

燃煤烟气脱汞吸附剂最新研究进展

刘杨先, 张 军, 盛昌栋, 张永春, 袁士杰
(东南大学能源与环境学院, 江苏南京 210096)

摘要:对燃煤烟气吸附脱汞法中碳基吸附剂,包括活性炭、活性炭纤维、飞灰、碳/油焦吸附剂的优缺点进行了对比分析,对相关的改进工作和最新研究成果进行了综述。此外,贵金属、金属氧化物和钙基吸附剂是良好的脱硝或脱硫材料,在对这些吸附剂的吸附机理和影响因素进行分析的基础上,对多种污染物同时脱除的可行性和相关研究成果进行了介绍;对许多用于提高其脱汞效率的方法进行了总结,最后对该领域今后的主要发展方向做了展望。

关键词:脱汞;吸附剂;燃煤烟气

中图分类号:TK16

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)11-0019-05

New research progress in sorbents for removal of mercury in coal-fired flue gas

LIU Yang-xian, ZHANG Jun, SHENG Chang-dong, ZHANG Yong-chun, YUAN Shi-jie

(School of Energy & Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: Some disadvantages and advantages of C-based sorbents used in the removal of mercury in coal-fired flue gas which includes activated carbons, activated carbon fibers, fly ash and carbon/petroleum cokes are analyzed, and a review of correlative new research and improvement work are also made. In addition, noble metals, metal oxides and Ca-based sorbents are promising materials for removal of nitrogen oxides or sulfur oxides, some correlative new research progress and feasibility work about simultaneous removal of contaminants in coal-fired flue gas are chiefly introduced after related mechanisms and influencing factors summarized. Some measures used for improvement of removal mercury efficiency are summarized. And the future directions in this field are also unfolded finally.

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

汞作为一种剧毒、高挥发性、在生物体内易于沉积且迟滞性长的物质,对人体健康和生态环境均具有相当大的危害性,如何有效控制燃煤烟气中汞排放是各国政府面临的一项重要任务。在当前的各种脱汞方法中,吸附剂脱汞法因其效率较高、技术相对较成熟而受到广泛关注^[1]。本文主要对近年来有关对传统吸附剂方面的改进工作以及一些新型吸附剂的最新研究进展情况进行了综述,并对各种吸附剂的优缺点以及该领域今后的主要发展方向做了展望^[2]。

1 碳基吸附剂

1.1 活性炭

活性炭(AC)吸附剂具有较高的汞吸附效率,是目前研究最为广泛的脱汞吸附剂。由于活性炭的非选择性吸附特性,烟气中的其他成分易于抢占活性中心,大大降低了活性炭的利用率。目前,许多学者主要通过用化学预处理等手段对活性炭进行改进以

提高其利用率。

燃煤烟气成分极为复杂,烟气中的硫化物、卤化物对活性炭的吸附活性均会造成重要影响,研究这些物质与活性炭之间的相互作用机理是提高活性炭利用率的重要措施之一。Uddin 等^[3]用模拟烟气对 SO₂ 的作用机理做了初步的研究,结果表明,在 H₂O 和 O₂ 存在下,300℃时,SO₂ 主要形成 H₂SO₄,与由 Hg⁰ 氧化而成的 HgO 反应生成 HgSO₄,促进了 Hg⁰ 的脱除;80℃时,SO₂ 则主要与 HgO 发生还原反应,使得 HgO 还原为 Hg⁰,阻碍了 Hg⁰ 脱除。与 SO₂ 的作用机理所不同的是,即使微量的 SO₃ 也会大大降低活性炭的吸附效率,这是因为 SO₃ 对活性炭表面吸附中心的吸附能力要比 Hg⁰ 强许多,因而抢占了大部分吸附中心,导致活性炭吸附效率下降,且 SO₃ 的浓度越高,活性炭的吸附率越低,但此时 SO₃ 在活性炭表面形成的具有氧化性的活性中心也逐渐增加,使得 Hg⁰ 氧化为 Hg²⁺ 比率略有增加,但总体上前者

收稿日期:2008-07-14

基金项目:国家自然科学基金国际合作项目(50721140649),华中科技大学煤燃烧国家重点实验室开放基金项目(200502)

作者简介:刘杨先(1984-),男,硕士生,liuyangxian1984@163.com;张军(1963-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为电厂污染控制,通讯联系人,junzhang@seu.edu.cn。

占了主要作用^[4-5]。因此,控制 SO_2 向 SO_3 转化是降低活性炭失活率的有效措施。Morimoto 等^[6]研究了 H_2S 的存在对活性炭的影响,结果显示,在 $80 \sim 150^\circ\text{C}$ 时, H_2S 首先与 O_2 或者 SO_2 反应生成单质 S, 而 S 单质最终与 Hg^0 形成 HgS , 从而强化了活性炭的化学吸附作用。

未经预处理的活性炭吸附效率较低,是因为汞在活性炭上的表面张力和接触角较大,不利于活性炭对汞的吸附,所以要求在活性炭表面引进新活性中心,常用的做法是用 Cl、S、I 等单质或者化合物对活性炭表面进行预处理,也有人用硫醇或者含碳高聚物来改性,取得了良好的效果^[7]。Leea 等^[8]分别在活性炭表面注入 HCl 和 KI 后发现,2 种卤化物的注入均能提高活性炭的吸附能力,但两者的作用机理明显不同:经 KI 修饰的活性炭吸附活性随温度升高而升高,而经 HCl 修饰的活性炭吸附活性随温度升高而下降。他们认为,前者与活性炭之间发生化学作用而结合,因而升温有利于化学反应的进行,而后者主要是物理吸附,升温导致部分修饰物挥发,不利于活性炭的吸附作用。Uddin 等^[3]则发现经 SO_2 或 H_2SO_4 预处理后活性炭的吸附活性也有显著提高。高洪亮等^[9]则采用活性 MnO_2 浸渍、 FeCl_3 浸渍以及渗硫等方法对活性炭进行预处理后得到改性活性炭,与原活性炭吸附剂相比,改性活性炭吸附剂对汞吸附能力有较大提高,他们认为其原因在于其吸附过程中除了物理吸附外还发生了化学吸附。

对活性炭进行化学处理虽然可以提高活性炭的利用率,但用化学方法进行预处理同样会使得活性炭的应用成本增加,使活性炭进行大规模实际应用受到了限制^[10]。

1.2 活性炭纤维

活性炭纤维(ACF)具有发达的孔结构和大比表面积,污染物分子容易直接扩散到微孔中,大量微孔可以得到充分利用,其吸附效率较传统活性炭颗粒高 2~3 个数量级,因此可以用于汞的高效吸附脱除。在对活性炭纤维用硫酸进行预处理后可以提高其表面的吸附活性中心数,促进了活性炭纤维对汞的脱除能力^[11]。

曾汉才等^[12]分别对原始的聚丙烯腈活性炭纤维(ACF_1)、经过稀硫酸和 NH_3 溶液催化处理的聚丙烯腈活性炭纤维(ACF_2)以及原始的黏胶基活性炭纤维(ACF_3)进行脱汞对比实验,结果显示, ACF_3 的吸附效果最好,而 ACF_2 的吸附效果要高于 ACF_1 ,这是由于 ACF_3 的比表面积最大而且微孔最多,物理性

能最好,其表面的氧化性 C=O 官能团最多,增加了氧化活性中心,而 ACF_2 经过预处理后的氧化官能团 C=O 与 C-H 均增加,有利于汞的脱除。Nabais 等^[13]用 S 粉和 H_2S 对丙烯酸纤维分别进行预处理后得到的吸附剂活性均具有明显的提高,活性炭纤维对 H_2S 的负载量要比 S 粉小,而前者的脱汞效率却更高。

1.3 飞灰吸附剂

目前,活性炭吸附法的成本依然很大,大多数企业很难承受。燃煤过程中产生的飞灰对汞具有较好的吸附活性,它的廉价性引起了许多研究人员的关注。飞灰的吸附性主要来源于 2 个方面:一个是飞灰中未燃尽碳的吸附作用;另一个是燃煤中存在的各种无机化合物的催化作用。由于飞灰成分的复杂性,不同飞灰的脱汞特性具有较大的差异,产生这种现象的原因有很多,未燃尽碳颗粒含量和面积特性、飞灰所处环境和来源以及所含无机元素类型等因素均会对飞灰吸附剂的性能造成重要的影响^[14]。Thomas 等^[15]发现钙对飞灰吸附剂的活性具有明显的影响,两者之间的协同作用强化了飞灰吸附剂的活性。López-Antón 等^[16]对处于不同气氛中的飞灰吸附性能做了研究,结果显示,不同的烟气成分会对飞灰的吸附能力造成重要影响,飞灰在普通烟气中的吸附性能要比在煤气化烟气中强,而活性炭的吸附性能则不受该条件的影响,处于 PCC 电站烟气中的飞灰的脱汞效率要高于 PBC 电站烟气中的飞灰脱汞效率,这主要是由于 PBC 电站烟气中的飞灰结构特性发生了很大变化,影响了吸附性能。

目前,飞灰的吸附效率较低,难以满足最终的脱汞要求,不少学者提出了相应的改进方法,以提高其吸附效率,常用的方法是用卤化物对飞灰进行预处理。Bake 等^[17]分别用 Cl、S、I、Br 等元素对飞灰进行预处理,使得飞灰的吸附活性有了较大的提高。Bake 等^[18]还用 CO_2 对燃烧后的石油飞灰进行活化处理,然后在飞灰上注入 S 元素,对处理后的飞灰吸附剂表面形态特征观察后发现, CO_2 的活化作用增大了吸附剂表面积,有助于吸附效率的提高, S 元素的注入增加了飞灰表面的活性中心,进一步强化了飞灰的吸附性能。由于飞灰的成本要比活性炭低得多,使得其成为非常有应用前景的吸附剂。目前,鉴于飞灰成分的复杂性,各种无机物对脱汞效率的催化作用机理尚不清晰,因此应该加强这方面的研究工作。

1.4 碳/油焦吸附剂

碳/油焦是能源与化工产业的常见副产品,具有来源广泛和价格低廉等优点,如果能用该类物质作为脱汞吸附剂,将有助于解决活性炭吸附剂带来的价格高昂以及不易实现大规模工业化的不足。

Lee等^[19]开发了一种石油焦吸附剂并进行了脱汞实验,结果显示,石油焦在未经处理时几乎没有脱汞能力,但在经过高温裂解后,石油焦表面积大幅度增加,内部的硫元素得以分布均匀,脱汞效率能达到同条件下活性炭的65%,但前者的成本要低很多,比活性炭具有更加明显的工业应用优势。童新等^[20]用浓HNO₃和H₂O₂对活性炭焦进行氧化改性,结果显示,改性后的活性炭焦对汞的吸附能力明显增强。熊银伍等^[21]利用KClO₃和KCl改性剂对活性炭焦表面进行处理,发现含Cl化合物改性剂极大地促进了脱汞能力,对其化学吸附机理深入分析后表明,C=O官能团在吸附脱汞过程中起到非常重要的作用,随着吸附反应温度的升高,物理吸附作用降低而化学吸附作用上升。

2 钙基吸附剂

钙基吸附剂,如Ca(OH)₂对Hg²⁺的吸附效率可达到85%;CaO同样也可以很好地吸附Hg²⁺,但对于Hg⁰的吸附效率却很低。目前主要从2个方面进行尝试:一方面是增加吸附剂的活性中心;另一方面是向吸附剂中加入氧化剂,将Hg⁰氧化为Hg²⁺后再进行脱除。Song等^[22]研究了SO₂气体对钙基吸附剂脱汞特性的影响,研究发现,SO₂明显提高了钙基吸附剂的脱汞效率,他们认为,SO₂能够在钙基吸附剂表面形成许多活性中心,促进了吸附剂对Hg⁰的吸附。Jennifer等^[23]发现,SO₂与SeO₂均能够促进吸附剂的吸附性能,但HCl气体则对吸附剂脱除Hg²⁺起了明显的抑制作用。任建莉等^[24]也发现,当SO₂存在时,单质汞的脱除效率可增加15%~20%,30min内汞吸附量可增加50%以上,而且吸附作用在较高温度下更有利,其原因在于SO₂同钙基吸附剂之间发生了化学反应,在钙基物质表面产生了活性中心,有利于提高对Hg⁰的捕捉效率,化学吸附起了主要作用。

此外,鉴于钙基吸附剂对Hg⁰吸附能力的不足,许多学者提出采用钙基吸附剂和氧化催化剂协同脱除Hg⁰的思路,其基本原理是:催化氧化剂首先将Hg⁰氧化为Hg²⁺,随后钙基吸附剂即对其进行吸附脱除,从而弥补了钙基吸附剂单独使用时对Hg⁰脱

除效果低下的不足。由于钙基吸附剂来源广泛,价格低廉,同时又是脱除烟气中硫氧化物的有效脱除剂,如果能够在除汞方面取得一定突破,那么将会在同同时脱除多种污染物方面有重要意义。文献[25-27]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污染物同时脱除起到重要的指导作用。目前,如何加强钙基吸附剂协同催化氧化剂对Hg⁰的脱除能力,成为实现同时脱硫脱汞的技术关键和研究热点。

3 贵金属吸附剂

许多学者发现,Pd、Pt、Au、Ir等贵金属元素对汞均有良好的吸附能力,吸附剂仅通过提高温度即可获得再生,而捕获的汞可以获得回收利用,无二次污染。Poulston等^[28]对负载型Pd与Pt的脱汞性能做了研究,结果显示,Pd/Al₂O₃与Pt/Al₂O₃均具有良好的吸附活性,Pd/Al₂O₃的脱汞效率要比Pt/Al₂O₃强,两者的脱汞效率均随着负载量的增加而增加,随着温度升高而下降,经检测发现,Hg在金属表面主要以固态形式溶于贵金属表面,升温后即可对捕获的汞进行回收利用。

4 金属氧化物吸附剂

许多吸附剂对Hg²⁺吸附能力较好,但对Hg⁰的吸附能力较差,限制了燃煤烟气的脱汞效率。近来,不少学者尝试在H₂S存在时用金属氧化物进行Hg⁰的脱除实验研究。例如Wu等^[29]以Fe(NO₃)₃·9H₂O作为活性先驱物、NH₃作为沉淀溶液,用沉淀法制备了负载型氧化铁吸附剂(Fe₂O₃/TiO₂),并研究了其在H₂S、CO、O₂、H₂、N₂、H₂O气氛中的脱汞效率。他们发现,H₂S气体对氧化铁吸附剂的脱汞效率起着至关重要的作用,H₂S在氧化铁表面首先被催化氧化为S_{ad},而S_{ad}与Hg⁰反应生成HgS,达到Hg⁰脱除的目的。Wu等^[30]随后又研究了HCl气体对H₂S存在时Fe₂O₃、Fe₂O₃/TiO₂、Fe₂O₃-Ca(OH)₂、FeS₂等铁基吸附剂脱汞效率的影响,结果表明,HCl的存在抑制了Fe₂O₃的脱汞能力,而对其他3种铁基吸附剂没有影响。

Mei等^[31]首次使用NH₄Cl(摩尔分数50%)和NH₄Br(摩尔分数40%)溶液向Co₃O₄中注入氮原子(N)制备了N-Co₃O₄吸附剂,实验观察发现,N-Co₃O₄吸附剂的比表面积和脱汞能力均有显著

提高,他们认为是 N 取代了 Co_3O_4 中的 O 后激发了 Cl^- 和 Br^- 对 Hg^0 的氧化能力,提高了 Co_3O_4 吸附剂的脱汞效率和抗硫能力。由于金属氧化物的比表面积有限,用活性炭作为载体可以为其提供较大的比表面积,从而提高活性金属吸附剂的脱汞效率。Meia 等^[32]用活性炭分别负载 Co_3O_4 、 MnO_2 、 CuCoO_4 得到 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 、 MnO_2/AC 、 CuCoO_4/AC 负载型吸附剂,并对它们的脱 Hg^0 能力做了对比研究。结果显示, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 的脱 Hg^0 能力最强,而 MnO_2 和 CuCoO_4 对活性炭具有分解性,使得 MnO_2/AC 和 CuCoO_4/AC 的脱 Hg^0 能力受到抑制。由于 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 与 MnO_2/AC 在 SO_2 存在时极易中毒,难以获得实际应用。因此为 CuCoO_4 寻找合适的大比表面载体是提高其脱 Hg^0 能力的可行办法。

Straube 等^[33]对 SCR- NH_3 系统中催化剂 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 的吸附脱汞性能做了测试,结果表明, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 对 Hg^0 和 Hg^{2+} 具有良好的吸附效果,汞在 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 表面以化学吸附形式($\text{Hg}-\text{O}$)被吸附,然后可以用醋酸和盐酸的混合稀溶液进行冲洗后即可对汞进行回收利用。研究还表明,低浓度 HCl 能促进汞的脱除,但高浓度 HCl 气体则不利于汞的吸附脱除,这是由于 HCl 易于在催化剂作用下被 O_2 氧化为 Cl_2 的缘故, SO_2 和 NH_3 对汞的吸附效率的影响甚微。Lei 等^[34]发现低温 SCR- NH_3 系统的 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 催化剂也具备良好的脱汞效果,而且同样以化学吸附形式($\text{Hg}-\text{O}$)对汞进行吸附脱除。以上均显示了用 SCR- NH_3 系统进行同时脱硝脱汞是现实可行的,这对利用现行的脱硝设备进行脱汞改造具有重要意义。由于 SCR- NH_3 系统的反应机理和动力学十分复杂,汞的加入对催化剂的脱硝效果造成的影响尚不清楚,相关的研究工作还不够深入,需要加强该方面的研究。

5 矿物类吸附剂

矿物类吸附剂由于具有储量丰富、价格低廉、对环境无毒无害等优点而备受人们关注,包括沸石、蛭石、黏土、高岭土、膨润土、硅土、钒土、麦饭石、铝土矿、海泡石等。这些物质本身虽然吸附性能不高,但是经过改性处理后,吸附性能会大大提高,是寻找廉价吸附剂的一种重要选择。

黏土本身的脱汞活性有限,然而用化学手段进行预处理或加入其他活性成分则可以有效提高吸附剂的活性。Lee 等^[35]在黏土中掺杂了一定比例的

CuCl_2 后发现, CuCl_2 -黏土的脱汞效率较单纯的黏土有较大提高,而且吸附剂对 SO_2 和 Hg^0 均表现出良好的催化吸附能力,是一类具有良好应用前景的同时脱硫脱汞吸附剂。Sandhya 等^[36]则在小型固定床实验台上对丝光沸石的脱汞性能进行了测试,结果表明,丝光沸石具有良好的脱汞性能,但其活性极易受到 SO_2 、 NO_x 、温度以及入口汞浓度的影响,吸附活性不太稳定。因此,需要通过化学手段对其进行处理,以提高其稳定性。

Li 等^[37]则在小型固定床实验台上开展天然沸石膨润土和蛭石及其化学改性剂作为吸附剂脱除气态汞的实验研究。结果显示,经 NaCl 溶液改性后的钠型沸石对汞的吸附能力有所提高,但与活性炭相比还有一定差距,未经处理的膨润土和蛭石的吸附能力较差,但对膨润土和蛭石利用表面活性剂改性后,其单位吸附量均有所增加,对单质汞的吸附均呈现明显非线性,主要靠表面物理吸附作用。用 MnO_2 、 FeCl_3 对矿石样品进行化学改性后,吸附时间大为延长。他们认为,此时的吸附过程不再是单纯的物理吸附,而在吸附剂表面发生的化学反应强化了吸附剂的吸附能力,因此可进一步通过改变化学浸渍试剂继续提高改性吸附剂的吸附能力。

目前,用矿物类作为脱汞吸附剂方面的研究还刚起步,与传统的活性炭等吸附剂相比,矿物类吸附剂的脱汞效率并不占优势,然而,这些材料在我国储量大都非常丰富,若能在效率和脱汞机理等研究方面有所突破,将会极大地促进烟气汞污染控制事业的发展。

6 结语

活性炭具有较高的脱汞效率,但利用率低,用卤化物或硫化物处理后能有效提高活性炭利用率,但成本会继续提高,仍然难以实现大规模工业化,而且活性炭的不当使用可能会降低飞灰的可利用性。飞灰的吸附效率不如活性炭好,但其成本低,用卤化物或者硫化物进行改性后效率有明显提高,是一类有工业应用前景的吸附剂。钙基吸附剂对 Hg^{2+} 的吸附效率较高,但对 Hg^0 的脱除效率很低,可以结合氧化催化剂进行协同脱除。此外,钙基吸附剂可以同时脱硫,如果在脱汞方面的研究有所突破则有利于利用现有的湿法脱硫装置进行同时脱硫脱汞。贵金属及金属氧化物对汞的吸附具有较强的选择性,同时能够将 Hg^0 氧化为易于脱除的 Hg^{2+} ,此外,许多贵金属及金属氧化物在 SCR 系统中具有良好

的脱硝性能,在脱汞方面的研究若能有所进展,这对于利用现有的SCR系统进行同时脱硝脱汞甚至同时脱硫脱汞打下坚实的基础,目前应将重点放在多种污染物同时脱除的相互影响机理研究方面。矿物类材料,例如黏土或者沸石等材料在我国储量丰富,是一类十分经济的吸附剂,可以通过化学处理手段对其进行适当改性,克服其效率较低等不足,充分利用其价格低廉、来源广泛等优势。目前,几乎各种吸附剂在相关反应机理和动力学理论方面均无一致理论,需要加强该方面的研究,为实践应用提供理论指导。

参考文献

- [1] 赵毅,于欢欢,贾吉林,等.烟气脱汞技术研究进展[J].中国电力,2006,12:59-63.
- [2] Revata S H, George C C. Antheranking low cost sorbents for mercury capture from simulated flue gases[J]. American Chemical Society, 2007, 6:3249-3258.
- [3] Uddin M A, Yamada T, Ochiai R, *et al.* Role of SO₂ for elemental mercury removal from coal combustion flue gas by activated carbon[J]. Energy & Fuel, 2008, 3:454-460.
- [4] Granite P A. Impact of sulfur oxides on mercury capture by activated carbon[J]. Environment Science Technology, 2007, 41:6579-6584.
- [5] Presto A A, Granite E J. Further investigation of the impact of sulfur oxides on mercury capture by activated carbon[J]. Ind Eng Chem, 2007, 46:8273-8276.
- [6] Morimoto T, Wu S, Uddin M A, *et al.* Characteristics of the mercury vapor removal from coal combustion flue gas by activated carbon using H₂S[J]. Fuel, 2005, 84:1968-1974.
- [7] Zhuang Y, Thompson J S. Impact of calcium chloride addition on mercury transformations and control in coal flue gas[J]. Fuel, 2007, 86:2351-2359.
- [8] Leea S J, Seo Y C, Jurng J, *et al.* Removal of gas-phase elemental mercury by iodine-and chlorine-impregnated activated carbons[J]. Atmospheric Environment, 2004, 38:4887-4893.
- [9] 高洪亮.改性活性炭对模拟燃煤烟气中汞吸附的实验研究[J].中国电机工程学报,2007,8:26-31.
- [10] Jones A P, Hoffmann J W, Smith D N, *et al.* Mercury control technology field testing program: Preliminary economic analysis of activated carbon injection[J]. Environment Science Technology, 2007, 41:1365-1371.
- [11] Nabais J M, Peter J M, Manuela R C, *et al.* Adsorption of aqueous mercury(II) species by commercial activated carbon fibres with and without surface modification[J]. Energy Fuels, 2007, 3:199-215.
- [12] 曾汉才,王欣,李松柳,等.活性炭纤维脱除燃煤烟气中汞的实验研究[J].华中科技大学学报,2006(7):1-4.
- [13] Nabais J V, Carrott P J M. Mercury removal from aqueous solution and flue gas by adsorption on activated carbon fibres[J]. Applied Surface Science, 2006, 252:6046-6052.
- [14] Suárez-Ruiz J C, Hower G A, Thomas A, *et al.* Hg and Se capture and fly ash carbons from combustion of complex pulverized feed blends mainly of anthracitic coal rank in spanish power plants[J]. Energy Fuels, 2007, 21:59-70.
- [15] Thomas G, Heng B. Quantitative prediction of Hg-capture enhancement by calcium[J]. Air and Waste Management Association, 2006, 1:327-347.
- [16] López-Antón M A, Díaz-Somoano M. Retention of elemental mercury in fly ashes in different atmospheres[J]. Energy Fuels, 2007, 21:99-103.
- [17] Bake J I, Eum H M. Sorbent for removal of mercury from combustion flue gas, contains activated heavy oil fly ash impregnated with preset amount of sulfur, iodine, bromine and/or chlorine[J]. Fuel, 2008, 86:367-374.
- [18] Bake J I, Yoon J H, Lee S H, *et al.* Removal of vapor-phase elemental mercury by oil-fired fly ashes[J]. Ind Eng Chem, 2007, 46:1390-1395.
- [19] Lee Y, Rhim Y J. Carbon-based novel sorbent for removing gas-phase mercury[J]. Fuel, 2006, 85:219-226.
- [20] 童新,王军辉.氧化改性活性炭吸附游离态汞[J].中国环保产业,2007(12):52-54.
- [21] 熊银伍,杜铭华,步学鹏.改性活性炭脱除烟气中汞的实验研究[J].中国电机工程学报,2007,35:17-25.
- [22] 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.
- [23] Jennifer W, Erdem S. Adsorption of trace elements and sulfur dioxide on Ca-based sorbents[J]. International Pittsburgh Coal Conference, 2006, 17:125-131.
- [24] 任建莉,周劲松,骆仲决,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,2006,5:557-561.
- [25] 王乾,段钰锋,吴成军,等.燃煤电厂脱硫系统的脱汞特性研究[J].锅炉技术,2008(1):69-76.
- [26] 杨宏灵.电站烟气脱硫装置的脱汞特性试验[J].动力工程,2006(4):554-558.
- [27] 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(1):64-69.
- [28] Poulston S, Granite E J, Pennline H W, *et al.* Metal sorbents for high temperature mercury capture from fuel gas[J]. Fuel, 2007, 86:2201-2203.
- [29] Wu S J, Uddin M A, Sasaoka E, *et al.* Characteristics of the removal of mercury vapor in coal derived fuel gas over iron oxide sorbents[J]. Fuel, 2006, 85:213-218.
- [30] Wu S J, Ozaki M M, Uddin A, *et al.* Development of iron-based sorbents for Hg⁰ removal from coal derived fuel gas: Effect of hydrogen chloride[J]. Fuel, 2008, 87:467-474.
- [31] Mei Z J, Min S Z, Wang W H, *et al.* Novel sorbents of non-metal-doped spinel Co₃O₄ for the removal of gas-phase elemental mercury[J]. Environment Science Technology, 2008, 42:590-595.
- [32] Meia Z, Shen Z M, Zhao Q J. Removal and recovery of gas-phase element mercury by metal oxide-loaded activated carbon[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152:721-729.
- [33] Straube S, Hahn T, Koeser H, *et al.* Adsorption and oxidation of mercury in tail-end SCR-DeNO_x plants: Bench scale investigations and speciation experiments[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 79:286-295.

表1 酸性氧化电位水的应用^[17-21]

领域	具体应用
医疗	手消毒、内窥镜消毒、病房空气消毒、血液透析机、清洗口腔、治疗口腔溃疡、阴道炎、特异性皮炎、擦伤、切伤、压疮、烧伤、术创、坏疽等
农业	碱性土壤改良、减农药栽培(水稻、水果、蔬菜)、温室大棚管理
食品	大豆、大米、蔬菜、草莓、葡萄、梨、土豆、番茄、猪肉、胡萝卜、甜椒、菠菜、茼蒿、芫荽叶、香肠、火腿、鸡蛋、牛奶
水产	鱼、水产品器械
畜产	大幅度提高牲畜的自身免疫和抗病毒能力
其他	空气消毒、草坪消毒

2 制备研究进展

2.1 制备原理

EOW 制备通常是在特制的离子膜电解槽中, 添加一定浓度的食盐水(质量浓度小于 1.0 g/L), 在一定电流密度下进行电解。这样在阳极侧得到酸性氧化电位水, 其主要成分为氯气、次氯酸、次氯酸根、盐酸、溶解氧和臭氧等。其原理是: 阳极主要发生析氯反应、析氧反应。另外, 在阴极侧产生碱性电位水, 其 pH 大于 11.0, ORP 值小于 -900 mV, 其主要成分为氢气和稀氢氧化钠溶液, 具有很强的清洗作用。其阴极反应主要是析氢反应, 反应原理如图 1 所示。

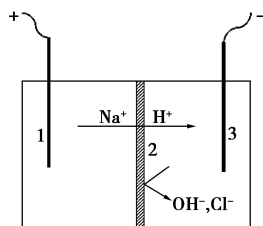
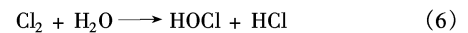
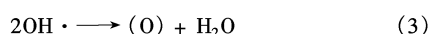
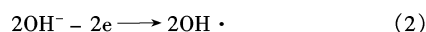
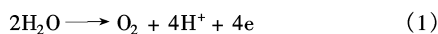
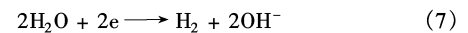


图1 酸性氧化电位水制备过程

阳极反应:



阴极反应:



2.2 制备工艺研究

目前对 EOW 制备工艺的研究报道较少, 2003 年 Hsu^[22]首次探讨了流速、盐浓度和温度对 EOW 制备的影响; 同期笔者所在课题组在国内率先开展酸性氧化电位水制备工艺的研究^[22-25], 详细地研究了电解质浓度、电解质种类、电流密度、电解时间、电极间距、离子膜种类和电解方式等对酸性氧化电位水制备的影响。近年来, 国内庄琳懿^[21]、黄少丽^[26]、杨敏^[27]和董铁有^[28]等也对酸性氧化电位水制备影响因素进行了研究, 下面从电极材料、离子隔膜和工艺优化 3 个方面来介绍。

2.2.1 电极材料的研究

对电极材料的研究主要集中于阳极材料的研制。研究表明, 钛铱合金电极比纯钛电极延长了极板的使用寿命, 能大大改善极板的腐蚀、极化和结垢问题, 提高电解效率^[26]。钛基涂钉铱(高铱含量) DSA 阳极电解效率较高, 其产生有效氯质量浓度为 24.7 ~ 37.6 mg/L, 而铂电极产生有效氯质量浓度仅为 3 mg/L^[27]。此外, 网状电极电解制备 EOW 的 pH 几乎都低于平板电极, 而 ORP 值则比较接近, 总氧化物量大都低于平板电极, 单位能耗仅为平板电极的 44%^[21]。这是由于网状电极的结构更有利于气泡的逸散, 从而使电极活性面积保持不变, 消除气泡效应。笔者所在课题组也对电极材料进行了详细研究, 开发出析氯电位低、又具有一定析氧电位的新型二元氧化物阳极材料, 该阳极材料电解产生有效氯质量浓度为 40 ~ 100 mg/L, 而铂电极电解产生有效氯质量浓度仅为 10 mg/L, 所以大大提高电解效率, 降低能耗。另外, 笔者所在课题组也对电镀铂电极进行了改性修饰, 改性后的铂电极的有效氯含量提高了 1 倍; 此外也对阴极电极材料进行了研究, 发现利用纯钛电极代替铂电极和氧化物电极不会影响

(上接第 23 页)

- [34] Lei J, Sreekanth P M, Smirniotis P G, *et al.* Manganese oxide/titania materials for removal of NO_x and elemental mercury from flue gas[J]. Energy Fuels, 2008, 10. 1021/ef700533q.
- [35] Lee S S, Lee Y, Keener T C, *et al.* Novel sorbents for mercury emissions control from coal-fired power plants[J]. Journal of the Chinese Institute

of Chemical Engineers, 2008, 39: 137 - 142.

- [36] Sandhya E. Gas-phase mercury adsorption rate studies[J]. American Chemical Society, 2007, 2: 852 - 857.
- [37] Li R J, Zhou J S, Hu C X, *et al.* Application of novel sorbents for mercury vapor removal from simulated flue gases[J]. Chinese Society of Electrical Engineering, 2007, 2: 48 - 53. ■