

垃圾焚烧烟气汞的治理技术与评价

张杰儒, 罗津晶, 牛 强

(厦门大学 环境科学研究中心, 福建 厦门 361005)

摘 要: 介绍了当前垃圾焚烧烟气中汞形态分布, 对利用现有设备脱汞、 Na_2S 喷射、吸附剂捕集等方法在烟气脱汞运用中的优缺点进行分析, 建立实验室规模的活性炭吸附-脱附系统, 对比氮气氛围不同活性炭对气态汞的吸附性能, 以更好地控制垃圾焚烧烟气中气态汞的排放行为。

关键词: 垃圾焚烧; 汞; 活性炭; 吸附性能

中图分类号: X701.2 文献标识码: A 文章编号: 1005-8206 (2012) 05-0034-03

Control Technologies and Evaluation of Mercury in Flue Gas of Waste Incineration

Zhang Jieru, Luo Jinjing, Niu Qiang

(Environmental Science Research Center, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005)

Abstract: The mercury speciation distribution in flue gas of waste incineration was introduced. The advantages and disadvantages of different ways on mercury controlling were analyzed, including using the existing equipment, Na_2S injection and sorbent trapping. A laboratory-scale activated carbon adsorption-desorption system was developed, and the adsorption properties of different activated carbon in nitrogen atmosphere were compared to control gaseous mercury in flue gas of waste incineration.

Key words: waste incineration; mercury; activated carbon; adsorption property

垃圾焚烧的汞排放是全球人为汞排放行为的重要来源^[1], 每年由垃圾焚烧所排放的汞约占总排放量的 8%^[2], 由于垃圾焚烧烟气中的汞污染物浓度较高, 在许多以焚烧为主要垃圾处理方式的发达国家, 垃圾焚烧曾一度是最大的人为汞排放源^[3]。在我国, 垃圾焚烧逐渐取代垃圾填埋, 1995 年垃圾焚烧排放的汞仅为 0.6 t, 而 2003 年就达到 10.4 t, 年均增速达到 40%。近年来, 许多学者针对焚烧过程中汞的排放特性以及污染控制技术开展大量研究。笔者着重介绍当前垃圾焚烧烟气汞污染物控制的主要技术, 并通过搭建小型实验台, 选取不同活性炭进行气态汞的吸附-脱附实验, 评价其吸附性能, 以便为垃圾焚烧烟气中汞污染物治理的工艺设计提供参考。

1 垃圾焚烧烟气汞的主要治理技术

欧洲与美国的垃圾中汞的含量为 2~5 $\text{g/t}^{[4]}$ 。在垃圾焚烧过程中, 随着焚烧炉膛温度的升高, 高挥发性的汞主要存在于烟气中^[5]。由于烟气中存在相对浓度较高的氯化氢成分, 大部分汞以 HgCl_2 的形式存在, 即烟囱排出的烟气中, Hg^0 占总汞的 15%~25%, HgCl_2 占总汞的 70%~80%。当前主要采用以下 3 种处理方式对汞污染物排放进行控制。

1.1 利用现有烟气污染控制设备脱汞

垃圾焚烧烟气中, 颗粒态的汞容易富集在焚烧飞灰表面, 从而被烟气净化系统中的布袋除尘

器捕集而脱除。布袋除尘器的除尘效率决定颗粒汞的脱除效率, 最高可达 99% 以上, 因此, 垃圾焚烧中的烟气净化装置可确保颗粒汞的高去除率。

HgCl_2 是焚烧烟气中汞的主要存在形态, 具有很强的水溶性, 由于半干法与湿法脱酸与除尘器联用工艺被广泛运用于垃圾焚烧过程的酸性气体脱除, 因而在湿法洗涤塔中, 几乎所有的 HgCl_2 都被碱性溶液所捕集^[6]。但利用烟气污染控制设备控制汞排放仍然存在问题: ①溶液中的 HgCl_2 稳定性难以控制, 因为石灰石洗涤器内存在不同种类的还原剂, 如硫化物、亚硫酸盐及部分二价金属离子等^[7], 当溶液中 Cl^- 浓度较低时, 可能有部分 HgCl_2 被还原为金属态的汞附着于管壁^[8], 最终溶液中的 HgCl_2 可能仅占初始浓度的 60%; ②增加了废水处置的难度, 由于溶液中溶有大量的汞化合物, 尽管当前加入絮凝剂能够将排放污水中的汞体积分数控制在极低的排放水平 (4.5×10^{-8} ~ 2.5×10^{-9}), 但有研究表明, 即使湖泊等水体中的汞体积分数小于 1×10^{-11} , 鱼类体内仍可能检出体积分数大于 5×10^{-7} 的甲基汞, 富集作用仍可能导致汞污染物对生物体造成损害^[8]; ③元素态的汞几乎不溶于水, 也难以在除尘器内被捕集。

因此, 除利用现有烟气控制设备脱汞外, 仍需要采取进一步的工艺控制焚烧烟气中汞污染物排放。

1.2 喷入 Na_2S 脱汞

由于 Na_2S 在烟气典型温度下能够与不同形态

收稿日期: 2012-04-09

的汞发生反应, 生成稳定性较好的化合物 HgS , 附着在飞灰表面被空气净化装置所捕集。当前有垃圾焚烧厂通过除尘器前喷射 Na_2S 对烟气中的汞污染物进行控制, 去除效率能够达到 73%~99%^[8]。但 Na_2S 喷射法也存在一些不足, Na_2S 能够与烟气中的酸性气体发生反应, 当烟道气氛为酸性时, 可能会生成有毒气体 H_2S , 造成二次污染; 附着于飞灰表面的 HgS 也增加了后续处置的难度, 因此 Na_2S 喷射法并没有得到广泛运用。

1.3 喷入活性炭等吸附剂脱汞

常见吸附剂包括活性炭、钙基吸收剂、贵金属吸附剂等, 在现场测试中均能对烟气中的汞起一定的吸附作用^[9]。活性炭由于比表面积大, 吸附速率快, 吸附容量大, 表面负载含氧官能团或卤族元素的活性炭能与烟气中不同形态的汞发生反应促进汞的吸附, 在烟气脱汞领域被广泛研究。

现场规模的测试表明, 喷射活性炭对烟气中汞污染物的脱除效率最高可达到 95%^[10], 其吸附机理通常认为是气体分子向碳基体扩散, 由于分子间范德华力的作用, 而将这些扩散来的分子保留在表面。在实际工况下, 影响活性炭吸附性能的因素很多, 垃圾成分、烟气组分、焚烧炉型、烟道温度以及活性炭的物理特征均能够对活性炭的吸附性能产生影响。在烟道典型温度 (120~160℃) 下, 普通活性炭对汞的脱除率较常温下显著下降, 为获得高于 90% 的去除率, 往往需要加大活性炭的用量, 提高治理成本。因此, 为节约开支, 同时获得更稳定高效的汞去除率, 国内外的许多研究集中在开发对烟气中汞具有选择性的高去除率的改性活性炭。

2 用于烟气汞治理的改性活性炭

2.1 硫元素改性活性炭

D. Karatza 等^[11]研究了载硫活性炭对 $HgCl_2$ 吸附性能的影响。当浸渍 Na_2S 浓度为 18.7% 时, 改性活性炭的穿透时间是原始活性炭穿透时间的 6 倍, 改性活性炭的吸附容量为 1.02 g/g。结果表明负载在活性炭表面的 Na_2S 并未直接与 $HgCl_2$ 发生化学反应, 而是增加了活性炭表面的活性位点, 从而提高活性炭对 $HgCl_2$ 的吸附容量。R. Yan 等^[12-13]研究了载硫活性炭对元素汞的吸附作用, 结果表明载硫改性活性炭在氮气氛围下表现出比其他商业活性炭更好的吸附性能。

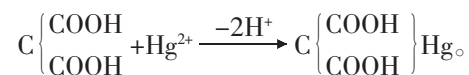
2.2 卤族元素改性活性炭

当前负载卤族元素改性活性炭的吸附性能更

多被运用在烟气中的元素汞脱除。E. J. Granite 等^[14]研究结果表明负载卤族元素 I、Cl 等能够极大地提高活性炭对元素汞的吸附性能, 改性活性炭的吸附容量比改性前提高 8~11 倍, 其中负载 I 元素的活性炭吸附容量为 4.8 mg/g, XPS 检测结果表明, 吸附后的汞完全以 HgI_2 的形态附着在活性炭的活性位点上。孙巍等^[15]研究结果表明负载 Br 显著提高活性炭对汞的吸附容量, 同时加快活性炭表面的吸附速率, 当载溴量为 0.33% 时, 吸附容量为改性前的 80 倍。

2.3 含氧官能团对活性炭吸附影响

M. Goyal 等^[16]对负载羧基的活性炭吸附 Hg^{2+} 后的样品进行分析, FTIR 结果表明活性炭上的羧基含量显著降低, 根据这一实验结果推出活性炭表面的羧基能够与 Hg^{2+} 发生如下反应, 从而达到脱除汞污染物的目的。



罗锦英等^[17]研究了负载含氧官能团对活性炭吸附元素汞的影响, 结果显示, 负载官能团显著增强活性炭的吸附容量, 羧基可能是活性炭吸附的中心位置, 活性炭表面的官能团对元素汞的吸附性能起明显的促进作用。

3 吸附性能评价

3.1 吸附-脱附系统

活性炭对气态汞的吸附性能主要取决于单位活性炭上所吸附的汞的容量。为评估活性炭的吸附性能, 本实验搭建了吸附系统, 见图 1。实验分为两步, 分别是固定床反应器上进行的气态汞吸附实验, 然后将吸附后的活性炭以 MA-3000 测汞仪进行脱附实验, 计算出单位活性炭上所吸附的汞含量, 以此评估改性活性炭的吸附性能。实验所用吸附系统由气态汞发生装置 (Hg^0 、 $HgCl_2$)、吸附反应器、恒温加热箱、尾气处理单元等组成。以高纯氮气为载气进行气态汞的吸附实验后, 将活性炭放入 MA-3000 测汞仪中进行脱附, 样品在加热单元中高温分解后全部的汞以元素汞的形式进入吸收单元, 在吸收单元中被金管捕集后以原子吸收的方法自动测定其吸附容量。

3.2 改性活性炭吸附性能评价

为评估不同改性活性炭对气态汞的吸附性能, 实验选取 3 种不同的活性炭, 分别是普通活性炭 AC、载溴改性活性炭 AC-Br 以及负载含氧官能团改性活性炭 AC-O, 对不同形态的气态汞进行吸

