

烟气脱汞技术的研究与展望

侯淼, 刘然, 赵俊, 吕庆

(华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063210)

摘要: 综述现有烟气脱汞技术的研究进展及发展现状, 对三种技术方案的脱汞效率及技术优缺点进行比较。吸附剂法是目前最成熟的一种烟气脱汞技术, 通过增加 Hgp 所占比例, 经除尘装置脱汞效率可达 90%; 污染物控制设备脱汞技术利用现有的袋式除尘设备能除去烟气中的 Hgp, 静电除尘器不但能除去 Hgp, 还能有效氧化吸附 Hg^0 , 湿法脱硫技术可去除 Hg^{2+} ; 化学氧化脱汞技术就是将 Hg^0 氧化成易被脱除的 Hg^{2+} 的技术, 此技术不需对设备进行大的改动, 可以解决已有的污染物控制设备不易脱除 Hg^0 的问题。

关键词: 烟气; 脱汞; 吸附剂; 化学氧化脱汞技术; 催化剂

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.05.004

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 05-0017-05

钢铁冶炼过程中释放大量的污染物 SOX、NOX、PM2.5 等已经造成了严重的环境污染问题。长期以来, 人们对 SOX 等常规污染物的生成机理、对环境及人体健康的影响都有比较深入的了解, 控制与治理已经受到了国内外学者广泛的重视和研究^[1-4], 但对痕量元素 (trace elements) 汞、砷、铅等对环境的污染没有引起钢铁行业足够的重视, 全球每年排放到大气中的汞约有 1000 ~ 6000 t^[5-9], 其中燃煤排放的汞约占 1/3^[10-11]。冶金原燃料中的痕量元素汞及其化合物虽然含量低, 但由于排放基数大, 毒性大, 对生态环境会造成严重的污染, 而最重要的是对生物体的伤害, 直接影响人类健康。近几年来, 随着人们环保意识的加强以及对生活环境质量要求不断提高, 有关痕量元素排放的研究已经成为环境污染控制中的一个新兴而前沿的领域。钢铁行业作为排放大户, 对痕量元素的排放规律和抑制机理的研究尤为重要和紧迫。目前国内对汞污染及控制技术的研究刚刚起步, 主要研究集中在电力燃煤行业, 烟气脱汞技术主要有吸附剂法、化学氧化法和污染物控制设备脱汞技术等 3 种, 本文综述了这 3 种烟气脱汞技术

的研究进展以及并对其脱汞技术的脱汞效率及技术优缺点进行大致比较。

1 烟气中汞的形态变化

汞是煤中最易挥发的痕量元素之一, 汞的特性使它在燃煤过程中存在与其他污染物截然不同的特殊的物理化学行为。在煤燃烧过程及烟气中汞的迁移转化过程中, 在通常的温度范围内, 煤中的各种汞化合物处于热力不稳定状态, 将分解成单质汞 Hg^0 , 快速的从煤中析出。在随烟气流经各受热面且不断降温的过程中, 烟气中的汞经历了一系列一过程的物理和化学变化: 部分 Hg^0 与烟气中其他成分发生反应, 形成二价汞 (氧化态汞) Hg^{2+} ; 部分 Hg^0 和 Hg^{2+} 被飞灰所吸附或凝结在飞灰颗粒物上, 形成了颗粒态的汞 Hgp。燃煤烟气中汞主要以颗粒态汞 (Hgp)、单质汞 (Hg^0) 和氧化态汞 (Hg^{2+}) 3 种形态存在^[12-13]。烟气中 3 种不同形态汞具有不同的物理和化学性质且不同性质决定了各自的去除难易程度。

Hgp 易被常规的除尘设备收集如袋式除尘器 (FF); Hg^{2+} 可溶于水且易被吸附, 也可以常规污染

收稿日期: 2018-07-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51674122); 河北省自然科学基金钢铁联合研究基金项目 (E2016209367)

作者简介: 侯淼 (1992-), 男, 硕士研究生。

物控制设备去除如湿式脱硫装置 (WFGD)、静电除尘器 (ESP) 等, 脱汞效率达到 90%; 而 Hg^0 在大气中状态相对稳定, 易挥发, 难溶于水, 所以难以脱除。根据 EPA 发布数据^[14], 美国怀俄明州冰芯沉积物记录表明, 过去 100 年时间内, 由于人为原因 (主要是工业) 所造成的汞沉降通量显著上升, 因此, 脱除 Hg^0 是烟气脱汞技术研究的难点和重点。

2 烟气脱汞技术

2.1 吸附剂脱汞技术

脱汞吸附剂主要包括碳基吸附剂, 钙基吸附剂, 矿物类吸附剂和金属及金属氧化物吸附剂。碳基吸附剂又包括活性炭纤维、飞灰吸附剂、碳/油焦吸附剂等。活性炭纤维是第三代活性炭, 比表面积是活性炭的 2 倍乃至更高, 孔隙多数为微孔, 微孔内有较大的吸附势, 具有吸附容量大、速度快等优点。

曾汉才、王欣等^[15]对活性炭纤维脱除烟气中汞进行了试验研究, 在一维煤粉燃烧试验台上, 给粉 2 kg/h, 燃烧温度为 1100℃。70℃下吸附剂对汞的吸附效率为 65% ~ 90%。经过改性后的活性炭纤维含有 C=O, C=N 官能团, 更容易氧化和捕获汞。煤燃烧产生的飞灰粒径细小, 含有不同结构的碳, 可以吸附部分单质汞。化学吸附、物理吸附以及两者结合的方式是飞灰吸附汞的主要方式。飞灰的吸附效率较低, 难以满足最终脱汞要求, 为提高其吸附效率, 常采用卤化物对飞灰进行预处理。

Bake 等^[16]分别用 Cl、S、I、Br 等元素对飞灰进行预处理, 飞灰的吸附活性有较大的提高。与活性炭相比, 飞灰有明显的价格优势, 因此具有一定的应用价值。Lee 等^[17]研究石油焦对汞的吸附作用。研究结果表明, 石油焦中含有 7% 的硫。石油焦没有经过高温热解, 几乎没有脱汞能力; 但经过高温热解以后, 其对汞的脱除率为 65%。童新等^[18]用浓 HNO_3 和 H_2O_2 对活性炭焦进行改性试验, 结果表明, 改性后的活性炭焦对汞的吸附能力明显增强。熊银伍等^[19]利用 KClO_3 和 KCl

改性剂对活性炭焦表面进行改性试验, 发现含 Cl 化合物改性剂极大地促进活性炭焦了脱汞能力。

钙基吸附剂, 对 Hg^{2+} 的吸附效率很高可达到 85%, 但对于 Hg^0 的吸附效率却很低, 想要提高其脱汞性能可以从两方面进行尝试: 一是在钙基类物质中加入氧化剂, 二是增加吸附剂的活性中心, 两方面的协同作用使汞单质的脱除效率得到提高。Song 等^[20]研究发现, SO_2 能够在钙基吸附剂表面形成许多活性中心, SO_2 明显的提高了钙基吸附剂的脱汞效率。任建莉等^[21]试验表明, 当 SO_2 存在时, 单质汞的脱除效率可增加 15% 到 20%, 30min 内汞吸附量可增加 50% 以上, 而且在较高的温度下对吸附作用更有利。

矿物类吸附剂由于具有储量丰富、价格低廉、对环境无毒无害等优点而倍受人们关注, 常用的矿物类吸附剂有膨润土、蛭石、生物质半焦、高岭土、沸石等。因其价格低廉、储量丰富, 对环境无害, 受到科研工作者的关注。Morency^[22]等对 2 种天然沸石的脱汞特性进行研究, 其汞脱除效率与沸石/汞有关; 当沸石/汞为 25000:1 时, 其中一种汞脱除效率达到 100%。Kwon 等^[23]在活性炭和膨润土两种浸硫方法对单质汞吸附剂生产的评价的文章中表明, 酸化和渗硫都能够提高膨润土的脱汞能力。

用于脱汞金属或金属氧化物与单质汞形成合金的特性, 来达到脱除汞的效果, 在提高温度的情况下发生可逆的化学反应, 试现吸附剂的再生。刘杨先等^[24-29]发现 Pd、Pt、Au、Ag 等贵金属元素对汞都有很好的吸附能力。铜、锰、铁的氧化物会催化氧化或强化吸附。Wang 等^[30]在固定床系统中二氧化锰和银浸渍 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 吸附气相单质汞的试验当中表明, 浸渍了氧化锰的活性炭表面会高度均匀地分布一层氧化锰颗粒, 这些细粒具有氧化能力, 可以将 Hg^0 氧化为 Hg^{2+} , 促进了对汞的吸附。

2.2 污染物控制设备脱汞技术

污染物控制设备脱汞技术主要包括静电除尘器 (ESP)、布袋除尘器 (FF)、湿法脱硫装置

(WFGD)。ESP主要是对 Hgp 的影响,但影响气态 Hg^0 、 Hg^{2+} 的含量比例不大。陈进生等^[31]对燃煤烟气净化设施对汞排放特性的影响做了研究,试验表明,Hgp 在烟气中所占的比例可由 ESP 前的 5.7% 降至 ESP 后的接近零。FF 不但能除去 Hgp,且飞灰滤饼中含有较高比表面积的未燃尽碳还能有效氧化吸附 Hg^0 。Fthenakis^[32]等研究表明,ESP 仅能去除烟气中小于 20% 的汞。单独依靠除尘设备脱汞效率较低,不能达到汞的排放要求。WFGD 主要用来去除 Hg^{2+} ,烟气通过 WFGD 后,总汞的平均去除率一般为 7%~57%, Hg^{2+} 的去除率可以到达 90% 左右,但对 Hg^0 捕捉效果不好,去除率几乎为 0。试际上燃煤烟气中汞主要以 Hg^0 存在,所以需要先考虑将烟气中的 Hg^0 氧化为 Hg^{2+} 后再通过 WFGD 将其去除,与此同时,还要考虑 Hg^0 的二次排放。烟气中的飞灰、HCl 和 NOX 能够影响 Hg^0 转化为 Hg^{2+} 的转化率,由此影响 FGD 的除汞能力^[33]。为了提高脱汞效率,又充分利用这些除尘设备,常用的方法是与吸附法相结合。上节提到的吸附剂都能不同程度的吸附烟气中的汞,并且经过改良催化,吸附能力有很大的提高。汞污染物从气态转移到了飞灰等固体产物中,因此,汞对这些固体产物的稳定性、对本身的影响及二次污染等问题仍然值得广大科研人员的关注。

2.3 化学氧化脱汞技术

化学氧化脱汞技术就是利用氧化剂或催化剂把不易被处理的单质汞氧化成易被脱除的二价汞的技术。目前,主要包括三种技术:光催化氧化技术、金属及金属氧化物催化氧化技术、SCR 催化氧化汞技术等。

光催化氧化技术是利用紫外光,在光催化剂的作用下,将难以脱除的 Hg^0 氧化为易脱除的 Hg^{2+} 。其技术是针对现有的 WFGD 设备中 Hg^0 难脱除 Hg^{2+} 易脱除的现象而研制开发的。常用的光催化剂主要是基于 TiO_2 的各种物质,其催化机理如下:



杨珊、张军营等人^[34-35]发现 TiO_2 -硅酸铝纤

维光催化脱汞效率最强到达 95%,30~70℃ 之间,温度升高对脱汞无明显影响,70~100℃ 之间提高温度对催化脱汞有明显抑制作用。500℃ 处理的纳米 TiO_2 -活性炭光催化脱汞效率也可达到 86%。光催化氧化性能与活性炭强吸附能力的效果,脱汞性能显著。Li 等^[36]在研究光催化剂 SiO_2 - TiO_2 在烟气组分存在的条件下脱除烟气中 Hg^0 的性能的试验中发现,HCl 和 SO_2 能促进 Hg^0 的氧化和捕获。

金属及金属氧化物催化氧化技术是将 Pd、Co、Fe、Au、Mn、Mo、 V_2O_5 、 WO_3 、 CeO_2 等金属及金属氧化物负载到载体上所制备的催化剂也具有良好的脱汞性能,载体通常为 SiO_2 、 TiO_2 。能将难以脱除的 Hg^0 氧化为易脱除的 Hg^{2+} 。唐念等人^[37]进行的 Mn-Nb 复合催化剂脱汞性能及抗硫特性的结果表明,催化剂的活性组分 Mn 和助剂 Nb 存在最佳负载量,0.07 Mn-0.02 Nb- TiO_2 催化剂的活性最高。催化脱汞效率为 90.90%。盘思伟等^[38]进行了的钴-铁氧化物复合催化剂催化脱汞的试验研究,研究表明,以 Co 和 Fe 作为活性组分的复合金属氧化物催化剂脱汞效率明显高于单一金属氧化物催化剂,0.08 Co-0.02 Fe 的催化剂的活性较高。催化剂最佳活性温度为 300℃。对 Hg^0 对脱除效率可达 86.7%。

SCR 脱硝技术影响着汞的形态变化,但基本上不影响烟气中汞的总量。在还原 NOX 同时,能将难以脱除的 Hg^0 氧化为易脱除的 Hg^{2+} 。对 Hg^0 催化氧化的效率影响较大的气体为 HCl、 NH_3 、 Cl_2 ,也受反应的温度、SCR 空速等影响。何胜^[39]等人进行了钒系 SCR 催化剂对汞形态转化的影响的试验,结果表明, NH_3 为强吸附, Hg^0 为弱吸附, NH_3 抑制汞的氧化反应;在试验的温度范围内,汞氧化活性随温度升高而增大。SCR 空速的增大,导致 Hg^0 转化率的下降。Eswaran 等^[40]研究表明,随着氨浓度的增加,汞的氧化效率减小,烟气中氯浓度的增加,汞的氧化效率增大。

3 脱汞技术的比较

上述 3 类脱汞技术比较见表 1。

表 1 3 类脱汞技术比较

Table 1 Comparison table of three types of demarsal technology

汞技术	脱汞特点及效率	优势	劣势
吸附剂 脱汞技术	吸附烟气中的 Hg^0 提高 Hgp 的比例, 经除尘装置脱汞效率可达到 90%	效率高 工艺简单 设备改动小	吸附剂再生困难; 存在二次污染问题; 大多成本较高 (飞灰除外)
污染物 控制	ESP FF 促进 Hg^0 氧化 去除 90% 的 Hgp	投资成本小 试施工方案简单	存在二次污染问题 总脱汞效率低
设备脱 汞技	WFGD 去除可达 90% 的 Hg^{2+}	投资成本小 试施工方案简单	仅可 脱除 Hg^{2+}
化学氧化 脱汞技术	促进 Hg^0 氧化 脱汞效率到 85% 以上	氧化效果好 脱汞效率高	成本较高 SCR 受氯影响大

4 结 语

随着全球环保意识日益增强, 污染物排放标准日渐提高, 钢铁行业污染物控制面临日趋严峻的挑战。利用现有的污染物控制设备协同脱汞是目前最经济最有效最有前景的脱汞方式。探究 SCR 脱硝装置、除尘装置、湿法脱硫装置之间相互配合的运行机理与最优的搭配方案来试现协同脱汞的问题与在绿色环保的问题是未来的研究方向。

参考文献:

- [1] Nam K M, Waugh C J, Paltsev S, et al. Synergy between pollution and carbon emissions control: comparing China and the United States[J]. Energy Economics, 2014, 46(11): 186-201.
- [2] Fu J X, Tang G H, Zhao R J. Carbon reduction programs and key technologies in global steel industry[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2014, 21(3): 275-281.
- [3] Sun W Y, Wang Q Y, Ding S L, et al. Reaction mechanism of NOx removal from flue gas with pyrolusite slurry[J]. Separation and Purification Technology, 2013, 118(30): 576-582.
- [4] Almeida S M, Lage J, Fernández B, et al. Chemical characterization of atmospheric particles and source apportionment in the vicinity of a steelmaking industry[J]. Science of The Total Environment, 2015, 521-522(15): 411-420.
- [5] Center for Food Safety and Applied Nutrition (Food and Drug Administration). An Important Message for Pregnant Women and Women of Child Bearing Age Who May Become Pregnant About the Risks of Mercury in Fish [R]. Washington D.C.: Food and Drug Administration, 2001.
- [6] Mahaffey K, Rice G, Schoeny R. Mercury Study Report to Congress[R]. National Aeronautics and Space Administration(19980045274), 1997.
- [7] Schoeny R. Mercury Study Report to Congress[R]. National Aeronautics and Space Administration (19980016798).1996.
- [8] 王圣, 刘红志, 陈辉. 国内外燃煤电厂汞排放控制技术比较分析 [J]. 中国环保产业, 2012(7): 42-46.
- [9] Lee S H, Rhim Y J, Cho S P. Carbon-based novel sorbent for removing gas-phase mercury[J]. Fuel, 2006, 85:219-226.
- [10] 李剑峰, 乔少华, 晏乃强, 等. 用于气态零价汞转化的催化剂研究 [J]. 环境工程学报, 2010, 4(5): 1143-1146.
- [11] 况敏, 杨国华, 胡文佳, 等. 燃煤电厂烟气脱汞技术现状分析与展望 [J]. 环境科学与技术, 2008, 31(5): 66-70.
- [12] 姜雨泽, 王彬, 苏建鹰. 煤燃烧过程汞的迁移转化及排放特性 [C]. 中国环境科学学会学术年会论文集, 2012, 3:2166-2173.
- [13] Senior C L, Helble J J, Sarofim A F. Emissions of mercury, trace elements and fine particles from stationary combustion sources[J]. Fuel Processing Technology, 2000, 65: 263-288.
- [14] Hassett-Sipple B, Schoeny R, Swartout J, et al. Mercury study report to congress[R]. Washington: United States Environmental Protection Agency, 1997.
- [15] 曾汉才, 王欣, 李松柳, 等. 活性炭纤维脱除燃煤烟气中汞的试验研究 [J]. 华中科技大学学报, 2006, 34(7): 6-9.
- [16] Bake J I, Eum H M. Sorbent for removal of mercury from combustion flue gas, contains activated heavy oil fly ash impregnated with preset amount of sulfur, iodine, bromine and/or chlorine[J]. Fuel, 2008, 86: 367-374.
- [17] Lee Y, Rhim Y J. Carbon-based novel sorbent for removing gas-phase mercury[J]. Fuel, 2006, 85: 219-226.
- [18] 童新, 王军辉. 氧化改性活性炭吸附游离态汞 [J]. 中国环保产业, 2007(12): 52-54.
- [19] 熊银伍, 杜铭华, 步学鹏. 改性活性炭脱除烟气中汞的试验研究 [J]. 中国电机工程学报, 2007, 35: 17-25.
- [20] Song Z J, Yang L Z, Zhang X, et al. Ca-based sorbents for mercury vapor removal from flue gas[J]. Science Press, 2006, 5: 557-561.
- [21] 任建莉, 周劲松, 骆仲决, 等. 钙基类吸附剂脱除烟气中气态汞的试验研究 [J]. 燃料化学学报, 2006 (5): 557-561.
- [22] Morency, Panagiotou T, Senior C L. Zeolite Sorbent that Effectively Removes Mercury From Flue Gases [J]. Filtrat, 2002 (39): 24-26.
- [23] Kwon S, Vidic R D. Evaluation of two sulfur impregnation methods on activated carbon and bentonite for the production of elemental mercury sorbents[J]. Environmental Engineering Science, 2000, 17(6): 303-313.
- [24] Jain A, Reihani S A, Fischer C C, et al. A6 initio screening of metal sorbents for elemental mercury capture in syngas streams[J].

Chemical Engineering Science, 2010, 65(10): 3025-3033.

[25] Drelich J, White C L, Xu Z H. Laboratory tests on mercury emission monitoring with resonating gold-coated silicon cantilevers[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(6): 2072-2078.

[26] Qucntin J L, Yan C, Yi L., et al. Mercury capture from flue gas using palladium nanoparticle-decorated substrates as injected sorbent[J]. Energy Fuels, 2009, 23(3): 1512-1517.

[27] Liu Y. Zeolite-supported silver nanoparticles for coal-fired power plant mercury emission control[J]. Edmonton; University of Alberta, Canada, 2009: 1-36.

[28] 刘杨先, 张军, 盛昌栋, 等. 燃煤烟气脱汞吸附剂最新研究进展[J]. 现代化工, 2008, 28(11): 19-23.

Liu Yangxian, Zhang Jun, Sheng Changdong, et al. New research progress in sorbents for removal of mercury in coal-fired flue gas[J]. Modern Chemical Industry, 2008, 28(11): 19-23.

[29] Zhao Y X, Mann M D, Pavlish J H, et al. Application of gold catalyst for mercury oxidation by chlorine[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40: 1603-1608.

[30] Wang Y J, Duan Y F, Huang Z J, et al. Vapor-phase elemental mercury adsorption by $\text{Ca}(\text{OH})_2$ impregnated with MnO_2 and Ag in fixed-bed system[J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2010, 5(3): 479-487.

[31] 陈进生, 袁东星, 李权龙, 等. 燃煤烟气净化设施对汞排放特性的影响[J]. 中国电机工学报, 2008, 28(2): 73-76.

[32] V M Fthenakis, F W Lipfert, P D Moskowitz, et al. An assessment of mercury emission and health risks from a coal-

fired power plant. Journal of Hazardous Materials. 1995, 44: 267-283.

[33] Huang H S, Wu J M, Liven good C D. Development of dry control technology for emissions of mercury in flue gas[C]. Berkeley, Calif. The Fourth International Congress on Toxic Combustion Byproducts, 1995, 6.

[34] 杨珊, 张军营, 袁媛, 等. 纳米 TiO_2 硅酸铝纤维的制备及光催化脱汞研究[J]. 工程热物理学报, 2011, (1): 152-156.

[35] 杨珊, 张军营, 赵永椿, 等. 纳米 TiO_2 活性炭的制备及光催化脱汞初探[J]. 工程热物理学报, 2010, (2): 339-342.

[36] Li Y, Murphy P, Wu C Y. Removal of elemental mercury from simulated coal-combustion flue gas using a SiO_2 - TiO_2 nano composite[J]. Fuel processing technology, 2008, 89(6): 567-573.

[37] 唐念, 胡将军, 盘思伟, 叶凯. Mn-Nb 复合催化剂脱汞性能及抗硫特性试验研究[J]. 环境科学与技术, 2015 (2): 184-188.

[38] 盘思伟, 胡将军, 唐念, 等. 钴-铁氧化物复合催化剂催化脱汞的试验研究[J]. 环境工程, 2014 (9): 79-82.

[39] 何胜, 周劲松, 朱燕群, 等. 钒系 SCR 催化剂对汞形态转化的影响[J]. 浙江大学学报: 工学版, 2010, 44(9): 1773-1780.

[40] Eswaran S, Stinger H G. Understanding mercury conversion in selective catalytic reduction (SCR) catalysts. Energy Fuels, 2005, 19(6): 2328-2334.

Research and Prospect of Flue Gas Mercury Removal Technology

Hou Miao, Liu Ran, Zhao Jun, Lv Qing

(College of metallurgy and energy, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: The research progress and development status of the existing technologies for mercury removal from flue gas were reviewed. The efficiency and advantages and disadvantages of the three technologies were compared. Adsorbent method is the most mature flue gas mercury removal technology. By increasing the proportion of Hg⁰, the mercury removal efficiency of this method can be up to 90%. Pollutant controlled equipment mercury removal technology using bag-type dust removal equipment and remove the Hg⁰ in the flue gas. The electrostatic precipitator can not only remove Hg⁰ but also effectively oxidize and adsorb Hg⁰. Wet desulfurization technology can remove Hg²⁺. Chemical oxidation mercury removal technology is a method that can oxidize the Hg⁰ into Hg²⁺ which can be easily removed. This technology does not require any changes to the equipment, and it can solve the problem that existing pollutant controlled equipment can not easily remove Hg⁰.

Keywords: Flue gas; Mercury removal; Adsorbent; Chemical oxidation mercury removal technology; Catalyst