2019年 9月

Vol. 25 No. 5 Sep. 2019

活性焦制备过程中汞的迁移研究

张浩强1,2,3

(1. 煤基节能环保炭材料北京市重点实验室,北京 100013;2. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家 重点实验室,北京 100013;3. 国家能源煤炭高效利用与节能减排技术装备重点实验室,北京 100013)

摘 要:为研究工业活性焦生产过程中汞的迁移情况,使用实验室设备模拟工业制备活性焦的工艺过 程制备活性焦样品,并以冷原子吸收法为基本原理的测汞仪对制备活性焦的原料煤、炭化样品和活性 焦样品的汞含量进行测定,计算制备过程中汞的迁移量。结果表明:制备活性焦的原料煤中汞含量为 42.4 ng/g,制备过程的中间产物炭化样品(TH)的汞含量仅为 1.0 ng/g,活性焦样品(HXJ)的汞含量 仅为 0.8 ng/g。原料煤中汞的赋存形态主要以共价化合物的无机盐和一些腐植酸中的有机汞存在, 这些汞化合物的分解温度在 350 ℃左右,而炭化温度可达到 650 ℃,此时原料煤中大部分汞的化合物 都已分解并以零价汞蒸汽的形式逸散到大气中。炭化过程是活性焦制备过程中汞迁移逸散量最大的 阶段,原料中 97.6%的汞在此阶段逸散到空气中。在工业化制备活性焦过程中,对炭化阶段产生的 尾气进行脱汞处理十分必要。

关键词:活性焦;汞迁移;汞含量;冷原子吸收法

中图分类号:TQ424.1 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2019)05-0125-06

Study on migration of mercury in the process of preparing activated coke

ZHANG Haoqiang^{1,2,3}

(1. Beijing Key Laboratory of Coal Based Carbon Materials, Beijing 100013, China; 2. State Key Laboratory of Coal Mining and Clean Utilization, Beijing 100013, China; 3. National Energy Technology & Equipment Laboratory of Coal Utilization and Emission Control, Beijing 100013, China) Abstract: In order to study the migration of mercury in the process of industrial producing activated coke, the laboratory equipment that can simulate the process of industrial preparing activated coke was used to prepare the activated coke sample. And the mercury content of raw coal, carbonized samples and activated coke samples was determined by the mercury detector based on cold atomic absorption spectrometry and the amount of mercury that migrated in the preparing process was calculated. The results show that the mercury content of the raw coal for preparing activated coke is 42. 4 ng/g, the mercury content of the intermediate carbonized sample (TH) is 1. 0 ng/g and that of the activated coke sample (HXJ) is only 0.8 ng/g. The results show that the form of mercury in raw coal is mainly composed of inorganic salts of covalent compounds and organic mercury in some humic acids, and the decomposition temperature of these mercury compounds is around 350 °C. While the carbonization temperature can reach 650 °C , the most of the mercury compounds in the raw coal have been decomposed and escaped to the atmosphere in the form of zero-valent mercury vapor. The carbonization process in preparing activated coke is the largest stage of mercury migration and evaporation, and 97. 6% of the mercury in the raw coal escapes into the air at this stage. In the industrialized process of preparing activated coke, it is necessary to control and remove the mercury emission in the exhaust gas generated by carbonization stage.

Keywords: Activated coke; migration of mercury; prepare; cold atomic absorption

0 引 言

活性焦作为一种重要的烟气净化用吸附材料,

可有效脱除烟气中的 SO₂和 NO_x,随着活性焦的改进研发,其同时具有汞脱除能力^[1]。近年来我国烟气排放要求愈加严格,GB 13223—2011《燃煤电厂

ZHANG Haoqiang.Study on migration of mercury in the process of preparing activated coke [J].Clean Coal Technology, 2019, 25(4): 125-130.



.

收稿日期:2018-09-14;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.18091401

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2016YFB0600400,2016YFB0600405)

作者简介:张浩强(1988—),男,辽宁锦州人,助理研究员,从事活性炭领域研究工作。E-mail:athenacn@ qq.com

引用格式:张浩强.活性焦制备过程中汞的迁移研究[J].洁净煤技术,2019,25(4):125-130.

大气污染物排放标准》除了对 SO,和 NO,排放有严 格要求外,还加入Hg排放限制,规定自2012年1月 1日起,新建火力发电锅炉及燃气轮机组的 SO₂和 NO,最高排放不能超过 100 mg/m3,重金属 Hg 的排 放不能超过 0.03 mg/m3。随着我国对烟气排放要 求愈加严格,活性焦干法烟气净化技术不断推广应 用^[2],我国对活性焦的需求量和产量也逐年增长。 目前我国活性焦的总产能已达约 15 万 t/a^[3-4]。但 活性焦工业制备过程 Hg 的迁移情况并不清楚。我 国对煤中 Hg 的迁移研究主要集中在煤炭燃烧和分 选过程。黄勋等^[5-6]以褐煤、烟煤、无烟煤为原料, 对3种煤在流化状态燃烧条件下的不同价态汞的迁 移规律进行研究。丛龙斐^[7]、潘金禾等^[8]选取6种 原煤,利用工业分析、ICP-MS、XRD、XRF、SEM,并 结合逐级化学提取(SCEE)、数理统计方法,研究了 Hg 在煤炭分选过程中的迁移规律。于丽新等^[9]采 用 EPA30B 和安大略法实测辽宁省某典型 300 MW 燃煤热电机组不同位置 Hg 的形态分布情况,分析 了 Hg 的分布规律,提出了提高 Hg 脱除效率的方 法。孙丽梅等[10] 对选取的 3 种煤样进行元素分析 并利用 TETRAN 模型综合分析电厂燃煤过程 Hg 的 迁移和逸散情况。目前我国对煤炭加工利用过程中 汞的迁移研究相对较少,尤其是活性焦工业制备过 程 Hg 的迁移情况并不清楚。

目前我国工业主要采用内热式或外热式回转炭 化炉对活性焦原料进行炭化。根据加热方式不同可 分为内热式和外热式2种。内热式回转炭化炉是物 料直接与加热介质接触,外热式回炭化炉主要通过 传热和辐射加热物料,对物料进行炭化,物料与加热 介质不直接接触。回转炭化炉按照温度区间一般划 分为3段,进料端(炉尾)温度为250~350℃,称为 预热段;回转筒体中段温度为450~550℃;出料端 (炉头)温度为 550~650 ℃。我国工业制备活性焦 主要采用的活化设备为斯列普活化炉。斯列普活化 炉的产品道自上而下按照温度区间以及功能划分为 预热段、补充炭化段、活化段和冷却段。一般情况 下,预热段温度为750~850℃,补充炭化段温度为 800~900 ℃,活化段的温度为 850~950 ℃,冷却段 温度为800~900℃。炭化料从活化炉顶部的加料 槽进入活化炉产品道,借助重力作用炭化料沿产品 道缓慢下行,先后经过预热段、补充炭化段、活化段、 冷却段,最后由下部卸料器卸出。

工业制备活性焦过程中,对原料进行热处理的 主要工艺为炭化和活化工艺。根据 Hg 化合物的热 不稳定性,推测工业制备活性焦过程中炭化和活化 126 工艺过程存在较大的 Hg 迁移量。本文通过实验室 设备模拟活性焦的工业制备过程,并利用冷原子吸 收法研究活性焦制备过程中 Hg 的迁移情况。

1 试 验

利用颚式破碎机、带筛球磨机、捏合机、四柱液 压机、回转炭活化一体炉等实验室设备,模拟工业活 性焦制备过程,制备一种煤基活性焦。通过测汞仪 对原料煤、炭化样品(TH)和活性焦样品(HXJ)进行 检测,研究活性焦制备过程中 Hg 的迁移过程。

1.1 活性焦样品制备

本文制备活性焦的原料煤为无烟煤(WYM)、神木煤(SMM)、肥煤(FM)和兰炭(LT),配比为60: 18:12:10。采用煤焦油(MJY)作为黏结剂。活性 焦制备工艺为:原料煤研磨成煤粉,原料煤粉和黏结 剂捏合,捏合后的原料成型,成型原料炭化,炭化后 原料活化,最终制成活性焦,制备流程如图1所示。



Fig. 1 Process of preparing activated coke

本文活性焦样品制备过程如下:

1)使用颚式破碎机分别对4种原料煤进行破碎处理,破碎粒度20~30 mm,使原料煤粒度达到制粉要求。

2)使用 149 μm 带筛球磨机分别对 4 种破碎后 的原料煤进行研磨处理,使过筛率达到 90 %以上。

3)按照原料煤配比,将研磨后的 600 g 无烟煤 (WYM)煤粉、180 g 神木煤(SMM)煤粉、120 g 肥煤 (FM)煤粉、100 g 兰炭(LT)煤粉加入对辊式捏合机 料仓中,使用捏合机对原料煤粉捏合 5 min,使原料 煤粉混合均匀。将 450 g 煤焦油(MJY)加入捏合机 料仓中,煤焦油质量为原料煤粉总质量的 45%。将 捏合机料仓升温至 50 ℃,并对料仓内的原料捏合 30 min,得到 1 450 g 捏合料(NH)。

4) 从捏合机料仓取出捏合料(NH),使用四柱 液压机对捏合料(NH)进行成型试验,成型压力 35 MPa,成型后得到直径为9 mm 的圆柱状成型料 (CX),并将成型料(CX)放入通风干燥厨中干燥 24 h。

5)使用炭活化一体炉对成型料(CX)进行炭 化。炭活化一体炉如图2所示。该炉采用电加热对 炉膛进行升温,并通过炉膛的传热和辐射将热量传 递给物料。该炉炉膛为梭形筒体结构,工作时电动 机通过传动链条带动筒体转动,筒体内设有扬料板, 随着筒体转动,可将物料扬起抛下,使物料均匀炭活 化。回转炭活化一体炉设有控制柜和蒸气发生炉, 控制柜不仅可对炭活化温度进行控制,实现程序升 温,还能对回转炉体的转速进行变频调控。活化时 配合蒸气发生炉,将水蒸气等活化剂引入炉膛内,对 物料进行活化。该回转式炭活化一体炉可在 ≤ 1000℃的温度工作,满足模拟工业制备活性焦的 过程。



Fig. 2 Carbonization and activation integrated laboratory rotary furnace

将 1 000 g 成型料(CX)载入炭活化一体炉的回转筒体内,设置回转筒体的转速为 1 r/min。炭化试验程序升温见表 1。将炭活化一体炉回转筒体由室温升温至 250 \mathbb{C} ,升温时间 50 min,升温速率为 5 \mathbb{C} /min;将温度由 250 \mathbb{C} 升温 至 500 \mathbb{C} ,升温时间 84 min,升温速率 3 \mathbb{C} /min;将温度由 500 \mathbb{C} 升温 可间 30 min,升温速率 5 \mathbb{C} /min;最后在 650 \mathbb{C} 下持续炭化 30 min,制备得到一定质量的炭化样品(TH)。

表1 炭化试验程序升温

Table 1 Programmed temperature of carbonized experiment

起点温度/℃	终点温度/℃	升温时间/min	升温速率/(℃・min ⁻¹)
0	250	50	5
250	500	84	3
500	650	30	5
650	650	30	0

6)使用炭活化一体炉对冷却至室温的炭化样品(TH)进行活化,设置回转筒体的转速为2r/min,炭活化一体炉回转筒体升温至850℃并保持温度恒定后,将炭化样品(TH)载入回转筒体,同时使用活化剂汽化炉将活化剂通入回转筒体内,活化剂为水

蒸气,蒸馏水以 20 mL/min 流率通入活化剂汽化炉, 通过活化剂汽化炉内的加热盘管后转化为水蒸气。 活化时间为 25 min。活化后得到活性焦样品 (HXJ)。炭化和活化试验需保证回转筒体相对密 封,以防止空气进入导致高温氧化。

对制备的活性焦样品(HXJ)进行商用活性焦基本指标检测,检测指标包括堆积密度(GB/T 30202.1—2013)、耐磨强度(GB/T 30202.3—2013)、耐压强度(GB/T 30202.3—2013)、碘吸附值(GB/T 7702.7—2008)、灰分(GB/T 7702.15—2008)。一般商用活性焦的堆积密度为500g/L左右,耐磨强度>98%,耐压强度>350 N,碘吸附值>300 mg/g。将检测结果与一般商用活性焦的基本指标进行对比,若制备的活性焦样品符合商用活性焦,则可继续试验,如不符则需调整制备工艺,重新制备样品。

1.2 测汞仪的标定

试验采用测汞仪为 LUMEX 公司的 RA915M 型 Hg⁰测定仪,最小精度为 1×10⁻¹²。基于冷原子吸收法,通过搭载 PYRO-915+固体附件可测定煤基样品 中总 Hg 含量。冷原子吸收法是汞元素检测较常见的方法^[11-12],具有足够的精度。

1.3 样品中汞含量的测定

使用标定完毕的测汞仪对WYM、SMM、FM、LT、 炭化样品(TH)和活性焦样品(HXJ)进行汞含量检 测,通过计算原料煤样品、制备过程中的炭化样品 (TH)和活性焦样品(HXJ)的汞含量,分析活性焦制 备过程中汞的迁移和逸散情况。作为黏结剂的MJY 已经过高温处理,其汞含量可忽略不计。

测定过程是将一定质量的待测样品载入测汞 仪,通过对测汞仪产生的信号峰积分,将积分结果代 入标定测汞仪时的拟合直线,计算出待测样品的汞 含量。为了保证检测精准,每个样品均检测5次,并 取平均值作为检测结果。

2 结果与讨论

2.1 活性焦样品性质

1000 g 成型料(CX) 通过炭化试验后, 制备得 到706.1 g 炭化样品(TH), 炭化得率为70.61%。 706.1 g 炭化样品(TH) 通过活化试验后, 制备得到 607.2 g 活性焦样品(HXJ), 活化得率为86.00%。 活性焦样品(HXJ) 基本指标检测结果见表2。

由表2可知,制备的活性焦样品(HXJ)符合 商用活性焦样品要求,可进行后续汞含量检测 试验。 2019年第5期

洁净煤技术

表 2 活性焦样品(HXJ)基本指标 Table 2 Basic indicator of prepared activated coke

炭化	活化	堆积密度/	耐磨	耐压	灰分/	碘吸附值/
得率/%	得率/%	$(\mathbf{g} \boldsymbol{\cdot} \mathbf{L}^{-1})$	强度/%	强度/N	%	$(\mathrm{mg}\boldsymbol{\cdot}\mathrm{g}^{-1})$
70.61	86.00	546	99.20	544	8.40	312

2.2 测汞仪标定结果

标定过程产生的数据点见表 3(S−S 为信号强

表 3 标定过程产生的数据点

Fig. 3	Data	of	calibration	process
		~		PI O U U U D D D D D D D D D D

汞质量 x/ng	S-S空白 y
10. 58	6 961
18.90	12 120
12. 32	7 402
6. 91	4 767
11. 49	7 012
4.07	2 487
0. 73	477
12. 71	8 436
5.82	3 492
13. 50	8 657
3.74	2 380

通过线性回归,将数据点拟合成 *y* = *kx* 的直线, 斜率 *k* 通过式(1)计算,得到 *k*=637.65。

$$k = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i y_i}{\sum_{i=1}^{n} x_i^2}$$
(1)

相关系数通过式(2)计算,得到 R²=0.994 4, R=0.997 1。

$$R^{2} = \frac{\left[\sum_{i=1}^{n} (x_{i} - \bar{x})(y_{i} - \bar{y})\right]^{2}}{\sum_{i=1}^{n} (x_{i} - \bar{x})^{2} \sum_{i=1}^{n} (y_{i} - \bar{y})^{2}}$$
(2)

测汞仪自动拟合结果见图 3 和表 4(d 为差值)。



图 3 测汞仪拟合结果

Fig. 3 Fitting result of mercury meter data

	The second of mercury mercer and
Table 4	Fitting result of mercury meter data
	表 4 测汞仪拟合结果

编早	表质量/ng	S_S 六白	标准值/	计算值/	1/0%
細石	水灰里/ng	5-5至日	$(ng\boldsymbol{\cdot}g^{-1})$	$(ng\boldsymbol{\cdot}g^{-1})$	u/ %
1	10. 58	6 961	179.00	184. 7	3.2
2	18.90	12 120	179.00	180.0	0.6
3	12.32	7 402	179.00	168.7	-5.8
4	6.91	4 767	179.00	193. 7	8.2
5	11.49	7 012	179.00	171.3	-4.3
6	4.07	2 487	90.00	86.3	-4.1
7	0.73	477	90.00	92.3	2.5
8	12.71	8 436	90.00	93.7	4.1
9	5.82	3 492	90.00	84.6	-6.0
10	13.50	8 657	90.00	90.5	0.6
11	3.74	2 380	90.00	89.7	-0.3

由图 3 可知,线性回归得到的标定曲线的 R= 0.997 1,达到精准度要求,可使用此标准曲线对各 样品进行汞含量测定。

2.3 样品中汞含量测定结果

检测过程产生的信号峰如图 4 所示。为保证检 测精度,每个样品均检测 5 次,并取平均值。

通过对信号峰积分计算,可得到检测样品的汞 含量,计算结果见表 5。可知,原料煤中 FM 的汞含 量最高,其次是 WYM、LT, SMM 的汞含量最低。 WYM 中汞含量的分布并不均匀。

结合制备活性焦的原料煤配比,可计算出制备 活性焦原料中汞含量,计算过程为35.8 ng/g×60%+ 13.3 ng/g×18%+134.4 ng/g×12%+23.5 ng/g× 10%=42.4 ng/g

计算得到制备活性焦的原料煤中汞含量为 42.4 ng/g,而制备过程的中间产物炭化样品(TH) 的汞含量仅为1.0 ng/g,活性焦样品中的汞含量仅 为0.8 ng/g。

通过计算可知在活性焦制备过程中,炭化过程 是汞大量溢出的阶段,炭化过程使原料煤中 97.6% 的汞逸散到空气中。经炭化过程后,炭化样品中的 汞含量很少,活化过程逸散到空气中的汞仅为原料 中汞含量的 0.5%。

汞在煤中的存在形态主要以无机盐形态赋存于 煤中黄铁矿和一些腐植酸中的有机汞^[13-14]。而这 些汞的分解温度不高,如 HgO 的熔点约为 300 ℃, 同时分解为 Hg 和 O₂, Hg₂O 的分解温度更低,约为 100 ℃, HgCl₂的熔点为 277 ℃, 沸点为 330 ℃, 同时 在达到沸点时开始分解, HgBr₂的熔点为 237 ℃, 沸



图4 检测过程产生的信号峰

Fig. 4 Signal peak of mercury detection

点为 332 ℃,同时在达到沸点时开始分解,HgI₂的熔 点为 259 ℃,沸点为 353 ℃,同时在达到沸点时开始 分解^[15]。而在制备活性焦样品的炭化过程中,温度 将达到 650 ℃,此时原料中大部分 Hg 将分解并逸 散到空气中。

表 5 检测样品的汞含量

	Table 5 Mercury content of samples					
编号 -			汞含量/($ng \cdot g^{-1}$)		
	WYM	SMM	FM	LT	TH	HXJ
1	47.2	12.4	138.0	22.6	1.1	0.8
2	35.1	13.2	131.3	22.3	1.2	0.4
3	24.5	15.2	133.9	23.1	1.1	0.6
4	42.0	12.9	138.0	23.7	0.8	1.1
5	30. 1	12.8	131.0	25.7	0.7	1.0
平均值	35.8	13.3	134.4	23.5	1.0	0.8

3 结 论

1)活性焦制备过程中,炭化阶段的温度远高于

原料煤中汞盐的分解温度,此阶段样品中大部分汞 盐分解,并逸散到空气中。检测并计算得到样品中 97.6%的汞在炭化阶段迁移。

2)活性焦制备过程中,活化阶段样品中汞的迁 移量仅为0.5%。工业化生产活性焦的过程中,对 炭化尾气进行脱汞处理和排放控制,如在回转炭化 炉炉尾烟气出口或焚烧炉尾部设置烟气净化设备, 可有效减少汞排放。

3) 作为共价化合物的汞盐的分解温度较低,在 其他煤炭热加工行业,有必要对尾气中的汞进行 处理。

参考文献(References):

- [1] 张浩强.卤素添加剂对脱硫脱硝活性焦脱汞性能的影响研究 [D].北京:煤炭科学研究总院,2014.
- [2] 高继贤,刘静,翟尚鹏,等.活性焦(炭)干法烟气净化技术的应用进展[J]. 化工进展,2011,30(5):1097-1105.
 GAO Jixian, LIU Jing, ZHAI Shangpeng, et al. Application progress of flue gas dry purification technology by activated coke

(carbon)[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(5):1097-1105.

 [3] 孙仲超.我国煤基活性炭生产现状与发展趋势[J].煤质技术, 2010(4):49-52.

SUN Zhongchao. The present status and development trend of coal based activated carbon industry [J] . Coal Quality Technology, 2010(4):49-52.

 [4] 熊银伍.中国煤基活性炭生产设备现状及发展趋势[J]. 洁净 煤技术,2014,20(3):39-42.
 XIONG Yinwu. Current status and development trend of coal -

based activated carbon production equipment in China[J]. Clean Coal Technology,2014,20(3):39-42.

- [5] 黄勋.流化燃烧条件下汞迁移试验研究[D]. 杭州:浙江大 学,2014.
- [6] 黄勋,程乐鸣,蔡毅,等.循环流化床中烟气飞灰汞迁移规律
 [J]. 化工学报,2014,65(4):1387-1395.
 HUANG Xun,CHENG Yueming,CAI Yi,et al. Mercury Migration between flue gas and fly ash in circulation fluidized bed [J].
 CIESC Journal,2014,65(4):1387-1395.
- [7] 丛龙斐.煤中汞在分选过程中的迁移与脱除规律研究[D]. 徐 州:中国矿业大学,2016.
- [8] 潘金禾,周长春,丛龙斐,等.汤大山长滩煤中汞元素赋存状态 及洗选中迁移规律[J].煤炭技术,2016,35(12):304-306.
 PAN Jinhe,ZHOU Changchun,CONG Longfei, et al. Mercury in Changtancoal: Modes of occurrence and its removal laws during coal separation [J]. Coal Technology, 2016, 35(12): 304-306.
- [9] 于丽新,曲莹军,贾俊新,等.基于实测的燃煤电厂汞迁移转化 规律研究分析[J].环境科学与技术,2014,37(S2):463-466. YU Lixin, QU Yingjun, JIA Junxin, et al. Study and analysis of mercury migration and transformation from coal - fired power

plants based on field tests[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 37(S2):463-466.

- [10] 孙丽梅,白艳英.电厂煤燃烧过程中汞的形态分布及迁移转化 行为分析[J]. 洁净煤技术,2008,14(5):93-95.
 SUN Limei, BAI Yanying. Analysis ofmass distribution and transformation of mercury in coal combustion in coal fired power plant
 [J]. Clean Coal Technology,2008,14(5):93-95.
- [11] 夏新,吴志强,康长安,等.马芳测定汞的原子荧光法和冷原子 吸收法比对研究[J]. 中国测试,2012,38(2):60-62,76. XIA Xin,WU Zhiqiang,KANG Chang'an, et al. Comparison between measuring mercury in water with atomic fluorescence spectrometry and cold atomic absorption spectrometry[J].China Measurement & Test,2012,38(2):60-62,76.
- [12] 周婷,张智源.热分解-冷原子吸收法测定土壤中汞[J].环境监测管理与技术,2015,27(6):48-50.
 ZHOU Ting,ZHANG Zhiyuan. Determination of mercury in soil by thermal decomposition cold atomic absorption spectrometry
 [J].The Administration and Technique of Environmental Monitoring,2015,27(6):48-50.
- [13] 黄文辉,杨宜春.中国煤中的汞[J].中国煤田地质,2002,14 (S1):37-40.
 HUANG Wenhui,YANG Yichun. Mercury incoal of china[J]. Coal Geology of China.,2002,14(S1):37-40.
- [14] 冯新斌,洪业汤,洪冰,等.煤中汞的赋存状态研究[J]. 矿物 岩石地球化学通报,2001,20(2):71-78.
 FENG Xinbin, HONG Yetang, HONG Bing, et al. Modes of occurrence of mercury in coal[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry,2001,20(2):71-78.
- [15] 刘先启,马连湘,项曙光.化学化工物性数据手册[M].2版. 北京:化学工业出版社,2013.