

分类号\_\_\_\_\_

密级\_\_\_\_\_

U D C\_\_\_\_\_

编号\_\_\_\_\_

**中国科学院地球化学研究所**  
**博士后 研究工作 报告**

贵州省脱硫石膏中汞含量、存在形态及

影响因素研究

王 青 峰

工作完成日期 2016年2月—2019年12月

报告提交日期 2019年12月

中国科学院地球化学研究所（贵阳）

2019年12月

贵州省脱硫石膏中汞含量、存在形态及  
影响因素研究

STUDY ON THE CONTENT, EXISTENCE FORM AND  
INFLUENCING FACTORS OF MERCURY IN DESULFURIZED  
GYPSUM IN GUIZHOU PROVINCE

博 士 后 姓 名 王 青 峰  
流动站（一级学科）名称 环境科学与工程  
专 业（二级学科）名称 环境工程  
合 作 导 师 冯新斌

研究工作起始时间 2016年2月29日

研究工作期满时间 2019年12月30日

中国科学院地球化学研究所

2019年12月

## 声 明

本人声明所呈交的博士后出站报告是我个人和合作导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中国科学院地球化研究所或其他教育机构和科研单位的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确说明并表示了谢意。

签名：\_\_\_\_\_日期：\_\_\_\_\_年\_\_\_\_月\_\_\_\_日

## 关于博士后出站报告使用授权说明

本人完全了解中国科学院地球化学研究所有关保留、使用博士后出站报告的规定，即中国科学院地球化学研究所有权保留送交博士后出站报告的复印件，允许博士后研究报告被查阅和借阅；中国科学院地球化学研究所可以公布博士后研究报告的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存研究报告。

公开 保密(\_\_\_\_年)(保密的论文在解密后应遵守此规定)

博士后签名：\_\_\_\_\_

合作导师签名：\_\_\_\_\_

日期：\_\_\_\_\_年\_\_\_\_月\_\_\_\_日

## 内容摘要

脱硫石膏是脱硫系统重要的副产物，在石膏的资源化利用及处置过程中可能造成极大的汞污染风险。对贵州主要十一个燃煤电厂的脱硫石膏的采集分析表明脱硫石膏中的汞含量在 167 - 1298  $\mu\text{g}/\text{kg}$  之间，平均汞含量为  $579.0 \pm 376.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。BCR 逐级提取法结果及浸出结果均表明脱硫石膏中汞存在较大的浸出风险。程序升温热解分析表明，贵州脱硫石膏中的汞主要为  $\text{HgS}$  和  $\text{HgCl}_x (x=1,2)$  为主，在模拟石膏板制作过程中汞的平均热释放率为 33.4%，汞的放量与汞的氯化物含量密切相关。汞来源分析表明，脱硫剂 ( $\text{CaCO}_3$ ) 同样是脱硫石膏中汞的一个重要来源，平均占比为  $8.18 \pm 4.87\%$ 。燃煤中的汞与脱硫石膏中的汞并无显著的相关性，但与燃煤中 Cl 含量与脱硫石膏中的汞含量紧密相关性 ( $r^2 = 0.452$ )。初步的资源化途径分析表明，进入脱硫石膏中的汞有至少高达 18% 的汞会在后续处理处置过程中再次释放进入环境中。

模拟浆液研究表明，进入脱硫浆液中的汞形态、操作条件和离子浓度均显著影响脱硫石膏中汞的含量及赋存形态。在典型浆液条件下，进入脱硫浆液中的一部分氯化汞会发生转化变成汞  $\text{HgS}$  和  $\text{HgSO}_4$  等其他汞化合物，在较高浓度的卤素离子浓度存在条件下，该转化过程受到抑制。重金属捕集剂的添加会显著抑制液相二价汞的还原，并使得大量汞进入脱硫石膏，极大增加脱硫石膏中汞的浸出量和在模拟石膏板材制作过程中的释放比例。

**关键词：** 贵州燃煤电厂； 脱硫石膏； 汞形态； 浸出毒性； 热稳定性

## Abstract

Desulphurization gypsum is an important by-product of desulphurization system. It may cause great risk of mercury pollution in the process of resource utilization and disposal of gypsum. The analysis of desulphurization gypsum collected from eleven major coal-fired power plants in Guizhou showed that the mercury content in desulphurization gypsum ranged from 167 to 1298  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , and the average mercury content was  $579.0 \pm 376.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ . The results of BCR extraction and leaching tests indicated that there was a great leaching risk of desulfurization gypsum in Guizhou province. Temperature programmed pyrolysis analysis shows that the mercury in Guizhou desulfurization gypsum is mainly  $\text{HgS}$  and  $\text{HgCl}_x$  ( $x = 1,2$ ), and the average heat release rate of mercury is 33.4% in a simulated wallboard production process. The amount of mercury releasing is closely related to the content of mercury chloride content. The source analysis of mercury in gypsum showed that desulfurizer ( $\text{CaCO}_3$ ) is also an important source of mercury in desulfurized gypsum, accounting for an average of  $8.18 \pm 4.87\%$  of total mercury in gypsum. There was no significant correlation between mercury in desulfurized gypsum and mercury in coal, but it was closely correlated with Cl content in coal ( $r^2 = 0.452$ ). Preliminary resource utilization analysis of desulfurization gypsum in Guizhou province indicated that at least 18% of the mercury in desulfurization gypsum will be released into the environment again during the follow-up treatment.

The results of simulated slurry showed that the mercury forms, operating conditions and ion concentrations in the slurry were significantly affected the forms and contents of mercury in gypsum. Under typical slurry conditions, a portion of mercury chloride entering the desulfurization slurry will convert into other mercury compounds such as mercury  $\text{HgS}$  and  $\text{HgSO}_4$ , and the conversion process may inhibit in the presence of high concentration of halogen ions. The addition of heavy metal capturing agents can not only significantly inhibit the reduction of liquid phase divalent mercury, making a large amount of mercury into desulfurization gypsum, but also

greatly increase the amount of mercury leaching from desulfurization gypsum and the release ratio in wallboard production process.

**Key words:** Coal-fired power plant in Guizhou; Desulfurization gypsum; Mercury speciation; Leaching toxicity; Thermal stability

# 目 次

内容摘要 .....	IV
Abstract.....	V
目 次 .....	VII
符号表 .....	IX
插图和附表清单 .....	X
第 1 章 绪论 .....	1
1.1 汞的性质和危害 .....	1
1.2 脱硫石膏中的汞 .....	2
1.3 脱硫石膏中汞的来源及影响因素 .....	5
1.4 脱硫石膏的综合利用途径 .....	7
1.5 选题背景与研究意义 .....	11
1.6 主要研究内容 .....	14
第 2 章 实验装置、方法和材料 .....	16
2.1 实验装置及原理 .....	16
2.1.1 脱硫浆液体系中汞分配评价装置及工作原理 .....	16
2.1.2 石膏中的汞的热解装置及方法 .....	18
2.1.3 石膏中汞的连续化学提取及浸出毒性评估方法 .....	19
2.2 样品采集区域概况及燃煤电厂脱硫石膏的采集与预处理 .....	22
2.3 汞及其他元素的测试方法 .....	24
2.4 实验器材和药品 .....	26
2.4.1 主要的实验器材 .....	26
2.4.2 主要的实验药品和试剂 .....	27
第 3 章 贵州省主要电厂脱硫石膏中的汞含量及形态分析 .....	29
3.1 贵州主要燃煤电厂脱硫石膏中的汞含量 .....	29
3.2 脱硫石膏中汞的来源分析 .....	31
3.3 贵州主要电厂脱硫石膏中汞的稳定性及形态分析 .....	33
3.3.1 脱硫石膏的连续化学提取分析 .....	34
3.3.2 脱硫石膏中汞的浸出毒性分析 .....	36
3.3.3 脱硫石膏中汞的形态分析 .....	38
3.3.4 脱硫石膏中汞的热稳定性评估 .....	44
3.4 脱硫石膏中汞含量与煤及石膏特性研究 .....	46
3.4.1 脱硫石膏中汞与燃煤汞的相关性 .....	46
3.4.2 脱硫石膏中的氯与汞的相关性 .....	47
3.4.3 脱硫石膏中的汞与铁含量的相关性 .....	49
3.5 贵州脱硫石膏的最终去向分析 .....	50
3.6 本章小结 .....	51
第 4 章 浆液条件对石膏中汞含量的分配规律影响研究 .....	54

4.1 汞形态对汞分配的影响 .....	55
4.2 操作条件对汞分配的影响 .....	56
4.21 时间影响 .....	56
4.22 温度的影响 .....	59
4.23 pH 的影响 .....	61
4.24 浆液浓度 .....	63
4.3 脱硫浆液离子条件对汞分配的影响 .....	65
4.31 Cl <sup>-</sup> 离子的影响 .....	65
4.32 Br <sup>-</sup> 离子浓度的影响 .....	68
4.33 I <sup>-</sup> 离子的影响 .....	69
4.34 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 离子浓度的影响 .....	71
4.35 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 离子浓度的影响 .....	73
4.4 脱硫石膏形貌和粒径对汞分配的影响 .....	75
4.5 双碱法脱硫系统中汞的分配特性 .....	77
4.6 本章小结 .....	79
第 5 章 添加剂对进入脱硫石膏中汞含量及分配规律的影响 .....	81
5.1 引言 .....	81
5.2 重金属捕集剂含量对脱硫石膏中汞分配的影响 .....	82
5.3 脱硫石膏中汞的热分解图谱 .....	84
5.31 添加剂与汞结合产物的热解图谱 .....	84
5.32 NaHS .....	85
5.33 DTGR .....	87
5.34 TMT .....	89
5.4 重金属捕集剂捕集汞的脱硫石膏的浸出毒性和热稳定性 .....	91
5.41 浸出毒性 .....	91
5.42 热稳定性 .....	92
5.5 本章小结 .....	93
第 6 章 主要结论与展望 .....	95
6.1 主要结论 .....	95
6.2 不足与展望 .....	96
致    谢 .....	98
参考文献 .....	99
结尾部分 .....	115



## 符号表

Hg <sup>0</sup> :	零价汞
Hg <sup>2+</sup> :	二价汞
Hg <sub>p</sub> :	颗粒态汞
WFGD:	湿法烟气脱硫
SCR:	选择性催化还原脱硝
α CaSO <sub>4</sub> •1/2H <sub>2</sub> O:	α 半水石膏
PC:	煤粉炉
ESP:	电除尘
FF:	袋式除尘
BCR:	连续化学提取法
DTCR:	二硫代氨基甲酸盐
TMT15:	2,4,6-三巯基均三嗪三钠盐 15%的水溶液

## 插图和附表清单

### 插图清单

图 1.1 我国脱硫石膏的产量及利用率	8
图 1.2 石膏板的制作工艺流程图	10
图 2.1 液相二价汞分配影响评价装置示意图	16
图 2.2 石膏中的汞的热稳定评估装置示意图	18
图 2.3 贵州主要的十一个燃煤电厂的分布图	23
图 3.1 贵州脱硫石膏中的汞含量及相应燃煤电厂分布	30
图 3.2 燃煤烟气中汞的转化	31
图 3.3 贵州主要燃煤电厂脱硫石膏汞的 BCR 提取结果	35
图 3.4 Hg 汞标准物质的热释放曲线	39
图 3.5 升温速率对脱硫石膏中汞的热释放曲线的影响	41
图 3.6 贵州主要燃煤电厂脱硫石膏中汞的热分解图	42
图 3.7 脱硫石膏中的形态分配图	43
图 3.8 模拟石膏板材制作过程中汞的释放率	44
图 3.9 脱硫石膏中 $\text{HgCl}_2$ 和 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 占总汞比例与汞释放比例的相关性	46
图 3.10 脱硫石膏中的汞与煤汞的相关性图	47
图 3.11 脱硫石膏中的汞含量与 Cl 的相关性图	48
图 3.12 脱硫石膏中的 Hg 含量与石膏中 Fe 含量的相关性图	49
图 4.1 不同形态汞对气液固分配的影响	55
图 4.2 浆液停留时间对汞分配的影响	57
图 4.3 不同停留时间的脱硫石膏的程序升温热解图	58
图 4.4 温度对脱硫石膏分配的影响	60
图 4.5 不同温度条件下的脱硫石膏的程序升温热解图	61
图 4.6 pH 值对脱硫石膏分配的影响	61
图 4.7 不同 pH 值的脱硫石膏的程序升温热解图	63
图 4.8 脱硫浆液浓度对汞分配的影响	64
图 4.9 不同脱硫浆液浓度所得的脱硫石膏的程序升温热解图	65
图 4.10 $\text{Cl}^-$ 离子浓度对汞分配的影响	66
图 4.11 $\text{Cl}^-$ 离子浓度对脱硫石膏中汞形态的影响	67
图 4.12 $\text{Br}^-$ 离子浓度变化对脱硫浆液中汞分配的影响	68
图 4.13 $\text{Br}^-$ 离子浓度对脱硫石膏中汞形态的影响	69
图 4.14 $\text{I}^-$ 离子浓度变化对脱硫浆液中汞分配的影响	70
图 4.15 $\text{I}^-$ 离子浓度对脱硫石膏中汞形态的影响	71
图 4.16 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度变化对脱硫浆液中汞分配的影响	72

图 4.17 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 离子浓度对脱硫石膏中汞形态的影响	73
图 4.18 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 浓度变化对脱硫浆液中汞分配的影响	74
图 4.19 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 离子浓度对脱硫石膏中汞形态的影响	75
图 4.20 脱硫石膏的形貌	76
图 4.21 脱硫石膏形貌、粒径对脱硫石膏中汞分配的影响	77
图 4.22 模拟双碱法脱硫系统中液相汞还原情况	78
图 5.1 重金属捕集剂的添加对脱硫浆液中汞分配的影响	84
图 5.2 汞与添加剂结合产物的热分解图谱	85
图 5.3 不同 NaHS 添加量条件下的汞热分解图谱	86
图 5.4 NaHS 不同添加量下脱硫石膏汞热解温度释放曲线的差谱图	87
图 5.5 不同 DTCR 添加量条件下的汞热分解图谱	88
图 5.6 DTCR 不同添加量下脱硫石膏汞热解温度释放曲线的差谱图	89
图 5.7 不同 TMT 添加量条件下的汞热分解图谱	90
图 5.8 TMT15 不同添加量下脱硫石膏汞热解温度释放曲线的差谱图	91
图 5-9 不同添加剂所得脱硫石膏汞的浸出量和浸出比例	92
图 5.10 添加剂添加条件下所得脱硫石膏的浸出毒性与汞热释放示意图	93

#### 附表清单

表 1.1 不同研究报告中石膏中汞的含量	6
表 2.1 考察浆液条件对汞在脱硫浆液中分配影响的基本实验条件	17
表 2.2 贵州主要燃煤电厂的锅炉容量、煤型及污染物控制设备情况表	23
表 2.3 RA915M 型测汞仪的出厂标定数据	24
表 2.4 主要实验仪器一览	26
表 2.5 主要的实验药品和试剂	27
表 3.1 贵州主要燃煤电厂脱硫石膏汞含量情况表	30
表 3.2 贵州主要燃煤电厂的石灰石汞含量	32
表 3.3 脱硫石膏 BCR 提取化学结果表	34
表 3.4 脱硫石膏的浸出毒性	37
表 3.5 汞标准化合物物质的 Hg <sup>0</sup> 热释放峰值温度及温度区间	39
表 3.6 不同处置途径贵州省脱硫石膏中汞的释放比例	51
表 4.1 石膏的粒径分布特征 (%)	76
表 5.1 不同重金属捕集的脱硫石膏的汞的热释放率	92

# 第 1 章 绪论

## 1.1 汞的性质和危害

### (1) 汞的理化性质

汞是一种剧毒的重金属元素，其单质银白色液体，俗称水银，熔点 $-38.87\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，是常温、常压下唯一液态的金属。沸点 $356.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，密度 $13.59\text{ g/cm}^3$ ；具有良好的导电性和内聚力。常温下常蒸发出剧毒的汞蒸气。天然的汞是七种同位素（ $^{196}\text{Hg}$ 、 $^{198}\text{Hg}$ 、 $^{199}\text{Hg}$ 、 $^{200}\text{Hg}$ 、 $^{201}\text{Hg}$ 、 $^{202}\text{Hg}$  和  $^{204}\text{Hg}$ ）的混合物。零价汞在空气中非常稳定，微溶于水，在有空气存在时溶解度增大，溶于硝酸和热浓硫酸，能和稀盐酸作用在其表面产生氯化亚汞膜，但与稀硫酸、盐酸、碱都不发生反应。汞能溶解多种金属如金、银、钾、钠、锌等（不包括铁），形成汞齐。汞具有强烈的亲硫性和亲铜性，可与硫和铜的单质化合并生成稳定化合物。汞化合物的化合价通常为是+1 或+2，仅有四氟化汞中汞为+4 价。其金属活性低于锌和镉。除硫化物和卤化物则是共价化合物外，二价汞的含氧酸盐均是离子化合物。

### (2) 汞的人体暴露途径及危害

汞是一种对人和周围环境危害极大的重金属，在自然环境中具有剧毒性、长距离迁移性、持久性和生物富集性。人体的汞暴露途径主要是职业暴露、与含汞物质接触以及环境汞污染，通过摄入汞污染食物、呼吸以及皮肤接触进入人体。汞进入人体因形态不同，其损伤部位及临床中毒症状也不尽相同。进入人体的零价汞主要损伤脑组织，

无机汞主要损害肠粘膜与肾脏，而有机汞由于其脂溶性可广泛分布全身，导致神经功能缺损和其他损害通常通过呼吸进入人体的零价汞主要损伤脑组织，无机汞主要损害肠粘膜与肾脏，而有机汞由于其脂溶性可广泛分布全身，导致神经功能缺损和其他损害。汞及其化合物中除硫化汞毒性较低外，其余均有剧毒。氯化汞口服中毒量为 0.5g，致死量 1-2g，在自然环境中，无机汞还可在微生物的作用下转化成为毒性更大的甲基汞。其中，毒性最大的二甲基汞仅需几微升接触到皮肤就可以致人死亡。1997 年，美国达特茅斯学院著名重金属毒理教授 Karen Wetterhahn 因不慎将二甲基汞滴在其佩戴的乳胶手套上而不治身亡[1]。甲基汞是日本水俣病的致病原因，造成了严重而深远的影响。单质汞可以在自然界中长时间存在并长距离迁移，在大气中的平均停留时间可以高达 2 年，可在全球尺度长距离迁移，因而造成广泛的污染。

## 1.2 脱硫石膏中的汞

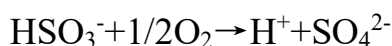
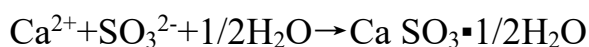
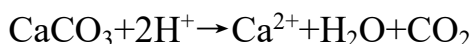
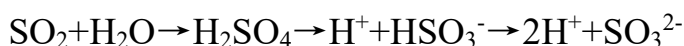
我国是燃煤大国，近年来我国能源结构正由煤炭为主向多元化转变，但煤炭在我国能源结构中仍然占有主导地位（60.4%，2018），这决定了我国的主要大气污染问题以燃煤烟型为主的污染。尤其是原煤的大量直接燃烧，加之燃烧设施基本未配套脱硫脱氮等排气净化装置，燃煤所排放的  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  以及颗粒物等给我国带来了严重的污染问题，其中尤以  $\text{SO}_2$  排放造成的酸雨最为突出。酸雨问题曾一度成为我国最主要的大气污染问题，造成了巨大的经济损失。其中火电厂是我

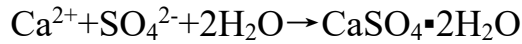
国 SO<sub>2</sub> 的主要排放源之一。面对日益严峻的酸雨问题，我国于 2011 年颁布执行《火电厂大气污染物排放标准（GB13223-2011）》，该标准要求燃煤锅炉所排出的 SO<sub>2</sub> 的限值是 100 mg/Nm<sup>3</sup>，重点区域的排放限值为 50 mg/Nm<sup>3</sup>。火电厂超低排放概念的提出，进一步推进了排放标准的严格化，我国发改委联合能源局以及环保部于 2014 年共同对《煤电节能减排升级与改造行动计划（2014-2020）年》进行了发布，规定东部沿海区域新建燃煤机组的排放量应基本符合燃气机组污染物排放的限值，2015 年 12 月，国家发改委等三部委下发《全面实施燃煤电厂超低排放和节能改造工作方案》，要求在五年之内，全国所有具备改造条件的燃煤电厂力争实现超低排放排出的 SO<sub>2</sub> 的浓度不超过 35 mg/Nm<sup>3</sup>。随着我国一系列法律、法规、标准及政策措施的陆续颁布实施，通过不懈努力，近年来酸雨和污染蔓延的趋势得到遏制并改善。从 2005 年到 2016 年，我国的 SO<sub>2</sub> 的排放总量下降了 75%，取得了重大的脱硫成果。SO<sub>2</sub> 的控制主要得益于法律法规规定下的大量脱硫设备的装机使用。依据在化石燃料燃烧过程中脱硫的前后顺序，脱硫技术的种类可大致分为 3 类：燃烧前脱硫、燃烧中脱硫和燃烧后脱硫。其中燃烧后脱硫是燃煤脱硫的最主要方法。燃煤后脱硫技术按脱硫吸收剂在处理过程中所处的干湿状态又可以分为干法、半干法和湿法脱硫技术。其中湿法脱硫技术由于其 SO<sub>2</sub> 脱除效率高、技术稳定、操作简单和 SO<sub>2</sub> 吨处理成本低是燃煤烟气污染控制的最主流技术，从全球范围看湿法脱硫系统的装机量占总装机量的约 85%，在我国可高达 95%以上，是应用最广泛、最稳定成熟的湿

法脱硫技术。当前，主要的湿法脱硫技术包括石灰石湿法脱硫工艺、双碱法脱硫工艺、氨法烟气脱硫工艺、镁法烟气脱硫工艺和海水法脱硫工艺[2]。

我国应用的烟气脱硫技术的主要特点是脱硫技术单一化。石灰石-石膏法是目前我国主要运用的烟气脱硫方法，占据我国湿法烟气脱硫装备机组的 90%左右[3]，其他脱硫技术仅占极小比例。该方法将石灰石粉加水制成浆液作为脱硫吸收剂泵入吸收塔与烟气充分接触，烟气中的二氧化硫与浆液中的碳酸钙以及从塔下部鼓入的空气进行氧化反应生成硫酸钙，硫酸钙达到一定饱和度后，结晶形成二水石膏。经吸收塔排出的石膏浆液经浓缩、脱水，然后输送至贮仓堆放。石灰/石灰石湿法脱硫是世界上开发最早，应用最多最广泛的脱硫技术，该技术具有脱硫效率可高、设备运行可靠性高、适用于任何含硫量的煤种的烟气脱硫、吸收剂(石灰石)资源丰富，价廉易得等优点，是目前世界上最成熟最商业化的脱硫技术。双碱法脱硫技术同样是燃煤脱硫的重要技术，该技术经历了三次主要的技术更迭，主要针对钙基湿法脱硫技术易于结垢的缺点而衍生而来。石灰石/石膏湿法脱硫系统中脱硫石膏的产生机理和双碱法脱硫石膏的产生机理如下：

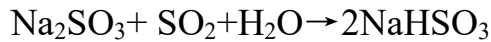
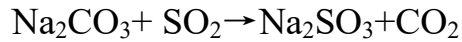
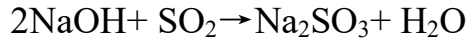
(1) 石灰石/石膏湿法脱硫系统中脱硫石膏的产生机理



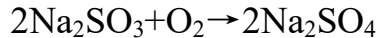


(2) 双碱法  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的产生机理

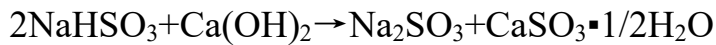
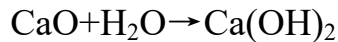
吸收过程:



该过程中由于使用钠碱作为吸收液,因此吸收系统中不会生成沉淀物。此过程的主要副反应为氧化反应,生成  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :



再生过程(用石灰浆液)



再生后所得的  $\text{NaOH}$  液送回吸收系统使用。所得半水亚硫酸钙可经氧化生成石膏 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )。

### 1.3 脱硫石膏中汞的来源及影响因素

燃煤中的汞主要以硫化物、黄铁矿以及有机化合物结合态的形式存在[4, 5], 在燃煤过程中, 在燃煤锅炉炉膛中 ( $> 1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) 的情况下, 绝大部分汞以其热稳定形态 ( $\text{Hg}^0$ ) 进入烟气中, 小部分由吸附等作用进入炉底残渣中。随着烟气流动, 烟温逐渐降低, 烟气中的  $\text{Hg}^0$  在烟气中含氯物质等的作用下会发生均相氧化或者非均相反应过程,



生成  $\text{Hg}^{2+}$ [6, 7], 烟气中的其他组分还会极大的影响汞的氧化, 如  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}$  还会抑制  $\text{Hg}$  的氧化。此外烟气中的  $\text{Hg}^0$  和  $\text{Hg}^{2+}$  还会吸附于颗粒物上形成颗粒态的汞  $\text{Hg}^p$ 。烟气中的飞灰及一些无机成分如  $\text{CuO}$ ,  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等均在汞的氧化和吸附中扮演重要角色[8-10]。

大量的研究表明[11], 燃煤烟气中汞的形态受诸多因素的影响, 其主要影响因素包括煤种、煤中汞含量、煤中其他元素含量、烟气成分, 烟气温度以及汞在烟气中的停留时间等。其中烟气中氯、汞含量及煤中灰分含量是最终要的影响因素。我国燃煤属于低氯煤, 平均  $\text{Cl}$  含量仅为  $220 \text{ mg/kg}$ , 远低于美国燃煤  $\text{Cl}$  含量  $614 \text{ mg/kg}$ [12], 这使得  $\text{Hg}^{2+}$  在总汞中所占比例较低。

由于湿法脱硫系统具有协同脱除汞的能力, 其中二价汞的脱除效率可高达 90% 以上[13], 在特定条件下, 脱硫系统还可以有效脱除  $\text{Hg}^0$ [14]。通常认为随烟气带入进入湿法脱硫浆液中的汞的形态与含量直接影响了进入脱硫浆液中的汞的量。脱硫石膏的含量直接影响了脱硫石膏在后续处理处置中的释放风险过程中的汞释放风险。涉及脱硫石膏中汞含量的研究报道如 1-1 表所示:

表 1.1 不同研究报道中石膏中汞的含量  
Table 1.1 mercury content in gypsum from different researches

地区	汞含量 $\mu\text{g/kg}$	参考文献
中国	200–3850	Zhao, S., et al. (2018)[15]
贵州, 中国	132.69-597	Liu, S., et al. (2018)[16]
中国	320	Li, J. and W. Jinman (2018)[17]
河北, 中国	330-2400	Diao, X., et al. (2018)[18]
中国	190-3270	Zhu, Z.-W., et al. (2017)[19] Zhu, Z., et al. (2016)[20]

中国	0 - 4330 ± 620	Hao, Y., et al. (2016)[21]
美国	0-1440	Watts, D. B. and W. A. Dick (2014)[22]
浙江, 中国	582-1631 (n = 3)	Sun, M., et al. (2014)[23]
西班牙	150,310	Rallo, M., et al. (2010)[24]
美国	300	Wang, K., et al. (2013)
中国	50 – 800 (n = 9)	Liu, X., et al. (2013)[25]
中国	640-700 (n = 4)	Tang, Q., et al. (2012)[26]
美国	355	Pasini, R. and H. W. Walker (2012)[27]
美国	202, 205	Kairies, C. L., et al. (2006)[28]
美国	126, 162	Heebink, L. V. and D. J. Hassett (2005)[29]

由表可知, 涉及我国脱硫石膏的汞含量的研究较多, 现有数据表明我国脱硫石膏中的汞普遍高于美国和西班牙, 汞的含量可高达 4330  $\mu\text{g}/\text{kg}$ [21], 这表明我国脱硫石膏在处理处置过程中可能有更大的汞该释放风险。

影响脱硫进入脱硫石膏中汞的量除燃煤性质外, 还包括脱硫浆液条件和湿法脱硫系统前端污染物控制设备的影响。现有研究对汞在脱硫浆液中的分配更多关注是脱硫浆液中那个的还原问题, 脱硫浆液的气相条件、浆液条件均对脱硫石膏中汞的含量有重要影响[30, 31]。此外, 烟气进入湿法脱硫系统前, 污染物控制设备同样可能对进入脱硫石膏中的汞产生重要影响。可能影响脱硫石膏中汞含的污染物控制设备主要湿法脱硫系统前端的 SCR 装置与除尘装置[11]。

#### 1.4 脱硫石膏的综合利用途径

随着法律法规的完善, 特别是国家发改委《关于加快火电厂烟气脱硫产业化发展的若干意见》(发改环资[2005]757 号)及配套法规和

措施的颁布，大量的湿法脱硫设备的装机，脱硫副产品脱硫石膏的年产量快速增加。湿法脱硫技术平均每处理 1 吨 SO<sub>2</sub> 就产生 2.7 吨的脱硫石膏，近年来，我国脱硫石膏产量急剧增加（图 1.1），我国脱硫石膏的利用效率显著提高。

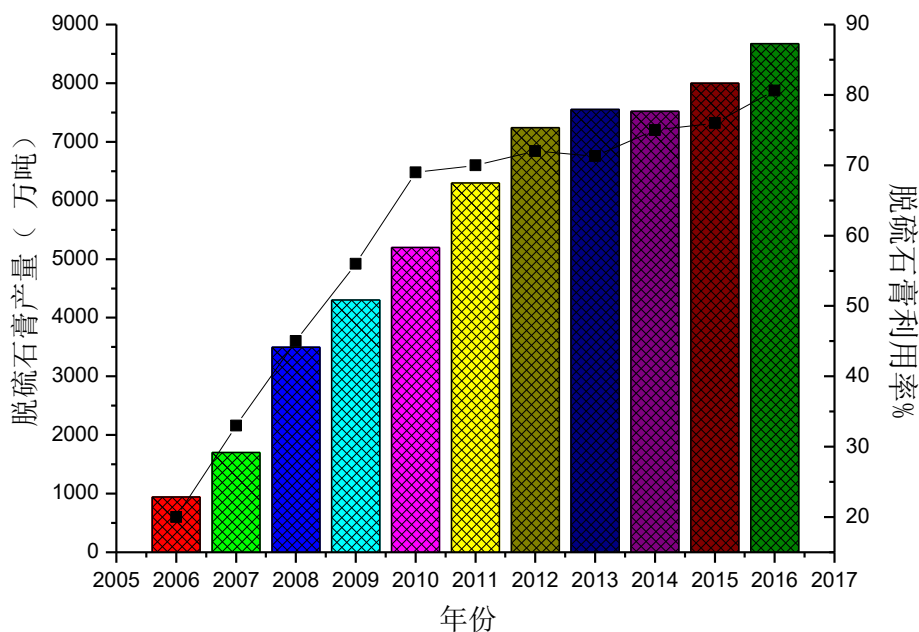


图 1.1 我国脱硫石膏的产量及利用率[32-34]

Fig. 1.1 Production and utilization of desulphurization gypsum in China

由图可知，我国脱硫石膏的产量从 2006 年的 944 吨急剧增加至 2016 年的 8672 吨，脱硫石膏的利用率也从开始的利用率约 20% 急剧增加至 80.6%。然而脱硫石膏的利用率相较于欧美及日本仍有较大的差距。此外，由于脱硫石膏品质较低，其难以与天然石膏产品在市场上竞争。且我国天然石膏矿资源丰富，导致脱硫石膏价格非常低廉。限制了脱硫石膏的资源化利用[34]。尽管国家出台了一系列针对脱硫石膏再利用的优惠政策，积极促进在建筑材料和装修原材料的推广，但市场承受能力有限，仍然有大量的脱硫石膏难以有效利用。根据《中

国工业副产石膏市场深度调研与预测报告(2018 版)》，显示工业脱硫石膏约 4300 万吨，综合利用率仅为 56%[35]。这意味着接近一半的工业副产石膏被搁置，大量露天堆放的脱硫石膏不仅浪费了大量的资源，也占用了大量土地资源，其含有的酸性及其他有害物质包括汞易于浸出对周边环境造成严重污染。当前在我国脱硫石膏的利用途径有限，相当部分的脱硫石膏以露天堆放和填埋为主，造成极大的资源浪费。现有脱硫石膏资源化路径如下：

### (1) 用作建材

由于具有良好的胶黏性（火山灰特性）和粒径分布，脱硫石膏可以用以制作多种不同性能的建筑材料和建筑构件[36]。脱硫石膏可以用以制作混凝土[37]、高强度建筑材料[38]、路基材料[39]或用以制作石膏板材[25, 40]。其中脱硫石膏用量最大的是用以制作石膏板材。美国脱硫石膏资源化利用总量中有近 70%是用以制作石膏板。2005 年美国国内石膏板制造原料中有约 30%来源于脱硫石膏[40]。脱硫石膏在制作过程中首先将脱硫石膏在回转炉中加热制成  $\beta$  型半水石膏粉（ $\beta$   $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ），其反应式如下：



而后将  $\beta$   $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  粉与改性淀粉、缓凝剂、纸浆、减水剂、水等原料混合加入发泡剂和促凝剂，而后将混合浆液经一定处理后送入成型机，在成型凝固皮带上成型而后进入干燥机干燥，最后成品包装。脱硫石膏板在制作过程中的加热部分既包括回转炉中加热过程也包括在干燥机上干燥形成石膏板的过程。其生产工艺流程图 1-1 所示。

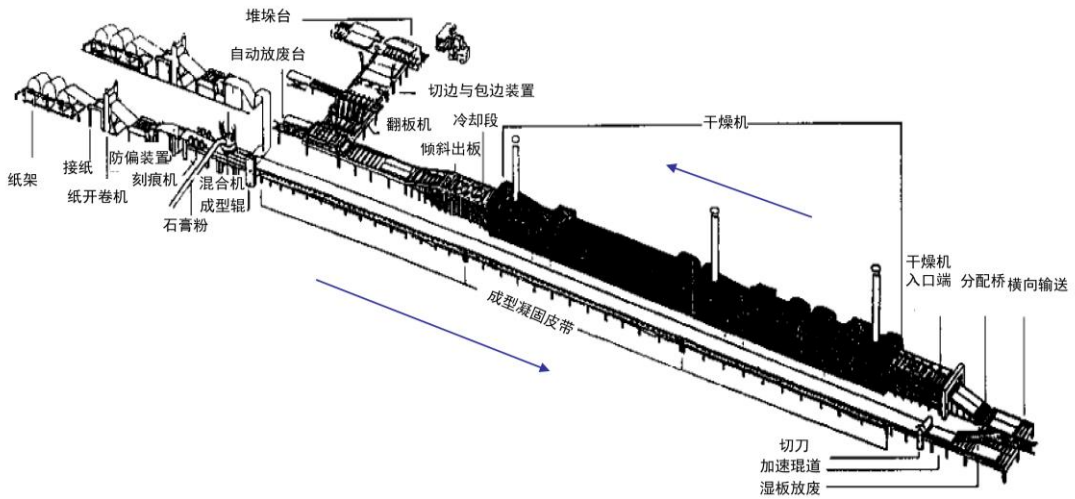


图 1.2 石膏板的制作工艺流程图

Fig.1.2 Process flow chart of desulfurization gypsum board

### (2) 用以农业应用

脱硫石膏在农业应用中是良好的土壤修复剂。脱硫石膏可为植物提供必须的 Ca 和 S 元素[41,42]，修复退化土壤如盐碱土壤和废弃矿区[43, 44]和减少土壤侵蚀和养分流失[45, 46]。

### (3) 用作水泥添加剂

石膏一直是水泥生产的主要辅料之一。在水泥中掺入 1%~4%的石膏能有效调节水泥的凝结时间、增强水泥强度、降低水泥制品干缩率、提高抗冻性和安定性。石膏作为水泥缓凝剂，可以用来生产普通硅酸盐水泥、二水石膏水泥、石膏矿渣水泥等。水泥水化时，掺入的石膏很快与  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和  $\text{C}_3\text{A}(\text{3CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_2)$  发生化学反应生成钙矾石即  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ ，这就包裹住  $\text{C}_3\text{A}$ ，防止其进一步水化，降低铝酸盐溶解度。脱硫石膏颗粒粒径小，用作水泥缓凝剂不需要研磨，可用以制作硫铝酸盐水泥[47]或作为水泥添加剂以调节水泥的凝结速率[48]。用脱硫石膏作水泥缓凝剂跟天然石膏相比，不仅降低生

产能耗，而且对水泥的细度、凝结时间、放射性、抗压强度、抗折强度等无不良影响，各项技术指标符合国家相关标准要求。水泥熟料中石膏的添加量通常在 3-5 wt%，但由于含水率变化较大及含有杂质，用脱硫石膏替代天然石膏可能会影响水泥的施工性能，因而限制了其使用[49]。

#### (4) 生产 $\alpha$ CaSO<sub>4</sub>·1/2H<sub>2</sub>O

$\alpha$  CaSO<sub>4</sub>·1/2H<sub>2</sub>O 也称高强石膏，是脱硫石膏的资源化的重要途径[50]。高强石膏通常在饱和水蒸气条件下或水溶液中制备得到，抗压强度可以达到 80MPa，抗折强度可达 20MPa。 $\alpha$  半水石膏晶体为五角十二面体，六棱双错柱状，通常晶体结构密实、晶面完整，具有标稠需水量低、水化热小、流动性好和生物相容性好等优点，广泛应用于铸造模具、高档建材、陶瓷模具、功能填料和用作骨修复材料等[51]。

### 1.5 选题背景与研究意义

汞因其具有强烈的神经毒性、持久性和生物富集性，近年来其污染受到人们的广泛关注[52]。由于人类有意（如矿产开发）或无意的活动（如化石燃料燃烧）使得汞从稳定的危害较小的形态中释放出来[53, 54]。在过去一个世纪里，化石燃料燃烧，特别是煤的燃烧是人类汞排放的主要来源之一[55]。燃煤烟气中汞主要有三种形态：颗粒态的汞、二价汞和零价汞[56, 57]。颗粒态汞易于被颗粒物控制设备去除而进入除尘产物中，二价汞易溶于水而使得汞进入脱硫浆液中及后续副产物如石膏中，而零价汞性质十分稳定，难以被污染物控制设备去

除而排放进入大气中。零价汞在大气中的停留时间为 1.5-2 年，因而可以长距离迁移造成全球尺度的污染[57]。当前燃煤烟气脱汞的主流技术都是将不活泼的稳定的零价汞通过直接氧化、催化氧化、吸附等手段固定下来转化为易于处理的颗粒态汞和氧化汞。

由于湿法脱硫系统天然具有对氧化态汞的脱除能力，利用湿法脱硫系统协同脱汞技术由于兼具诸多优点近年来受到广泛的关注[58, 59]。然而脱硫系统是一个还原性的系统，氧化态的汞经脱硫系统吸收后会再次还原，极大降低脱硫系统的脱汞效率[60]。因而对于进入脱硫浆液中汞的研究主要集中在液相二价汞的还原行为及机制和抑制液相二价汞的还原上，以提高汞的脱除效率[61-65]。然而，对于进入脱硫浆液中的汞，其在液固之间的分配机制同样十分重要。汞在液固两相的分配机制直接决定了进入脱硫石膏中的汞含量。脱硫石膏中的汞含量与浆液条件和燃煤中的汞含量等因素有关。燃煤中的汞含量越高，就可能有越多的汞经吸收进入脱硫浆液而进入石膏中。国外的研究表明，脱硫石膏中的汞含量在 10-1400 $\mu\text{g}/\text{kg}$  之间[66]。而我国的燃煤汞含量约为 0.15-0.22 $\text{mg}/\text{kg}$ [67-69]，远高于世界的平均水平，且其中的 Cl 含量偏低，煤汞含量对石膏汞含量的影响尚不清楚，是否煤汞含量与石膏汞含量存在正相关。如果正相关，可能使我国的脱硫石膏中的汞含量与国外的研究结论有较大的区别，而目前尚无相关的报道。贵州是我国煤炭的主要产地，也是燃煤汞含量最高的地区，其燃煤汞含量可高达 1.611 $\text{mg}/\text{kg}$ [70]。其境内有单机 30 万千瓦以上的电厂 18 座（包括大方发电有限公司和国电安顺发电有限公司等），且

都装备湿法脱硫装置，会产生大量的脱硫石膏。因此，对贵州燃煤电厂的燃煤和脱硫石膏中的汞进行系统的测定有助于了解燃煤中汞对脱硫石膏中汞含量的关系，也可大致了解贵州脱硫石膏的汞含量范围，为我国脱硫石膏中汞处理处置过程奠定基础。

此外，进入脱硫石膏中的汞的存在形态也同样十分重要。汞的存在形态直接决定了汞的迁移转化能力和生物毒性。进入脱硫石膏中汞含量和存在形态直接影响了石膏的处理处置风险。然而当前缺乏在脱硫体系中对相关条件（特别是脱硫浆液条件）对脱硫石膏中汞含量及存在状态的影响研究。

脱硫石膏的主要再利用途径有土壤改良、制作建材如石膏板材、作为水泥添加剂等[71]。我国电气行业 2010 年的统计数据表明，我国的石膏产量为 4.8 亿吨，其中再利用所占的比例约为 68%，而未回用的部分多随机露天堆放[71]。脱硫石膏中的重金属包括汞含量是限制其使用的重要因素之一。在土壤改良过程中，一部分的汞会在雨水淋溶或其他条件的影响下迁移转化进入环境中，含量过高会严重的污染土壤环境[72]。露天随机堆放的脱硫石膏同样会在雨水淋溶的条件下使得一部分的汞进入自然环境中[30]，还会释放进入大气中，其释放量受温度、光照和石膏含湿量等因素影响[19]。脱硫石膏中汞含量过高还会增加石膏在制作石膏板材和用作水泥添加剂过程中汞的二次释放风险[25, 71]及石膏板材成品的汞自然释放风险[73]。在脱硫石膏板材的制作过程中，通常需要控制温度在 128℃ - 163℃ 之间，以使二水石膏  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  脱水生成半水石膏  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ [74]，



该过程会使得大量的汞以零价汞的形式释放出来[24, 25]。而在水泥的制作过程中则会将石膏加热到更高的温度,石膏中的汞会热分解释放进入烟气,形成二次污染[71]。

脱硫石膏中汞的存在形态直接决定了汞的生物毒性和迁移转化能力。汞的生物毒性与存在形态密切相关。汞蒸气和大多数汞盐都是剧毒物质而硫化汞(HgS)、HgSe[75]的毒性却很低。汞的存在形态同样影响汞的迁移转化能力。就热稳定性而言,石膏中不同形态的汞其热稳定性差异巨大。汞的卤化物的热稳定性远低于硫酸汞和汞的氧化物,这与 Lopez-Anton, M. A., et al.[76]的研究一致。就化学稳定性而言, Sun, M., et al.的研究表明,在浸出毒性实验中,汞与有机含硫重金属捕集剂结合产物的浸出量远低于无机汞化物[77],因而更稳定。就溶解度而言, HgS 极难溶于水,而汞的氯化物易溶于水,因而汞的氯化物在堆放和改良土壤的过程中更易于迁移进入环境中。因此,脱硫石膏中汞的存在形态和含量直接影响了脱硫石膏的处理处置,在脱硫浆液条件下研究影响脱硫石膏中汞含量及存在状态的机制将有十分重要的意义。

## 1.6 主要研究内容

基于以上研究背景,本研究主要探究贵州主要燃煤电厂脱硫石膏汞含量及主要存在形态,探究影响脱硫石膏中汞含量及存在形态的原因,为通过控制脱硫过程中相应条件调节脱硫石膏中汞的形态奠定基础。主要研究内容如下:

(1) 通过采集贵州主要燃煤电厂的脱硫石膏、燃煤及脱硫剂等样品，测定脱硫石膏中的汞含量，分析汞的来源，探究脱硫石膏中汞的形态，评估汞的危害，分析燃煤等物料条件对脱硫石膏中汞含量的影响。

(2) 在实验室模拟浆液条件下，探究浆液液相条件对进入脱硫石膏中汞含量及形态的影响，厘清现有燃煤电厂脱硫石膏中汞的主要存在形态形成原因，为脱硫石膏中汞的稳定化奠定基础。

(3) 在浆液体系条件下探究外加重金属捕集剂对脱硫石膏中汞含量的影响，并评估后续脱硫石膏的热稳定性及浸出毒性提供基础，为重金属捕集剂的添加和使用奠定理论基础。

## 第 2 章 实验装置、方法和材料

### 2.1 实验装置及原理

#### 2.1.1 脱硫浆液体系中汞分配评价装置及工作原理

考察汞在脱硫浆液中的分配的实验装置如图 2-1 所示，主要包含双层玻璃反应釜、恒温水浴锅、搅拌装置、载气系统及在线零价汞检测仪等。

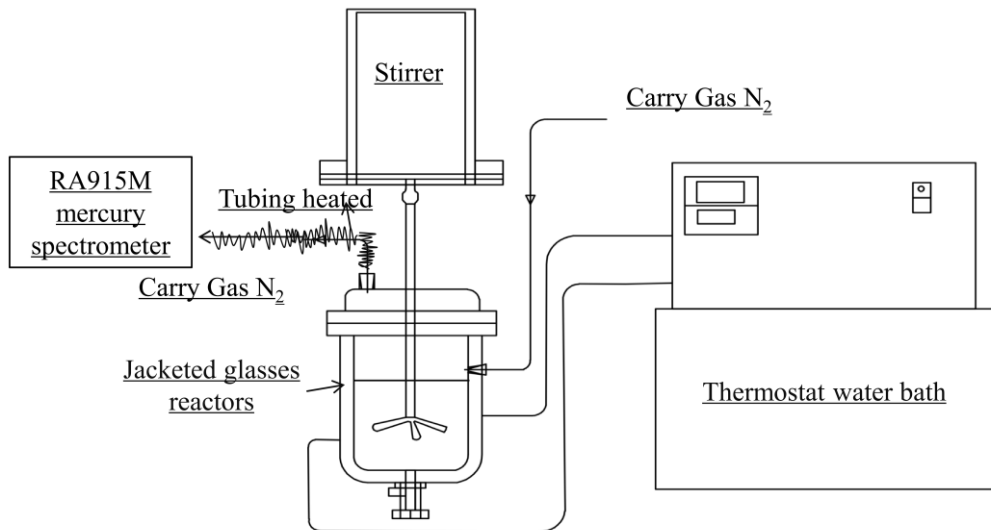


图 2.1 液相二价汞分配影响评价装置示意图

Fig.2.1 Schematic of the lab-device for mercury distribution in simulated slurry

汞的分配在双层玻璃反应釜中进行，釜内浆液加热通过将双层玻璃外层夹套层连接恒温水浴锅进行加热和保温。实验过程中首先将模拟浆液 800mL 放入圆底烧瓶中，开动搅拌器维持搅拌速率为 120 r/min。开动恒温水浴锅以维持恒定的水浴温度。调节质量流量计，维

持 N<sub>2</sub> 流量为 1.5L/min。待温度升高，系统稳定后，调节浆液 pH，然后通过微型蠕动泵将汞迅速注入模拟浆液中。载气 (N<sub>2</sub>) 从液体表面经过，载气流经气体预处理瓶后 (瓶中装有 30% 的 NaOH 溶液，用以过滤酸性气体和水雾)，将从液相逸出的零价载入汞测汞 (俄罗斯 Lumex 公司产的 RA915M 型便携式塞曼汞效应分析仪) 中在线测量。RA915M 测汞仪其内置光程池的检测限最低为 2ng/m<sup>3</sup>。测量后的尾气首先通过 2 个装有 200ml 4%w/v KMnO<sub>4</sub> 和 10%v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液的洗气瓶后再通过一个装有 200g 活性炭的洗气瓶去除尾气中的汞。载气经活性炭吸附处理后排放。

基本实验条件如表 2-1 所示。实验过程中，通过改变加入的组分和液相条件，通过 Hg<sup>0</sup> 检测系统检测还原进入气相的汞量。待实验结束后停止搅拌，将浆液过滤得到脱硫液与固相。固相在 45°C 条件下烘干并检测固相汞含量得到汞在固相的含量。脱硫液清液通过直接检测器汞含量得到汞的液相含量。通过气液固汞含量得到汞在三相的分配及回收率。

表 2.1 考察浆液条件对汞在脱硫浆液中分配影响的基本实验条件  
Table 2.1 basic experimental conditions to investigate the influence of slurry conditions on the distribution of mercury in desulfurization slurry

浆液组成及载气	浓度和条件
硫酸钙	9% (w/v)
亚硫酸钙	1%(w/v)
pH 值	6
Cl <sup>-</sup> 浓度	0.1mol/L
Hg <sup>2+</sup>	250μg/L (汞源为 HgCl <sub>2</sub> )

$\text{SO}_3^{2-}$	10mM
浆液体积	800mL
搅拌速率	60-120r/min

## 2.12 石膏中的汞的热解装置及方法

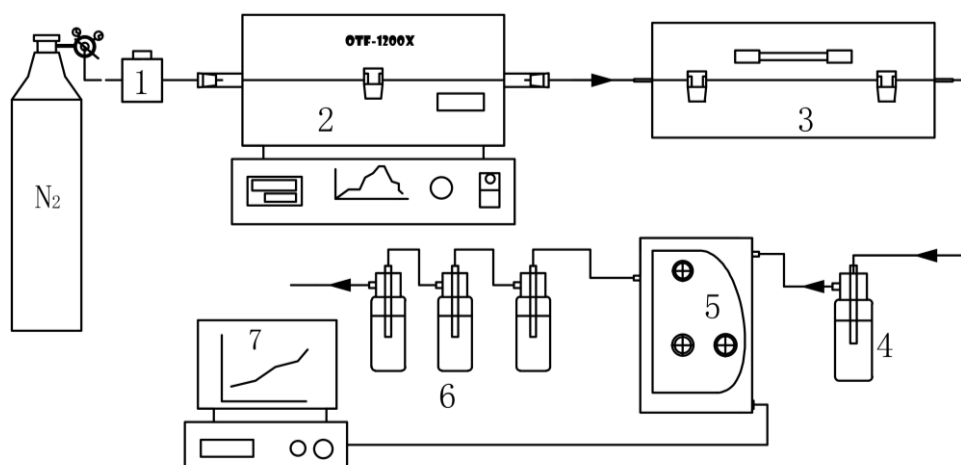


图 2.2 石膏中的汞的热稳定评估装置示意图

(1-质量流量计, 2-程序升温管式炉, 3-800 度恒温加热炉, 4-30% NaOH 溶液, 5- RA915M 测汞仪, 6-尾气处理系统, 7-电脑)

Fig. 2.2 Schematic of the lab-device for evaluate the stability of mercury compounds in gypsum (1- Mass flow meter, 2- Temperature programmed tube furnace, 3-Heating furnace (800°C), 4- 30% NaOH solution, 5- RA-915M Lumex Zeeman portable mercury spectrometer, 6- Tail gas treatment, 7-Couputer)

石膏中汞的热稳定性评估在如图 2.2 所示的汞的热稳定评估装置中进行。该装置由配气系统、程序升温加热炉、800°C 恒温加热炉和零价汞检测及尾气处理系统构成。配气系统由氮气钢瓶和质量流量计构成。程序升温加热炉用以加热含汞石膏样品，800°C 恒温加热炉用以分解程序升温炉中升华出的汞化合物。零价汞检测及尾气处理系统用以检测和含汞尾气。实验开始前首先检查系统的气密性，而后

将一定量含汞石膏样品放入程序升温炉中，设置好升温速率和升温区间，调节质量流量计以维持恒定载气流量，待系统稳定后开始升温，利用测汞仪实时监测载气中的汞浓度的变化，得到脱硫石膏的程序升温热解图谱。

### 2.13 石膏中汞的连续化学提取及浸出毒性评估方法

连续化学提取法是鉴别固体样品中汞形态的重要方法，本研究的连续化学提取法参考 Bian, S., et al[78]提出的改进的 BCR 方法。其具体步骤如下：

(1) 对待测样品均匀分成五份，每份 1g，编号为 1-5。

(2) 将编号 1-5 的脱硫石膏样品分别置于加入 40mL 超纯水的聚乙烯离心管中，并在室温下置于翻转式振荡装置浸提 16h。震荡结束后，将聚乙烯离心管置于离心机中，参数设置为：转速  $n = 1500$  r/min，时间  $t = 20$ min。过滤，将样品编号 1 的滤渣记为滤渣 1（样品编号 2 - 5 的滤渣用于第二步操作），并于干燥箱中 45 °C 干燥，采用固体汞分析仪测量得到样品中汞含量 A 和滤渣 1 中汞含量  $B_1$ ，其差值即为该浸提过程中水溶态汞，即水溶态汞  $F_1 = A - B_1$ 。

(3) 向上一步得到的样品编号为 2-5 的滤渣中加入 40mL  $CH_3COOH$  溶液，置于翻转式振荡装置浸提 16h，离心过滤，将样品编号 2 的滤渣记为滤渣 2（样品编号 3-5 的滤渣用于第二步操作），滤渣 2 于干燥箱中 45 °C 干燥，采用固体汞分析仪测量得到样品中汞含量 A 和滤渣 2 中汞含量  $B_2$ ，其差值即为该浸提过程中水溶态汞和弱酸可溶态汞的和，即  $F_1 + F_2 = A - B_2$ 。则弱酸可提取态  $F_2 = A -$

$B_2 - F_1$ 。

(4) 向上一步得到的样品编号为 3 - 5 的滤渣中加入 40mL 盐酸羟胺溶液，置于翻转式振荡装置中浸提 16 h，离心过滤，将样品编号 3 的滤渣记为滤渣 3（样品编号 4 - 5 的滤渣用于第四步操作），滤渣 3 于干燥箱中 45 °C 干燥，采用固体汞分析仪测量得到样品中汞含量 A 和滤渣 3 中汞含量  $B_3$ ，其差值即为该浸提过程中水溶态汞、弱酸可溶态汞和可还原态汞的和，即  $F_1 + F_2 + F_3 = A - B_3$ 。则可还原态  $F_3 = B_2 - B_3$ 。

(5) 向上一步得到的样品编号为 4 - 5 的滤渣中加入小心 10mL  $H_2O_2$  溶液，消化 1h，水浴加热（90 °C），蒸发至溶液接近完全，冷却至室温，样品编号为 4 的滤渣记为滤渣 4（样品编号 5 的样品用于第五步操作），滤渣 4 在 45 °C 干燥，采用固体汞分析仪测量得到样品中汞含量 A 和滤渣 4 中汞含量  $B_4$ ，其差值即水溶态汞、弱酸可溶态汞、可还原态汞和水浴加热的过程中汞的释放量，即  $F_1 + F_2 + F_3 + C = A - B_4$ 。其中 C 表示在水浴加热的过程中汞的释放量。则  $C = B_3 - B_4$ 。

(6) 向上一步得到的样品编号为 5 的滤渣中加入 40 mL  $CH_3COONH_4$  溶液，置于翻转式振荡装置中浸提 16 h，离心过滤，将样品编号为 5 的滤渣记为滤渣 5，于干燥箱中 45 °C 干燥，采用固体汞分析仪测量样品中汞含量 A 和滤渣 5 中汞含量  $B_5$ ，其差值即为水溶态汞、弱酸可溶态汞、可还原态汞和可氧化态汞的和，即  $F_1 + F_2 + F_3 + F_4 = A - B_5$ 。则可氧化态  $F_4 = (F_1 + F_2 + F_3 + F_4) - (F_1 + F_2 + F_3)$ 。

(7) 滤渣 5 于 45 °C 干燥后，采用固体汞分析仪分析得到残渣

态 F5。

以上步骤均做 3 个平行实验，从而最终获得样品中的水溶态汞（F<sub>1</sub>）、弱酸可提取态汞（F<sub>2</sub>）、可氧化态汞（F<sub>3</sub>）、可还原态汞（F<sub>4</sub>）和残渣态汞（F<sub>5</sub>）。

浸出毒性方法参考国标（HJ/T299-2007）方法，具体步骤如下：

### 1.硫酸硝酸法

硫酸硝酸法以硝酸/硫酸混合溶液为浸提剂，模拟废物在不规范填埋处置、堆存、或经无害化处理后废物的土地利用时，其中的有害组分在酸性降水的影响下，从废物中浸出而进入环境的过程。其具体步骤如下：

（1）浸出剂配制：将质量比为 2: 1 的浓硫酸和浓硝酸混合液加入到试剂水(1L 水约 2 滴混合液)中,使 pH 为  $3.20 \pm 0.05$ 。

（2）将干燥后的固体样品过 9.5mm 孔径的筛，称取 150-200g 样品，置于 2L 提取瓶中，根据样品的含水率，按液固比为 10:1 (L/kg) 计算出所需浸提剂的体积，加入浸提剂，盖紧瓶盖后固定在翻转式振荡装置上,调节转速为  $30 \pm 2\text{r/min}$ ,于  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  下振荡  $18 \pm 2\text{h}$ 。

（3）在真空抽滤装置上装好滤膜，用稀硝酸淋洗过滤器和滤膜，弃掉淋洗液，将前面处理的样品过滤并收集浸出液，于 4℃ 下保存。

### 2.醋酸缓冲溶液法

醋酸缓冲溶液法模拟工业废物在进入卫生填埋场后，其中的有害组分在填埋场渗滤液的影响下，从废物中浸出的过程。

（1）浸出剂配制：加 5.7ml 冰醋酸至 500ml 试剂水中，加



64.3ml 1mol/L 氢氧化钠, 稀释至 1L。配制后溶液的 pH 值应为  $4.93 \pm 0.05$ 。

(2) 将干燥后的固体样品过 9.5mm 孔径的筛, 称取 150-200g 样品, 置于 2L 提取瓶中, 根据样品的含水率, 按液固比为 10:1 (L/kg) 计算出所需浸提剂的体积, 加入浸提剂, 盖紧瓶盖后固定在翻转式振荡装置上, 调节转速为  $30 \pm 2\text{r/min}$ , 于  $23 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$  下振荡  $18 \pm 2\text{h}$ 。

(3) 在真空抽滤装置上装好滤膜, 用稀硝酸淋洗过滤器和滤膜, 弃掉淋洗液, 将前面处理的样品过滤并收集浸出液, 于  $4\text{ }^\circ\text{C}$  下保存。

## 2.2 样品采集区域概况及燃煤电厂脱硫石膏的采集与预处理

贵州是燃煤大省, 电厂发电用煤炭的热能转化为电能, 消耗的煤炭量很大, 所以只有分布在煤炭生产基地才能减少不必要的运输成本, 提高火电厂的经济效益。因此贵州主要的燃煤电厂均分布于贵州主要的煤产地如盘县、金沙等地 (如图 2-3 所示)。这些燃煤电厂的锅炉容量、煤型及污染物控制设备情况如表 2-1 所示, 由表可知所有燃煤电厂燃煤炉型均为煤粉炉, 煤型除野马寨、发耳、黔桂和盘南为烟煤外, 其余均为无烟煤。污染物控制设备均配备除尘、脱硫、脱硝设备, 其中脱硝设备均为 SCR 脱硝, 除尘器除黔北、纳雍、野马寨和黔桂电厂为电袋除尘外, 其余均为电除尘, 脱硫均为钙基湿法脱硫系统。这表明贵州燃煤电厂的污染物控制设备大致一致。

石膏样品、燃煤样品和脱硫剂碳酸钙粉均采集自这些燃煤电厂。每一个电厂脱硫石膏及其他相应样品采集时间约为三天, 为保证脱硫

石膏与燃煤样品之间的相互关联，脱硫石膏、燃煤及碳酸钙粉需要在三天内多次采集，样品采集时间为2018年4月至2018年9月。采集后的样品用塑料袋密封保存，并暂存于装有冰袋的泡沫箱中，采样结束后尽快送回实验室。样品到达实验室后在40°C条件下烘干，之后破碎、研磨过100目筛，而后按采集时间的不同将每一个燃煤电厂采集的同类样品等量均匀混合成3组对应的样品，煤、石灰石和石膏总计99个样品。

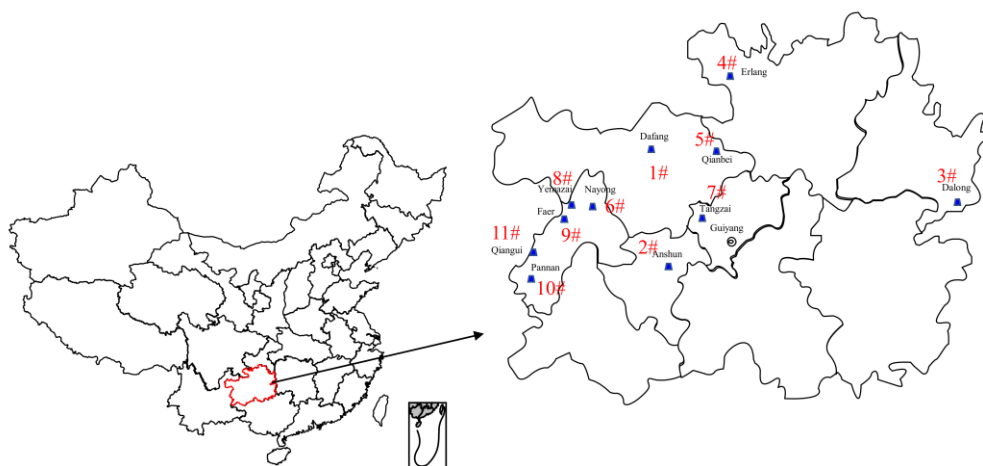


图 2.3 贵州主要的十一个燃煤电厂的分布图

Fig.2.3 locations of 11 power plant surveyed in Guizhou province

表 2.2 贵州主要燃煤电厂的锅炉容量、煤型及污染物控制设备情况表

Table 2.2 The boiler capacity, coal type and pollutant control equipment of major coal-fired power plants in Guizhou

燃煤电厂	炉型	装机容量	煤型	污染物控制设备	
1#	大方	PC	300	anthracite	SCR+ESP+WFGD
2#	安顺	PC	300	anthracite	SCR+ESP+WFGD
3#	大龙	PC	300	anthracite	SCR+ESP+WFGD
4#	二郎	PC	660	anthracite	SCR+ESP+WFGD+WESP
5#	黔北	PC	300	anthracite	SCR+ESP-FF+WFGD
6#	纳雍	PC	300	anthracite	SCR+ESP-FF+WFGD
7#	塘寨	PC	600	anthracite	SCR+ESP+WFGD
8#	野马寨	PC	200	bituminous	SCR+ESP-FF+WFGD
9#	发耳	PC	600	bituminous	SCR+ESP+WFGD
10#	盘南	PC	600	bituminous	SCR+ESP+WFGD

## 2.3 汞及其他元素的测试方法

### (1) 气相汞的测量

气相汞的测量通过将气体通过 RA915M 的外置光程池来直接测定得到。RA915M 是俄罗斯 Lumex 公司生产的一型冷原子吸收测汞仪。由于汞蒸气对 253.7nm 的紫外光存在强烈的吸收作用，且在一定浓度范围内吸光度与汞蒸气浓度成正比，因而通过对吸光度可得出汞的浓度。而 RA915M 型测汞仪利用高频调制的塞曼原子吸收光谱技术 (ZAAS-HFM)，可有效降低背景误差[79, 80]，因而可达极高的测量精度。外置光程池的出厂汞浓度标定如表 2-2 所示，表现出较高的测量精度。

表 2.3 RA915M 型测汞仪的出厂标定数据

Table 2.3 Calibration certificate of Zeeman mercury analyzer RA-915M

标准单元	温度(°C)	计算值 (ng/m <sup>3</sup> )	信号 (ng/m <sup>3</sup> )
1	23	0	0
2	23	3163	3061
3	23	6228	6179
4	23	10576	10193
5	23	21135	20256
6	23	31702	31269

### (2) 液体样品总汞含量的测量

液体样品主要是模拟脱硫浆液中液相汞的部分，由于浆液中含有大量氯离子，样品测量之前需要进行一定的预处理。预处理步骤参考燃煤电厂安大略 (Ontario-Hydro) 法中 KCl 溶液样品的标准消解方

式，具体步骤如下：取 10mL 澄清液加入 50mL 消解管中，滴加少许 5%  $\text{KMnO}_4$  溶液，使溶液呈现紫红色。消解前滴加少许盐酸羟胺溶液，使紫色恰好褪去后，加入 0.5ml 浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、0.25ml 浓  $\text{HNO}_3$  和 2mL 5%  $\text{KMnO}_4$  溶液，混合后放置 15min。然后加入 0.75ml 5%  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  溶液，盖紧瓶盖，置于不超过  $95^\circ\text{C}$  的水浴中加热 2h 后冷却至室温。分析前加入 1ml 10% 的盐酸羟胺溶液以还原过剩的  $\text{KMnO}_4$ ，待  $\text{Cl}_2$  逸出后进入测汞仪测定。经过预处理的液体样品通过北京海光原子荧光光度计（AFS-8530）仪进行测量。

### （3）固体样品中总汞含量的测量

固体样品汞含量通过意大利 Milestone 公司的 DMA80 测汞仪测得。

### （4）燃煤中 Cl 含量的测量方法

燃煤中 Cl 含量的测定方法参考国家标准 GB/T3558-2014《煤中氯的测定方法》，其测试依托遵义市质监院实验平台完成。具体测试步骤如下：煤样经预处理后装入瓷舟中，将瓷舟放入高温燃烧水解装置，在通入氧气与水蒸气的混合气体中充分水解和燃烧，收集冷凝水试液；煤样在水解过程中，煤中氯全部转化为氯化物并定量溶于水中，以银为指示电极，银氯化银为参比电极，用硝酸银电位法直接滴定冷凝液中的氯离子浓度，依据硝酸银标准溶液的浓度量计算出煤中氯的总含量。

### （5）脱硫石膏中 Fe 的测量方法

石膏汇总 Fe 含量的测定同样依托遵义市质监院的实验平台完成

的电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-AES）测得。

## 2.4 实验器材和药品

### 2.4.1 主要的实验器材

实验过程中所使用的主要仪器见表 2.4。

表 2.4 主要实验仪器一览

Table 2.4 General view of the main experimental equipments used

名称	型号	生产厂家
便携式测汞仪	RA915M	俄罗斯 Lumex 公司
直接测汞仪	DMA-80	意大利 Milestone 公司
原子荧光光度计	AFS-8530	北京海光仪器有限公司
离心机	H1850	湖南湘仪实验室仪器开发有限公司
恒速搅拌器	S-40C	上海申胜生物技术有限公司
恒温水浴锅	CH1015	上海平轩科学仪器有限公司
蠕动泵	BT100-1L	保定格兰蠕动泵
程序升温管式炉	OTF-1200X	上海贵尔机械设备有限公司
恒温管式炉	-	订做
pH 计	PHS-3G	上海雷磁仪器厂
紫外可见分光光度计	TU-190	北京普析通用仪器有限公司
转子流量计	LZB-3WB	常州爱德克斯仪器仪表有限公司
烟气分析仪	Testo 350	德国德图公司
磁力加热搅拌器	J02073	泰州市中泰教学设备有限公司
磁力驱动循环泵	MP-15R	温州科威泵业有限公司
电子天平	ML 204	Mettler Toledo 国际股份有限公司
电热恒温鼓风干燥器	LHS-250SC	上海-恒科学仪器有限公司
循环水式多用真空泵	SHB-III	郑州长城科工贸有限公司
防毒面具	3M 6800	汉登实业（上海）有限公司
质量流量计	SY-9312	北京圣业科技发展有限公司

## 2.4.2 主要的实验药品和试剂

实验过程中所使用的主要药品和试剂见表 2.5。

表 2.5 主要的实验药品和试剂  
Table 2.5 General view of the main materials and agents used

名称	分子式	生产厂家	纯度
红色氧化汞	HgO (red)	铜仁化学试剂有限公司	分析纯
黑色硫化汞	HgS (black)	Alfa Aesar 试剂有限公司	分析纯
红色硫化汞	HgS (red)	上海沪试化工有限公司	分析纯
氯化汞	HgCl <sub>2</sub>	上海申博化工有限公司	分析纯
氯化亚汞	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	上海沪试化工有限公司	分析纯
硫酸汞	HgSO <sub>4</sub>	上海沪试化工有限公司	分析纯
亚硫酸汞	Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich 试剂有限公司	96%
氢氧化钠	NaOH	上海国药集团化学试剂有限公司	分析纯
亚硫酸钠	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	上海国药集团化学试剂有限公司	分析纯
二水硫酸钙	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	国药集团化学试剂有限公司	分析纯
二水硫酸钙	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	阿拉丁试剂有限公司	分析纯
亚硫酸钙	CaSO <sub>3</sub>	上海麦克林生物技术有限公司	90%
高氯酸	H <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub>	上海晶纯生化科技股份有限公司	优级纯
硫酸	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	上海国药集团化学试剂有限公司	优级纯
硝酸	HNO <sub>3</sub>	上海国药集团化学试剂有限公司	优级纯
溴化钠	NaBr	上海国药集团化学试剂有限公司	分析纯
碘化钠	NaI	上海国药集团化学试剂有限公司	分析纯
氯化钾	KCl	上海国药集团化学试剂有限公司	分析纯
硫氰化钠	NaSCN	上海晶纯生化科技股份有限公司	分析纯
氯化亚锡	SnCl <sub>2</sub>	上海晶纯生化科技股份有限公司	分析纯
氯化钠	NaCl	上海国药集团化学试剂有限公司	分析纯
硝酸钠	NaNO <sub>3</sub>	上海国药集团化学试剂有限公司	分析纯

硫酸钠	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	上海国药集团化学试剂有限公司	分析纯
盐酸羟胺	H <sub>3</sub> NO·HCl	上海晶纯生化科技股份有限公司	98.5%
重铬酸钾	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	上海国药集团化学试剂有限公司	分析纯
高锰酸钾	KMnO <sub>4</sub>	上海国药集团化学试剂有限公司	分析纯
过硫酸钾	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	上海国药集团化学试剂有限公司	分析纯
高纯氮气	N <sub>2</sub>	广州市谱源气体有限公司	99.99%
高纯氩气	Ar <sub>2</sub>	广州市谱源气体有限公司	99.99%
2,4,6-三巯基均	TMT15	无锡市西漳环保药剂厂	90%
三嗪三钠盐	Na <sub>3</sub> C <sub>3</sub> N <sub>3</sub> S <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O		
二硫代氨基甲 酸盐	DTCR	无锡市西漳环保药剂厂	90%

---

## 第 3 章 贵州省主要电厂脱硫石膏中的汞含量及形态分析

### 3.1 贵州主要燃煤电厂脱硫石膏中的汞含量

贵州主要燃煤电厂脱硫石膏汞含量如图 3.1 及表 3.1 所示。贵州燃煤电厂脱硫石膏含量在 167-1298  $\mu\text{g}/\text{kg}$  之间，平均汞含量为  $579.0 \pm 376.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。其中尤以野马寨电厂的脱硫石膏中汞含量最高，含量为  $1298 \pm 165 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，而黔北电厂汞含量最低，其含量为  $167 \pm 7 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。与其他研究相比 (Table 1-1)，贵州脱硫石膏中的汞含量明显高于美国及西班牙地区。贵州燃煤中的 Cl 显著低于美国及西班牙地区，属于低氯煤[12]。这表明燃煤中的 Cl 对脱硫石膏中汞含量影响有限。Hao, Y., et al. (2016)[21]等多我国全国范围脱硫石膏汞含量分析表明，汞含量在 400 到 600  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的样品数量最多，而大多数 (67%) 的脱硫石膏样品中汞的含量在 200 到 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$  之间，有 30%样品的汞的含量大于 1000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。所采样品中总汞的平均浓度为 868  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，中值为 642  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。且地域差异极大，如山西省的脱硫石膏样品汞含量较高，其平均值可达  $1611.40 \pm 106.65$ 。这表明，贵州省脱硫石膏的汞含量明显低于全国平均值，特别是远低于特定的省份如山西省。

与中国土壤环境质量标准对比，仅有大方电厂的脱硫石膏汞含量接近一级标准范围 ( $<150 \mu\text{g}/\text{kg}$ )。一级标准为保护区自然生态，维持自然背景的土壤限制值。野马寨电厂脱硫石膏中汞含量为 3 级标准 ( $> 1000 \mu\text{g}/\text{kg}$ )，三级标准为保障农林生产和植物正常生长。其余电厂的脱硫石膏处于二级标准(300-1000)，二级为保障农业，维护人体



健康的土壤限制值。这与其他对燃煤电厂脱硫石膏的研究结果一致，大多数脱硫石膏处于土壤环境质量二级标准范围。

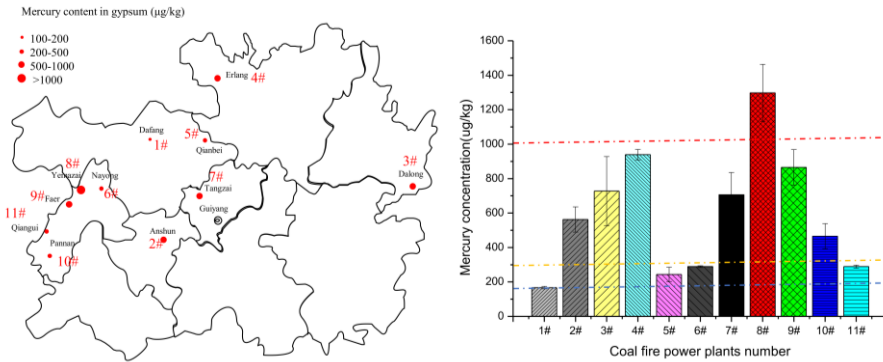


图 3-1 贵州脱硫石膏中的汞含量及相应燃煤电厂分布

Fig.3.1 mercury content in desulphurization gypsum of Guizhou province and the distribution of corresponding coal-fired power plants

表 3.1 贵州主要燃煤电厂脱硫石膏汞含量情况表  
Table 3.1 mercury content in gypsum of Guizhou province

编号	燃 煤 电 厂	脱硫石膏中汞含量			
		Min	Max	Mean	SD
1#	大方	160	176	167	7
2#	安顺	468	642	563	73
3#	大龙	523	1000	727	201
4#	二郎	895	960	939	30
5#	黔北	186	278	243	43
6#	纳雍	283	293	289	5
7#	塘寨	540	832	706	129
8#	野马寨	1163	1482	1298	165
9#	发耳	765	999	865	103
10#	盘南	393	530	465	73
11#	黔桂	283	302	289	9

### 3.2 脱硫石膏中汞的来源分析

脱硫石膏中汞的来源主要来自于燃煤中的汞。煤中的汞含量因产地，煤种及生成年代等的不同而有较大的差异。世界煤汞含量的平均值约为  $0.1\mu\text{g}/\text{kg}$ [81]，而我国煤汞的平均浓度在  $0.15\text{-}0.22\mu\text{g}/\text{kg}$  之间[67, 69, 82]，高于世界平均值，这加剧了我国的燃煤汞污染问题，也增加了脱硫石膏中汞含量风险。在煤燃烧过程中，高于  $800^\circ\text{C}$  的条件下，汞几乎全部以  $\text{Hg}^0$  的形态存在。烟气在管路中流动的过程中，随着温度的降低，一部分的  $\text{Hg}^0$  会逐渐被氧化成为  $\text{Hg}^{2+}$ 。其中汞与烟气中的  $\text{HCl}$  和  $\text{Cl}_2$  反应生成  $\text{HgCl}_2$  是燃煤中零价汞转化为二价汞的主要机制[6, 83, 84]，因此燃煤中的氯的含量会直接影响烟气中二价汞的生成量[85]。 $\text{Hg}^0$  及生成的二价汞（主要是  $\text{HgCl}_2$ ）还会吸附在飞灰和未燃尽碳上形成颗粒态的汞。颗粒的多孔形态及比表面积是影响  $\text{HgCl}_2$  吸附的主要因素。 $\text{HgCl}_2$  呈酸性，易于吸附在碱性位丰富的颗粒表面。烟气组分如  $\text{NO}_2$ ， $\text{O}_2$  也会影响烟气中汞转化，其转化过程如图 3.2 所示。

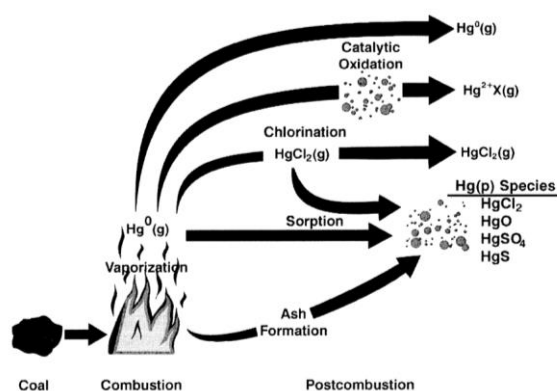


图 3.2 燃煤烟气中汞的转化[86]

Fig.3.2 Mercury transformations in coal combustion flue gas

SCR 系统是实现脱硝的同时催化氧化烟气中的零价汞[87, 88]。因此, 通过改进现有的 SCR 催化剂在保证 SCR 催化性能的同时强化对汞的氧化是当前燃煤烟气协同脱汞技术中的重要技术手段。燃煤烟气中的颗粒态汞易于被除尘设备去除, 而生成的二价汞则会被湿法脱硫系统去除。汞进入脱硫浆液中沉积吸附进入石膏中, 燃煤中的汞是脱硫石膏中汞的重要来源。Cheng 等[89]研究表明脱硫系统能够脱除烟气中的 76% 的 Hg, 其中有 90% 的汞富集在了脱硫石膏中。

此外, 在钙基湿法脱硫系统中, 碳酸钙粉末常作为 SO<sub>2</sub> 吸收剂使用。汞在自然界中浓度不大、但分布很广, 其元素丰度在地壳中占第 63 位, 汞在地壳中的丰度很低, 平均含量 7.0 μg/kg。我国东部岩浆岩从酸性、中性至基性, 汞含量略有增高, 平均 6.9 μg/kg。变质岩与岩浆岩相近, 汞的平均含量 8.6 μg/kg。沉积岩从碎屑岩、碳酸盐岩、泥质岩至硅质岩, 汞含量逐渐增高, 平均 23 μg/kg, 高于岩浆岩和变质岩[90]。这表明, 碳酸钙中的汞同样可能是脱硫石膏中汞的重要来源。贵州省主要燃煤电厂的石灰石中汞含量如表 3.2 所示:

表 3.2 贵州主要燃煤电厂的石灰石汞含量  
Table 3.2 Mercury in limestone from major coal-fired power plants in Guizhou

燃煤电 厂	碳酸钙中的汞 C <sub>ca</sub>				脱硫石膏中的汞 C <sub>g</sub>				1.72×C <sub>ca</sub> /C <sub>g</sub> %
	(μg/kg)				(μg/kg)				
	Min	Max	Mean	SD	Min	Max	Mean	SD	
大方	7	37	19	12	160	176	167	7	19.57
安顺	9	63	25	34	468	642	563	73	7.64
大龙	8	73	43	37	523	1000	727	201	10.17
二郎	11	57	35	13	895	960	939	30	6.41

黔北	7	38	19	25	186	278	243	43	13.45
纳雍	4	18	8	11	283	293	289	5	4.76
塘寨	15	47	35	13	540	832	706	129	8.53
野马寨	11	32	24	10	1163	1482	1298	165	3.18
发耳	5	35	18	24	765	999	865	103	3.58
盘南	7	23	12	23	393	530	465	73	4.44
黔桂	5	21	14	7	283	302	289	9	8.33

由表可知石灰石中的汞在含量可高达  $73 \mu\text{g}/\text{kg}$ , 由于  $1\text{mol CaCO}_3$  可转化成为  $1\text{mol CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 在不考虑汞变化的情况下,  $\text{CaCO}_3$  中的汞是脱硫石膏中汞的 1.72 倍。因此以  $1.72 \times C_{\text{ca}}/C_{\text{g}} (\%)$  作为碳酸钙中汞进入脱硫石膏中的占比标准, 则 石灰石汞含量占脱硫石膏总汞含量范围为 3.18 - 19.57%, 平均占比为  $8.18 \pm 4.87$ , 其中占比最高的燃煤电厂为大方电厂和黔北电厂, 这表明, 石灰石中的汞含量不可忽略, 石灰石中的汞含量是脱硫石膏中汞含量的重要来源。

### 3.3 贵州主要电厂脱硫石膏中汞的稳定性及形态分析

汞脱硫石膏在后续处理处置过程中包括堆放储存、填埋、生产建材、用作农业应用等过程中, 部分汞会迁移到环境中。汞的迁移性能与有毒有害性能与汞在石膏中的赋存形态密切相关。如  $\text{HgCl}_2$  的迁移性能包括热稳定性和浸出毒性和有毒有害性远高于  $\text{HgS}$ 。因此对燃煤副产物中汞的赋存形态研究至关重要。国内外关于固体物质中汞的存在形态的研究方法有多种。其中, BCR 五步连续提取法和程序升温热解法是评估脱硫石膏中汞的重要方法。

### 3.31 脱硫石膏的连续化学提取分析

1993 年欧洲共同体标准局在 Tessier 等人[91]于 1979 年提出的五步逐级浸提法的基础上提出 BCR 五步连续提取法。该方法已广泛应用于土壤和沉积物分析中,侧重于评估汞等重金属的毒性和生物可利用性能。BCR 五步逐级提取法将重金属汞分为五种形态:F1 水溶态、F2 弱酸可提取态、F3 可还原态、F4 可氧化态和 F5 残渣态汞,通过加入不同的浸提试剂模拟在固体和沉积物在不同的环境中重金属的释放潜能[92]。Bloom 等[93]认为其中 F1 形态主要包括  $\text{HgCl}_2$ 、 $\text{HgSO}_4$ 、 $\text{HgO}$  和  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 。F2 形态包括  $\text{HgO}$ 、 $\text{HgSO}_4$  和  $\text{HgAu}$ 。F3 为有机结合态,在脱硫石膏中主要是  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , F4 也称为强络合态的汞,在较强的酸度情况下提取出来,主要包括  $\text{Hg}^0$ 、 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Hg}^0$  ( $\text{Hg}^+$ ) 与金属,而 F5 则认为是  $\text{HgS}$ ,是脱硫石膏中最稳定的状态。然而,由于样品在浸提过程中在暴露于空气中、加入水溶液、 $90^\circ\text{C}$  水浴加热的过程中存在着  $\text{Hg}^0$  的释放,这使得 BCR 方法回收率较低,仅有 50—60%。因此,本研究采用 Bian 等人[78]报道的改进的 BCR 法,具体操作流程如 2.13 节所示。BCR 连续提取法结果如表 3.3 及图 3.3 所示。

表 3.3 脱硫石膏 BCR 提取化学结果表  
Table 3.3 the results of BCR extraction from desulfurized gypsum

编号	燃煤电厂	F1	F2	F3	F4	F5	回收率%
1#	大方	6.31	11.57	5.32	71.63	5.17	97.3%
2#	安顺	5.23	7.42	2.35	74.35	10.65	94.5%
3#	大龙	4.26	2.69	1.46	84.32	7.27	103.2%

4#	二郎	7.96	6.26	5.14	71.69	8.95	101.7%
5#	黔北	9.36	3.53	1.27	71.21	14.63	98.5%
6#	纳雍	9.24	7.56	5.79	65.69	11.72	96.3%
7#	塘寨	9.78	3.68	2.89	64.24	19.41	97.2%
8#	野马寨	7.23	4.36	3.63	70.34	14.44	93.8%
9#	发耳	9.69	9.56	8.86	58.46	13.43	105.7%
10#	盘南	11.69	5.56	5.26	70.79	6.7	109.3%
11#	黔桂	11.45	5.69	3.69	71.12	8.05	98.9%

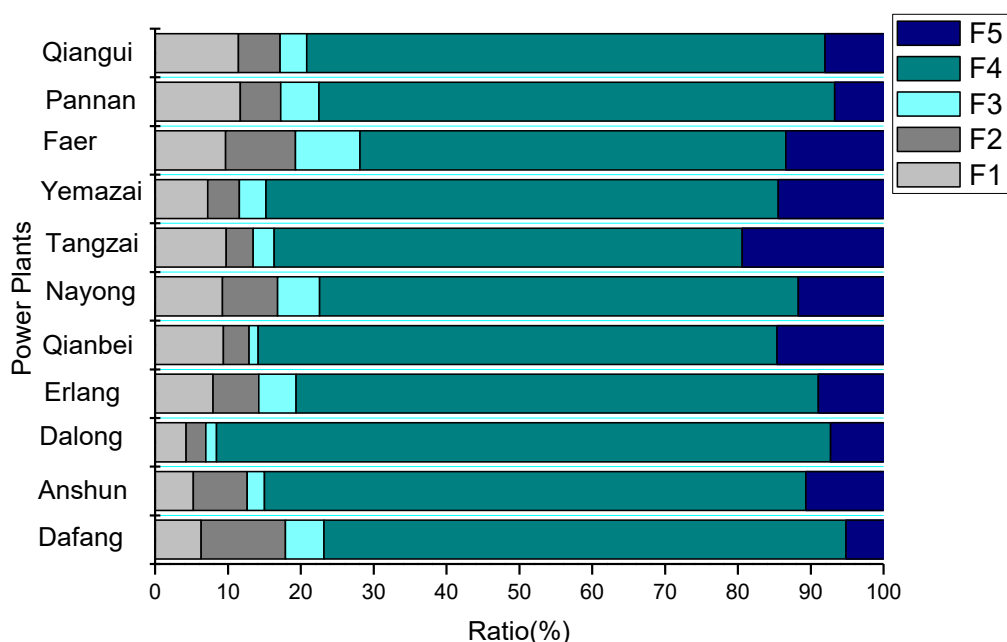


图 3.3 贵州主要燃煤电厂脱硫石膏汞的 BCR 提取结果

Fig.3.3 BCR extraction results of desulfurized gypsum mercury from major coal-fired power plants in Guizhou

由图可知，在贵州省的主要燃煤电厂中，而 F1 和 F2 则为脱硫石膏中最易于迁移的状态，其总和的比例在 6.59–19.25%之间，平均含量为 8.38%，其中发耳电厂的比例最高。F4(可氧化态汞)的含量在汞中的形态最高，比例在 58.46 – 84.32%之间，平均含量为 70.36%。脱硫石膏中稳定态汞 (F4+ F5) (残渣态汞) 的含量在 76.8 – 91.59%

之间，其中尤以大龙电厂的汞含量最高。这表明虽然脱硫石膏中的大部分汞迁移能力较低，脱硫石膏在处理处置过程中仍可能有较大的汞释放风险。

前人的研究表明，F<sub>4</sub> 同样是脱硫石膏中的最主要部分。Al-Abed, S. R., et al. [94]的对美国宾夕法尼亚州的脱硫石膏的化学形态研究表明，脱硫石膏中的汞主要以 F<sub>4</sub> 形态存在 (72.28%)，而 F<sub>4</sub> 和 F<sub>5</sub> 占总汞的比例高达 99.6%。Zhu, Z., et al.[20]对我国七个不同的燃煤电厂的脱硫石膏中汞的化学形态分析表明，F<sub>4</sub> 的百分含量范围为 77.19% - 96.5%，F<sub>4</sub> 和 F<sub>5</sub> 的平均含量可高达 96.25%。Hao, Y., et al.[21]对我国主要燃煤电厂脱硫石膏 BCR 分析结果表明 F<sub>1</sub> + F<sub>2</sub> 的含量范围为 ND - 25.2%，平均含量为 7.4%，F<sub>3</sub> 的含量范围为 ND - 82%，大多数含量低于 10%，F<sub>4</sub> 的含量范围为 10% - 98.5%，超过 84%的样品 F<sub>4</sub> 含量超过 60%。Diao, X., et al.[18]对河北燃煤电厂的脱硫石膏分析表明 F<sub>4</sub> 同样是河北脱硫石膏中的最主要部分。与其他研究相比，贵州不同燃煤电厂的脱硫石膏中汞各部分的含量差异不大，脱硫石膏中的汞 F<sub>4</sub> 的含量有 91%的电厂 (N=11) 汞含量超过 60%。

### 3.32 脱硫石膏中汞的浸出毒性分析

我国脱硫石膏的产量巨大，脱硫石膏主要的处理处置办法以填埋和室外对堆放为主[95]。为进一步确定脱硫石膏中汞在堆放和填埋过程中对环境的可能危害，根据危险废物的鉴别方法 GB-50853-2007，采用硫酸硝酸法 (HJ/T299-2007)，以硝酸硫酸混合溶液为浸提剂，模

拟脱硫石膏在不规范填埋处置、堆存、或经无害化处理后废物的土地利用时，其中的有害组分在酸性降水的影响下，从废物中浸出而进入环境的过程。采用醋酸缓冲溶液法（HJ/T299-2007），以醋酸缓冲溶液为浸提剂，模拟脱硫石膏在进入卫生填埋场后，其中的有害组分在填埋场渗滤液的影响下，从石膏中浸出的过程。浸出结果如下图如下表所示：

表 3.4 脱硫石膏的浸出毒性  
Table 3.4 Leaching toxicity of desulfurization gypsum

燃煤电厂	硫酸硝酸法浸出比例%	醋酸法浸出比例%	硫酸硝酸法浸出浓度 $\mu\text{g/L}$	醋酸法浸出浓度 $\mu\text{g/L}$	浸出毒性标准 $\mu\text{g/L}$	饮用水标准 $\mu\text{g/L}$
大方	3.7	2.4	6.1	3.97		
安顺	5.4	4.1	30.3	22.9		
大龙	7.4	5.0	56.1	37.9		
二郎	8.6	4.8	77.9	43.4		
黔北	12.5	5.6	26.75	11.9		
纳雍	6.1	2.8	15.1	6.9	100	1
塘寨	4.7	2.4	32.2	16.7		
野马寨	2.8	0.79	36.4	10.3		
发耳	6.0	2.9	51.5	24.9		
盘南	5.4	3.5	24.4	15.8		
黔桂	4.8	2.2	13.8	6.3		

由表可知，硫酸硝酸法的汞浸出比例与浸出量远高于醋酸缓冲溶液法，硫酸硝酸法的平均浸出比例为  $6.12 \pm 2.65\%$  远高于醋酸缓冲溶液法 ( $3.3 \pm 1.4\%$ )。其主要原因是硫酸硝酸法模拟的 pH 值远低于醋酸缓冲溶液法，强酸条件有利于石膏颗粒和汞化合物的溶解，使得更多的 Hg 溶出释放。与浸出毒性标准对照表明，所采集的脱硫石膏



样品中的汞浓度均未达到浸出毒性标准,但其浸汞出浓度无论是硫酸硝酸法还是醋酸缓冲溶液法均远高于饮用水源。这表明无论是将脱硫石膏露天堆放或卫生填埋,均应尽量远离水源地地区。否则可能造成严重的水体汞污染。

Sun, M., et al.[23]考察脱硫石膏中汞浸出过程中的影响因素表明脱硫石膏的浸出受液固比、温度及 pH 的影响,其中 pH 是最主要的影响因素, pH 越低,浸出量越大。但值得关注的是 HJ/T 299-2007 的方法均只是针对某一特定的场景来进行模拟,并不能完全反应自然环境中脱硫石膏所遭遇的复杂环境。脱硫石膏的浸出毒性仅考虑脱硫石膏中汞的水溶性及化学浸出性能,在实际过程中汞的还原态及可氧化态存在的部分在自然环境中如在遇到微生物活动产生的氧化还原环境时也可能释放出来,因而脱硫石膏在真实自然环境中汞的释放量可能更多。

### 3.33 脱硫石膏中汞的形态分析

#### 1. 脱硫石膏中汞热释放的标准曲线

脱硫石膏中的热稳定是影响脱硫石膏在后续热处理如石膏板制作过程中汞释放的重要性质,脱硫石膏中的汞主要以无机汞化物为主,尚未见含有机汞等其它汞化物的报道。为分析脱硫石膏中汞的形态,将汞化物与煅烧过后再水化的脱硫石膏均匀混合,放置于程序升温热解炉中,在一定载气流量及升温速率下进行程序升温热解,得到标准汞化物的汞的程序升温热解图谱(如图 3.4 所示)。分析脱硫石膏中

汞的形态即是采集的脱硫石膏在与标准汞化物同样的条件下程序升温热解，得到的图谱与标准图谱对比，确定各自汞化物的比例。

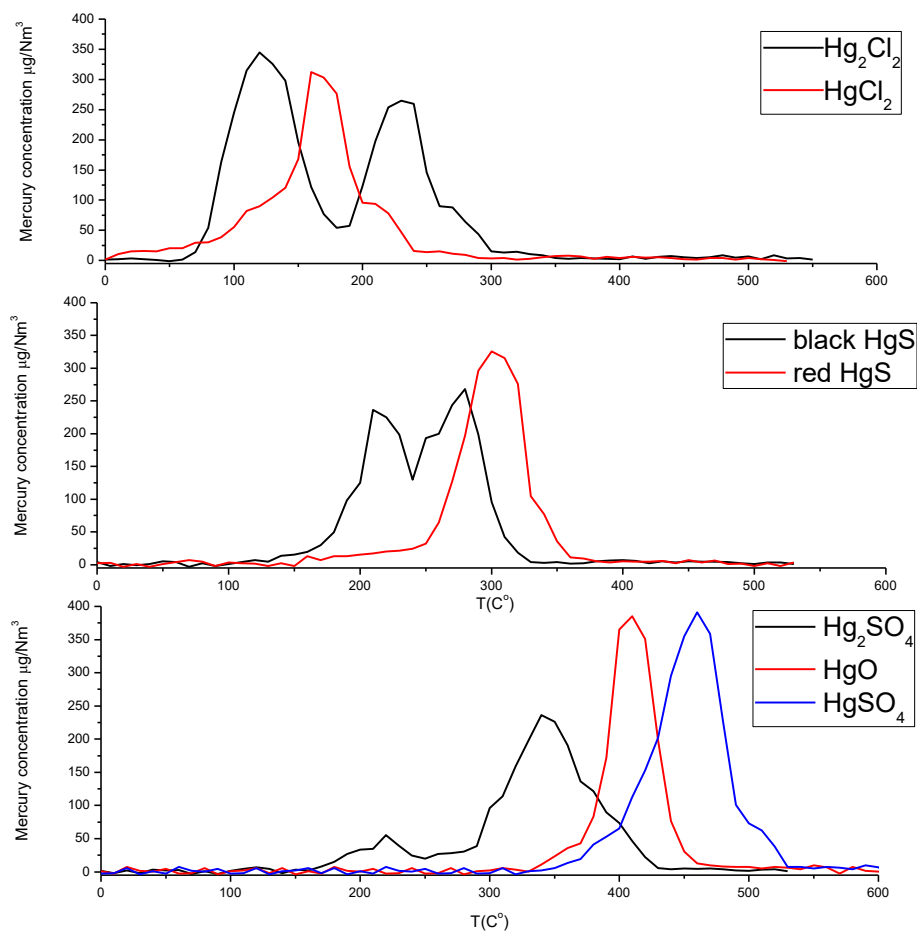


图 3.4 Hg 汞标准物质的热释放曲线  
 $N_2 = 1.5L/min$   $T = 10\text{ }^\circ C/min$   $m = 0.2\text{ g}$   
 Fig.3.4 Heat release curve of Hg standard material

表 3.5 汞标准化合物物质的  $Hg^0$  热释放峰值温度及温度区间

Table 3.5 heat release peak temperature and temperature range of mercury standard compound

汞化物	本研究		Liu, X., et al. (2013)[25]		Zhu, Z., et al. (2016)[20]		Lopez-Anton, M. A., et al. (2010)[76]	
	峰温	区间	峰温	区间	峰温	区间	峰温	区间
$Hg_2Cl_2$	121, 229	70~340	148, 240	120~300	210±5	90~305	80 ± 5;	60~220

							130 ±10	
HgCl <sub>2</sub>	223	60~280	212	170~230	131±9 227±5	85~308	120 ±10	70~220
Black HgS	213,282	140~320	250	200~300	216±2 256±8	170~310	205 ± 5 245 ± 5	170~290
Red HgS	352	270~380	350	330~370	351±5	300~380	310 ±10	240~350
Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	219,340	170~420	145,225	120~265	323±7	200~425	280 ±10	120~480
HgO	503	330~480	325	260~370	527±10	460~550	505 ± 5	430~560
HgSO <sub>4</sub>	552	350~510	400	350~450	567±15	500~600	540 ±20	500~600

从图 3.4 可知，汞化合物标准物质汞分解释放特征峰值温度从高到低的顺序为 HgSO<sub>4</sub> > HgO > Red HgS > Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > Black HgS > HgCl<sub>2</sub> > Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>，其中 HgSO<sub>4</sub> 的热分解温度最高而 Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 的分解温度最低，HgSO<sub>4</sub> 分解温度远高于 Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，HgCl<sub>2</sub> 的分解温度高于 Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>，而红色 HgS 高于黑色 HgS，这与 Liu, X., et al, Zhu, Z., et al. 和 Lopez-Anton, M. A., et al. 的研究基本一致（表 3.5）。但是在分解峰温与温度区间上有一定的差异，如 Liu, X., et al 的研究表明 HgO 与 HgSO<sub>4</sub> 的分解峰温均明显低于其他人的研究，这与载气、气体流速、升温速率、气压等的不同有关。如升温速率增大，峰温与区间均会向温度较大的方向偏移。

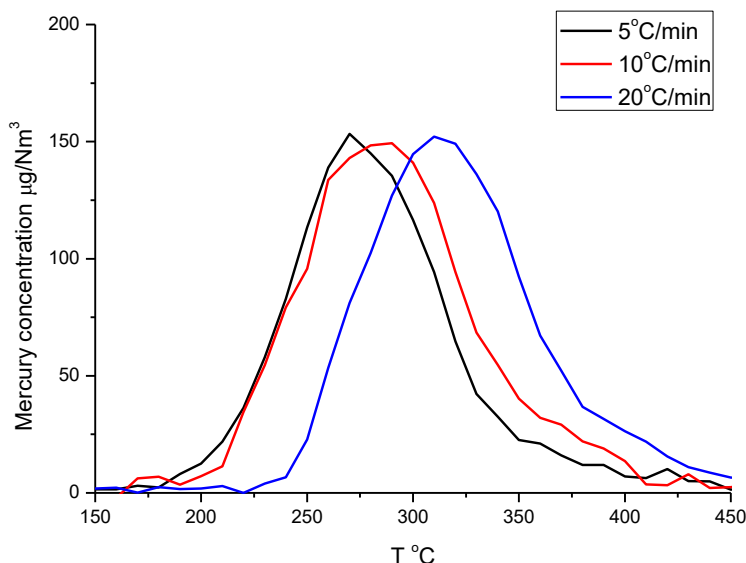
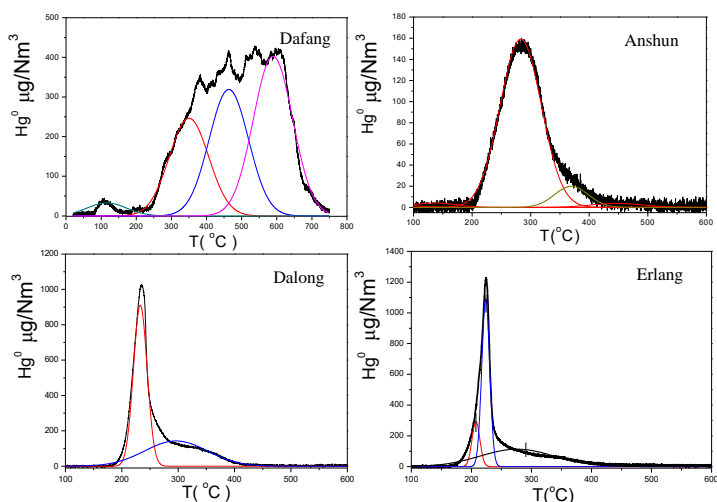


图 3-5 升温速率对脱硫石膏中汞的热释放曲线的影响

Fig.3-5 influence of heating rate on the heat release curve of mercury in desulfurization gypsum

由图 3.5 可知, 对同样的样品, 在一定的条件下其热释放曲线线型基本一致, 但峰值温度与热释放区间会出现偏移, 这表明, 对脱硫石膏的成分解析需要在相同条件下比较。

## 2. 贵州脱硫石膏中汞的程序升温热释放曲线与脱硫石膏中汞的组成



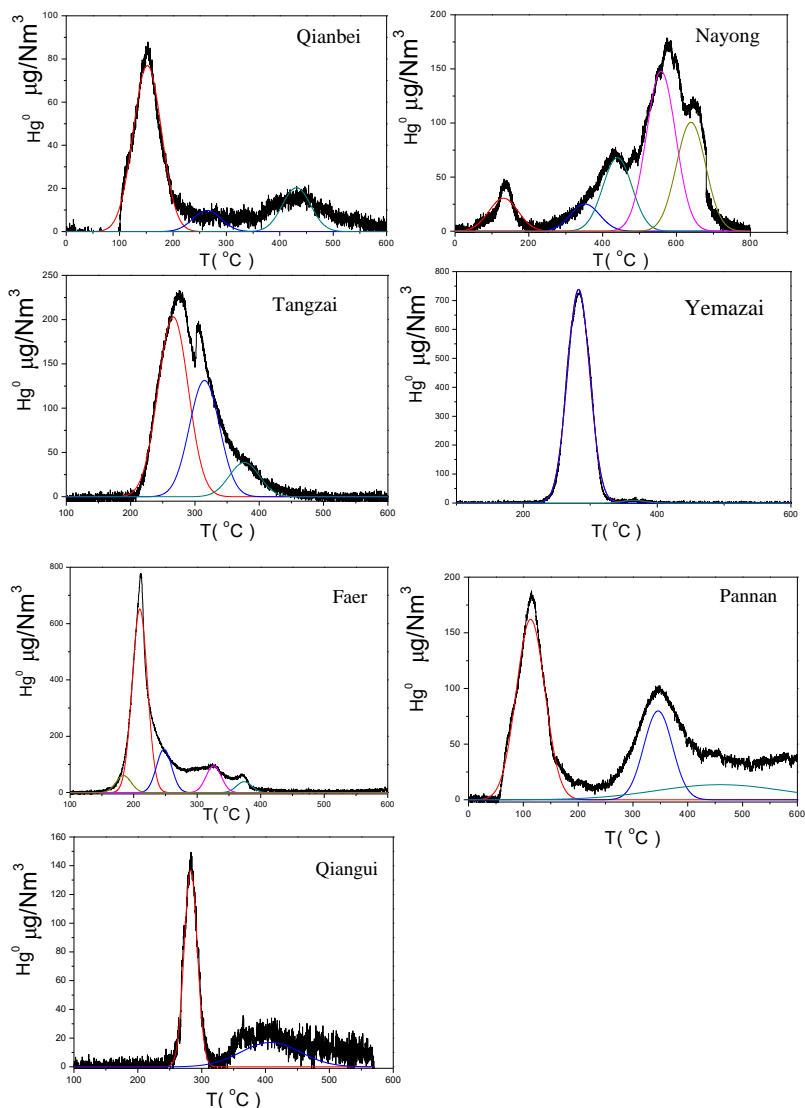


图 3.6 贵州主要燃煤电厂脱硫石膏中汞的热分解图

Fig.3.6 thermal decomposition diagram of mercury in desulfurized gypsum from major coal-fired power plants in Guizhou

贵州主要的十一个燃煤电厂脱硫石膏的热分解图谱如图 3.6 所示，由图可知，不同燃煤电厂的脱硫石膏图谱有较大的差异，其中，大方与纳雍燃煤电厂的石膏汞的热分解温度较高，与标准物质热分解图谱对照分峰表明，大方电厂与纳雍电厂中热分解温度较高的红色  $\text{HgS}$ 、 $\text{HgO}$  与  $\text{HgSO}_4$  的比例较高，而热分解温度较低的  $\text{HgCl}_2$  与  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$

的比例则较低。对照汞标准物质对脱硫石膏的热解图谱分峰 (PeakFit 分峰软件 4.12) (图 3.7) 表明在所有的燃煤电厂中, 脱硫石膏中的汞主要以  $\text{HgCl}_2$  和黑色  $\text{HgS}$  的形式存在, 其中黔北电厂的  $\text{HgCl}_2$  的比例最高, 而安顺电厂的黑色  $\text{HgS}$  比例最高, 这与其他研究者对脱硫石膏中汞存在形态研究结果一致。Liu, X., et al.[25]对我国 9 个燃煤电厂的程序升温热解结果表明  $\text{HgCl}_2$  和黑色  $\text{HgS}$  是脱硫石膏中汞的主要存在形态。Rallo, M., et al.[24]对西班牙的两个燃煤电厂的程序升温热解结果同样表明两个电厂脱硫石膏中的汞分别主要以  $\text{HgS}$  和  $\text{HgCl}_2$  为主。Zhu, Z., et al.[20]同样对我国主要燃煤电厂的脱硫石膏程序升温热解表明黑色  $\text{HgS}$  是脱硫石膏中汞的主要存在形态。

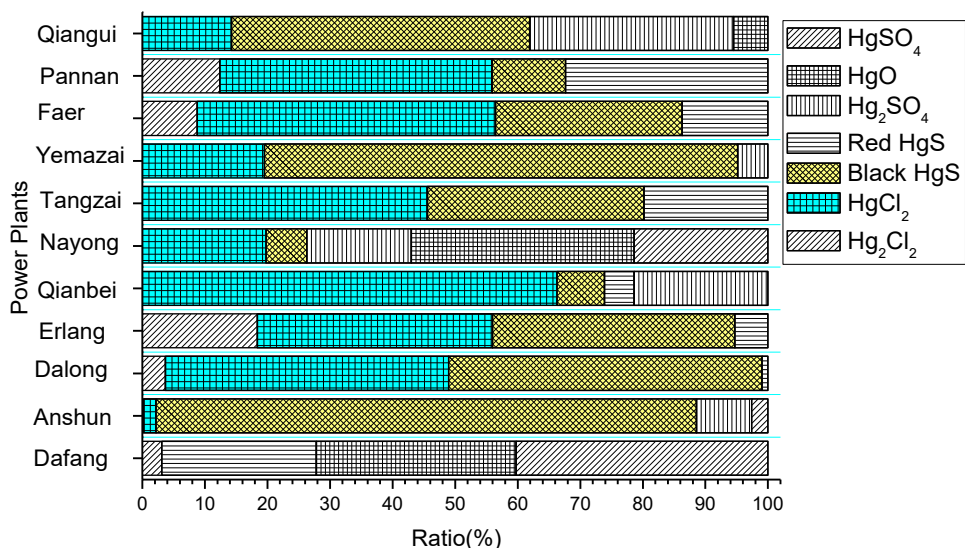
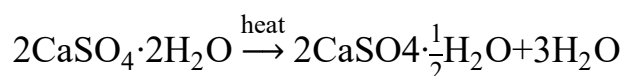


图 3.7 脱硫石膏中的形态分配图  
Fig.3.7 Mass distribution of different mercury compounds

### 3.34 脱硫石膏中汞的热稳定性评估

利用脱硫石膏制作石膏板材是脱硫石膏资源化利用的重要途径。2005 年，美国脱硫副产物的回用中有近 70%回用量为石膏板材的制作。脱硫石膏板材占石膏板材市场份额的近 30%[74]。制作石膏板材的过程是升温脱去石膏中的部分水生成半水石膏的过程，其反应方程式下：



该过程的温度通常控制在 128°C 至 163°C 之间。温度过低，结合水的释放过程缓慢，而过温度过高则会使得半水石膏转化为无水石膏 [74]。

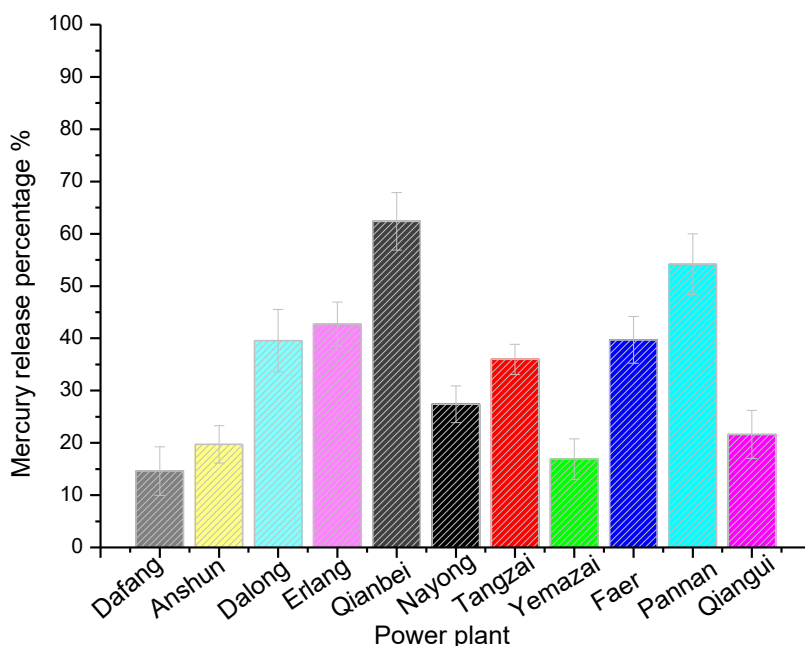


图 3.8 模拟石膏板材制作过程中汞的释放率

Fig. 3.8 the mercury release ratio during simulates wallboard production process

对石膏板材制作过程中石膏中汞的热稳定性评估在程序升温炉

中进行，其操作过程是以 10°C 的升温速率升温至 120°C，而后为防止快速升温，以 2°C 的升温速率升至 160°C，维持两小时，测得该过程汞的释放量，计算其脱硫石膏损失的总汞的比例。其结果如下图 3.8 所示。由图 3.8 可知，在模拟石膏板制作过程中，脱硫石膏中汞的释放比例在 11.6%-58.7%之间。其中大方电厂的脱硫石膏中汞的释放比例最低，而盘南电厂脱硫石膏汞的释放比例最高。平均汞释放比例约为 33.4%。这与 Liu, X., et al.[25] 的研究结果类似，汞的释放率在 13%-51.6%之间。从温度对照汞的热释放标准图谱可知，脱硫石膏中的汞在模拟石膏板材制作过程中主要可能释放的汞为  $\text{HgCl}_2$  和  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 。 $\text{HgCl}_2$  和  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  占总汞比例与释放比例与含量相关性如下图 3.9 所示。由图 3-9 可知，汞的释放比例与  $\text{HgCl}_2$  和  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  占总汞比例成明显的正相关， $R^2 = 0.844$ ，这也与 Liu, X., et al.[25] 的研究结果一致。

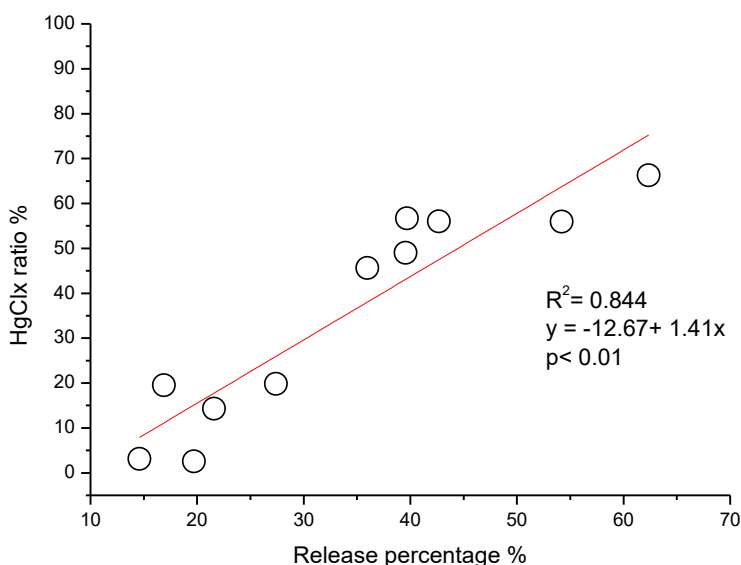


图 3.9 脱硫石膏中  $\text{HgCl}_2$  和  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  占总汞比例与汞释放比例的相关性



Fig. 3.9 correlation between the proportion of  $\text{HgCl}_2$  and  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  in total mercury in desulfurization gypsum and the ratio of mercury release

### 3.4 脱硫石膏中汞含量与煤及石膏特性研究

燃煤是脱硫石膏中汞的主要来源，燃煤中的汞在燃烧过程中转化为零价汞 ( $\text{Hg}^0$ )、颗粒态汞 ( $\text{Hg}^p$ ) 和二价汞 ( $\text{Hg}^{2+}$ )，在燃煤烟气排放过程中，污染物控制设备会去除部分的汞。其中湿法脱硫系统可将燃煤烟气中的二价汞去除，二价汞的去除效率可高达 90%，进入脱硫浆液中汞还会再还原进入烟气中[60]，未还原的部分一部分以络合物的形式存在于液相，而另一部分进入脱硫石膏中。因此，有必要厘清脱硫石膏中的汞与燃煤特性及浆液中重要元素的相关的相关性。

#### 3.4.1 脱硫石膏中汞与燃煤汞的相关性

脱硫石膏中的汞与燃煤汞的相关性如图 3.10 所示，由图可知，脱硫石膏中的汞与燃煤中的汞存在一定的相关性，燃煤中的汞一定程度上影响了脱硫石膏中的汞含量，但相关系数仅为  $r^2 = 0.15$ 。这表明燃煤中的汞不是脱硫石膏中汞的主要决定因素，脱硫石膏中的汞受多种因素影响，如燃烧条件、燃煤中其他元素含量和脱硫浆液条件的影响。

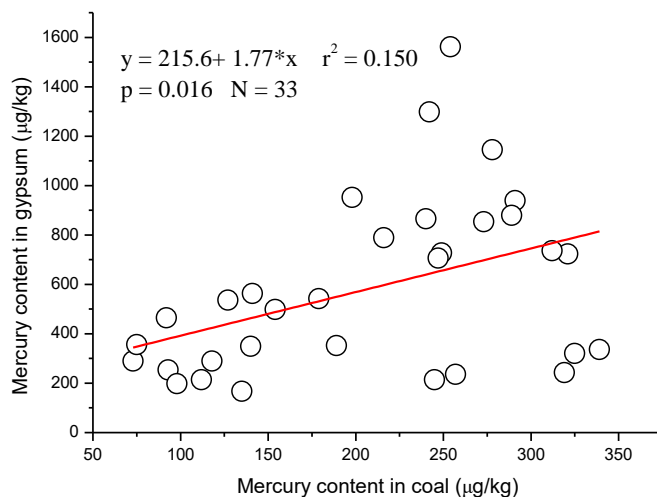


图 3.10 脱硫石膏中的汞与煤汞的相关性图

Fig.3.10 Correlation between mercury concentrations in gypsum and mercury content in coal for all 11 power plants

### 3.42 脱硫石膏中的氯与汞的相关性

燃煤中的氯是影响燃煤烟气中汞的形态及汞在污染物控制设备中去除效率的重要因素。燃煤中的 Cl 含量与脱硫石膏中汞的含量的相关性如图 3.11 所示，由图可知燃煤中的 Cl 含量与脱硫石膏中的汞含量呈较好的相关性 ( $r^2 = 0.452$   $p < 0.01$ )。这表明燃煤中 Cl 含量的增加，增加了汞进入脱硫石膏的可能性。

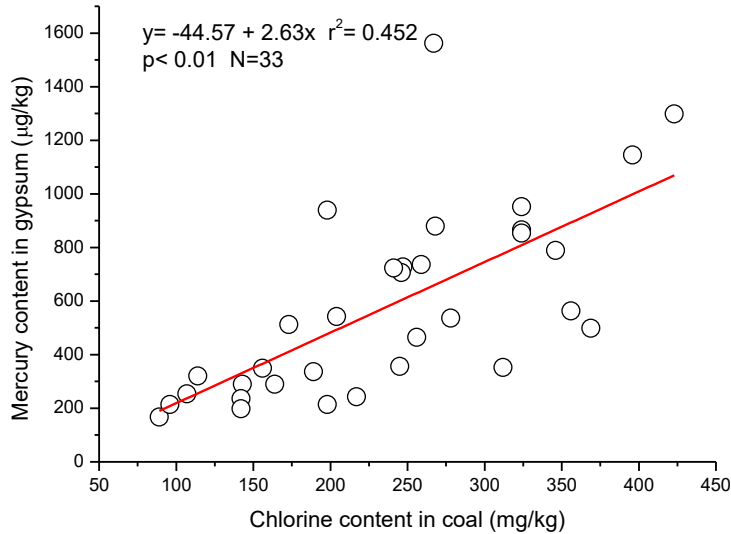


图 3.11 脱硫石膏中的汞含量与 Cl 的相关性图

Fig.3.11 Correlation between gypsum mercury concentrations and chlorine content in coal for all 11 power plants

Cl 是燃煤中最活跃的元素之一，在煤燃烧过程中，当温度达到 300 - 600°C，有超过 90%的 Cl 转化为 HCl 气体[96]，汞可与烟气中的含氯自由基和 HCl、Cl<sub>2</sub> 等含氯气体发生均相或非均相反应生成 HgCl<sub>2</sub>[6]。由于湿法脱硫系统具有协同脱除气相二价汞的能力，Cl 的存在促使了 HgCl<sub>2</sub> 的生成，从而增加了湿法脱硫系统对汞的捕集，使得更多的汞进入到脱硫石膏中。这也与脱硫石膏中汞的程序升温热解结果一致，HgCl<sub>2</sub> 和 Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 是脱硫石膏中汞的主要形态之一。此外，由于汞进入脱硫石膏中受众多因素的影响，脱硫石膏中的汞与还与污染物控制设备类型、炉型及操作条件以及污染物控制设备及操作条件有关，因此，脱硫石膏中的汞与燃煤中的 Cl 含量仅存在一定程度的相关性。Diao, X., et al. [18]对河北 11 个燃煤电厂煤 Cl 含量分析则表明脱硫石膏中的汞与煤中 Cl 含量并无直接的相关性。其可能原因是受其他因素影响较大，干扰了石膏汞含量与煤中 Cl 含量的分析，如

脱硫石膏中的汞主要以 HgS 为主，燃煤中 Cl 含量对脱硫石膏中的汞影响较小。Sun, M., et al. [30]通过对浙江燃煤电厂的脱硫石膏中分析则表明煤中 Cl 的含量可能对脱硫石膏中可溶性汞的含量有直接的影响，这与本研究的研究结果一致。

### 3.43 脱硫石膏中的汞与铁含量的相关性

铁元素是脱硫石膏中含量较多的元素之一，脱硫石膏中铁元素与汞含量的相关性如下图所示。

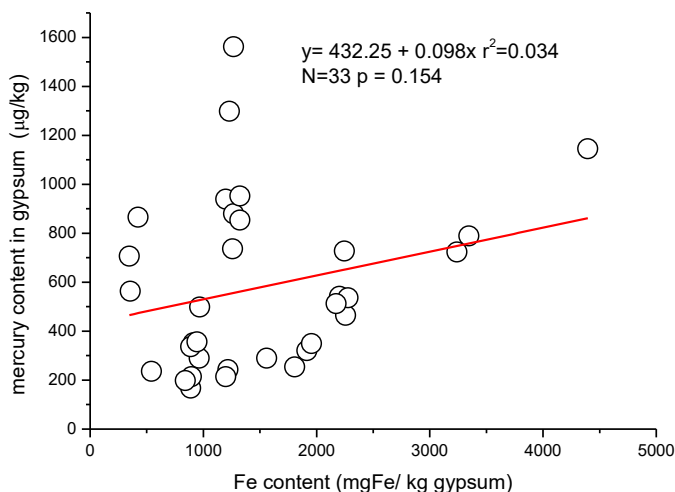


图 3.12 脱硫石膏中的 Hg 含量与石膏中 Fe 含量的相关性图

Fig. 3.12 correlation between Hg content and Fe content in desulfurization gypsum

由图 3.12 可知，对 33 个石膏样品的汞含量与石膏中的 Fe 含量分析表明，脱硫石膏中的铁含量与汞含量并无显著的相关性（相关系数  $r^2 = 0.034$ ， $p = 0.154$ ）。Kairies, C. L.[28]的研究表明脱硫石膏中的汞主要蓄积在脱硫石膏的富铁相中（iron-rich phase）而不是蓄积在脱硫石膏的细颗粒中，脱硫石膏中的铁与汞存在显著的相关性。这一结论与本研究的结果不太相符，其可能原因是脱硫石膏中的铁主要来源

于脱硫剂碳酸钙，不同来源的碳酸钙中含铁的形态不同导致其与汞的相关性较弱。

### 3.5 贵州脱硫石膏的最终去向分析

我国燃煤电厂排放的脱硫石膏主要用做水泥缓凝剂和制作石膏板材，同时在建筑石膏、粉刷石膏、胶凝材料方面也得到应用，但都未得到规模化生产。作为土壤改良剂还处在实验阶段。如太原第一热电厂和华能阳逻电厂的脱硫石膏主要用以生产建筑石膏，加工工艺采用两步煅烧法，第一步先将脱硫石膏在烘干机内烘干，使其含水率在1%，第二部将烘干的脱硫石膏送入沸腾炉煅烧成建筑石膏。华能珞璜电厂、国华北京第一热电厂的脱硫石膏主要用来制作石膏板材[97]。脱硫石膏制备石膏砌块、石膏条板及粉刷石膏都要以建筑脱硫石膏( $\beta$ 型半水石膏)为主要原料，脱硫石膏只有当做水泥缓凝剂时才不需要加工煅烧，当用作建筑石膏时，必须先进行干燥、煅烧、粉磨等工艺。2010年江苏省电力行业脱硫石膏综合利用率达到98.9%，江苏脱硫石膏主要利用途径有以下三大类：建筑石膏板材、石膏砌块（51%，194.5万吨），工业用水泥缓凝剂（25.7%，98.03万吨）和铺路、农业土壤改良及其他（26.3%，万吨）[34]。为考察脱硫石膏中汞的去向，对贵州省脱硫石膏中汞的去向分析尤为必要。贵州燃煤电厂脱硫石膏也在积极的寻求资源化利用的途径，如19年2月黔西电厂脱硫石膏综合利用项目正式签约，安顺，黔桂等电厂的脱硫石膏均以售卖形式进行资源化利用。贵州地处中国的西南部高原地区，天然石膏资源丰

富，能源需求量小，环保要求不高。由于脱硫石膏不能在诸如运输距离等方面与天然石膏进行成本上的竞争，墙板生产所要求的脱硫石膏纯度不能保持恒定且当地的天然石膏供应已为当地的企业所接受，这使得脱硫石膏的处置方法基本全部以抛弃为主。通过调查初步结果表明脱硫石膏抛弃法所占比例 40%，其余部分通过售卖转包等所占比例约为 60%，其中用以制作石膏板材的部分约占 45%，其余 15%用以制作石膏板材，则脱硫石膏中汞的最终去向如下表所示。

表 3.6 不同处置途径贵州省脱硫石膏中汞的释放比例  
Table 3.6 mercury release ratio of desulphurization gypsum in different disposal ways in Guizhou province

脱硫石膏的利用途径	固定汞的比例	易于释放的汞的比例
抛弃法主要是露天堆放	37.55%	2.45%
制作石膏板材与建材	29.97%	15.03%
用以水泥缓凝剂	14.51%	0.50%
合计	82.03%	17.97%

由表可知，脱硫石膏中易于释放的比例高达近 18%，且对于抛弃法主要是露天堆放以及用以水泥缓凝剂的脱硫石膏只考察了其一次浸出的过程，在自然环境中，脱硫石膏中的汞会不断释放，其释放比例可能远远高于表中所示值。且鉴于获取资料途径有限，对于脱硫石膏的综合利用途径调查过于粗糙，表 3.6 结果仅作为一定程度下的参考值。

### 3.6 本章小结

本章通过采集贵州主要燃煤电厂脱离石膏、燃煤和脱硫剂，分析

脱硫石膏含量、汞形态、热稳定性、浸出毒性，分析脱硫石膏中汞的来源，探究脱硫石膏中汞与燃煤之间的相关性，主要结论如下：

(1) 结果表明贵州脱硫石膏中的汞含量为 167 - 1298  $\mu\text{g}/\text{kg}$  之间，平均汞含量为  $579.0 \pm 376.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，低于全国平均水平值，尤其低于山西等特定省份。

(2) 对脱硫石膏的改进 BCR 五步逐级提取法结果表明在贵州省脱硫石膏中最易于迁移的水溶态、弱酸可提取态状态的比例在 6.59 - 19.25%之间，平均含量为 8.38%。可氧化态汞的比例最高，含量在在 58.46 - 84.32%之间，平均含量为 70.36%。浸出毒性分析表明硫酸硝酸法的汞浸出比例  $6.12 \pm 2.65\%$  远高于醋酸缓冲溶液法 ( $3.3 \pm 1.4\%$ )，浸出浓度远高于饮用水限值标准。

(3) 通过程序升温热解的分析表明，贵州脱硫石膏中的汞主要为  $\text{HgS}$  和  $\text{HgCl}_x$  ( $\text{HgCl}_2$  和  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) 为主，热稳定分析表明在模拟石膏板制作过程中汞的释放率在释放比例在 11.6%-58.7%，平均热释放率在 33.4%之间，且汞的热释放量与汞的氯化物的含量密切相。

(4) 对脱硫石膏中汞的来源分析表明，脱硫剂碳酸钙是脱硫石膏中汞的重要来源，脱硫剂碳酸钙中的汞含量占脱硫石膏中的比例在 3.18 - 19.57%之间，平均占比为  $8.18 \pm 4.87$ 。

(5) 通过与燃煤性质的相关性分析表明，脱硫石膏中的汞含量与燃煤汞含量相关性不大，但与燃煤中的 Cl 含量存在一定的相关性 ( $r^2 = 0.452$   $p < 0.01$ )。主要原因是燃煤中的 Cl 含量一定程度上决定了进入脱硫石膏中的汞含量。脱硫石膏中的汞与脱硫石膏中的铁含量相关

性较弱。

(6) 对脱硫石膏的最终去向分析表明，贵州脱硫石膏中的汞在处理处置过程中易于释放的比例至少高达 18%。对于燃煤电厂汞的超低排放目标而言，脱硫石膏的处理处置中汞的释放风险可能一定程度上削弱该目标的达成。



## 第 4 章 浆液条件对石膏中汞含量的分配规律影响研究

燃煤中的汞主要以较为稳定的汞如  $\text{HgS}$  或与  $\text{FeS}_2$  伴生的汞为主，在煤燃烧过程中，一部分伴汞随着灰与渣的形成，直接存留于底渣和飞灰中。另一部分汞在火焰高温高于  $800^\circ\text{C}$  的条件下，几乎全部以  $\text{Hg}^0$  的形态存在下，并以  $\text{Hg}^0$  的形态释放至烟气。随着烟气流出炉膛并在烟道中流动，烟气温度逐渐降低。一部分汞通过物理、化学吸附及化学反应等途径吸附于飞灰上形成颗粒态的汞，汞的化学组成包括  $\text{HgCl}_2$ 、 $\text{HgO}$ 、 $\text{HgSO}_4$  和  $\text{HgS}$  等。另一部分的汞受到飞灰颗粒表面物质的催化氧化作用，氧化成气态二价汞的化合物  $\text{Hg}^{2+}\text{X}$ 。烟气中的  $\text{Hg}^0$  还会被烟气中的含氯物质氧化形成  $\text{HgCl}_2$ [98]。其中汞的氯化物被认为是燃烧后烟气中氧化汞的主要形态[6]。Li, C., et al.[99]的研究表明，从燃烧炉中流出的烟气主要以  $\text{Hg}^0$  为主， $\text{Hg}^0$  的比例高达 76.48%， $\text{Hg}^{2+}$  的含量约为总汞含量的 1/5，颗粒态汞的含量较小，仅为 3.9%。当烟气通过 SCR 再进入湿法脱硫系统前， $\text{Hg}^{2+}$  所占的比例可高达 91.63%，这表明 SCR 系统具有高效的零价氧化能力[100]。

湿法脱硫系统同时具有对二价汞的脱除能力，二价汞在湿法脱硫系统中的脱除能力可高达 90%[101]，SCR 对  $\text{Hg}^0$  的高效氧化能力为湿法脱硫系统强化脱汞、协同脱汞提供了良好的便利的条件，也增大了汞进入脱硫石膏的风险。贵州主要燃煤电厂的污染物控制设备配备基本一致（表 2-2），因此可忽略脱硫设备的影响。这使得进入脱硫浆液中的汞在脱硫石膏中的分配对脱硫石膏中汞含量和存在形态的影响尤为重要，因此有必要系统研究在脱硫浆液中的各种条件对汞分配

的影响。考察浆液条件对石膏中汞含量的分配规律影响研究在如图 2-1 所示的实验装置中进行，基本实验条件如表 2-1 所示。

### 4.1 汞形态对汞分配的影响

燃煤烟气中的二价汞主要以  $\text{HgCl}_2$  的形式存在，许多研究者在研究湿法脱硫系统中汞的分配中皆以  $\text{HgCl}_2$  作为模拟汞源，但进入不排除进入脱硫系统中仍有其他形态的汞存在。不同形态的汞进入脱硫浆液中汞的分配如下图所示。由于不同形态的汞在水中的溶解度不同，汞的添加以固态形式添加进入模拟脱硫浆液中，结果如图 4-1 所示。

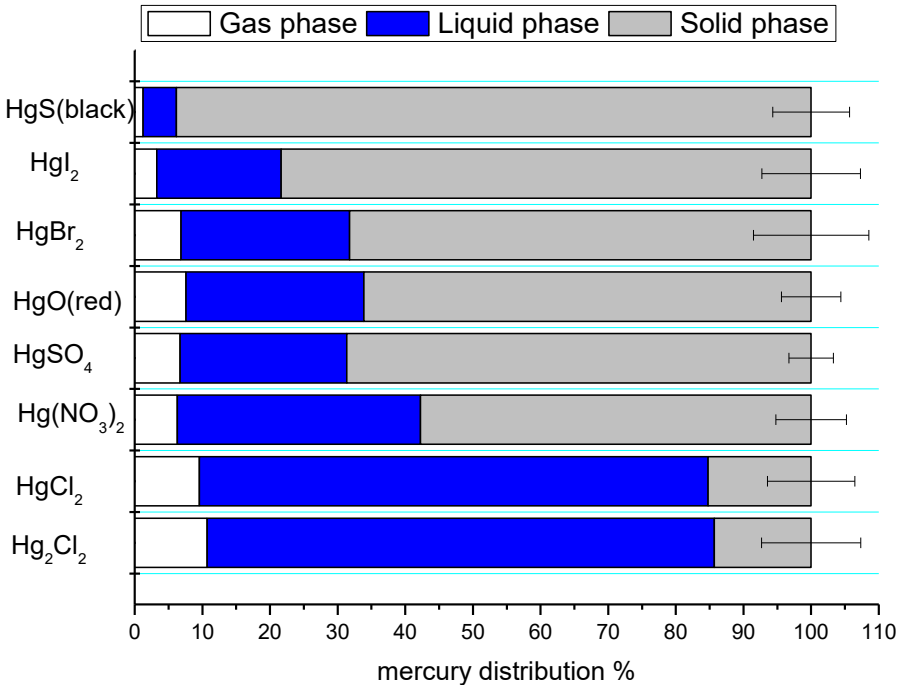


图 4.1 不同形态汞对气液固分配的影响

实验条件：T=40°C  $\text{CaSO}_3 = 1\% (\text{m/m})$   $\text{CaSO}_4 = (9\% \text{m/m})$   $\text{Cl}^- = 0.1 \text{mol/L}$   $\text{Hg}^{2+} = 250 \mu\text{g/L}$  搅拌速率 60r/min pH = 6

Fig.4.1 effects of different forms of mercury on gas-liquid-solid distribution  
 由图 4.1 可知，除汞的氯化物和溴化物外，其他种类的汞化物进

入脱硫浆液中主要沉积于脱硫石膏中。其中，尤以硫化汞在石膏中沉积的比例最大。这主要与汞化物的溶解度等物理性质化学性质有关系。进入脱硫浆液中的汞可以分为三类，一种是可溶性的汞化物，以  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  和  $\text{HgCl}_2$  为代表，这类汞化物进入脱硫浆液中主要以络合物的形式存在于脱硫浆液中。一类是脱硫浆液中不稳定的化合物，以  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{HgSO}_4$  为代表，该类汞化物进入脱硫浆液中可能会发生分解，其中硫酸汞在典型脱硫浆液条件下可分解形成碱式盐和硫酸。而硝酸汞可溶于少量水和稀酸，在典型脱硫浆液条件下则会生成碱式盐沉淀。这类汞化物有一定的比例可与脱硫浆液中的  $\text{Cl}^-$  等离子发生相互作用。因此，液相也有一定比例的汞存在。而最后一类是在脱硫浆液体系中难溶解的化合物，该类化合物主要有  $\text{HgO}$ 、 $\text{HgBr}_2$ 、 $\text{HgI}_2$  和  $\text{HgS}$ ，他们在典型脱硫浆液条件下微溶或不溶，因此直接沉积进入脱硫石膏中。

## 4.2 操作条件对汞分配的影响

### 4.2.1 时间影响

由于进入脱硫系统的二价汞主要是  $\text{HgCl}_2$ ，因此本研究以  $\text{HgCl}_2$  为汞源，在模拟浆液中考察脱浆液停留时间对汞进入脱硫石膏中汞含量的影响。脱硫浆液在塔内的停留时间通常为 10 - 25h，实验时间稍微加长，最大停留时间为 32h。结果如图 4.1 所示。

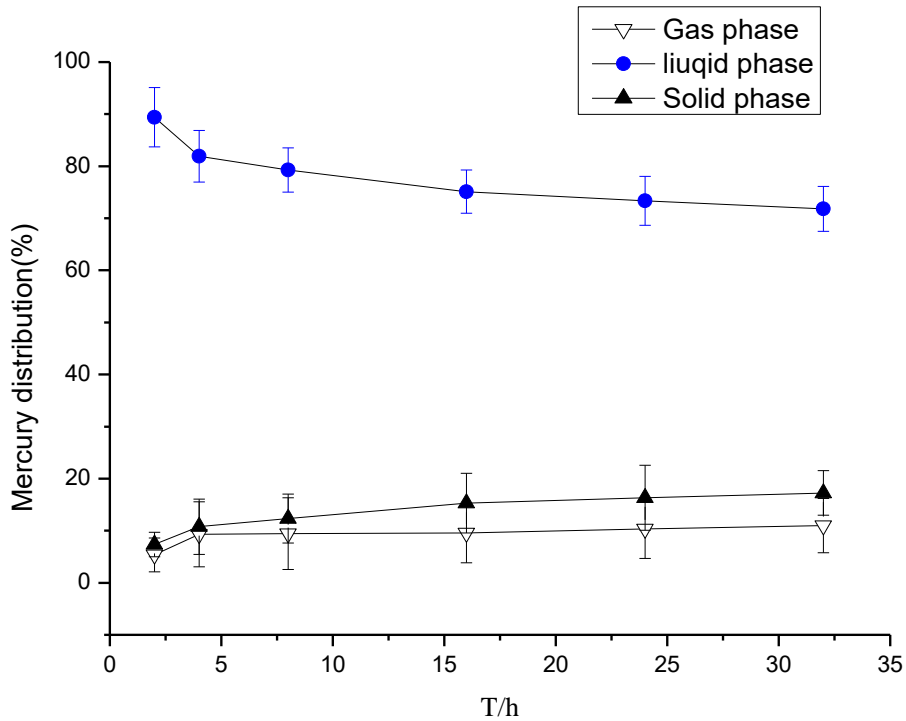
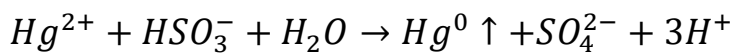


图 4.2 浆液停留时间对汞分配的影响

实验条件:  $T=40^{\circ}\text{C}$   $\text{CaSO}_3 = 1\%$  (m/m)  $\text{CaSO}_4 = (9\%\text{m/m})$   $\text{Cl}^- = 0.1\text{mol/L}$   $\text{Hg}^{2+} = 250\ \mu\text{g/L}$  搅拌速率  $60\text{r/min}$   $\text{pH} = 6$

Fig. 4.2 influence of slurry residence time on mercury distribution

由图可知,进入脱硫石膏中的汞随着脱硫浆液时间的停留时间的增加而增加,在 4h 时,进入脱硫石膏中汞的量开始趋于稳定,16h 后脱硫石膏中的汞含量变化不大,随着时间的增加,进入脱硫石膏中的汞与还原释放的汞均轻微的增加,而液相汞的比例从 80%降低至约 70%。此外,脱硫浆液中也有一部分的汞以  $\text{Hg}^0$  的形式再释放进入烟气中,造成脱硫系统进口汞浓度低于出口的现象[60]。其反应机理如下式所示:



为考察脱硫进入脱硫石膏中汞的形态,将反应后 2h、16h 和 32 小时

的脱硫石膏进行程序升温热解，结果如下图 4.3 所示。

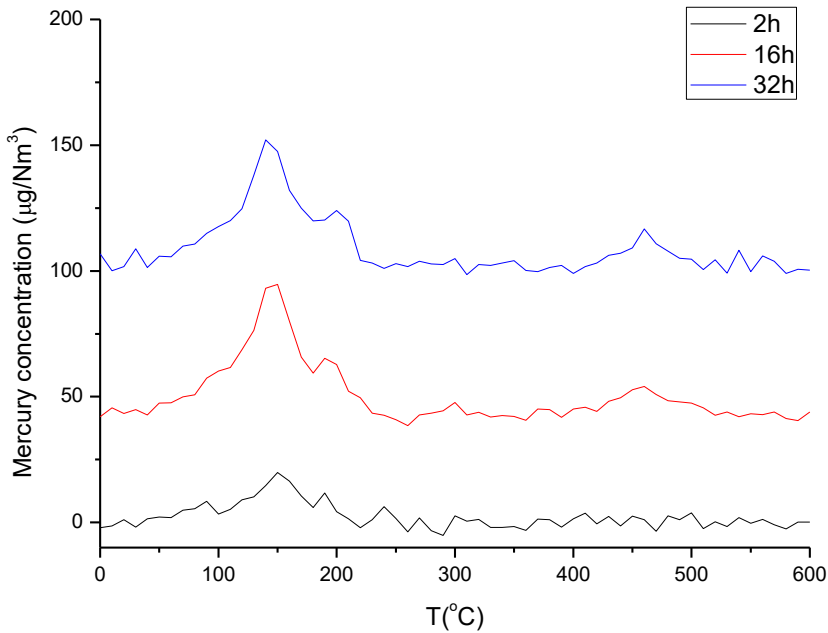


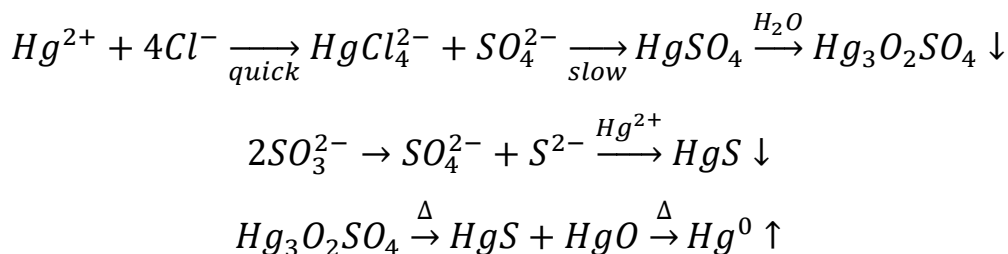
图 4.3 不同停留时间的脱硫石膏的程序升温热解图

实验条件：升温速率= 10°C/min N<sub>2</sub>=0.5L/min

Fig.4.3 Thermal decomposition curves of desulfurized gypsum influence by residence times

由图可知，脱硫石膏主要以汞的氯化物为主，主要包括  $\text{HgCl}_2$  和  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ，但随着时间的增加，在 200°C 及在 450°C 处出现新的分解峰，表明在脱硫浆液中，脱硫石膏有新的物质的生成，通过比较标准物质的热分解图谱，其可能生成的物质是  $\text{HgS}$  和  $\text{HgSO}_4$  和  $\text{HgO}$ 。在脱硫浆液中，由于大量  $\text{Cl}^-$  离子的存在，汞首先与  $\text{Cl}^-$  反应生成汞的氯化物，随着时间的推移，脱硫石膏中的汞可进一步与  $\text{SO}_4^{2-}$  反应生成  $\text{HgSO}_4$  沉淀进入脱硫石膏中。Wang, Y., et al.[13]的研究表明，在硫酸根存在条件下， $\text{Hg}^{2+}$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  生成的  $\text{HgSO}_4$  会在脱硫浆液中水解生成难溶的  $\text{Hg}_3\text{O}_2\text{SO}_4$ 。该物质可能在高温分解条件下会分解生成  $\text{HgS}$  和  $\text{HgO}$ ，再进一步分解生成  $\text{Hg}^0$ ，因此，在 200°C 及 400-500°C 之间出现新的

热分解。Sui, Z., et al [102]的研究则表明，脱硫石膏中有较多的 HgS 的存在主要是  $SO_3^{2-}$  在脱硫浆液条件下发生的歧化反应所致，生成  $S^{2-}$  和  $SO_4^{2-}$ ， $S^{2-}$  与汞反应生成 HgS。因而，其可能生成途径如下：



此外，通过对 4-3 图谱分峰可知，停留时间为 16h 得到的脱硫石膏中，除汞的氯化物外，其他形态汞占总汞的比例约为 17.4%，随着停留时间的增加，停留时间为 32h 得到的脱硫石膏中，该比例增加至约 21.3%。这表明，随着时间的推移，脱硫浆液中的汞逐渐由汞的氯化物向其他形态转化。

#### 4.22 温度的影响

由于进入脱硫石膏中的汞的量在停留时间为 16h 后变化缓慢，因此选取停留时间为 16 小时，考察不同温度条件对进入脱石膏中汞含量的影响，结果如图 4.4 所示，由图可知，随着温度的增加，汞还原再次进入气相的汞含量急剧增加，而进入脱硫石膏中的汞也轻微的降低，其可能原因是温度增加极大的促进的二价汞的还原，但由于脱硫浆液中大量  $Cl^-$  的存在，仍然有相当量的汞以汞的氯化物的形式进入脱硫石膏中。

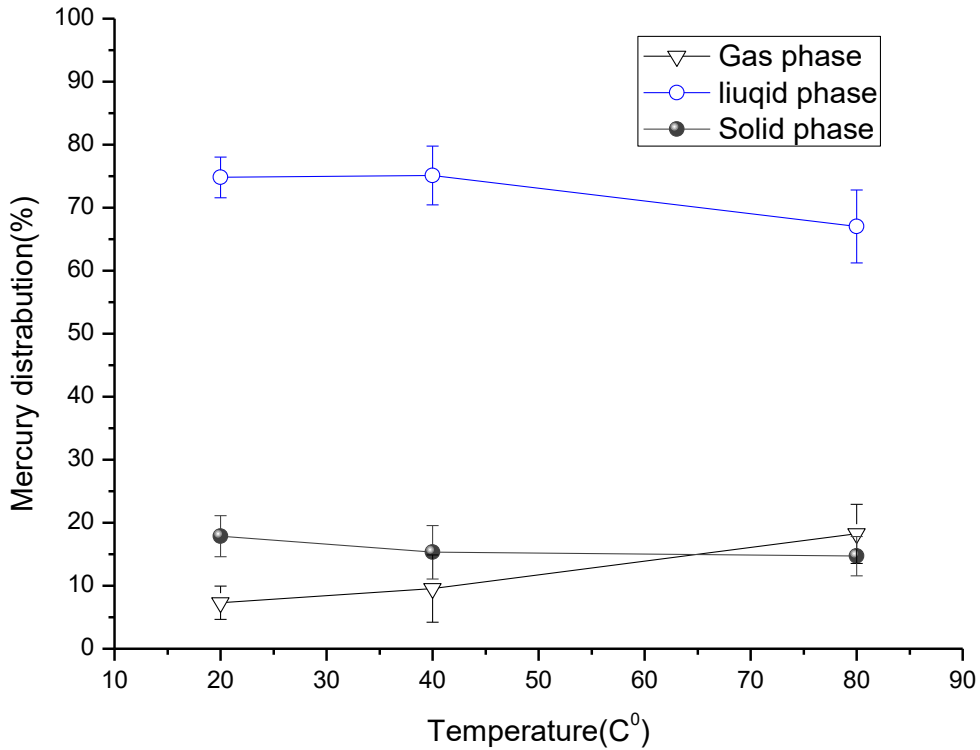


图 4.4 温度对脱硫石膏分配的影响

实验条件:  $\text{CaSO}_3 = 1\% \text{ (m/m)}$   $\text{CaSO}_4 = (9\% \text{ m/m})$   $\text{Cl}^- = 0.1 \text{ mol/L}$   $\text{Hg}^{2+} = 250 \mu\text{g/L}$  搅拌速率  $60 \text{ r/min}$   $\text{pH} = 6$  停留时间 = 16h

Fig. 4.4 influence of temperature on mercury distribution

为探究不同温度对进入脱硫石膏中汞形态的变化,不同温度条件下的脱离石膏的程序升温热解图如图 4.5 所示。由图 4.5 可知,在较低温度下 ( $20^\circ\text{C}$ ),进入脱硫浆液中的汞主要以汞的氯化物为主,随着温度的增加,进入脱硫石膏中汞的比例减小,但非氯化态的汞占进入脱硫石膏中的比例在提升,从  $20^\circ\text{C}$  的不足 3% 上升至  $80^\circ\text{C}$  的 24.3%,这表明温度的增加能一定程度上促进脱硫石膏中汞形态的转化。

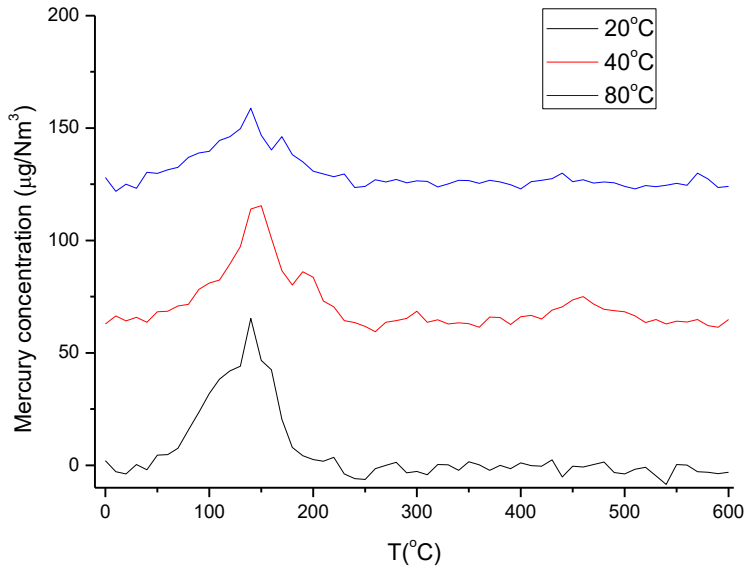


图 4.5 不同温度条件下的脱硫石膏的程序升温热解图

实验条件：升温速率= 10°C/min N<sub>2</sub> = 0.5L/min

Fig.4.5 Thermal decomposition curves of desulfurized gypsum influence by temperature

#### 4.23 pH 的影响

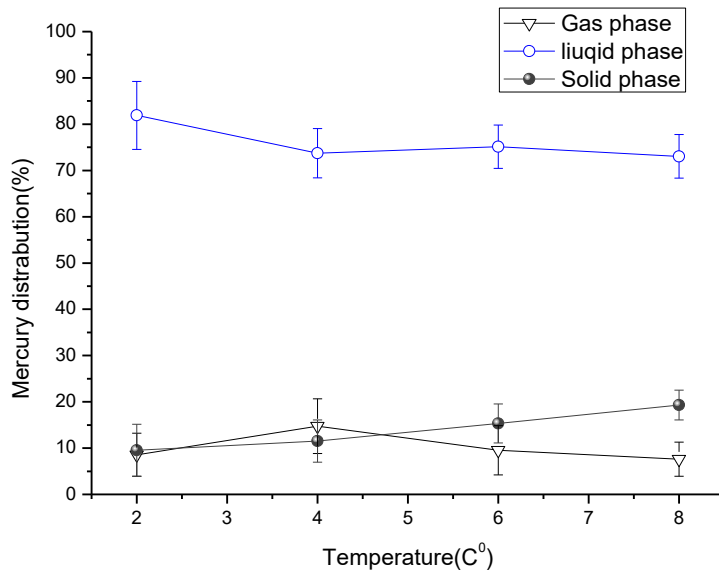


图 4.6 pH 值对脱硫石膏分配的影响

实验条件：CaSO<sub>3</sub> = 1% (m/m) CaSO<sub>4</sub> = (9% m/m) Cl<sup>-</sup> = 0.1 mol/L Hg<sup>2+</sup> = 250 µg/L 搅拌速率 60r/min pH=6 停留时间=16h

Fig. 4.6 influence of pH value on mercury distribution



pH 是影响脱硫系统中汞的形态的重要影响因素, pH 不仅影响湿法脱硫系统中汞的还原, 同样对进入脱硫石膏中的汞含量及形态具有重要影响。pH 值在典型脱硫浆液条件下对汞分配的影响如图 4.6 所示。由图可知, 随着 pH 值的增加, 液相二价汞的还原先显著增加, 在 pH 等于 4 左右达到最大值, 而后逐渐减小。这与 Wang, et al. [13]、Sun et al. [103] 及 L.L. Van Loon et al. [104] 的研究结果基本一致。其原因是 pH 变化改变了 S(IV) 的存在形式 ( $\text{H}_2\text{SO}_3 < 4$ ,  $4 < \text{HSO}_3^- < 5.5$ ,  $5.5 < \text{SO}_3^{2-}$ )。当 pH 较低时, 脱硫系统中主要以  $\text{H}_2\text{SO}_3$  为主,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  较难与汞发生反应。随着 pH 值的增加  $\text{HSO}_3^-$  逐渐增加, 与汞反应生成的  $\text{HgSO}_3\text{H}^+$  比  $\text{HgSO}_3$  更易于分解产生  $\text{Hg}^0$ 。因而 pH 增加促进了液相二价汞的还原。而当 pH 继续增大, 液相 S(IV) 逐渐以  $\text{SO}_3^{2-}$  形式存在,  $\text{SO}_3^{2-}$  易于与  $\text{Hg}^{2+}$  结合生成  $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}$ 。因此当 pH 继续增大, 液相二价汞还原受到抑制。而进入脱硫石膏中的汞则缓慢持续的增加, 在 pH 等于 8 时达到极大值。Heidel, B., et al. [105] 对脱硫废水处置的研究则表明在 pH 较低时, 脱硫系统主要以  $\text{HgCl}_{2-4}^{-1-2}$  为主, 随着 pH 值的逐渐增加至 6-7 脱硫系统中的汞则主要以  $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}$  为主要, 当 pH 增加至 8 以上时, 脱硫系统中的汞主要以  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  为主要。脱硫石膏中汞缓慢增加的原因可能是较低 pH 值 ( $\text{pH} = 2$ ) 不利于脱硫石膏对于汞的吸附, 随着 pH 值的增加, 虽然液相二价汞的还原增强使得液相二价汞的量减小, 但石膏对汞的吸附作用增加了。Sun, M., et al. [23] 对脱硫石膏的成分分析表明, 脱硫石膏中的汞与 S(IV) 含量具有显著的相关性, 在典型脱硫浆液条件下  $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}$  可能由于包裹和吸附作

用进入脱硫石膏中。当 pH 增加至 8 时，脱硫浆液中的汞主要以  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  的形式沉积进入脱硫石膏中，脱硫石膏中的汞达到极大值。

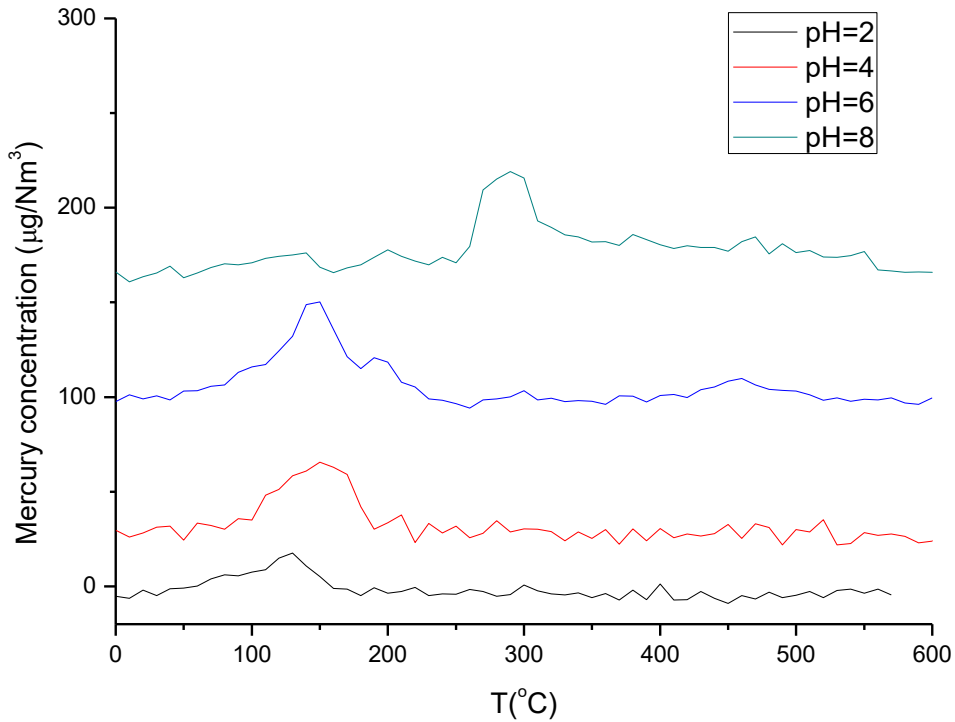


图 4.7 不同 pH 值的脱硫石膏的程序升温热解图

实验条件：升温速率= 10°C/min  $\text{N}_2 = 0.5\text{L}/\text{min}$

Fig.4.7 Thermal decomposition curves of desulfurized gypsum influence by pH value

对后续脱模拟石膏的程序升温热解分析（图 4.7）同样表明，相较于  $\text{pH} \leq 6$  的脱硫石膏中样品， $\text{pH}=8$  时脱硫石膏中汞的主要形态发生了显著的变化，热分解结果表明，脱硫石膏中的汞主要以  $\text{HgSO}_4$  和  $\text{HgO}$  的形式存在，在较低 pH 值条件下，脱硫石膏中的汞仍然以  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  和  $\text{HgCl}_2$  为主要，有少量的黑色  $\text{HgS}$  的生成。

#### 4.24 浆液浓度

浆液浓度同样是湿法脱硫系统中的重要参数，脱硫石膏进入脱硫

浆液中主要是由于包裹、吸附及化学反应为主。浆液浓度对脱硫石膏中汞含量的影响如图 4.8 所示。

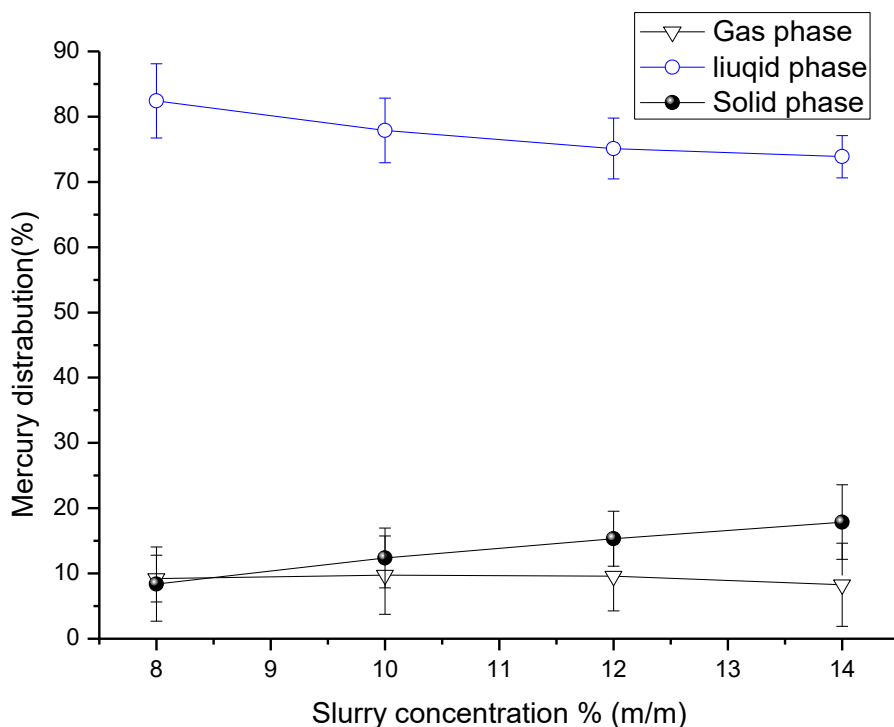


图 4.8 脱硫浆液浓度对汞分配的影响

实验条件:  $T=40^{\circ}\text{C}$   $m(\text{CaSO}_3)/m(\text{CaSO}_4) = 1/9$   $\text{Cl}^- = 0.1\text{mol/L}$   $\text{Hg}^{2+} = 250\ \mu\text{g/L}$  搅拌速率  $60\text{r/min}$   $\text{pH} = 6$  停留时间=16h

Fig. 4.8 influence of desulfurization slurry concentration on mercury distribution

由图可知,随着浆液浓度的增加,液相二价汞还原轻微降低,而进入脱硫石膏中的汞持续增加,液相二价汞含量同样逐渐降低。这表明,高的脱硫浆液浓度有利于抑制二价汞的还原和促进石膏中汞含量的增加。对后续脱硫石膏进行陈序升温热解则表明,脱硫石膏中的汞主要以  $\text{HgCl}_2$  为主,在不同浆液条件下均可见汞的氯化物向其他形态汞如  $\text{HgSO}_4$  和  $\text{HgO}$  转化的趋势。

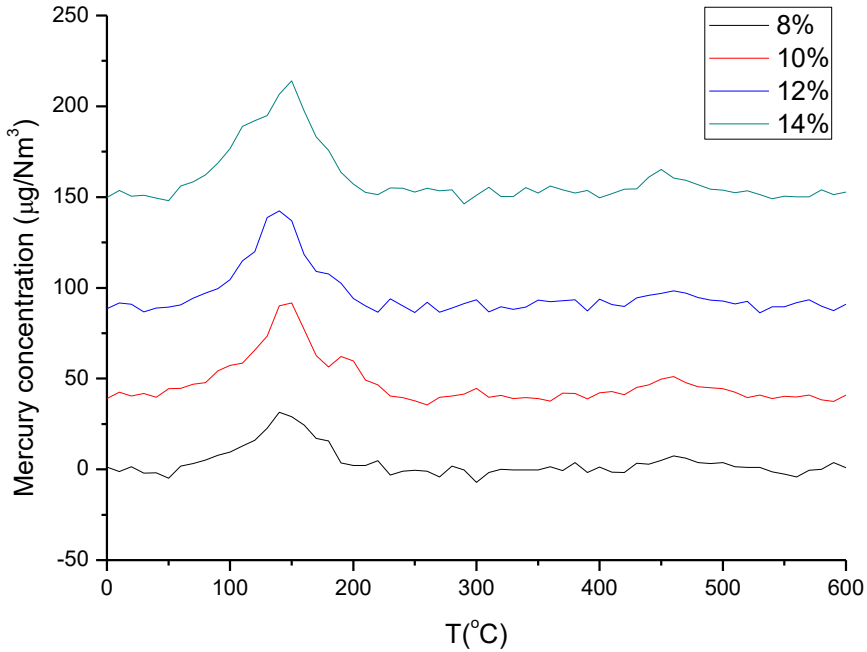


图 4.9 不同脱硫浆液浓度所得的脱硫石膏的程序升温热解图

实验条件：升温速率= 10°C/min N<sub>2</sub> = 0.5L/min

Fig. 4.9 Thermal decomposition curves of desulfurized gypsum influence by slurry concentrations

这与前人的研究结果一致。Díaz-Somoano 等[106, 107]对石灰石-石膏法脱硫系统中浆液浓度变化对液相二价汞还原影响的研究表明，浆液浓度的增加会一定程度抑制二价汞的还原。其可能原因有两个：

- (1) 高浓度的浆液有利于 Hg<sup>2+</sup>的吸附，因而抑制液相二价汞的还原。
- (2) 在高浓度的浆液条件下 Hg<sup>2+</sup>更易于与 CaSO<sub>4</sub> 颗粒反应生成 HgSO<sub>4</sub>。其中，吸附作用被认为是最可能的原因。

### 4.3 脱硫浆液离子条件对汞分配的影响

#### 4.3.1 Cl<sup>-</sup>离子的影响

Cl<sup>-</sup>离子是脱硫浆液中最重要离子之一，在脱硫系统 Cl<sup>-</sup>离子可以累积到极高的浓度（可高达 25000mg/L）[108, 109]。浆液中的氯离

子不仅会腐蚀管路，影响系统的安全性，还会影响脱硫石膏的脱水性能。Cl<sup>-</sup>离子浓度对脱硫浆液中汞的分配影响如图 4.10 所示。

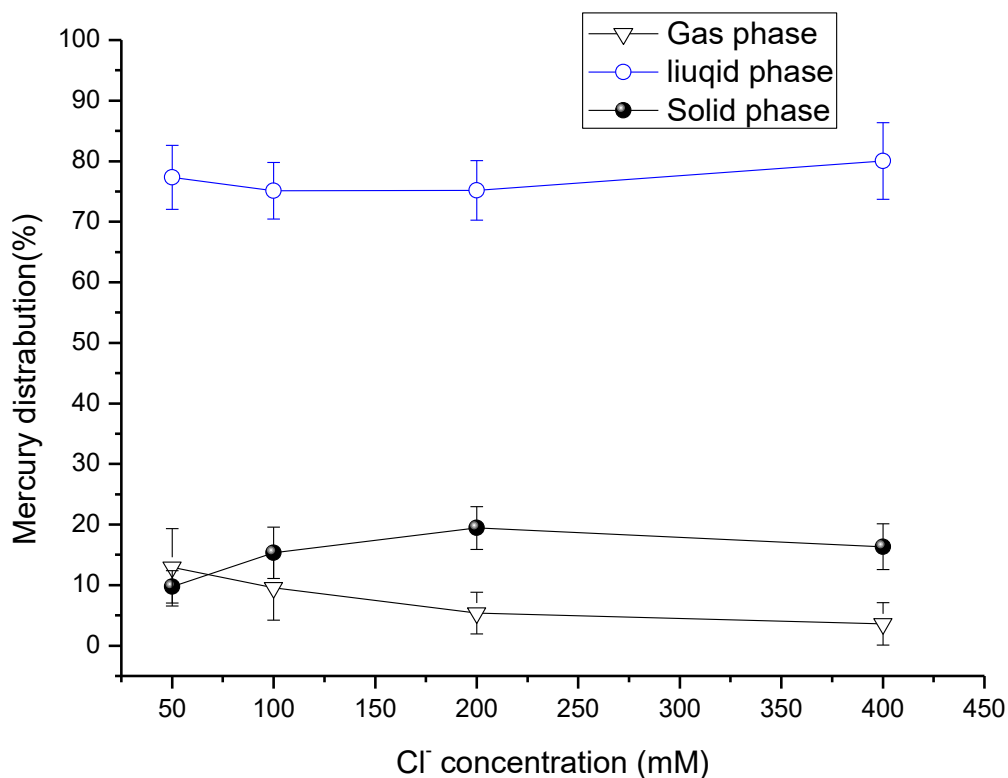
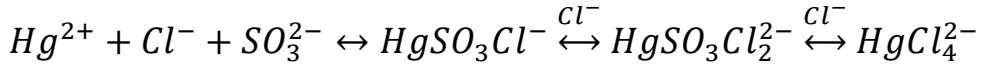


图 4.10 Cl<sup>-</sup>离子浓度对汞分配的影响

实验条件: T=40°C m(CaSO<sub>3</sub>)/m(CaSO<sub>4</sub>) = 1/9 Hg<sup>2+</sup> = 250 μg/L 搅拌速率 60r/min pH = 6 停留时间=16h

Figure 4.10 influence of Cl<sup>-</sup> ion concentration on mercury distribution

由图可知，随着 Cl<sup>-</sup>离子浓度增加，脱硫系统中的汞还原受到了明显的抑制，其汞还原量从 12.9%急剧降低至 3.6%。这与前人众多的研究结果一致[110]。Liu 等[111]模拟浆液中通过紫外光谱的研究验证了 HgSO<sub>3</sub>Cl<sup>-</sup>的存在，且在较高的 Cl<sup>-</sup>浓度下，HgSO<sub>3</sub>Cl<sup>-</sup>还会转化为 HgSO<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub><sup>2-</sup>。Hg<sup>2+</sup>与 Cl<sup>-</sup>及 S(IV)生成 HgSO<sub>3</sub>Cl<sup>-</sup>和 HgSO<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub><sup>2-</sup>被认为是脱硫浆液中 Cl<sup>-</sup>对二价汞还原抑制的主要机制[64, 112, 113]，其反应式如下式所示：



值得注意的是，进入石膏中的汞并不随着 Cl<sup>-</sup>浓度的增加而持续增加，当 Cl<sup>-</sup>浓度为 400mM 时，大量的汞存在于液相。其原因是在较高 Cl<sup>-</sup>离子浓度下，脱硫浆液中的汞主要以 HgCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>为主[105]，汞的配合物可以较为稳定的存在于液相中，导致脱硫系统中的汞大量存在于液相。对后续石膏的程序升温热解结果如图 3-8 所示。

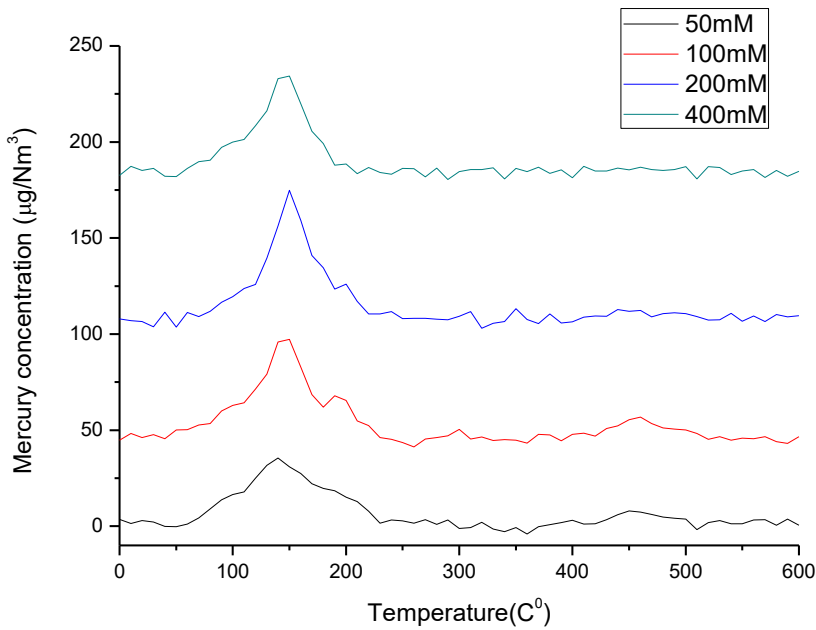


图 4-11 Cl<sup>-</sup>离子浓度对脱硫石膏中汞形态的影响

Fig. 4-11 Thermal decomposition curves of desulfurized gypsum influence by Cl<sup>-</sup> ion concentration

由图可知，进入脱硫石膏中的汞主要以汞的氯化物为主，随着 Cl<sup>-</sup>离子浓度的增加，高温段的图谱趋于平缓，分峰结果表明，在较低 Cl<sup>-</sup>离子浓度（50 mM）条件下，脱硫石膏中的非汞的氯化物的含量可达约 25.9%，当 Cl<sup>-</sup>离子浓度低于 400 mM 时，非汞氯化物比例可低至约 5%。这表明脱硫石膏中的汞在高浓度 Cl<sup>-</sup>离子存在条件下向其他形态转化的趋势被抑制。这也同样表明，在我国煤氯浓度较低的情况下，进入脱硫石膏中的汞更易于向较为稳定的非汞的氯化物转化。

### 4.32 Br<sup>-</sup>离子浓度的影响

Br<sup>-</sup>离子同样是燃煤中的重要元素[114]，其同样是进入脱硫系统的重要元素。Br<sup>-</sup>离子浓度变化对湿法脱硫系统影响如图 4-9 所示。由图可知，Br<sup>-</sup>离子浓度增加显著地抑制液相二价汞的还原，且使进入石膏中的汞显著增加，当 Br<sup>-</sup>离子浓度增加至 100mM，进入脱硫石膏中的汞的比例可高达 30.6%，这与 Heidel, B. and B. Klein 的研究一致 [115]。

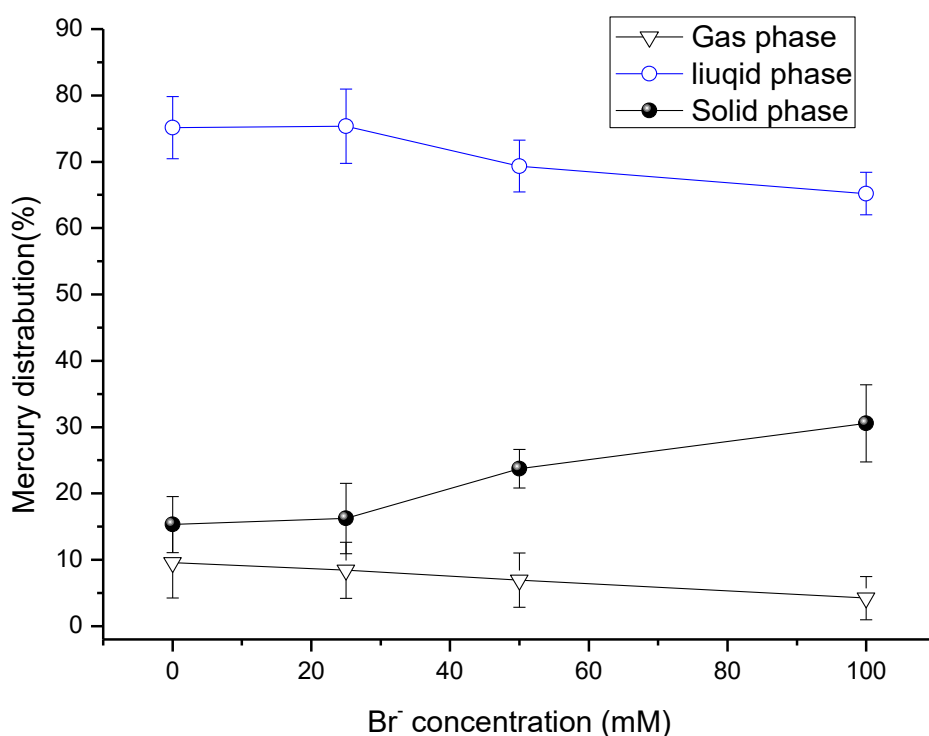


图 4.12 Br<sup>-</sup>离子浓度变化对脱硫浆液中汞分配的影响

实验条件：T=40°C m(CaSO<sub>3</sub>)/m(CaSO<sub>4</sub>) = 1/9 Cl<sup>-</sup> = 0.1mol/L Hg<sup>2+</sup> = 250 μg/L 搅拌速率 60r/min pH = 6 停留时间=16h

Figure 4.12 influence of Br<sup>-</sup> ion concentration on mercury distribution

对后续脱硫石膏的程序升温热解结果表明(图 4.13)热分解的分解峰向低温段偏移,且在较高温段 200°C 及 450°C 左右的热分解峰

消失。这表明 Br<sup>-</sup>离子浓度的增加同样可以抑制汞的化合物向 HgSO<sub>4</sub>、HgS 等形态转化。Rallo, M., et al.[24]对脱硫石膏进行程序升温热解分析表明, HgBr<sub>2</sub>的热分解峰温度低于 HgCl<sub>2</sub>, 这表明热分解峰的偏移主要是生成了 HgBr<sub>2</sub>, 且其生成量随着 Br<sup>-</sup>离子浓度的增加而增加。其可能的反应路径如下:

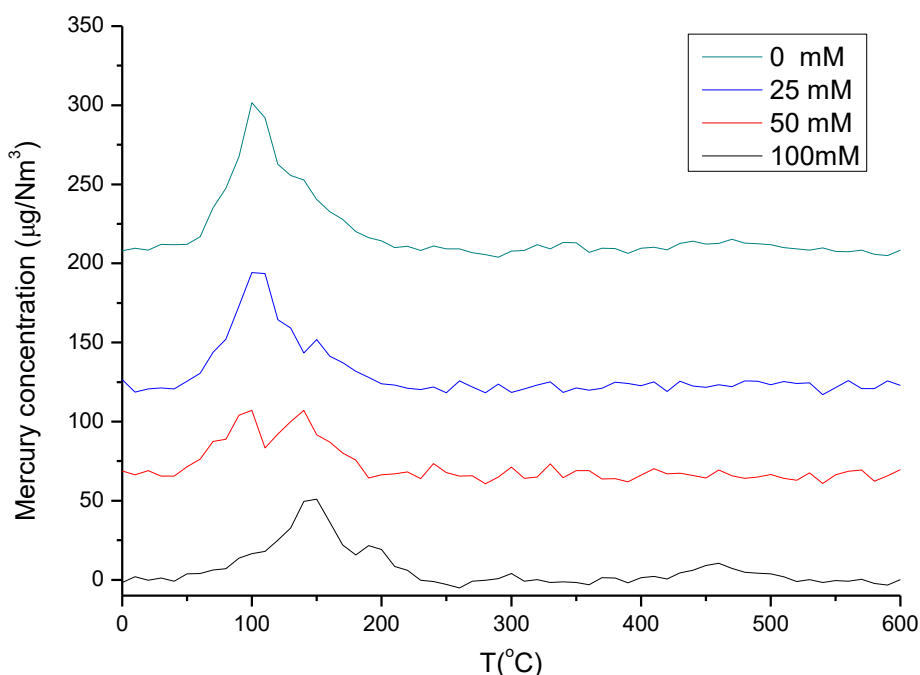
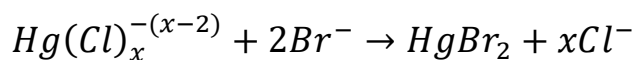


图 4.13 Br<sup>-</sup>离子浓度对脱硫石膏中汞形态的影响

Figure 4.13 Thermal decomposition curves of desulfurized gypsum influence by Br<sup>-</sup> ion concentration

### 4.33 I<sup>-</sup>离子的影响

I<sup>-</sup>离子通常作为液相二价汞的还原抑制剂添加进入脱硫系统中, 其同样是进入脱硫系统中的重要卤素。I<sup>-</sup>离子浓度对脱硫系统中汞分



配的影响如图 4.14 所示。

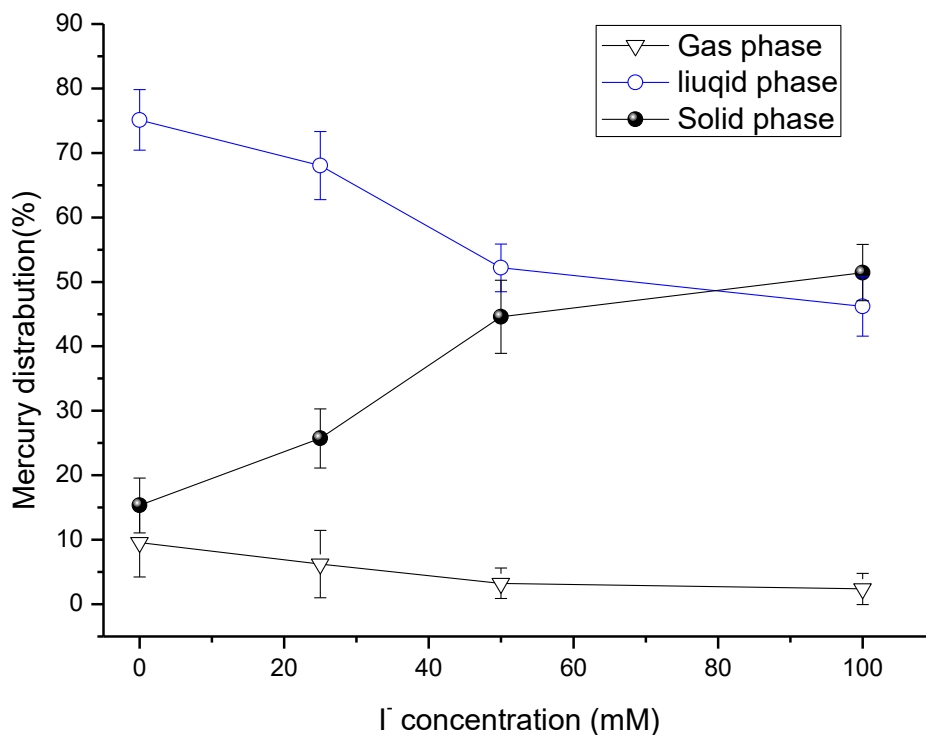


图 4.14 I<sup>-</sup>离子浓度变化对脱硫浆液中汞分配的影响

实验条件：T=40°C m(CaSO<sub>3</sub>)/m(CaSO<sub>4</sub>) = 1/9 Cl<sup>-</sup> = 0.1mol/L Hg<sup>2+</sup> = 250 μg/L 搅拌速率 60r/min pH = 6 停留时间=16h

Figure 4.14 influence of I<sup>-</sup> ion concentration on mercury distribution

由图可知，I<sup>-</sup>离子浓度增加显著抑制液相二价汞的还原并增加进入脱硫石膏中汞的含量，在 I<sup>-</sup>离子浓度为 100mM 时，进入脱硫石膏汇总的汞比例高达 51.4%，而汞的还原量不到 3%。

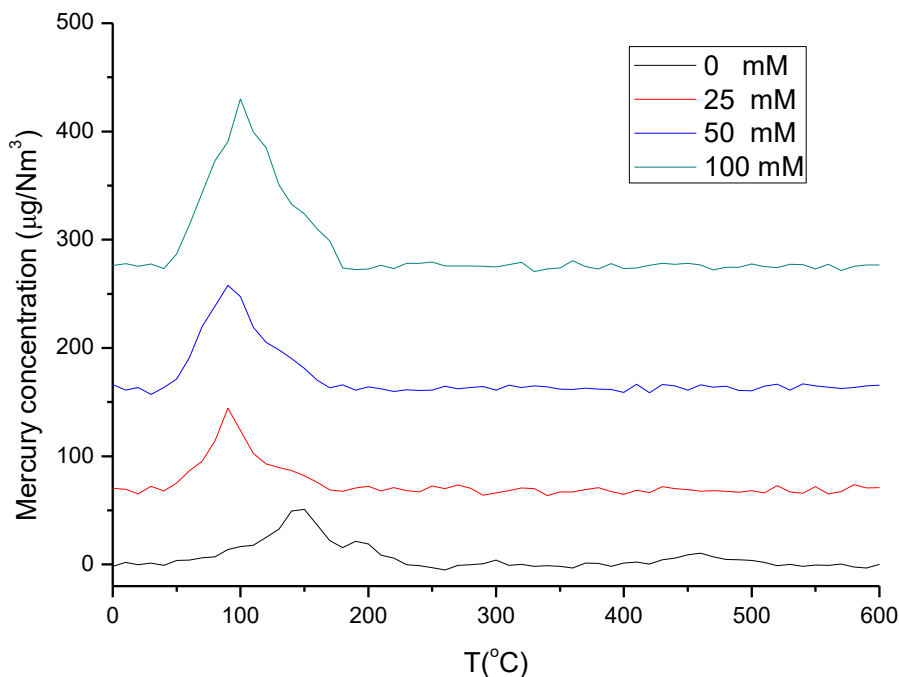
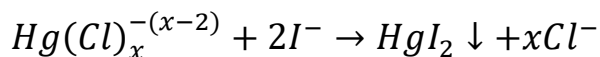


图 4.15 I<sup>-</sup>离子浓度对脱硫石膏中汞形态的影响

Figure 4.15 Thermal decomposition curves of desulfurized gypsum influence by I<sup>-</sup> ion concentration

对后续石膏的程序升温热解结果如图 4.15 所示。由图可知，热分解图谱同样向低温段偏移，且高温段热分解峰消失，表明进入脱硫石膏中的汞的形态发生转化。Rallo, M., et al.[24]对脱硫石膏进行程序升温热解分析同样表明热分解温度  $HgI_2 < HgBr_2 < HgCl_2$ 。热分解峰位置偏移的原因可能是  $HgCl_2$  向  $HgI_2$  的转化，其可能路径如下：



这与 Wu, C.-L., et al.[116]的研究结果一致。

#### 4.34 $SO_4^{2-}$ 离子浓度的影响

硫酸根 ( $SO_4^{2-}$ ) 是脱硫系统最常见的离子。Liu, Y., et al.[110]研究表明，在仅有  $SO_4^{2-}$ 与  $SO_3^{2-}$ 存在条件下， $SO_4^{2-}$ 可显著抑制液相二价

汞的还原。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>在典型的脱硫浆液条件对汞在脱硫浆液中分配的影响如图 4.16 所示。

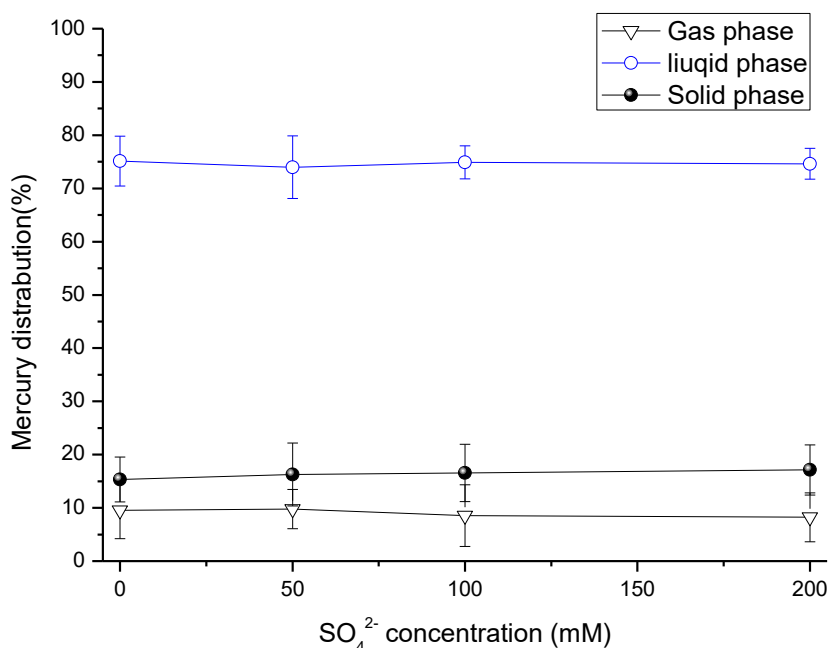


图 4.16 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度变化对脱硫浆液中汞分配的影响

实验条件：T=40°C m(CaSO<sub>3</sub>)/m(CaSO<sub>4</sub>) = 1/9 Cl<sup>-</sup> = 0.1mol/L Hg<sup>2+</sup> = 250 μg/L 搅拌速率 60r/min pH = 6 停留时间=16h

Figure 4.16 influence of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentration on mercury distribution

由图可知，随着 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的添加，汞在脱硫浆液中并无显著的变化。

液相二价汞的还原在较高浓度下受到轻微的抑制，进入脱硫石膏中的汞也轻微的增加。这与 Ochoa-González, R., et al. [31]的研究结果一致。对后续脱硫石膏的程序升温热解（图 4.17）表明，SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度变化对脱硫石膏中汞的形态影响种类影响较小。

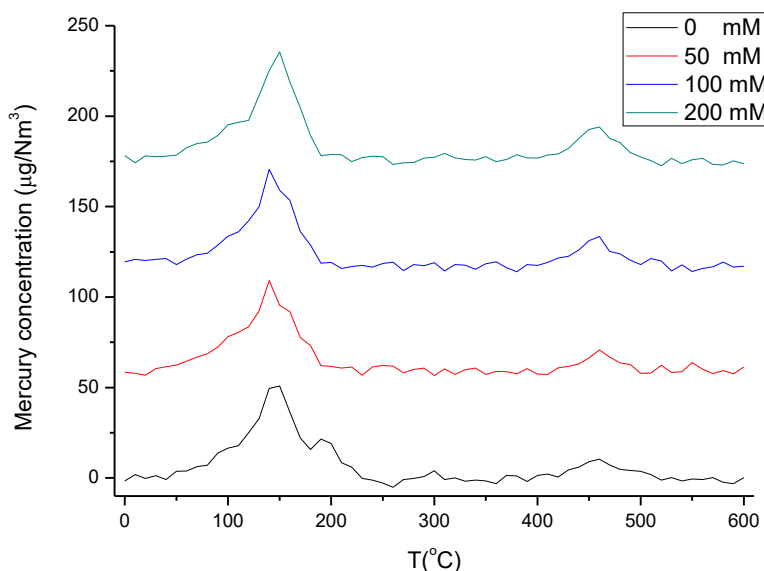
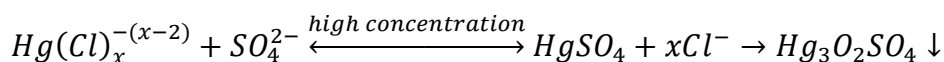


图 4.17  $\text{SO}_4^{2-}$ 离子浓度对脱硫石膏中汞形态的影响

Figure 4.17 Thermal decomposition curves of desulfurized gypsum influence by  $\text{SO}_4^{2-}$  ion concentration

但脱硫石膏中的汞在较高温度的量有一定程度的增加, 这表明脱硫石膏中在较高的  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度下, 汞的形态仍会发生一定程度的转化。对照脱汞化物的标准物质的其可能形成的形态主要可能是  $\text{HgSO}_4$  或  $\text{HgO}$ 。其可能反应的路径如下:



#### 4.35 $\text{NO}_3^-$ 离子浓度的影响

在湿法脱硫协同脱硫脱硝过程中, 脱硫浆液中可能累积大量的  $\text{NO}_3^-$ , 其浓度对汞还原的影响如图 4.18 所示。

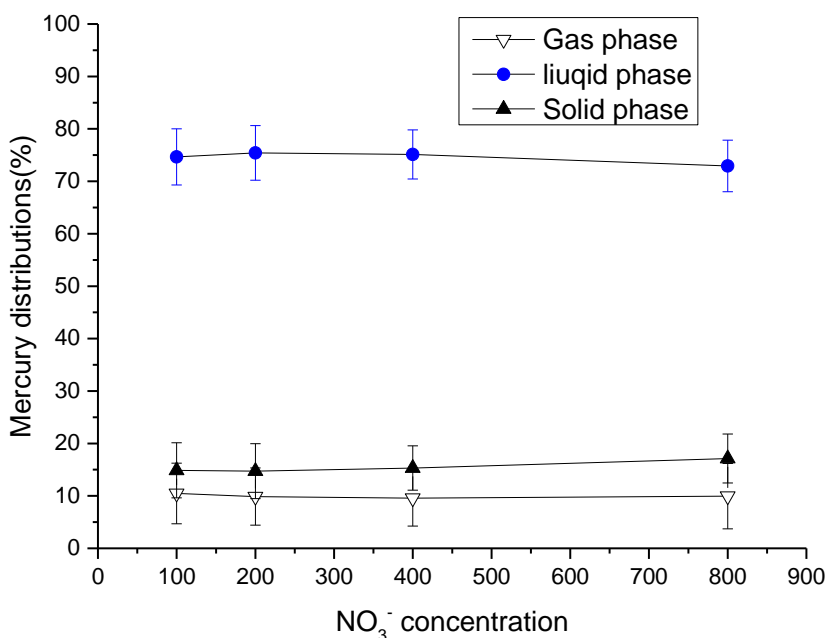


图 4.18 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度变化对脱硫浆液中汞分配的影响

实验条件: T=40°C m(CaSO<sub>3</sub>)/m(CaSO<sub>4</sub>) = 1/9 Cl<sup>-</sup> = 0.1mol/L Hg<sup>2+</sup> = 250 μg/L 搅拌速率 60r/min pH = 6 停留时间=16h

Figure 4.18 influence of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentration on mercury distribution

由图可知, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度变化对脱硫浆液中汞分配的影响与 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>类似, 在硝酸盐极高浓度下进入脱硫石膏中的汞的量轻微的增加, 从 0mM 的约 15.3%到 800mM 时约 17.1%, 液相二价汞的还原同样受到一定程度的抑制。程序升温热解结果表明脱硫石膏中的汞形态并无显著变化 (图 4.19), 这表明汞与硝酸盐的相互作用较弱。

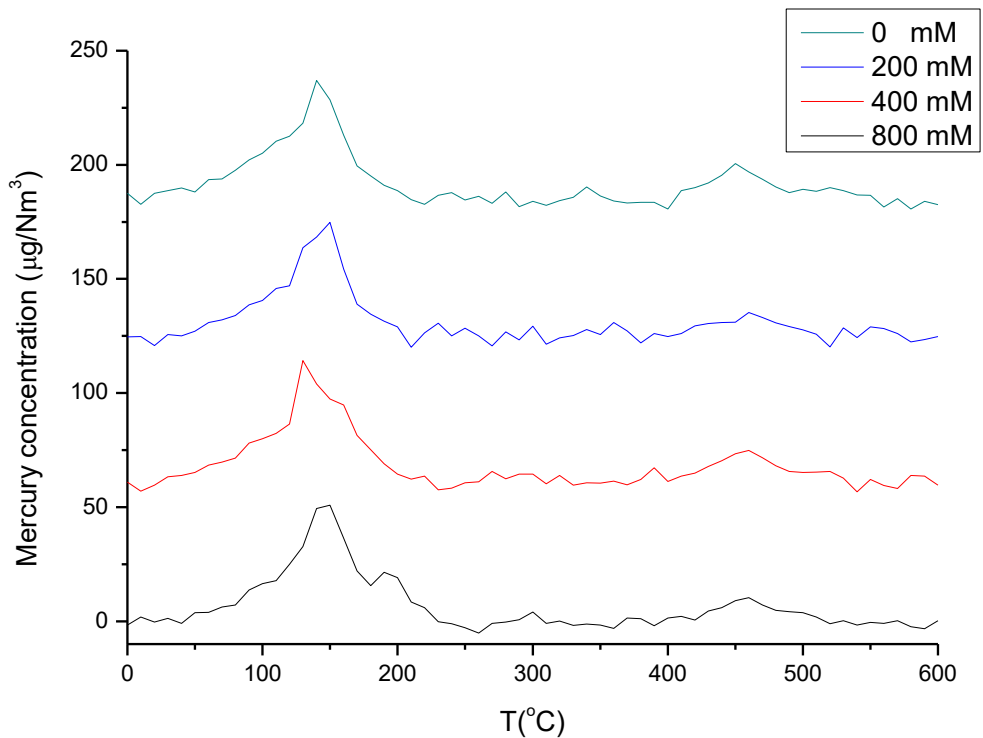


图 4.19 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>离子浓度对脱硫石膏中汞形态的影响

Figure 4.19 Thermal decomposition curves of desulfurized gypsum influence by NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ion concentration

#### 4.4 脱硫石膏形貌和粒径对汞分配的影响

不同的燃煤电厂脱硫石膏形态各异[117]，脱硫石膏的粒径大小和分布均有显著的差异，为避免其他物质的影响，选取不同采购来源的石膏作为模拟浆液的原料，用 A、B 和 C 表示。不同来源石膏的形貌与粒径分布如下图 4.20 所示。

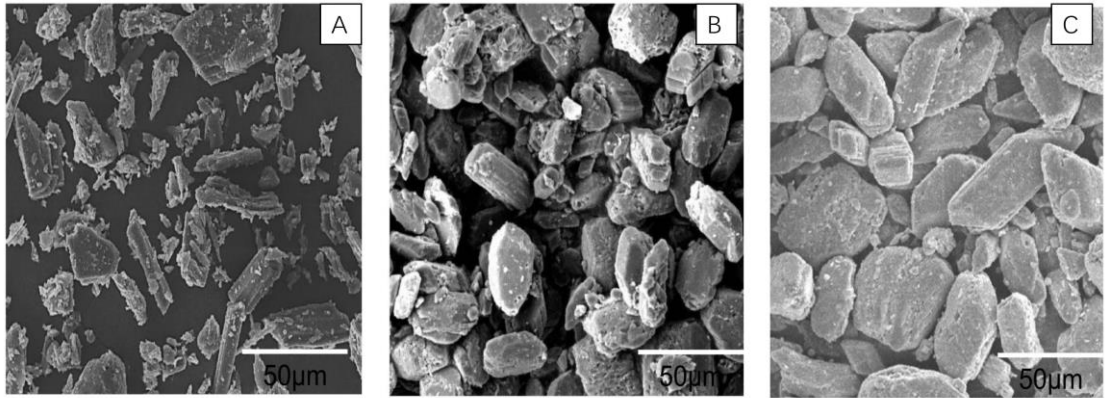


图 4.20 脱硫石膏的形貌

Figure 4.20 morphology of FGD gypsum

表 4.1 石膏的粒径分布特征 (%)

Table 4.1 particle size distribution characteristics of gypsum (%)

样品种类	<20µm	20~40µm	40~60µm	60~80µm	>80µm
A	28.7	32.6	15.8	15.6	7.3
B	4.6	43.6	32.4	15.5	3.9
C	2.1	32.9	44.5	17.2	3.3

不同形貌和粒径的脱硫石膏对汞分配的影响如图 4.21 所示。由图可知,不同的粒径分布及形貌的模拟石膏对汞在脱硫浆液中的分配有显著的影响。在典型脱硫浆液条件下,进入脱硫石膏 A 中的汞含量可高达 19.47%.,显著高于石膏 B 和石膏 C,且液相二价汞的还原量同样存在显著的差异,C 样品还原量最高,可达 11.56%。Ochoa-González, R., et al.[117]对不同形貌的脱硫石膏对脱硫浆液中汞的还原影响研究表明脱硫浆液中液相二价汞的还原受多种因素的影响,粒径小、多孔及镁含量低的脱硫石膏可显著增加脱硫石膏中的汞的捕集量。

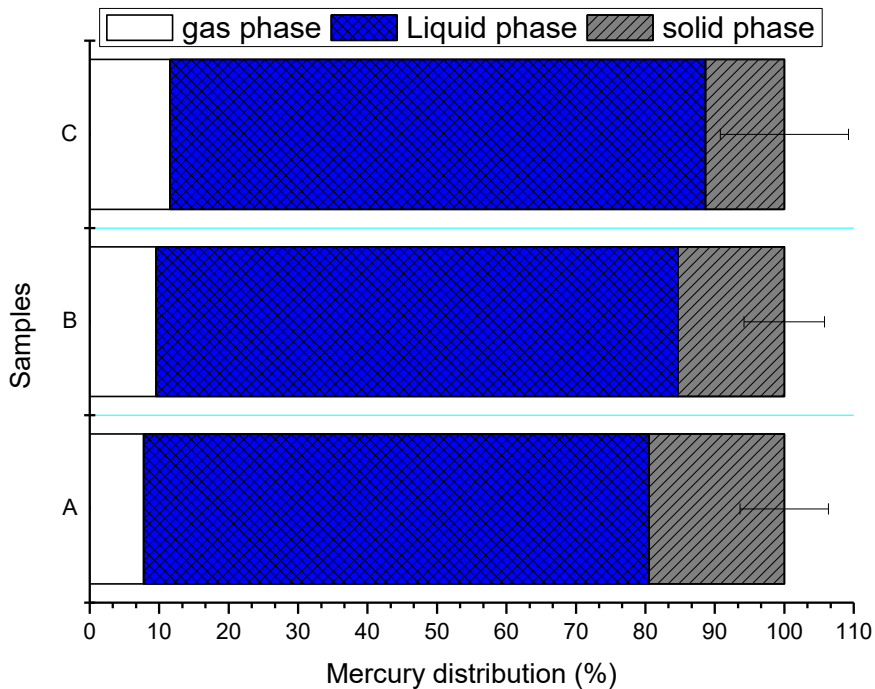


图 4.21 脱硫石膏形貌、粒径对脱硫石膏中汞分配的影响

Figure 4.21 influence of morphology and particle size of desulfurization gypsum on mercury distribution

#### 4.5 双碱法脱硫系统中汞的分配特性

双碱法是对石灰石/石膏法技术的改进，它是采用 NaOH 或 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作为吸收剂，吸收后产生含 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>、NaHSO<sub>3</sub> 和副产物 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的吸收液，当 pH 值降低至 5.9~6.3 时，需要将脱硫产物送入再生池中与石灰石/石灰浆液反应，从而使吸收液再生并循环使用，再生液 pH 值控制在 8 到 8.5。与石灰石/石膏法相比，双碱法具有以下优点：

(1) 所采用的脱硫剂为强碱且溶液为清液；(2) 脱硫剂的再生反应和脱硫最终产物的生成并不是在塔内进行，降低了塔内的结垢现象；



(3) 脱硫效率更高。双碱法分为吸收和再生两部分。

为考察双碱法脱硫系统中二价汞还原的相关过程,在模拟脱硫浆液中鼓入  $\text{SO}_2$  (装置图 2-1), 其结果如下图所示。由图 4-22 可知模拟双碱法脱硫系统吸收过程中,浆液中的汞的还原随着 pH 的降低而急剧增加,在 pH 降低到 9.5 以下,液相二价汞的还原浓度开始急剧增加,当 pH 进一步降低至 5 左右时,液相二价汞的还原开始减缓。整个  $\text{SO}_2$  的吸收过程中 (6h), 液相二价汞的还原量为  $29.3 \pm 4.5\%$ , 这表明没有了固相的存在,液相二价汞的还原量远高于钙基湿法脱硫系统的 10%左右。

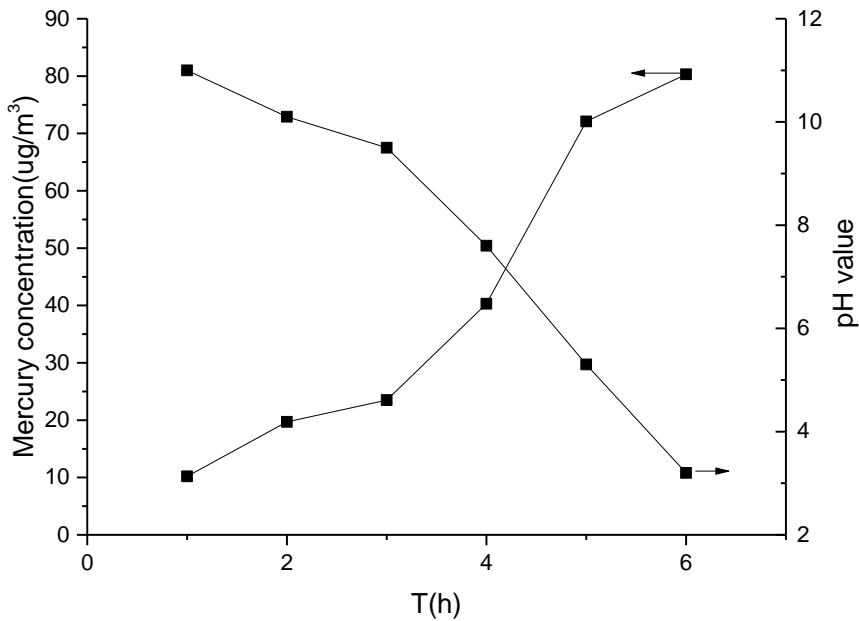


图 4.22 模拟双碱法脱硫系统中液相汞还原情况

Figure 4.22 the mercury reduction in a simulates double-alkali desulfurization system  
液相二价汞还原量的变化主要源于浆液体系中  $\text{S(IV)}$  在不同 pH 值条件下形态的改变。再生过程中液相二价汞在气、液、固的分配过

程中仅有约  $2.36 \pm 1.5\%$  还原进入气相， $21.59 \pm 3.9\%$  的汞进入再生液中，而有高达  $76.05 \pm 7.8\%$  进入到脱硫石膏中，这表明有大约 53.8% 的汞进入脱离石膏中，相较于石灰石-石膏法，进入脱硫石膏中的汞的比例大幅增加意味着双碱法所产出的脱硫石膏具有更大的汞释放风险。

#### 4.6 本章小结

本章通过模拟脱硫浆液考察脱硫浆液的操作条件、离子浓度、形貌粒径等对脱硫石膏的影响，结果表明：

(1) 进入脱硫浆液中汞的形态对汞在浆液中的分配有极大的影响，其他形态的汞（非  $\text{HgCl}_x$ ）通常不会发生变化而直接进入脱硫石膏中。

(2) 在模拟脱硫浆液条件下，脱硫浆液停留时间和 pH 增加均会一定程度上增加进入脱硫石膏中汞的含量，温度增加会降低进入脱硫石膏中汞的含量。以  $\text{HgCl}_x$  为汞源，浆液停留时间 16h 条件下，进入脱硫石膏中汞的比例在 15.2% 左右。且在典型浆液条件下，进入脱硫浆液中后会发生一定程度的形态转化变成  $\text{HgSO}_4$  和  $\text{HgS}$  进入脱硫石膏，转化比例在 10-20% 之间。脱硫石膏中汞向  $\text{HgSO}_4$  和  $\text{HgS}$  等其他汞化物的转化主要受到浆液卤素离子的影响。

(3) 浆液中卤素含量的增加会极大促进进入脱硫石膏中汞的含量，其促进作用  $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ ，较高卤素存在条件下，进入脱硫石膏中汞形态的转化受到抑制。较高  $\text{SO}_4^{2-}$  可促进进入脱硫石膏中  $\text{HgSO}_4$  的生

成,  $\text{NO}_3^-$ 浓度的增加对进入脱硫石膏中汞含量影响较小。脱硫石膏的形貌与粒径分布同样会影响汞的脱硫浆液中的分配, 较小的粒径有利于脱硫石膏中汞的富集。

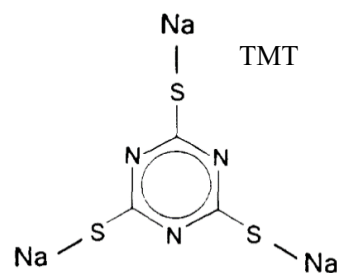
(4) 由于较高的 pH 值条件下, 双碱法所产出的石膏的汞含量可能远远高于石灰石-石膏法产生的脱硫石膏。

## 第 5 章 添加剂对进入脱硫石膏中汞含量及分配规律的影响

### 5.1 引言

为增加湿法脱硫系统的脱汞能力，在湿法脱硫系统中适当投加添加剂以稳定液相二价汞是一种重要的方法。该方法具有操作简单，成本低，抑制效果好等优点，是抑制液相二价汞还原的最行之有效的方法。汞具有强烈的亲硫性能，因此加入的添加剂多为有机或无机含硫物质，包括 NaHS，DTCR，TMT 等。

TMT 即 2,4,6-三巯基均三嗪三钠盐 ( $\text{Na}_3\text{C}_3\text{N}_3\text{S}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )，是一种无毒的白色粉末，其 15% 水溶液常用作重金属捕集剂使用 (TMT15) [118]，能捕集如  $\text{Hg}^{2+}$ ， $\text{Cd}^{2+}$ ， $\text{Pb}^{2+}$ ， $\text{Cu}^{2+}$ ， $\text{Ag}^+$  等多种重金属 [119, 120]。DTCR 是



二硫代氨基甲酸盐(DTCs)的一种，即 DTC 螯合树脂由多乙烯多胺与二硫化碳通过聚合反应制得的高分子聚合物。其对汞的捕集机理源于其上的巯基对液相二价汞的亲合作用 [121]。

抑制液相二价汞的还原意味着进入脱硫浆液体系液相和固相汞含量的增加，由于添加剂的加入，汞会在液固相重新分配，该分配过程由于添加剂种类和添加量的不同而差异巨大。且添加剂与液相二价汞的相互作用过程常为与汞结合生成沉淀物质，这会大大增加进入石

膏副产物中汞的量。脱硫石膏是一种重要的资源，汞含量的增加可能会增加脱硫石膏在后续处理处置及资源化过程中的汞释放风险。

评估脱硫石膏中汞的热稳定性及浸出毒性是考察脱硫石膏在后续处理处置及资源化过程中汞释放风险的重要途径。本章将对几种重金属捕集剂（包括 NaHS、DTCR、TMT15）添加进入脱硫浆液条件下，对汞在气液固相的分配及后续石膏的稳定性进行研究，以期了解重金属捕集剂添加条件下汞的分配规律及评估添加后脱硫石膏中汞的稳定性。

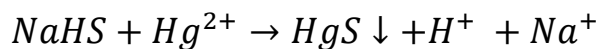
重金属的捕集剂对液相二价汞的捕集效果的评估同样在汞分配评价装置（图 2.1）中进行，将配制好的模拟浆液（1% CaSO<sub>3</sub>，9% CaSO<sub>4</sub>，0.1 mol/L Cl<sup>-</sup>，10mM SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>）及不同浓度的重金属捕集剂的混合液加入双层恒温反应釜，开动搅拌以使浆液混合均匀，维持 20min 使得温度达到预定值后，利用蠕动泵迅速的将一定量的 Hg<sup>2+</sup>溶液注入溶液中，二价汞在搅拌器的搅拌下在浆液中快速混合。3 小时后，停止搅拌，取澄清液消解测量其汞浓度。脱硫浆液经过滤后所得固体样品，自然晾干后备用。基本实验如表 2.1 所示。

## 5.2 重金属捕集剂含量对脱硫石膏中汞分配的影响

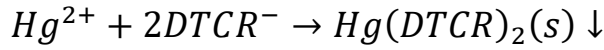
三种重金属捕集剂的加入，脱硫浆液中二价汞的还原都受到了显著的抑制（如图 5.1），由图可知， $0.625 \times 10^{-6}$  mol/L 的 NaHS 加入模拟浆液中，3 小时内液相二价汞的还原量从 18.5%降低至约 9.4%。这表明 NaHS 的加入能有效抑制液相二价汞的还原。且随着 NaHS 添加

浓度的增加, 进入固相的汞急剧增加, 液相的汞含量持续降低, 而此时  $Hg^0$  还原量随 NaHS 添加量的增加仅有微弱的降低。当 NaHS 的浓度增加至  $5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$  时, 液相二价汞的还原量降低至 2.6%, 而固相汞含量从未添加条件下的 10.4% 急剧增加至 94.9%。二硫代氨基甲酸盐(DTCR)是一种常见的重金属捕集剂,  $0.125 \times 10^{-4} \text{ v/v}$  的 DTCR 加入液相能有效的抑制液相二价汞的还原, 3 小时内汞的还原量从初始的 18.5% 降低至约 6.7%, 但进入固相的汞并没有明显的增加。由于 DTCR 是高分子的络合物, 其可能原因是汞与 DTCR 反应生成的微量 DTCR-Hg 以可溶性的络合态存在于液相。而当 DTCR 浓度继续增加时, 进入固相的汞急剧增加。当添加量为  $1 \times 10^{-4} \text{ v/v}$  时, 气相的汞还原量和液相中的汞分别降低至 2.9% 和 2.2%, 汞主要存在于固相 (94.8%), 其原因是汞与 DTCR 反应生成  $Hg(DTCR)_2$  沉淀进入固相。TMT15 同样是一种常见的重金属捕集剂, 当体积比为  $0.5 \times 10^{-4} \text{ v/v}$  的 TMT15 加入模拟浆液时, 液相二价汞的还原受到强烈抑制, 3 小时内液相二价汞的还原量从 18.5 % 降低至 8.9%。进入固相的汞随 TMT15 加入量的增加而持续增加, 当 TMT15 的添加量为  $4 \times 10^{-4} \text{ v/v}$  时, 液相和气相中汞所占比例降低至 5.2% 和 3.5%, 脱硫石膏中的汞占比高达 91.4%。三种重金属捕集剂与汞的相互作用如下式所示:

NaHS 与汞的作用机理:



DTCR 与汞的作用机理如下[122]:



TMT 与汞的作用机理:

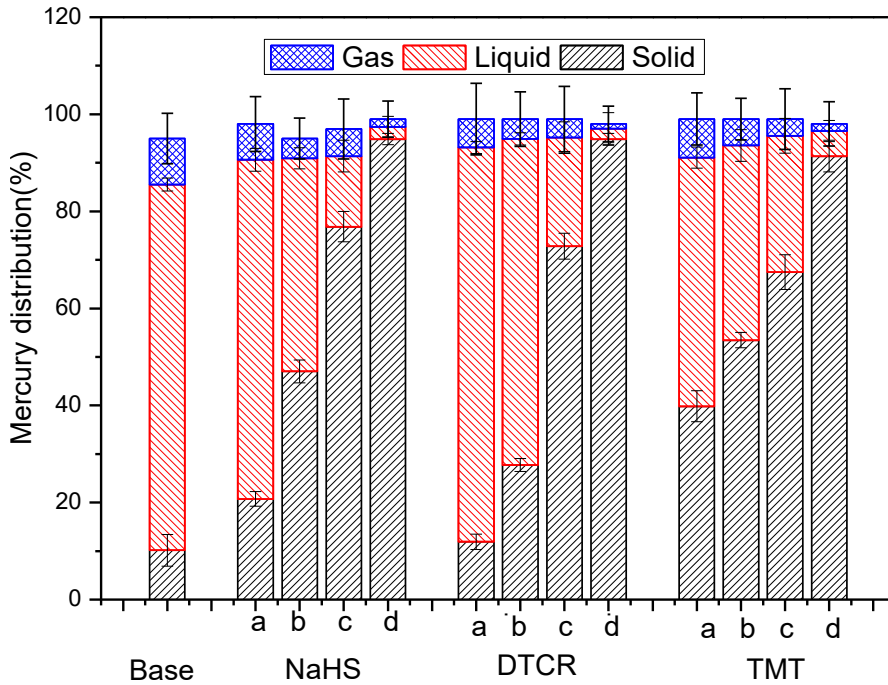
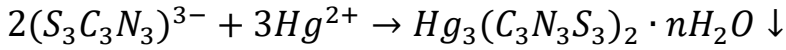
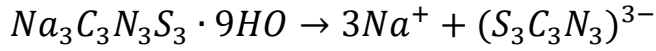


图 5.1 重金属捕集剂的添加对脱硫浆液中汞分配的影响

Fig. 5.1 The distributions of mercury in solid, liquid and gas phase affect by additives addition

Addition amount: NaHS: a.  $0.625 \times 10^{-6}$  mol/L; b.  $1.25 \times 10^{-6}$  mol/L; c.  $2.5 \times 10^{-6}$  mol/L; d.  $5 \times 10^{-6}$  mol/L; DTCR: a.  $0.125 \times 10^{-4}$  (v/v); b.  $0.25 \times 10^{-4}$  (v/v); c.  $0.5 \times 10^{-4}$  (v/v); d.  $1 \times 10^{-4}$  (v/v); TMT: a.  $0.5 \times 10^{-4}$  (v/v); b.  $1 \times 10^{-4}$  (v/v); c.  $2 \times 10^{-4}$  (v/v); d.  $4 \times 10^{-4}$  (v/v).

### 5.3 脱硫石膏中汞的热分解图谱

#### 5.3.1 添加剂与汞结合产物的热解图谱

添加剂与二价汞结合生成的纯汞化物的热稳定性评估是通过将 0.1mL 的 1g/L  $Hg^{2+}$  注入 0.3mL 的添加剂 (液态的 DTCR, TMT15) 及

2mM 的 NaHS 溶液中，然后再将该溶液静置 30 分钟后倒入 10g 纯石膏样品中混合，所得固体样品自然风干 12 小时，称取 0.3g 于程序升温炉中测得其汞的热分解曲线所得。由图可知 DTCR，TMT15 及 TMT18-B 与汞的结合产物的热分解曲线都比较复杂，而 NaHS 捕集汞的石膏的热分解曲线却相对简单，存在三个明显的汞的热分解峰，峰位分别约在 175°C，185°C 和 200°C 左右。由图可知，四个样品中汞的热稳定由弱到强的顺序为：DTCR < NaHS < TMT15。

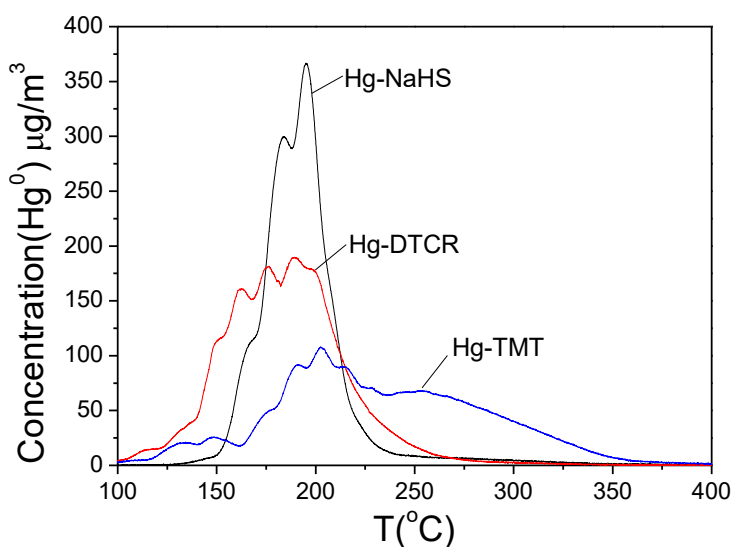


图 5.2 汞与添加剂结合产物的热分解图谱

条件：石膏含量=0.3g 程序升温速度 5°C/min 载气流量 1.5L/min

Fig. 5.2 Thermal decomposition profiles of three pure mercury-additive compounds

### 5.32 NaHS

为分析不同捕集剂添加量对进入脱石膏中汞形态的影响，重金属捕集剂捕集汞的脱硫石膏经过过滤、晾干，并在程序升温热解装置中进行分析，NaHS 捕集汞的脱硫石膏的程序升温热解图如 5.3 所示。



由图可知，脱硫石膏中的汞的热解温度在 140 到 290 °C 之间，峰温位置在约 200 °C ，与汞标准物质的热分解图谱对比（图 3.5）可知进入脱硫石膏中的汞的主要形态是黑色硫化汞（ $\beta$ -HgS）。且黑色硫化汞的量随着 NaHS 添加量的增加而增加，峰位置向低温度方向偏移。为探究脱硫石膏中汞形态随着添加量变化的趋势，汞的热释放曲线的差谱图如图 5.4 所示。由图可知随着 NaHS 的添加量的增加，峰位在 200 °C 的部分与 186 左右部分所占峰面积的比值减小，当添加量增加至  $5 \times 10^{-6}$  mol/L 时，低温段有新的热分解峰的生成。可能的原因是  $\text{HgS}_x$ ，其热分解峰低于  $\beta$ -HgS。由于多硫化汞中多个硫含有多个电子，在热分解的情况下，Hg 更容易从 S 中夺取电子生成  $\text{Hg}^0$ 。在 NaHS 添加条件下，脱硫石膏中汞化物的热解式如下：

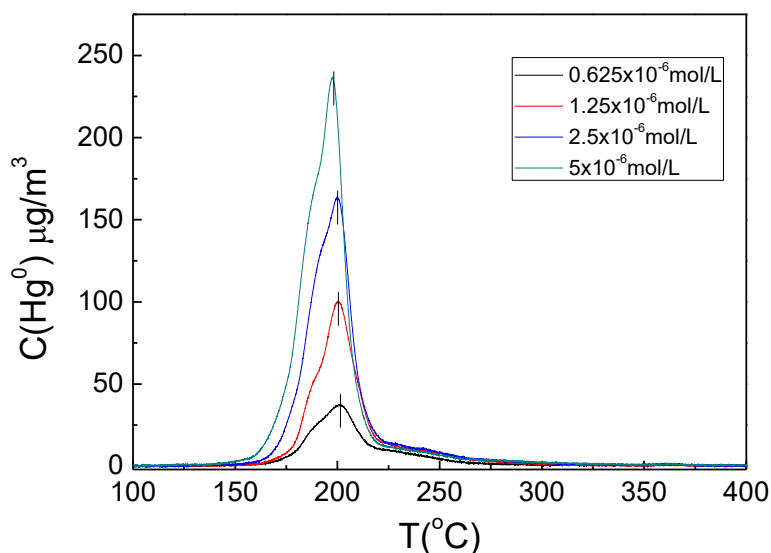
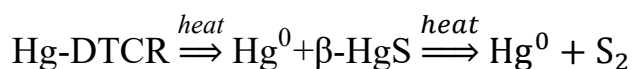


图 5.3 不同 NaHS 添加量条件下的汞热分解图谱  
Fig. 5.3 Thermal decomposition profiles of the gypsum treated by NaHS

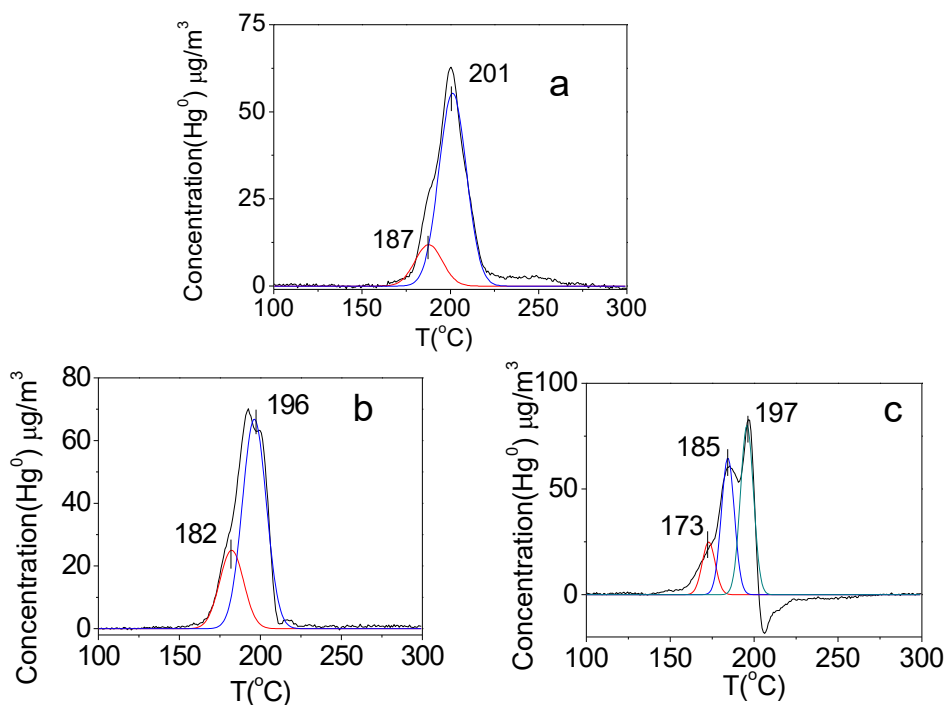


图 5.4 NaHS 不同添加量下脱硫石膏汞热解温度释放曲线的差谱图  
 Fig. 5.4 The gaps of thermal decomposition profile at different addition amounts for NaHS treated samples  
 a.  $1.25 \times 10^{-6}$  mol/L -  $0.625 \times 10^{-6}$  mol/L; b.  $2.5 \times 10^{-6}$  mol/L -  $1.25 \times 10^{-6}$  mol/L; c.  $5 \times 10^{-6}$  mol/L -  $2.5 \times 10^{-6}$  mol/L

### 5.33 DTCCR

不同 DTCCR 添加下的热分解图谱如图 5.5 所示。由图可知热分解峰位置先向高温段移动而后再向低温段移动，且添加 DTCCR 捕集汞的脱硫石膏中汞的热分解图谱与 NaHS 添加条件下极其类似。Onwud iwe and Ajibade [123]的研究结果表明汞与 DTCCR 的结合产物(N-ethy-N-phenyl dithiocarbamates complex)在一定条件下首先转化为黑色硫化汞，而后分解成为  $Hg^0$  和 S。热分解温度先后移动的原因可能是低的 DTCCR 添加条件下首先生成 Hg-DTCCR 的结合产物，由添加剂与汞结合产物的热解图谱(图 5.2)可知，Hg-DTCCR 热解温度低于黑  $HgS$ ，

而后随着 DTCR 添加量增加大量的 Hg-DTCR 在脱硫浆液条件下促进了向黑色 HgS 的转化,使得在添加量为  $0.5 \times 10^{-4}$  (v/v) 时脱硫石膏的热分峰向后移。从 DTCR 结构可知, Hg 原子与 4 个 S 连接,在热解条件下, Hg 同样容易夺取电子释放汞。随着 DTCR-Hg 向黑色硫化汞转化,进一步添加 DTCR 其变化趋势 NaHS-Hg 产物变化趋势类似。

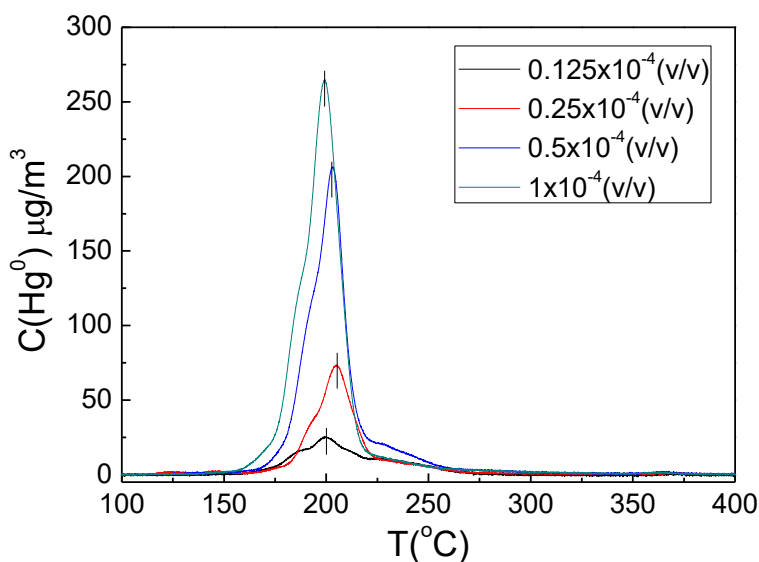
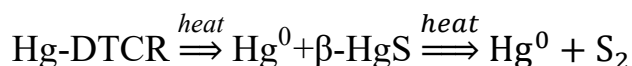


图 5.5 不同 DTCR 添加量条件下的汞热分解图谱

Fig. 5.5 Thermal decomposition profiles of the gypsum treated by DTCR

同样为进一步分析随着添加量增加脱硫石膏中汞形态的变化,热分解图谱的差谱图如图 5.6 所示.由图可知在 DTCR 添加量较高的情况下 175°C 出现新的热分解峰,这表明在较高的 DTCR 添加条件下同样有 NaHS 添加下原因类似。其热分解机制如下:



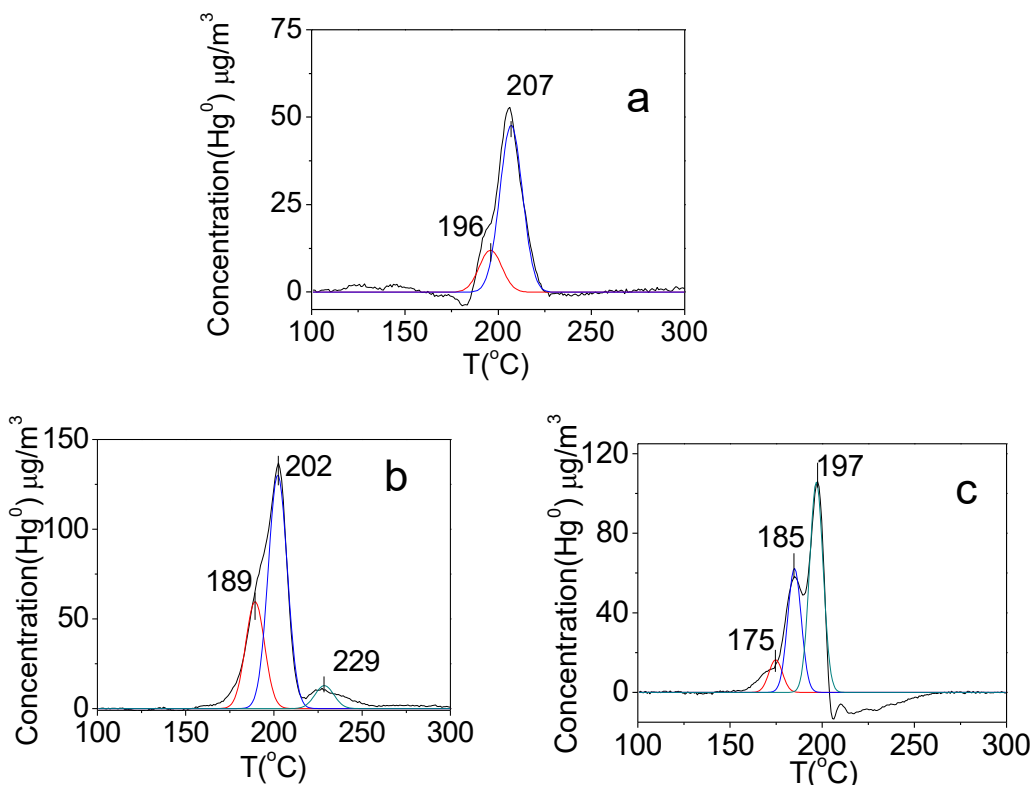


图 5.6 DTCR 不同添加量下脱硫石膏汞热解温度释放曲线的差谱图  
 Fig. 5.6 The gaps of thermal decomposition profile at different addition amounts for DTCR treated samples  
 a.  $0.25 \times 10^{-4}$  (v/v) -  $0.125 \times 10^{-4}$  (v/v) ; b.  $0.5 \times 10^{-4}$  (v/v) -  $0.25 \times 10^{-4}$  (v/v) ; c.  $1 \times 10^{-4}$  (v/v) -  $0.5 \times 10^{-4}$  (v/v)

### 5.34 TMT

TMT15 添加条件下，汞的热解图谱如图 5.7 所示，由图可知，随着 TMT15 添加量的增加，汞的热解图谱变化极大，热分解峰位置先向后移动而后前移。当添加量从  $0.5 \times 10^{-4}$  (v/v) 增加至  $1 \times 10^{-4}$  (v/v) 时，热分解曲线向高温段移动。通过对比与 Hg-TMT 结合产物的热分解图谱（图 5.2）表明，在较低的 TMT15 添加条件下，脱硫中的汞主要以 Hg-TMT 形式存在。且其热分解温度高于  $\beta$ -HgS。这表明在较低 TMT15 添加量条件下随着 TMT15 添加量的增加，生成的 Hg-

TMT15 也随之增多。因而，热分解峰位置向高温段移动。而随着 TMT 添加量的增加，石膏中的汞的热分解峰向低温段迁移且热分解峰与 NaHS-Hg 的热分解峰相似。同样为进一步分析形态变化，热分解峰的差谱图如图 5.8 所示。由图可知脱硫石膏中的差谱图在 200°C 与 185°C 有明显的热分解峰，该峰归属于 HgS。且在较高添加量下 175°C 同样有新的峰生成，该峰归属于 HgS<sub>x</sub>。有文献报道[124]表明，汞与 TMT 结合产物有数种且其稳定性差异巨大。热分解图谱先向高温段再向低温段迁移的可能原因是随着 TMT 添加量的增加，更多 Hg 与 TMT 以较不稳定的形式存在，在热分解条件下热解成为 HgS 和 HgS<sub>x</sub>。其反应机制如下：

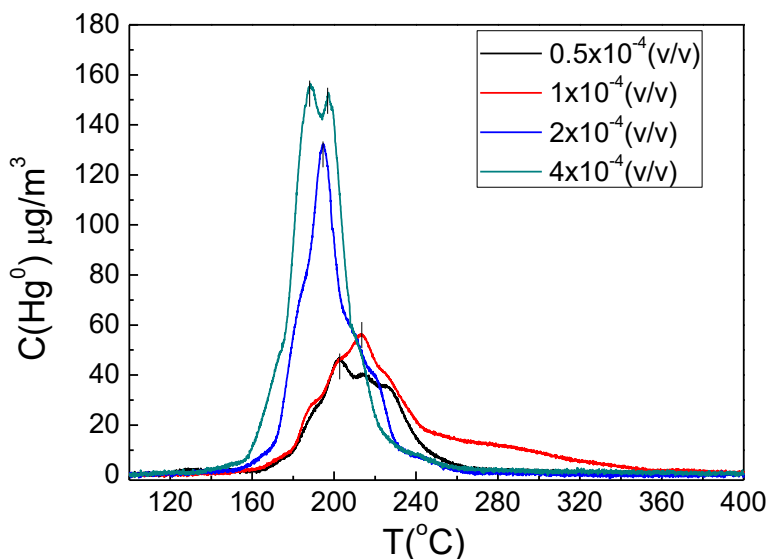
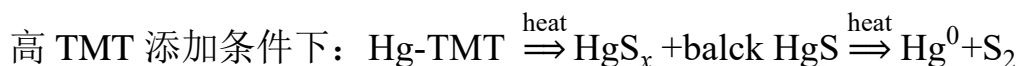


图 5.7 不同 TMT 添加量条件下的汞热分解图谱

Fig 5.7 Thermal decomposition profiles of the gypsum treated by TMT

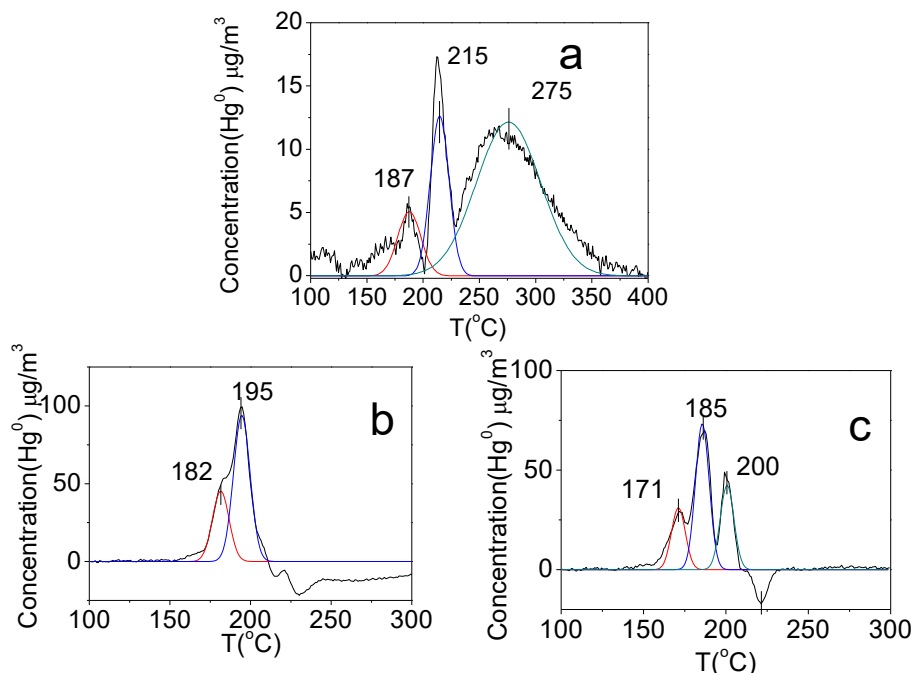


图 5.8 TMT15 不同添加量下脱硫石膏汞热解温度释放曲线的差谱图  
 Fig. 5.8 The gaps of thermal decomposition profile at different addition amounts for TMT treated samples  
 a.  $1 \times 10^{-4}$  (v/v) -  $0.5 \times 10^{-4}$  (v/v); b.  $2 \times 10^{-4}$  (v/v) -  $1 \times 10^{-4}$  (v/v); c.  $4 \times 10^{-4}$  (v/v) -  $2 \times 10^{-4}$  (v/v)

## 5.4 重金属捕集剂捕集汞的脱硫石膏的浸出毒性和热稳定性

### 5.4.1 浸出毒性

为探究进入脱硫石膏中汞在后续堆放和填埋过程中的汞浸出风险，重金属捕集的脱硫石膏的浸出毒性（硫酸硝酸法（HJ/T299-2007））结果如图 5-9 所示。由图可知，与模拟石膏相比汞的浸出比例，重金属捕集剂添加产生的脱硫石膏汞的浸出量显著增加，但浸出比例明显降低。其中 DTCCR 浸出量最高，浸出比例顺序为：对试样 > DTCCR-Hg > NaHS-Hg > TMT-Hg。这表明，虽然汞的浸出比例有所降低，但随着

汞进入石膏中的汞含量增大，其释放的汞量也增多。更多的汞进入石膏带来更大的汞释放风险。

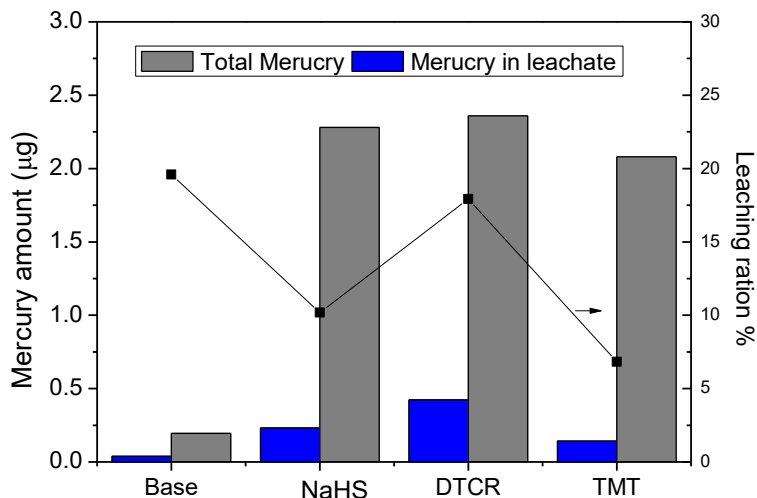


图 5.9 不同添加剂所得脱硫石膏汞的浸出量和浸出比例  
Fig. 5.9 The results of leaching tests of solid samples

#### 5.42 热稳定性

为评估入脱硫石膏中汞在后续石膏板制作过程中的汞释放风险，汞在模拟石膏板制作过程中汞的热释放量如下表 5.1 所示。由表可知，在添加剂添加条件下，脱硫石膏中的汞的释放比例为 48.3% - 92.8%。其中尤以 DTCR 添加汞的热释放量最高，可高达 92.8%，添加剂捕集汞的热释放率均高于对比样，这表明，添加剂的添加极大的降低了汞的热稳定性，增加了汞热释放的可能。

表 5.1 不同重金属捕集的脱硫石膏的汞的热释放率  
Table5.1 Mercury emission amount during simulated gypsum board production process

添加剂	添加量	汞捕集效率	汞的热释放比例
Base	0	10.2%	48.3%

NaHS	$0.5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$	94.9%	81.9%
DTCR	$1 \times 10^{-4} \text{ (v/v)}$	94.8%	92.8%
TMT	$4 \times 10^{-4} \text{ (v/v)}$	91.4%	66.9%

## 5.5 本章小结

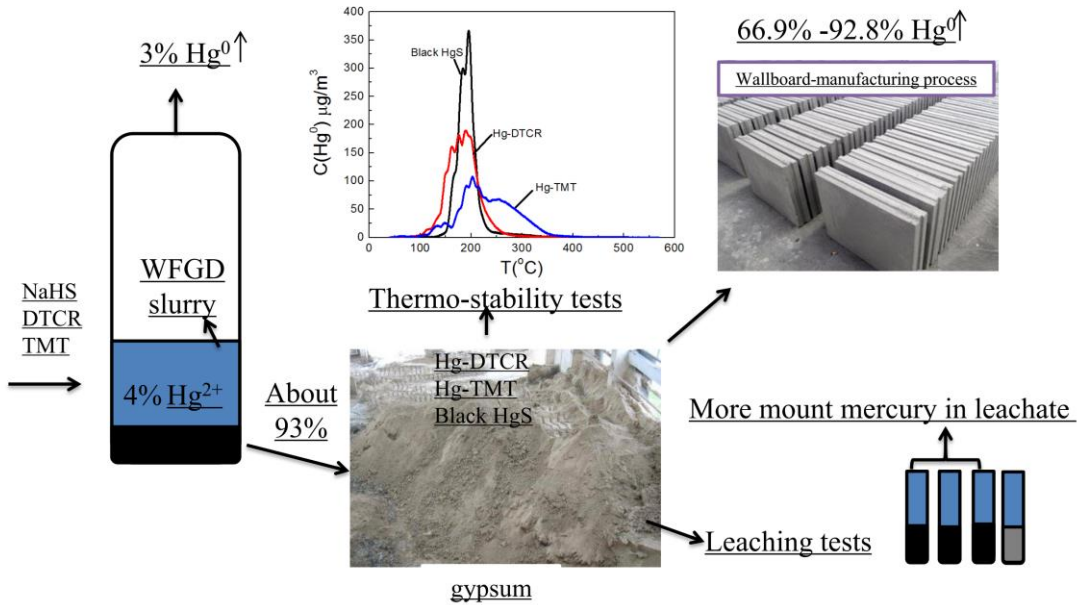


图 5.10 添加剂添加条件下所得脱硫石膏的浸出毒性与汞热释放示意图  
Figure 5.10 schematic diagram of leaching toxicity and mercury heat release of desulfurized gypsum with additives addition

在脱硫浆液中添加重金属捕集剂是抑制液相二价汞还原，提脱硫系统脱硫效率的重要方法。本章选取了三种常见的重金属捕集剂 NaHS、TMT15 和 DTCR 添加进入模拟浆液中，考察添加剂对进入脱硫石膏中的汞量及形态的影响。结果表明：

(1) 在模拟脱硫浆液中汞浓度为  $0.25 \text{ mg/L}$  的条件下，三种重金属捕集剂加入模拟脱硫浆液中皆能有效抑制液相二价汞的还原，并极大的增加进入脱硫石膏中汞的含量。当 NaHS, DTCR, TMT15 和添加量



分别达  $5 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ ,  $1 \times 10^{-4}$  (v/v) 及  $4 \times 10^{-4}$  (v/v) 时, 进入脱硫石膏中汞的比例分别为 94.9%、94.8%和 91.4%, 二价汞的还原量低于 3%。

(2) 不同重金属捕集剂与汞结合产物的热稳定性顺序为 TMT-Hg > NaHS-Hg > DTCR-Hg。随着添加剂添加剂量的增加, 进入脱硫石膏中的汞的形态会发生一定的转化。NaHS 加入脱硫浆液中, 脱硫石膏中汞的主要形态为  $\beta\text{-HgS}$ , NaHS 添加量较高时还会生成  $\text{HgS}_x$ 。DTCR 加入脱硫浆液中, DTCR 与汞结合产物在浆液酸性容易条件下会分解产生  $\text{HgS}$ , 在较高 DTCR 添加条件下还会产生  $\text{HgS}_x$ 。TMT 与汞结合产物较为稳定, 在热分解过程中同样会转化为  $\text{HgS}$  和  $\text{HgS}_x$ 。

(3) 浸出毒性试验表明, 虽然汞的浸出比例降低, 其中尤以 TMT 添加条件下汞的浸出比例最低, 但由于进入脱硫石膏中汞的量增加, 浸出的汞量也大幅增加, 这增加了脱硫石膏在露天堆放过程中的汞释放风险。

(4) 热稳定性分析表明, 重金属的添加所得石膏汞的热释放比例可在 66.9-92.8%之间。远高于未添加条件下的 48.3%。这表明在重金属捕集剂添加条件下, 脱硫石膏具有更大的热释放风险。

## 第 6 章 主要结论与展望

### 6.1 主要结论

本研究通过采集贵州省主要燃煤电厂脱硫石膏并分析其汞含量和存在形态,探究进入脱硫石膏中汞含量的影响因素及主要存在形态形成原因,并探究汞在后续处理处置过程的释放风险。主要结论如下:

(1) 贵州脱硫石膏中的汞含量为 167 - 1298  $\mu\text{g}/\text{kg}$  之间, 平均汞含量为  $579.0 \pm 376.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ , 低于全国平均水平值。形态分析表明, 贵州省脱硫石膏中的汞主要以  $\text{HgS}$  和汞的氯化物 ( $\text{HgCl}_x$ ) 形式存在。

(2) 贵州省脱硫石膏在后续处理处置过程中具有一定的汞释放风险。脱硫石膏的汞以可氧化态为主, 最易于迁移的水溶态、弱酸可提取态状态的比例在 6.59 - 19.25%之间, 平均含量为 8.38%。硫酸硝酸法的汞浸出比例为 6.33%, 高于醋酸缓冲溶液法的 3.45%。在模拟石膏板制作过程中汞的释放率在释放比例在 11.6%-58.7%, 平均热释放率在 33.4%之间, 且汞的热释放量与汞的氯化物的含量密切相关。

(3) 脱硫剂  $\text{CaCO}_3$  同样是脱硫石膏中汞的一个重要来源, 其汞含量占脱硫石膏总汞含量可高达 19.57%。脱硫石膏中的汞与煤汞及脱硫石膏中的 Fe 含量相关性不大。但与燃煤中的 Cl 存在一定的相关性。

(4) 模拟浆液研究表明, 影响进入脱离石膏中的含量和汞形态的因素主要是离子条件和进入脱硫石膏中汞的原始形态。模拟脱硫浆液条件下, 以  $\text{HgCl}_x$  为汞源, 浆液停留时间 16h 条件下, 进入脱离石膏中汞的比例在 15.2%左右。且进入脱硫浆液中后会发生一定程度的形态

转化变成  $\text{HgSO}_4$  和  $\text{HgS}$  进入脱硫石膏，转化比例在 10-20%之间，转化率受到卤素离子的影响最大，大量与汞结合紧密的离子的存在如卤素离子的会抑制汞形态的转化。在脱硫浆液条件下，主要受  $\text{Cl}^-$  离子的影响。

(5) 重金属捕集剂的添加可有效抑制液相二价汞的还原并使大量汞进入脱硫石膏中。在较高的含硫重金属捕集剂添加量的条件下，进入脱硫石膏中的汞的形态会发生一定程度的变化。汞与添加剂的结合形态会在脱硫浆液中或热解过程中向  $\text{HgS}$  和  $\text{HgS}_x$  转化。添加剂的添加使得大量汞进入脱硫石膏，虽然汞的浸出比例降低，但汞浸出量大大增加，汞在模拟石膏板材制作过程中的热释放量也显著增加。添加剂的加入使得大量汞进入脱硫石膏中，增加了汞在脱硫石膏处理处置及资源化过程中的汞释放风险。

## 6.2 不足与展望

通过本课题的研究，考察了贵州省脱硫石膏中汞含量的影响因素，并在实验室条件下分析了进入脱硫石膏中汞含量及形态的影响因素，但仍然存在以下不足：

(1) 受制于采样条件的限制，样品采集过程较为困难，采集周期长，样品数量较少，这无疑增加了脱硫石膏中汞含量及影响因素的不确定性，后续需要增加样本量，持续采集提高结果的准确性。

(2) 脱硫石膏中汞的程序升温热解法精度较低，误差大，汞的热解图谱受影响的因素多，为更好的分析脱硫石膏中汞的形态，有赖于更

准确的新方法的开发。

(3) 本文仅考察脱硫石膏中汞的释放，脱硫石膏中的其他有害痕量元素如 As、Be、Cd、Co、Cr、Mn、Ni、Pb、Sb 和 Se 等的含量及浸出释放特性对脱硫石膏的处理处置风险同样重要，有待进一步研究。

(4) 由于汞的易挥发性，并未考虑脱硫石膏在干燥、晾晒过程中汞的释放及影响因素，有待进一步研究。

(5) 本文仅主要分析了进入石灰石石膏法汞的量及形态影响因素，双碱法等其他钙基湿法脱硫体系仍有待进一步研究。

## 致 谢

时光不待，流年似水，忽已近 4 个年头。回首这数年的困惑与迷茫，回首已时光不再。在写到致谢时想了很久，心里真的五味杂陈，但更多的是愧疚，没有在规定时间内把事情做好，在最好的最适合奋斗的年纪，我选择了安逸，虚度了时光，放松了要求，也辜负了自己。犹记得当年鼓起勇气给冯老师发邮件，犹记得当年进组里的激动和兴奋，犹记得在之后在所里的日日夜夜，更多一分的是遗憾。值此论文完成之际，我要向所有关心、爱护、帮助过我的人表示最诚挚的感谢与最美好的祝愿。

首先我要感谢我的指导老师冯新斌研究员，冯老师和蔼可亲，平易近人，以极其负责人的态度对待学生，治学严谨，学识渊博，严格自律，深刻的影响着我，能遇到这样的导师是我极大的幸运。虽然实在难以望其项背，虽然自己已低入尘埃里，但心里默默将成为冯老师这样的人作为自己一辈子的目标和灯塔，是我永远学习的榜样。

在这样优秀的组里，幸运和感恩，也茫然和无措。感谢帮助我的师兄师姐，师弟师妹，没有他们我到现在可能也无法完成现在的工作。在这里我要特别感谢李仲根老师，在这里我得到了他最无私的帮助，感谢他在生活上，在工作上提供的无私协助，他身上的勤奋努力，谦虚务实，是值得我一生学习的品质。感谢李平研究员在百忙之中为我修改基金文本，感谢尹润生研究员帮我修改论文，感谢商立海研究员、闫海鱼研究员、张华研究员、付学吾研究员、孟博副研究员的帮助和支持，感谢张辉博士、孙广义博士的无私协助，感谢冯彩燕博士、盛恩国博士，感谢陈吉、吴青青、杨晨梦、夏吉成、孔祥宇，感谢帮助我的师弟师妹。还要感谢何明芝，在为我在报账上提供的无私帮助。

此外，我还要特别感谢上海交通大学晏乃强教授和瞿赞教授，在交大的四个月实验时间里，感谢他们提供的无私协助，感谢江坤、徐浩淼、黄文君、朱雯斐、梅剑、全宗文、廖勇、刘伟、王龙龙、袁勇、陈丽红、李佳信、刘筱霜、卢威严等大气组的兄弟姐妹在我这段期间里对我在实验上和生活上提供的无私协助，在 602 的时光是值得永远铭记的美好回忆。

我还要感谢我的家人、感谢我的父母，感谢王丹，感谢小丸子的降临，你们是我所有幸福快乐的源泉。

我会轻装前行，不放弃理想，不放弃追求，不管在何种情况下努力提升自己，奋起直追，不辜负恩师家人的期望。

## 参考文献

- [1] D.W. Nierenberg, R.E. Nordgren, M.B. Chang, R.W. Siegler, M.B. Blayney, F. Hochberg, ., T.Y. Toribara, E. Cernichiari, ., T. Clarkson, . Delayed cerebellar disease and death after accidental exposure to dimethylmercury[J], *New England Journal of Medicine*, 338 (1998) 1672-1676.
- [2] 万东海, 硫蒸气对镁法烟气脱硫石膏的还原分解性能及机理研究[D], 青岛: 青岛科技大学, 2019.
- [3] C. Carletti, C. De Blasio, E. Makila, J. Salonen, T. Westerlund, Optimization of a Wet Flue Gas Desulfurization Scrubber through Mathematical Modeling of Limestone Dissolution Experiments, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54 (2015) 9783-9797.
- [4] N.R. Mashyanov, S.E. Pogarev, E.G. Panova, N. Panichev, V. Ryzhov, Determination of mercury thermospecies in coal[J], *Fuel*, 203 (2017) 973-980.
- [5] L. Lefticariu, J.D. Blum, J.D. Gleason, Mercury Isotopic Evidence for Multiple Mercury Sources in Coal from the Illinois Basin[J], *Environmental Science & Technology*, 45 (2011) 1724-1729.
- [6] C.L. Senior, A.F. Sarofim, T. Zeng, J.J. Helble, R. Mamani-Paco, Gas-phase transformations of mercury in coal-fired power plants[J], *Fuel Processing Technology*, 63 (2000) 197-213.
- [7] L. Zhang, M. Daukoru, S. Torkamani, S. Wang, J. Hao, P. Biswas, Measurements of mercury speciation and fine particle size distribution on combustion of China coal seams[J], *Fuel*, 104 (2013) 732-738.

- [8] G.E. Dunham, R.A. DeWall, C.L. Senior, Fixed-bed studies of the interactions between mercury and coal combustion fly ash[J], *Fuel Processing Technology*, 82 (2003) 197-213.
- [9] G.A. Norton, H. Yang, R.C. Brown, D.L. Laudal, G.E. Dunham, J. Erjavec, Heterogeneous oxidation of mercury in simulated post combustion conditions[J], *Fuel*, 82 (2003) 107-116.
- [10] M.A. López-Antón, M. Díaz-Somoano, P. Abad-Valle, M.R. Martínez-Tarazona, Mercury and selenium retention in fly ashes: Influence of unburned particle content[J], *Fuel*, 86 (2007) 2064-2070.
- [11] L. Zhang, S. Wang, Q. Wu, F. Wang, C.J. Lin, L. Zhang, M. Hui, M. Yang, H. Su, J. Hao, Mercury transformation and speciation in flue gases from anthropogenic emission sources: a critical review[J], *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16 (2016) 2417-2433.
- [12] S. Zhao, Y. Duan, T. Yao, M. Liu, J. Lu, H. Tan, X. Wang, L. Wu, Study on the mercury emission and transformation in an ultra-low emission coal-fired power plant[J], *Fuel*, 199 (2017) 653-661.
- [13] Y. Wang, Y. Liu, Z. Wu, J. Mo, B. Cheng, 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*, 183 (2010) 902-907.
- [14] A. Stergaršek, M. Horvat, P. Frkal, J. Stergaršek, Removal of Hg<sub>0</sub> from flue gases in wet FGD by catalytic oxidation with air – An experimental study[J], *Fuel*, 89 (2010) 3167-3177.
- [15] S. Zhao, Y. Duan, J. Lu, R. Gupta, D. Pudasainee, S. Liu, M. Liu, J. Lu, Thermal stability, chemical speciation and leaching characteristics of

hazardous trace elements in FGD gypsum from coal-fired power plants[J], *Fuel*, 231 (2018) 94-100.

[16] S. Liu, J. Chen, Y. Cao, H. Yang, C. Chen, W. Jia, Distribution of mercury in the combustion products from coal-fired power plants in Guizhou, southwest China[J], *Journal of the Air & Waste Management Association*, (2018) 1-12.

[17] J. Li, W. Jinman, Integrated life cycle assessment of improving saline-sodic soil with flue gas desulfurization gypsum[J], *Journal of Cleaner Production*, 202 (2018) 332-341.

[18] X. Diao, C.-G. Yuan, J. Wu, K. Zhang, C. Zhang, B. Gui, Mercury fractions in gypsum and estimation of mercury emission from coal-fired power plants[J], *Fuel*, 226 (2018) 298-306.

[19] Z.-W. Zhu, Y.-Q. Zhuo, Y.-M. Fan, Z.-P. Wang, Mechanism of mercury vapor release from flue gas desulfurization gypsum[J], *Fuel Processing Technology*, 156 (2017) 485-490.

[20] Z. Zhu, Y. Zhuo, Y. Fan, Z. Wang, Fate of mercury in flue gas desulfurization gypsum determined by Temperature Programmed Decomposition and Sequential Chemical Extraction[J], *Journal of Environmental Sciences*, 43 (2016) 169-176.

[21] Y. Hao, S. Wu, Y. Pan, Q. Li, J. Zhou, Y. Xu, G. Qian, Characterization and leaching toxicities of mercury in flue gas desulfurization gypsum from coal-fired power plants in China[J], *Fuel*, 177 (2016) 157-163.

[22] D.B. Watts, W.A. Dick, Sustainable Uses of FGD Gypsum in Agricultural Systems: Introduction[J], *Journal of Environmental Quality*, 43 (2014) 246-252.



- [23] M. Sun, G. Cheng, R. Lu, T. Tang, S.A. Baig, X. Xu, Characterization of Hg<sup>0</sup> re-emission and Hg<sup>2+</sup> leaching potential from flue gas desulfurization (FGD) gypsum[J], *Fuel Processing Technology*, 118 (2014) 28-33.
- [24] M. Rallo, M.A. Lopez-Anton, R. Perry, M.M. Maroto-Valer, Mercury speciation in gypsums produced from flue gas desulfurization by temperature programmed decomposition[J], *Fuel*, 89 (2010) 2157-2159.
- [25] X. Liu, S. Wang, L. Zhang, Y. Wu, L. Duan, J. Hao, Speciation of mercury in FGD gypsum and mercury emission during the wallboard production in China[J], *Fuel*, 111 (2013) 621-627.
- [26] Q. Tang, G. Liu, Z. Yan, R. Sun, Distribution and fate of environmentally sensitive elements (arsenic, mercury, stibium and selenium) in coal-fired power plants at Huainan, Anhui, China[J], *Fuel*, 95 (2012) 334-339.
- [27] R. Pasini, H.W. Walker, Estimating constituent release from FGD gypsum under different management scenarios[J], *Fuel*, 95 (2012) 190-196.
- [28] C.L. Kairies, K.T. Schroeder, C.R. Cardone, Mercury in gypsum produced from flue gas desulfurization[J], *Fuel*, 85 (2006) 2530-2536.
- [29] L.V. Heebink, D.J. Hassett, Mercury release from FGD[J], *Fuel*, 84 (2005) 1372-1377.
- [30] M. Sun, J. Hou, G. Cheng, S.A. Baig, L. Tan, X. Xu, The relationship between speciation and release ability of mercury in flue gas desulfurization (FGD) gypsum[J], *Fuel*, 125 (2014) 66-72.
- [31] R. Ochoa-González, M. Díaz-Somoano, M.R. Martínez-Tarazona,

Effect of anion concentrations on  $\text{Hg}^{2+}$  reduction from simulated desulphurization aqueous solutions[J], *Chemical Engineering Journal*, 214 (2013) 165-171.

[32] 郝莹, 燃煤副产物脱硫石膏中重金属富集的地球化学特征及其环境风险[D], 上海: 上海大学, 2017.

[33] 毛玉梅, 烟气脱硫石膏改良围垦滩涂盐碱土研究[D], 上海: 华东师范大学, 2016.

[34] 朱林, 江苏省燃煤电厂脱硫石膏资源综合利用方案研究[D], 上海: 华北电力大学, 2014.

[35] 立木信息咨询, 中国工业副产石膏市场深度调研与预测报告[C], 深圳: 深福源信息咨询有限公司, 2018.

[36] A. Telesca, M. Marroccoli, D. Calabrese, G.L. Valenti, F. Montagnaro, Flue gas desulfurization gypsum and coal fly ash as basic components of prefabricated building materials[J], *Waste Management*, 33 (2013) 628-633.

[37] L. Jiang, C. Li, C. Wang, N. Xu, H. Chu, Utilization of flue gas desulfurization gypsum as an activation agent for high-volume slag concrete[J], *Journal of Cleaner Production*, 205 (2018) 589-598.

[38] D.-Y. Lei, L.-P. Guo, W. Sun, J.-p. Liu, C.-w. Miao, Study on properties of untreated FGD gypsum-based high-strength building materials[J], *Construction and Building Materials*, 153 (2017) 765-773.

[39] M. Hua, B. Wang, L. Chen, Y. Wang, V.M. Quynh, B. He, X. Li, Verification of lime and water glass stabilized FGD gypsum as road sub-base[J], *Fuel*, 89 (2010) 1812-1817.

- [40] J. Sanderson, Fate of Mercury in Synthetic Gypsum Used for Wallboard Production[D], (2006).
- [41] L. Chen, D. Kost, W.A. Dick, Flue Gas Desulfurization Products as Sulfur Sources for Corn[J], *Soil Science Society of America Journal*, 72 (2008) 1464-1470.
- [42] A.K. Alva, Possible utilization of fuel-gas desulfurization gypsum and fly ash for citrus production: Evaluation of crop growth response[J], *Waste Management*, 14 (1994) 621-627.
- [43] L. Chen, R. Stehouwer, X. Tong, D. Kost, J.M. Bigham, W.A. Dick, Surface coal mine land reclamation using a dry flue gas desulfurization product: Short-term and long-term water responses[J], *Chemosphere*, 134 (2015) 459-465.
- [44] R.B. Clark, S.K. Zeto, K.D. Ritchey, V.C. Baligar, Growth of forages on acid soil amended with flue gas desulfurization by-products[J], *Fuel*, 76 (1997) 771-775.
- [45] Z. Dou, G.Y. Zhang, W.L. Stout, J.D. Toth, J.D. Ferguson, Efficacy of Alum and Coal Combustion By-Products in Stabilizing Manure Phosphorus[J], *Journal of Environmental Quality*, 32 (2003) 1490-1497.
- [46] D. Chen, P. Szostak, Z. Wei, R. Xiao, Reduction of orthophosphates loss in agricultural soil by nano calcium sulfate[J], *Science of the Total Environment*, 539 (2016) 381-387.
- [47] L. Xu, K. Wu, N. Li, X. Zhou, P. Wang, Utilization of flue gas desulfurization gypsum for producing calcium sulfoaluminate cement[J], *Journal of Cleaner Production*, 161 (2017) 803-811.
- [48] M.C. Caillahua, F.J. Moura, Technical feasibility for use of FGD

gypsum as an additive setting time retarder for Portland cement[J], *Journal of Materials Research and Technology*, 7 (2018) 190-197.

[49] C. Chandara, K.A.M. Azizli, Z.A. Ahmad, E. Sakai, Use of waste gypsum to replace natural gypsum as set retarders in portland cement[J], *Waste Management*, 29 (2009) 1675-1679.

[50] G. Jiang, H. Wang, Q. Chen, X. Zhang, Z. Wu, B. Guan, Preparation of alpha-calcium sulfate hemihydrate from FGD gypsum in chloride-free  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  solution under mild conditions[J], *Fuel*, 174 (2016) 235-241.

[51] W. Peng, E.J. Lee, C.S. Park, B.H. Yoon, D.S. Shin, H.E. Kim, Y.H. Koh, S.H. Park, Calcium Sulfate Hemihydrate Powders with a Controlled Morphology for Use as Bone Cement[J], *Journal of the American Ceramic Society*, 91 (2010) 2039-2042.

[52] UNEP, Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport [D], UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland, 2013.

[53] N. Pirrone, S. Cinnirella, X. Feng, R. Finkelman, H. Friedli, J. Leaner, R. Mason, A. Mukherjee, G. Stracher, D. Streets, Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources[J], *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10 (2010) 5951-5964.

[54] C.T. Driscoll, R.P. Mason, H.M. Chan, D.J. Jacob, N. Pirrone, Mercury as a global pollutant: sources, pathways, and effects[J], *Environmental science & technology*, 47 (2013) 4967-4983.

[55] D.G. Streets, M.K. Devane, Z. Lu, T.C. Bond, E.M. Sunderland, D.J. Jacob, All-time releases of mercury to the atmosphere from human activities[J], *Environmental science & technology*, 45 (2011) 10485-10491.

- [56] Y.J. Wang, Y. Liu, J.S. Mo, Z.B. Wu, Effects of  $Mg^{2+}$  on the bivalent mercury reduction behaviors in simulated wet FGD absorbents[J], *Journal of Hazardous Materials*, 237 (2012) 256-261.
- [57] J.H. Pavlish, E.A. Sondreal, M.D. Mann, E.S. Olson, K.C. Galbreath, D.L. Laudal, S.A. Benson, Status review of mercury control options for coal-fired power plants[J], *Fuel Processing Technology*, 82 (2003) 89-165.
- [58] B. Heidel, M. Hilber, G. Scheffknecht, Impact of additives for enhanced sulfur dioxide removal on re-emissions of mercury in wet flue gas desulfurization[J], *Applied Energy*, 114 (2014) 485-491.
- [59] Q. Wang, Y. Liu, H. Wang, X. Weng, Z. Wu, Mercury Re-emission Behaviors in Magnesium-Based Wet Flue Gas Desulfurization Process: The Effects of Oxidation Inhibitors[J], *Energy & Fuel*, 29 (2015) 2610-2615.
- [60] J.C.S. Chang, S.B. Ghorishi, Simulation and Evaluation of Elemental Mercury Concentration Increase in Flue Gas Across a Wet Scrubber[J], *Environmental Science & Technology*, 37 (2003) 5763-5766.
- [61] R. Ochoa-Gonzalez, M. Diaz-Somoano, M.R. Martinez-Tarazona, Control of  $Hg^0$  re-emission from gypsum slurries by means of additives in typical wet scrubber conditions[J], *Fuel*, 105 (2013) 112-118.
- [62] R. Ochoa-Gonzalez, M. Diaz-Somoano, M.R. Martinez-Tarazona, The capture of oxidized mercury from simulated desulphurization aqueous solutions[J], *Journal of Environmental Management*, 120 (2013) 55-60.
- [63] C.L. Wu, Y. Cao, C.C. He, Z.B. Dong, W.P. Pan, Study of elemental mercury re-emission through a lab-scale simulated scrubber[J], *Fuel*, 89 (2010) 2072-2080.

- [64] J.J. Wo, M. Zhang, X.Y. Cheng, X.H. Zhong, J. Xu, X.H. Xu, Hg<sup>2+</sup> reduction and re-emission from simulated wet flue gas desulfurization liquors[J], *Journal of Hazardous Materials*, 172 (2009) 1106-1110.
- [65] N. Omine, C.E. Romero, H. Kikkawa, S. Wu, S. Eswaran, Study of elemental mercury re-emission in a simulated wet scrubber[J], *Fuel*, 91 (2012) 93-101.
- [66] D.B. Watts, W.A. Dick, Sustainable Uses of FGD Gypsum in Agricultural Systems: Introduction[J], *Journal of Environmental Quality*, 43 (2014) 246-252.
- [67] S. Wang, L. Zhang, G. Li, Y. Wu, J. Hao, N. Pirrone, F. Sprovieri, M. Ancora, Mercury emission and speciation of coal-fired power plants in China[J], *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10 (2010) 1183-1192.
- [68] R. Yin, X. Feng, J. Chen, Mercury stable isotopic compositions in coals from major coal producing fields in China and their geochemical and environmental implications[J], *Environmental Science & Technology*, 48 (2014) 5565-5574.
- [69] L. Zheng, G. Liu, C.-L. Chou, The distribution, occurrence and environmental effect of mercury in Chinese coals[J], *Science of The Total Environment*, 384 (2007) 374-383.
- [70] 冯新斌, 洪业汤, 倪建宇, 周斌, 王羽, 贵州煤中汞的分布、赋存状态及对环境的影响[J], *煤田地质与勘探*, (1998) 14-17.
- [71] Y. Yang, Q. Huang, Q. Wang, Ignoring emissions of Hg from coal ash and desulfurized gypsum will lead to ineffective mercury control in coal-fired power plants in china[J], *Environmental Science & Technology*, 46 (2012) 3058-3059.

- [72] D.B. Watts, W.A. Dick, Sustainable Uses of FGD Gypsum in Agricultural Systems: Introduction[J], *Journal of Environmental Quality*, 43 (2014).
- [73] S.S. Shock, J.J. Noggle, N. Bloom, L.J. Yost, Evaluation of Potential for Mercury Volatilization from Natural and FGD Gypsum Products Using Flux-Chamber Tests[J], *Environmental Science & Technology*, 43 (2009) 2282-2287.
- [74] J. Marshall, G. Blythe, M. Richardson, C. Miller, Fate of Mercury in Synthetic Gypsum Used for Wallboard Production[D], Topical Reports, 2005.
- [75] H.H. Harris, I.J. Pickering, G.N. George, The chemical form of mercury in fish[J], *Science*, 301 (2003) 1203-1203.
- [76] M.A. Lopez-Anton, Y. Yuan, R. Perry, M.M. Maroto-Valer, Analysis of mercury species present during coal combustion by thermal desorption[J], *Fuel*, 89 (2010) 629-634.
- [77] M. Sun, J. Hou, T. Tang, R. Lu, L. Cheng, X. Xu, Stabilization of mercury in flue gas desulfurization gypsum from coal-fired electric power plants with additives[J], *Fuel Processing Technology*, 104 (2012) 160-166.
- [78] S. Bian, J. Wu, Y. Zhang, T. Wang, P. Norris, W.-P. Pan, Increasing Recovery Ratios with an Improved European Community Bureau of Reference Method for Mercury Analysis in Flue Gas Desulfurization Gypsum[J], *Energy & Fuels*, 32 (2018) 8340-8347.
- [79] S. Sholupov, A. Ganeyev, Zeeman atomic absorption spectrometry using high frequency modulated light polarization[J], *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 50 (1995) 1227-1236.

- [80] S. Sholupov, S. Pogarev, V. Ryzhov, N. Mashyanov, A. Stroganov, Zeeman atomic absorption spectrometer RA-915<sup>+</sup> for direct determination of mercury in air and complex matrix samples[J], *Fuel Processing Technology*, 85 (2004) 473-485.
- [81] Y.E. Yudovich, M. Ketris, Mercury in coal: a review: Part 1. Geochemistry[J], *International Journal of Coal Geology*, 62 (2005) 107-134.
- [82] R. Yin, X. Feng, J. Chen, Mercury Stable Isotope Compositions in Coals from Major Coal Producing Fields in China and Their Geochemical and Environmental Implications[J], *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(10): 5565-5574.
- [83] R.N. Sliger, J.C. Kramlich, N.M. Marinov, Towards the development of a chemical kinetic model for the homogeneous oxidation of mercury by chlorine species[J], *Fuel Processing Technology*, 65 (2000) 423-438.
- [84] B. Hall, P. Schager, O. Lindqvist, Chemical reactions of mercury in combustion flue gases[J], *Water Air & Soil Pollution*, 56 (1991) 3-14.
- [85] R. Meij, L.H. Vredenburg, H.t. Winkel, The fate and behavior of mercury in coal-fired power plants[J], *Journal of The Air & Waste Management*, 52 (2002) 912-917.
- [86] K.C. Galbreath, C.J. Zygarlicke, Mercury transformations in coal combustion flue gas[J], *Fuel Processing Technology*, 65–66 (2000) 289-310.
- [87] R. Stolle, H. Koeser, H. Gutberlet, Oxidation and reduction of mercury by SCR DeNO<sub>x</sub> catalysts under flue gas conditions in coal fired power plants[J], *Applied Catalysis B: Environmental*, 144 (2014) 486-497.



- [88] H. Li, S. Wu, C.-Y. Wu, J. Wang, L. Li, K. Shih, SCR Atmosphere Induced Reduction of Oxidized Mercury over CuO–CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalyst[J], *Environmental Science & Technology*, 49 (2015) 7373-7379.
- [89] C.-M. Cheng, P. Hack, P. Chu, Y.-N. Chang, T.-Y. Lin, C.-S. Ko, P.-H. Chiang, C.-C. He, Y.-M. Lai, W.-P. Pan, Partitioning of Mercury, Arsenic, Selenium, Boron, and Chloride in a Full-Scale Coal Combustion Process Equipped with Selective Catalytic Reduction, Electrostatic Precipitation, and Flue Gas Desulfurization Systems[J], *Energy & Fuels*, 23 (2009) 4805-4816.
- [90] 迟清华, 汞在地壳、岩石和疏松沉积物中的分布[J], *地球化学*, (2004) 641-648.
- [91] A. Tessier, P.G.C. Campbell, M. Bisson, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J], *Analytical Chemistry*, 51 (1979) 844-851.
- [92] P. Chakraborty, P.V. Raghunadh Babu, K. Vudamala, D. Ramteke, K. Chennuri, Mercury speciation in coastal sediments from the central east coast of India by modified BCR method[J], *Marine Pollution Bulletin*, 81 (2014) 282-288.
- [93] N.S. Bloom, E. Preus, J. Katon, M. Hiltner, Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils[J], *Analytica Chimica Acta*, 479 (2003) 233-248.
- [94] S.R. Al-Abed, G. Jegadeesan, K.G. Scheckel, T. Tolaymat, Speciation, Characterization, and Mobility of As, Se, and Hg in Flue Gas Desulphurization Residues[J], *Environmental Science & Technology*, 42 (2008) 1693-1698.

- [95] R. Sun, J.E. Sonke, L.-E. Heimbürger, H.E. Belkin, G. Liu, D. Shome, E. Cukrowska, C. Liousse, O.S. Pokrovsky, D.G. Streets, Mercury Stable Isotope Signatures of World Coal Deposits and Historical Coal Combustion Emissions[J], *Environmental Science & Technology*, 48 (2014) 7660-7668.
- [96] D. Shao, E.J. Hutchinson, H. Cao, W.-P. Pan, C.-L. Chou, Behavior of Chlorine during Coal Pyrolysis[J], *Energy Fuels*, 8 399-401.
- [97] 武威, 火电厂固废综合利用及效益评价研究[D], 北京: 华北电力大学, 2019.
- [98] K.C. Galbreath, C.J. Zygarlicke, Mercury transformations in coal combustion flue gas[J], *Fuel Processing Technology*, 65-66 (2000) 289-310.
- [99] C. Li, Y. Duan, H. Tang, C. Zhu, Y.-n. Li, Y. Zheng, M. Liu, Study on the Hg emission and migration characteristics in coal-fired power plant of China with an ammonia desulfurization process[J], *Fuel*, 211 (2018) 621-628.
- [100] D. Pudasainee, S.J. Lee, S.-H. Lee, J.-H. Kim, H.-N. Jang, S.-J. Cho, Y.-C. Seo, Effect of selective catalytic reactor on oxidation and enhanced removal of mercury in coal-fired power plants[J], *Fuel*, 89 (2010) 804-809.
- [101] Y. Wang, Y. Liu, J. Mo, Z. Wu, Effects of  $Mg^{2+}$  on the bivalent mercury reduction behaviors in simulated wet FGD absorbents[J], *Journal of Hazardous Materials*, 237-238 (2012) 256-261.
- [102] Z. Sui, Y. Zhang, W. Li, W. Orndorff, Y. Cao, W.-P. Pan, Partitioning effect of mercury content and speciation in gypsum slurry as a function of time[J], *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119 (2015)1611-

1618.

[103] M. Sun, Z. Lou, G. Cheng, S.A. Baig, L. Fang, X. Zhou, Y. Shen, X. Xu, Process migration and transformation of mercury in simulated wet flue gas desulfurization slurry system[J], *Fuel*, 140 (2015) 136-142.

[104] L.L. Van Loon, E.A. Mader, S.L. Scott, Sulfite Stabilization and Reduction of the Aqueous Mercuric Ion: Kinetic Determination of Sequential Formation Constants[J], *The Journal of Physical Chemistry A*, 105 (2001) 3190-3195.

[105] B. Heidel, T. Rogge, G. Scheffknecht, Controlled desorption of mercury in wet FGD waste water treatment[J], *Applied Energy*, 162 (2016) 1211-1217.

[106] M. Díaz-Somoano, S. Unterberger, K.R. Hein, Using Wet-FGD systems for mercury removal[J], *Journal of Environmental Monitoring*, 7 (2005) 906-909.

[107] M. Díaz-Somoano, S. Unterberger, K.R.G. Hein, Mercury emission control in coal-fired plants: The role of wet scrubbers[J], *Fuel Processing Technology*, 88 (2007) 259-263.

[108] B.S. Phull, W.L. Mathay, R. Ross, Corrosion Resistance of Duplex and 4 - 6% Mo-Containing Stainless Steels in FGD Scrubber Absorber Slurry Environments[D]: Corrosion-National Association Of Corrosion Engineers Annual Conference, Nace, 2000.

[109] C. Acuña-Caro, K. Brechtel, G. Scheffknecht, M. Braß, The effect of chlorine and oxygen concentrations on the removal of mercury at an FGD-batch reactor[J], *Fuel*, 88 (2009) 2489-2494.

[110] Y. Liu, Y. Wang, Z. Wu, S. Zhou, H. Wang, A mechanism study of

chloride and sulfate effects on  $\text{Hg}^{2+}$  reduction in sulfite solution[J], *Fuel*, 90 (2011) 2501-2507.

[111] Y. Liu, Y.J. Wang, Z.B. Wu, S.Y. Zhou, H.Q. Wang, A mechanism study of chloride and sulfate effects on  $\text{Hg}^{2+}$  reduction in sulfite solution[J], *Fuel*, 90 (2011) 2501-2507.

[112] C.M. Chen, L.X. Jiang, S.T. Liu, Y.Z. Jiang, Control of  $\text{Hg}^0$  Re-Emission from Simulated Wet Flue Gas Desulfurization Liquors by Sodium Dithiocarbamate[J], *Advanced Materials Research*, 610 (2013) 1473-1477.

[113] R. Ochoa-Gonzalez, M. Diaz-Somoano, M.R. Martinez-Tarazona, Effect of anion concentrations on  $\text{Hg}^{2+}$  reduction from simulated desulphurization aqueous solutions[J], *Chemical Engineering Journal*, 214 (2013) 165-171.

[114] P. Vainikka, M. Hupa, Review on bromine in solid fuels – Part 2: Anthropogenic occurrence[J], *Fuel*, 94 (2012) 34-51.

[115] B. Heidel, B. Klein, Reemission of elemental mercury and mercury halides in wet flue gas desulfurization[J], *International Journal of Coal Geology*, 170 (2017) 28-34.

[116] C.-L. Wu, Y. Cao, C.-C. He, Z.-B. Dong, W.-P. Pan, Study of elemental mercury re-emission through a lab-scale simulated scrubber[J], *Fuel*, 89 (2010) 2072-2080.

[117] R. Ochoa-González, M. Díaz-Somoano, M.R. Martínez-Tarazona, Influence of Limestone Characteristics on Mercury Re-emission in WFGD Systems[J], *Environmental Science & Technology*, 47 (2013) 2974-2981.

[118] K.R. Henke, J.C. Bryan, M.P. Elless, Structure and powder

diffraction pattern of 2,4,6-Trimercapto-s-triazine, trisodium salt ( $\text{Na}_3\text{S}_3\text{C}_3\text{N}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) [J], *Powder Diffraction*, 12 (1997) 7-12.

[119] L. Dongmei, L. Yunbai, Y. Ping, C. Zhigang, Chemistry of copper trimercaptotriazine (TMT) compounds and removal of copper from copper - ammine species by TMT[J], *Applied organometallic chemistry*, 20 (2006) 246-253.

[120] M.M. Matlock, K.R. Henke, D.A. Atwood, D. Robertson, Aqueous leaching properties and environmental implications of cadmium, lead and zinc Trimercaptotriazine (TMT) compounds[J], *Water Research*, 35 (2001) 3649-3655.

[121] K. Ito, A.T. Ta, D.B. Bishop, A.J. Nelson, J.G. Reynolds, J.C. Andrews, Mercury L3 and sulfur K-edge studies of Hg-bound thiocrowns and back-extracting agents used in mercury remediation[J], *Microchemical Journal*, 81 (2005) 3-11.

[122] R.J. Lu, J.A. Hou, J. Xu, T.M. Tang, X.H. Xu, Effect of additives on  $\text{Hg}^{2+}$  reduction and precipitation inhibited by sodium dithiocarbamate in simulated flue gas desulfurization solutions[J], *Journal of Hazardous Materials*, 196 (2011) 160-165.

[123] D.C. Onwudiwe, P.A. Ajibade, Thermal Studies of Zn(II), Cd(II) and Hg(II) Complexes of Some N-Alkyl-N-Phenyl-Dithiocarbamates[J], *International Journal of Molecular Sciences*, 13 (2012) 9502-9513.

[124] K.R. Henke, D. Robertson, M.K. Krepps, D.A. Atwood, Chemistry and stability of precipitates from aqueous solutions of 2,4,6-trimercaptotriazine, trisodium salt, nonahydrate (TMT-55) and mercury (II) chloride[J], *Water Research*, 34 (2000) 3005-3013.

## 结尾部分

### 个人简历

王青峰，男，贵州遵义人，苗族，1988年4月出生，遵义师范学院副教授。

2006/09-2010/06 四川大学 建筑与环境学院 环境工程 工学学士

2010/09-2015/06 浙江大学 环境与资源学院 环境工程 工学博士

2015/07-至今 遵义师范学院 副教授

2016/03-至今 中科院地球化学研究所在职博后

### 发表论文情况

博士期间发表学术论文：

[1] **Q. Wang**, Y. Liu, Z. Yang, H. Wang, X. Weng, Y. Wang, Z. Wu, Study of mercury re-emission in a simulated WFGD solution containing thiocyanate and sulfide ions[J], Fuel, 134 (2014) 588-594.

[2] **Wang Q.**, Liu Y.\* Wang H., Weng X., Wu Z., Mercury re-emission behaviors in magnesium-based wet FGD process: the effects of oxidation inhibitors[J], Energy & Fuels, 2015, 29,4,2610-2615.

[3] Y. Liu, **Q. Wang**, R. Mei, H. Wang, X. Weng, Z. Wu , Mercury re-emission in flue gas multipollutants simultaneous absorption system[J]. Environmental Science & Technology 2015 48(23): 14025-14030.

博士后期间发表学术论文：

[1] **Qingfeng Wang**, Yue Liu\* ,Zhongbiao Wu ,Laboratory study on mercury release of the gypsum from the mercury coremoval wet flue gas[J], Energy & Fuels, 2018, 32, 2, 1005-1011.

[2] **王青峰**, 湿法脱硫系统中液相二价汞的还原抑制[J], 环境工程学报 2018, 2, 2, 590-586

### 永久通讯地址

贵州省遵义市务川县丰乐镇新场村上场口组

Email: [wangqingfeng@mail.gyig.ac.cn](mailto:wangqingfeng@mail.gyig.ac.cn) / [qingfeng\\_424@.com](mailto:qingfeng_424@.com)