

环境科学、安全科学

低温热解析对氧化铝系废弃脱汞剂中汞的回收

严启团¹ 李森^{2,3,4*} 王淑英¹ 韩中喜¹ 唐楚寒² 李璐²

(中国石油勘探开发研究院廊坊分院¹, 廊坊 065007; 贵州美瑞特环保科技有限公司², 贵阳 550001;
贵州省植物园³, 贵阳 550004; 中国科学院地球化学研究所⁴, 贵阳 550081)

摘要 天然气脱汞净化工艺中产生的含汞废物,通常采用高温热解析(温度在800~1 000 °C之间)回收其中的汞。这项技术存在一定的劣势,例如高温加热需要花费高成本,还可能破坏像脱汞剂这类材料的性质,导致失去再生性能。为克服这些缺点,研发出更加适合的低温热脱附回收技术,该技术加热温度250~350 °C之间,并且在350 °C下汞回收率可达到99.8%以上。

关键词 低温热脱附 脱汞吸附剂 硫化铁 硫化汞 再生利用
中图分类号 X74; **文献标志码** B

含汞污水常添加硫化物进行处理,导致大量硫化汞最终沉淀在污泥中^[1-3]。另外含汞天然气的净化也常采用金属硫化物吸附剂^[4-6]。对于上述产生的含硫化汞废物的处置常采用高温热脱附,加热至800~1 000 °C之间,然后通过冷凝回收汞蒸汽^[7,8]。该方法运行成本高,回收率低,且高温会导致吸附剂不能再生。一些研究报告曾提出像在花岗岩这类含有机物少的岩石中,水银化合物会容易变的不安定,在200~210 °C低温加热下蒸发开始。针对含硫化汞,在250~350 °C温度下加热开始蒸发汞,并进行回收,在热脱附过程中添加催化剂可快速充分回收汞,同时吸附剂脱汞后也可再利用。介绍了室内基础研究的技术原理以及相关参数,为后期产业化提供支撑。

1 材料与方 法

1.1 装置和器具

本次实验采用的加热实验系统在沿用以往研究经验以及事例的基础上(例如加热温度、空气/载气进入的流量、装置内压力等调节方法相同),改良的新的加热体系,净化处理反应系统如图1所示。

图1中系统是从北京科伟永兴仪器有限公司采购的特制马弗炉,并且又自行进行了相应改装及组合,使温度可控制在0~1 000 °C,进气风量



图1 低温热解脱汞处理实验装置及尾气脱汞系统
Fig. 1 Experimental system of low-temperature thermal desorption of containing mercury waste and gas cleaning

控制为0~60 L/h,马弗炉为密封且装置内可形成正负压环境。低温热脱附实验的目的是探索低温热脱附技术对含硫化汞废弃脱汞剂具有最佳除汞效率的温度和时间等条件,并且要研究热脱附前后脱汞剂理化性质的变化,尽可能实现脱汞剂的再生。

加热前后污染物中总水银采用F732-VJ型冷原子吸收测汞仪进行定量分析,各样品中元素分析采用X射线荧光光谱仪及X射线光电子能谱仪谱图测试,结晶构造采用XRD以及扫描电镜+能谱测定。

1.2 材料

1.2.1 热解处理对象

实验中选取了不同的含硫化汞固体废物如表1所示。

2016年7月6日收到

*通信作者简介:李森,男,副研究员。研究方向:油气田含汞污染物防治。E-mail: 546679924@qq.com。

表 1 实验中所用含硫化汞固体废物简介
Table 1 Characteristics of containing mercury sulfide solid waste

编号	名称	来源	主要汞形态	备注
1	含硫化汞污泥	PVC 行业含汞污水处理化学除汞及絮凝沉淀污泥	硫化汞	絮凝过程中添加的是美瑞特絮凝剂, 主要成分五大连池火山灰(二氧化硅等)、氧化铝(三氧化二铝)、氧化钠、氧化钾、钙以及其他。另外由于 PVC 生产企业还添加了硫化钠和硫酸亚铁作为除汞化学药剂, 所以还存在硫化钠以及硫化亚铁等成分
2	含硫化汞废弃脱汞剂	天然气气相脱汞后的废弃脱汞吸附剂	硫化汞及单体汞	AxTrap273 主要成分还包括 CuS/Al ₂ O ₃

对于含硫化汞污泥及废弃脱汞剂取样后在室内通风干燥, 干燥后的含水比在 10% 以下。由于 Ax-Trap273 直径为 1.4~2.8 mm, 所以采用筛分法统一样品粒径为 1.5~2 mm 后直接用于实验。

对于含硫化汞污泥及废弃脱汞剂样品采用 ICP-MS、原子荧光光度计以及 X 射线荧光光谱仪对其中元素进行测定分析, 含硫化汞污泥结果如表 2 所示, 废弃脱汞剂结果如表 3 所示。

表 2 实验中所用含硫化汞污泥元素含量
Table 2 Contents of elements in containing mercuric sulfide sludge

序号	元素名称	含量/%
1	Na	2.07
2	Mg	4.46
3	Al	3.46
4	K	0.52
5	Ca	1.56
6	Mn	0.09
7	Fe	3.75
8	Hg	24.65
9	S	14.78
10	Si	15.52
11	其他	28.78

表 3 实验中所用废弃脱汞剂成份含量
Table 3 Characteristics of waste mercury absorbent used in the experiment

序号	含有元素	存在形态	含量/%
1	Al	Al ₂ O ₃	37.13
2	Cu	CuS、Cu ₂ S	11.42
3	S	CuS、Cu ₂ S、HgS	4.23
4	Hg	HgS	5.446
5	其他	—	8.744

1.2.2 其他试剂

活性炭为载体的含氯化汞废触媒由贵州银星集团贵州重力科技环保有限公司提供, 其中汞含量在 2% 左右。3 种硫化盐分别为硫化铁、硫化镁以及硫化钙, 以及 3 种氯化盐分别为氯化铁、氯化镁及氯化钙。MERIT-G 絮凝剂由贵州美瑞特环保科技有限公司提供。

1.3 样品系列

1.3.1 单纯氯化汞废触媒

精确称取(10.00 ± 0.012) g 废弃脱汞剂样品, 向各样品中分别添加等量的氯化铁催化剂。

1.3.2 单纯含硫化汞污泥 + 催化剂

精确称取(10.00 ± 0.012) g 废弃脱汞剂样品, 向各样品中分别添加等量的不同种类催化剂, 如氯化铁、氯化镁、氯化钙、硫化铁、硫化镁以及硫化钙。

1.3.3 单纯废弃脱汞剂 + 硫化铁催化剂

精确称取(10.00 ± 0.012) g 含硫化汞污泥样品, 向其中添加不同量的硫化铁催化剂。

1.3.4 单纯废弃脱汞剂 + 硫化铁 + MERIT-G 絮凝剂

精确称取(10.00 ± 0.012) g 废弃脱汞剂样品, 向其中分别添加与汞摩尔含有量对应为 10 倍以及 100 倍量的硫化铁催化剂, 再向其中分别加入定量的 MERIT-G 絮凝剂。

1.4 实验方法

低温热解脱汞处理实际操作环境为加热温度 200~300 °C, 装置内压力 96~99 kPa (720~740 mmHg), 装置内载气风量: 500~600 mL/min。把样品放入专用坩埚再放入装置内, 恒温热解固定时间处理后取出, 待自然冷却后用铝箔密封保存。尾气也如图 1 经过 4% 氢氧化钠溶液、硫化物溶液及高锰酸钾配置液吸收后最终经美瑞特烟气脱汞吸附材料收集处理后排入空气, 经处理后的净化液及尾气所含的残余汞可达到国家规定的排放标准。

为了评价不同温度、时间条件及不同催化剂对汞的热解脱附在实验样品中的去除效果, 引入去除率的概念:

$$\text{去除率} = [(M - m) / M] \times 100\%$$

式中 M 为去除前含汞废物总汞浓度, mg/kg; m 为去除后含汞废物总汞浓度, mg/kg。

不同汞化合物热解温度由低到高顺序 $\text{Hg}^0 \approx (\text{CH}_3)_2\text{Hg} < \text{Hg}_2\text{Cl}_2 < \text{HgCl}_2 < \text{HgS} < \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 < \text{HgO} < \text{HgSO}_4^{[9]}$, 可参考表 4。另外氯化铁、氯化镁及氯化钙 3 种氯盐对汞去除率影响强弱顺序为: 氯化铁 > 氯化镁 > 氯化钙, 但在 230 °C 时, 去除率分别是 66.2%、49.3%、15.8%, 即使在 300 °C 下加热 25

min 最高脱汞效率也仅为 96.1%^[10,11]。而且氯化铁以及氯化镁属于强酸弱碱盐加水后部分水解,加热过程中加速水解生成氯化氢,而且氯化氢呈强酸性,极易腐蚀常年运行的热解回收系统中的设备和管道。另外氯化氢可与汞的化合物作用生成氯化汞,与汞相比氯化汞易挥发且有剧毒,所以为防止上述问题的发生,实验中采用硫化铁、硫化镁以及硫化钙作为催化剂期待能有与氯化铁同等的添加效果。

表 4 汞的化合物加热分解温度对比

Table 4 Comparison of thermal decomposition temperature of mercury compounds

汞化合物	氮气环境下分解温度	氧气环境下分解温度
HgCl ₂	150 ~ 300 °C	150 ~ 300 °C
HgS	300 ~ 500 °C	300 ~ 500 °C
Hg(NO ₃) ₂	100 ~ 600 °C	100 ~ 600 °C
HgO	500 ~ 650 °C	500 ~ 650 °C
HgSO ₄	600 ~ 760 °C	600 ~ 770 °C

2 结果与讨论

2.1 温度及通气量对热脱附处理的影响

根据以往研究^[12]报道,氯盐尤其是氯化铁对含汞土壤热脱附处理中汞的去除率有明显的提升效果,同时考虑到氯化汞 HgCl₂ 的挥发温度较低,所以在实验中首先向含氯化汞触媒中添加与汞摩尔含有量对应为 10 倍量的氯化铁。图 2 为实验结果,研究表明氯化铁添加后在氮气环境下加热温度至 300 °C,并连续加热 1 h,脱汞率仅为 30% ~ 45%,远远低于文献中 96% 以上的脱汞率。影响因素可能是土壤中含有触媒中没有的化学成分,加速了土壤中汞污染物的低温脱附净化。当加热温度为 750 °C 时,连续加热 1 h 后废触媒脱汞率为 98% 以上。另外实验表明氮气通气量对汞脱除有一定影响。将流量分别调控到 400、800、3 000 mL/min,可以发现在 300 °C 以下时通气量的增减对汞脱除结果影响不是很大;在 300 °C 以上时随着通气量的增加可提高汞脱除效果;但当温度达到 600 °C 以上时提高幅度逐渐降低;但温度达到 750 °C 左右时影响效果几乎为零。

2.2 热脱附反应催化剂的选定

杨乾坤等^[13]研究过氯盐对含汞土壤热脱附有明显影响,即促进效果为 CaCl₂ < MgCl₂ < FeCl₃,且在 300 °C 下加热 25 min 时,添加氯化铁调理的汞脱除率为 96.1% ~ 96.2%。另外赖莉等^[14]的研究表明低温热解对土壤中的硫化汞有很好的去除效果,当温度在 400 °C 时可基本上被去除。从单纯含硫化

汞污泥 + 催化剂的实验结果可以发现,虽然硫化汞升华点在 583.5 °C,但当温度在 300 °C 下连续加热 60 min 含汞污水处理过程中形成的污泥中的汞也有明显的脱除效果。尽管大部分低温热脱附研究中使用的都是氯化铁,被回收的汞的形态基本上 100% 都是氯化汞。但考虑到氯化铁作为催化剂会在热脱附处理过程中可能产生大量氯化氢,长期运行将会腐蚀处理设备,并且还会伴随毒性巨大的氯化亚汞的生成,所以我们期待添加硫化铁催化剂可预防上述潜在危害的形成。图 3 的结果显示,在 300 °C 下连续加热 60 min,硫化铁催化剂的添加也有很高的汞去除效果,并且与氯化铁相比并不逊色,去除率约为 99.5%。其他镁系以及钙系催化剂虽有一定效果但远不如铁系催化剂。

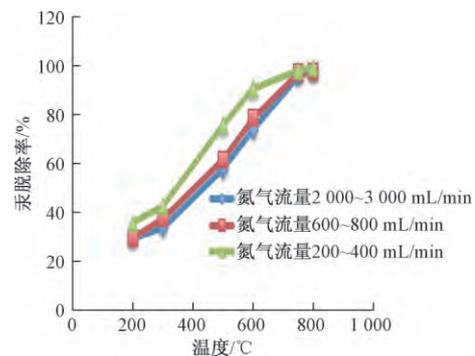


图 2 通气量对汞脱除的影响

Fig. 2 Influence of air flow rate about mercury removal

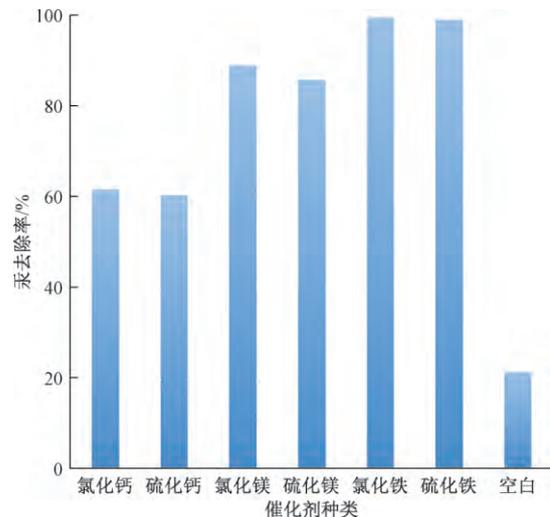


图 3 不同种类催化剂对含汞污泥中汞去除的效果

Fig. 3 Effect of different kinds of the reaction accelerators to containing mercury sludge

2.3 废弃脱汞剂低温热脱附处理的影响因素分析

传统天然气净化吸附剂中的主要成分是载体三氧化二铝以及硫化铜等,并且铜系吸附剂的耐热温度即制造过程中的烧成温度为 400 °C,所以为保证

脱汞后脱汞剂可再生使用,再生温度必须要在 400 °C 以下^[15]。实验中向废弃脱汞剂中加入硫化铁催化剂,观察加热温度以及硫化铁添加量对废弃脱汞剂中汞加热去除率的影响。加热温度设置为 100、200 及 300 °C,另外添加催化剂的量为与汞摩尔含有量对应为 10 倍以及 100 倍量的硫化铁,其中还包括不加催化剂的样品。如图 4 所示,从单纯废弃脱汞剂 + 硫化铁催化剂的实验结果可以发现,是否加入硫化铁催化剂对汞的去除效果有显著影响,但如果不添加催化剂可以确认低温热脱附对汞的脱除很困难。另外从加热升温开始,随着催化剂量的增加汞去除效率也随之增加,但在 300 °C 附近催化剂量的变化对汞脱除效率的影响却逐渐降低。即使在 300 °C 汞整体脱除效率也仅仅为 50% 左右。结合含汞污泥 + 催化剂的实验结果可以发现,废弃脱汞剂热脱附处理除硫化铁催化剂外还需要添加其他成分的催化剂才能进一步提高汞的去除效率。另外在 350 °C 温度下脱汞效果虽高于 300 °C,但增加效果并不显著,另外考虑实际生产运行过程中温度难以准确控制在 350 °C,且不超过 400 °C,以及合理控制运行成本,所以选取温度为 300 °C。

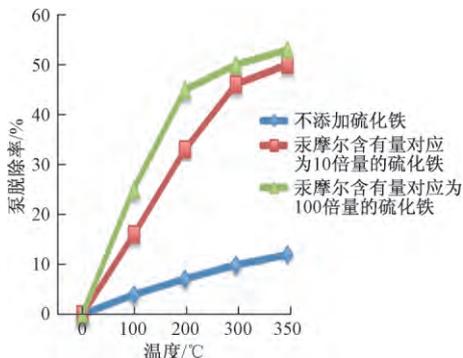


图 4 硫化铁不同添加量对废弃脱汞剂中汞热脱附的影响(低温环境下)

Fig. 4 Influence of variable amounts of iron sulfide as reaction accelerator to on mercury thermal desorption process of waste mercury absorbent (low-temperature)

2.4 废弃脱汞剂低温热脱附处理最适运行条件的确定

通过对含汞污水产生企业的调查和走访,了解到含汞废水处理过程中曾加入过 MERIT—G 絮凝剂,所以实验中向废弃脱汞剂中分别添加与汞摩尔含有量对应为 10 倍以及 100 倍量的硫化铁的同时,再加入定量 MERIT—G 絮凝剂,发现 MERIT—G 絮凝剂的添加使脱汞效果发生了明显的改善。在 300 °C 及 350 °C 下连续加热 1 h 从图 5 及图 6 的结果中可以发现脱汞率几乎与硫化铁的添加量无关,加热 30 min 后废弃脱汞剂中汞去除率 90% 以上,60 min

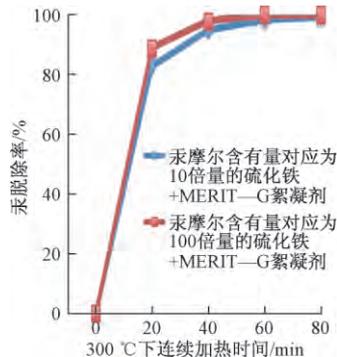


图 5 300 °C 下添加 MERIT—G 絮凝剂后加热时间以及硫化铁添加量对废弃脱汞剂中汞脱除率的影响

Fig. 5 Influence of iron sulfide and heating time to mercury removal of waste mercury absorbent with MERIT—G flocculant help (heated at 300 °C)

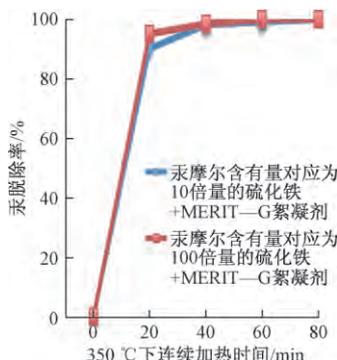


图 6 350 °C 下添加 MERIT—G 絮凝剂后加热时间以及硫化铁添加量对废弃脱汞剂中汞脱除率的影响

Fig. 6 Influence of iron sulfide and heating time to mercury removal of waste mercury absorbent with MERIT—G flocculant help (heated at 350 °C)

后汞去除率为 99% 以上。所以单纯废弃脱汞剂 + 硫化铁 + MERIT—G 絮凝剂这一方案可以达到低温热脱附高效回收废弃脱汞剂中总汞的目的,其中汞形态包括硫化汞以及单体系。

另外,350 °C 与 300 °C 相比,脱功率在 20 min 时有明显增加,40 min 时有增加但不明显,60 min 时几乎相同都在 99% 以上,所以最终选择净化温度为 300 °C。

同时根据以往国内外研究报道及相关专利,脱汞剂再生是可行的^[16,17]。所以在低温脱汞处理后我们对废吸附剂进行了再生处理,且再生后的脱汞剂对含汞尾气中汞去除为 93.75%,明显与新脱汞剂脱汞效率 97.52 很接近。图 7 为新脱汞剂及再生脱汞剂扫描电子显微镜 + 能谱分析 (SEM/EDS)。但废脱汞剂由于天然气净化过程中运行条件的不同,导致自身理化性质发生了极大的改变,所以如何改善再生工艺、提高再生率及测试脱

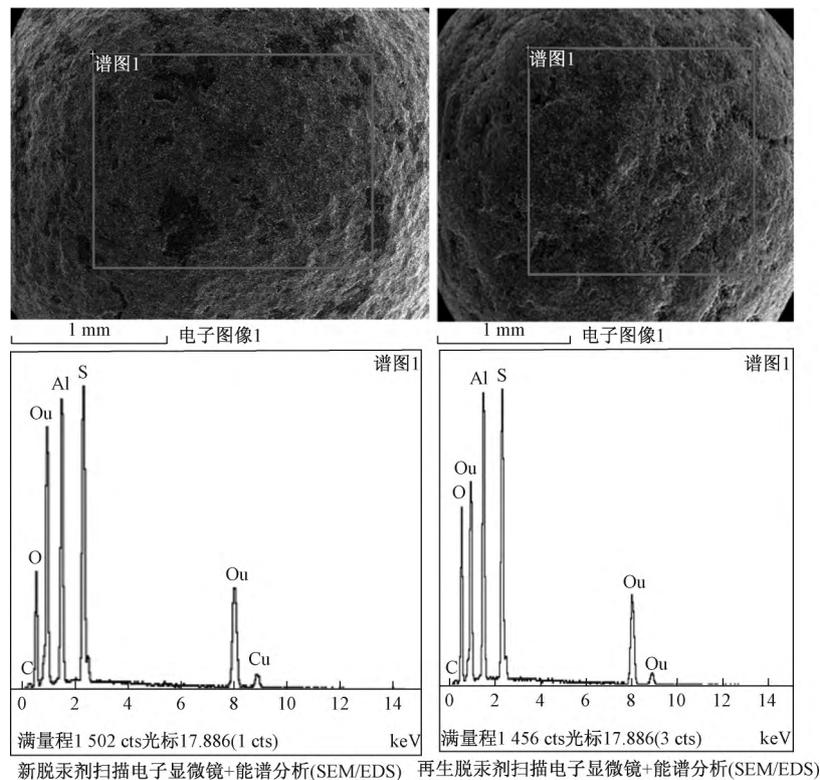


图7 再生脱汞剂与新脱汞剂结构及成分对比

Fig. 7 Comparison of the structure and composition of the regeneration mercury absorbent and the new mercury absorbent

汞性能是我们下一步研究工作的重点。另外根据相关报道,油品脱汞剂也普遍被应用于国外石油制品生产、净化以及加工等过程中^[18],所以未来除天然气净化脱汞剂外油品脱汞剂的低温热脱附以及再生也是我们今后研究的重点。

3 结论

本研究主要是对用低温热脱附净化处理含硫化汞废脱汞剂的方法进行探讨。

(1) 在低于硫化汞升华点(HgS 有两种变体: α -硫化汞升华点 $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。 β -硫化汞升华点 $446\text{ }^{\circ}\text{C}$)的低温条件下,废天然气脱汞剂中的硫化汞在硫化铁以及MERIT-G絮凝剂联合作用下可以被蒸发回收。

(2) 对于废天然气脱汞剂的净化处理,硫化铁以及MERIT-G絮凝剂的存在可以提高汞的回收速度以及效率。

(3) 如同以往研究报道一样,氯盐尤其是氯化铁在 $200\sim 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下对含汞土壤热脱附处理中汞的去除率有明显的提升效果。通过实验再次证明不仅仅是氯化铁,硫化铁也有同等作用,并且两者效果几乎相同。但他们对于废天然气脱汞剂中硫化汞的净化效果不显著。对于废天然气脱汞剂中汞的脱

除净化必须在硫化铁以及MERIT-G絮凝剂联合催化作用下进行。在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,添加硫化铁催化剂的量为与汞摩尔含有量对应为10倍,同时添加MERIT-G絮凝剂的条件,加热30 min后废弃脱汞剂中汞去除率90%以上,60 min后汞去除率为99%以上。另外处理温度为 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时与 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 相比脱汞速率与效率并无太大变化。

(4) 在低温条件下成功实现高效汞的脱除为脱汞剂再生提供了可能。下一阶段需要提高废脱汞剂再生效率以及再生脱汞剂的汞去除性能。

参 考 文 献

- 李 森. 利用多硫化钙复合反应对含汞废水的无害化处理. 聚氯乙烯, 2014; 42(5): 39—42
Li S. Innocuous treatment of wastewater containing mercury by polysulfide complex reactions. Polyvinyl Chloride, 2014; 42(5): 39—42
- Findlay D M, 单庆昌. 用多硫化物除废水中的元素汞. 环境科学与管理, 1982; (3): 20—22
Findlay D M, Shan Q C. Elemental mercury in waste water by multi-sulfur compounds. Environmental Science and Management, 1982; (3): 20—22
- 刘支强, 康钦利, 侯志成, 等. 含汞气田水硫化物的沉淀脱汞. 集输处理, 2012; 31(4): 41—42
Liu Z Q, Kang Q L, Hou Z C, et al. Mercury from wastewater of containing mercury natural gas field is removed by sulfide precipitati-

- on. *Oil-Gasfield Surface Engineering* 2012; 31(4): 41—42
- 4 Abbas T, Mutalib M I A, Bustam M A. Developments in mercury removal from natural gas—A short review. *Applied Mechanics Materials*, 2014; 625: 223—228
 - 5 Zdravko S, Marin H, Stanka Z. Mercury removal from natural gas. *RMZ-M & G*, 2004; 51(1): 736—736
 - 6 蒋洪, 梁金川, 严启团, 等. 天然气脱汞工艺技术. *石油与天然气化工* 2011; 40(01): 26—31
Jiang H, Liang J C, Yan Q T, *et al.* Technology of mercury removal from natural Gas. *Chemical Engineering of Oil and Gas*, 2011; 40(01): 26—31
 - 7 Massacci P, Piga L, Ferrini M. Applications of physical and thermal treatment for the removal of mercury from contaminated materials. *Minerals Engineering*, 2000; 32(8—9): 963—967
 - 8 Busto Y, Cabrera X, Tack F M G, *et al.* Potential of thermal treatment for decontamination of mercury containing wastes from chlor-alkali industry. *Journal of Hazardous Materials*, 2011; 186: 114—118
 - 9 Kucharski R, Zielonka U, Sas-Nowosielska A, *et al.* A method of mercury removal from topsoil using low-thermal application. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2005; 104(1): 341—351
 - 10 杨乾坤, 王兴润, 高俊发, 等. 氯盐协同作用下含汞土壤热脱附实验研究. *环境工程* 2014; 32(11): 168—173
Yang Q K, Wang X R, Gao J F, *et al.* Experimental study on thermal desorption of mercury containing soil under the synergetic effect of chloride. *Environmental Engineering* 2014; 32(11): 168—173
 - 11 Matsuyama A, Okada K, Akagi H. Fundamental study of remediation technology for mercury contaminated soil by low temperature thermal treatment. *Journal of Japan Society on Water Environment*, 1999; 22(2): 109—117
 - 12 Ma F, Zhang Q, Xu D, *et al.* Mercury removal from contaminated soil by thermal treatment with FeCl₃ at reduced temperature. *Chemosphere* 2014; 117: 388—393
 - 13 杨乾坤, 王兴润, 朱文会, 等. 氯盐对含汞土壤热脱附的影响. *环境工程学报* 2015; 9(5): 2480—2487
Yang Q K, Wang X R, Zhu W H, *et al.* Impact of chlorine salt on thermal desorption of mercury contaminated soils. *Chinese Journal of Environmental Engineering* 2015; 9(5): 2480—2487
 - 14 赖莉. 低温热解法修复前后土壤汞形态研究. *绿色科技* 2015; (8): 200—202
Lai L. Study on the mercury forms in soils before and after the remediation by using low temperature pyrolysis method. *Journal of Green Science and Technology*, 2015; (8): 200—202
 - 15 Akiho H, Kobayashi M, Nunokawa M, *et al.* Development of mercury removal by dry process for biomass gasification power generation system. *SCEJ 40th Autumn Meeting, Host The Society of Chemical Engineers, Japan (Sendai, 2008)*: C219
 - 16 USP: Process for removing mercury from a gas or a liquid by absorption on a copper sulfide containing solid mass, 1978
 - 17 USP: Regenerative process for removal of mercury and other heavy metals from gases containing H₂ and/or CO, 2009
 - 18 Ikushima K, Matsumoto S, Nagai A. Development of mercury adsorbent from naphtha. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 2006; 49(6): 335—339

Low-temperature Thermal Desorption of Containing Mercuric Sulfide Absorbent of Aluminum Oxide

YAN Qi-tuan¹, LI Sen^{2,3,4*}, WANG Shu-ying¹, HAN Zhong-xi¹, TANG Chu-han², LI Lu²
(Langfang Branch Institute, Research Institute of Petroleum Exploration and Development¹, Langfang 065007, P. R. China; Guizhou Merit Environmental Technology Co., Ltd.², Guiyang 550001, P. R. China; Guizhou Botanical Garden³, Guiyang 550004, P. R. China; Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences⁴, Guiyang 550081, P. R. China)

[Abstract] Containing mercury waste produced in the process of removal of mercury from natural gas, which is usually recovered by high temperature thermal treatment (heating temperatures of 800 to 1 000 °C), such as mercuric sulfide. However, this technique has drawbacks, such as very high treatment costs for high temperature heating and the possibility of changing the mercury adsorbent characteristics, resulting in loss of regeneration performance. In order to overcome these drawbacks, fundamental laboratory research have been undertaken to develop more suitable low-temperature thermal desorption technology. The method allows heating temperatures to be as low as 250 to 350 °C, and even 350 °C showed that more than 99.8% mercury could be removed.

[Key words] low-temperature thermal desorption mercury adsorbents iron sulfide mercuric sulphide recycle