

石应杰, 邓双, 杨丽, 等. 利用改性钒钛钢渣和飞灰吸附模拟烟气中的 Hg^0 [J]. 环境科学研究, 2015, 28(12): 1895-1901.

SHI Yingjie, DENG Shuang, YANG Li, *et al.* Hg^0 removal from simulated flue gas with modified VTS and fly ash as adsorbents [J]. Research of Environmental Sciences, 2015, 28(12): 1895-1901.

利用改性钒钛钢渣和飞灰吸附模拟烟气中的 Hg^0

石应杰^{1,2}, 邓双², 杨丽¹, 张辰², 曹晴², 张凡², 王红梅^{2*}

1. 中国矿业大学(北京)化学环境工程学院, 北京 100083

2. 中国环境科学研究院, 北京 100012

摘要: 固体废弃物钒钛钢渣(VTS)、飞灰(FA)含有Fe、V、Ti等可促进 Hg^0 氧化吸附的过渡金属氧化物, 为提高VTS吸附 Hg^0 性能、改性FA的抗硫特性, 利用蒸汽活化、浸渍 FeCl_3 方法改性FA/VTS、FA/CaO, 在固定吸附床上研究了不同改性方法、反应温度(T)、烟气 $\rho(\text{SO}_2)$ 和 $\rho(\text{HCl})$ 对 η (吸 Hg^0 效率)的影响。结果表明: 蒸汽活化对提高 η 的作用有限。经浸渍 FeCl_3 方法改性的FA/VTS, 其 η 显著提高, 在200℃下, 吸附20 min时可达93%, 吸附10 h后的 Q (吸附容量)为0.42 mg/g; 而浸渍 FeCl_3 方法改性的FA/CaO, 其 η 随温度呈先升后降趋势, 在120℃、吸附20 min时达到最高(74%)。 SO_2 抑制 Hg^0 的吸附, 但FA/VTS的抗硫性能较FA/CaO有显著提高, 具有低温抗硫吸附 Hg^0 的潜势, 可能与VTS中Ti的质量分数高有关。HCl可促进 Hg^0 的吸附, 在 $\rho(\text{HCl})$ 为30 mg/m³条件下, 浸渍 FeCl_3 方法改性的FA/VTS吸附2 h的 η 在90%以上。研究表明, 经 FeCl_3 浸渍改性的FA/VTS是较好的 Hg^0 吸附剂, 具有实际应用的潜势。

关键词: 钒钛钢渣; 飞灰; 元素汞; 氧化钙; 吸附

中图分类号: X701

文章编号: 1001-6929(2015)12-1895-07

文献标志码: A

DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2015.12.11

Hg^0 Removal from Simulated Flue Gas with Modified VTS and Fly Ash as Adsorbents

SHI Yingjie^{1,2}, DENG Shuang², YANG Li¹, ZHANG Chen², CAO Qing², ZHANG Fan², WANG Hongmei^{2*}

1. School of Chemical Engineering & Technology, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China

2. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

Abstract: As solid wastes, vanadium titanium steel slag (VTS) and fly ash (FA) contain transition metal oxides, such as Fe, V and Ti, which can promote the adsorption of Hg^0 . To improve the ability of VTS to adsorb Hg^0 and modify FA to resist sulfur, the methods of steam activation and FeCl_3 impregnation were applied to modify FA/VTS and FA/CaO. A fixed bed was used to analyze the impacts by different modification methods under different conditions, such as reaction temperature, SO_2 and HCl concentrations, on Hg^0 adsorption. The results showed that the adsorption efficiency of FA/VTS modified by steam activation on Hg^0 showed limited improvement. The adsorption efficiency of FA/VTS modified by FeCl_3 impregnation improved significantly. When the temperature was lower than 200℃, the adsorption efficiency reached 93% after 20 min adsorption. The adsorption capability was 0.42 mg/g after 10 h adsorption. For FA/CaO adsorbent by FeCl_3 impregnation, the adsorption efficiency increased first, then decreased, reaching 74% after 20 min adsorption at 120℃. SO_2 inhibited the adsorption of Hg^0 . Comparing the two modified adsorbents, the sulfur resistant properties of FA/VTS were improved greater than those of FA/CaO. FA/VTS had a sulfur resistant potential to absorb Hg^0 at low temperatures; it might be associated with the high content of Ti in VTS. HCl in flue gas could promote the adsorption of Hg^0 . The Hg^0 adsorption efficiency of FA/VTS modified by FeCl_3 impregnation was higher than 90% after 2 h adsorption, when 30 mg/m³ HCl was added to the flue. FA/VTS modified by FeCl_3 impregnation has the potential in practice to achieve sulfur resistance and Hg^0 adsorption at a low temperature.

Keywords: vanadium titanium steel slag; fly ash; elemental mercury; CaO; adsorption

收稿日期: 2015-05-25

修订日期: 2015-08-27

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2013AA065001); 国

家环境保护公益性行业科研专项(201509012, 201309018)

作者简介: 石应杰(1972-), 男, 甘肃陇西人, 高级工程师, 硕士, 主要从事大气污染控制技术研究, shiaiei@sina.com.

* 责任作者, 王红梅(1969-), 女, 北京人, 副研究员, 主要从事大气污染控制技术研究, wanghm5188@sina.com

燃煤是最大的化石燃料 Hg 污染源^[1]. 我国是燃煤大国, Hg 的控制是燃煤污染防治的重要课题^[2-3]. 燃煤烟气 Hg 主要有 Hg^0 (气态单质汞)、 Hg^{2+} (气态二价汞) 和 Hg^p (颗粒吸附态汞) 3 种形式. 由于 Hg^0

具有熔点低、平衡蒸汽压高、难溶于水等特点,更难以脱除,因此燃煤 Hg^0 的控制是防治重点. 目前,燃煤烟气喷射吸附剂吸附 Hg^0 是更有效的方法,吸附剂主要为活性炭、钙基和飞灰及其改性物. 活性炭主要为生物质活性炭^[4,5]、鸡粪或火鸡粪^[6]等,改性活性炭主要为浸卤化物^[7-12]、负载贵金属等^[13-14]. 但因活性炭及改性喷射吸附 Hg^0 的价格高,并且因飞灰含碳量增加难以对其进行回收利用,因而利用钙基类吸附剂与飞灰混和改性吸附 Hg^0 成为了研究热点^[15-25].

为加强钙基与飞灰类物质对 Hg^0 的吸附,一方面可增加钙基与飞灰吸附 Hg^0 的活性区域^[15-18];另一方面,可在钙基与飞灰吸附剂中添加氧化性物质^[19-21]. 在增加吸附剂 Hg^0 活性区域的方面,以干法脱硫灰为吸收剂的吸附 Hg^0 的研究^[15-16]表明,吸附剂中未燃尽炭、高比表面积对吸附 Hg^0 起着重要作用,烟气中的 NO_2 、 HCl 和 Cl_2 可促进 Hg^0 的吸附,而 SO_2 和 NO 却抑制吸附^[16]. 蒸汽活化 CaO 与飞灰的混合物,其比表面积有显著增加,穿透时间(指 Hg^0 出口浓度占进口浓度 50% 的时间)从 23 min 增至 45 min^[17]. 稻壳灰和 CaO 混合浸渍 10% I_2 后,在 140 $^\circ\text{C}$ 时 Hg^0 的脱除效率可达到 100%^[18]. 在添加氧化性物质方面,将飞灰和 CaO 按质量比 4:1 混合并分别添加 5% KMnO_4 和 NaClO_2 制得的复合钙基吸附剂,其对烟气 Hg^0 10 min 吸附量从初始的 131.75 ng/g 分别增至 443.00 和 876.08 ng/g^[19],其中添加 KMnO_4 的高活性钙基吸附剂对 Hg^0 的脱除效率高于 98%^[20-21]. 在吸附剂中添加氯化物后,其对 Hg^0 的脱除效率可比普通钙基吸附剂增加约 30%^[22]. 以 CuBr_2 、 CuCl_2 、 FeCl_3 改性的飞灰可促进 Hg^0 的吸附,其中 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 可催化氧化 Hg^0 ^[23], Br 、 Cl 等可促进 Hg^0 的氧化吸附^[24-26]. 添加 CaCl_2 后,选择性催化还原脱硝(SCR)、布袋除尘与湿法脱硫协同对 Hg^0 的脱除效率从 75% 提高到 96%,而不添加 CaCl_2 的脱除效率仅为 18% ~ 32%^[27].

研究^[16,23,28]表明,烟气中 SO_2 和 SO_3 抑制钙基吸附剂吸附 Hg^0 ,但吸附剂或催化剂中掺杂的 Ce 、 Ti 等过渡金属不仅催化氧化 Hg^0 ,而且可显著提高抗硫性^[29-34]. Fe-Mn 系尖晶石掺杂 Ti 制备的催化剂 $\text{Fe}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$ 在 150 $^\circ\text{C}$ 、高浓度的 SO_2 烟气中对 Hg^0 的吸附容量可达 4.2 mg/g^[29]. $\text{CeO}_2(5)\text{-WO}_3(9)/\text{TiO}_2$ 催化剂在 $\rho(\text{SO}_2)$ 为 2 288 mg/m³ 烟气中^[30], $V_{0.80}$ $\text{WTiCe}_{0.25}$ 催化剂在 $\rho(\text{SO}_2)$ 为 1 430 mg/m³、 $\varphi(\text{O}_2)$ 为 5% 的烟气中^[31],二者对 Hg^0 的脱除效率均较无 SO_2 的略有提高. $\text{SiTi}_{18}\text{V}_5$ 催化剂在 $\rho(\text{SO}_2)$ 为 3 432 mg/m³、 $\varphi(\text{O}_2)$ 为 20% 的烟气中,对 Hg^0 的脱除效率增至 32.61%,显著高于无 SO_2 时的脱除效率(11.95%)^[32]. $\text{Co}_6\text{Mn}_{30}\text{Ti}$ 催化剂在 3 432 mg/m³、 $\varphi(\text{O}_2)$ 为 20% 的烟气中,对 Hg^0 的氧化影响并不显著,而在 $\varphi(\text{SO}_2)$ 为 5 720 mg/m³ 时可显著抑制 Hg^0 的氧化^[33]. $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 在 $\rho(\text{SO}_2)$ 为 3 432 mg/m³ 的烟气中、在 UV 紫外照射下,其 Hg^0 脱除效率可达到 73%^[34].

VTS(钒钛钢渣)、FA(飞灰)作为固体废弃物,含有 Fe 、 V 、 Ti 等可促进 Hg^0 吸附的过渡金属氧化物,并且 VTS 中 TiO_2 含量较高,可提高 Hg^0 吸附的抗硫特性^[29]. 因此,该研究利用蒸汽活化、浸渍 FeCl_3 方法改性 FA/VTS,在固定吸附床上研究了改性方法、反应温度(T)、烟气 $\rho(\text{SO}_2)$ 、 $\rho(\text{HCl})$ 对 FA/VTS 吸附 Hg^0 性能的影响,以期为改性抗硫 FA/VTS 吸附 Hg^0 的工业应用提供参考.

1 材料与方法

1.1 样品制备

钙基类吸附剂的制备材料为 VTS、FA 和 CaO . VTS 系含钒铁水在转炉内炼钢而排出的钢渣,来自攀枝花钢铁集团公司;FA 来自某电厂静电除尘器混合灰; CaO 纯度为 98%,购自北京试剂厂;改性剂 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (含量不少于 99%) 和溶剂丙酮(分析纯),均购自天津市福晨化学试剂厂. X 射线荧光光谱仪分析的 VTS、FA 化学成分见表 1.

表 1 制备材料化学成分
Table 1 Chemical compositions of the materials

吸附剂	w/%									
	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	TiO ₂	V ₂ O ₅	未燃尽 C	其他
FA	3.27	49.59	6.45	31.64	0.65	—	1.49	—	2.15	4.76
VTS	38.91 ¹⁾	13.16	23.4	1.12	3.16	1.56	15.26	0.45	0.12	2.86

注: 1) 其中 w (游离 CaO) 为 1.47%.

FA 分别与 CaO 、VTS 以 2:1 (质量比,下同) 混合均匀后制备吸附剂 FA/ CaO 和 FA/VTS. 将 FA/ CaO 、

FA/VTS 在蒸汽中活化 30 min,100 $^\circ\text{C}$ 下干燥 1 h 即得蒸汽活化吸附剂. 采用 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 改性 FA/ CaO 和

FA/VTS 时,量取 4.8 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯中,加入丙酮搅拌至完全溶解,随后在持续搅拌下分别缓慢加入 10.0 g FA/CaO 和 FA/VTS,并在常温下搅拌 2 h,然后将吸附剂放入烘箱,于 100 ℃ 下干燥制得 $w(\text{Fe})$ 为 10% 的改性吸附剂,研磨至 140 目 (109 μm) 后放入干燥皿中备用。

1.2 样品表征与模拟烟气分析

BET 比表面积测试采用 NOVA4000 仪 (美国康塔公司),通过氮气吸附-解吸等温线法测定。吸附气体为高纯氮,压力为 300 kPa。吸附剂多孔结构参数如表 2 所示。

表 2 吸附剂多孔结构参数
Table 2 Porous structure parameters of the adsorbents

吸附剂	BET 比表面积/(m^2/g)	平均孔直径/nm
FA/CaO	2.42	15.59
FA/CaO-蒸汽	4.37	7.64
FA/CaO- FeCl_3	2.19	9.81
FA/VTS	2.33	18.18
FA/VTS-蒸汽	2.81	8.25
FA/VTS- FeCl_3	2.12	11.24

模拟烟气 $\rho(\text{SO}_2)$ 、 $\rho(\text{O}_2)$ 采用 3012H 型自动烟气测试仪 (青岛崂应公司) 测定; $\rho(\text{Hg}^0)$ 采用 Lumex RA-915M + Zeeman (俄罗斯 Lumex-Marketing JSC 公司) 测定;模拟烟气中 Hg^{2+} 吸收采用 Ontario Hydro 法,即模拟烟气依次经 3 个 1 mol/L KCl 溶液吸收瓶

吸收^[27,35];溶液中 $\rho(\text{Hg}^{2+})$ 采用电感耦合等离子体质谱仪 (型号 7500a,安捷伦科技有限公司) 分析,分析时 RF (射频) 发生器工作功率 1 370 W,采样深度 6.7 mm,Ar 载气流量 0.67 L/min。

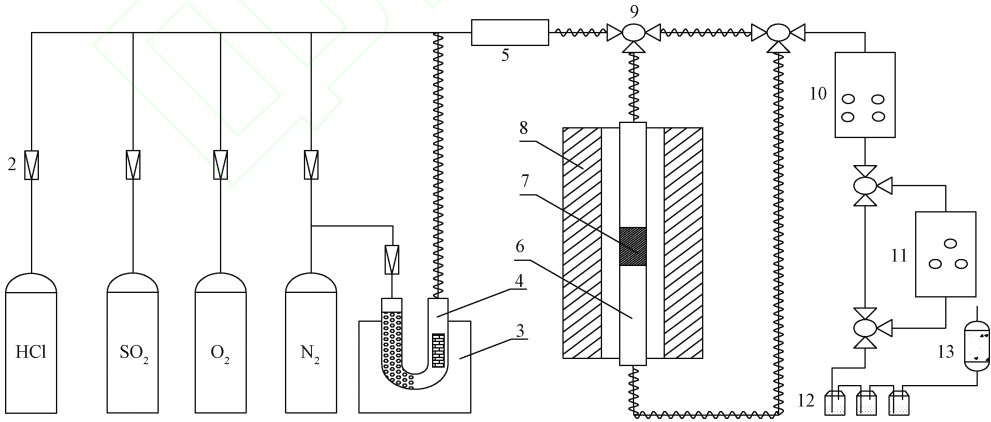
1.3 吸附试验系统

吸附试验系统由模拟烟气、反应和测试单元组成,如图 1 所示。模拟烟气成分为 SO_2 、 O_2 、HCl,平衡气为 N_2 ,混合气体总流量为 1.2 L/min。试验中 $\varphi(\text{O}_2)$ 为 6%;抗硫特性试验中 $\rho(\text{SO}_2)$ 分别为 3 140、1 480 mg/m^3 ;在 HCl 对吸附效率的影响试验中, $\rho(\text{HCl})$ 为 30 mg/m^3 。 Hg^0 经水浴中的渗透管加热至 50 ℃ 挥发后,以 N_2 载入,与模拟烟气混合进入反应单元。反应单元为置于管式炉内的固定床石英反应管 (直径为 6 mm),反应管中部放置石英棉,石英棉上装载 0.3 g 吸附剂。测温热电偶控制管式炉温度,反应温度分别为 70、120、200 ℃。

$$\eta = (1 - \rho/\rho_0) \times 100\% \tag{1}$$

$$Q = \frac{1}{m} \left[\int_{t_0}^{t_1} (\rho_0 - \rho) \times f \times dt - Q_1 \right] \tag{2}$$

式中: η 为吸附剂的 Hg^0 吸附效率,%; ρ_0 、 ρ 分别为系统入口和出口 $\rho(\text{Hg}^0)$, $\mu\text{g}/\text{m}^3$; Q 为吸附剂在 600 min 时的 Hg^0 吸附容量, mg/g ; f 为烟气流量,L/min; t_0 和 t_1 分别为吸附开始和终止时间,min; Q_1 为吸附剂在吸附 600 min Hg^0 的 Hg^{2+} 排出量,mg。



注:1—气体钢瓶;2—质量流量控制器;3—恒温水槽;4—U 型管;5—气体混合器;6—吸附反应器;7—吸附剂;
8—温控炉;9—三通阀;10—汞在线监测仪;11—烟气分析仪;12— Hg^{2+} 吸收瓶;13—尾气处理器。

图 1 吸附测试系统

Fig. 1 Schematic of testing facility

2 结果与讨论

2.1 蒸汽活化前后吸附剂对 Hg^0 的吸附效率

在 120 ℃、初始 $\rho(\text{Hg}^0)$ 为 21.32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $\varphi(\text{O}_2)$ 为 6% 条件下,蒸汽活化前后吸附剂的 η 如图 2 所

示。从图 2 可知,FA/CaO 吸附 20 min 时的 η 为 25%,而蒸汽活化后其 η 增至 35%,提高显著。而 FA/VTS 蒸汽活化前后的 η 增加并不显著。

FA/CaO 蒸汽活化后,其 η 的提高与比表面积增

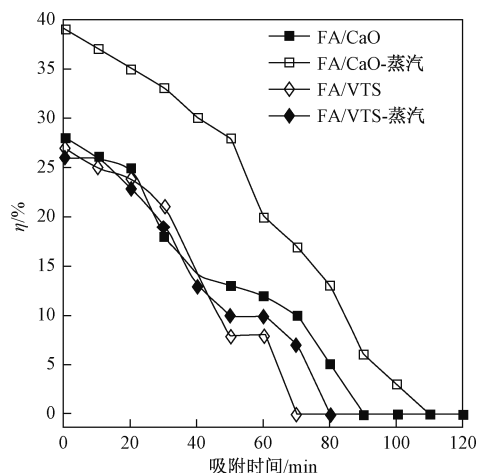
图2 蒸汽活化前后吸附剂对 Hg^0 的吸附效率

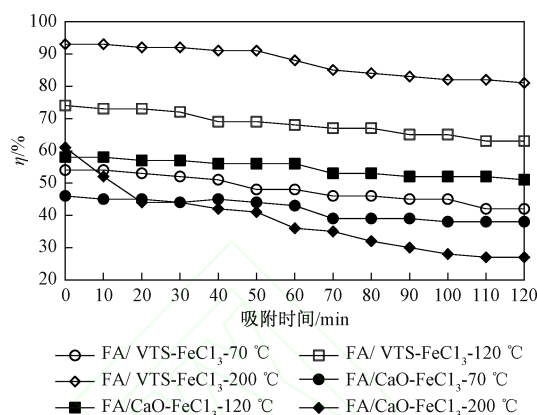
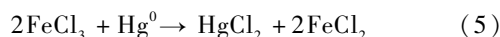
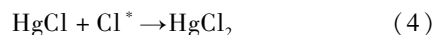
Fig. 2 The Hg^0 removal efficiency of adsorbents before and after steam activation

加有关. 从表1可知, FA/CaO 蒸汽活化后的比表面积较活化前增加了0.81倍. 这是由于在蒸汽活化过程中, 水蒸汽与 CaO 发生反应, 在生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 过程中体积增大, 产生了更多的微孔, 使孔容积增加、比表面积提高, 因而其 η 有显著提高. 但 FA/VTS 比表面积几乎无增加, 这与该吸附剂中存在的游离 CaO 有关. 在 FA/CaO 中, CaO 均为游离 CaO, 而 FA/VTS 中的游离 CaO 仅占1.47%, 因而在蒸汽活化过程中, FA/CaO 比表面积、孔容积较 FA/VTS 增幅更大, 因而其 η 更高.

分析图2可知, 蒸汽活化前的 FA/CaO、FA/VTS 的 η 相当, 究其原因, 这与 FA 类吸附剂吸附 Hg^0 的关键因素——未燃尽碳 C 含量相关^[23]. 吸附剂中未燃尽碳 C 表面形成的 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 和 COO 官能团具有氧化性, 可吸附氧化 Hg^0 . 从表1可知, 吸附剂 FA/CaO、FA/VTS 中的未燃尽碳 C 主要来自 FA, 因而二者的 η 基本一致. 因此, 仅通过增加比表面积和物理吸附来提高 η 是有限的, 还需要进一步通过化学改性来提高 η .

2.2 FeCl_3 浸渍改性吸附剂低温吸附 Hg^0 的特性

为进一步提高吸附剂对 Hg^0 的吸附效率, 研究了不同温度下 FeCl_3 浸渍改性 FA/CaO、FA/VTS 对 η 的影响, 结果如图3所示. 从图3可知, 经 FeCl_3 浸渍改性后的 FA/CaO、FA/VTS 的 η 均有显著提高. FeCl_3 作为氧化剂促进了 Hg^0 的氧化吸附^[12,23], 其氧化过程主要是氧化性活性物质 Cl^* 与 Hg^0 作用, 并且 Fe^{3+} 促进 Hg^0 的氧化^[23]. 反应式:

图3 温度对 FeCl_3 浸渍改性吸附剂对 Hg^0

吸附效率的影响

Fig. 3 Effect of temperature on Hg^0 adsorption efficiency with adsorbents modified by FeCl_3

从图3可知, 随着温度升高, 经 FeCl_3 浸渍改性的 FA/VTS 的 η 显著升高, 吸附20 min 时 η 从70 °C 的54%升至200 °C 的93%, 主要原因是 Hg^0 的吸附以化学吸附为主, 较高的温度有利于 Hg^0 的氧化. Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 可促进 Hg^0 的氧化^[29,35-36], VTS 中 Fe 物相主要以固溶体为主, Fe_2O_3 与 MgO 、 MnO 、 CaO 可形成固溶体铁镁相, 其中含有少量的 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 等多种矿物相^[37], 因而 VTS 中的 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 可能与 FeCl_3 共同促进 Hg^0 氧化吸附, 但具体过渡金属元素对 Hg^0 吸附的影响还需深入研究. 而经 FeCl_3 浸渍改性的 FA/CaO, 其 Hg^0 吸附特性与改性 FA/VTS 不尽相同, 表现为当温度从70 °C 升至120 °C 时, FA/CaO 的 η 随之升高, 但在200 °C、20 min 时 η 又急剧降至44%, 相当于70 °C 吸附20 min 的 η , 这与半干法脱硫灰在高温下阻碍 Hg^0 的吸附^[16]、CaO 存在时高温下 Hg^0 再次释放^[38]的研究结果相一致. 究其原因, 200 °C 时通过式(3)~(5)生成的 HgCl_2 与游离 CaO 反应, 再次释放 Hg^0 ^[38]所致:

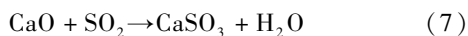


为进一步研究 Q (吸附容量) 和 Q_1 (Hg^{2+} 排出量), 将初始 $\rho(\text{Hg}^0)$ 提高至 $244.60 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\varphi(\text{O}_2)$ 为6%, 在200 °C 吸附600 min 后, ICP-MS 分析 Q_1 并计算 Q . 结果表明, FeCl_3 浸渍改性 FA/VTS 的 Q_1 为0.008 mg, 占入口 Hg^0 的比例为4.4%, 即 HgCl_2 以气态排出量很低, 这与夹带流反应器中 HgCl_2 在150 °C 下吸附在颗粒物上而非气态排出^[27]、褐煤燃烧喷射

HCl 后 Hg^0 主要转化为颗粒态 HgCl_2 [35] 的结论相一致;但与 350 °C 时 SCR 催化生成的 HgCl_2 主要是气态 [27]、亚烟煤燃烧喷射 HCl 后生成的 HgCl_2 在 150 °C 时也以气态为主 [35] 的成果不同。究其原因,是 350 °C 高温下 HgCl_2 难以吸附在颗粒上 [27],而在 150 °C 低温下 HgCl_2 的形态与飞灰特性相关 [35]。结果表明,该试验中生成的 HgCl_2 更易吸附在经 FeCl_3 浸渍改性的 FA/VTS 吸附剂上,因而 HgCl_2 的气态排出量很低。但以经 FeCl_3 改性的 FA/CaO 为吸附剂时,其排气中未检出 Hg^{2+} ,主要原因是 HgCl_2 经式 (6) 反应再次释放 Hg^0 , HgCl_2 生成量较少,因而以气态排出的量就更少。计算经 FeCl_3 浸渍改性 FA/VTS 和 FA/CaO 的 Q 分别为 0.42 和 0.04 mg/g,前者的 Q 与 $(\text{Fe}_{2.7}\text{Ti}_{0.3})_{1-\delta}\text{O}_4$ (δ 为 $\text{Fe}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_4$ 中 Fe^{2+} 被完全氧化为 Fe^{3+} 时的系数)在空气气氛中、200 °C 下吸附 600 min 时的值 (0.48 mg/g) [29] 相当,但较 $(\text{Fe}_2\text{Ti}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})_{1-\delta}\text{O}_4$ 在相同条件下的值 (4.42 mg/g) 低 [29]。虽然经 FeCl_3 浸渍改性 FA/VTS 的 Q 低,但其原料易得且价格便宜,仍具有实际应用的潜势。

2.3 FeCl_3 浸渍改性吸附剂吸附 Hg^0 的抗硫特性

在 120 °C 下,经 FeCl_3 浸渍改性的 FA/VTS、FA/CaO 在 $\rho(\text{SO}_2)$ 分别为 1 480、3 140 mg/m^3 时的 Hg^0 吸附特性如图 4 所示。由图 4 可知,模拟烟气中增加 SO_2 可抑制 Hg^0 的吸附,这与 SO_2 抑制脱硝 SCR 催化氧化 Hg^0 [28]、干法脱硫灰吸附 Hg^0 [16]、 FeCl_3 浸渍改性 FA 氧化 Hg^0 的研究结果 [12] 相一致。 SO_2 抑制 Hg^0 吸附的原因可能与其在吸附剂中与 Cl 竞争并占据活性点位有关。从图 4 可以看出,在相同 $\rho(\text{SO}_2)$ 下,经 FeCl_3 浸渍改性的 FA/VTS 和 FA/CaO 相比, SO_2 对前者抑制 Hg^0 吸附作用弱。当 $\rho(\text{SO}_2)$ 为 3 140 mg/m^3 、吸附 60 min 时, FeCl_3 浸渍改性 FA/VTS、FA/CaO 的 η 较无 SO_2 时分别下降了 17.6% 和 35.7%,即经 FeCl_3 浸渍改性的 FA/VTS 表现出较好的抗硫特性。究其原因,可能是 FA/VTS 中含有较高的 TiO_2 ,阻止了 SO_2 与活性组分反应;而 FA/CaO 中高含量的游离 CaO 与 SO_2 发生式 (6) ~ (7) 反应有关。



生成的 CaSO_3 或 CaSO_4 的摩尔体积较 CaO 的大,覆盖在经 FeCl_3 浸渍改性的 FA/CaO 吸附剂表面,逐渐将吸附活性区域与气相中的 Hg^0 隔离,从而降低了 Hg^0 的吸附。

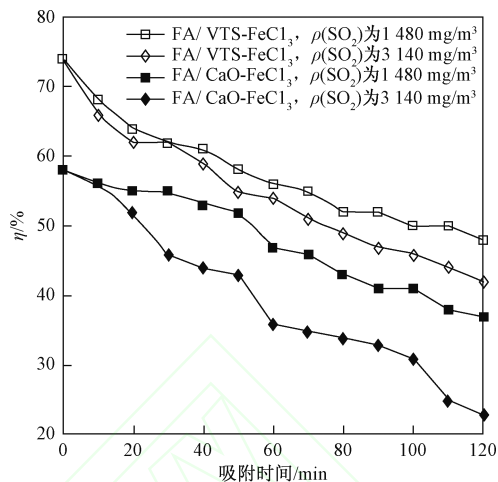


图 4 SO_2 对 FeCl_3 浸渍改性吸附剂对 Hg^0 吸附效率的影响

Fig. 4 Effect of SO_2 on Hg^0 adsorption efficiency with adsorbents modified by FeCl_3

2.4 HCl 对吸附剂吸附 Hg^0 的影响

图 5 为 HCl 对吸附剂吸附 Hg^0 的影响。对比图 2 ~ 5 可知, HCl 在 120 °C 下可显著促进 Hg^0 的吸附。当 $\rho(\text{HCl})$ 为 30 mg/m^3 、吸附 60 min 时 FA/VTS 的 η 为 32%, 显著高于无 HCl 条件 (19%), 这与 HCl 气体促进 Hg^0 氧化吸附的结果 [16, 19, 28] 相一致。研究 [39] 表明, HCl 与 Hg^0 的反应活化能高难以在低温下发生反应, 只有在 400 ~ 700 °C 区间, HCl 才与 O_2 生成活性 Cl^* 进而氧化 Hg^0 。但在该试验条件下, 120 °C 时 HCl 仍然显著促进 Hg^0 的吸附, 可能与 VTS 中 Fe、Mn、V 等金属氧化物和 FeCl_3 浸渍改性 FA/VTS 中 Fe^{3+} 催化氧化有关, 尤其是在相同条件下 VTS 较 FA/VTS 的 η 更高。从表 1 可知, VTS 中过渡金属氧化物含量显著高于 FA, 烟气中 O_2 与 HCl 反应生成氧化活性 Cl^* , Cl^* 氧化 Hg^0 形成 HgCl_2 被吸附 [40], 但 VTS 中具

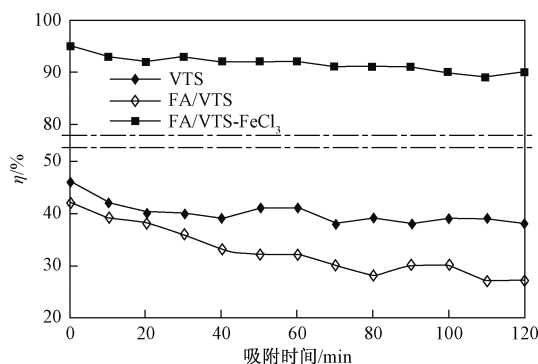


图 5 HCl 对吸附剂吸附 Hg^0 的影响

Fig. 5 Effect of HCl on Hg^0 adsorption

体过渡金属元素对 Hg^0 吸附的影响,仍有待深入研究.

3 结论

a) FA/CaO 蒸汽活化后,比表面积增加了 0.81 倍,吸附 20 min 时其 η 较活化前增加 40%;但 FA/VTS 蒸汽活化后的比表面积、 η 增加并不显著.

b) 经 FeCl_3 浸渍改性的 FA/VTS 的 η 随温度升高而提高,200 °C 下吸附 20 min 时的 η 达到 93.0%, 吸附 600 min 后的 Q 为 0.42 mg/g,是该研究中吸附 Hg^0 、抗硫性能最好的吸附剂;而经 FeCl_3 浸渍改性的 FA/CaO,其 η 随温度先升后降,120 °C、吸附 20 min 时达到最高值(74%).

c) SO_2 抑制 Hg^0 吸附,但其对改性 FA/VTS 吸附 Hg^0 的抑制作用弱于 FA/CaO. 当 $\rho(\text{SO}_2)$ 为 3 140 mg/m^3 、吸附 60 min 时,改性 FA/VTS、FA/CaO 的 η 较无 SO_2 时分别下降了 17.6% 和 35.7%,即经 FeCl_3 浸渍改性的 FA/VTS 表现出了较好的抗硫特性.

d) 在 120 °C、 $\rho(\text{HCl})$ 为 30 mg/m^3 条件下,吸附 60 min 时 VTS 的 η 较 FA/VTS 高 28.1%,这可能与 VTS 中 Fe、Ti、V 过渡金属氧化物含量较高,促进 Hg^0 氧化有关.

在后续研究中,应考虑改变钒钛渣渣中过渡金属元素组分含量,以期揭示具体金属元素对 Hg^0 吸附的影响.

参考文献 (References):

- [1] UNEP. Global mercury assessment[S]. Geneva: UNEP Division of Technology, Industry and Economics, Chemicals Branch International Environment House, 2013:9-16.
- [2] 高伟,支国瑞,薛志钢,等. 1980—2007 年我国燃煤大气汞、铅、砷排放趋势分析[J]. 环境科学研究, 2013, 26(8): 822-828.
GAO Wei, ZHI Guorui, XUE Zhigang, *et al.* Analysis of atmospheric emission trends of mercury, lead and arsenic from coal combustion in China from 1980-2007[J]. Research of Environmental Sciences, 2013, 26(8): 822-828.
- [3] 支国瑞,薛志钢,李洋,等. 基于国内实测燃煤电厂烟气汞排放估算的不确定度[J]. 环境科学研究, 2013, 26(8): 814-821.
ZHI Guorui, XUE Zhigang, LI Yang, *et al.* Uncertainty of flue gas mercury emissions from coal-fired power plants in China based on field measurements [J]. Research of Environmental Sciences, 2013, 26(8): 814-821.
- [4] FUENTE C A, DIAZ S M, LOPEZ A M A, *et al.* Biomass gasification chars for mercury capture from a simulated flue gas of coal combustion[J]. Journal of Environmental Management, 2012, 98: 23-28.
- [5] FUENTE C A, LOPEZ A M A, DIAZ S M, *et al.* Retention of mercury by low-cost sorbents: influence of flue gas composition and fly ash occurrence[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 213: 16-21.
- [6] KLASSON K T, LIMA I M, BOIHEM J L L, *et al.* Feasibility of mercury removal from simulated flue gas by activated chars made from poultry manures[J]. Journal of Environmental Management, 2010, 91: 2466-2470.
- [7] GRAYDON J W, ZHANG Xinzhi, KIRK D W, *et al.* Sorption and stability of mercury on activated carbon for emission control[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168: 978-982.
- [8] FENG Wenguo, BORQUET E, VIDIC R D. Sulfurization of a carbon surface for vapor phase mercury removal: I. effect of temperature and sulfurization protocol[J]. Carbon, 2006, 44: 2990-2997.
- [9] FENG Wenguo, BORQUET E, VIDIC R D. Sulfurization of a carbon surface for vapor phase mercury removal: II. sulfur forms and mercury uptake[J]. Carbon, 2006, 44: 2998-3004.
- [10] TAN Zengqiang, XIANG Jun, SU Sheng, *et al.* Enhanced capture of elemental mercury by bamboo-based sorbents [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 239/240: 160-166.
- [11] LEE S J, SEO Y C, JURNG J S, *et al.* Removal of gas-phase elemental mercury by iodine-and chlorine-impregnated activated carbons[J]. Atmospheric Environment, 2004, 38: 4887-4893.
- [12] SHEN Zheming, MA Jing, MEI Zhijian, *et al.* Metal chlorides loaded on activated carbon to capture elemental mercury[J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(11): 1814-1819.
- [13] KARATZAL D, PRISCIANDARO M, LANCIA A, *et al.* Silver impregnated carbon for adsorption and desorption of elemental mercury vapors[J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23(9): 1578-1584.
- [14] IZQUIERDO M T, BALLESTERO D, JUAN R, *et al.* Tail-end Hg capture on Au/carbon-monolith regenerable sorbents[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 193: 304-310.
- [15] 张凡,王凡,刘宇,等. 干法烟气脱硫副产物中汞的形态分布[J]. 环境科学研究, 2011, 24(1): 73-78.
ZHANG Fan, WANG Fan, LIU Yu, *et al.* Mercury speciation distribution in dry flue gas desulfurization byproduct[J]. Research of Environmental Sciences, 2011, 24(1): 73-78.
- [16] WU Shaohua, WANG Shuai, GAO Jihui, *et al.* Interactions between mercury and dry FGD ash in simulated post combustion conditions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 188: 391-398.
- [17] WANG Fan, WANG Hongmei, ZHANG Fan, *et al.* SO_2/Hg removal from flue gas by dry FGD [J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2012, 22: 107-110.
- [18] ZHAO Pengfei, GUO Xin, ZHENG Chuguang. Removal of elemental mercury by iodine-modified rice husk ash sorbents[J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(10): 1629-1636.
- [19] 韩斌杰,岳涛,王凡,等. 复合钙基吸收剂吸附烟气中汞的试验研究[J]. 环境科学研究, 2013, 26(9): 929-934.
HAN Binjie, YUE Tao, WANG Fan, *et al.* Experimental study on mercury absorbed from flue gas with Ca-based composite sorbent [J]. Research of Environmental Sciences, 2013, 26(9): 929-934.
- [20] 刘海蛟. MCFB 烟气净化系统的多种污染物协同吸附研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2009.

- [21] 赵鹏飞. 固体吸附剂吸附燃煤烟气汞的实验与机理研究[D]. 武汉:华中科技大学,2010.
- [22] 赵毅,刘松涛,马宵颖,等. 改性钙基吸附剂的汞吸附特性实验研究[J]. 中国电机工程学报,2009,29(8):50-54.
ZHAO Yi, LIU Songtao, MA Xiaoying, *et al.* Experimental investigation on mercury adsorption characteristics by modified Ca-based sorbent [J]. China Socienses for Electrical Engineering, 2009,29(8):50-54.
- [23] XU Wenqing, WANG Hairui, ZHU Tingyu, *et al.* Mercury removal from coal combustion flue gas by modified fly ash [J]. Journal of Environmental Sciences, 2013,25(2):393-398.
- [24] WU Jiang, CAO Yan, PAN Weiguo, *et al.* Evaluation of mercury sorbents in a lab-scale multiphase flow reactor, a pilot-scale slipstream reactor and full-scale power plant [J]. Chemical Engineering Sciences, 2008,63:782-790.
- [25] 胡长兴,周劲松,何胜,等. 氯和灰分对大型燃煤锅炉烟气中汞形态的影响[J]. 动力工程,2008,28(6):945-948.
HU Changxing, ZHOU Jinsong, HE Sheng, *et al.* Influence of chlorine and ash on flue gas mercury speciation of large scale coal-fired boilers [J]. Journal of Power Engering, 2008, 28(6):945-948.
- [26] 石应杰,都基峻,王红梅,等. 燃煤烟气喷射废水协同氧化元素汞试验研究[J]. 环境工程技术学报,2014,4(3):205-211.
SHI Yingjie, DU Jijun, WANG Hongmei, *et al.* Study on co-oxidation of gaseous elemental mercury of coal-fired flue gas by wastewater injection [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2014,4(3):205-211.
- [27] ZHANG Ye, THOMPSON J S, ZYGARLICHE C J, *et al.* Impact of calcium chloride addition on mercury transformations and control in coal flue gas [J]. Fuel, 2007,86:2351-2359.
- [28] ZHANG Ye, LAUMB J, LIGGETT R, *et al.* Impacts of acid gases on mercury oxidation across SCR catalyst [J]. Fuel Processing Technology, 2007,88:929-934.
- [29] YANG Shijian, GUO Yongfu, YAN Naiqiang, *et al.* Remarkable effect of the incorporation of titanium on the catalytic activity and SO_2 poisoning resistance of magnetic Mn-Fe spinel for elemental mercury capture [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 101:698-708.
- [30] WAN Qi, DUAN Lei, HE Kebin, *et al.* Removal of gaseous elemental mercury over a $\text{CeO}_2\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposite in simulated coal-fired flue gas [J]. Chemical Engineering Journal, 2011,170:512-517.
- [31] ZHAO Lingkui, LI Caiting, ZHANG Jie, *et al.* Promotional effect of CeO_2 modified support on $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst for elemental mercury oxidation in simulated coal-fired flue gas [J]. Fuel, 2015, 153:361-369.
- [32] LI Hailong, LI Ying, WU Changyu, *et al.* Oxidation and capture of elemental mercury over $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ catalysts in simulated low-rank coal combustion flue gas [J]. Chemical Engineering Journal, 2011,169:186-193.
- [33] ZHANG Anchao, ZHENG Wenwen, SONG Jun, *et al.* Cobalt manganese oxides modified titania catalysts for oxidation of elemental mercury at low flue gas temperature [J]. Chemical Engineering Journal, 2014,236:29-38.
- [34] LI Ying, MEUPHY P, WU Changyu. Removal of elemental mercury from simulated coal-combustion flue gas using a $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ nanocomposite [J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89: 567-573.
- [35] GALBREATH K C, ZYGARLICHE C J, TIBBETTS J E, *et al.* effects of NO_x , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and HCl on mercury transformations in a 7 kW coal combustion system [J]. Fuel Processing Technology, 2004,86:429-448.
- [36] KONG Fanhai, QIU Jianrong, LIU Hao, *et al.* Catalytic oxidation of gas-phase elemental mercury by nano- Fe_2O_3 [J]. Journal of Environmental Sciences, 2011,23(4):699-704.
- [37] 叶国华. 从含钒钢渣中提取 V_2O_5 的新工艺与机理研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2010:41-44.
- [38] HOCQUEL M, UNERBERGER S, HEIN K R G. Influence of temperature and HCl concentration on mercury speciation in the presence of calcium oxide (CaO) [J]. Chemical Engineering Technology, 2001,24:1267-1272.
- [39] SLIGER R N, KRAMLICH J C, MARINOV N M. Towards the development of a chemical kinetic model for the homogeneous oxidation of mercury by chlorine species [J]. Fuel Processing Technology, 2000,65/66:423-438.
- [40] PRESTO A A, GRANITE E J. Survey of catalysts for oxidation of mercury in flue gas [J]. Environmental Science & Technology, 2006,18(40):5601-5609.

(责任编辑:孙彩萍)