



2015年汞污染防治与履行国际汞公约研讨会

可循环再生磁性脱汞吸附剂及其反应机理

Recyclable magnetic sorbent for mercury removal and the reaction mechanism

赵永椿

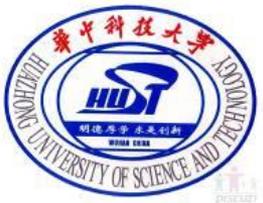
Yongchun Zhao

华中科技大学煤燃烧国家重点实验室

State Key Laboratory of Coal Combustion

Huazhong University of Science & Technology



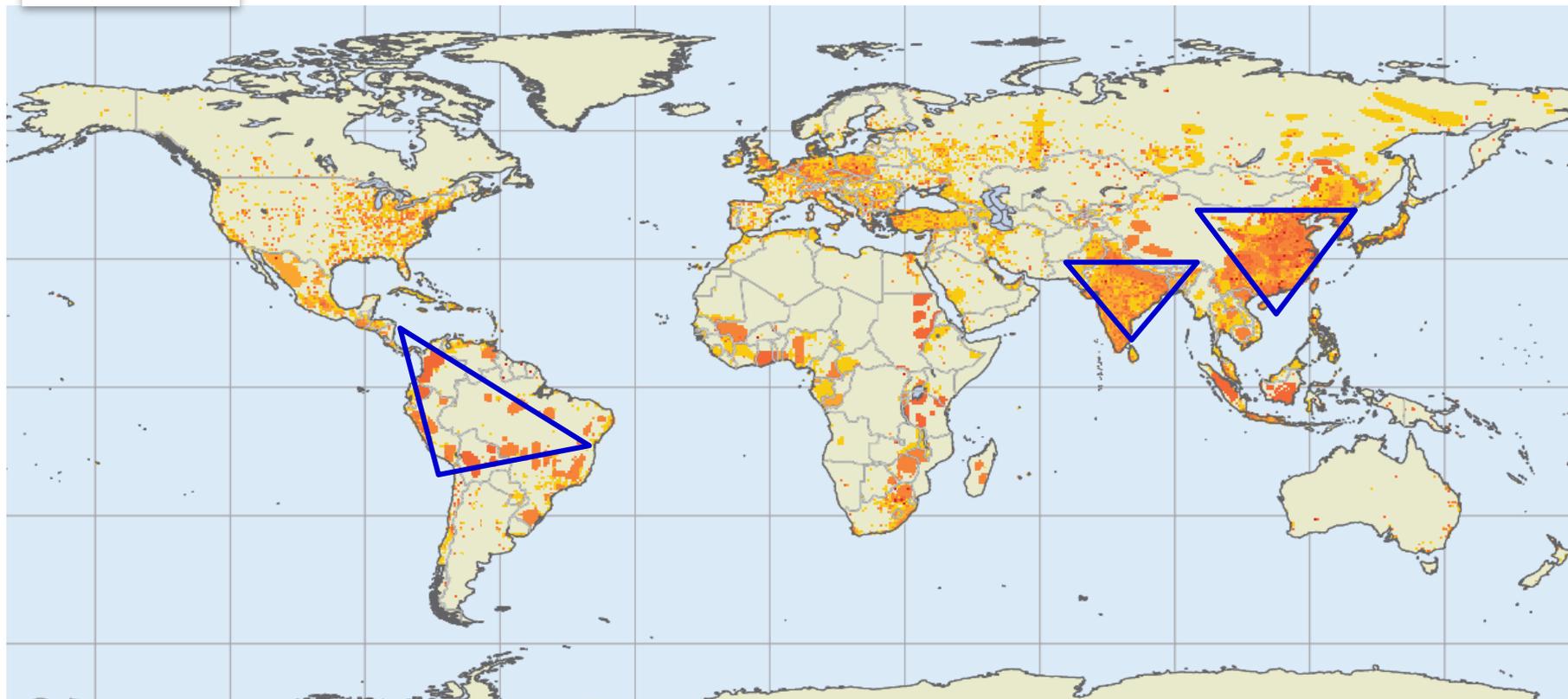


汇报内容 Outline

- **研究背景** Background
- **研究方法** Experimental method
- **吸附剂的性能评价、再生及反应机理**
 - **物理化学特征** Characteristics
 - **脱汞性能评价** Mercury removal capacity
 - **脱汞机理** Reaction mechanism
 - **应用技术路线与经济性评价** application, economic analysis
- **结论** Conclusions

研究背景

汞排放



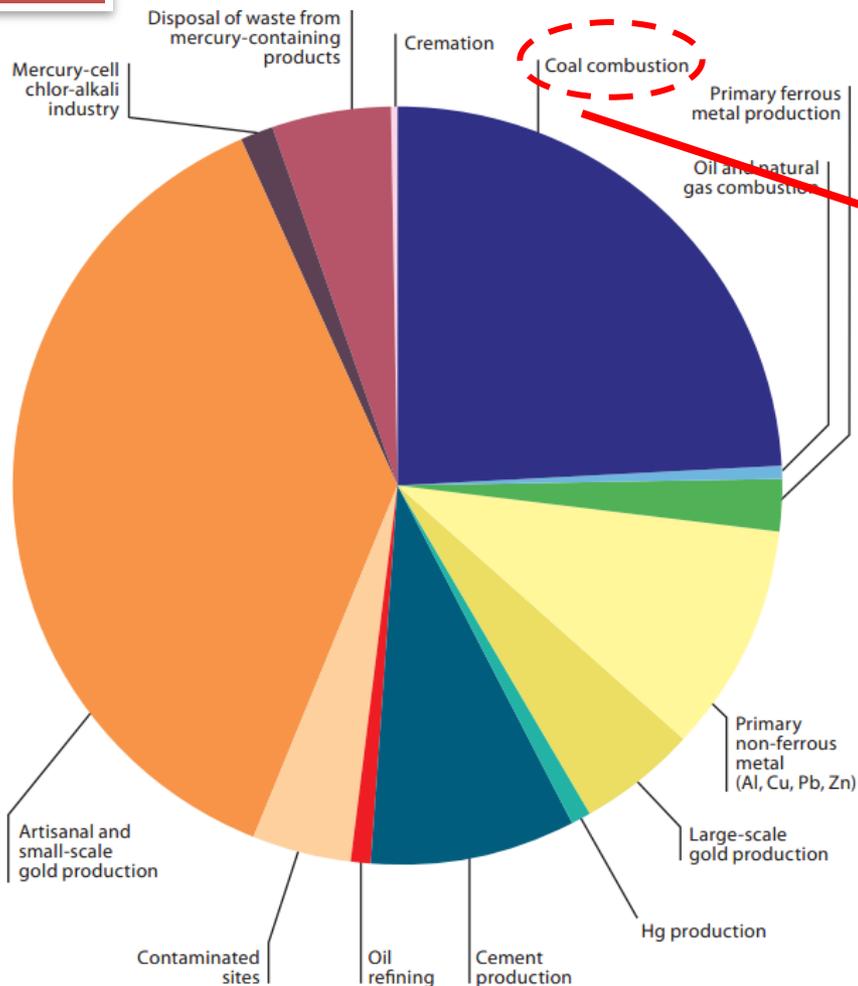
Mercury emission 2010, g/km² 0 2 5 10 100 1000

2010年全球人为汞污染排放分布图

数据来源： UNEP, 2013. Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport. UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland

研究背景

汞排放



▶ 据统计，全球每年燃煤汞排放量达475吨，约占全球汞排放总量的24%。

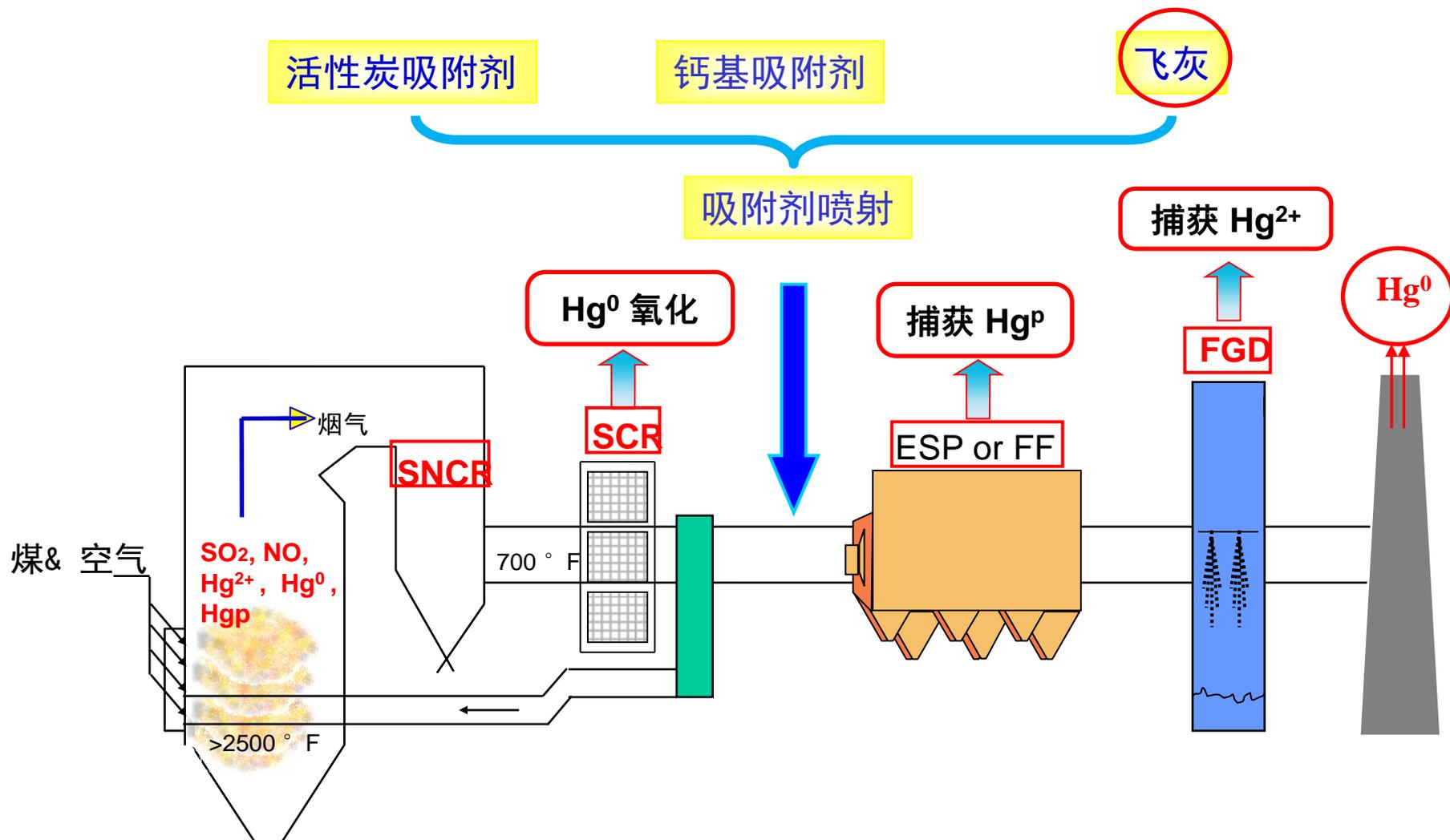
▶ 燃煤电站作为最大的燃煤汞污染源，其汞排放量约占燃煤汞排放总量的85%以上，而我国每年汞排放总量约占全球的1/3以上。

2010年各人为汞污染源排放比例图

数据来源： UNEP, 2013. Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport. UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland

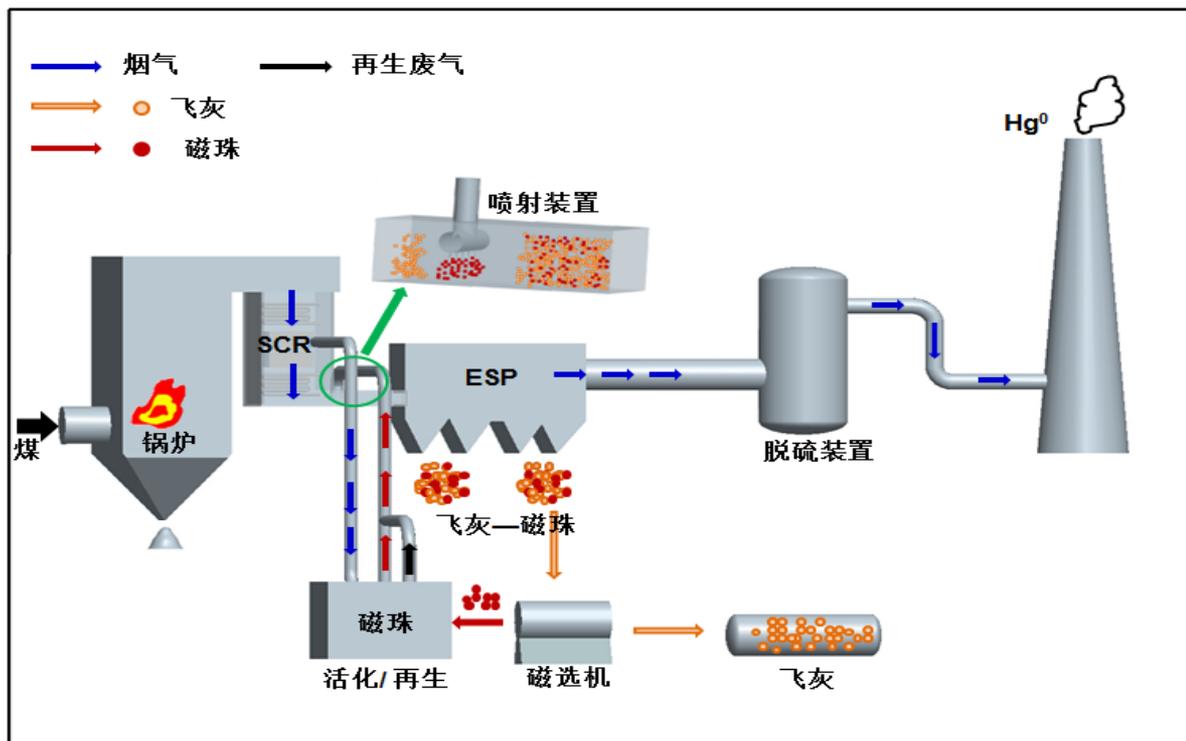
研究背景

汞控制技术



研究背景

以磁珠平均产量5%计，磁珠年产量达3千万吨¹。



基于飞灰中磁珠可循环磁性吸附剂
Recyclable magnetic sorbent based on magnetospheres

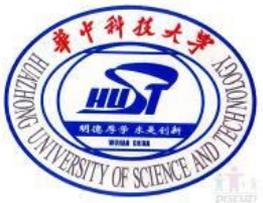
磁性吸附剂

Magnetic sorbent

□ 吸附剂回收、循环利用 Recovery and recycle of sorbent

□ 吸附汞后的吸附剂随飞灰一起被除尘装置捕获，给飞灰再利用带来潜在威胁
Mercury release from spent sorbent during fly ash utilization

□ 运行成本



汇报内容 Outline

- **研究背景** Background
- **研究方法** Experimental method
- **吸附剂的性能评价、再生及反应机理**
 - **物理化学特征** Characteristics
 - **脱汞性能评价** Mercury removal capacity
 - **脱汞机理** Reaction mechanism
 - **应用技术路线与经济性评价** application, economic analysis
- **结论** Conclusions

催化剂制备与表征

催化剂制备方法 preparation method

飞灰 fly ash

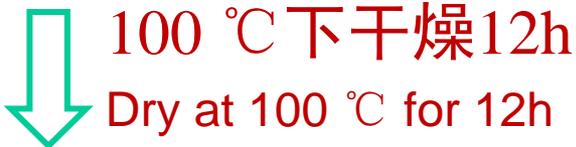


磁珠 magnetospheres



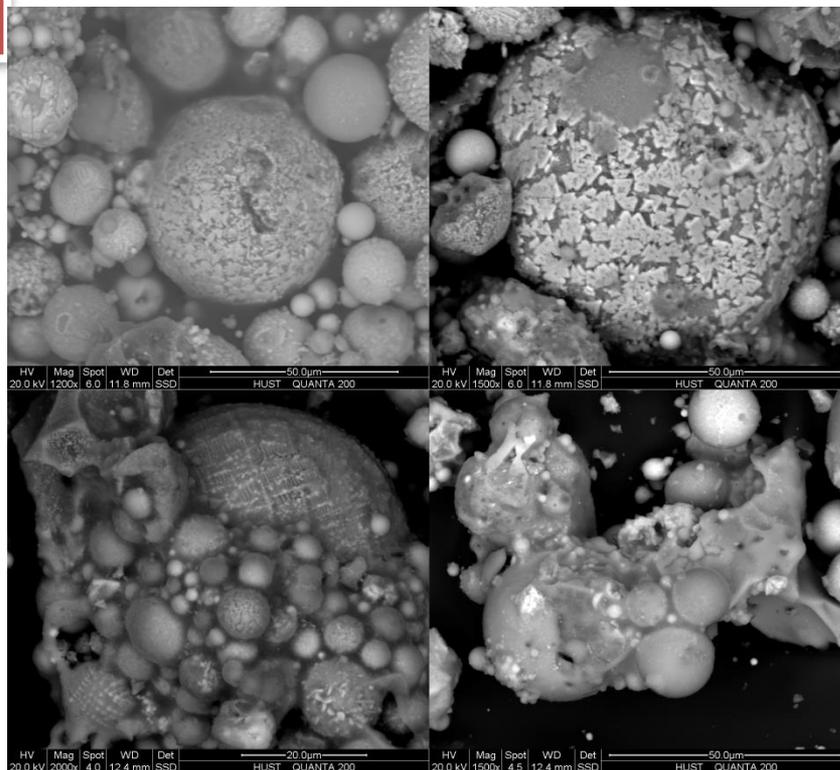
CuCl_2 浸渍2h

Impregnation in CuCl_2 solution



磁性吸附剂

Magnetic sorbent

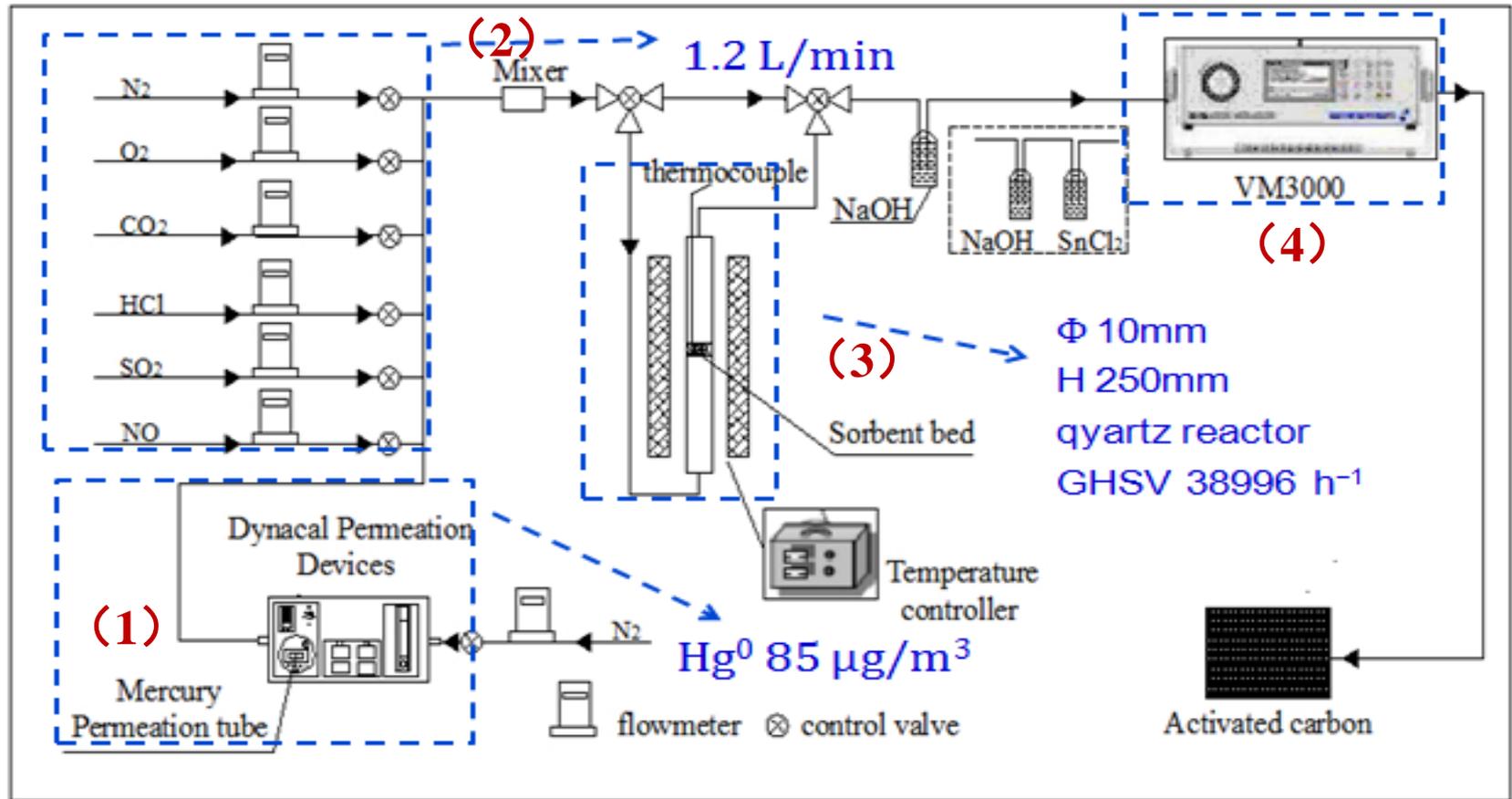


■ 磁珠载体来源于燃煤固体废弃物
飞灰，价格低廉 low cost

■ 吸附剂制备方法简单

The preparation method is simple.

实验装置

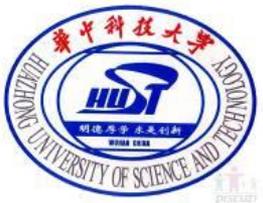


(1) Hg^0 发生装置

(2) 模拟烟气供给系统

(3) 固定床反应器

(4) Hg^0 在线监测系统

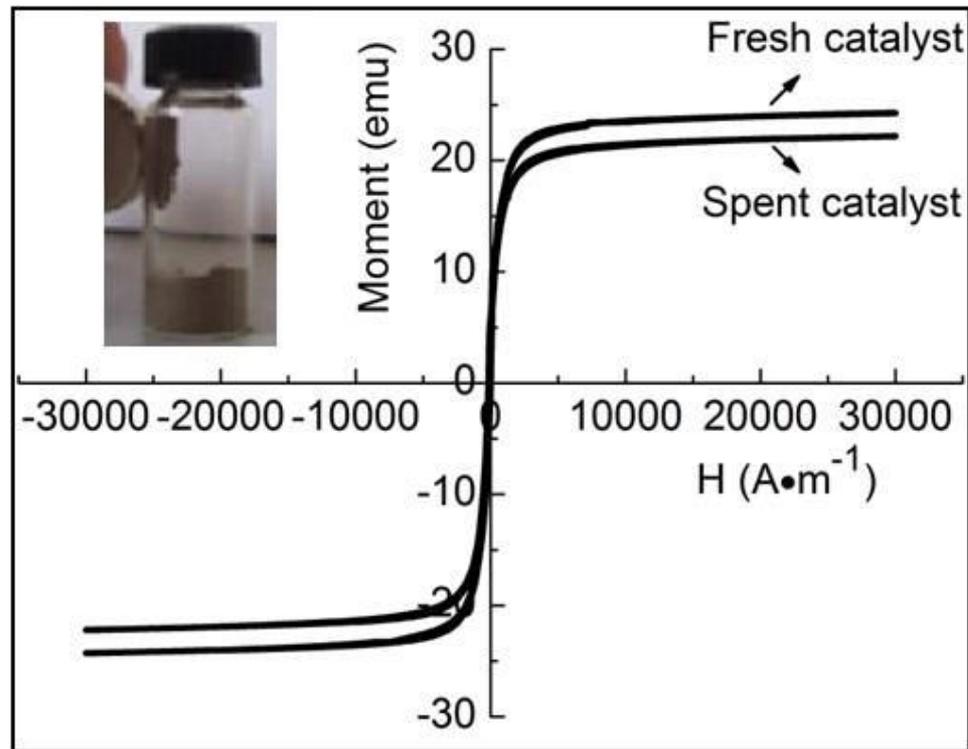


汇报内容 Outline

- **研究背景** Background
- **研究方法** Experimental method
- **吸附剂的性能评价、再生及反应机理**
 - **物理化学特征** Characteristics
 - **脱汞性能评价** Mercury removal capacity
 - **脱汞机理** Reaction mechanism
 - **应用技术路线与经济性评价** application, economic analysis
- **结论** Conclusions

吸附剂的物理化学特征 Characteristics

磁性
magnetism

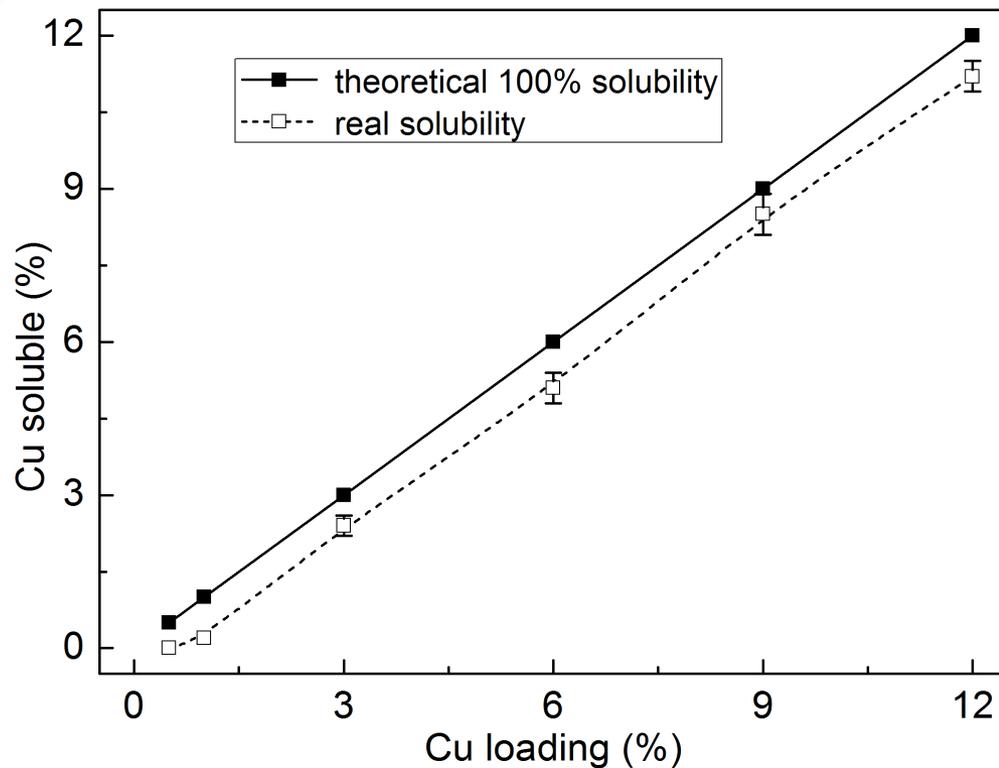


- 磁珠催化剂的矫顽力和剩余磁化强度均较小，为典型的超顺磁性物质。
- 吸附汞后的催化剂易于从飞灰中磁选分离出来，对吸附于催化剂上的汞进行集中控制，避免飞灰利用过程中汞的二次释放；同时利于催化剂的循环再利用。

The spent sorbent is easily separated from fly ash by magnetic separation.

吸附剂的物理化学特征 Characteristics

Cu负载形态



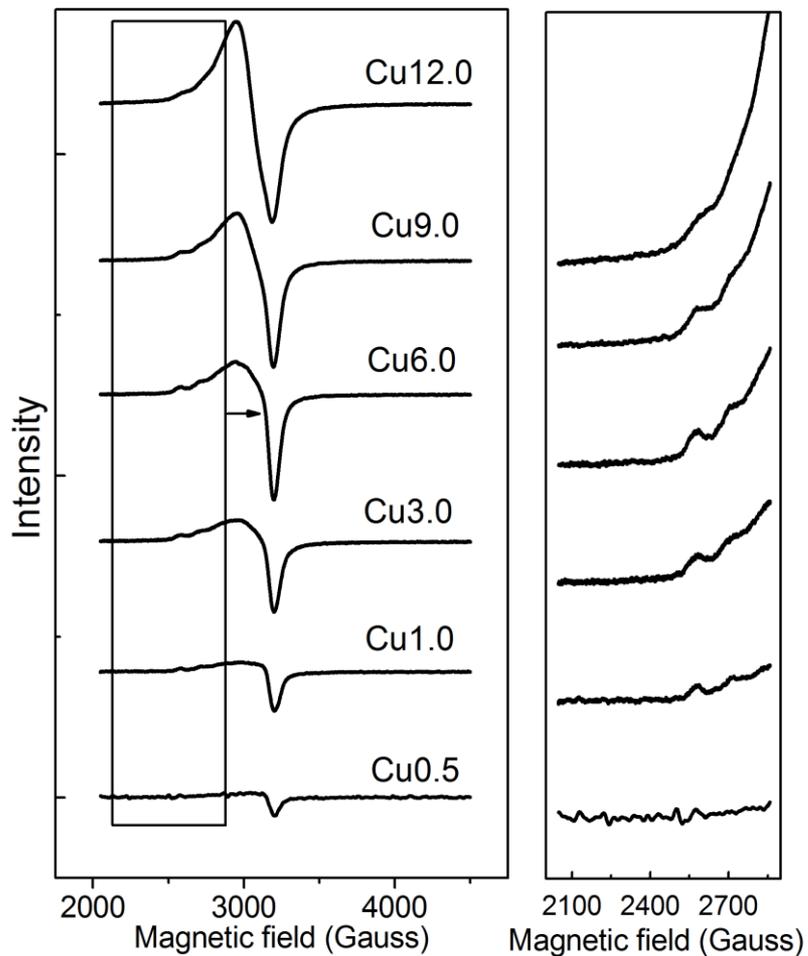
■ 吸附剂表面Cu的负载形态与Cu的负载含量有关：

✓ 低Cu负载量：不可溶性Cu化合物 ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 等)

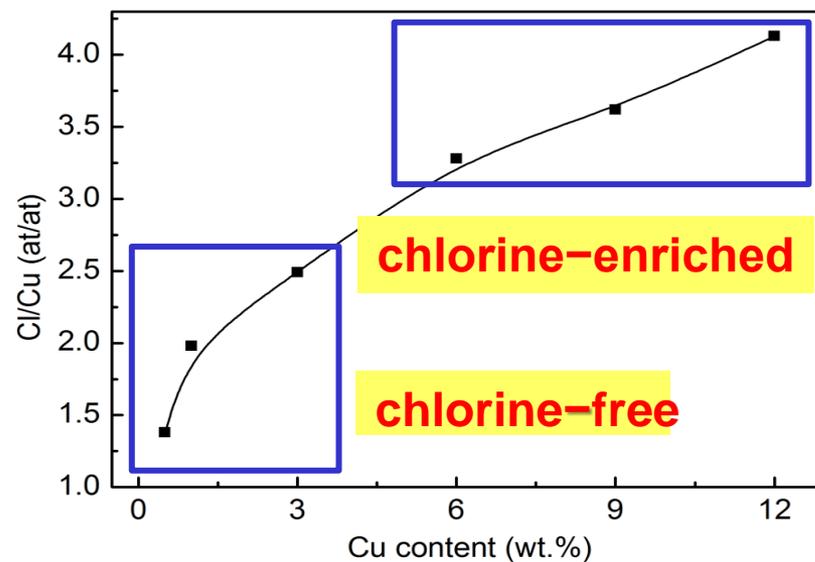
✓ 高Cu负载量：可溶性Cu化合物(CuCl_2)；不可溶性Cu化合物($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 等)

吸附剂的物理化学特征 Characteristics

Cu负载形态



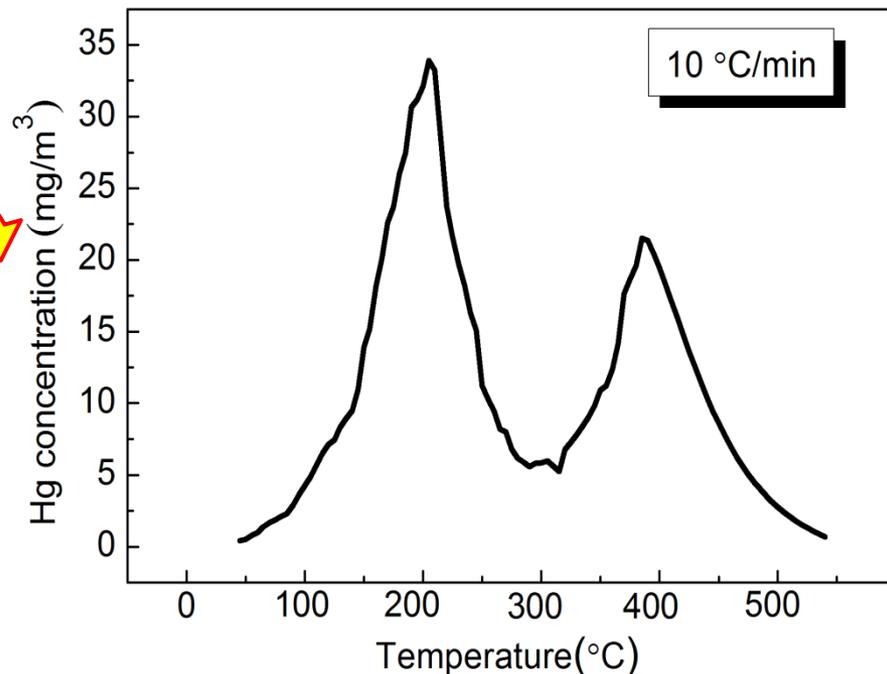
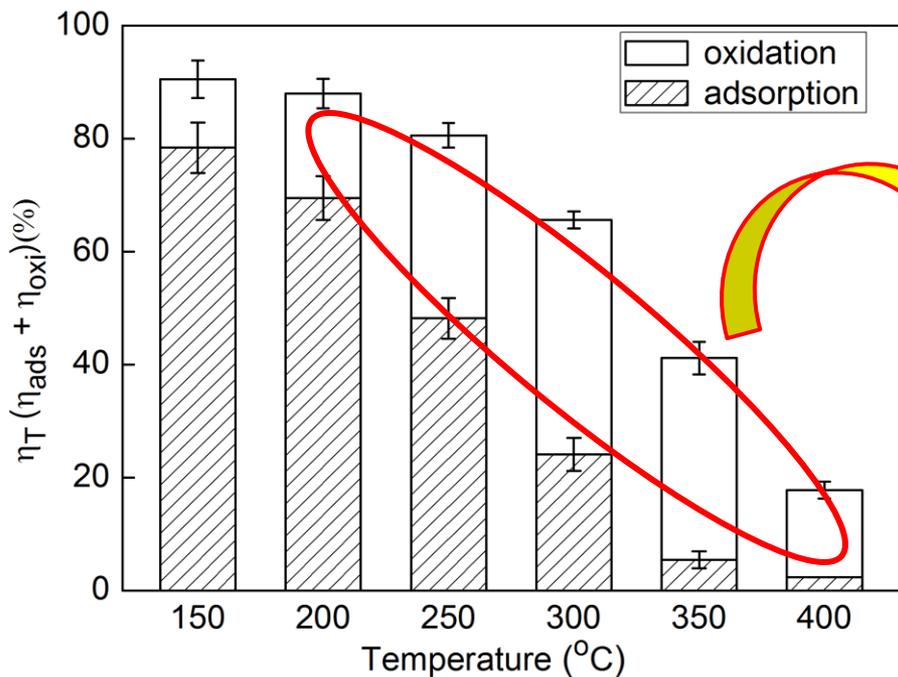
Cu-Cl配位形式



- ✓ 低Cu负载量吸附剂：离散 Cu^{2+} 离子，缺Cl配位
- ✓ 高Cu负载量吸附剂：聚合 Cu^{2+} 离子，富Cl配位

吸附剂的脱汞性能评价 Mercury removal capacity

温度的影响 Effect of reaction temperature



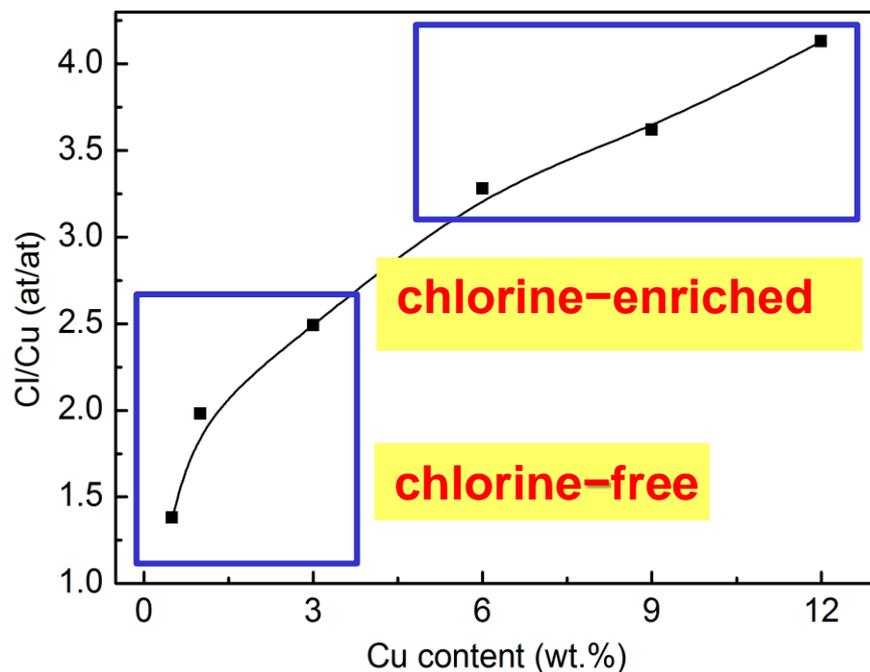
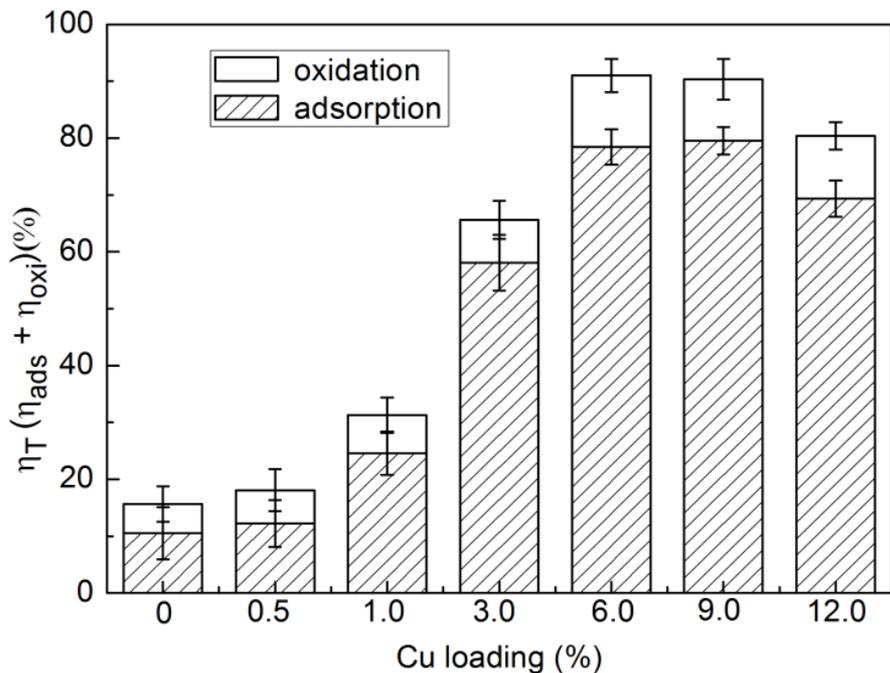
■ 吸附剂在150°C时获得最佳脱汞效率，达90.5%。

■ 反应温度升高有利于汞的氧化，但是抑制了汞的吸附。

■ 高温下，吸附于吸附剂上的汞发生脱附，导致汞的吸附效率降低。

吸附剂的脱汞性能评价 Mercury removal capacity

Cu负载量的影响 Effect of Cu loading value

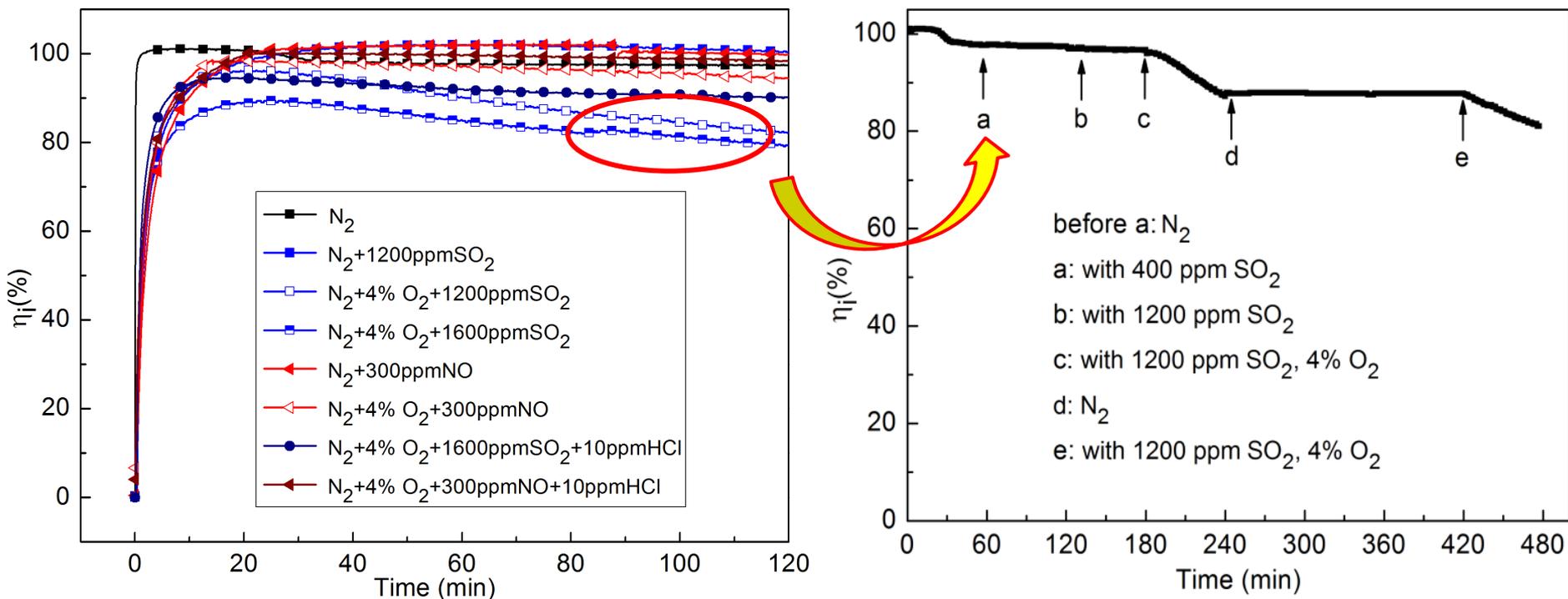


■ CuCl_2 为6%时获得了最佳的脱汞效率。

■ 高Cu负载量吸附剂，以富Cl配位型式存在的 Cu^{2+} 是 Hg^0 的活性吸附位，而低Cu负载量吸附剂上以缺Cl配位型式存在的 Cu^{2+} 对 Hg^0 的吸附和氧化是惰性的。

吸附剂的脱汞性能评价 Mercury removal capacity

烟气组分的影响 Effect of flue gas components



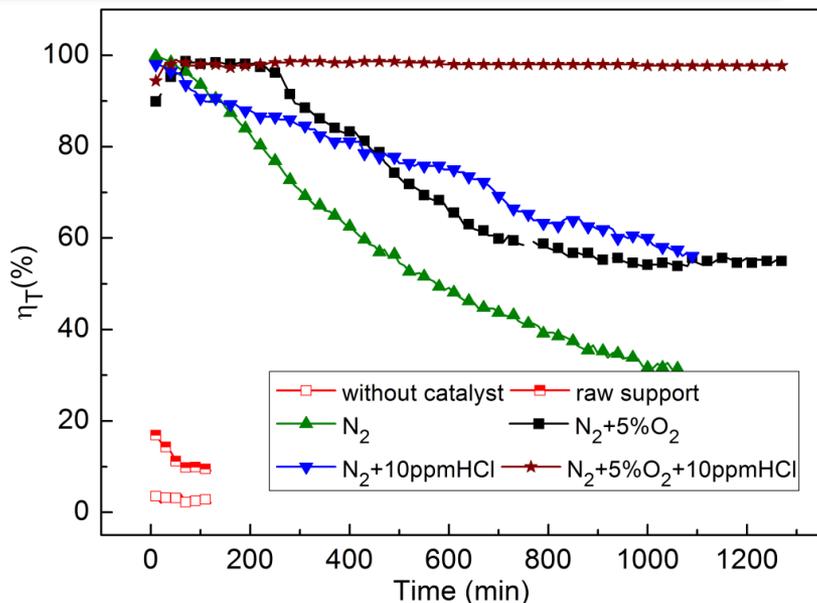
■各烟气组分对吸附剂的脱汞性能没有明显的负面影响

■ SO_2 会与吸附剂表面活性组分发生反应，对脱汞性能有一定的抑制作用，但在高浓度 SO_2 存在时仍然获得了较优的脱汞性能。

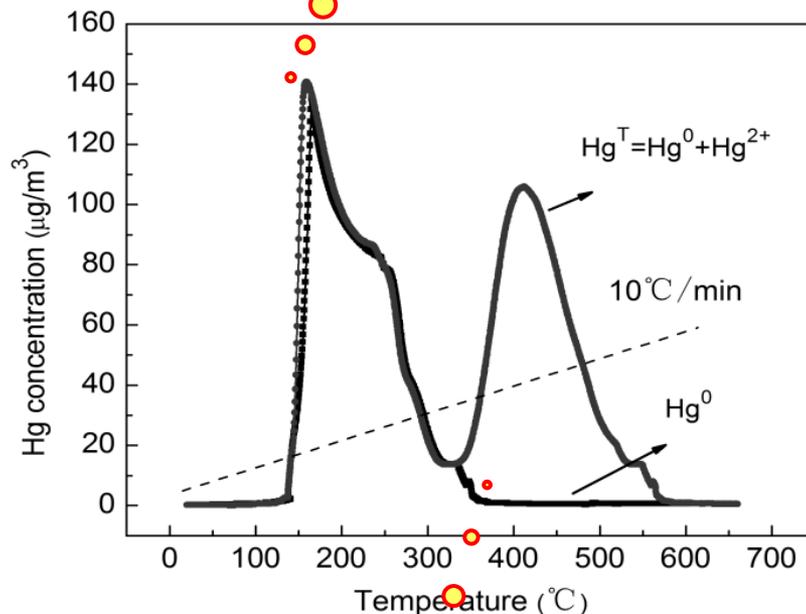
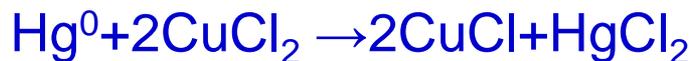
吸附剂的脱汞反应机理 Reaction mechanism

吸附剂表面Hg⁰活性吸附位

Active adsorption sites for Hg⁰

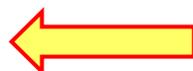


■ O₂和HCl对Hg⁰的脱除具有促进作用



Cu-Hg分解

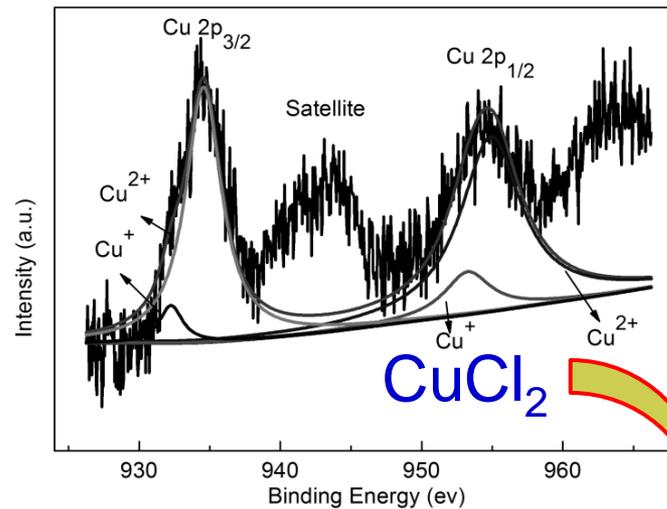
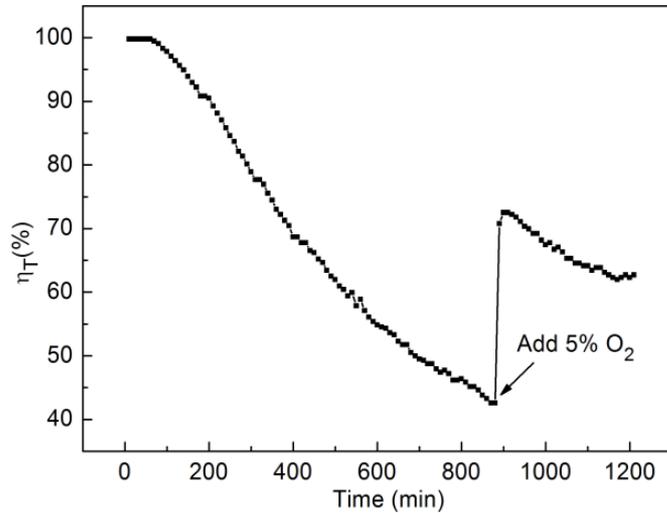
Cu和Cl两个
活性吸附位



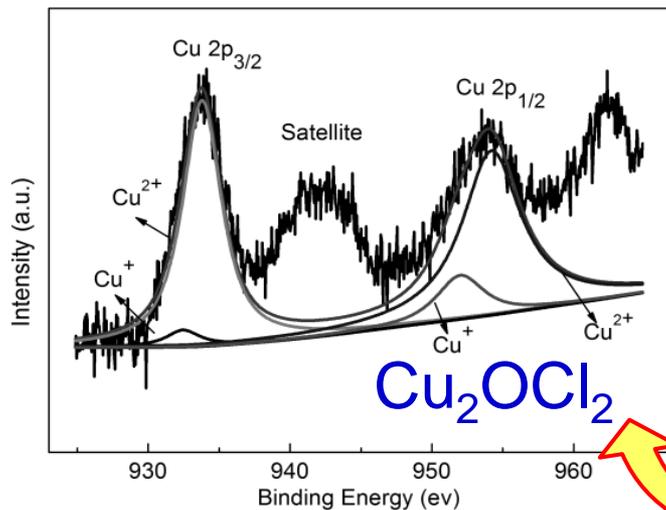
吸附剂的脱汞反应机理 Reaction mechanism

O_2 的作用 Role of O_2

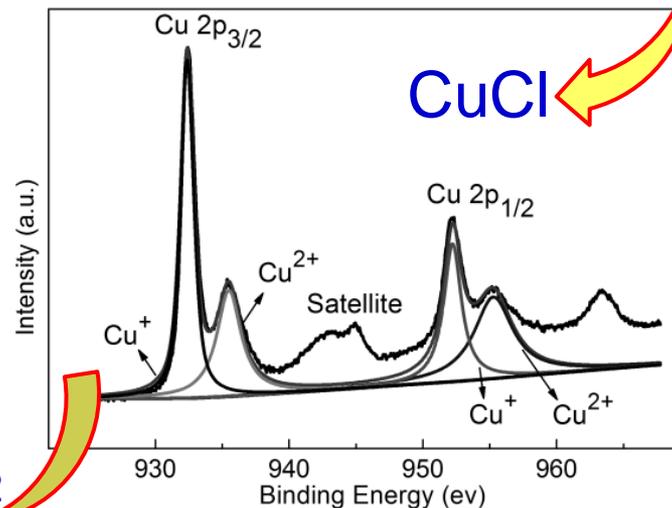
O_2 能使吸附汞后失活的吸附剂上CuCl部分氧化



$+Hg^0$



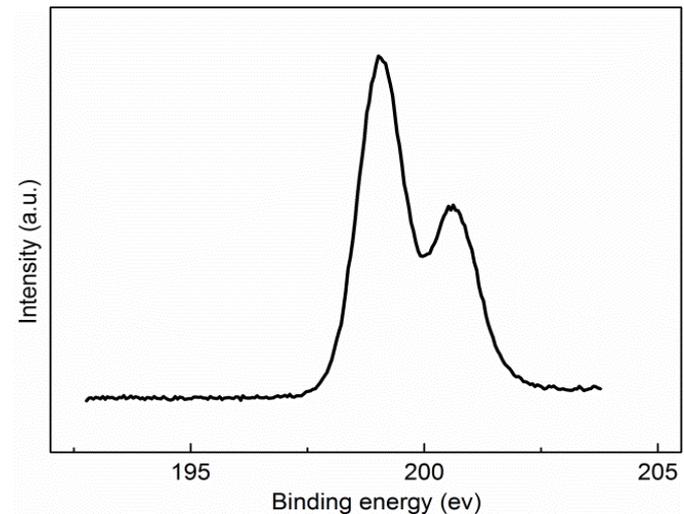
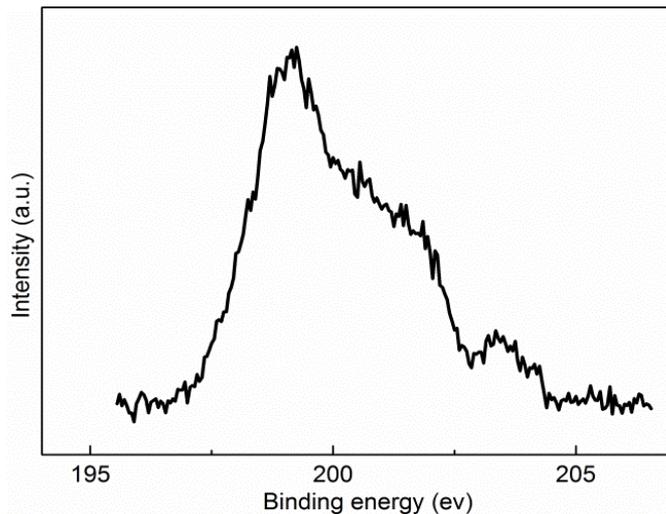
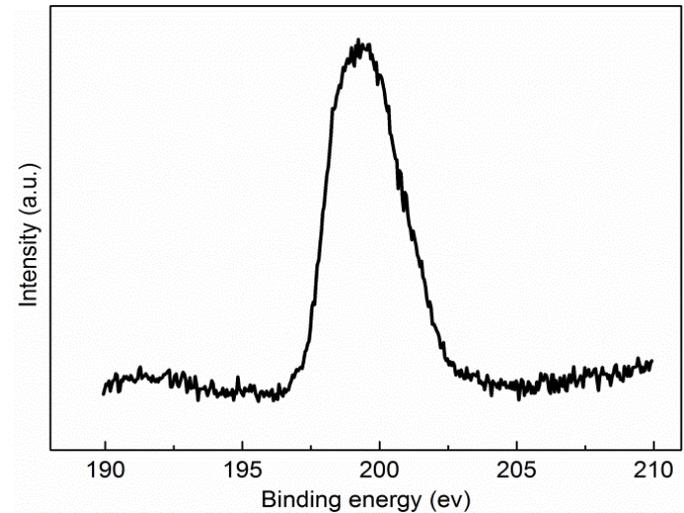
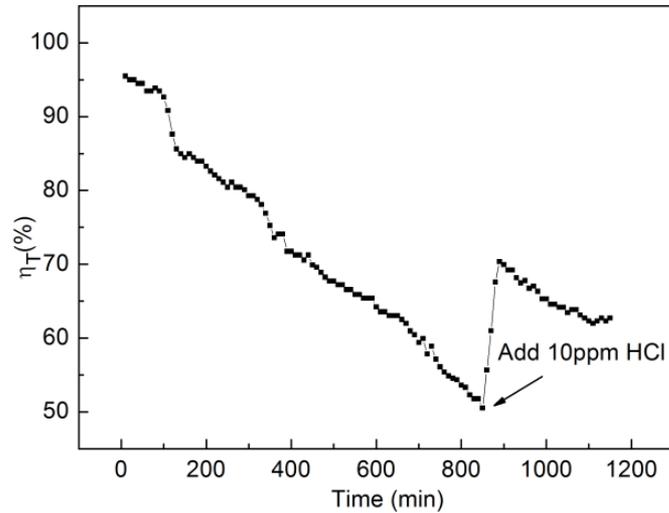
$+O_2$



吸附剂的脱汞反应机理 Reaction mechanism

HCl的作用 Role of HCl

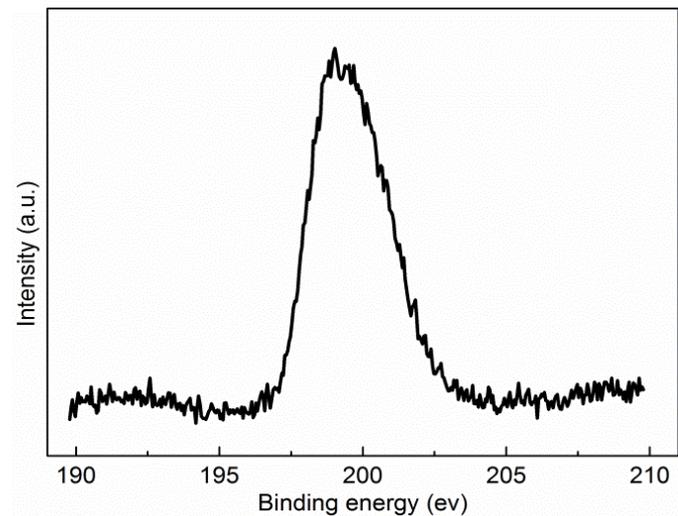
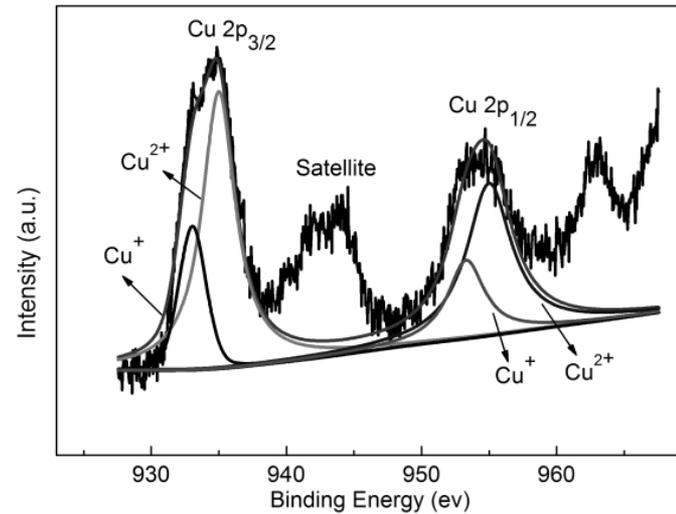
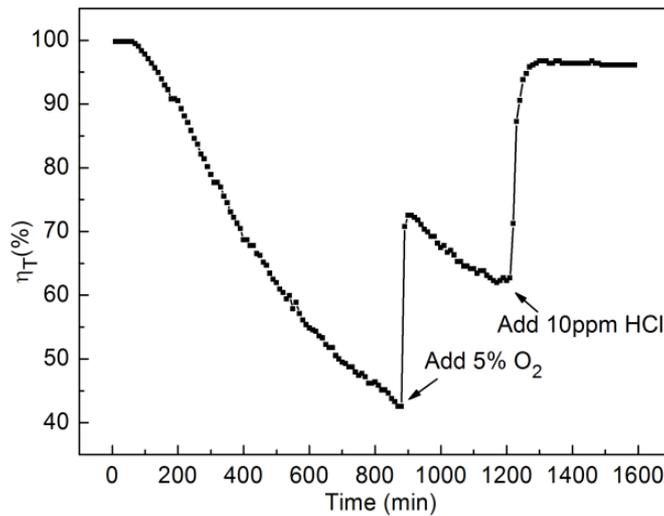
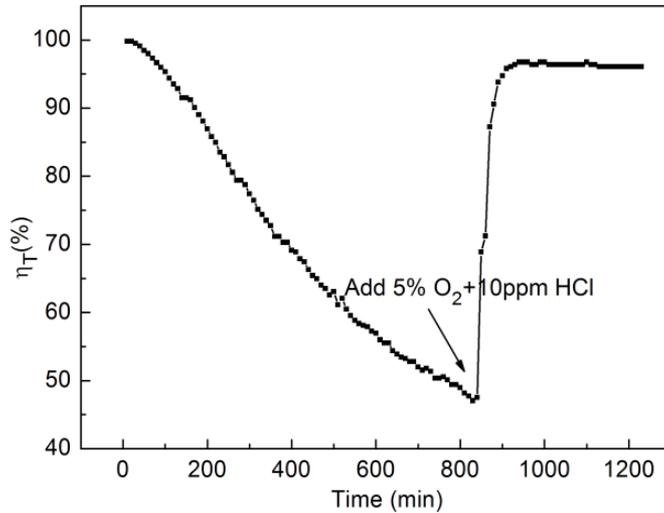
HCl能使吸附汞后失活的吸附剂上Cl空位得到补充



吸附剂的脱汞反应机理 Reaction mechanism

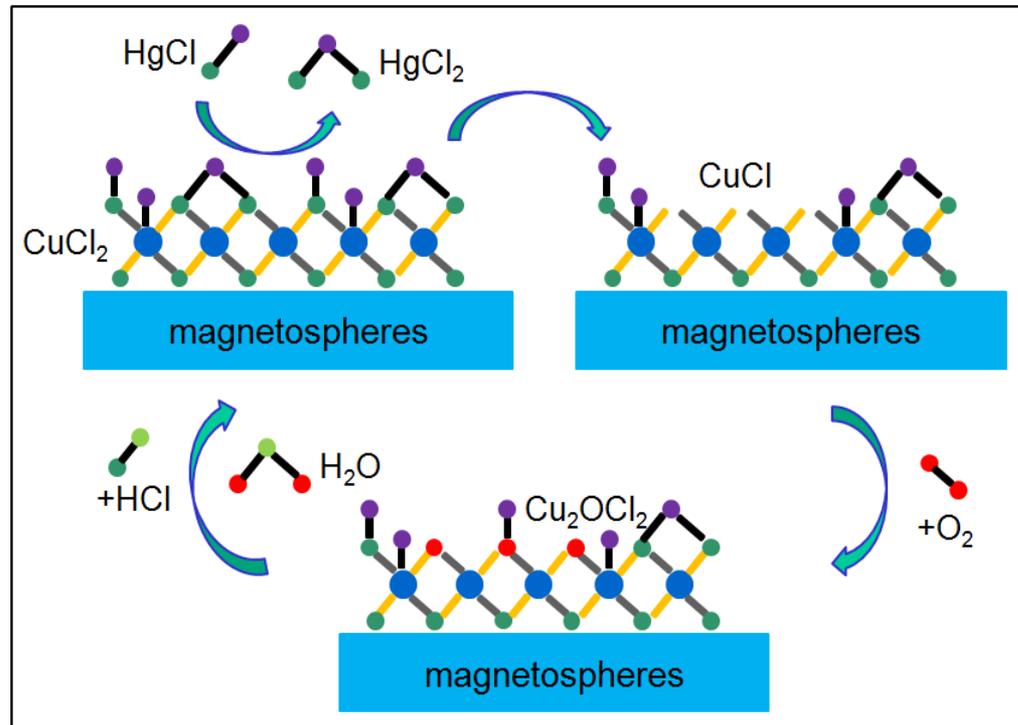
O_2 和HCl的共同作用 Role of O_2 and HCl

被 Hg^0 还原的 Cu^{2+} 和消耗的Cl得到恢复



吸附剂的脱汞反应机理 Reaction mechanism

反应路径分析

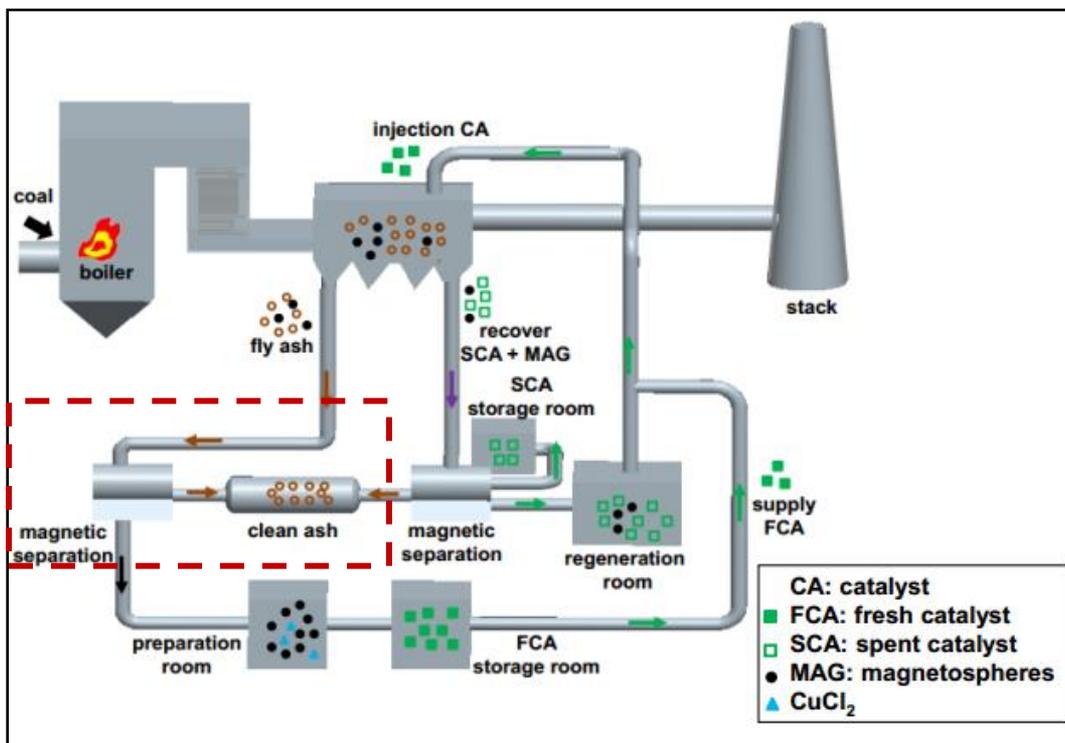


□ 吸附剂上 CuCl_2 与 Hg^0 反应 $\text{Hg}^0 + 2\text{CuCl}_2 \rightarrow 2\text{CuCl} + \text{HgCl}_2$

□ CuCl 与 O_2 反应生成中间过渡态产物 (Cu_2OCl_2) $2\text{CuCl} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{OCl}_2$

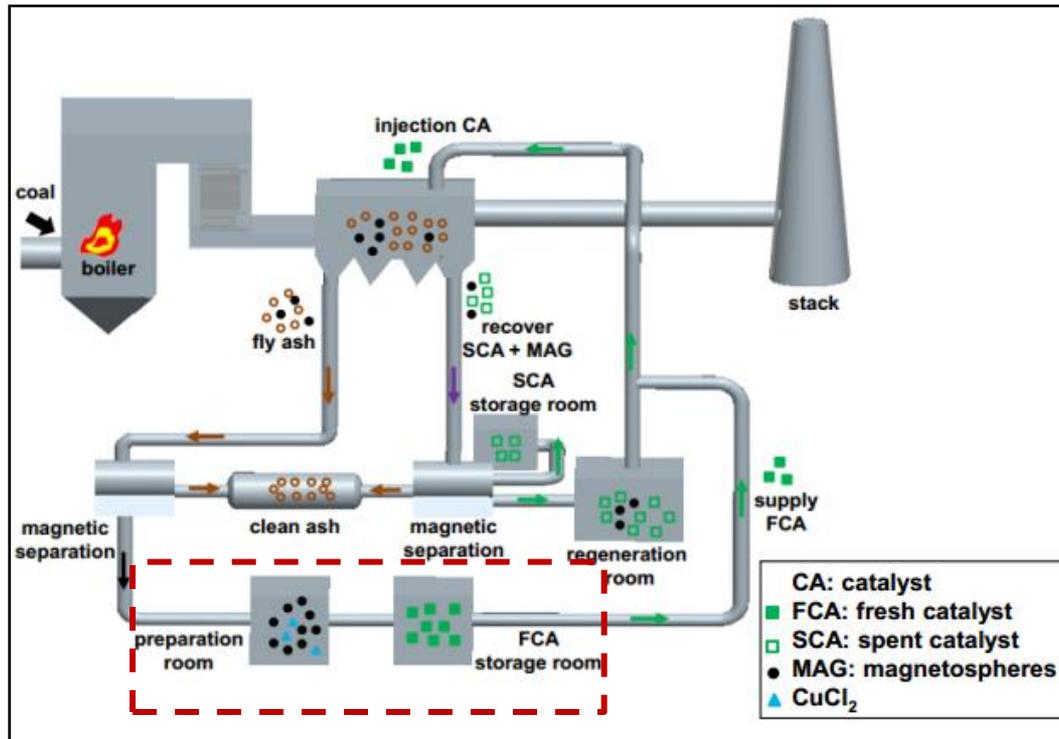
□ Cu_2OCl_2 与 HCl 反应生成 CuCl_2 $\text{Cu}_2\text{OCl}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

吸附剂的应用技术路线 application



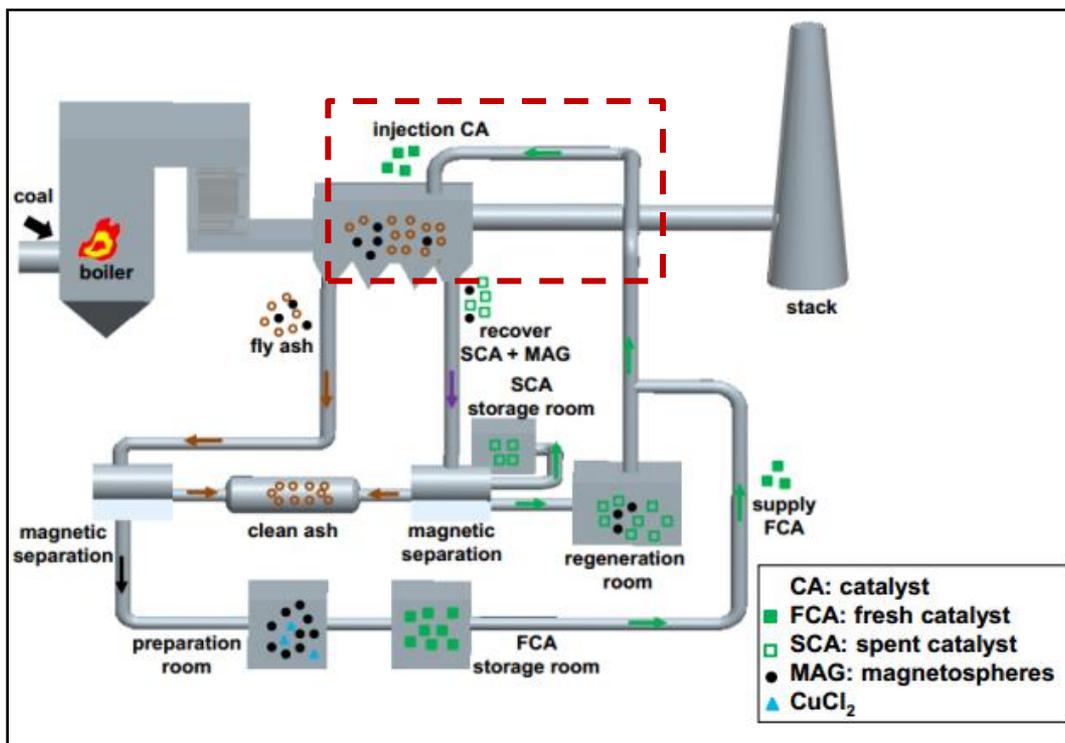
磁珠的磁选分离→磁珠催化剂的制备→将磁珠在电除尘器最后一级电场前
喷入烟气中捕获零价汞→除尘器将磁珠和细粒子飞灰从烟气中捕获→磁珠
再次从飞灰中磁选分离→磁珠活化/再生并回收资源化利用释放的汞→磁珠
的循环使用

吸附剂的应用技术路线 application



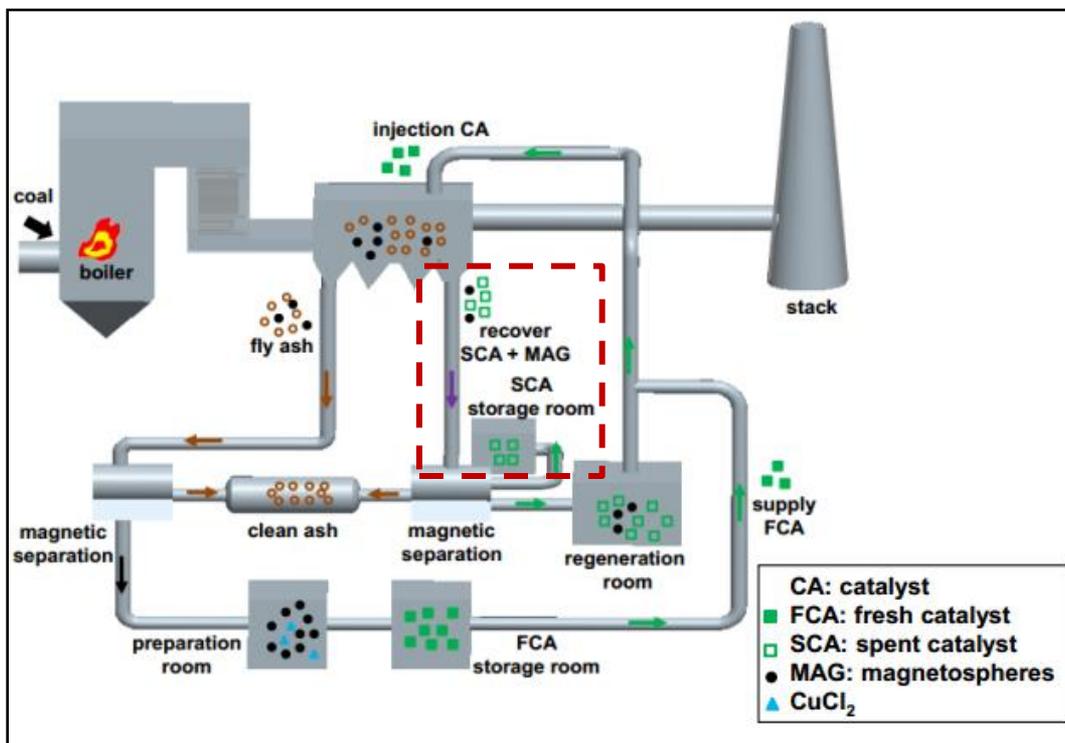
磁珠的磁选分离→磁珠催化剂的制备→将磁珠在电除尘器最后一级电场前
喷入烟气中捕获零价汞→除尘器将磁珠和细粒子飞灰从烟气中捕获→磁珠
再次从飞灰中磁选分离→磁珠活化/再生并回收资源化利用释放的汞→磁珠
的循环使用

吸附剂的应用技术路线 application



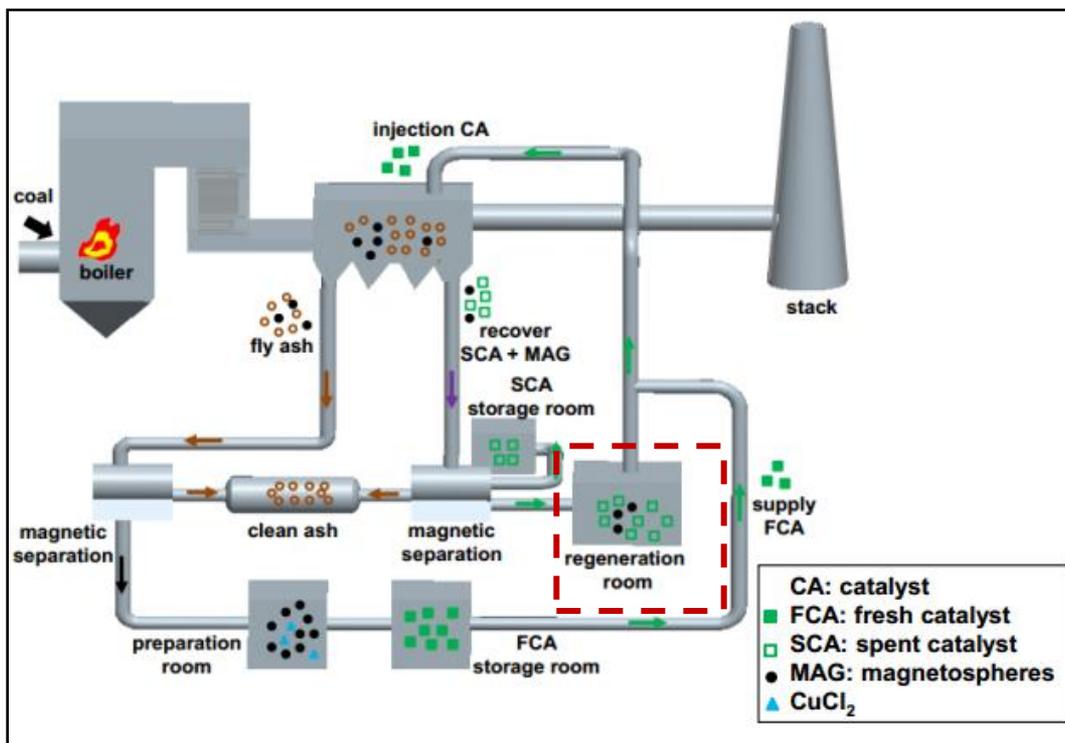
磁珠的磁选分离→磁珠催化剂的制备→将磁珠在电除尘器最后一级电场前
喷入烟气中捕获零价汞→除尘器将磁珠和细粒子飞灰从烟气中捕获→磁珠
再次从飞灰中磁选分离→磁珠活化/再生并回收资源化利用释放的汞→磁珠
的循环使用

吸附剂的应用技术路线 application



磁珠的磁选分离→磁珠催化剂的制备→将磁珠在电除尘器最后一级电场前
喷入烟气中捕获零价汞→除尘器将磁珠和细粒子飞灰从烟气中捕获→磁珠
再次从飞灰中磁选分离→磁珠活化/再生并回收资源化利用释放的汞→磁珠
的循环使用

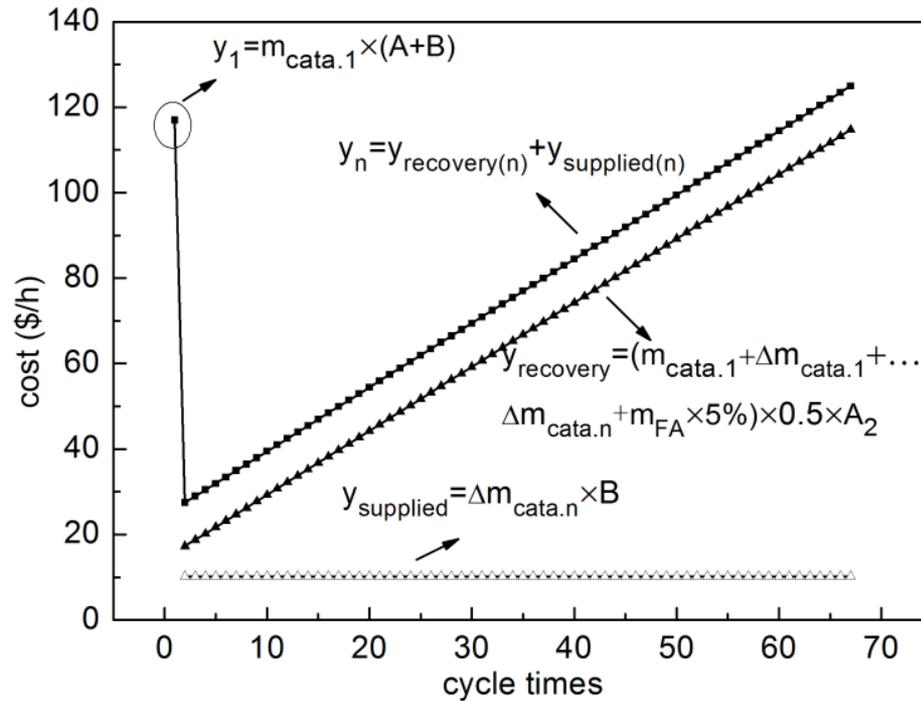
吸附剂的应用技术路线 application



磁珠的磁选分离→磁珠催化剂的制备→将磁珠在电除尘器最后一级电场前
喷入烟气中捕获零价汞→除尘器将磁珠和细粒子飞灰从烟气中捕获→磁珠
再次从飞灰中磁选分离→磁珠活化/再生并回收资源化利用释放的汞→磁珠
的循环使用

吸附剂的经济性分析 economic analysis

多次再生、循环使用下脱汞成本



- 吸附剂的再生循环使用降低了脱汞成本
- 吸附剂的脱汞成本在很大程度上取决于吸附剂的回收成本，因此，如何简单、有效的回收吸附剂是降低脱汞成本的关键。

结论 Conclusions

- 基于飞灰中磁珠合成了高效的、可循环汞吸附剂，系统表征了不同Cu负载量的吸附剂的物理化学特征。
- 深入分析了吸附剂脱汞性能的各影响因素，包括Cu负载量、反应温度、烟气成分等，获得了吸附剂的最佳负载量和反应温度。烟气成分如SO₂、NO等对吸附剂的脱汞性能没有明显的不利影响。
- 深入分析了吸附剂的脱汞反应机理，提出了汞与吸附剂上CuCl₂的反应路径。
- 基于吸附剂的脱汞反应机理，提出了吸附汞后失活催化剂的再生方法，深入分析了O₂和HCl的修复、再生温度、再生加热速率等对再生效率的影响，获得了最佳的再生工艺。
- 提出了吸附剂的工业应用技术路线，并进行了初步的经济性评估，与目前商业的活性炭喷射技术相比，该吸附剂能大幅降低脱汞成本。

Special Issue on “Mercury Emission and Control from Coal-derived Flue Gas” in International Journal of Coal Geology

Guest Editors

■ Yongchun ZHAO, Huazhong University of Sci. and Tech.
Email: yczhao@hust.edu.cn

■ Yong-Chil SEO, Yonsei University
Email: seoyc@yonsei.ac.kr

■ Herek L. CLACK, University of Michigan
Email: hclack@umich.edu



Special Issue on “Mercury Emission and Control from Coal-derived Flue Gas” in International Journal of Coal Geology

Covered Contents

- **novel technologies**
- **novel sorbents**
- **reports of newly demonstrated abatement efficiencies, costs, and implementation challenges**

Important Dates

Submission Deadline: January 31st, 2016

Acceptance Deadline: June 30st, 2016

请各位专家批评指正

谢谢！

Thank you for your attention