

新型燃煤烟气脱汞吸附剂的研究进展

李敏, 陈江艳, 王力, 刘秀丽

(山东科技大学 化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590)

摘要: 吸附剂喷入技术是去除燃煤烟气中元素态 Hg^0 的有效方法。详细介绍了各种新型脱汞吸附剂的研究状况, 主要包括新型碳基吸附剂、矿物类吸附剂、钙基吸附剂以及金属、金属氧化物吸附剂的制备方法、吸附性能及脱汞机理, 并将各种脱汞吸附剂的优缺点做了对比。展望了燃煤烟气脱汞吸附剂研究的发展趋势。

关键词: 燃煤烟气; 脱汞; 吸附剂; 综述

中图分类号: TQ 534.9

文献标志码: A

文章编号: 1672-3767(2014)05-0042-09

Advance on Novel Sorbents for Mercury Removal in Coal-fired Flue Gas

Li Min, Chen Jiangyan, Wang Li, Liu Xiuli

(College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China)

Abstract: The adsorption technology is a cost-effective method for removing mercury from coal-fired flue gas. The research progress of new mercury removal sorbents was summarized involving the preparation method, absorption efficiency and mechanisms of the new carbon based absorbents, calcium based absorbents, mineral absorbents, metal and metal oxides absorbents. Besides, the shortages and advantages of the above sorbents used in the mercury removal in coal-fired flue gas were contrasted. Finally the development of mercury removal sorbents for the future studies was proposed.

Key words: coal-fired flue gas; mercury removal; sorbents; review

烟气污染物中, 汞毒性大且在生物体内和食物链中能够永久性地累积, 对人类的生存健康威胁较大, 必须加以控制。全球每年人为汞排放量大约 4 000 t^[1]。中国是世界汞排放量较多的国家之一, 每年总汞排放量超过 600 t, 其中 50% 来源于化石燃料的燃烧^[2]。如何有效地控制燃煤烟气中汞的排放已成为人们必须解决的问题。

燃煤烟气中的汞有三种存在形态: 单质汞(Hg^0), 二价汞(Hg^{2+})和颗粒态汞(Hg^p)。二价汞和颗粒态汞可以利用现有的脱硫脱硝设备配合电除尘器将其脱除, 而且效果还比较理想。单质汞因其熔点低、易挥发而且难溶于水, 从烟气中脱除难度较大。因此, 如何脱除烟气中的单质汞也就成为烟气脱汞的研究热点。现行的燃煤汞控制技术主要有吸附剂喷入技术、烟气净化装置除汞技术、洗选煤技术和电晕放电等离子体技术, 其中, 吸附剂喷入技术是烟气中元素态 Hg^0 污染物去除的主要方法。就国内外研究来看, 活性炭、飞灰、焦炭及金属氧化物等高效经济吸附剂的研制及应用成为研究热点。这些吸附剂一般具有以下特性: ①具有较大的比表面积, 良好的微孔结构。良好的表面性能有利于物理吸附的进行, 同时也能促进化学吸附过程中反应活性位的裸露; ②吸附剂在吸附过程中能提供活性位物质, 进行化学(活性)吸附; ③吸附剂可与单质汞发生化学反应, 如具有氧化作用可以将单质汞氧化为二价汞, 更易脱除。较高脱汞效率吸附剂往往不仅具有较

收稿日期: 2014-01-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(21276146)

作者简介: 李敏(1978—), 女, 山东泰安人, 讲师, 博士研究生, 主要从事燃煤烟气脱汞方面的研究。

E-mail: lemingirl@163.com

大的比表面积,能够提供较多的活性位,而且能将单质汞进行氧化,实现化学吸附与物理吸附的结合。本文只对新型的烟气脱汞吸附剂及氧化脱汞技术进行介绍,对技术相对成熟的活性炭吸附剂不再赘述。

1 新型碳基吸附剂

1.1 活性炭纤维

活性炭纤维(activated carbon fibre, ACF)是第三代活性炭,比表面积是活性炭的两倍以上,孔隙大多为微孔,微孔内有较大的吸附势,具有吸附速度快、吸附容量大等优点。为了提高 ACF 活性中心的利用率,进一步增强其吸附性能,需要对其进行化学改性。改性方法除了在 ACF 上负载溴、氯、硫、碘等元素外,也可负载银、含氧或含氮官能团等。Hsi 等^[3]将活性炭纤维与硫在一定温度下进行硫化,在改性活性炭纤维表面附着上硫单质,活性炭纤维的吸附性能受微孔结构影响较大。Feng 等^[4-5]用硫化氢、硫酸盐等对 ACF 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。Valente 等^[6]研究了渗硫活性炭纤维的不同制备方法,考察其对水溶液和废气中汞的吸附性能,研究表明,硫官能团能够提高活性炭纤维的汞吸附性能,最好的渗硫方法是在 H₂S 气氛中进行的。

在活性炭纤维上进行载银,负载氨基或含氧基团也能提高活性炭纤维对单质汞的吸附性能。况敏等^[7]研究发现,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,载银前后活性炭纤维在 70℃ 下的饱和吸附量提高了 6 倍,同时扫描电镜分析发现,载银前活性炭纤维以物理吸附汞为主;载银后,银粒子与汞结合生成银汞齐,汞只吸附在载银活性炭纤维的含银活性点上。许绿丝等^[8]用氨水浸渍活性炭纤维以改变其表面含氧官能团及含氮官能团的性质和数量。氨水浸渍的活性炭纤维比表面积会减小,孔径会增大,但由于氨浸渍大大增加了含氮官能团和含氧官能团数量,这样有利于 Hg⁰ 转变成低挥发的、易水溶的氧化汞,脱汞能力得到增强。任建莉等^[9-10]分别用浓硝酸和硝酸银对活性炭纤维进行不同的活化改性,研究结果显示活性炭纤维的微孔容积与吸附能力之间不是简单的依附关系,增加含氧基团含量在一定程度上能提高活性炭纤维的活性中心,从而增加汞吸附容量;扫描电镜结果表明,纤维表面附着的银颗粒直径与硝酸银浓度有关,硝酸银浓度越大银颗粒的直径也越大,结晶活性点位数量也与浓度成正比,且大多分布在微孔边缘和交界处。王欣等^[11]研究发现活性炭纤维表面含氧官能团、含氮官能团和水分都对 Hg⁰ 的吸附氧化有促进作用;另外,SO₂ 气体会导致活性炭纤维吸附效率的下降;在 O₂ 存在的条件下,NO 会使其吸附效率升高。李晓菁等^[12]使用等离子体技术对活性炭纤维进行改性处理后,活性炭纤维的表面出现羧基,增加的含氧官能团的数量有利于提高汞吸附性能。活性炭纤维具有良好的吸附性能,但因用量过大导致应用成本过高,限制了其推广应用。

1.2 飞灰

煤燃烧产生的飞灰含有不同结构的碳,粒径细小,早已被作为一种潜在的汞吸附剂进行研究。燃煤产生的飞灰可以吸附部分单质汞,物理吸附、化学吸附以及化学反应是飞灰吸附汞的三种主要方式。黄治军等^[13]对几种典型燃煤电厂灰样脱除模拟烟气中汞的性能做了研究,结果表明:飞灰的比表面积和灰中含碳量对其吸汞能力影响较大,袋式除尘器灰和消石灰不能吸附单质汞,只能吸附氧化态汞;在 135℃ 时,SO₂ 的存在能促进它们对单质汞的吸附;电除尘器灰中残碳含量较高,对单质汞有一定的吸附能力;消石灰对汞吸附能力影响的主要因素是比表面积,吸附能力随着比表面积的增大而增强。

飞灰对汞的吸附能力受飞灰本身的化学成分及所含矿物种类的影响。Grant 等^[14]在固定吸附床上对不同来源和煤种的飞灰样品进行了吸附试验,模拟烟气中含单质汞和二价汞。研究发现,在 120~180℃ 范围内,飞灰对单质汞的氧化效率与飞灰中磁铁矿含量成正比例关系,飞灰中类晶石型结构的氧化铁是汞氧化的活性物质;不含磁铁矿但含碳量高的亚烟煤飞灰显示较强的氧化单质汞的能力,这可能与其中的炭有关;温度升高吸附能力下降。Galbreath 等^[15]认为灰中铁相主要是 γ -Fe₂O₃ 起催化作用。Hower 等^[16-17]发现飞灰中碳的形式不同,除汞能力有很大差别。此外,飞灰中的无机组分及烟气组成也对汞的捕获和氧化有重要的促进作用^[14,18-19]。

飞灰的粒径较小,微孔比较发达,许多学者对飞灰的孔隙结构与吸附性能的关系进行研究。江贻满

等^[20]对飞灰的比表面积、孔径、孔容、孔分布及分形维数等做了分析,研究了这些因素与吸附汞性能之间的关系。结果表明,颗粒粒径越小,比表面越大,飞灰吸附汞的能力越强,微孔越发达,孔隙率越大且微孔表面利用率越高,越有利于对汞的吸附;飞灰含炭量与汞含量呈正相关性;亚微米级颗粒物的比表面积对汞的吸附性能有影响,而且与其比表面的利用率有关。此外,飞灰表面的含氧官能团和飞灰中的 MnO 、 MgO 和 Fe_2O_3 对汞吸附和氧化有一定的影响。Maroto-Valera 等^[21]发现,飞灰表面的卤素及氧化官能团的存在有利于提高汞的吸附性能,但比表面积大小与对吸汞容量不成正相关性。

为了提高飞灰的脱汞性能,也有学者^[22]用氯、硫、碘、溴等元素对飞灰进行预处理,较大地提高了飞灰的脱汞能力。与活性炭相比,飞灰具有明显的价格优势,有良好的应用前景。

1.3 碳/油焦吸附剂

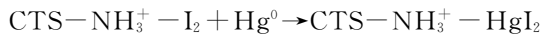
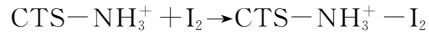
碳/油焦具有较发达的孔隙结构和丰富的表面官能团,是能源化工产业常见的副产品,原料来源丰富,价格低廉,易于进行表面改性,是一类较为理想的吸附材料。Lee 等^[23]对石油焦进行的试验结果显示,未经热处理的石油焦几乎没有脱汞能力;但经过高温裂解后,石油焦的表面积大幅度增加,内部的硫元素分布更加均匀,脱汞效率也较高。王力等^[24]用高锰酸钾溶液改性半焦进行气态单质汞吸附实验,结果表明,尽管在低温时原料半焦对气态单质汞具有良好的吸附性能,但经高锰酸钾溶液浸渍改性后的半焦在高温时的吸附性能明显提高;XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)测试表明,改性半焦表面的汞主要以氧化态形式存在,高价锰化合物是主要的氧化活性物质。王力等^[25]还研究了 $FeCl_3$ 溶液改性半焦吸附性能,简要探讨了其脱汞机理。研究表明:经 $FeCl_3$ 溶液改性的半焦吸附效率较高,且能够长时间保持在 90% 以上;BET(Brunauer-Emmett-Teller)比表面和 XRD(X-ray diffraction)测试结果显示,改性半焦的孔隙结构发达程度有所降低,改性半焦中无定形炭的结构并未发生变化,表面 Fe_2O_3 以高度分散的无定形状存在。熊银伍等^[26]用 $KClO_3$ 和 KCl 对活性炭焦进行改性试验,发现含氯化合物能极大促进活性炭焦的脱汞能力,碳基在吸附脱汞过程中发挥着非常重要的作用,随着吸附温度的升高,化学吸附较物理吸附显现出更突出的作用。

2 矿物类吸附剂

常用的矿物类吸附剂有膨润土、凹凸棒石、蛭石、海泡石、沸石、高岭土等。因其价格低廉、环境友好越来越受到广大研究者的关注,尽管在水污染治理方面的研究已经取得了一定进展,但用于燃煤烟气中汞的控制还处于试验研究阶段。目前主要通过对其进行化学改性或添加其他活性组分的方法来提高其吸附活性。

膨润土是一种以蒙脱石为主要成分的 2:1 型矿物,具有较大的表面积和孔容,因而表面能很大,对气体、有机物、重金属等物质具有较强的吸附性,但对燃煤烟气的脱汞与活性炭相比还具有很大差距。Lee 等^[27]探讨了改性方法、吸附温度对渗硫纳米蒙脱石脱汞能力的影响,Kwon 等^[28]研究了酸处理和渗硫后膨润土对单质汞的吸附效果,结果表明,酸化和渗硫都能够提高膨润土的脱汞能力;Jurng 等^[29]对比研究了活性炭、焦炭、沸石和膨润土 4 种吸附剂脱除焚烧烟气中汞的能力;任建莉等^[30]用十六烷基三甲基溴化铵(cetyl trimethyl ammonium bromide, CTMAB)对膨润土进行改性处理,并利用 X-射线衍射分析仪对原土和一系列改性膨润土进行表征分析,发现改性膨润土的层间距都大于原土;改性膨润土的层间距随改性剂的增加而增大;改性有利于提高膨润土对汞的吸附能力。高洪亮^[31]等对膨润土分别用活性 MnO_2 和 $FeCl_3$ 浸渍改性制得两种改性膨润土吸附剂。改性吸附剂在固定床上进行不同条件下的吸附效果测试,发现活性 MnO_2 改性的膨润土对汞蒸气的吸附能力较原土有较大提高,有效吸附时间大大增长,脱汞效率也显著提高;物理吸附和化学吸附的同时存在促进了吸附剂吸附能力的提高。程伟等^[32]对高岭土、膨润土以及沸石这三种矿石吸附剂利用盐溶液改性方法,对其进行了改性并对改性后的吸附剂进行了吸附性能分析,结果表明:三种矿石吸附剂中膨润土对 Hg^0 的吸附性能最强,高岭土最差,三者均在较短的吸附时间内达到吸附饱和,吸附过程为物理吸附;但经 KI 、 KBr 改性后的矿物对 Hg^0 的吸附性能都明显增强,吸附由物理吸附转变为化学吸附。丁峰^[33]对凹凸棒石、膨润土和丝光沸石三种天然矿物的吸附性能开展了一系列研究,分别选用了单质硫、交联硫化钠、氯酸钠、溴化钾、碘化钾及多种有机试剂制备了一系列化学改性吸附剂,同时制备了 Al 柱撑蒙脱石吸附剂。研究结果表明,硫改性膨润土(S-Ben),氯化铜改性凹凸棒石,氯化铜改性膨润土,

氯酸钠改性凹凸棒石和三种碘化钾改性吸附剂的平均汞脱除率均在 80% 以上。张安超等^[34]在固定床实验台架上,探讨了 SO₂, NO, HCl 等烟气中的酸性气体和 H₂O 对酸-碘改性壳聚糖-膨润土吸附剂脱除单质汞(Hg⁰)的影响和脱除机理,结果表明,SO₂ 抑制吸附剂对 Hg⁰ 的脱除,H₂O 和较高浓度的 NO 对脱汞具有明显的促进作用,而 HCl 与 Hg⁰ 存在较高的反应能垒,因此 HCl 对脱汞没有影响,可能的机理为:



SO₂ 的加入将与 Hg⁰ 竞争 I₂,使脱汞效率降低。在 O₂ 的辅助作用下,NO 会与其发生反应从而提高了脱汞性能。

沸石是一种含水的碱金属和碱土金属的铝硅酸矿物。沸石内部充满了细微的孔穴和通道,具有较好的表面性能。Sandhya^[35]研究发现丝光沸石具有良好的吸附汞的能力,但 SO₂, NO_x 及吸附温度对其吸附活性影响较大。Granite 等^[36-37]研究了用 CuCl₂, FeCl₃, NaCl 等氯化物改性的天然沸石对气态 Hg⁰ 的吸附能力,探究了其吸附机理,吸附过程中既有物理吸附也有化学吸附,氯化物与汞生成了 HgCl, HgCl₂ 等化合物。Eswaran 等^[38]将丝光沸石用 1 mol/L 的盐酸活化后于 300 °C 下活化 2 h 得改性丝光沸石,并就除汞效果与活性炭和煤焦作对比,结果表明三种吸附剂具有类似的汞吸附率,汞入口浓度、温度、吸附剂用量和酸性气体(NO 和 SO₂) 均对其脱汞能力有一定影响,增大汞入口浓度会使三种吸附剂的吸附速率得以提高,对丝光沸石最明显。酸性气体的加入也会提高丝光沸石对汞的吸附速率,而在无酸性气体时丝光沸石表现出氧化单质汞的能力。有学者^[39-42]将贵金属 Ag, Au, Cu, Pd 以及 Pt 等以纳米级微粒的形式负载在沸石表面,可以有效去除气态 Hg⁰,同时可以做到吸附剂的循环再生,主要因为这些贵金属可以与汞发生汞齐反应,升高温度,汞齐发生分解反应,分解生成的贵金属得以回收利用,实现吸附剂的循环再生,具有十分重要的意义。

蛭石是一种具有层状结构的硅酸盐,疏松多孔,密度低,层间可填充可交换的阳离子和水分子,具有很强的离子交换能力。周劲松等^[43]分别用活性 MnO₂, FeCl₃、硫等对蛭石进行化学改性,制得一系列改性蛭石吸附剂。在吸附试验床上进行吸附效果测试,结果表明经活性 MnO₂ 和 FeCl₃ 浸渍的蛭石脱汞能力大大提高。

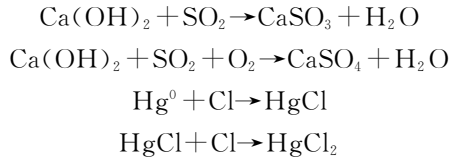
3 钙基吸附剂

CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃, CaSO₄ · 2H₂O, CaSiO₃ 等钙基类物质可以用来吸附汞。由于钙基类物质来源广泛,价格低廉,且在燃煤烟气脱硫中广泛应用,如果能在燃煤烟气脱汞方面有所突破,则可成为控制燃煤烟气中多种污染组分的有效物质。未改性的钙基类物质的吸汞性能很差,要想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性物质(如 KMnO₄, AgNO₃) 或卤盐,二是增加钙基类物质吸附单质汞的活性位,两方面的协同作用使汞单质的脱除效率得到提高。

赵鹏飞等^[44]研究发现,烟气中存在 SO₂, HCl 和 NO₂ 时,氧化钙对单质汞的脱除效率有所降低,原因在于酸性气体会与单质汞形成竞争关系,同时竞争吸附氧化钙表面上的活性位,而酸性气体与氧化钙表面会发生较强的化学吸附作用,抑制了氧化钙对汞的吸附,NO₂, SO₂, HCl 对氧化钙吸附汞的抑制顺序递增。但也有学者研究表明,SO₂ 的存在对钙基吸附剂对单质汞的吸附有利,但对二价汞的吸附正好相反,原因是 SO₂ 与钙基吸附剂之间发生化学反应,促进了钙基物质表面活性区域的产生,这对提高其对单质汞的吸附非常有利。而氯元素与单质汞发生氧化反应,提高了钙基吸附剂吸附汞的能力,但 HCl 对吸附剂吸附氧化态汞有明显的抑制作用^[45-47]。

黄治军等^[48]分别用 KMnO₄ 和 AgNO₃ 对 Ca(OH)₂ 进行改性并研究其脱汞性能。结果表明, KMnO₄ 改性的 Ca(OH)₂ 可以将大部分的单质汞氧化为二价汞,对含 SO₂ 或 HCl 的气态单质汞的脱除效率能达到 50% 以上,吸附过程以化学吸附为主; AgNO₃ 改性的 Ca(OH)₂ 脱除汞的能力较强,脱除效率可达 90%,究其原因银与汞发生了银汞齐反应。赵毅等^[49]在固定床实验台上进行了 3 种改性吸附剂物质(消石灰、飞灰及两者混合物)对单质汞的吸附性能实验研究,结果表明,在 Ca(OH)₂ 中加入一定量的添加剂,可以促进对单质汞的吸附,吸附效率比改性前增加约 30%,SO₂ 的存在会使吸附速率稍有降低,但穿透时间延长。因

此可以认为,钙基吸附剂可以同时脱除硫和汞,具体的反应机理为:



杨宏旻等^[50-51]对传统的钙基湿法脱硫系统的脱汞性能做了详细的研究,提出了许多重要理论和改进措施,对利用现有设备进行烟气多种污染物的脱除起到重要的指导作用。

尽管钙基吸附剂能够脱除一定的单质汞,但效率都不高,还无法与碳基吸附剂特别是活性炭相比,因此学者们还在积极探讨提高钙基吸附剂脱汞性能的方法,使其真正在工业燃煤烟气污染物控制上发挥作用。

4 金属及金属氧化物吸附剂

用于脱汞的金属及金属氧化物主要分为贵金属和过渡金属两大类。一般地,金属或金属氧化物会均匀分散在多孔材料上,与单质汞发生可逆的化学反应,实现吸附剂的再生。

在贵金属脱除气态汞的研究方面,刘杨先等^[39-42,52-53]发现钯、铂、金、银等贵金属元素对汞都有良好的吸附能力,吸附剂的再生比较容易,仅通过提高温度即可实现。

在过渡金属脱除气态汞的研究过程中发现,铜、锰、铁的氧化物会催化氧化或强化吸附。研究表明,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,可以将单质汞氧化为氧化态汞,促进吸附剂对汞的化学吸附^[54]。陈玲等^[55]以 HZSM-5 分子筛为载体,醋酸锰为改性剂,制备出改性吸附剂 $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$,研究发现,分子筛对 Hg^0 吸附和氧化的能力较改性前有所改善,且 MnO_x 最佳负载量为 10%。 Fe^{3+} 是强氧化剂,能将单质汞氧化为易于脱除的氧化态汞,因此铁基吸附剂也成为研究的热点。Wu 等^[56-57]制备了氧化铁、氧化铁/二氧化钛、氧化铁/氢氧化钙及硫化亚铁 4 种铁系吸附材料,考察了二氧化硫、氯化氢、水蒸气、氧气等组分对气态单质汞吸附率的影响并探讨了吸附机理。结果表明,硫化亚铁对单质汞的吸附效率比氧化铁的高,硫化氢及氧气的存在有利于单质汞的吸附效率的提高,水蒸气的存在不利于对单质汞的吸附;氯化氢只对氧化铁吸附单质汞产生抑制作用,而对于氧化铁/二氧化钛、氧化铁/氢氧化钙及硫化亚铁没有影响。Ozaki 等^[58]研究了模拟烟气下温度对以上 4 种铁系吸附剂吸附性能的影响,探讨出各自最佳的脱汞温度,并研究了其表面的吸附形态。Dong 等^[59-60]用沸石、四氧化三铁、以及银纳米颗粒制备出一种脱汞吸附剂,该吸附剂具有磁性可再生的特点。该吸附剂上四氧化三铁微粒与负载银纳米颗粒的沸石通过硅涂层结合,银纳米颗粒能为汞的吸附提供直径范围为 1~7 nm 的活性位。试验结果表明,在一定温度范围内,该吸附剂脱汞能力较强,且脱汞能力受吸附剂表面银颗粒的位置、大小和沸石材料性质的影响。因 Fe_3O_4 具有磁性,该吸附剂可以通过磁选法从飞灰中分离出来,并在高温下实现再生。Fan 等^[61]用 CeO_2 对沸石进行改性制得 $\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$,探讨了该吸附剂对模拟烟气中单质汞的脱附机理,并分析了烟气中其他组分对脱汞的影响。结果表明, CeO_2 与沸石之间存在协同作用,烟气中 O_2 存在时, SO_2 和 NO 促进单质汞的脱除,烟气中 H_2O 存在时, SO_2 和 NO 抑制单质汞的脱除,而且 $\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ 能够再生,再生后吸附效率能达到 92%。

5 脱汞吸附剂存在的问题及今后发展方向

1) 尽管一些碳基类吸附剂特别是活性炭的脱汞效率较高,但是将其应用于燃煤电厂却存在一些问题:一方面,为了保证除汞效果,工业上实际使用的活性炭的量太大,这使得活性炭脱汞的应用成本过高,无法推广应用;另一方面活性炭吸附剂的大量喷入会导致飞灰中碳含量的升高,使飞灰品质降低,从而影响它在水泥方面的商业价值;同时,活性炭吸附剂容易失活,吸附容量在高温下会降低,且不能再生利用,这些都使得活性炭在电厂中很难得到推广,仅仅应用在垃圾处理厂^[62]。因此,以价格低廉表面特性良好的矿物类材料为母体,通过各种改性手段制备出一类具有较强的汞吸附能力和容量的矿物类吸附剂必将受到广大研究者的重视。

2)目前,绝大多数吸附剂吸附了有害组分后变成固体垃圾被丢弃,而不能再生利用,这样不但浪费而且还给环境造成了极大负担,这些吸附剂的稳定性也值得研究者关注。因此,制备一种环境友好可再生的吸附剂成为诸多研究者的夙愿。磁性吸附剂能再生利用,具有环境友好性。它吸汞后可以比较容易地从飞灰中分离出来,而不影响飞灰品质,这将是一类非常有市场前景的气态 Hg^0 吸附剂。

3)目前,燃煤电厂脱硫脱硝工艺已经比较完善,但是并没有专门、成熟的脱汞工艺,因此,如果能利用现有设备,在脱硫、脱硝的同时除汞,实现脱硫脱硝脱汞一体化,这将提高燃煤烟气净化设备的利用率,降低污染物控制成本。钙基类物质来源广泛,价格低廉,且在脱除燃煤烟气中 SO_2 方面已有了广泛应用,但普遍脱汞效率过低。未来的创新开发趋势是探寻一种比较理想的改性方法,使钙基类物质在燃煤烟气脱汞效率上有所突破,能够同时去除燃煤烟气中的硫、硝、汞,成为一种复合吸附剂。

4)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,该类材料已广泛应用于各类环境污染物的吸附脱除及催化降解的研究。将来,纳米尺度材料作为燃煤重金属吸附剂材料将逐渐引起人们的广泛关注。

5)燃煤烟气中的 HCl, SO_2, NO_x 等组分对各吸附剂对汞的吸附效率有不同的影响,在研究各吸附剂的吸附效能时必须以接近于真实烟气组分的模拟烟气来试验才更具有参考价值。或考虑引入流体流动模拟软件如 FLUENT, FLOEFD 等来提高研究的效率。

随着人们对生存环境空气质量的日益重视,燃煤污染防治与控制技术的研究迅速成为研究热点,并引起各级政府的高度重视。但目前对含汞燃煤烟气的排放控制还处于研究阶段,特别是开发高效廉价且环境友好的吸附剂及工艺,并实现大规模工业化应用,任重而道远。

参考文献:

- [1]Wang Y J, Duan Y F. Effect of manganese ions on the structure of $Ca(OH)_2$ and mercury adsorption performance of $Mn^{2+}/Ca(OH)_2$ composites[J]. Energy Fuels, 2011, 25: 1553-1558.
- [2]Pacyna E G, Pacyna J M, Steenhuisen F, et al. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000[J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(22): 4048-4063.
- [3]His H C, Rood M J, Rostam A M, et al. Effects of sulfur impregnation temperature on the properties and mercury adsorption capacities of ACFs[J]. Environmental Science Technology, 2001, 35(13): 2785-2791.
- [4]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.
- [5]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.
- [6]Valente N J, Carrott P J, Ribeiro M L, et al. Mercury removal from aqueous solution and flue gas by adsorption on activated carbon fibers[J]. Applied Surface Science, 2006, 25(2): 6046-6052.
- [7]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.
Kuang Min, Yang Guohua, Zhang Zhixue, et al. Influence of silver-loaded treatment on mercury adsorption capability of activated carbon fibre[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2008, 2(7): 984-988.
- [8]许绿丝, 钟毅, 金峰, 等. 催化活性炭纤维脱汞性能试验研究[J]. 安全与环境科学, 2004, 4(2): 10-12.
Xu Lusi, Zhong Yi, Jin Feng, et al. Investigation on SO_2 and Hg reduction by catalytic activated carbon fibres[J]. Journal of Safety and Environment, 2004, 4(2): 10-12.
- [9]任建莉, 陈俊杰, 罗誉娅, 等. 活性炭纤维脱除烟气中气态汞的试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2010, 30(5): 28-34.
Ren Jianli, Chen Junjie, Luo Yuya, et al. Characteristics of the mercury vapor removal from flue gas by activated carbon fibers[J]. Proceedings of the CSEE, 2010, 30(5): 28-34.
- [10]任建莉, 罗誉娅, 陈俊杰, 等. 汞吸附过程中载银活性炭纤维的表面特征[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(35): 71-76.
Ren Jianli, Luo Yuya, Chen Junjie, et al. Surface characterization of mercury removal by silver-loaded activated carbon fiber[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(35): 71-76.
- [11]王欣. 活性炭纤维低温吸附脱汞的试验研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2006: 36-49.
- [12]李晓菁, 陈杰榕, 王志强, 等. 远程氮等离子体改性活性炭纤维及其吸附性能研究[J]. 化工环保, 2004, 24(6): 403-407.

- Li Xiaojing, Chen Jierong, Wang Zhiqiang, et al. Research on modification of activated carbon fiber by remote nitrogen plasma and its adsorptive capacity[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2004, 24(6): 403-407.
- [13] 黄治军, 段钰锋, 王运军, 等. 电厂飞灰对烟气中汞吸附性能的试验研究[J]. 锅炉技术, 2008, 39(6): 70-74.
Huang Zhijun, Duan Yufeng, Wang Yunjun, et al. Experimental study on mercury in flue gas absorbed by fly ash from power plant[J]. Boiler Technology, 2008, 39(6): 70-74.
- [14] Grant E D, Raymond A D, Constance L S. Fixed-bed studies of the interactions between mercury and coal combustion fly ash[J]. Fuel Processing Technology, 2003, 82(2): 197-213.
- [15] Galbreath K C, Zygarlicic C T, Tibbetts T 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.
- [16] Hower J C, Maroto-Valer M, Taulbee D N, et al. Mercury capture by distinct fly ash carbon forms[J]. Energy Fuels, 2000, 14(1): 224-226.
- [17] Goodarzi F, Hower J C. Classification of carbon in Canadian fly ashes and their implications in the capture of mercury[J]. Fuel, 2008, 87(11): 1949-1957.
- [18] Chen X. Impacts of fly ash composition and flue gas components on mercury speciation[D]. Pittsburgh: University of Pittsburgh, 2007: 1-36.
- [19] Ghorishi S B, Lee C W, Jozewicz W S, et al. Effects of fly ash transition metal content and flue gas HCl/SO₂ ratio on mercury speciation in waste combustion[J]. Environmental Engineering Science, 2005, 22(2): 221-231.
- [20] 江贻满, 段钰锋, 王运军, 等. 220 MW 燃煤机组飞灰对汞的吸附特性研究[J]. 热能动力工程, 2008, 23(1): 55-59.
Jiang Yiman, Duan Yufeng, Wang Yunjun, et al. A study of the mercury adsorption of flyash in a 220 MW coal-fired power plant[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2008, 23(1): 55-59.
- [21] Mercedes M V. Effect of porous structure and surface functionality on the mercury capacity of a fly ash carbon and its activated sample[J]. Fuel, 2005, 84(1): 105-108.
- [22] Bake J I, Eum H M. Sorbent for removal of mercury from combustion flue gas contains activated heavy oil flyash impregnated with preset amount of sulfur, iodine, bromine and/or chlorine[J]. Fuel, 2008, 86: 367-374.
- [23] Lee Y, Rhim Y J. Carbon-based novel sorbent for removing gas-phase mercury[J]. Fuel, 2006, 85: 219-226.
- [24] 王力, 陈继涛, 张华伟, 等. KMnO_4 溶液改性半焦对烟气中气态 Hg^0 的吸附性能研究[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(12): 1498-1504.
Wang Li, Chen Jitao, Zhang Huawei, et al. Adsorption performance of semi-coke modified by KMnO_4 solution for gas-phase Hg^0 in flue gas[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, 40(12): 1498-1504.
- [25] 王力, 张林林, 刘秀丽, 等. 原料半焦和 FeCl_3 改性半焦脱除模拟烟气中气态 Hg^0 的实验研究[J]. 山东科技大学学报: 自然科学版, 2014, 33(1): 46-52.
Wang Li, Zhang Linlin, Liu Xiuli, et al. Experimental study on adsorption performance of semi-coke and semi-coke modified by FeCl_3 solution for gas-phase Hg^0 in flue gas[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology: Natural Science, 2014, 33(1): 46-52.
- [26] 熊银伍, 杜铭华, 步学鹏, 等. 改性活性焦脱除烟气中汞的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(35): 17-25.
Xiong Yinwu, Du Minghua, Bu Xuepeng, et al. Experimental research of removing mercury from flue gas by modified activated coke[J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(35): 17-25.
- [27] Lee J Y, Ju Y, Keener T C, et al. Development of cost-effective noncarbon sorbents for Hg^0 removal from coal-fired power plants[J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40(8): 2714-2720.
- [28] 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.
- [29] Jurng J, Lee T G, Lee G W, et al. Mercury removal from incineration flue gas by organic and inorganic adsorbents[J]. Chemosphere, 2002, 47(9): 907-913.
- [30] 任建莉, 周劲松, 骆仲决, 等. 新型吸附剂脱除烟气中气态汞的试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(2): 49-53.
Ren Jianli, Zhou Jinsong, Luo Zhongyang, et al. The application of novel sorbents for mercury vapor removal from simulated flue gases[J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(2): 49-53.
- [31] 高洪亮, 王向宇, 周劲松, 等. 化学改性对膨润土吸附气态汞的影响[J]. 锅炉技术, 2008, 39(4): 72-76.

- Gao Hongliang, Wang Xiangyu, Zhou Jinsong, et al. Hg vapor adsorption of modified bentonite[J]. Boiler Technology, 2008, 39(4): 72-76.
- [32]程伟. 改性矿石吸附剂脱除烟气中汞的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2011: 1-23.
- [33]丁峰. 矿物吸附剂对燃煤烟气中汞的脱除机制的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2012: 26-41.
- [34]张安超, 向军, 路好, 等. 酸-碘改性壳聚糖-膨润土脱除单质汞特性及机理分析[J]. 中国环境科学, 2013, 33(10): 1758-1764.
- Zhang Anchao, Xiang Jun, Lu Hao, et al. Removal of gas-phase elemental mercury by acid-iodine modified chitosan-bentonite adsorbent[J]. China Environmental Science, 2013, 33(10): 1758-1764.
- [35]Sandhya E. Gas-Phase Mercury Adsorption Rate Studies[J]. Energy Fuels, 2007, 21(2): 852-857.
- [36]Granite E J, Pennline H W, Hargis R A. Novel sorbents for mercury removal from flue gas[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39(4): 1020-1029.
- [37]Liu Y, Kelly D A, Yang H, et al. Novel regenerable sorbent for mercury capture from flue gases of coal-fired power plant [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(16): 6205-6210.
- [38]Eswaran S, Stenger H G, Fan Z. Gas-phase mercury adsorption rate studies[J]. Energy and Fuels, 2007, 21(2): 852-857.
- [39]Jain A, Reihani S A, Fischer C C, et al. Ab initio screening of metal sorbents for elemental mercury capture in syngas streams[J]. Chemical Engineering Science, 2010, 65(10): 3025-3033.
- [40]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.
- [41]Quentin 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.
- [42]Liu Y. Zeolite-supported silver nanoparticles for coal-fired power plant mercury emission control[D]. Edmonton: University of Alberta, Canada, 2009: 1-36.
- [43]周劲松, 石祥建, 高洪亮, 等. 改性蛭石对气态汞的吸附效果[J]. 动力工程, 2006, 26(4): 556-562.
- Zhou Jinsong, Shi Xiangjian, Gao Hongliang, et al. Hg vapor adsorption property of modified roseites[J]. Journal of Power Engineering, 2006, 26(4): 556-562.
- [44]赵鹏飞, 郭欣, 郑楚光. 烟气成分对钙基吸附剂脱除单质汞的影响[J]. 华中科技大学学报: 自然科学版, 2009, 37(7): 126-128.
- Zhao Pengfei, Guo Xin, Zheng Chuguang. Impact of flue mercury constituents on removing mercury by Ca-based sorbents [J]. Journal of Huazhong University of Science & Technology: Natural Science Edition, 2009, 37(7): 126-128.
- [45]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.
- [46]Manovic V, Anthony E J. SO₂ retention by reactivated CaO-based sorbent from multiple CO₂ capture cycles[J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41(12): 4435-4440.
- [47]任建莉, 周劲松, 骆仲泱, 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, 34(5): 557-561.
- Ren Jianli, Zhou Jinsong, Luo Zhongyang, et al. Ca-based sorbents for mercury vapor removal from flue gas[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006, 34(5): 557-561.
- [48]黄治军, 段钰锋, 王运军, 等. 改性氢氧化钙吸附脱除模拟烟气中汞的试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(17): 56-62.
- Huang Zhijun, Duan Yufeng, Wang Yunjun, et al. Experimental investigation on absorption of Hg in simulated fuel gas by modified Ca(OH)₂ [J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(17): 56-62.
- [49]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]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(8): 50-54.
- [50]杨宏旻. 电站烟气脱硫装置的脱汞特性试验[J]. 动力工程, 2006(4): 554-558.
- Yang Hongmin. Demercurization property of flue gas desulfurization installations in power plants[J]. Journal of Power Engineering, 2006(4): 554-558.
- [51]赵毅, 陈周燕, 汪黎东. 湿式烟气脱硫系统同时脱汞研究[J]. 环境工程学报, 2008, 2(1): 64-69.

- Zhao Yi, Chen Zhouyan, Wang Lidong. Study on simultaneous removal of SO_2 and Hg in wet flue gas desulfurization[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2008, 2(1): 64-69.
- [52] 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.
- [53] 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.
- [54] 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.
- [55] 陈玲, 李彩亭, 高招, 等. $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ 去除烟气中元素态汞的实验研究[J]. 中国环境科学, 2010, 30(8): 1026-1031.
Chen Ling, Li Caiting, Gao Zhao, et al. Experimental study of removing elemental mercury from flue gas by $\text{MnO}_x/\text{HZSM-5}$ [J]. China Environmental Science, 2010, 30(8): 1026-1031.
- [56] Wu S J, Uddin M A, Sasaoka E. Characteristics of removal of mercury vapor in coal derived fuel gas over iron oxide sorbents[J]. Fuel, 2006, 85(2): 213-218.
- [57] Wu S J, Ozaki M, Uddin M A, et al. Development of iron-based sorbents for Hg^0 removal from coal derived fuel gas: Effect of hydrogen chloride[J]. Fuel, 2008, 87(4/5): 467-474.
- [58] Ozaki M, Uddin M A, Sasaoka E, et al. Temperature programmed decomposition desorption of the mercury species over spent iron-based sorbents for mercury removal from coal derived fuel gas[J]. Fuel, 2008, 87(17/18): 3610-3615.
- [59] Dong J, Xu Z, Kuznicki S M. Magnetic multi-functional nano composites for environmental applications[J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19(8): 1268-1275.
- [60] Dong J, Xu Z, Kuznicki S M. Mercury removal from flue gases by novel regenerable magnetic nanocomposite sorbents[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(9): 3266-3271.
- [61] Fan X P, Li C T, Zeng G M, et al. Hg^0 removal from simulated flue gas over $\text{CeO}_2/\text{HZSM-5}$ [J]. Energy Fuels, 2012, 26(4): 2082-2089.
- [62] 周思瑶, 程斌, 莫建松, 等. 燃煤烟气汞污染控制技术研究进展[J]. 环境污染与防治, 2011, 33(6): 76-80.
Zhou Siyao, Cheng Bin, Mo Jiansong, et al. Mercury control technology for coal-fired flue gases[J]. Environmental Pollution & Control, 2011, 33(6): 76-80.

(责任编辑: 吕海亮)