

活性焦脱汞实验研究

赵玉冰^{1,2}, 郭 森^{1,2}, 白中华^{1,2}, 马辰腾^{1,2}, 史亚微^{1,2}

(1. 国网电力科学研究院 江苏 南京 210003;

2. 北京国电富通科技发展有限公司 北京 100070)

摘要: 针对吸附剂对气态汞吸附效果的影响,比较了不同活性焦吸附剂对气态汞的吸附性能,对同种活性焦吸附剂不同吸附方式进行脱汞实验研究,分析了活性焦脱汞效率随时间的变化趋势;粒径和接触面积对吸附剂脱汞性能的影响。结果表明:样本活性焦最大吸附率出现在最开始,且随着吸附时间的增加,活性焦的吸附率逐渐减小,直到吸附量接近饱和,2种活性焦的饱和汞吸附量分别达到了1.137 μg/g和0.792 μg/g;随着活性焦质量的增加,最大吸附率及吸附饱和时间也随之增加;改变吸附方式可将最大吸附率由原来的20%左右提高至近40%,即增加吸附剂与汞的质量比可提高吸附剂的最大吸附率,增加吸附剂与含汞气体的接触面积可更好地提高吸附剂的脱汞效率。

关键词: 气态汞; 活性焦; 吸附; 吸附量; 脱汞效率

中图分类号: TD849; TQ424.1

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2013)01-0048-04

Experimental research of mercury removal efficiency by activated coke

ZHAO Yu-bing^{1,2}, GUO Miao^{1,2}, BAI Zhong-hua^{1,2}, MA Chen-teng^{1,2}, SHI Ya-wei^{1,2}

(1. State Grid Electric Power Research Institute Nanjing 210003 China;

2. Beijing Guodian Futong Science and Technology Development Co. Ltd. Beijing 100070 China)

Abstract: Analyse the effect of different adsorbents on gaseous mercury adsorption, compare the adsorption capacity of different activated coke on gaseous mercury. For the same activated coke, investigate the adsorption methods on mercury removal efficiency over time, influence of particle size and contact area on efficiency. The results show that at the beginning of adsorption reaction, the adsorption rate is maximum, then decreases until saturate the activated coke. The saturation adsorption capacity of these two kinds of activated coke is 1.137 μg/g and 0.792 μg/g respectively. With the increase of activated coke quality, the adsorption efficiency and needed time for saturation increase. Changing methods, the maximum adsorption rate is raised from 20 percent to 40 percent, that means, the higher adsorbent and mercury ratio, the greater adsorption efficiency. Increase the contact area of adsorbent with mercury-containing gas can improve mercury removal efficiency.

Key words: gaseous mercury; activated coke; adsorption; adsorption capacity; mercury removal efficiency

收稿日期: 2012-09-17 责任编辑: 白娅娜

基金项目: 国家电网公司产业化项目(F171-10-04)

作者简介: 赵玉冰(1987—)男,天津人,从事烟气脱汞、褐煤提质及工业污水处理方面的研究。

引用格式: 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): 48-51.

中国的能源结构主要以煤为主,国内煤的消耗量每年都在大幅度增加,尤其是燃煤发电。截止到2012年,中国火力发电机组总装机容量约为7亿kW。2005年全球人为汞排放量为1930t,其中燃煤汞排放量占45%,引起世界各国关注^[1-2]。煤的大量燃烧使煤中大部分汞随烟气排入大气,成为大气中汞的主要来源。汞的生物累积难以消除,导致其危害具有隐蔽性、潜在性,同时汞具有剧毒性^[3],对环境的影响不容忽视。国家“十二五”规划已将燃煤电厂汞排放标准纳入其中,并在全国15个燃煤电厂进行了汞排放监测与控制的试点工程。

烟气中的汞以3种形式存在,即 Hg^0 、 Hg^{2+} 、 Hg^P 。其中,颗粒 Hg^P 和 Hg^{2+} 采用除尘器和一般性湿法脱除污染物设备即可基本脱除,但单质 Hg^0 易挥发,难溶于水,在大气中平均停留时间长达0.5~2.0a^[4-5],很难用常规方法脱除。而在燃煤烟气中,单质 Hg^0 大量存在^[6],因此有效控制燃煤烟气中汞排放可以很好地减少大气汞污染。吸附剂方法主要是通过吸附剂的吸附作用除去烟气中的汞^[7-9]。活性炭具有复杂的孔结构,表面含有多种官能团^[10-11],对 Hg^0 有很好的吸附效果,是现阶段比较成熟和常用的一种汞吸附剂。

为了检验活性炭的吸附性能,对不同质量活性炭的吸附效果进行了比较,并对不同活性炭的脱汞性能进行了实验研究,分析活性炭吸附汞的变化趋势及影响活性炭吸附性能的主要因素。

1 实验条件

1.1 实验样品及设备

实验样品:选取2种颗粒活性炭,分别命名为1号活性炭和2号活性炭。2种活性炭采用不同活化方式,但均未经过脱汞改性处理。

主要实验设备:QM201H 荧光测汞仪,SKW 型数显控温仪,CS2000 质量流量控制器,电热恒温水浴锅,汞渗透管,尾气吸收采用 $KMnO_4 - H_2SO_4$ 混合溶液吸收剂^[12]。

测汞仪设置条件:负高压450V,载汞气流量600 mL/min, N_2 载气流量400 mL/min,屏气流量800 mL/min,测量时间3 min,清洗时间4 min;活性炭反应温度110℃。

汞渗透管发生条件:40℃条件下,汞产生速度为10 ng/min。

赵玉冰等:活性炭脱汞实验研究

1.2 实验流程

活性炭脱汞实验流程如图1所示。

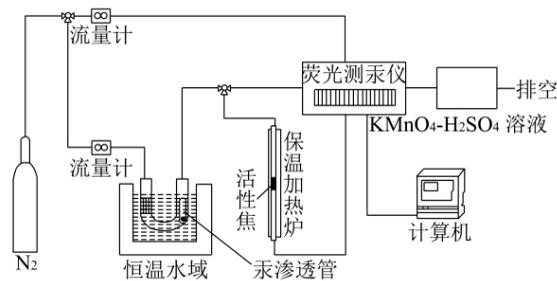


图1 活性炭脱汞实验流程

在模拟吸附实验台上对1号、2号活性炭进行汞模拟吸附实验,比较其在相同条件下吸附汞的能力。将活性炭置于反应段玻璃管中, N_2 从 N_2 瓶中出来分为两部分:一部分经过流量计进入荧光测汞仪,提供测汞仪测量所需的载气和屏气;另一部分经过流量计进入恒温水域中的U型管,U型管中放置有汞渗透管,汞渗透管会在某一特定温度下,产生稳定量的汞。从U型管出来的恒定浓度汞蒸气先通过荧光测汞仪,测定其浓度值为 A_1 。通过 N_2 流量和汞的渗透率计算出设计汞蒸气浓度,验证设计汞蒸气浓度与测量值 A_1 是否相同,当测量值与设计值相同且测量值稳定后,将阀门通向装有活性炭的反应器,之后进入荧光测汞仪进行测量,获得测量值 A_2 。

1.3 计算方法

活性炭对汞的吸附效率 η 为

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

式中 $(A_1 - A_2) tV$ 为时间 t 内吸附汞总量,mg; $A_1 tV$ 为时间 t 内产生的汞总量,mg; t 为某一时间长度,min; V 为 t 时间内流过的气体体积, μm^3 。

将式(1)整理后,得到公式(2)

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

式中 $(A_1 - A_2)$ 为某段时间内吸附汞总量,mg; A_1 为某段时间内产生的汞总量,mg。其中最大吸附率 η_{max} 为汞蒸气进入活性炭吸附剂后吸附率的最大值。

吸附剂的饱和汞吸附量定义为吸附剂吸附汞量达到饱和时的汞质量,计算公式为

$$Q = V \cdot \int_0^t \eta dt \cdot A_1 \quad (3)$$

吸附剂单位质量的饱和汞吸附量 q 为

$$q = \frac{Q}{m} \quad (4)$$

2 实验结果与分析

2.1 不同质量活性焦对汞吸附性能的影响

采用粒径为 0.2 mm, 质量分别为 20、40、80 mg 的 1 号活性焦。由于不同温度条件下, 活性焦对汞的吸附效果不同, 结合电厂烟气实际温度, 采用在 110 °C 吸附温度下进行汞吸附实验。汞渗透管渗出量为 10 ng/min, 实验段进气方式为由上向下进气, 实验结果如图 2 所示。

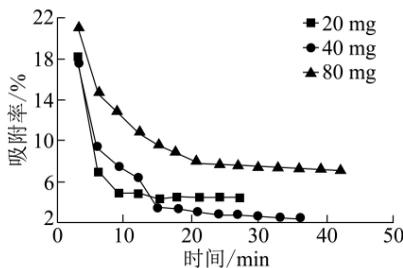


图 2 1 号活性焦汞吸附曲线

由图 2 可知, 活性焦最大吸附率出现在反应最开始, 随着吸附时间的增加, 活性焦的吸附率逐渐减小, 直到吸附量接近饱和。这是因为当 Hg^0 元素到达活性焦表面被吸附后, Hg^0 首先会吸附到活性位上, 随着活性位被占满及活性焦表面范德华力吸引能力降低, 汞吸附效果也随之降低。1 号活性焦未经过任何脱汞改性处理, 其对汞的吸附主要以物理吸附为主, 属于弱吸附^[13], 因此吸附量小, 吸附时间短。通过对不同质量 1 号活性焦的吸附实验, 发现在汞浓度一定的条件下, 随着活性焦质量的增加, 最大吸附率也随之增加, 并且都发生在吸附开始时, 吸附饱和时间也随着活性焦质量的增加而增加。这是因为物理吸附为主的活性焦吸附汞性能主要与活性焦本身的物理性质有关, 包括比表面积、孔容积等, 中孔结构对活性焦吸附 Hg 具有非常重要的作用^[14]。质量的增加会导致表面积、中孔数量的增加, 因此汞吸附量也随之增加。

2.2 不同活性焦对汞吸附性能的影响

采用粒径为 0.2 mm, 质量分别为 80 mg 的 1 号活性焦和 2 号活性焦进行实验, 吸附温度为 110 °C。汞渗透管渗出量为 10 ng/min, 实验段进气方式为由上向下进气, 实验结果如图 3 所示。活性焦的汞吸

附情况见表 1。由图 3 和表 1 可知, 在同等吸附条件下, 1 号活性焦的最大吸附率小于 2 号活性焦, 但其饱和吸附时间、饱和汞吸附量都优于 2 号活性焦, 说明以物理吸附为主的活性焦, 其脱汞性能与活化方式有关, 活化方式的不同会导致活性焦的物理性质有很大差别。因此, 在进行脱汞活性焦生产过程中, 应结合活性焦脱汞的吸附机理, 选择适合的活化方式进行活性焦的活化。

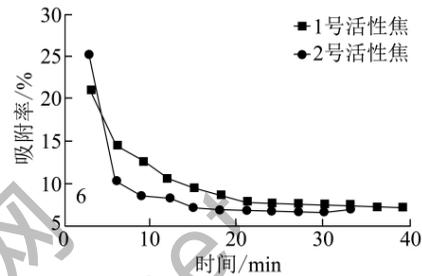


图 3 1 号、2 号活性焦汞吸附曲线

表 1 活性焦的汞吸附情况

活性焦	最大吸附率/ %	饱和时间/ min	饱和汞吸附量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
1 号	20.9	21	1.137
2 号	25.0	15	0.792

2.3 不同吸附方式对汞吸附性能的影响

采用粒径为 0.2 mm, 质量为 80 mg 的 2 号活性焦进行实验, 吸附温度为 110 °C。汞渗透管渗出量为 10 ng/min。采用 2 种汞蒸气进气方式: 一种为汞蒸气由上至下进入吸附段进行反应, 另一种为由下向上进入吸附段, 实验结果如图 4 所示。

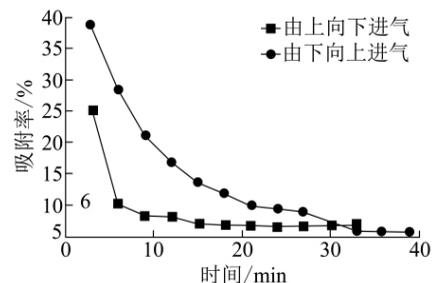


图 4 2 号活性焦不同吸附方式汞吸附曲线

由图 4 可知, 采用由下向上进气方式后, 2 号活性焦的最大吸附率、吸附饱和时间和饱和汞含量相比由上向下进气方式都有很大提高, 其中最大吸附率提高至 38.7%, 饱和吸附时间提高 1 倍多, 饱和汞吸附量由 0.792 $\mu\text{g}/\text{g}$ 提高至 2.488 $\mu\text{g}/\text{g}$, 提高了

214% ,甚至优于 1 号活性焦的由上向下进气方式。这是由于由下向上进气方式使得活性焦重力的方向与气流流动方向相反,活性焦粉末能够更好地与汞蒸气接触,增大活性焦与汞蒸气的接触面积,如减小活性焦的粒径可有效增加活性焦的脱汞性能。

3 结 语

样本活性焦吸附率随吸附时间的增加而减少,直至接近吸附饱和为止;在汞浓度一定的条件下,增加活性焦质量可以提高活性焦最大吸附率和汞吸附量,延长饱和吸附时间;活性焦活化方法的差异会导致活性焦物理吸附性能的差异,最终导致以物理吸附为主的未改性活性焦脱汞性能的不同;活性焦粉末喷射方向与汞蒸气流动方向相反,可以提高活性焦吸附性能;增加活性焦与汞蒸气的接触面积可以提高脱汞效率。

参考文献:

- [1] 杨刚. 煤中汞的脱除技术研究进展[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(3): 82-85.
- [2] 姜英, 连进京, 苏庆平, 等. 酸雨对煤中砷、汞的淋滤特征及分布规律的影响[J]. 洁净煤技术, 2010, 16(5): 92-95, 52.
- [3] 傅丛, 连进京, 姜英, 等. 高汞煤燃烧过程中汞的析出规律试验研究[J]. 洁净煤技术, 2007, 13(6): 62-65.
- [4] U. S. Environmental Protection Agency. Office of air Quality Planning and Standards and Office of Research and Development [R]. Washington D C: U. S. Government Printing Office, 1997.

(上接第 29 页)

参考文献:

- [1] 张同军. 全重介选煤厂管道抗磨损技术研究[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(3): 16-18.
- [2] 康素芬. 浅谈重介质选煤系统中常用的耐磨管道[J]. 科技情报开发与经济, 2009, 19(10): 224-225.
- [3] 许云华, 王发展, 付永宏, 等. 双金属复合弯管的研制和应用[J]. 铸造技术, 1999(1): 3-5.
- [4] 王家藩, 侯锡亮. 实型真空铸造[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1995.
- [5] 樊奕山. 高铬耐磨铸铁复合管在选煤介质管路中的应用研究[J]. 新技术新工艺, 1999(4): 26-27.
- [6] 谷霞, 张安义, 秦建平. 双金属复合管塑性复合成形工艺及应用[J]. 精密成形工程, 2011, 3(3): 46-50.

- [5] 王建英, 贺克雕, 马丽萍. 燃煤烟气中单质汞的净化脱除[J]. 能源环境保护, 2007, 21(3): 5-7, 18.
- [6] Laudal, Brown, Nott. Effects of flue gas constituents on mercury speciation [J]. Fuel Processing Technology, 2000, 65-66: 157-165.
- [7] R Chang, G Roffen. Effects of moisture on properties of epoxy molding compounds [J]. Power Engineering, 1995(51): 51-57.
- [8] Olson, Miller, Sharma. Catalytic effects of carbon sorbents for mercury capture [J]. Journal of hazardous materials, 2000, 74(1-2): 61-79.
- [9] Yang Hongqun, Xu Zhenghe, Fan Maohong, et al. Adsorbents for capturing mercury in coal-fired boiler flue gas [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 146(1-2): 1-11.
- [10] Uranowski L J, Tessmer C H, Vidic R D. Effects of metals and surface functional groups on adsorptive properties of GAC [A]. Innovative Technologies for Site Remediation and Hazardous Waste Management [C]. Pittsburgh PA, 1995: 26-30.
- [11] 李毅鹏. 活性炭的表面化学与表面改性[J]. 西北煤炭, 2004, 2(4): 9-10, 20.
- [12] 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, 870.
- [13] 左海滨, 张涛, 张建良, 等. 活性炭脱硫技术在烧结烟气脱硫中的应用[J]. 冶金能源, 2012, 31(3): 56-59.
- [14] 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.

- [7] 陈明微. 双金属复合管制造和加工的关键技术及其用途[J]. 钢铁工艺, 1996(1): 11-16.
- [8] 王盟, 唐琳琳. 选煤厂重介管路耐磨材料简介及选用[J]. 煤质技术, 2011(1): 69-72.
- [9] 张力强. 矿用耐磨氧化铝陶瓷材料的研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 2011(S1): 293-296.
- [10] 殷声, 郭志猛, 林涛, 等. 陶瓷复合钢管的研究和工业应用[J]. 材料导报, 2000, 14(12): 44-46.
- [11] 王跃, 顾志宝, 赵兰香. 耐磨管道的一次革命[J]. 选煤技术, 2002(4): 52-53.
- [12] 闫宏亮. 超耐磨复合管在重介系统中的开发与应用[J]. 山西焦煤技术, 2004(10): 11-12.
- [13] 闫宏亮, 田歆, 王建明. 重介系统使用耐磨陶瓷复合管的经济评价[J]. 选煤技术, 2001(2): 53-54.