

褐煤活性焦烟气脱汞的实验研究

白中华^{1,2}, 史亚微^{2,3}, 张旭辉^{2,3}, 杨文辉⁴, 张向洲⁵, 石长江^{2,3}, 赵玉冰^{2,3}

(1. 南瑞集团节能环保分公司, 江苏 南京 211106; 2. 国网电力科学研究院, 江苏 南京 210003;

3. 北京国电富通科技发展有限公司, 北京 100070; 4. 青海省电力设计院, 青海 西宁 810008; 5. 世源科技工程有限公司, 北京 100855)

摘要: 燃煤电厂汞污染越来越受到关注, 目前具有应用前景的脱汞方法为吸附脱汞, 因此研发高效低成本的脱汞吸附剂被广泛研究。在搭建的固定床吸附反应系统上对自制的褐煤活性焦脱汞性能进行了实验研究, 研究了汞污染物的入口浓度、吸附剂的量、烟气成分及吸附剂的种类对吸附汞的影响。结果表明: 活性焦吸附剂对烟气中的气态汞均有一定的吸附能力, 其吸附效果随着入口汞浓度和吸附剂量的增加而增加; 烟气中的 SO₂、NO 气体对活性焦吸附汞有一定的促进作用。活性焦脱汞效率与载硫活性炭、脱汞专用活性炭相比还存在一定差距, 但可通过改进活性焦的活化方式提高脱汞性能。

关键词: 气态汞; 活性焦; 吸附; 吸附量; 脱汞效率

中图分类号: TD849; X327 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2014)04-0098-05

Mercury removal from flue gas by lignite activated coke

BAI Zhonghua^{1,2}, SHI Yawei^{2,3}, ZHANG Xuhui^{2,3}, YANG Wenhui⁴,
ZHANG Xiangzhou⁵, SHI Changjiang^{2,3}, ZHAO Yubing^{2,3}

(1. Energy Management and Environmental Protection Company of NARI Group Corporation, Nanjing 211106, China; 2. State Grid Electric Power

Research Institute, Nanjing 210003, China; 3. Beijing Guodian Futong Science and Technology Development Co., Ltd., Beijing 100070, China;

4. Qinghai Electric Power Design Institute, Xining 810008, China; 5. S. Y. Technology Engineering and Construction Co., Ltd., Beijing 100855, China)

Abstract: Coal-fired power plant mercury pollution has attracted a growing concern, now the current mercury removal method which has an application prospect is the adsorption of mercury removal, and therefore the development of cost-effective mercury removal sorbent has been studied extensively. An experiment was conducted to study the effects of lignite activated coke on the mercury adsorption using a bench-scale fixed bed, including the inlet concentration of mercury pollutants, the quality of adsorbent, the composition of flue gas and the type of adsorbent and so on. The results show that the lignite activated coke has some adsorption capacity for mercury in flue gas, the activated coke adsorption rate increases with the increase of entrance mercury concentration and the quality of activated coke. The SO₂, NO in flue gas can improve mercury adsorption capacity of activated coke. Although the mercury adsorption capacity of activated coke is lower than activated carbon with S solution and activated carbon only for mercury adsorption, the improvement of activation way of activated coke can enhance the performance of its mercury adsorption.

Key words: elemental mercury; activated coke; adsorption; adsorption capacity; mercury adsorption capacity

中国能源结构以化石燃料为主, 到 2012 年, 火力发电机组总装机容量已达 7 亿 kW, 在未来相当长时间内火力发电仍将在中国能源中占据主导地位。燃料大量燃烧产生的大气污染物占污染物总量的 70% 以上, 燃煤排放的大气污染物数量约占燃料燃烧排放总量的 96%^[1]。煤的直接燃烧使

SO₂、NO_x 及痕量元素汞大量排放, 导致中国酸雨现象严重, 造成严重的经济损失。与常规污染物 SO₂ 和 NO_x 相比, Hg 痕量元素在燃煤烟气中的浓度不高, 但由于煤炭的大规模利用和汞元素的积累效应, 其对环境的危害甚大^[2], 妨碍中国经济的可持续发展。当今最成熟且有工业应用的汞控制技

收稿日期: 2014-05-14; 责任编辑: 孙淑君 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.04.028

基金项目: 国家电网公司产业化资助项目(FT71-10-04)

作者简介: 白中华(1981—), 男, 河北承德人, 工程师, 从事节能环保技术研究和项目管理工作。E-mail: shiyawei@sgepri.sgcc.com.cn

引用格式: 白中华, 史亚微, 张旭辉, 等. 褐煤活性焦烟气脱汞的实验研究[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(4): 98-102.

BAI Zhonghua, SHI Yawei, ZHANG Xuhui et al. Mercury removal from flue gas by lignite activated coke[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(4): 98-102.

术是吸附剂脱汞。吸附剂中应用最广泛的是活性炭^[3]。目前国内外许多研究者采用活性炭除去烟气中的汞,但活性炭运行成本高,限制了大规模应用。因此众多学者致力于开发廉价高效的吸附剂来代替活性炭。褐煤活性焦价格低廉,具有丰富的表面基团、良好的孔隙结构、一定的负载性和还原性,是一种理想的污染物吸附剂^[4]。因此,利用褐煤活性焦进行烟气处理,完成国家“十二五”减排目标,保障国民经济健康、快速、持续发展具有重要意义。

1 实验条件

1.1 实验原料及设备

实验原料: 实验选取 5 种吸附剂作为本次吸附剂,分别为: A 号吸附剂,载硫(12.5%)活性炭(外购) B 号吸附剂,脱汞专用活性炭(外购),C、D、E 号吸附剂,为不同工况下自制的褐煤活性焦。

实验设备: SKW 型数显控温仪,用于控制吸附温度; QM201H 荧光测汞仪,用于测量汞含量,汞渗透管,用于模拟汞污染烟气; CS2000 质量流量控制器,用于测量气体流量; 电热恒温水浴锅等。尾气含有未被吸附的汞蒸气,直接排放会污染环境,实验采用 $\text{KMnO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ ^[5] 混合溶液吸收剂对尾气进行吸收处理。

测汞仪设置条件: 负高压 450 V,屏气流量 800 mL/min, N_2 载气流量 400 mL/min,载汞气流量 600 mL/min,测量时间 3 min,清洗时间 4 min; 活性焦反应温度 110 °C; 汞渗透管发生条件: 40 °C 条件下,汞产生速度为 10 和 40 ng/min。

1.2 实验系统

活性焦脱汞实验流程如图 1 所示。

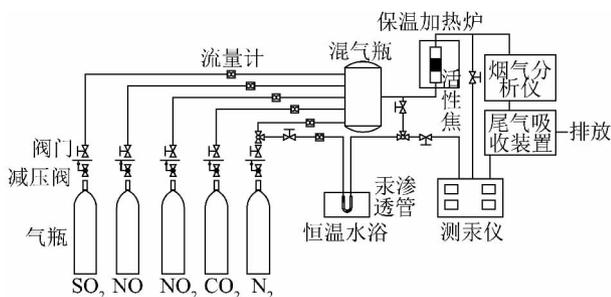


图 1 活性焦脱汞实验系统流程

实验按如图 1 所示的小型固定床吸附方案搭建。模拟烟气由 $\text{N}_2 + \text{Hg}^0 + \text{O}_2 + \text{N}_2 + \text{SO}_2 + \text{NO} + \text{NO}_2$ 等按实际电厂烟气条件进行配比,实验所用气体均用质

量流量计精确控制。反应器采用高硼硅玻璃加工,内径为 1 cm,高度为 10 cm 左右的玻璃管,玻璃管中间有一石英砂层,石英砂层内孔隙直径均小于 0.05 mm,可防止活性炭吸附剂渗漏又不阻碍气体进出。实验时,固定床竖直放置,吸附剂置于石英砂上,上部用脱脂棉塞上,脱脂棉既能防止吸附剂被气体吹出,又能起到缓冲烟气流作用,减少吸附剂层因气流扰动而导致的变形。加热装置为 SKW 型数显控温仪,温度误差范围 ± 1 °C。

采用德国 rbr 益康多功能烟气分析仪和 QM201H 燃煤烟气测汞仪对 SO_2 、 NO 、 NO_2 、 Hg 等组分浓度进行实时准确测量。以仪器测量的各污染物通过载有吸附剂的固定床前后的浓度计算吸附剂对汞的吸附率。

1.3 计算方法

活性焦对汞的吸附效率 η 为

$$\eta = \frac{(A_1 - A_2) tV}{A_1 tV} \times 100\% \quad (1)$$

式中 A_1 、 A_2 分别为汞的单位时间进口和出口浓度, $\text{ng}/(\text{min} \cdot \text{m}^3)$; t 为吸附时间, min; V 为 t 时间流过固定床的气体体积, m^3 。

将式(1)整理后,得到公式(2)

$$\eta = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100\% \quad (2)$$

最大吸附率为汞蒸气进入吸附剂后吸附率的最高值^[6]。

实验中 Hg^0 的单位吸附量定义为

$$q = [Q \int_0^t (C_i - C_0) dt] / m \quad (3)$$

式中 q 为单位吸附量, $\mu\text{g}/\text{g}$; Q 为气体总流量, mL/min; C_i 为 Hg^0 入口浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$, C_0 为 Hg^0 出口浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$; m 为吸附剂质量, g。

2 实验结果与分析

2.1 单质汞浓度对活性焦吸附效率的影响

采用质量 40 mg, 粒径为 0.2 mm 的 C、E 号吸附剂进行试验,吸附温度为 110 °C。汞渗透管渗出量分别为 10 ng/min 和 40 ng/min,结果如图 2 所示。

由图 2 可知, Hg^0 的入口浓度越大,吸附剂的吸附量也越高, C 号吸附剂由初始吸附效率的 26.68% 提高到 53.12%; E 号吸附剂由 21.90% 提高到 43.79%; 初始吸附量随着 Hg^0 浓度的增加而增加。吸附剂要发生吸附作用,被吸附物质必须在吸

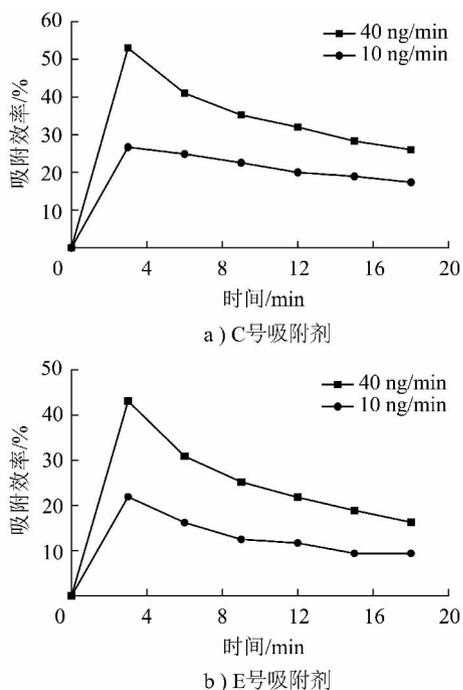


图2 不同汞浓度下C号、E号吸附剂吸附曲线

吸附剂的作用范围内。根据表面反应动力学原理,汞的浓度越低,在烟气中的扩散能力越差,发生吸附的几率就降低^[7]。在实际应用中,燃煤烟气中汞浓度一般都比较低,为了控制炭汞比,降低脱汞成本,对于不同的Hg⁰排放水平,应尽量通过加强湍流、循环使用吸附剂等手段,增大汞与吸附剂的接触几率,以降低吸附剂的用量达到较好的吸附效果。

2.2 活性炭的量对活性炭吸附效率的影响

10 ng/min 汞渗透管,在110℃下,0.2 mm 40 mg 和 80 mg C、E号吸附剂的吸附效率如图3所示。

从图3中可以看出,在汞的入口浓度一定的情况下,吸附剂/汞的质量比越大,吸附效果越明显。C号吸附剂的吸附效率由40 mg的26.68%,提高到80 mg的43.2%;E号吸附剂的吸附效率由40 mg的21.90%,提高到80 mg的35.9%。当Hg⁰到达吸附剂表面且被吸附后,汞分子由原来的空间布朗运动变成吸附剂表面层上二维运动,分子运动自由度减小,固汞分子会首先吸附到活性位上。当吸附剂的活性位被占满后,其余的汞分子则会在范德华力的吸引下发生物理吸附。因此,吸附剂/汞的质量比越大,活性位越多,吸附效果越明显^[8]。

2.3 烟气成分对活性炭吸附效率的影响

采用粒径为0.2 mm,质量为40 mg的C、E号吸附剂进行试验,吸附温度为110℃。汞渗透管渗出

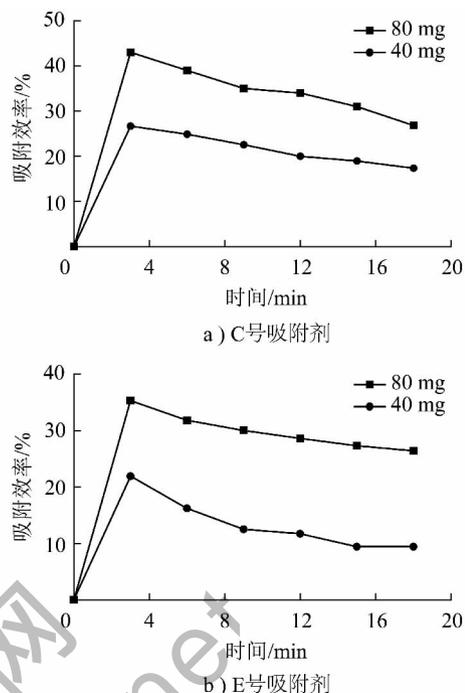


图3 不同质量下C号、E号吸附剂吸附曲线

量为10 ng/min。实验分别在SO₂、NO、SO₂+NO和N₂共同存在下吸附剂的吸附效率。不同烟气成分下C、E号吸附剂吸附曲线如图4所示。

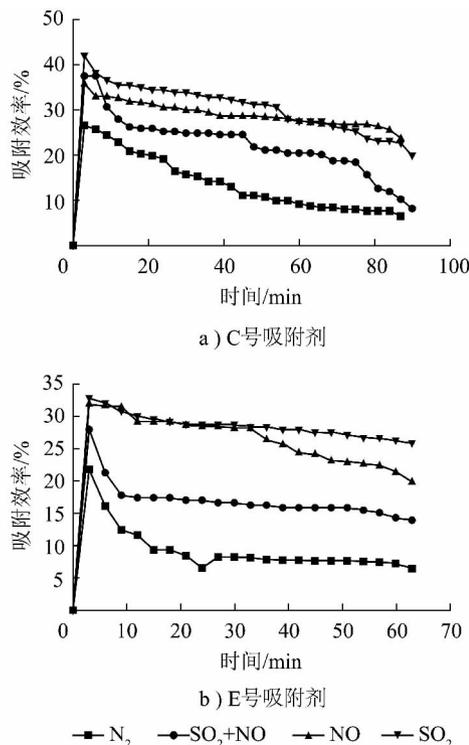


图4 不同烟气成分下C、E号吸附剂吸附曲线

从图4中可知,C、E号吸附剂在不同烟气成分下大致具有相同的规律:即SO₂≈NO > SO₂+NO >

N_2 、C号吸附剂在 N_2 模拟烟气环境下的吸附效率为26.68%,加入 SO_2 气体后吸附效率提高到40%左右;加入 NO 后吸附效率提高到36%左右。E号吸附剂在纯 N_2 模拟烟气环境下的吸附效率为21.9%,加入 SO_2 气体后吸附效率提高到33.1%左右;加入 NO 后吸附效率提高到32.2%左右。但是C号和E号在 $SO_2 + NO$ 共同存在时吸附效率高于纯 N_2 模拟烟气环境,低于 SO_2 、 NO 单独存在时的吸附效率。

活性焦表面的含氧官能团中的内酯基和羰基对 Hg^0 吸附有利。羰基基团具有较强的氧化性, Hg^0 被氧化成低挥发性的 Hg^{2+} 而易被脱除^[9]。而活性焦的活性位基团同样吸附 SO_2 、 NO 在 O_2 存在时,将其氧化成 SO_3 和 NO_2 ,其与烟气中的水分进一步反应生成 H_2SO_4 与 HNO_3 ^[10]。在 $SO_2/NO_x/Hg$ 的联合脱除过程中,由于脱硫脱硝后活性炭表面形成的含氧或含氮官能团对汞有更好的吸收作用。同样在 $SO_2/NO_x/Hg$ 的联合脱除过程中,由于存在互相竞争吸附位,而且 SO_2 和 NO 极性较 Hg^0 强,两者共存抑制活性焦对 Hg^0 的吸附,因此在 $SO_2 + NO$ 气体存在时, Hg^0 的吸附效率比单独存在 NO 和 SO_2 时有所下降^[11]。

2.4 活性焦与其他吸附剂吸附性能的对比

实验研究了10 ng/min汞渗透管,在110℃下,0.2 mm 40 mg A、B、C、D、E号吸附剂下的吸附效率如图5所示。

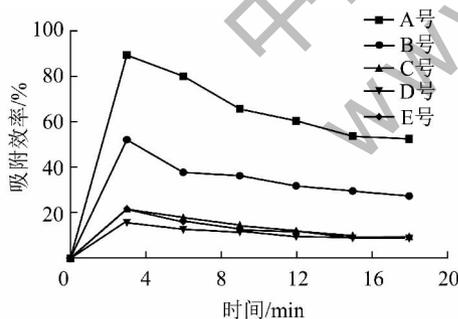


图5 不同吸附剂汞吸附效率曲线

由图5可知,适当改性,可以提高活性焦对汞的脱除能力。A号吸附剂的吸附效率要高于其他吸附剂,其初始吸附效率可达90%以上。A号吸附剂经过载硫处理,硫在吸附剂表面形成吸附层,产生了一部分活性位,该活性位与汞的亲合力比C与汞的亲合力强,有利于 Hg^0 失去电子后与硫结合形成化学吸附,但是由于化学吸附生产的 HgS 会很快将活性位覆盖,因此不利于继续发生汞的氧化反应。另一

方面从吸附剂的孔径结构来看,经过硫改性后微孔比例增加,中大孔减少,硫化汞沉积堵塞了部分孔道,使孔径变小,不利于内扩散,因此吸附效率下降较快^[12]。C、D、E号吸附剂由于未经改性,其吸附性能主要依靠物理属性,随着时间的增加,汞蒸气逐渐充满吸附剂的孔隙,内部扩散过程减弱,直至达到饱和。物理吸附与表面积,孔尺寸分布等因素有关^[13],属于弱吸附,其吸附效果与载硫活性炭有差距。

2.5 吸附剂穿透时间和饱和单位吸附量

活性焦床层出口汞浓度与时间有关。将称量好的吸附剂放在玻璃管滤膜上,在一定的吸附温度下进行固定床吸附实验。用QM201H荧光测汞仪测定出口处汞的浓度随时间的变化,出口处气体中的汞浓度与入口处汞的初始浓度的比值就是穿透曲线的纵坐标。穿透时间是指从 Hg^0 气体进入床层开始到床层出口 Hg^0 浓度达到0.03% (体积比)所经历的时间。当床层出口 Hg^0 的浓度戳过0.03%,即认为达到穿透点,床层吸附剂失效^[14]。实验分别测量了5种吸附剂在10 ng/min汞渗透管,110℃下,0.2 mm 40 mg吸附剂的穿透时间和饱和吸附量,实验结果见表1。

表1 吸附剂的穿透时间和饱和吸附量

吸附剂	穿透时间/min	饱和汞吸附量/($\mu g \cdot g^{-1}$)
A号	120+	12.64
B号	120+	6.76
C号	60+	2.67
D号	60+	2.13
E号	30+	1.53

在同等吸附条件下,载硫活性炭的汞饱和吸附量远大于未改性的其他吸附剂。同样是活性焦的吸附剂中,C号的饱和吸附量要大于E号。这是因为未改性的活性焦是以物理吸附为主,但其吸附汞的能力受活化方式影响。因此,在脱汞活性焦制备过程中,应注重研究活性焦脱汞的吸附机理,选择有利于吸附性能增强的活化方式进行活性焦的制备^[15]。

3 结 论

1) Hg^0 的入口浓度越大,活性焦吸附剂量越大。在未来实际工程应用中,对于不同的 Hg^0 排放水平,需要选择合适的吸附剂用量以达到较好的吸附效

果,实现经济成本平衡。

2) 烟气成分对 C 号、E 号活性焦吸附汞方面存在相同的规律即: $SO_2 \approx NO > SO_2 + NO > N_2$ 。 SO_2 和 NO 的单独存在能在活性焦表面产生相应的酸,对脱汞有一定的促进作用,但 SO_2 和 NO 共同存在时由于发生竞争作用,吸附效率有所降低。

3) 5 种不同吸附剂吸附效果实验表明: 改性吸附剂与汞之间发生化学吸附,其吸附效果要高于未改性吸附剂。自制活性焦吸附剂的吸附效果与改性吸附剂之间存在差距,适当改性活性焦,吸附效果将会增加。

参考文献:

- [1] Wu Y, Wang S X, Streets D G *et al.* Trends in anthropogenic mercury emissions in China from 1995 to 2003 [J]. *Environmental Science and Technology* 2006 40(17): 5312 - 5318.
- [2] 史亚微,白中华,姜军清,等. 中国烟气脱汞技术研究现状及发展趋势[J]. *洁净煤技术* 2014 20(2): 104 - 108.
- [3] 赵毅,薛方明,董丽彦,等. 燃煤锅炉烟气脱汞技术研究进展[J]. *热力发电* 2013 42(1): 9 - 13.
- [4] 步学朋,徐振刚,李文华,等. 中国活性焦烟气净化研究分析[J]. *洁净煤技术* 2010 16(2): 67 - 71.

(上接第 46 页)

改善脱介效果。

3) 脱介筛喷水量、喷水压力、喷水浓度以及喷水角度十分重要^[7-9],选煤厂脱介筛喷水角度由 45° 改为 30° 后,喷水效果明显好转。

4) 弧形筛作为脱介效果的第一环节,若达不到合理要求,会增加脱介筛和磁选机的负荷,降低脱介筛脱介效果和磁选机的磁选效率^[10]。由于物料长时间的冲刷,弧形筛筛条磨损不均匀,因此每 7 d 对弧形筛进行筛面翻转,增强弧形筛脱介效果。

5) 加强工人的业务熟练程度,控制入选原煤给料量的稳定性与入料均匀性,在煤种未发生变化的情况下,不能随意改变技术参数。

5 结 语

以通源选煤厂煤源与煤质为例,分析了重介系统介耗大的原因,提出了降低选煤厂重介分选系统介耗的整改方案。通过合理调节脱介筛振幅,增大脱介筛筛孔,改变脱介筛喷水角度,定期翻转弧形筛筛面以及保证入料均匀性与稳定性等措施,使介质消耗量大幅下降,介耗控制在 2 kg/t 以内。降低了

- [5] 叶群峰,王成云,徐新华,等. 高锰酸钾吸收气态汞的传质 - 反应研究[J]. *浙江大学学报: 工学版* 2007 41(5): 831 - 835.
- [6] 赵玉冰,郭森,白中华,等. 活性焦脱汞实验研究[J]. *洁净煤技术* 2013 19(1): 47 - 51.
- [7] 胡长兴,周劲松,骆仲决,等. 烟气脱汞过程中活性炭喷射量的影响因素[J]. *化工学报* 2005 56(11): 2172 - 2176.
- [8] 郑楚光,张军营,赵永椿,等. 煤燃烧汞的排放及控制[M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- [9] 熊银伍,杜铭华,步学鹏,等. 改性活性焦脱除烟气中汞的实验研究[J]. *中国电机工程学报* 2007 27(35): 17 - 22.
- [10] 严金英,郝重,于国峰,等. 燃煤烟气多污染物一体化控制技术进展[J]. *热力发电* 2011 40(11): 9 - 13.
- [11] 任建莉,周劲松,骆仲决,等. 活性炭吸附烟气中气态汞的试验研究[J]. *中国电机工程学报* 2004 24(2): 171 - 175.
- [12] Lee S S, Lee J 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(2): 137 - 142.
- [13] Carey T, Hargrove O, Richardson C. Factors affecting mercury control in utility flue gas using activated carbon [J]. *Journal of Air & Waste Management Association* 1998 48: 1166 - 1174.
- [14] 唐强,张智刚,樊约胜,等. 活性炭选择吸附烟气中 SO_2 和 NO 的实验研究[J]. *热力发电* 2013 43(1): 53 - 55.
- [15] 苗文华,白中华,史亚微,等. 活性焦烟气脱汞的试验研究与数值模拟[J]. *电力科技与环保* 2014 30(1): 16 - 19.

生产成本,增加了企业经济利益。

参考文献:

- [1] 武乐鹏,杨立忠,解国辉. 选煤技术的发展[J]. *科技情报开发与经济* 2009 19(14): 120 - 122.
- [2] 杨周. 重介选煤工艺应用及发展趋势研究[J]. *企业技术开发* 2012(29): 24 - 26.
- [3] 冉银华. 降低重介选煤介耗的探讨[J]. *煤炭加工与综合利用* 2007(2): 16 - 18.
- [4] 路迈西. 选煤厂技术管理[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2008: 322.
- [5] 宁建军. 重介选煤厂降低介耗的措施[J]. *洁净煤技术* 2013 19(3): 30 - 33.
- [6] 谢广元,张明旭,边炳鑫,等. 选矿学[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2005: 178 - 179.
- [7] 鲁和德,管涛,李炳才,等. 梁北选煤厂降低介耗途径研究[J]. *洁净煤技术* 2012 18(1): 13 - 15 22.
- [8] 瞿佳,刘静,李斌,等. 重介选煤厂降低介耗的经验措施[J]. *山西焦煤技术* 2012(12): 17 - 19.
- [9] 周兴国. 重介选煤厂降低介耗的探讨[J]. *河北煤炭* 2011(5): 33 - 35.
- [10] 李俊龙. 重介选煤厂降低介耗的途径探讨[J]. *中国煤炭工业* 2011(4): 24 - 26.