

煤中汞的脱除技术研究进展

杨 刚

(内蒙古鲁新能源开发有限责任公司, 内蒙古 锡林郭勒盟 026321)

摘要:综述了煤炭在利用过程中汞的脱除技术,以及国内外在脱汞方面的研究现状,根据目前的一些技术现状,提出脱汞技术的研究和发展方向,加强脱汞技术的研究对社会发展、环境保护和人类健康有重要意义。

关键词:汞污染;脱汞;吸附剂

中图分类号:X701;TD849

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2011)03-0082-04

汞是煤中最易挥发的重金属元素之一,由于汞的剧毒性、积累性、停留时间长,燃煤汞污染问题越来越被人们重视。据报道,2005年全球人为汞排放量为1930 t,其中燃煤汞排放量占45%^[1],汞的排放与控制成为继SO₂和NO_x之后煤的污染控制中又一课题。

汞及其化合物都是剧毒物质,严重危害环境及人体健康。燃煤烟气中的汞,按照物理化学性质可分为3类:气态单质汞(Hg⁰)、氧化态汞(Hg²⁺)和颗粒汞(Hg^p),其中氧化态汞(Hg²⁺)易溶于水,湿法脱硫时可除去;颗粒态汞(Hg^p)易被除尘设备除去,气态单质汞(Hg⁰)易挥发且不溶于水,很难从烟气中除去^[2-3]。Zhang等^[4]对中国6大燃煤电厂烟气汞的形态分析,发现单质汞(Hg⁰)占总汞90%以上。

综合国内外研究学者的成果,目前烟气脱汞的方法可分为燃烧前脱汞,燃烧中脱汞和燃烧后脱汞。

1 燃烧前脱汞

1.1 选煤脱汞

汞在煤中主要存在于无机矿物特别是黄铁矿中,因此选煤过程能除去煤中部分汞^[5]。选煤过程把煤和黄铁矿及其他杂质矿物质分开的同时,能降低煤中包括汞在内的多种重金属含量。

冯立品等^[6]通过对田庄、邯郸2个选煤厂原煤筛分浮沉试验,研究了汞在不同粒度、密度煤炭中

的分布规律,结果显示随着密度的增加,汞含量增加,而且汞主要分布在大于1.8 g/cm³的高密度矸石中,通过洗选可以分别减少2个选煤厂煤炭中50%和60%左右汞含量。张成^[7]针对加拿大和中国的不同煤种,研究了空气重介质流化床在煤的干法分选过程中对煤中有害元素汞和硫的脱除行为,分析了空气流速、重介质粒径和密度、煤的粒径、煤的加载量等对灰分、汞、硫脱除率的影响,结果表明:对于LZ煤,通过流化床分选后,精煤产率达到75.31%,灰分脱除率为45.7%,对煤中汞和硫的脱除率分别达到47.2%和49.3%;对于AB煤,流化床分选后的精煤产率为71.58%,灰分脱除率为57.80%,煤中汞和硫的脱除率分别为46.63%和26.44%。Snit等^[8]以5种原煤为试验对象,分别利用浮选柱、选择性油团聚法选煤脱汞,结果表明:经浮选柱分选后,煤中汞质量分数减少了1%~51%,平均减少了26%;传统选煤法和浮选柱法联合使用可使煤中汞质量分数减少40%~57%,平均减少55%;应用选择性油团聚法可使煤中汞质量分数减少8%~38%,平均减少16%;传统选煤法和选择性油团聚法联合使用可使煤中汞质量分数减少63%~82%,平均减少68%。

1.2 温和气化脱汞

温和气化又称温和热解,是利用煤中汞及其他易挥发有害元素的挥发特性,将煤在低于650℃的

收稿日期:2011-03-09

作者简介:杨刚(1970—),男,山东新泰人,现任内蒙古鲁新能源开发有限责任公司副总经理,高级工程师,主要从事机电、矿物加工设计及安装工作。

温度下隔绝空气加热,将低温下热分解产生的挥发性物质从煤中赶出的方法。与燃烧后的除汞技术相比,燃前热解烟气中汞浓度较燃烧后烟气大大提高,且烟气处理量大大减少。

张成等^[9]以贵州2种典型的高汞高硫煤为研究对象,在惰性气体气氛和微氧化性气氛下对煤样进行燃烧前温和热解试验,研究煤样在温和热解过程中汞的释放规律及汞硫联合脱除特性,研究表明2种实验煤样在350~400℃温度下脱汞率最大分别达到89.5%和82.8%。

2 燃烧中脱汞

燃烧中脱汞是在煤炭燃烧过程中,通过利用循环流化床燃烧、改变工况、喷入固体吸附剂等方式吸附汞,从而减少汞的排放。

William J. O' Dowd 等^[10]提出了一种新的脱汞工艺——The Thief Process,同时利用一种新的吸收剂进行脱汞处理研究,具有较好的经济效益。周劲松等^[11]通过在循环流化床锅炉内添加石灰石,可使烟气中的汞由气态向固态转化继而除尘装置脱除,从而降低了气态汞的含量。陆晓华等^[12]根据实验数据建立了煤灰中部分重金属元素含量与煤粉细度、煤灰粒径、燃烧气氛和燃烧工况的关系模型,证明在没有对痕量元素采取其它控制方法时,改变燃烧工况(如采用较大颗粒的煤粉,还原性气氛和降低炉膛温度等措施)可以降低锅炉中痕量元素的排放。

3 燃烧后脱汞

燃烧后脱汞是指烟气脱汞,是燃煤电厂汞污染控制的主要方式。燃烧后脱汞的研究包括2个方面,一是采用吸收剂脱汞,如对现有吸收剂的改性或者开发新的吸收剂;二是利用现有的烟气处理设备,使烟气在脱硫脱硝的同时实现汞的脱除。

3.1 吸附剂脱汞

近年来,国内外学者对此做过大量研究,其中研究较多的催化剂和吸附剂有炭基吸附剂、钙基吸附剂、贵金属吸附剂、金属氧化物吸附剂以及矿物类吸附剂^[13]。

3.1.1 活性炭吸附剂

张润圃^[14]研究了活性炭纤维和掺炭纤维对燃煤烟气汞蒸气的吸附性能,并采用氧化,引入碘离

子等方法对活性炭纤维和掺炭纤维进行表面化学改性,结果表明掺炭纤维对燃煤烟气汞蒸气的脱除十分有效,同时选取卤族元素进行改性能取得更好脱汞效果。熊银伍等^[15]利用KClO₃和KCl等5种改性剂对活性焦进行改性处理,发现含氯化物改性样品能极大地促进脱汞能力。杨珊等^[16]采用溶胶凝胶法以活性炭(AC)为载体,制备纳米TiO₂-活性炭复合物(TiO₂-AC),在波长为253.7nm的紫外光照射下进行TiO₂-AC光催化氧化脱除单质汞试验。结果表明,TiO₂-AC能够达到预期的结合TiO₂光催化氧化性能与活性炭强吸附能力的效果,脱汞性能显著,具有更广阔的应用前景。

3.1.2 钙基吸附剂

刘海蛟等^[17]采用小型固定床反应器研究钙基吸收剂对单质汞的脱除效果,研究表明:汞入口浓度增加,单价汞(Hg⁰)的饱和吸附量增加;钙基吸收剂比表面积和孔容积越大,汞的脱除效果越好;反应温度对饱和吸附量有不利影响,但是在吸附的最初阶段有利于汞的脱除。

3.1.3 矿物类吸附剂

陈玲等^[18]采用ZSM-5的衍生物HZSM-5为载体,醋酸锰为改性剂,制备了MnO_x/HZSM-5吸附剂,发现改性后的分子筛对Hg⁰吸附和氧化的能力得到改善,且MnO_x负载量在10%时效果最佳。高洪亮等^[19]采用活性MnO₂浸渍和FeCl₃浸渍对膨润土进行了改性,制得2种改性膨润土吸附剂,吸附试验发现改性后的膨润土吸附能力大大提高。丁峰等^[20]利用固定床反应器研究了凹凸棒石、丝光沸石、膨润土和蛭石4种硅酸盐矿物对模拟烟气中单质汞的脱除能力,并探讨了热活化温度和吸附温度的影响,结果表明热活化未提高4种矿物对单质汞的脱除能力,提高吸附温度有利于脱除单质汞,比表面积并不是影响4种矿物脱汞能力的主要因素。

3.1.4 其他类吸附剂

张安超等^[21]采用碘、硫酸和盐酸改性壳聚糖进行脱汞(Hg⁰)试验研究,结果表明,碘化钾、硫酸(盐酸)和壳聚糖中的氨基发生了化学反应,壳聚糖吸附剂上碘等活性位的存在形态是脱除汞的关键因素。王彝等^[22]以城市污水处理厂的活性污泥作为原料,采用不同的活化方式处理制备出环境友好的吸附剂,可供燃煤电厂烟气中除汞,淋滤试验结果证实了活化处理后的吸附剂对汞具有较高的吸附

稳定性,没有二次污染。孙冠等^[23]用过硫酸钾($K_2S_2O_8$)脱除气态汞,研究了 $K_2S_2O_8$ 浓度、吸收温度及催化剂等因素对脱汞效率的影响,结果表明当 $K_2S_2O_8$ 在1.0~10.0 mmol/L时,随着浓度的增加,脱汞效率显著升高。

3.2 利用现有设备脱汞

煤燃烧后烟气中的汞在一定程度上可被现有污染物控制装置如静电除尘器(ESP)、布袋除尘器(FF)、选择性催化还原系统(SCR)和脱硫装置等脱除,各种除汞工艺各有其优缺点^[24-25]。利用现有污染物控制设备对汞进行控制,可提高设备利用率,降低控制成本,提高现有污染物控制设备的除汞能力,可实现对汞, SO_2 , NO_x ,粉尘等多种污染物的联合控制。

3.2.1 静电除尘器(ESP)或布袋除尘器(FF)

王运军等^[26]对中国5个燃煤电站布袋除尘器(FF)/静电除尘器(ESP)前后的烟气进行采样,测定固体样品(煤、底灰、ESP飞灰)中的汞浓度。结果表明,安装FF的电站1和2的综合脱除效率约为80%和20%,安装ESP的电站3,4和5的综合脱除效率分别为6%,20%和4%左右。说明FF比ESP有更加优良的脱汞性能,而且这2种除尘器脱除烟气中的汞受到很多因素的影响。

3.2.2 选择性催化还原系统(SCR)

胡长兴等^[27]分析了某300 MW机组的选择性催化还原(SCR)脱硝系统前后烟气形态分布,着重研究了SCR系统对燃煤烟气汞形态的影响,研究表明经SCR后,气态汞的形态发生了较大的改变, Hg^0 质量分数从49.01%降至7.30%;而 Hg^{2+} 质量分数由38.96%上升至82.67%,系统中 NH_3 对汞形态转化没有作用,主要是通过催化作用完成HCl对 Hg^0 的氧化,最终形成 $HgCl_2$ 。

3.2.3 新式整体脱硫工艺(NID)

杨立国等^[28]选取某石化热电厂100 MW燃煤锅炉的新式整体脱硫工艺(Novel Integrated Desulfurization, NID)半干法烟气脱硫装置为研究对象,对其入炉煤样、底渣、预除尘器灰、新鲜脱硫剂、循环脱硫混合灰和烟气等进行了取样分析研究,结果表明NID半干法脱硫装置可以脱除高达86.6%~92.2%的汞,对燃煤电厂汞排放的控制效果明显。

3.2.4 湿法烟气脱硫系统(WFGD)

鲍静静等^[29]通过测量湿法烟气脱硫(WFGD)系

统进出口烟气中汞的质量分数,采用了 $NH_3 \cdot H_2O$, $NaOH$, Na_2CO_3 , $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ 等5种脱硫剂时系统的脱汞性能,并在脱硫液中添加 $KMnO_4$,Fenton试剂, $K_2S_2O_8/CuSO_4$, Na_2S 进行试验。结果表明燃煤烟气中气态总汞主要成分是单质汞, Hg^{2+} 所占比例不超过40%;常规WFGD系统能高效脱除烟气中的氧化态汞(Hg^{2+}),脱除效率高达81.11%~92.60%,而对气态总汞的脱除效率仅为13.27%~18.26%;脱硫剂种类对脱汞效果影响不明显,提高液气比有利于提高WFGD系统的脱汞效率; $KMnO_4$,Fenton试剂, $K_2S_2O_8/CuSO_4$ 和 Na_2S 等添加剂均可提高脱汞效率,不同添加剂的效果有所不同,其中 Na_2S 效果最为显著,脱汞效率最高可达67%。

4 脱汞技术发展趋势

(1)发展先进的选煤技术,扩大中国原煤入洗比例。目前原煤入洗比例低,只有40%左右,而国外其他国家原煤入洗比例达到60%~100%。燃烧前脱汞,尤其是选煤脱汞,是低成本的脱汞技术,因此中国要增大煤炭入洗比例,实现在煤炭利用源头进行脱汞处理。

(2)利用现有烟气处理设备脱汞。工业实践中,存在完善的脱硫脱硝工艺,尽管汞污染和控制已经引起国内外学者的普遍关注和认可,但是并没有专门、完善的脱汞工艺,因此利用现有设备进行脱汞处理,既可以在脱硫、脱硝的同时除汞,实现脱硫脱硝脱汞一体化,又可提高设备利用率,降低控制成本。

(3)开发廉价、可循环使用的吸附剂。目前存在的吸附剂虽然种类多,效果好,但是价格普遍偏高,严重影响吸附剂在工业中的应用前景,因此研究学者应在开发新型、廉价、可循环使用的吸附剂上多下功夫。

5 结 语

随着社会的发展和技术的进步,汞的污染和处理已成为越来越多学者普遍关注和研究的又一新课题。结合中国经济发展的实际情况和可持续发展战略的具体国情,在利用国外研究成果的同时,进行创新,开发出新的吸附剂和工艺,提高汞的脱除效率,并实现大规模工业化应用。

参考文献:

- [1] Pacyna E G, Pacyna J M, Sundseth K, et al. Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020[J]. *Atmosphere Environment*, 2009, 44(20): 2487-2499.
- [2] 张杰, 潘卫国, 魏敦崧. 燃煤电站汞的排放及控制[J]. *锅炉技术*, 2007, 38(1): 32-35.
- [3] Kevin C G, Christopher J Z. Mercury transformation in coal combustion flue gas[J]. *Fuel Processing Technology*, 2000(65-66): 289-310.
- [4] ZHANG L, ZHUO Y, Lei C, et al. Mercury emission from six coal-fired power plants in China[J]. *Fuel Processing Technology*, 2008, 89(11): 1033-1040.
- [5] 刘胜余, 刘沛. 燃煤烟气脱汞技术的研究进展[A]. 中国环境科学学会学术年会优秀论文集[C]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008: 1022-1026.
- [6] 冯立品, 刘红缨, 路迈西, 等. 汞在不同粒度、密度煤炭中分布规律[J]. *辽宁工程技术大学学报(自然科学版)*, 2010, 29(1): 166-169.
- [7] 张成. 煤中汞与矿物相关特性及燃烧前汞/硫脱除的实验及机理研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2009.
- [8] 冯立品, 路迈西. 汞污染控制[J]. *选煤技术*, 2007(4): 140-144.
- [9] 张成, 曹娜, 邱建荣, 等. 煤燃烧前温和热解汞和硫的释放特性研究[J]. *中国电机工程学报*, 2009, 29(20): 35-40.
- [10] William J. O' Dowd, Henry W. Pennline, Mark C. Freeman, et al. A technique to control mercury from flue gas: The Thief Process[J]. *Fuel Processing Technology*, 2006, 87(12): 1071-1084.
- [11] 周劲松, 午旭杰, 高洪亮, 等. 循环流化床锅炉汞排放及控制实验研究[J]. *热力发电*, 2004, 33(1): 72-75.
- [12] 陆晓华, 魏路线. 煤灰中部分重金属元素含量与燃烧工况的关系模型[J]. *环境化学*, 1998, 17(4): 345-348.
- [13] 刘杨先, 张军, 盛昌栋, 等. 燃煤烟气脱汞吸附剂最新研究进展[J]. *现代化工*, 2008, 28(11): 19-24.
- [14] 张润圃. P84 掺碳纤维性能表征及其脱除燃煤烟气 Hg^0 的实验研究[D]. 上海: 东华大学, 2010.
- [15] 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.
- [16] 杨珊, 张军营, 赵永椿, 等. 纳米 TiO_2 -活性炭的制备及光催化脱汞初探[J]. *工程热物理学报*, 2010, 31(2): 339-342.
- [17] 刘海蛟, 周劲松, 高翔, 等. 钙基吸收剂对气态单质汞脱除试验研究[J]. *热力发电*, 2007, 36(12): 32-36.
- [18] 陈玲, 李彩亭, 高招, 等. $MnO_x/HZSM-5$ 去除烟气中元素态汞的实验研究[J]. *中国环境科学*, 2010, 30(8): 1026-1031.
- [19] 高洪亮, 王向宇, 周劲松, 等. 化学改性对膨润土吸附气态汞的影响[J]. *锅炉技术*, 2008, 39(4): 72-77.
- [20] 丁峰, 张军营, 赵永椿, 等. 烟气中硅酸盐脱汞的实验研究[C]. 中国工程热物理学会学术会议论文, 2008.
- [21] 张安超, 孙路石, 向军, 等. 改性壳聚糖吸附剂表征及脱除 Hg^0 的试验研究[J]. *工程热物理学报*, 2010, 31(9): 1607-1610.
- [22] 王犇, 孟韵. 污水处理厂污泥制备吸附剂对燃煤烟气中汞的吸附性能研究[J]. *现代化工*, 2009, 29(12): 53-56.
- [23] 孙冠, 杨晓秋, 史惠祥, 等. 过硫酸钾脱除气态元素汞的实验研究[J]. *环境污染与防治*, 2007, 29(3): 168-180.
- [24] 王运军, 段钰锋, 杨立国, 等. 湿法、半干法和循环流化床炉内脱硫技术的脱汞特性[J]. *燃烧科学与技术*, 2009, 15(4): 368-373.
- [25] 徐丽梅玫, 李彩亭, 夏扎旦·阿不力克木, 等. 利用现有设备和技术控制燃煤烟气汞污染研究进展[J]. *环境工程*, 2010, 28(3): 77-80.
- [26] 王运军, 段钰锋, 杨立国, 等. 燃煤电站布袋除尘器和静电除尘器脱汞性能比较[J]. *燃料化学学报*, 2008, 36(1): 23-29.
- [27] 胡长兴, 周劲松, 何胜, 等. SCR 氮氧化物脱除系统对燃煤烟气汞形态的影响[J]. *热能动力工程*, 2009, 24(4): 499-502.
- [28] 杨立国, 段钰峰, 王运军, 等. 新式整体半干法烟气脱硫技术的脱汞实验研究[J]. *中国电机工程学报*, 2008, 28(2): 66-71.
- [29] 鲍静静, 印华斌, 杨林军, 等. 湿法烟气脱硫系统的脱汞性能研究[J]. *动力工程*, 2009, 29(7): 665-670.

Research on technology of removing mercury from coal

YANG Gang

(Inner Mongolia Luxin Energy Development Co., Ltd., Xilin Gol League 026321, China)

Abstract: Introduce kinds of technologies of removing mercury from coal at home and abroad. Provide development direction of those technologies based on present ones. At last, point out that removing mercury technologies play an important role in the development of society, environmental protection and human health.

Key words: mercury pollution; mercury removing; adsorbent