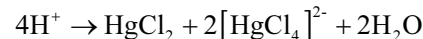
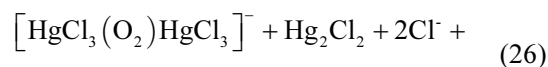
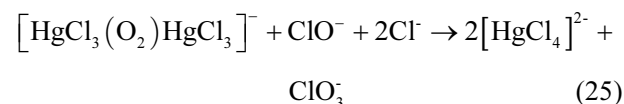
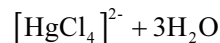
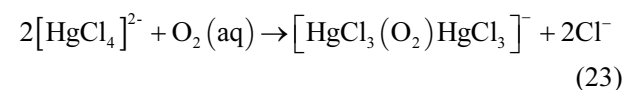
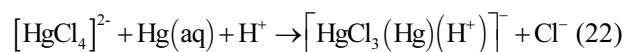
(1) KClO 电离、热分解及气液传质:



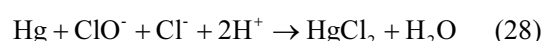
(2) 单质汞的氧化去除:



(3) 络合物载 O₂、Hg 及其络合反应:



(4) 总反应:



3 结论

3.1 HgCl_2 及其络合物吸收波长分别为 200 和 232nm, MgCl_2 、 KCl 、 NiCl_2 和 BaCl_2 配体均能与 HgCl_2 形成络合物,生成量主要受 Cl^- 浓度影响,生产速率受配体阳离子的影响,络合物生成量随配体浓度的增加先升高然后趋于平衡; CuCl_2 和 SnCl_4 不能与 HgCl_2 形成络合物。

3.2 酸性反应环境有利于 HgCl_2 络合反应发生,络合物基本不受 pH 值变化影响且吸光度波动小于 3%;碱性环境下 HgCl_2 络合反应不能进行;温度对络合反应影响较小,反应温度从 30℃ 上升至 80℃ 时,络合物吸光度波动小于 5%;增加配体浓度可提高 HgCl_2 络合物产量,不同配体络合效应不同,但最大吸光度基本相同为(4.20±0.03)A。

3.3 配体对 HgCl_2 络合反应有响应区间,以摩尔比计量, NiCl_2 、 KCl 、 MgCl_2 、 BaCl_2 响应区间分别为 21~188, 36~400, 28~256 和 13~143,低于区间下限值时不能形成 HgCl_2 络合物,高于上限限制时,络合物产量不随配体浓度变化;不同配体对络合物产生速率影响顺序为 $\text{BaCl}_2 > \text{KCl} > \text{NiCl}_2 > \text{MgCl}_2$ 。

3.4 HgCl_2 络合反应累积稳定常数 $\beta_4=10^{15.07}$; $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ 可络合 $\text{Hg}(\text{aq})$ 和 $\text{O}_2(\text{aq})$ 使其与 ClO^- 和 Hg_2Cl_2 反应,增加了 Hg^0 氧化去除反应路径和效率。

参考文献:

- [1] Liu D J, Lu C, Wu J. Gaseous mercury capture by copper-activated nanoporous carbon nitride [J]. *Energy & Fuels*, 2018,32(8):8287-8295.
- [2] 刘盛余,能子礼超,赖亮,等.燃煤烟气中单质汞的氧化吸收研究[J]. *煤炭学报*, 2010,35(2):303-306.
Liu S Y, Nengzi L C, Lai L, et al. Removal of elemental mercury by oxidation from flue gas [J]. *Journal of China Coal Society*, 2010, 35(2):303-306.
- [3] Yao H, Luo G, Xu M, et al. Mercury emission and species during combustion of coal and waste [J]. *Energy & Fuels*, 2006,20(5): 1946-1950.
- [4] Zhou Z J, Liu X W, Zhao B, et al. Effects of existing energy saving and air pollution control devices on mercury removal in coal-fired power plants [J]. *Fuel Processing Technology*, 2015,131:99-108.
- [5] Fang P, Cen C, Wang X, et al. Simultaneous removal of SO_2 , NO and Hg^0 by wet scrubbing using urea + KMnO_4 solution [J]. *Fuel Processing Technology*, 2013,106:645-653.
- [6] 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.

- Sun G, Yang X Q, Shi H X, et al. Removal of gaseous elemental mercury in potassium persulfate solution [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2007,29(3):168-170.
- [7] Gao X C, Ma X X, Kang X, et al. Oxidative Absorption of NO by Sodium Persulfate Coupled with Fe^{2+} , Fe_3O_4 , and H_2O_2 [J]. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 2015,34(1):117-124.
- [8] Liu Y, Wang Y, Wang Q, et al. A study on removal of elemental mercury in flue gas using fenton solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015,292:164-172.
- [9] Zhou C, Sun L, Zhang A, et al. $\text{Fe}_3\text{-Cu}_4\text{O}_4$ as highly active heterogeneous Fenton-like catalysts toward elemental mercury removal [J]. *Chemosphere*, 2015,125:16-24.
- [10] Liu Y, Zhou J, Zhang Y, et al. Removal of Hg^0 and simultaneous removal of $\text{Hg}^0/\text{SO}_2/\text{NO}$ in flue gas using two Fenton-like reagents in a spray reactor [J]. *Fuel*, 2015,145:180-188.
- [11] Yi Z, Yao J, Ma X. Absorption Behavior and Removal of Gaseous Elemental Mercury by Sodium Chlorite Solutions [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2012,138(6):620-624.
- [12] Zhao Y, Guo T, Chen Z, et al. Simultaneous removal of SO_2 and NO using M/NaClO_2 complex absorbent [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010,160(1):42-47.
- [13] 乔少华,晏乃强,陈杰,等. $\text{MnO}_x/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化氧化燃煤烟气中 Hg^0 的试验研究 [J]. *中国环境科学*, 2009,29(3):237-241.
Qiao S H, Yan N Q, Chen J, et al. Catalytic oxidation of elemental mercury in flue gas on $\text{MnO}_x/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *China Environmental Science*, 2009,29(3):237-241.
- [14] 王运军,段钰锋,杨立国,等.湿法、半干法和循环流化床炉内脱硫技术的脱汞特性 [J]. *燃烧科学与技术*, 2009,4(15):368-373.
Wang Y J, Duan Y F, Yang L G, et al. Mercury Removal by Wet, Semi-Dry and Furnace Desulphurization Technology in Circulating Fluidized Bed [J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2009,4(15):368-373.
- [15] 邢微波,路好,张安超,等. Ag/AgCl 可见光催化剂湿法脱除烟气中单质汞 [J]. *中国环境科学*, 2017,37(2):503-510.
Xing W B, Lu H, Zhang A C, et al. Wet process of elemental mercury removal from flue gas using Ag/AgCl photocatalyst under visible light [J]. *China Environmental Science*, 2017,37(2):503-510.
- [16] 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*, 2015,10(40):2479-2483.
Li B, Wang H L, Xu Y Y, et al. Reduction of trace elements in flue gas by wet desulphurization facilities in coal-fired power plants [J]. *Journal of China Coal Society*, 2015,40(10):2479-2483.
- [17] 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.
Zheng Y W, Duan Y F, Tang H J, et al. Characteristics of the existing air pollutant control devices on Hg synergistic removal in a coal-fired power plant [J]. *China Environmental Science*, 2018,38(3):862-870.
- [18] 刘盛余,能子礼超,刘沛,等.高锰酸钾氧化吸收烟气中单质汞的研究 [J]. *环境工程学报*, 2011,5(7):1612-1617.
Liu S Y, Nengzi L C, Liu P, et al. Oxidation absorption of mercury from flue gas by KMnO_4 [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011,5(7):1612-1617.
- [19] Pavlish J H, Sondreal E A, Mann M D, et al. Status review of mercury

- control options for coal-fired power plants [J]. Fuel Processing Technology, 2003,82(2/3):89-165.
- [20] 阮长超,胡 辉,黄 浩,等.氯酸盐系列湿式氧化 Hg^0 的影响因子实验研究 [J]. 环境工程, 2017,37(11):76-81.
- Ruan C C, Hu H, Huang H, et al. Research on the impact factors in wet oxidation of Hg^0 by chlorate series [J]. Environmental Engineering, 2017,37(11):76-81.
- [21] 大连理工大学无机化学教研室,无机化学 [M]. 北京:高等教育出版社, 2006:618-630.
- Department of Inorganic Chemistry, Dalian University of Technology, Inorganic Chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press, 2006:618-630.
- [22] 孙为银,配位化学 [M]. 化学工业出版社, 2005:236-240.
- Sun W Y, Coordination Chemistry [M]. Chemical Industry Press, 2005:236-240.
- [23] 张昭文,靖汪建,申利芬.氯离子浓度对湿法烟气脱硫工艺的影响 [J]. 工业安全与环保, 2009,11(35):28-29.
- Zhang Z W, Jing W J, Shen L F. Effect of Chloride Ion Concentration on wet Limestone Gypsum Desulfurization Technology [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2009,11(35):28-29.
- [24] 殷立宝,余亮英,徐齐胜,等.氯、氟离子对烟气中汞形态和分布的影响 [J]. 热力发电, 2014,10(43):16-19.
- Yin L B, Yu L Y, Xu Q S, et al. Effect of Chlorine and Fluorine Elements on Mercury Species and its Distribution in Flue Gas [J]. Thermal Power Generation, 2014,10(43):16-19.
- [25] Sheng-Yu Liu, Li-chao Nengzi, Bin Qu, et al. Simultaneous removal of elemental mercury in aqueous by oxidation [J]. Environment Engineering Science, 2010,27(4):323-327.
- [26] 王丽萍,许锐伟,田立江,等.过硫酸钾对 WFGD 系统中气态汞的氧化去除性能的影响 [J]. 中国矿业大学学报, 2016,4(45):794-798.
- Wang L P, Xu R W, Tian L J, et al. Effect of $K_2S_2O_8$ on oxidation and removal of gaseous mercury in wet flue gas desulfurization [J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2016,4(45):794-798.
- [27] 赵 毅,齐 萌.氧化法去除燃煤烟气中 Hg^0 技术的研究进展 [J]. 化工环保, 2018,3(38):256-260.
- Zhao Y, Qi M. Review on removal of elemental mercury from coal combustion flue gas by oxidation progress [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2018,3(38):256-260.
- [28] 付康丽,赵婷雯,姚明宇,等.燃煤烟气脱汞技术研究进展 [J]. 热力发电, 2017,46(6):1-5.
- Fu K L, Zhao T W, Yao M Y, et al. Mercury removal technology for coal-fired flue gas:research progress[J]. Thermal Power Generation, 2017,46(6):1-5.

作者简介: 能子礼超(1988-),男,四川布拖人,工程师,硕士,主要从事大气污染控制与资源化研究.发表论文 40 余篇.

《中国环境科学》再次获评“RCCSE 中国权威学术期刊(A+)”,位列学科榜首

《中国环境科学》在武汉大学中国科学评价研究中心发布的第四届中国学术期刊评价中获评“RCCSE 中国权威学术期刊(A+)”.中国学术期刊评价按照各期刊的期刊学术质量和影响力指标综合得分排名,将排序期刊分为 A+、A、A-、B+、B、C 6 个等级,评价的 6201 种中文学术期刊中有 316 种学术期刊获评权威期刊(A+),A+为得分排名前 5%的期刊.此次获得“RCCSE 中国权威学术期刊(A+)”称号的环境类期刊有 3 种,《中国环境科学》在环境科学技术与资源科学技术学科内荣登榜首.