

钢渣固废复合脱氯材料开发及性能评价

梁文俊,夏朝一,李川川

(北京工业大学 区域大气复合污染防治北京市重点实验室,北京 100124)

摘要:针对电子电工行业等产生的工业酸气治理,以钢铁工业固废钢渣为原料,复配分子筛材料,制得一种新型脱氯剂,研究了原料的改性、最佳吸附性能材料制备两方面内容,探讨了对氯化氢(HCl)的吸附动力学机制。研究结果表明,分别采用NaOH对钢渣原料改性、盐酸对分子筛原料改性,均可有效提高原料的基础性能。采用NaOH改性后钢渣的总孔体积为 $0.33\text{ cm}^3/\text{g}$,与改性前相比增加了15.5倍;采用盐酸改性后分子筛比表面积由 $69.03\text{ m}^2/\text{g}$ 增加到 $104.05\text{ m}^2/\text{g}$;由两种改性原料优化制备的吸附材料具有优良的HCl吸附性能,其氯容可达 150 mg/g ;准二级动力学模型能够更好地描述吸附材料对HCl的吸附过程,说明所制备脱氯剂材料对HCl的吸附速率受物理和化学吸附控制。

关键词:钢铁行业;工业固废;脱氯剂;动力学机制;吸附

中图分类号:TQ426

文献标志码:A

Development and performance evaluation of composite dechlorination materials utilizing steel slag solid waste

LIANG Wenjun, XIA Chaoyi, LI Chuanchuan

(Key Laboratory of Beijing on Regional Air Pollution Control, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: To remove acid gas generated in the electronics and electrical industry effectively, a new type of dechlorination agent was prepared by using the solid steel slag from the steel industry as raw materials and being compounded with molecular sieve materials. The modification methods of raw materials, preparation of materials with optimal adsorption performance, and the adsorption kinetics mechanism for HCl were discussed. The results indicated that modifying the steel slag raw materials with NaOH and modifying molecular sieve raw materials with hydrochloric acid could both improve the basic properties of the two raw materials effectively. The total pore volume of the steel slag modified with NaOH increased to $0.33\text{ cm}^3/\text{g}$, which was 15.5 times greater than before modification. The specific surface area of molecular sieve modified with hydrochloric acid increased from $69.03\text{ m}^2/\text{g}$ to $104.05\text{ m}^2/\text{g}$. The adsorbent materials prepared with the two modified raw materials had excellent adsorption performance and its chlorine capacity could reach 150 mg/g . The quasi second order kinetic model could better describe the adsorption process of HCl by adsorbent materials, indicating that the adsorption rate of the prepared dechlorination agent for HCl was controlled by both physical and chemical adsorption.

Key words: steel industry; industrial solid waste; dechlorination agent; kinetic mechanism; adsorption

电工电子、冶金、电镀、化工、机械制造等现代工业生产中涉及用酸过程,常常会产生工业酸气,如盐酸雾、硝酸雾等^[1]。工业酸气的排放会造成工作场所的空气中弥漫酸性气体,若排入大气后又会造成大气环境中的酸沉降,不仅会腐蚀厂房设备及精密仪器,而且易造成对建筑物、文物古迹等的不可逆损伤。更重要的是,酸沉降还会危及工人及厂区周围居民的身体健康^[2],对农作物及其他动植物的生存带来不良影响,给人们的生产和生活造成损失。因此,酸气治理是一项迫在眉睫的任务。

收稿日期:2025-06-12

基金项目:北京市自然科学基金项目(8162009)

作者简介:梁文俊(1978—),男,山西太原人,教授,博士,主要研究方向为大气污染控制。E-mail:liangwenj@bjut.edu.cn

针对工业酸气治理,国内外学者开展了大量研究,提出了不同工艺和方法。溶液吸收技术虽然可以有效去除酸气,但存在能耗水耗大、运行费用高、易带来二次污染等缺点。而干法吸附技术具有净化效率高、管理维护简单、操作方便等优点,在酸气治理方面具有独特优势^[3]。以氯化氢(HCl)去除为例,常用的干法脱氯剂包括钙基、钠基、钾基和镁基吸附剂等^[4],而以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 和 CaO 为主要成分的钙基吸附剂应用较为广泛^[5]。Wang等^[6]研制了一种新型乙醇改性 CaO 烟气脱氯剂,该纳米晶体产品具有发达的微孔和中孔,有利于提高脱氯效率,研究表明,该材料的脱氯效率不仅与反应温度有关,而且与影响脱氯过程的产物有关,450℃下的最佳饱和氯容量可达951.22 mg/g。Liu等^[7]研究了新开发的乙醇水合 CaO 吸附剂对HCl和 SO_2 的反应选择性,结果表明,对于活性位点而言,HCl比 SO_2 更易被吸附。Pachitsas等^[8]采用固定床装置,在温度100~180℃、气相HCl含量为80~320 mg/m³的条件下,对水泥生料吸收HCl的性能进行了实验研究,考察了温度、气相组成和生料颗粒分散度对生料吸收HCl能力的影响。刘聪等^[9]以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 为主要活性组分,辅助加入其他提高脱氯效果的金属元素,采用滚球成型的方式,对脱氯剂进行成型,通过脱氯评价验证实验结果,使用后样品的氯含量可达36%以上。王睿^[10]尝试采用乙醇改性氧化钙,同样显著提高了氯容;同时发现以 NaHCO_3 和 Na_2CO_3 为主的钠基吸附剂也具有很好的吸附性能,NaOH对HCl的吸附效果则更为显著。Zach等^[11]针对实际烟气开展规模化实验,研究 NaHCO_3 从烟气中去除 SO_2 和HCl之间的竞争效应,结果表明, NaHCO_3 优先与HCl反应形成 Na_2CO_3 ,吸收剂转化率高达85%。Ma等^[12]研究也表明,在不受 SO_2 或 H_2O 影响的反应体系中, NaHCO_3 脱除HCl的最佳温度是300℃;HCl浓度越高,HCl的去除量越大,但当浓度过高时,由于致密产物层使HCl气体分子向内部扩散受阻,脱氯效果变差。此外,很多学者将一些常用的单一吸附剂制成复合吸附剂,如Liu等^[13]合成制备钠、镁、铝(Na-Mg-Al)层状双氢氧化物(layered double hydroxides, LDH)为基础的吸附剂,与商用Na基吸附剂相比,对HCl的吸附效果在不同温度下表现不同,400℃下 $\text{LDH} > \text{NaAlO}_2 > \text{Na}_2\text{CO}_3$,500℃下 $\text{LDH} = \text{NaAlO}_2 > \text{Na}_2\text{CO}_3$,600℃下 $\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{NaAlO}_2 = \text{LDH}$ 。综合来看,国内外关于干法脱氯的研究工作主要为合成吸附材料的制备及其吸附性能评价方面,重点围绕合成材料的脱氯性能。

我国钢铁工业固废中钢渣等年排放量超亿吨,但对其利用率仅为22%左右^[14-15],因钢渣中含有一定量的 CaO ,可将其用于HCl脱除,使用钢渣为原料制备脱氯剂具备有两方面优势:一是资源循环利用优势,钢渣为工业副产品,富含 CaO (含量约20%~50%),将其作为脱氯剂原料可实现“以废治废”;二是成本与工艺优势,作为工业废渣,钢渣获取成本低,且钢渣研磨后直接作为脱氯剂,无需湿法预处理,设备腐蚀风险低,工艺流程短。目前,国内外仅有少量文献对使用钢渣开展烟气脱氯相关工作进行了报道,如赵荣志等^[16]使用高炉矿渣等固体废弃物制备脱氯剂用于高炉煤气脱氯,但对其中的工艺参数和原料性能等未进行深入探究。基于此,本研究利用钢铁工业固废钢渣为原料,制备一种含氯废气的高效吸附材料,考察了原材料改性工艺及参数、脱氯剂制备工艺及参数等对脱氯性能的影响,同时结合表征和动力学模拟,确定了脱氯剂最佳制备工艺,实现了工业固废资源化利用和工业酸气治理的双重目的。

1 实验部分

1.1 试剂及耗材

盐酸、氢氧化钠、硫氰酸汞、硫酸铁铵、硝酸银,均为国药集团生产的分析纯试剂;分子筛(5A型,天津福晨化学);钢渣(首钢高炉固体废料)。

1.2 实验仪器

本研究采用扫描电子显微镜(SU8220,日本Hitachi)观察脱氯剂或其原材料的表面形貌;采用全自动比表面积及孔隙度分析仪(ASAP2050,美国Micromeritics)测试材料比表面积和孔形貌特征;采用分光光度计(722型,上海元析仪器)分析HCl含量;采用X射线荧光光谱仪(B420,日立)分析材料成分;采用X射线光电子能谱仪(250XI,美国Thermo)分析材料表面性能。

1.3 实验方法

1) 钢渣改性。采用碱改性的方法,选用NaOH作为改性剂。将浓度为1.5 mol/L的NaOH溶液与

钢渣按固液比为 1 : 10 混合, 40 °C 下搅拌 12 h 后抽滤, 用去离子水清洗 3 次, 抽滤后在烘箱中 110 °C 烘干 2 h, 得到改性样品。

2) 分子筛改性。采用盐酸改性工艺处理分子筛原料, 先将分子筛原料用 3% 盐酸溶液浸泡改性, 然后将盐酸溶液煮沸 1 h 后过滤, 再将所得固体材料在烘箱中 110 °C 烘干至恒重, 在马弗炉中 300 °C 下焙烧 1 h, 得到改性分子筛材料。

3) 实验装置及操作。实验系统如图 1 所示, 本实验装置主要由气源、固定床反应器(吸附柱)、尾气处理装置等组成。空气干燥后经由转子流量计控制流量, 经缓冲瓶后进入 HCl 溶液瓶, 带动含 HCl 气体进入缓冲瓶, 保证通过固定床反应器 HCl 浓度的稳定, 之后通过固定床反应器; 固定床反应器的前后都设有采样口, 吸附后的尾气在通过缓冲瓶后, 最终由 NaOH 溶液吸收后排放。其中吸附柱为石英材质, 内径为 18 mm, 吸附过程中脱氯吸附剂装填量为 2 g。

实验中进出口 HCl 浓度采用硫氰酸汞比色法进行测定。具体测定方法为: 利用大气采样器, 取采样管两个, 分别装入 10 mL NaOH 吸收液, 用于吸收进口、出口的 HCl 气体。采样流量为 1 L/min, 采样时间 1 min, 采样间隔为 1 h。采样后将溶液倒入比色管中, 加 1 mL 硫酸铁铵, 混匀, 再滴加 1 mL 硫氰酸汞溶液, 加 10 mL 无水乙醇稀释, 显色 15~30 min, 将分光光度计波长置于 460 nm 处测吸光度, 根据吸光度数值由标准曲线确定 HCl 含量。

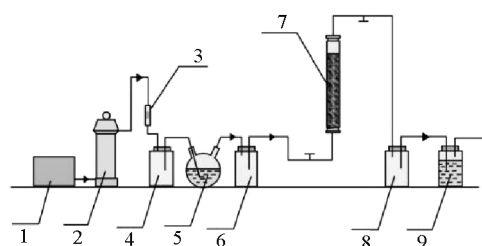
采用电位滴定法测定氯容, 具体步骤为: 将吸收 HCl 的溶液转入 250 mL 容量瓶中, 加水至刻度, 移取 25 mL 试液于烧杯中, 用 0.1 mol/L 的硝酸银溶液进行滴定, 利用显示屏上的数据来判断终点, 记下滴定管的读数, 读取该点前后两组读数及相应的电位计读数, 根据电位计数值由标准曲线确定氯容。

2 结果与讨论

2.1 原料改性前后形貌特征

对制备脱氯材料所用的两种原料(工业固废钢渣和沸石分子筛)及改性前后性能指标进行分析研究。采用 X 射线荧光光谱仪(X-ray fluorescence spectrometer, XRF)对原始钢渣进行成分检测, 结果如表 1 所示。检测结果表明, 钢渣中的主要化学成分(以氧化物形式表示)为 CaO, 占比为 41.73%, 但由于钢渣中 Ca 的存在形态为矿物结合态, 无法被直接利用, 故需要对其进行改性处理, 提高 Ca 的析出率。

由图 2 可知, 未改性的钢渣材料颗粒较大(图 2(a)), 经过 NaOH 改性后(图 2(b)), 颗粒尺寸明显减小且呈现球形的小颗粒占绝大多数, 颗粒间的粘连性降低。碱液可溶解钢渣中无定形的硅铝杂质, 疏通内部孔道, 使其表面变粗糙, 比表面积和孔容变大, 形成更丰富的孔隙体系。比表面积的增大和孔道的疏通, 可为 HCl 提供更多的吸附位点和更畅通的扩散路径, 从而显著提升物理吸附效率^[17]。改性后的颗粒粒径变小, 降低了气体扩散阻力, 加快了气体扩散速度; 材料比表面积明显增大, 增加了材料表面的活性吸附位点, 有利于气体分子的吸附, 进而有效提高吸附效率。由图 3(a)可知, 改性前后钢渣材料的吸脱附曲线呈现出 IV 型等温线, 改性后的吸脱附曲线滞后环在相对压力(p/p_0)为 0.4 时闭合(p 为氮气分压, p_0 为氮气饱和蒸汽压), 环形更靠近于 H2 型滞后环, 表明改性后的材料存在大量介孔^[18], 孔结构更加丰富。改性后钢渣的孔容为 0.33 cm³/g, 而改性前仅为 0.02 cm³/g, 增加了 15.5 倍。



1—空压机; 2—干燥瓶; 3—转子流量计; 4—缓冲瓶; 5—酸气发生装置;
6—缓冲瓶; 7—吸附柱; 8—缓冲瓶; 9—NaOH 吸收液

图 1 吸附性能测定装置图

Fig. 1 Diagram of adsorption performance measurement device

表 1 钢渣的主要化学成分

Table 1 The main chemical composition of steel slag %								
成分	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	其他
含量	41.73	19.38	15.93	9.99	7.71	1.16	0.65	3.45

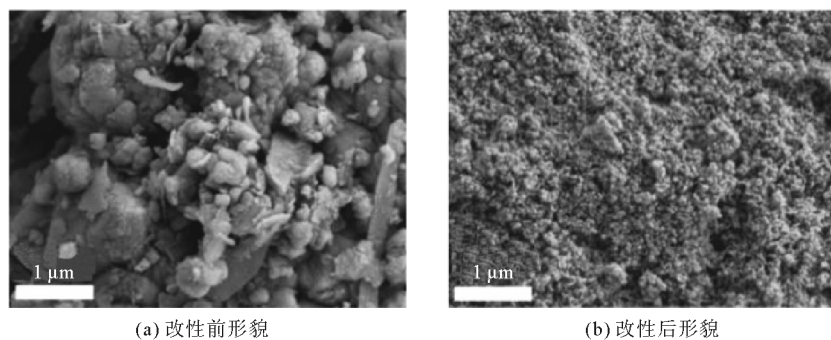
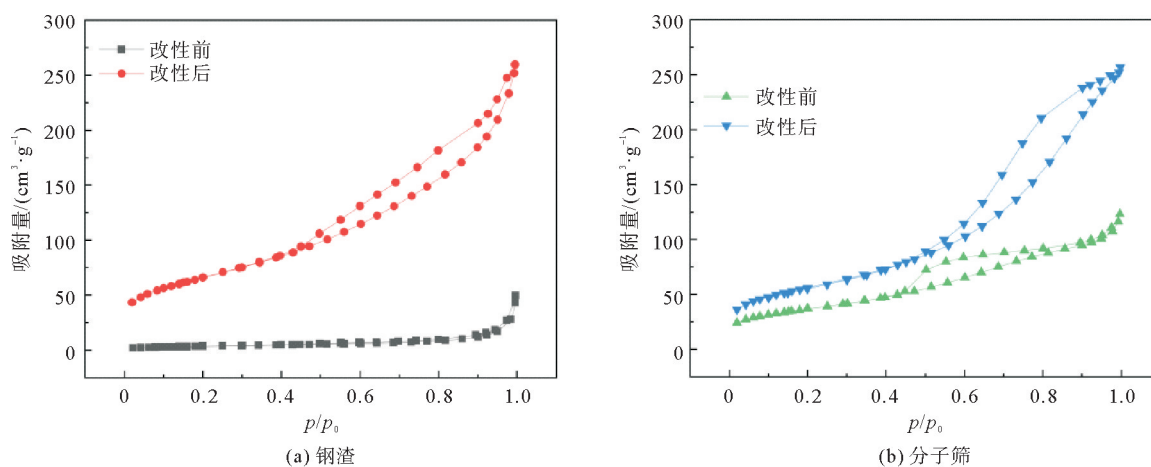


图 2 钢渣改性前后扫描电镜图

Fig. 2 SEM images of steel slag before and after modification

图 3 N_2 吸脱附曲线Fig. 3 N_2 adsorption-desorption isotherms of samples

由图 3(b)可知,分子筛材料滞后环同样在 $p/p_0=0.4$ 时闭合,环形更接近于 H2 型滞后环,表明分子筛表面存在大量介孔,酸改性后的材料孔结构更加丰富。良好的孔道结构促进了吸附质分子的扩散与吸附。经性能测定,酸改性前后分子筛的比表面积分别为 69.03 和 $104.05 \text{ m}^2/\text{g}$,酸改性使其比表面积增加了 50.7% 。改性之后分子筛的微孔数量有所增加,孔容由 $0.19 \text{ cm}^3/\text{g}$ 增加到 $0.32 \text{ cm}^3/\text{g}$,进一步表明分子筛经改性后,提高了吸附性能。图 4 表明,经过酸改性之后,分子筛材料表面粗糙度增加,孔道变得更加丰富。

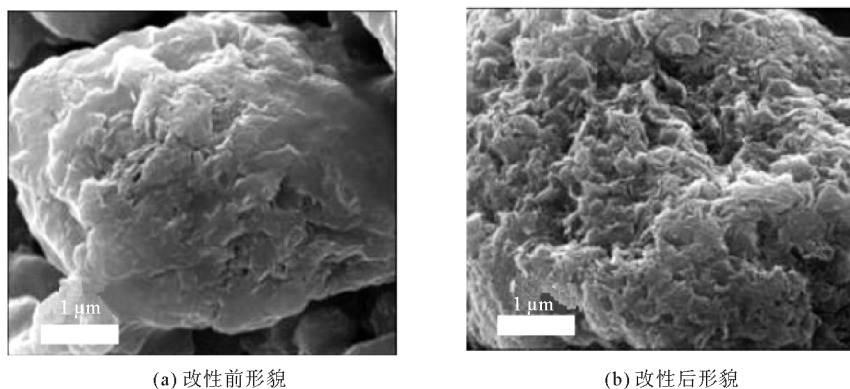


图 4 分子筛酸改性前后扫描电镜图

Fig. 4 SEM images of molecular sieve before and after acid modification

综上,两种原料分别经酸碱改性后,其表面形貌、比表面积、孔容等基础性能都显著提升,有利于提升所制备材料的吸附效率。

2.2 HCl 吸附材料性能研究

针对 HCl 脱氯剂的优化制备,选取钢渣和分子筛为制备原料,重点考察改性前后原料对 HCl 吸附性能的影响。选用改性前后钢渣和分子筛材料分别开展研究,结果如图 5 所示,其中 A 为改性钢渣和未改性分子筛混合制备的脱氯剂,B 为未改性钢渣和改性分子筛混合制备的脱氯剂,C 为改性钢渣和改性分子筛混合制备的脱氯剂。由图 5 可知,对比 3 种吸附材料对 HCl 的吸附效率,由改性钢渣和改性分子筛混合制备的吸附材料(C)吸附效率更高,其对 HCl 的去除效果明显优于另两类吸附材料。经历 10 h 后,3 种材料的吸附活性分别下降 38%、43% 和 7%,可见材料 C 有更优异的吸附性能。分析原因,其组成原料均为改性后材料,具有更大的比表面积和孔容,因此,两者的复合进一步增强了对 HCl 的吸附性能。经核算,吸附材料 C 的氯容可达到 150 mg/g,略低于同类研究^[19]中的氯容含量(200 mg/g),但由于本研究中制备的脱氯剂主要原料为工业固废,价格低廉,可实现固废资源化利用,具有良好的环境、社会 and 经济效益。

在上述研究的基础上,考察了 HCl 初始浓度和空间速度对材料吸附活性的影响,选用脱氯剂 C 为实验材料,以 150 mg/m³ 为穿透点,重点考察其吸附饱和时间,HCl 入口浓度 800~7 200 mg/m³,空间速度 3 000~7 000 h⁻¹,实验结果如图 6 所示。由图 6 可见,HCl 初始浓度越高,出口浓度到达 150 mg/m³ 所用的时间越短。当入口浓度为 800 mg/m³ 时,其穿透时间为 15 h,而当入口浓度为 7 200 mg/m³ 时,其穿透时间缩短为 3 h。固定床反应器中脱氯剂活性组分的含量是相对固定的,HCl 浓度越高,消耗脱氯剂的速度就越快,到达穿透点的时间也相应越短。由图 7 可以看出,随着空速的升高,出口浓度达到穿透点浓度 150 mg/m³ 时,HCl 的去除量也呈现降低趋势。空速的增加,导致 HCl 与脱氯剂的接触时间缩短,吸附活性位点所发挥的作用受限,因此 HCl 吸附去除率降低。

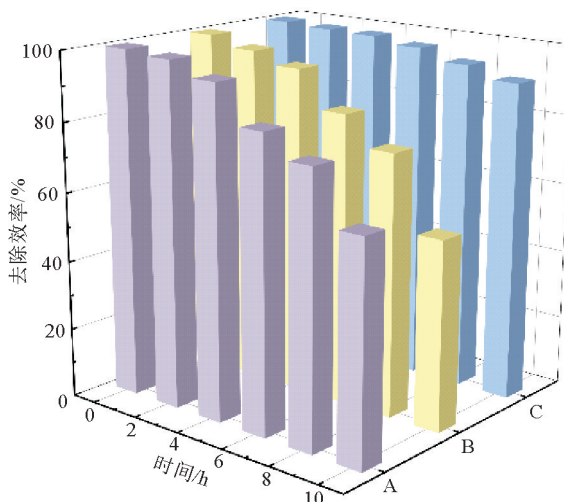


图 5 不同配方脱氯剂对 HCl 的吸附效率

Fig. 5 Adsorption efficiency of HCl by different formulations of dechlorination agents

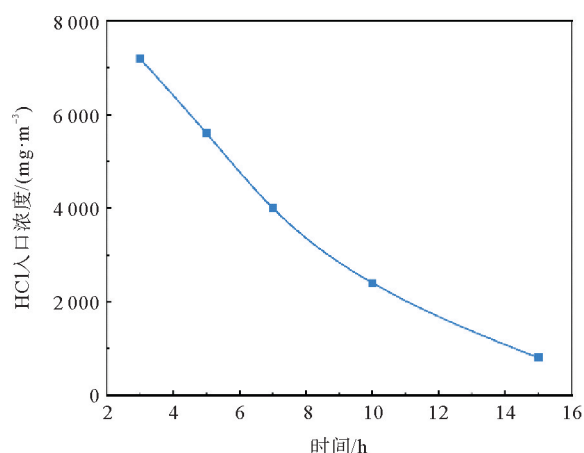


图 6 HCl 入口浓度对吸附效果的影响

Fig. 6 Effect of HCl inlet concentration on adsorption efficiency

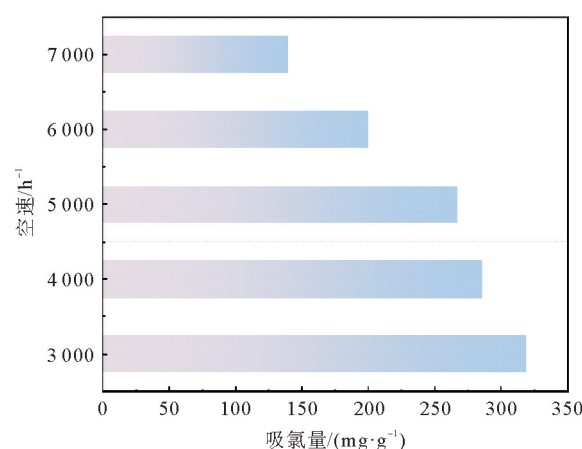


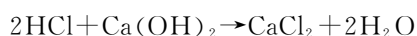
图 7 空速对吸附效果的影响

Fig. 7 Effect of space velocity on adsorption efficiency

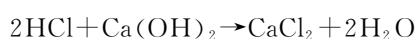
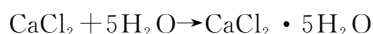
在实际烟气中常有一定的水分,水分在吸附剂脱氯过程中起到了重要作用,烟气中的水分附着在吸附剂孔隙表面,在吸附剂内孔道和吸附剂颗粒间隙内形成一层液膜。因此,会发生水分和 HCl 的吸收过程,根据吸收双膜理论,HCl 与吸附剂内部水分子发生化学吸收作用,其反应速率将取决于内外扩散过程以及化学吸收速度。此外,脱氯剂中所含的 CaO,也会和水汽及 HCl 发生化学吸附过程,实现 HCl 高效脱除。为进一步考察烟气中水汽含量对脱氯效果的影响,考察了烟气在不同相对湿度条件下出口 HCl 浓度达到 150 mg/m^3 时所用时间,结果如表 2 所示。可以看出,随着气体相对湿度的增加,出口浓度到达 150 mg/m^3 所用时间延长,当气体相对湿度为 90% 时,其所用时间最长可达到 10 h。结果显示,本研究所开发脱氯剂虽然氯容不及商用钙基脱氯剂,但其穿透时间性能优于商用脱氯剂;同时,与商用材料相比,其具有显著的成本优势。

为更清晰的描述脱氯剂对 HCl 的脱除过程,开展了脱氯剂脱除 HCl 机制研究。为明确所制备脱氯剂的吸附性能,将其脱氯性能如氯容及稳定性与商用钙基脱氯剂进行比较,并对其成本进行分析,结果见表 3。

通过物理吸附作用附着于吸附剂表面的 HCl 和 H_2O 会在吸附剂表面和吸附剂内发生化学发应,即吸附剂对 HCl 有化学吸附作用。化学吸附的反应式如下:



由于吸附剂中含有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和反应生成的 CaCl_2 , 都具有较强的吸水性能,吸附于吸附剂表面的 H_2O 可以通过分子扩散作用进入吸附剂的固相内部,形成结合水。在有水的状况下,附着于吸附剂表面的 HCl 可以解离为 H^+ 和 Cl^- , 其可通过分子扩散作用进入吸附剂固相内部,与吸附剂发生化学反应,即固相的吸附剂对上述物质有化学吸附作用。



综上,吸附剂去除 HCl 机制主要包括以下过程,分别为外扩散、内扩散、物理吸附、吸附剂表面水分对 HCl 吸收、吸附剂对 HCl 化学吸附。因此,该脱氯剂在 HCl 去除方面,可以看作是一个包括多种机理的去除过程,可以称之为吸着过程。

2.3 吸附动力学研究

吸附动力学是研究脱氯剂吸附行为的重要途径,潜在的吸附过程和机理可用吸附动力学模型进行数学描述。以吸附过程中吸附量与吸附时间之间关系为研究对象,基于所开展的吸附性能测试数据,采用准一级动力学模型和准二级动力学模型评估所制备材料的吸附动力学行为^[20]。

1) 准一级动力学模型

式(1)准一级动力学模型主要假设吸附速率与脱氯剂上吸附位点的数量成正比^[21],描述的是气膜扩散控制或者表面一级反应控制的物理吸附过程。

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

式中: t 为吸附时间, min; q_t 为吸附时间 t 时的吸附容量, mg/g; q_e 为平衡吸附容量, mg/g; k_1 为准一级动力学模型的速率常数, min^{-1} 。

2) 准二级动力学模型

式(2)准二级动力学模型主要描述受化学吸附机制控制的吸附过程,假设吸附速率与脱氯剂上吸附位点的数量的平方成正比^[22]。

表 2 不同相对湿度下出口 HCl 浓度达到 150 mg/m^3 时所用时间

Table 2 Time of the outlet HCl concentration reaching 150 mg/m^3 for different relative humidity

相对湿度/%	5	30	60	70	90
时间/h	0.5	1	3	5	10

表 3 所制备脱氯剂与商用钙基脱氯剂比较

Table 3 Comparison between the dechlorination agent and commercial calcium-based dechlorination agent

脱氯剂	氯容/(mg/g)	穿透时间/h	成本/(元/kg)
本研究	150	15.0	40
商用钙基脱氯剂	200	13.5	60

注:穿透时间实验条件为进口浓度 800 mg/m^3 ;成本为针对最优性能吸附剂估算。

$$q_t = \frac{k_2 q_e t^2}{1 + k_2 q_e t} \quad (2)$$

式中: k_2 为准二级动力学模型的速率常数, min^{-1} 。

本研究考察了 3 种吸附材料的吸附动力学机制。对不同类型吸附材料吸附量随时间变化曲线进行准一级、准二级动力学模型拟合,如图 8 和图 9 所示。实验数据表明,所有吸附材料在吸附开始时,吸附量变化较快,且随着时间的延长,吸附增量逐渐减小,最后进入吸附平衡状态。这是因为在开始时, HCl 分子快速占据吸附材料的外表面活性位点;随着吸附过程的进行, HCl 分子开始向内部扩散,扩散阻力渐增,吸附速率变慢;后期阶段吸附主要发生在吸附材料的内表面,且浓度推动力越来越小,吸附已基本达到平衡。在相同吸附条件下,随吸附温度的升高,样品的饱和吸附时间逐渐缩短。HCl 的吸附过程同时包括物理吸附和化学吸附,在吸附的过程中,样品表面存在分子间、分子层间以及非微孔表面的多层吸附作用,这些作用相互影响形成吸附和脱附的动态平衡。

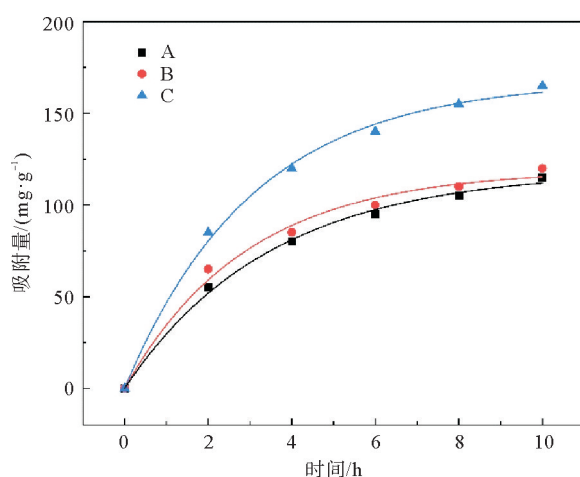


图 8 不同吸附材料吸附曲线的准一级动力学模型拟合

Fig. 8 Quasi first order kinetic model fitting of adsorption curves for different adsorption materials

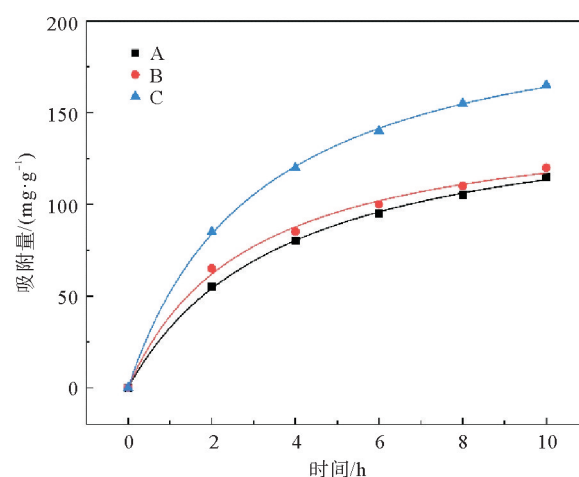


图 9 不同吸附材料吸附曲线的准二级动力学模型拟合

Fig. 9 Quasi second order kinetic model fitting of adsorption curves for different adsorption materials

表 4 为不同吸附材料吸附动力学模型拟合相关参数。从相关系数 R^2 可以看出,准二级动力学方程对吸附材料的拟合效果比准一级动力学方程优异,并且准二级动力学方程拟合得到的平衡吸附容量和实验测得的吸附容量更接近,如对脱氯剂 C,拟合计算得到的平衡吸附容量为 162 mg/g,实验测得的平衡吸附容量为 150 mg/g。因此,准二级动力学模型能够更好地描述吸附材料对 HCl 的吸附过程,说明材料对 HCl 的吸附速率同时受物理和化学吸附控制。为进一步验证脱氯剂的作用机制,对吸附材料进行了 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)测试。如图 10 所示,测试结果表明,脱氯剂中含有 Ca 元素,且在 Ca 2p 区域呈现的结合能对应 Ca—O 键,表明脱氯剂中存在 HCl 的吸附活性位点,对比表 1 的分析结果,说明所制备脱氯剂有效实现了 Ca 的析出,提升了对 HCl 的吸附性能,这在一定程度上显示出碱改性可以有效激活钢渣本身潜在的化学活性。

表 4 吸附动力学模型拟合相关参数

Table 4 Parameters related to adsorption kinetic model fitting

脱氯剂	准一级动力学拟合			准二级动力学拟合		
	$q_e/(\text{mg/g})$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_e/(\text{mg/g})$	k_2/min^{-1}	R^2
A	112	0.286 85	0.988 28	136	0.001 41	0.992 45
B	120	0.325 44	0.994 78	145	0.002 31	0.996 04
C	135	0.341 69	0.995 88	162	0.001 68	0.999 23

Zhu 等^[23]的研究结果表明,NaOH 浓度增加导致 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 CaCO_3 等高活性钙物种的含量升高,表明碱激活使 Ca 的化学活性显著提高。由上分析可知,钢渣中虽富含 CaO,但其主要存在于化学性质稳定的硅酸盐矿物中,无法实现有效利用。而采用 NaOH 溶液改性时, OH^- 能够破坏稳定的硅氧键($\text{Si}-\text{O}$)和铝氧键($\text{Al}-\text{O}$),促使包裹在内的活性钙组分溶出并暴露,生成高活性的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等产物^[24-26]。研究结果也进一步表明脱氯剂去除 HCl 存在化学反应过程,这些新生成的高活性游离钙,易与氯离子发生化学吸附,通过中和反应生成稳定的 CaCl_2 从而固定氯,是典型的物理和化学协同作用。

3 结论

1) 钢渣经 NaOH 改性后,颗粒尺寸减小且出现了小球状颗粒结构,孔隙连通性增强,改性后钢渣的总孔体积明显提升;分子筛经盐酸改性后,材料表面粗糙度增加,孔道变得更加丰富,改性后比表面积和孔体积均显著增加。

2) 由改性钢渣和改性分子筛制备的吸附材料具有优良的吸附效率;HCl 初始浓度越大,穿透时间越短;空速越高,HCl 与脱氯剂的接触时间变短,去除效率逐渐降低。

3) 对各类型吸附材料吸附量随时间变化曲线进行吸附动力学模型拟合,表明脱氯剂吸附量均呈现开始时吸附量变化较快,后逐渐趋稳,最终达到吸附平衡;准二级动力学模型能够更好地描述吸附材料对 HCl 的吸附过程,说明吸附材料对 HCl 的吸附速率同时受物理和化学吸附控制。

参考文献:

- [1] 刘天齐,黄小林,邢连壁,等. 三废处理工程技术手册[M]. 北京:化学工业出版社,1999:295-300.
LIU Tianqi, HUANG Xiaolin, XING Lianbi, et al. Technical manual for the waste treatment engineering[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999:295-300.
- [2] SHU Y H, WEI X Y, FANG Y, et al. Removal of sulfuric acid mist from lead-acid battery plants by coal fly ash-based sorbents[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 286: 517-524.
- [3] 孙玉玺,邢亚飞,刘仓,等. 西安市某机加厂电镀车间逸散酸雾综合治理方案研究[J]. 职业与健康, 2025, 41(3): 309-314.
SUN Yuxi, XING Yafei, LIU Cang, et al. Research on comprehensive management scheme of scattered acid mist in plating workshop of a machining shop in Xi'an city[J/OL]. Occupational and Health, 2025, 41(3): 309-314.
- [4] LI X Y, CHEN Y L, GUO X Y. Dechlorination of PVC at low temperature by solvothermal treatment with alkaline additives[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2024, 183: 945-951.
- [5] WANG R, LIU X S, CHEN C, et al. CaO hydrated with ethanol solution for flue gas HCl immobilization. Part II: Influences of gas components[J/OL]. Fuel, 2023, 354. DOI:10.1016/j.fuel.2023.129302.
- [6] WANG R, LIU X S, CHEN C, et al. CaO hydrated with ethanol solution for flue gas HCl immobilization. Part I: Modification and dechlorination[J/OL]. Fuel, 2023, 348. DOI:10.1016/j.fuel.2023.128589.
- [7] LIU X S, WANG R, GENG X Z, et al. Intrinsic reaction selectivity between gaseous HCl and SO_2 over ethanol-hydrated CaO adsorbent in coal-fired flue gas dechlorination[J/OL]. Chemical Engineering Journal, 2023, 473. DOI:10.1016/j.cej.2023.145019.
- [8] PACHITSAS S, WEDEL S, JENSEN L S, et al. Experimental evaluation of hydrogen chloride (HCl) absorption by cement raw meals at low temperatures, using fixed-bed tests[J/OL]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 7(2). DOI:10.1016/j.jece.2019.102959.

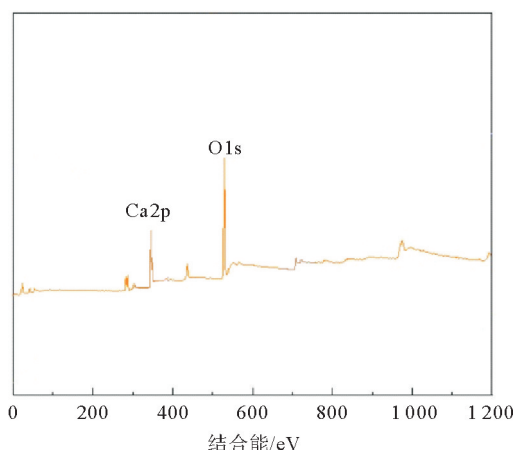


图 10 脱氯材料 XPS 表征结果

Fig. 10 XPS characterization of dechlorination materials

- [9] 刘聪,单红飞. 钙基脱氯剂脱除重整高温烟气中 HCl 的研究[J]. 辽宁化工,2024,53(1):65-67.
LIU Cong,SHAN Hongfei. Study on removal of HCl from high temperature flue gas by calcium-based dechlorination agent[J]. Liaoning Chemical Industry,2024,53(1):65-67.
- [10] 王睿. 固定床模拟烟气 HCl 脱除实验研究[D]. 南京:东南大学,2023:20-25.
WANG Rui. Experimental study on HCl removal from simulated flue gas in fixed bed [D]. Nanjing: Southeast University,2023:20-25.
- [11] ZACH B,ŠYC M,SVOBODA K,et al. The influence of SO₂ and HCl concentrations on the consumption of sodium bicarbonate during flue gas treatment[J]. Energy and Fuels,2021,35(6):5064-5073.
- [12] MA M Y,SU W,WANG Y,et al. Absorption of HCl on sodium-based absorbents at medium and high temperatures: The effect of competing absorption of SO₂ and H₂O[J/OL]. Fuel,2024,358,DOI:10.1016/j.fuel.2023.130007.
- [13] LIU Q M,EHTE E,HOUSTON R,et al. Synthesis and evaluation of layered double hydroxide based sorbent for hot gas cleanup of hydrogen chloride[J]. Materials Science for Energy Technologies,2021,4:46-53.
- [14] 杨素洁,张冰,杨亚东,等. 钢渣综合利用现状研究[J]. 化工矿物与加工,2021,50(4):31-35.
YANG Sujie,ZHANG Bing,YANG Yadong,et al. Research on the status of comprehensive utilization of steel slag[J]. Industrial Minerals and Processing,2021,50(4):31-35.
- [15] 彭伟,苏正,王振杰. 钢渣综合利用研究现状[J]. 现代矿业,2024,40(2):157-161.
PENG Wei,SU Zheng,WANG Zhenjie. Research status of comprehensive utilization of steel slag[J]. Modern Mining,2024,40(2):157-161.
- [16] 赵荣志,冷廷双,高群仰,等. 一种高炉煤气用脱氯剂的制备方法:202111658869[P]. 2025-07-01.
- [17] 王文武,夏娜娜,谭丕功,等. 改性钢渣吸附海水中汞的影响因素研究及安全性评价[J]. 海洋湖沼通报,2020,42(4):75-82.
WANG Wenwu,XIA Nana,TAN Pigong,et al. Influence factors of adsorption of mercury in seawater by modified steel slag and safety evaluation[J]. Transactions of Oceanology and Limnology,2020,42(4):75-82.
- [18] ZHOU K,MA W W,ZENG Z,et al. Waste biomass-derived oxygen and nitrogen co-doped porous carbon/MgO composites as superior acetone adsorbent:Experimental and DFT study on the adsorption behavior[J/OL]. Chemical Engineering Journal,2020,387,DOI:10.1016/j.cej.2020.124173.
- [19] 陆久民,张和清,李红琳,等. 影响脱氯剂氯容工艺因素的研究[C]//全国工业催化信息站,工业催化杂志社. 第九届全国工业催化技术及应用年会论文集. 2012:235-237.
- [20] YANG F,ZHU X C,WU J Y,et al. Kinetics and mechanism analysis of CO₂ adsorption on LiX@ZIF-8 with core shell structure[J/OL]. Powder Technology,2022,399,DOI:10.1016/j.powtec.2021.117090.
- [21] ACIN O R,KUTLUAY S. Designing novel perlite-Fe₃O₄@SiO₂@8-HQ-5-SA as a promising magnetic nanoadsorbent for competitive adsorption of multicomponent VOCs[J/OL]. Chemosphere,2023,338,DOI:10.1016/j.chemosphere.2023.139636.
- [22] PANIC V V,VELICKOVIC S J. Removal of model cationic dye by adsorption onto poly (methacrylic acid)/zeolite hydrogel composites:Kinetics, equilibrium study and image analysis[J]. Separation and Purification Technology,2014,122:384-394.
- [23] ZHU MM,ZHAI R X,ZHU M M,et al. Evaluating alkali activation in magnesium slag carbonization and its mechanism [J/OL]. Crystals,2024,14(10),DOI:10.3390/cryst14100847.
- [24] NUNES V A A,SURANENI P,BEZERRA A C S,et al. Influence of activation parameters on the mechanical and microstructure properties of an alkali-activated BOF steel slag[J/OL]. Applied Sciences-Basel,2022,12(23),DOI:10.3390/app122312437.
- [25] LANCELLOTTI I,PICCOLO F,TRAVERN K,et al. Alkali activation of metallurgical slags:Reactivity,chemical behavior,and environmental assessment[J/OL]. Materials,2021,14(3),DOI:10.3390/ma14030639.
- [26] LEE Y H,EOM H,LEE S M,et al. Effects of pH and metal composition on selective extraction of calcium from steel slag for Ca(OH)₂ production[J]. RSC Advances,2021,11(14):8306-8313.

(责任编辑:吕海亮)