

烟煤烟气吸附剂脱汞技术的现状及展望

侯森, 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: 吸附剂脱汞技术是去除烟气中单质汞的有效方法, 将单质汞氧化成二价汞, 再进行脱除。本文综述了几种现有烟气吸附剂脱汞技术的发展现状, 重点介绍了碳基吸附剂、飞灰、钙基吸附剂、金属吸附剂、SCR技术、矿石类吸附剂及生物吸附剂。最后展望了未来烟气脱汞吸附剂的研究方向。

关键词: 烟气; 脱汞; 吸附剂

doi: 10.3969/j.issn.1000-6532.2020.01.004

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 01-0025-04

汞是一种重金属污染物, 剧毒, 高挥发性, 并具有持久性和长距离传输性。对大气、水和土壤环境有极大危害。大气中的汞主要来源于自然过程和人为活动, 其中的煤炭燃烧是最大的人为排放源^[1]。同时, 我国每年消耗的煤炭是非常惊人的, 占世界原煤总消耗量的31%, 此外, 我国工业使用的煤炭中汞平均含量为0.22 mg/kg^[2], 高于世界平均汞含量0.13 mg/kg的水平。我国的能源结构主要以煤炭为主, 汞排放量高于其他国家^[3], 原料中痕量元素汞及其化合物虽然含量低, 但由于其产量和排放量巨大, 致使煤利用过程中排放的汞占人类活动所释放汞的比例较大。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, 对汞的排放规律和抑制机理的研究尤为重要和紧迫。不同煤种经过燃烧、分解后产生的不同形态汞之间的含量比例不一样, 并且不同形态的汞物理化学性质不同, 烟气中的汞的存在形态有3种: 单质汞(Hg^0)、二价汞(Hg^{2+})和颗粒态汞(Hg_p)。二价汞易溶于水, 易吸附在颗粒物上, 易去除; 颗粒态汞可以利用除尘设备收集, 将其去除, 去除率可达90%, 效果比较理想。单质汞因其熔点低、平衡蒸汽压力高, 而且难溶于水, 很难被捕获, 易形成大范围的汞污染^[4-5], 从烟气中脱除难度较大。因此, 将单质汞(Hg^0)转

化成二价汞(Hg^{2+})是当前的研究重点与热点, 在当前的各种脱汞方法中, 吸附剂脱汞法因其效率较高, 技术相对较成熟而受到广泛关注^[6]。其弥补了烟气净化装置的不足, 结合已有的污染物控制装置可以高效脱除掉所有价态的汞。

吸附剂脱汞效率的高低决定着汞吸附剂脱汞技术的应用与否, 目前国内外关于汞吸附剂的研究众多, 本文主要对国内外吸附剂脱汞技术做一介绍, 并对该领域今后的发展趋势进行了分析与展望。

1 碳基吸附剂

1.1 活性炭

活性炭研究最为广泛, 公认它是吸附效果最佳的吸附剂。主要有粉末喷入技术和活性炭吸附床两种方式。活性炭具有比表面积大、良好的微孔结构、吸附量高、吸附速度快、再生容易等优点, 且表面含氧官能团能与单质汞发生氧化反应促进汞的吸附, 是一种成熟的脱汞吸附剂, 活性炭对汞的吸附是一个多元化的过程, 包括吸附、凝结、扩散以及化学反应等过程, 与吸附剂本身的物理性质(颗粒粒径、孔径, 和表面积等)、温度、烟气气体成分、停留时间、烟气中汞浓度和碳-汞质量比等因素有关。活性炭因为具有非选择的吸附特性, 除汞外他还吸附其他的污染物, 所以要求碳-汞质量比较高。活性炭脱汞本身成本较高, 研究人员通常向活性炭中注入S、Br、Cl和I等单

收稿日期: 2018-08-27; 改回日期: 2018-10-30

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: 侯森(1992-), 男, 硕士研究生。

质的方法对其改性，以提高脱汞效率。De 等^[7]研究了改性剂种类对活性炭的汞脱除率的影响。发现经卤化物改性后，对 Hg⁰ 的吸附能力显著提高，卤素改性活性顺序为：I > Br > Cl。Uddin 等^[8]发现，经 SO₂ 或 H₂SO₄ 预处理后活性炭的对汞吸附活性显著提高。由于该法成本高，限制了活性炭的大规模实际应用。

1.2 活性炭纤维

活性炭纤维是第三代活性炭，具有发达的孔结构和大比表面积，其比表面积是活性炭的 2~3 倍，孔隙大多为微孔，大量微孔可以充分利用。

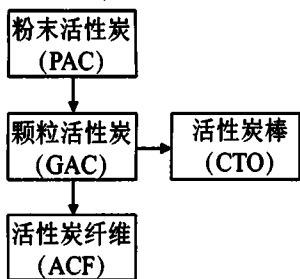


图 1 活性炭纤维的演变过程
Fig.1 Evolution process of ACF

图 1 为活性炭纤维的演变过程。因此可以用于汞的高效吸附脱除。为了进一步增强吸附能力，研究人员对活性炭纤维进行了化学改性。Feng 等^[9-10]用硫化氢和硫酸盐等对活性炭纤维进行硫化处理得到多种改性活性炭纤维。单质硫、噻吩和硫酸盐 3 种类型的改性剂都有助于提高活性炭纤维对汞的吸附能力。况敏等^[11]发现，载银后的活性炭纤维可以明显地提高其对气态单质汞的吸附能力。Nabais 等^[12]用 S 粉和 H₂S 对丙烯酸纤维分别进行预处理后得到的吸附剂活性均具有明显的提高，而且经过 H₂S 预处理的吸附剂要比经过 S 的吸附剂脱汞效率更高。

1.3 碳 / 油焦和煤焦

活性炭虽然脱汞效率较高，但是价格昂贵。碳 / 油焦具有多孔隙结构，原料来源广泛，价格低廉，是常见的能源化工产业的副产品。Lee 等^[13]研究了石油焦对汞的吸附作用，试图开发出一种廉价的汞吸附剂。结果表明，石油焦几乎没有脱除汞的能力，但经高温裂解之后，其比表面积增大，内部的硫分布变得均匀，脱汞效率可以达到活性炭的 65%。熊银伍等^[14]利用 KClO₃ 和 KCl 改性剂对活性炭焦表面进行处理，发现含 Cl 化合物改性剂提高脱汞能力，温度升高，化学吸附作用比物理吸附作用更明显。煤焦是煤粉在一定温度条件热解转化的产物，具有发达孔隙结构和含有丰富

表面官能团，孔隙率和比表面积受众多因素（煤样、热解温度，气氛和升温速率等）影响，因此汞吸附效率也不同^[15]。王力等^[16]在酸改性试验中发现，酸改性增大了煤焦的孔容积与比表面积。提高了煤焦的吸汞效率。

2 飞 灰

飞灰又称粉煤灰，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。将一部分气态汞吸附转化为飞灰颗粒内的汞，以达到脱汞效果。相当于活性炭的作用。由于飞灰成分复杂，所以不同的飞灰，具有不同的脱汞能力，作为价格低廉的吸附剂，所以仍具有一定的实用价值和现实意义。王立刚等^[17]研究了飞灰对零价汞蒸气吸附特性，并将其与商业活性炭进行对比，发现在低汞浓度下，两者的吸附能力差距不大。因而，当汞浓度较低时，可以利用飞灰代替活性炭进行脱汞。降低运营费用。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^[18]分别用 Cl、S、I 和 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。有的研究提出飞灰再送入的观点来说明对汞的捕集^[19]。在研究飞灰吸附机理的同时，一些学者还将一些现代技术（数学方法、计算机等）应用于研究之中，建立相应的理论模型。王立刚和徐雪等人^[20]应用分形几何原理，研究了飞灰颗粒的粒径分布特征及其粒径的分形分布函数，应用分形分布函数讨论了不同粒径分布的飞灰颗粒对燃煤烟道气中汞的自吸附脱除效应。李猛和刘晶^[21]等人应用量子化学密度泛函理论 B3PW91 方法，在 lan1Zdz 基组水平上研究了飞灰中未燃尽炭表面对汞的微观吸附机理。

3 钙基吸附剂

钙基类物质价格低廉，容易获得。钙基类物质已经广泛应用于脱硫工艺中，且具有一定的脱汞能力。它可以和很好的吸附 Hg²⁺。但由于细孔结构和比表面积比活性炭较小，吸附 Hg⁰ 的能力不太理想。刘海蛟等^[22]用小型固定床反应器研究了钙基吸附剂对 Hg⁰ 的脱除效果，发现钙基吸收剂脱除汞过程分为加速吸附阶段和降速吸附阶段。加速吸附阶段影响短时间内钙基吸收剂脱除汞的效果。相同条件下，达到最大吸附率的时间越晚，加速吸附阶

段脱除效果越好；入口处汞浓度越高、反应温度越高加速吸附阶段汞的脱除效果越好，而比表面积对加速吸附阶段的汞脱除率没有太大的影响。

目前，有两种方法可以提高对 Hg^0 的吸附效率，一种是添加氧化剂，另一是增加钙类物质吸附 Hg^0 的活性位。任建莉等^[23]研究表明，在用含钙基物质作为吸附剂对单质汞的脱除过程中，加入0.08%（体积分数） SO_2 ，可使其对单质汞的脱除效率提高15%~20%，30 min内汞吸附量可增加50%以上，且高温有利于提高汞的脱除效率。Song等^[24]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 明显提高了钙基吸附剂的脱汞效率。

4 金属吸附剂及SCR技术

金属及金属氧化物催化氧化技术是利用特定的贵金属或金属氧化物与汞形成合金来达到除汞目的。相对于活性炭脱汞效率较低，但可用于高温吸附，同时脱附的汞可以回收利用，无二次污染，具有良好的应用前景。刘杨先等^[25-30]发现Pd、Pt、Au和Ag等贵金属元素对汞都有很好的吸附能力。铜、锰和铁的氧化物会催化氧化汞或强化吸附汞。Wang^[31]等在固定床系统中用二氧化锰和银浸渍 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 来吸附气相单质汞，试验表明，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+} ，促进对汞的吸附。

SCR法（选择性催化还原法）是一种外加还原剂将 NO_x 还原为 N_2 和 H_2O 的烟气治理方法。

Yang等^[32]研究结果表明，包括 V_2O_5 和 TiO_2 在内的金属氧化物催化剂在还原 NO_x 的同时，不影响总汞的脱除率，此时零价汞被催化还原为二价汞，从而利于汞的脱除。Eswaran^[33]等研究表明，随着氨浓度的增加，汞的氧化效率降低，烟气中氯浓度的增加，汞的氧化效率增大。

5 其他吸附剂

矿物类吸附剂原料丰富，价格低廉。常用的矿物类吸附剂有膨润土、蛭石、生物炭、高岭土和沸石等。Kwon等^[34]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。

农作物吸附剂主要包括稻壳、竹炭、椰壳和秸秆等，经过热解得到的生物炭，对汞也具有一定的吸附能力。经过一系列的改性，也能提高其脱

汞能力。谭增强等^[35]研究了椰壳炭基吸附剂的脱汞特性，结果表明，椰壳炭经改性可提高脱汞能力。

6 存在问题与展望

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。一方面由于吸附剂用量大，提高了脱汞成本。另一方面，大多数吸附剂不可再生，难以大规模推广。今后对吸附剂脱汞的研究重点可以从以下三个方面入手：

（1）开发新型价格低廉高效的吸附剂。虽然贵金属吸附剂脱汞效率高，但是价格昂贵，难以推广应用，寻找容易获得的、价格低廉的非贵金属脱汞吸附剂是未来的发展方向之一。

（2）扩展SCR脱硝装置、除尘装置和湿法脱硫装置在脱汞过程中的应用。

（3）以纳米金属氧化物及复合材料为代表的纳米尺度材料比其他常规材料具有更大的吸附潜力和反应活性，应该加强探索纳米材料吸附剂的开发与研究。

参考文献：

- [1] 胡一蓉. 某地燃煤电厂汞排放与国内外汞脱除技术分析[J]. 环境科技, 2011, 24(3): 69-72.
- [2] 王起超, 沈文国, 麻壮伟. 中国燃煤汞排放量估算[J]. 中国环境科学, 1999, 19(4): 1-7.
- [3] Cheng H, Hu Y A. China needs to control mercury emissions from municipal solid waste (MSW) incineration[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(21): 7994-7995.
- [4] 孟素丽, 段钰锋, 杨立国, 等. 燃煤烟气中汞脱除技术的研究进展[J]. 锅炉技术, 2008, 39(4): 77-80.
- [5] 张乐. 燃煤过程汞排放测试及汞排放量估算研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2007.
- [6] 赵毅, 于欢欢, 贾吉林, 等. 烟气脱汞技术研究进展[J]. 中国电力, 2006, 12: 59-63.
- [7] De M, Azargohar R, Dal A K, et al. Mercury removal by biochar based modified activated carbons[J]. Fuel, 2013, 103: 570-578.
- [8] Uddin MA, Yamada T, Ochiai R, et al. Role of SO_2 for elemental mercury removal from coal combustion flue gas by activated carbon[J]. Energy & Fuel, 2008, 3: 454-460.
- [9] Feng W G, Eric B, Vidic R D. Sulfurization of carbon surface for vapor phase mercury removal I: Effect of temperature and sulfurization protocol[J]. Carbon, 2006, 44(14): 2990-2997.
- [10] Feng W G, Eric B, Vidic R D. Sulfurization of a carbon surface for vapor phase mercury removal II: Sulfur forms and mercury uptake[J]. Carbon, 2006, 44(14): 2998-3004.
- [11] 况敏, 杨国华, 张志学, 等. 银负载对活性炭纤维汞吸附性能的影响[J]. 环境工程学报, 2008, 2(7): 984-988.
- [12] Nabais J V, Carrott P J M. Mercury removal from aqueous

solution and flue gas by adsorption on activated carbon fibres[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252: 6046-6052.

[13] Lee SH, Rhim YJ, Cho SP, et al. Carbon-based novel sorbent for removing gas-phase mercury[J]. *Fuel*, 2006, 85(2): 219-226.

[14] 熊银伍, 杜铭华, 步学鹏. 改性活性焦脱除烟气中汞的试验研究[J]. *中国电机工程学报*, 2007, 35: 17-25.

[15] Link C D, C. elegans models of age-associated neurodegenerative diseases: lessons from transgenic worm models of Alzheimer's disease[J]. *Exp Gerontol*, 2006, 41 (10): 1007-1013.

[16] 王力, 刘秀丽, 张林林, 等. 酸改性对褐煤半焦脱除烟气中元素态汞性能的影响[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(12): 3056-3061.

[17] 王立刚, 陈昌和. 飞灰残炭对零价汞蒸汽的吸附特征[J]. *北京科技大学学报*, 2004, 26(4): 353-356.

[18] Bake JI, Eum HM. 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.

[19] Hu zhijian, Chen yunping. New method of live line measuring the inductance parameters of transmission lines based on GPS technology[J]. *IEEE Transactions on Power Delivery*, 2008, 23(3): 1288-1295.

[20] 任建莉, 周劲松, 骆仲决. 钙基类吸附剂脱除烟气中气态汞的试验研究[J]. *燃料化学学报*, 2006, 34(5): 557-561.

[21] Song ZJ, Yang LZ, Zhang X, et al. Ca-based sorbents for mercury vapor removal from flue gas[J]. *Science Press*, 2006, 5: 557-561.

[22] 王立刚, 徐雪, 王凡, 等. 燃煤飞灰粒径分布函数的分形特征及其对吸附性能的影响[J]. *环境化学*, 2008, 27(2): 215-217.

[23] 李猛, 刘晶, 郑楚光. 未燃尽炭表面吸附汞的机理研究[J]. *工程热物理学报*, 2007, 28(5): 882-884.

[24] 刘海蛟, 周劲松, 高翔, 等. 钙基吸收剂对气态单质汞脱除的试验研究[J]. *热力发电*, 2007, 36(12): 32-36.

[25] Jain A, Reihani SA, Fischer CC, et al. A6 initio screening

of metal sorbents for elemental mercury capture in syngas streams[J]. *Chemical Engineering Science*, 2010, 65(10): 3025-3033.

[26] Drclich J, Whitc CL, Xu ZH. Laboratory tests on mercury emission monitoring with resonating gold-coated silicon cantilevers[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(6): 2072-2078.

[27] Qucntin JL, 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.

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

[29] 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.

[30] Zhao YX, Mann MD, Pavlish J H, et al. Application of gold catalyst for mercury oxidation by chlorine[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40: 1603-1608.

[31] Wang YJ, Duan YF, Huang ZJ, et al. Vapor-phase elemental mercury adsorption by Ca(OH)₂ impregnated with MnO₂ and Ag in fixed-bed system[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2010, 5(3): 479-487.

[32] Kramemer BC, Zhang B, Leverenz JB, et al. Neurodegeneration and defective neurotransmission in a Caenorhabditis elegans model of tauopathy[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2003, 100(17): 9980-9985.

[33] Eswaran S, Stinger HG. Understanding mercury conversion inselective catalytic reduction (SCR) catalysts. *Energy Fuels*, 2005, 19(6): 2328-2334.

[34] Kwon S, Vidic RD. 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.

[35] 谭增强, 牛国平, 陈晓文, 等. 椰壳碳基吸附剂的脱汞特性[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(12): 5992-5996.

Current Situation and Prospect of Mercury Removal Technology from Bituminous Coal Flue Gas with Adsorbent

Hou Miao, Liu Ran, Zhao Jun, Lv Qing

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

Abstract: Adsorbent demercuration technology is an effective method to remove the elemental mercury from flue gas. The elemental mercury is oxidized into bivalent mercury and then removed. In this paper, the development status of several existing adsorbents for mercury removal is summarized. The methods and processes of carbon based adsorbent, fly ash, calcium based adsorbent, metal adsorbent SCR technology, mineral adsorbent and biological adsorbents are mainly introduced. At last, the future research field of smoke desulfurization absorber is prospected.

Keywords: Flue gas; Mercury removal; Adsorbent.