

文章编号: 1000-582X(2012)11-081-05

改性粉煤灰基烟气脱汞吸附剂氧化性能分析

许志鹏, 刘清才, 姚春玲, 杨 剑, 卫 敏

(重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘 要:为提高粉煤灰基吸附剂对单质汞的氧化性能, 分别用 NaBr、NaCl 溶液对粉煤灰基烟气脱汞吸附剂进行浸渍改性, 分析了改性前后吸附剂的物理性能, 并研究了改性溶液浓度和烟气温度对 Hg⁰ 氧化率的影响。结果表明: 用浓度为 5% 的 NaBr 溶液改性得到的吸附剂对汞的氧化率为 79.43%, 饱和吸附量约为 1 700 ng/g, 使用寿命约为 480 h。烟气温度对 Hg⁰ 的氧化吸附影响显著, 最佳温度范围为 100~200 °C。

关键词: 汞; 粉煤灰; 吸附剂; 氧化性能

中图分类号: X701.2

文献标志码: A

Oxidation capability of modified fly ash based adsorbent for mercury in coal-fired flue gas

XU Zhipeng, LIU Qingcai, YAO Chunling, YANG Jian, WEI Min

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: Fly ash based adsorbent is dipping modified by NaCl or NaBr solution and the purpose is to improve their oxidation capability. Adsorption experiments of vapor-phase elemental mercury are performed in a laboratory-scale fixed-bed reactor. Physical properties of the adsorbent before and after modification are measured and the influences of the solution concentration and flue gas temperature on mercury oxidation rate are studied. The results show that when NaBr solution concentration is 5%, the mercury oxidation rate can reach 79.43%. The saturation adsorption quantity of adsorbent 5%-NaBr is 1 700 ng/g and the service life is about 480 hours. Flue gas temperature played an important role in mercury oxidation and the best temperature ranged from 100 to 200 °C.

Key words: mercury; fly ash; adsorbent; oxidation capability

煤燃烧排放的汞是大气中汞污染的主要来源^[1-2]。根据王起超等人^[3-4]的研究, 中国煤炭中汞的平均含量为 0.22 mg/kg, 2010 年全国电站燃煤量约 14 亿 t, 电厂共排放汞量就已达 300 t。大气中的汞可通过呼吸道或食物链进入人体, 危害人体健康^[5-6]。汞污染问题已经成为全世界关注的焦点, 也是中国迫切需要解决的环境问题。王泉海等人^[7]的

研究表明燃煤烟气中汞的形态以单质汞为主, 国内外的研究主要集中在脱汞吸附剂的研制^[8-10], 如 Zhao 等人^[11]用碘改性钙基稻壳灰和钙基粉煤灰来制备新型吸附剂, 而 Zeng 等人^[12]则用 ZnCl₂ 来改性活性炭, 吸附效果均有明显提高。在使用吸附法脱除汞的过程中, 吸附剂的吸附能力与生产成本起决定性作用。粉煤灰虽然吸附效率低, 但具有明显

收稿日期: 2012-07-10

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2007BAC24B03)

作者简介: 许志鹏(1970-), 男, 重庆大学博士研究生, 主要从事环境工程的研究。

刘清才(联系人), 男, 重庆大学教授, 博士生导师, (Tel)023-65111649; (E-mail) liuqc@cqu.edu.cn。

的价格优势,改性后脱汞效率有较大提高,有良好的应用前景^[13-14]。

笔者利用粉煤灰制备烟气脱汞吸附剂,为了提高粉煤灰基吸附剂对烟气中 Hg^0 的脱除能力,用 NaCl 、 NaBr 溶液进行浸渍改性,为中国燃煤烟气汞的脱除提供一种廉价、高效的新型吸附剂。

1 实验材料及方法

1.1 改性粉煤灰基吸附剂的制备

笔者所采用的原料主要有电厂粉煤灰、黏土、卤化物、聚乙烯、稻壳和工业用生石灰。其中粉煤灰取自重庆合川电厂,卤化物采用分析纯,石灰中 Ca 的质量分数为 89.36%。粉煤灰的化学成分如表 1 所示。

表 1 粉煤灰化学成分

成分	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3
质量分数/%	46.74	25.01	5.58	1.28	8.46
成分	SO_3	K_2O	Na_2O	烧失量	
质量分数/%	0.53	1.80	0.67	10.37	

吸附剂的制备过程分为粉煤灰吸附剂基体制备和浸渍改性两个阶段。原料配比为:12%黏土、2%聚乙烯、3%稻壳、15%石灰、粉煤灰余量。按照原料配比分别称取一定质量的不同原料加入适量水搅拌均匀,利用圆盘造球机制成粒径为 10 mm 球形颗粒,48 h 通风自然晾干,然后在 1100 °C 高温下焙烧 4 h,焙烧后自然冷却至常温,置于干燥器中备用。为使活性添加剂在吸附剂基体中均匀分布,可通过延长搅拌时间来实现。

然后以球状粉煤灰基体为载体,采用浸渍法对吸附剂进行改性处理。分别配制 2%、5%、9%、15% 的 NaCl 、 NaBr 溶液,浸渍改性时间为 3 h,改性温度为常温,浸渍改性期间使用搅拌器匀速搅拌。浸渍改性后预先通风自然晾干,然后放入真空烘箱 24 h,烘干后置于干燥器皿中保存备用。

1.2 实验装置及方法

实验环境模拟电厂锅炉的烟气条件,粉煤灰脱汞吸附剂的性能测试系统如图 1 所示。主要由以下部分组成:模拟烟气产生部分、模拟烟气配合装置、保温系统、吸附反应部分、尾气处理装置。汞蒸气由汞渗透管(室温下渗透率 175 ng/min,美国 VICI Metronics 公司)产生,汞释放量由水浴坩埚的温度控制,用高纯 N_2 作为载气,再混合 SO_2 、 O_2 和 CO_2 ,

经过气体混合装置和保温装置被加热到实际烟气温度范围,然后经过装有粉煤灰吸附剂的固定吸附床。固定反应床是直径为 150 mm,长约 300 mm 的不锈钢筒,外加石棉保温层。反应后的模拟烟气通过活性炭吸附装置后排入大气,避免对大气产生污染。

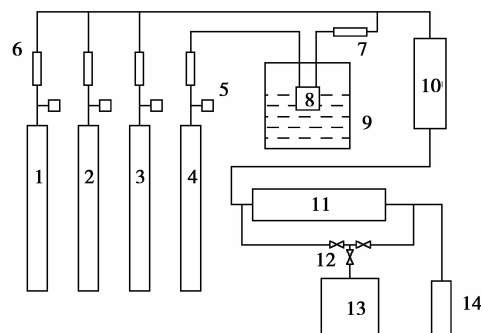


图 1 粉煤灰基烟气脱汞吸附剂性能测试系统示意图

- 1—氧气;2—二氧化碳;3—二氧化硫;4—氮气;5—减压阀;
6—流量计;7—质量流量控制器;8—汞渗透管;9—水浴坩埚;
10—模拟烟气混合装置与保温装置;11—固定反应床;
12—三通阀门;13—塞曼效应汞分析仪;14—尾气处理装置

实验时,先通入 N_2 ,再调节 SO_2 、 O_2 和 CO_2 气体的流量,气体的总流量控制在约 20 L/min。本研究中,气体体积分数控制为:0.2% SO_2 ,1% O_2 和 12% CO_2 ,其余为 N_2 ,气体温度设置为 150 °C,烟气中汞浓度为 25 ng/L,经过固定反应床前后的汞浓度由塞曼效应分析仪(俄罗斯 RP-915+)测量。根据反应前后汞浓度来计算吸附剂的对汞的氧化率,即

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%$$

式中: η 为汞的氧化率,%; C_0 为进口烟气汞浓度,ng/L; C 为出口烟气汞浓度,ng/L。

2 结果与讨论

2.1 粉煤灰吸附剂物理性能测试

本实验主要是吸附脱汞,而吸附是一个多元化的过程,包括吸附、凝结、扩散以及化学反应等,吸附剂的比表面积是其吸附能力的决定因素。试验中还要求吸附剂有较高的强度,以免粉化堵塞孔隙。用 BET 法测试比表面积,根据 GB/T 20451—2006 中介绍的方法测试耐磨强度。吸附剂基体由于经过烧结工艺具有较高的耐磨强度,为 90%;同时具有较高的比表面积,达到 253.2 $\text{m}^2 \cdot \text{g}$ 。用 NaBr 、 NaCl 溶液浸渍改性后的物理性能测试结果如表 2 所示。可

以看出经过浸渍改性后吸附剂的比表面积均减小,并且随着改性溶液浓度的增加而逐渐减小。相同浓度下用 NaCl、NaBr 溶液浸渍改性后吸附剂的比表面积相差较小,表明 NaCl、NaBr 的负载量相差很小。

表 2 改性粉煤灰基吸附剂物理性能分析

样品编号	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	样品编号	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
NaBr-2%	239.8	NaCl-2%	236.4
NaBr-5%	219.2	NaCl-5%	222.8
NaBr-9%	189.2	NaCl-9%	192.3
NaBr-15%	166.5	NaCl-15%	163.8

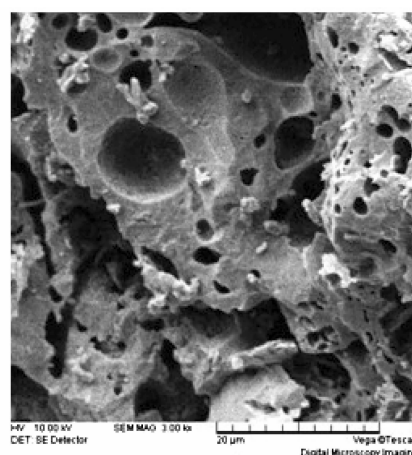
在扫描电子显微镜观察吸附剂改性前后表面形态,如图 2 所示。图 2(a)为粉煤灰吸附剂基体 SEM 照片,图 2(b)为 NaBr-5% 粉煤灰吸附剂 SEM 照片。对比可以看出改性后的吸附剂微孔比例显著增加,在孔壁上附着浸渍的活性物质,尤其是大孔内部填充了浸渍的卤化物。活性物质大量增加,增加了吸附剂孔壁的活性点位,从而可能使其氧化能力也大幅增强。

2.2 吸附曲线

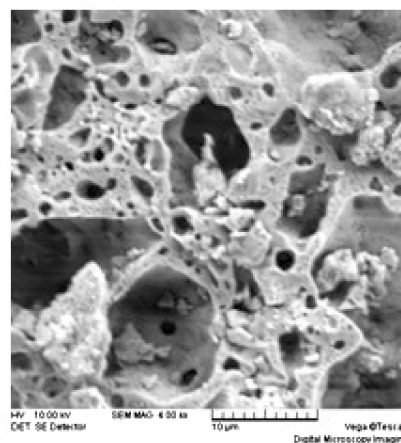
通过吸附性能测试平台得到编号为 NaBr-5% 吸附剂的汞吸附穿透曲线,由穿透曲线积分得到汞的吸附曲线,实验结果如图 3 所示。穿透曲线与模拟烟气速度、烟气停留时间、吸附剂在吸附床内的分布以及吸附剂颗粒大小等因素有关。由于吸附床内吸附剂厚度很小,烟气通过反应器的吸附时间很短,为 3~5 s。通入模拟烟气初始时期烟气不经过固定反应床,当烟气中汞浓度稳定(25.0 ± 0.2) ng/L 后,再使模拟烟气通过固定反应床,每隔 12 h 测一次出口烟气汞浓度。由图 3 可以看出, a 点烟气中汞浓度迅速降低。汞穿透曲线表明,即使在吸附发生的初始阶段,出口烟气中的汞浓度并不为零,仍有 1~2 ng/L 的汞。吸附曲线表明饱和吸附量 m_{Ag} 约为 1 700 ng/g,吸附剂寿命约为 480 h。

2.3 卤化物溶液浓度对 Hg^0 氧化率的影响

NaCl、NaBr 溶液浓度对 Hg^0 氧化率的影响如图 4 所示。从图 4 可以看出,随着 NaCl、NaBr 溶液浓度的增加,汞氧化率都先随之升高后降低,均有一个最大值。原因是浸渍溶液浓度太高,卤化物负载太多从而导致吸附剂孔隙堵塞,阻碍了单质汞向孔



(a) 改性前



(b) 改性后

图 2 粉煤灰基吸附剂扫描电镜照片

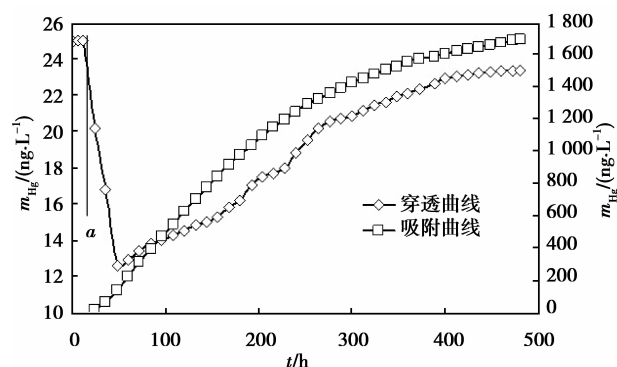
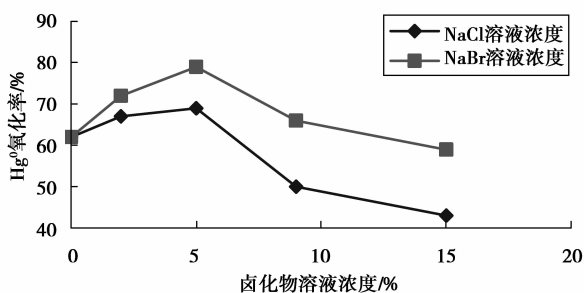


图 3 汞穿透曲线与吸附曲线

内扩散,从而降低了吸附剂的活性位。在相同条件下,负载 NaBr 吸附剂的汞氧化率均大于负载 NaCl 吸附剂。这主要是因为 NaBr 对汞的化学吸附效率更高。因此,选择浓度为 5% 的 NaBr 溶液作为浸渍改性溶液。

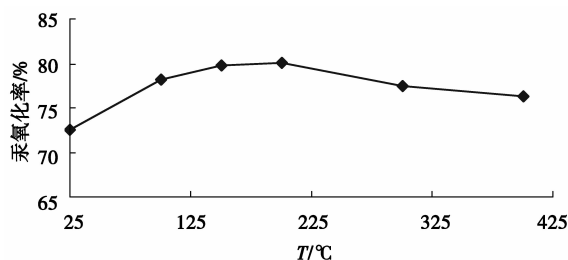
图 4 卤化物溶液浓度对 Hg^0 氧化率的影响

2.4 反应温度对 Hg^0 氧化率的影响

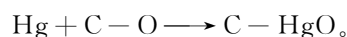
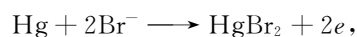
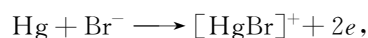
为了分析烟气温度对 Hg^0 汞氧化率的影响,设置烟气温度分别为 25、100、150、200、300、400 $^{\circ}\text{C}$ 。测量不同温度下改性粉煤灰基吸附剂的汞氧化率,结果如图 5 所示。从图 5 可以看出,随着温度的升高,汞氧化率先升高后下降。实验结果表明,汞的汞氧化率与烟气温度关系密切。100~200 $^{\circ}\text{C}$ 范围内汞氧化率稳定且较高。当温度高于 200 $^{\circ}\text{C}$,汞氧化率开始下降。可能的原因一是经过改性处理的粉煤灰吸附剂对 Hg^0 的吸附就有物理吸附也有化学吸附,温度升高吸附剂对 Hg^0 的物理吸附能力会减弱。二是低温下 Hg^0 可与 O_2 能发生反应生成 HgO ,而高温下 HgO 又会分解。实际烟气经过除尘系统后温度在 100~400 $^{\circ}\text{C}$ 之间,故在此温度范围内,最佳脱汞温度为 100~200 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.5 Hg^0 氧化机理分析

粉煤灰吸附剂虽然具有较大的比表面积,对 Hg^0 有物理吸附作用,但 Hg^0 极易挥发,因此单纯的粉煤灰对汞的吸附效果不是很好。而通过对粉煤灰进行改性,进而在粉煤灰表面引进活性位,将单纯的物理吸附转化为物理、化学协同吸附,提高粉煤灰对汞的吸附能力。溴化物浸渍改性方法是将粉煤灰进行表面处理,由于粉煤灰中还有较多的未燃尽碳颗粒,在其表面生成大量的 Br-C-Br 官能团,它对 Hg^0 有很强的化学吸附作用,生成 $[\text{HgBr}]^+$,

图 5 烟气温度对 Hg^0 氧化率的影响

$[\text{HgBr}]^{2-}$ 和 $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ [9,15]。吸附剂表面的 C-O 基团也可以将 Hg^0 氧化,生成 HgO 。反应机理如下:



3 结 论

笔者采用电厂粉煤灰制备吸附剂颗粒,并用 NaBr 和 NaCl 溶液分别进行浸渍改性处理得到脱汞吸附剂,利用固定吸附床检测汞的氧化特性,得到以下结论:

1) 改性前吸附剂比表面积较大,为 253.2 m^2/g ,随着改性溶液浓度的增加比表面积逐渐减小。

2) 用浓度为 5% 的 NaBr 溶液改性得到的吸附剂,饱和吸附量约为 1 700 ng/g ,吸附寿命约为 480 h。

3) 用 NaBr 改性比用 NaCl 改性的吸附剂对汞的氧化率均更高,NaBr 溶液浓度为 5% 时汞的氧化率达 79.43%。

4) 汞的氧化率与烟气温度关系密切,温度低于 200 $^{\circ}\text{C}$,氧化率随温度的升高而升高;当温度高于 200 $^{\circ}\text{C}$,氧化率随之降低,最佳温度区间为 100~200 $^{\circ}\text{C}$ 。

参考文献:

- [1] Yuan C G, Wang T F, Song Y F, et al. Total mercury and sequentially extracted mercury fractions in soil near a coal-fired power plant[J]. *Fredenius Environmental Bulletin*, 2010, 12(19):2857-2863.
- [2] 王晓浩,王娟,王文华. 燃煤烟气中汞排放对周边环境的影响[J]. *生态学杂志*, 2011, 30(5): 928-932.
WANG Xiaohao, WANG Juan, WANG Wenhua. Effects of flue gas mercury emission from two coal-fired power plants in Shanghai on peripheral environment[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2011, 30(5): 928-932.
- [3] 王起超,沈文国,麻壮伟. 中国燃煤汞排放量估算[J]. *中国环境科学*, 1999, 19(4):318-321.
WANG Qichao, SHEN Wenguo, MA Zhuangwei. The estimation of mercury emission from coal combustion in China[J]. *China Environmental Science*, 1999, 19(4): 318-321.
- [4] 任建莉,周劲松,骆仲泐,等. 燃煤电站汞排放量的预测模型[J]. *动力工程*, 2005, 25(4): 587-592.

- REN Jianli, ZHOU Jinsong, LUO Zhongyang, et al. Forecasting model for mercury emission by coal-fired power plants[J]. Power Engineering, 2005, 25(4): 587-592.
- [5] 况敏, 杨国华, 胡文佳, 等. 燃煤电厂烟气脱汞技术现状分析与展望[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(5): 66-70.
- KUANG Min, YANG Guohua, HU Wenjia, et al. Analysis and prospect of technology for removing mercury from flue gas[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 31(5):66-70.
- [6] Shah P S, Strezov V, Prince K. Speciation of As, Cr, Se and Hg under coal fired power station conditions[J]. Fuel, 2008, 87(10/11):1859-1869.
- [7] 王泉海, 邱建荣, 杨剑锋, 等. 氧化钙添加剂对烟气中汞分布的影响[J]. 热能动力工程, 2004, 19(3): 249-251.
- WANG Quanhai, QIU Jianrong, YANG Jianfeng, et al. The impact of CaO additive on mercury distribution in flue gases[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2004, 19(3):249-251.
- [8] 张邰, 赵建涛, 房倚天, 等. 活性炭催化氧化脱除单质汞的研究[J]. 燃料化学学报, 2011, 39(5):373-377.
- ZHANG He, ZHAO Jiantao, FANG Yitian, et al. Stabilized oxidation and adsorption of elemental mercury by activated carbon [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011, 39(5):373-377.
- [9] 崔夏, 马丽萍, 邓春玲, 等. 燃煤烟气中汞去除的研究进展[J]. 化工进展, 2011, 30(7):1607-1612, 1636.
- CUI Xia, MA Liping, DENG Chunling, et al. Research progress of removing mercury from coal-fired flue gas [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(7):1607-1612, 1636.
- [10] 黄俊, 王洪昌, 田刚, 等. 燃煤电厂汞减排技术研究现状[J]. 能源与环境, 2011(3):2-5.
- HUANG Jun, WANG Hongchang, TIAN Gang, et al. Research on mercury emission reduction technology of coal-fired power plants[J]. Energy and Environment, 2011(3):2-5.
- [11] Zhao P F, Guo X, Zheng C G. Removal of elemental mercury by iodine-modified rice husk ash sorbents[J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(10): 1629-1636.
- [12] Zeng H C, Jin F, Guo J. Removal of elemental mercury from coal combustion flue gas by chloride-impregnated activated carbon[J]. Fuel, 2004, 83(1):143-146.
- [13] Wang S B, Wu H W. Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost absorbents [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136(3):482-501.
- [14] 罗津晶, 张龙东, 黄华伟, 等. 烟气组分及飞灰对汞形态转化的影响[J]. 北京科技大学学报, 2011, 33(6): 771-776.
- LUO Jinjing, ZHANG Longdong, HUANG Huawei, et al. Effects of flue gas components and fly ash on mercury oxidation[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2011, 33(6):771-776.
- [15] 杨宏旻, 张斌, 侯文慧, 等. 负载 CuO/Cl 活性炭的气态汞脱除特性[J]. 南京航空航天大学学报, 2009, 41(6):814-818.
- YANG Hongmin, ZHANG Bin, HOU Wenhui, et al. Removal characteristics of vapor-phase elemental mercury through active carbon-supported CuO/Cl[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2009, 41(6):814-818.

(编辑 王维朗)