

大气污染防治

湿法脱硫系统中液相二价汞的还原抑制

王青峰^{1,2,*}

1. 遵义师范学院资源与环境学院, 遵义 563002

2. 中国科学院地球化学研究所, 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081

摘要 湿法脱硫系统协同脱汞是当前燃煤烟气脱汞的重要方法, 而进入脱硫系统的二价汞还原问题会降低汞的脱除效率, 从而限制该方法的使用。在脱硫浆液中添加添加剂捕集和稳定二价汞能有效抑制二价汞的还原。在模拟浆液条件下考察多硫化钙、TMT、乙基黄原酸钠、EDTA 和腐殖酸对液相二价汞的还原抑制效果。结果表明, 多硫化钙和 TMT 能极大的抑制二价汞的还原, 当其添加量分别为 0.004% (体积分数) 和 0.002% (体积分数) 时, 汞还原量仅为未添加条件下的 3.3% 和 0.8%, 而乙基黄原酸钠、EDTA 和腐殖酸在一定条件下不仅不会抑制二价汞的还原, 反而会一定程度促进二价汞的还原。这表明乙基黄原酸钠、EDTA 和腐殖酸并不适合于作为液相二价汞的还原抑制剂。

关键词 湿法脱硫系统; 二价汞; 还原; 添加剂

中图分类号 X701 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2018)02-0590-07 DOI 10.12030/j.cjee.201707143

Oxidized mercury reduction inhibition by additives in wet desulfurization system

WANG Qingfeng^{1,2,*}

1. School of Resources and Environment, Zunyi Normal University, Zunyi 563002, China

2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China

Abstract Co-removal oxidized mercury in wet desulfurization system is an important way to control mercury pollution of coal-fired flue gas. However, the reduction of absorbed mercury has negative effects on mercury capture efficiency and consequently limit the usage of this method. Adding additives to capture and stable divalent mercury in wet desulfurization slurry could effectively suppress the reduction of oxidized mercury. The effects of five additives (includes calcium polysulfide, TMT, sodium ethyl xanthate, EDTA and humic acid) on mercury reduction were evaluated. Results indicated that calcium polysulfide and TMT can effectively inhibit the reduction of bivalent mercury. With 0.004% (volume fraction) and 0.002% (volume fraction) addition amount of calcium polysulfide and TMT respectively, the mercury emission amount only account for 3.3% and 0.8% of the base one. Instead, sodium ethyl xanthate, EDTA and humic acid could promote the reduction of bivalent mercury in certain conditions rather than inhibit it. The results suggested that sodium ethyl xanthate, EDTA and humic acid may not suitable as mercury reduction inhibit additives in wet desulfurization slurry.

Key words wet desulfurization system; oxidized mercury; reduction; additives

汞是一种危害极大的重金属, 具有强烈的神经毒性^[1], 进入动物或人体会造成大脑和神经系统的损伤。因此, 为保护青少年在成长发育关键阶段免受神经系统的损伤, 汞的暴露量需要严格控制^[2]。汞排放进入环境, 不仅会转化成为危害极大的甲基汞, 还会在食物链中富集, 造成更大的危害^[3]。大气中汞的来源分为自然源和人为源。人为源汞排放进入大气中的汞量近年来逐年增加, 其中燃煤汞排放是人为汞排放的重要来源^[4], 占到全球汞排放总量的约 24%^[5], 对燃煤烟气汞污染控制具有十分重要的意义。燃煤烟气中的汞主要分为 3 类: 氧化态汞 (Hg^{2+})、颗粒态汞 ($Hg_{(p)}$) 和零价汞 (Hg^0)^[6]。氧化态汞易溶于水,

基金项目: 中国博士后科学基金面上资助项目(2016M602720); 贵州省科技基金基础研究项目([2017]1200); 贵州省教育厅青年科技人才成长项目(KY [2016]252); 遵义师范学院博士科研启动基金资助项目(BS [2015]06)

收稿日期: 2017-07-18; 录用日期: 2017-10-19

第一作者: 王青峰(1988—), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 气态汞污染控制。E-mail: wangqingfeng@mail.gyig.ac.cn

* 通信作者

易于被湿式污染物控制设备(如湿法脱硫和湿式除尘等设备)去除,颗粒态汞易于被颗粒物控制设备去除,而零价汞化学性质稳定且难溶于水,难以去除,因此,利用氧化或吸附的方法将零价汞转化为氧化态汞和吸附态汞是燃煤烟气脱汞的重要方法^[7-8]。

近年来,湿法脱硫系统协同脱汞技术受到研究者的广泛关注。该方法首先利用氧化或催化氧化的方法将零价汞转化为氧化态,然后将氧化态汞在脱硫浆液中协同脱除^[9-11]。然而,脱硫浆液系统是一个还原性的系统,二氧化硫吸收进入脱硫浆液会生成还原性的亚硫酸盐,外加的强化脱硫的添加剂及浆液中的还原性金属元素都可以将吸收下来的二价汞转化为零价汞而再次释放进入烟气中,降低汞的脱除效率^[12-44]。

控制液相二价汞还原的方法大致有 2 种:一种是改变浆液的操作条件,如改变气相条件(改变二氧化硫负荷^[15])或增加浆液中的离子浓度(增加 Cl^- 离子浓度^[16]),但由于气相条件对二价汞还原的影响十分复杂,离子浓度的增加还会带来如加剧脱硫设备的腐蚀等问题,该方法只存在理论可行性;一种是在脱硫浆液中加入汞的捕集剂,捕集剂与汞结合成稳定形态,阻断汞与 S(IV) 的还原过程,从而抑制液相二价汞的还原。该方法是当前燃煤烟气二价汞还原抑制的最可行方法^[17-19],其中捕集剂的筛选是二价汞还原抑制的关键。

汞的捕集或沉淀剂主要是有机或无机含硫物质,主要包括 TMT^[20]、DTCR^[21]、NaHS、 Na_2S 和 Na_2S_4 ^[22] 等,在脱硫体系中表现出较好的汞抑制效果。然而,其他的众多可能的添加剂对二价汞的抑制效果鲜有相关报道。以 EDTA 为例,EDTA 是一种常见的重金属整合剂^[23-24],其在脱硫浆液中对汞的抑制效果仍有待进一步研究。在自然水体中,汞与溶解性的有机物可以紧密结合形成汞与有机物的结合产物,而自然水体中可溶性的有机物约 80% 是腐殖质^[25-26]。将腐殖质的主要成分——腐殖酸加入脱硫浆液中,腐殖酸对汞还原的抑制效果尚无相关报道。此外,常用的重金属捕收剂如乙基黄原酸钠^[27-28]和多硫化物中价格低廉的多硫化钙^[29-30]在脱硫浆液中对汞的抑制效果同样鲜有相关报道。本文的研究是在模拟脱硫浆液条件下,测试添加剂 EDTA、腐殖酸、乙基黄原酸钠和多硫化钙的汞抑制效果,以期筛选出抑制性能优异的廉价的抑制剂。

1 实验部分

二价汞还原抑制的评估在双层玻璃反应釜中进行,实验装置如图 1 所示。玻璃鼓泡管插入反应釜中心鼓入氮气,以搅拌和带出液相还原的零价汞。酸性的二价汞溶液用蠕动泵连续注入液相以模拟脱硫浆液对二价汞和 SO_2 的吸收过程中的 pH 变化过程。模拟浆液的组成及载气条件如表 1 所示。

实验开始前将一定量的 Na_2SO_3 、 KCl 、 CaSO_4 和 CaSO_3 加入反应釜中,加入清水,鼓入氮气维持 30 min,使溶质溶解和溶液温度上升至设定温度。用稀硝酸和氢氧化钠溶液将 pH 值调节至 6,待测汞仪基线

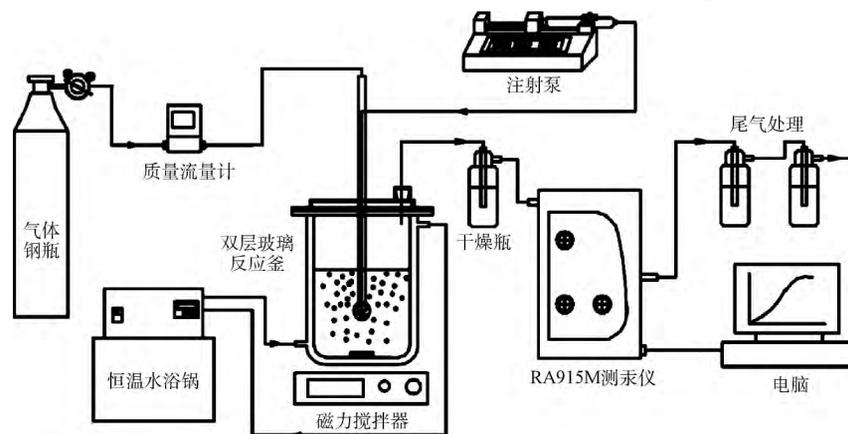


图 1 添加剂对二价汞液相还原抑制效果评价装置示意图

Fig. 1 Schematic of lab-device for Hg^{2+} reduction inhibition affected by additives addition

走平后,开动蠕动泵注入浓度为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Hg^{2+} 汞标准溶液。汞的注入点在玻璃鼓泡管鼓泡头内,以更好模拟二价汞吸收过程液相二价汞的还原。实验过程中每 10 min 记录一次液相的 pH 值。还原产生的零价汞通过载气 (N_2) 带入测汞仪,气相零价汞浓度实时测量。

2 结果与讨论

2.1 CaS_x 对液相二价汞还原的抑制效果

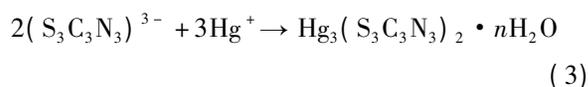
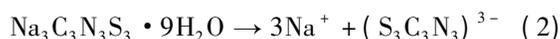
多硫化钙 (CaS_x) 也称石硫合剂 (CaS_x 质量分数 $\geq 29\%$),是一种常见的用于农业上的杀菌剂。由于 CaS_x 具备取材方便、价格低廉、效果好、对多种病菌具有抑杀作用等优点,而被广泛使用。 CaS_x 也是一种常见的重金属捕集剂,可用于处理电镀废水等含重金属的废水,其添加量(体积分数)对液相二价汞的还原抑制效果如图 2 所示。

多硫化钙的加入能极大地抑制液相二价汞的还原,其抑制效果随多硫化钙浓度的增加而增加。当添加量为 0.001% (体积分数) 时,60 min 内汞的还原量极剧减少至本底汞还原量的 20.9%,添加量增加至 0.002% (体积分数) 时还原量继续降低 (11.97%),当添加量增加至 0.004% (体积分数) 时,汞的还原量仅为本底值的 3.3%。在约 45 min 以后,含硫添加剂的量远大于汞添加量时,气相零价汞浓度的后续抬升一方面可能是液相汞浓度的累积,另一方面的可能原因是由于 pH 的降低,使得汞更易于形成极易快速分解的 HgSO_3 。多硫化钙与汞可能作用机理如下:



2.2 TMT15 对液相二价汞还原的抑制效果

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) [31],能同时捕集 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 及 Ag^+ 等多种重金属 [32-33],其与汞的作用机理如下:



TMT15 对液相二价汞还原的抑制同样随着添加量的增加抑制效果增强 (如图 3 所示),添加量为 0.001% (体积分数) 的溶液在 30 min, pH 约为 4.5 时,气相零价汞浓度开始抬升,在 60 min 时,上升至 $45 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,60 min 内汞还原释放量为本底释放量的 37%。而添加量增加至 0.002% (体积分数) 时,

表 1 浆液组成及载气条件

Table 1 Experimental conditions

浆液组成及载气	数值
$\text{Na}_2\text{SO}_3 / (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	10
$\text{Cl}^- / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.1
CaSO_4 质量分数 / %	9.5
CaSO_3 质量分数 / %	0.5
$\text{N}_2 / (\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	3
浆液体积 / mL	800
温度 / °C	45
Hg^{2+} 标液浓度 / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.1
Hg^{2+} 标液酸度 (以 HNO_3 体积分数计) / %	3
Hg^{2+} 标液的注入速率 / ($\text{mL} \cdot \text{h}^{-1}$)	15

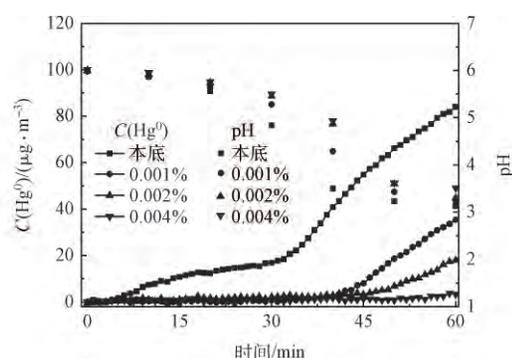


图 2 多硫化钙对液相二价汞还原抑制效果

Fig. 2 Effect of CaS_x on Hg^{2+} reduced inhibition

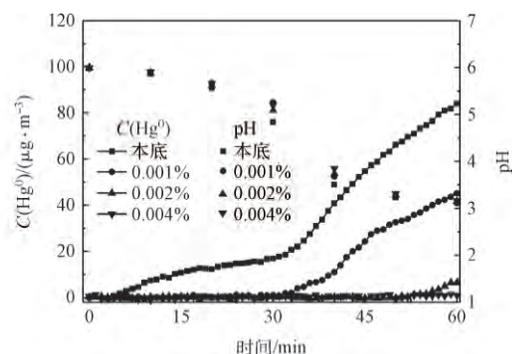


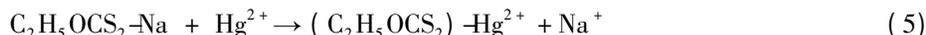
图 3 TMT15 对液相二价汞还原抑制效果

Fig. 3 Effect of TMT15 on Hg^{2+} reduced inhibition

60 min 内的最高气相零价汞浓度仅约为 $7 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 汞还原释放量急剧降低至本底汞还原量的 1.37%, 有效抑制液相二价汞的还原。当添加量继续增加至 0.004% (体积分数), 汞还原量继续降低至本底汞还原量的 0.8%。

2.3 乙基黄原酸钠对液相二价汞还原的抑制效果

乙基黄原酸钠 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NaOS}_2$) 又称乙基黄药, 是黄药的一种。黄原酸盐, $\text{R}-\text{O}-\text{C}=\text{S}(\text{S})-\text{M}$, 在 1815 年首次人工合成^[34], 因其呈黄色, 俗称黄药。黄药是目前世界上使用最为广泛的捕收药剂, 在贵金属回收中也是常用的萃取剂。由于其可与重金属离子稳定结合, 因此, 在本实验中将其作为液相二价汞还原抑制剂添加入模拟脱硫浆液中, 实验结果(见图 4)表明, 乙基黄原酸钠在 pH 为 6~5.5 之间能一定程度地抑制液相二价汞的还原, 这是由于液相汞浓度较低, 而乙基黄原酸盐浓度较高。汞主要以较为稳定的 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2)_2\text{Hg}$ 形式存在, 抑制液相二价汞的还原。随着时间的推移, 液相汞浓度持续累积, 液相汞浓度增加, 汞与还原酸盐的结合主要以 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2-\text{Hg}^{2+})$ 形式存在。由于 pH 继续降低, 在酸性条件下, 黄原酸盐的阴离子能够与氢离子结合生成黄原酸, 该物质极不稳定, 易于分解。因此, 随 pH 从 5.8 降低至约 4.5 的过程, 乙基黄原酸盐持续分解导致反应式 (5) 被削弱, 随着汞的分解速率迅速增加, 前 30 min, 汞浓度逐渐升高。黄原酸钠与汞的相互作用机制^[27]如下:



另外, 乙基黄原酸盐还是一种易于被氧化的物质。水解产生的黄原酸和黄原酸盐的持续氧化分解产生大量的含硫物质(如烷氧基硫代碳酸盐^[35]和烷氧基硫代硫酸盐^[36]), 这些含硫物质可能与汞结合抑制液相二价汞的还原, 所以后续的气相零价汞浓度维持在较低浓度。因此, 乙基黄原酸盐的添加使得气相汞浓度出现先较低而后增加再降低的现象。

乙基黄原酸钠对液相二价汞的还原抑制随添加量的增加而增强。当乙基黄原酸钠的添加量增加至 0.001% (质量分数) 时, 60 min 内汞还原量降低至本底汞还原量的 59.27%, 当添加量继续增加至 0.004% (质量分数) 时, 还原量降低至本底汞还原量的 18.26%, 气相零价汞的最高浓度仅为约 $13 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。在较高浓度的乙基黄原酸添加条件下(反应 (4)) 对液相二价汞的还原抑制起到主导作用, 抑制汞的还原。

2.4 EDTA 添加对液相二价汞还原的影响

EDTA 是一种常见的重金属螯合剂, 可与多种重金属发生强烈的螯合作用, 所以常用作土壤重金属的萃取剂^[37], 其与汞可生成四配位的螯合物。因此, 将 EDTA 添加进入脱硫浆液中, 其可能与液相汞结合因而抑制液相 S(IV) 对液相二价汞的还原, 研究结果如图 5 所示。由图 5 可知, 在添加量为 0.004% (质量分数) 时, EDTA 的添加促进液相二价汞的还原, 60 min 内汞还原量增加至本底汞还原量的 124.15%, 当 EDTA 添加量继续增加时, 汞还原抑制作用逐渐显现。当添加量为 0.016% (质量分数) 时, 汞还原量降低至本底汞还原量的 82.02%。EDTA 的

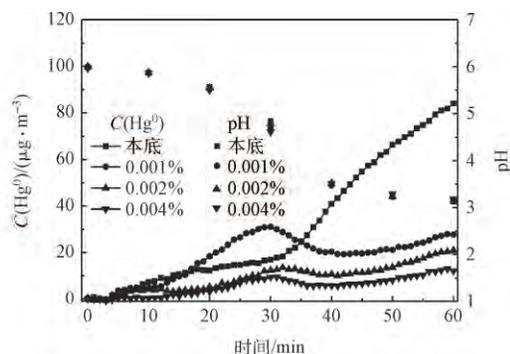


图 4 乙基黄原酸钠对液相二价汞还原抑制效果

Fig. 4 Effect of sodium ethylxanthate on Hg^{2+} reduced inhibition

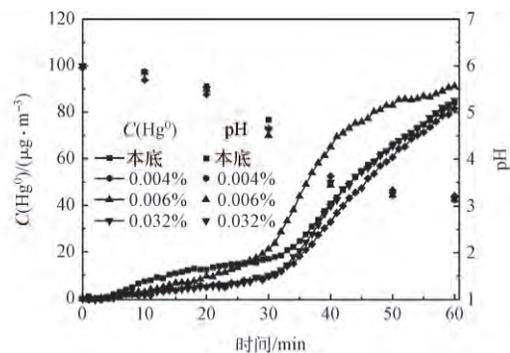


图 5 EDTA 对液相二价汞还原抑制效果

Fig. 5 Effect of EDTA on Hg^{2+} reduced inhibition

整合起主导作用,起到抑制液相二价汞还原的作用。

EDTA 对汞还原的抑制作用主要源于螯合作用,其与汞的结合阻断了 S(IV) 还原汞的过程。BLYTHE 等^[38]的研究表明,EDTA 加入模拟的脱硫浆液中可促进液相二价汞的还原,可能原因是 EDTA 中的羧基团具有还原作用,可将液相二价汞还原成零价汞。这与本实验较低 EDTA 添加量条件下的实验结果相符。当 EDTA 添加量较高时,螯合作用起主导,因而一定程度地抑制液相二价汞的还原。

2.5 腐殖酸添加对液相二价汞还原的抑制

腐殖酸是一种较强的吸附剂,对 Hg^{2+} 等重金属有较强的吸附作用^[39]。将其加入模拟浆液中考察对液相二价汞的还原抑制作用,结果如图 6 所示。由图 6 可知,添加腐殖酸的模拟浆液前约 25 min,液相二价汞的还原受到一定程度的抑制(占本底汞还原量的 91.15%)。而当汞浓度逐渐增加,pH 进一步降低的条件下,液相二价汞的还原却受到一定程度的促进。当腐殖酸的添加量增加,液相二价汞的还原在较低 pH 值条件下受到极大的促进,当添加量为 0.005% (质量分数) 时,60 min 内汞还原量增加至本底汞还原量的 131.2%。

RAVICHANDRAN 等^[25]的报道表明,腐殖酸中的某些基团能与汞紧密结合,因此,腐殖酸能吸附汞并在实验的前 25 min,液相汞较少的条件下一定程度地抑制液相二价汞的还原。腐殖酸同样能将二价汞^[40]还原成为零价汞,该还原路径是自然界中汞还原的重要路径,其还原作用主要源于腐殖酸中的还原性基团的还原作用。如图 6 所示,在 25 min 后,汞累积到一定浓度,液相二价汞的还原会随腐殖酸添加量的增加而增加,分析其原因即腐殖酸中的还原性基团对液相二价汞还原作用占主导的结果。当添加量增加时,由于腐殖酸的还原作用,液相二价汞的还原随添加量的增加而增加。

3 结论

1) 多硫化钙、TMT15 和乙基黄原酸钠及腐殖酸钠加入模拟的脱硫浆液中都能很好地抑制液相二价汞的还原。当多硫化钙添加量为 0.004% (体积分数) 时,60 min 内汞的还原量仅为本底汞还原量的 3.3%。TMT15 添加量为 0.002% (体积分数),汞还原量仅为本底汞还原量的 0.8%。多硫化钙和 TMT15 对液相二价汞的抑制作用强于乙基黄原酸钠。

2) EDTA 作为一种重要的重金属螯合剂,在较低添加量条件下不仅不能抑制液相二价汞的还原,反而能一定程度促进液相二价汞的还原。在添加量为 0.004% (质量分数) 时,EDTA 的添加促进液相二价汞的还原,60 min 内汞还原量增加至本底汞还原量的 124.15%,当添加量增加至 0.016% (质量分数) 时,液相二价汞的还原受到微弱抑制(82.02%)。

3) 腐殖酸对液相二价汞有吸附作用,能一定程度抑制液相二价汞的还原,但在较低 pH 值和较高的添加量条件下还能促进二价汞的还原,当添加量为 0.005% (质量分数) 时,60 min 内汞还原量为本底汞还原量的 131.2%。

参考文献

- [1] CHANG L W. Neurotoxic effects of mercury: A review[J]. Environmental Research, 1977, 14(3): 329-373
- [2] PAVLISH J H, SONDRAL E A, MANN M D, et al. Status review of mercury control options for coal-fired power plants[J]. Fuel Processing Technology, 2003, 82(2): 89-165
- [3] HSU-KIM H, KUCHARZYK K H, ZHANG T, et al. Mechanisms regulating mercury bioavailability for methylating microorganisms in the aquatic environment: A critical review[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(6): 2441-2456

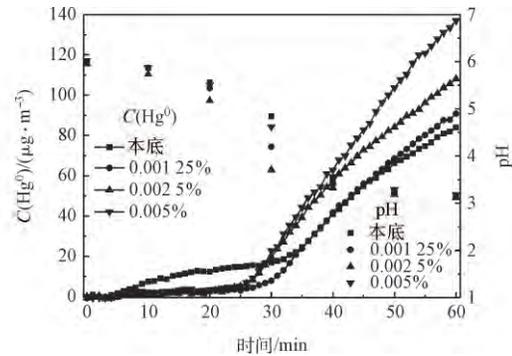


图 6 腐殖酸对液相二价汞还原抑制效果

Fig. 6 Effect of humate acid on Hg^{2+} reduced inhibition

- [4] ZHANG L , WANG S , WANG L , et al. Updated emission inventories for speciated atmospheric mercury from anthropogenic sources in China [J]. *Environmental Science & Technology* 2015 49(5) : 3185-3194
- [5] United Nations Environment Programme (UNEP) . Global mercury assessment 2013: Sources , emissions , releases and environmental transport [R]. UNEP Chemicals Branch: Geneva , Switzerland , 2013
- [6] GALBREATH K C , ZYGARLICHE C J. Mercury transformations in coal combustion flue gas [J]. *Fuel Processing Technology* , 2000 65(99) : 289-310
- [7] CHEN W , PEI Y , HUANG W , et al. Novel effective catalyst for elemental mercury removal from coal-fired flue gas and the mechanism investigation [J]. *Environmental Science & Technology* 2016 50(5) : 2564-2572
- [8] LI H , ZHU L , WANG J , et al. Development of nano-sulfide sorbent for efficient removal of elemental mercury from coal combustion fuel gas [J]. *Environmental Science & Technology* 2016 50(17) : 9551-9557
- [9] WANG Z , ZHOU J , ZHU Y , et al. Simultaneous removal of NO_x , SO₂ and Hg in nitrogen flow in a narrow reactor by ozone injection: Experimental results [J]. *Fuel Processing Technology* 2007 88(8) : 817-823
- [10] ZHAO Y , HAO R , YUAN B , et al. Simultaneous removal of SO₂ , NO and Hg⁰ through an integrative process utilizing a cost-effective complex oxidant [J]. *Journal of Hazardous Materials* 2016 301: 74-83
- [11] LIU Y , WANG Q , MEI R , et al. Mercury re-emission in flue gas multipollutants simultaneous absorption system [J]. *Environmental Science & Technology* 2014 48(23) : 14025-14530
- [12] WANG Q , LIU Y , WANG H , et al. Mercury re-emission behaviors in magnesium-based wet flue gas desulfurization process: The effects of oxidation inhibitors [J]. *Energy & Fuels* 2015 29(4) : 2610-2615
- [13] CHANG J C , GHORISHI S B. Simulation and evaluation of elemental mercury concentration increase in flue gas across a wet scrubber [J]. *Environmental Science & Technology* 2003 37(24) : 5763-5766
- [14] WU C L , CAO Y , DONG Z B , et al. Impacting factors of elemental mercury re-emission across a lab-scale simulated scrubber [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 2010 18(3) : 523-528
- [15] CHENG C M , CAO Y , KAI Z , et al. Co-effects of sulfur dioxide load and oxidation air on mercury re-emission in forced-oxidation limestone flue gas desulfurization wet scrubber [J]. *Fuel* 2013 106(4) : 505-511
- [16] WO J , ZHANG M , CHENG X , et al. Hg²⁺ reduction and re-emission from simulated wet flue gas desulfurization liquors [J]. *Journal of Hazardous Materials* 2009 172(2/3) : 1106-1110
- [17] OCHOA-GONZALEZ R , DIAZ-SOMOANO M , MARTÍNEZ-TARAZONA M R. Control of Hg⁰ re-emission from gypsum slurries by means of additives in typical wet scrubber conditions [J]. *Fuel* 2013 105(1) : 112-118
- [18] OMINE N , ROMERO C E , KIKKAWA H , et al. Study of elemental mercury re-emission in a simulated wet scrubber [J]. *Fuel* 2012 91(1) : 93-101
- [19] LU R , HOU J , JIANG X , et al. Effect of additives on Hg²⁺ reduction and precipitation inhibited by sodium dithiocarbamate in simulated flue gas desulfurization solutions [J]. *Journal of Hazardous Materials* 2011 196(1) : 160-165
- [20] BLYTHE G M. Field testing of a wet FGD additive for enhanced mercury control pilot scale test results [R]. URS Corporation: Austin , Texas , 2006
- [21] HOU J , LU R , SUN M , et al. Effect of heavy metals on the stabilization of mercury(II) by DTCR in desulfurization solutions [J]. *Journal of Hazardous Materials* 2012 217-218(6) : 224-230
- [22] LIU Y , XIE S , LI Y , et al. Novel mercury control technology for solid waste incineration: sodium tetrasulfide (STS) as mercury capturing agent [J]. *Environmental Science & Technology* 2007 41(5) : 1735-1739
- [23] AMRHEIN G T. Mercury removal in utility wet scrubber using a chelating agent: US6328939 [P]. 2001-12-11
- [24] JEON C , PARK K H. Adsorption and desorption characteristics of mercury(II) ions using aminated chitosan bead [J]. *Water Research* 2005 39(16) : 3938-3944
- [25] RAVICHANDRAN M. Interactions between mercury and dissolved organic matter: A review [J]. *Chemosphere* 2004 55

(3): 319-331

- [26] HAITZER M, AIKEN G R, RYAN J N. Binding of mercury(II) to dissolved organic matter: The role of the mercury-to-DOM concentration ratio [J]. *Environmental Science & Technology* 2002 36(16) : 3564-3570
- [27] SWANSON C L, WING R E, DOANE W M, et al. Mercury removal from waste water with starch xanthate-cationic polymer complex [J]. *Journal Water Pollution Control Federation* 1973 7(8) : 2043-2047
- [28] HOLA H D G, MURPHY C N. Reactions of sodium N,N-diethyldithiocarbamate and potassium ethyl xanthate with some 3D transition metal halides in the presence of 2,2'-bipyridyl and 1,10-phenanthroline [J]. *Canadian Journal of Chemistry* 1971, 49(16) : 2726-2732
- [29] YAHIKOZAWA K, ARATANI T, ITO R, et al. Kinetic studies on the lime sulfurated solution (calcium polysulfide) process for removal of heavy metals from wastewater [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 2006 51(2) : 613-617
- [30] KIM B R, ASCE M, GAINES W A, et al. Removal of heavy metals from automotive wastewater by sulfide precipitation [J]. *Journal of Environmental Engineering* 2002 128(7) : 612-623
- [31] HENKE K R. 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* 1997 12(1) : 7-12
- [32] LIAO D, LUO Y, YU P, et al. Chemistry of copper trimercaptotriazine (TMT) compounds and removal of copper from copper-ammine species by TMT [J]. *Applied Organometallic Chemistry* 2006 20(4) : 246-253
- [33] MATLOCK M M, HENKE K R, ATWOOD D A, et al. Aqueous leaching properties and environmental implications of cadmium, lead and zinc trimercaptotriazine (TMT) compounds [J]. *Water Research* 2001 35(15) : 3649-3655
- [34] 廉会良. 重金属黄原酸盐的热分解机理研究 [D]. 济南: 济南大学, 2013
- [35] HARRIS P J, FINKELSTEIN N P. Interactions between sulphide minerals and xanthates. I. The formation of monothiocarbonate at galena and pyrite surfaces [J]. *International Journal of Mineral Processing* 1975 2(1) : 77-100
- [36] JONES M H, WOODCOCK J T. Formation and recognition of alkyl xanthyl thiosulphates in sulphide ore flotation liquors [J]. *International Journal of Mineral Processing* 1981 8(2) : 125-145
- [37] 曾清如, 廖柏寒, 杨仁斌, 等. EDTA 溶液萃取污染土壤中的重金属及其回收技术 [J]. *中国环境科学* 2003 23(6) : 597-601
- [38] BLYTHE G, CURRIE J, DEBERRY D. Bench-scale kinetics study of mercury reactions in FGD liquors [R/OL]. [2017-07-01]. <https://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/950472/>
- [39] 王兰, 巴音. 腐植酸重金属废水净化剂对汞、镉、铅等金属离子的吸附能力 [J]. *环境化学* 1982 1(2) : 152-159
- [40] ZHENG W, LIANG L, GU B. Mercury reduction and oxidation by reduced natural organic matter in anoxic environments [J]. *Environmental Science & Technology* 2012 46(1) : 292-299

(责任编辑: 郑晓梅, 靳炜)