改性褐煤活性焦对模拟烟气中汞的脱除研究

吴 鹏^{1,2},滕济林^{1,2},张旭辉^{1,2},赵悦菊^{1,2}

(1.北京国电富通科技发展有限责任公司,北京 100071;2.国网电力科学研究院,江苏南京 210003)

摘 要:为降低烟气脱汞成本,提高活性焦脱汞性能,以内蒙古锡林浩特褐煤为原料制备活性焦并进 行化学改性,分析载硫、Na₂S 溶液和 ZnCl₂ 溶液浸渍等改性方法对活性焦结构及性能的影响,研究改 性方法、吸附温度、负载量和汞渗透量对活性焦脱汞性能的影响。结果表明,活性焦改性后,比表面积 和孔容积有所降低,载 Na₂S、硫、ZnCl₂ 活性焦对汞的吸附量比原始活性焦分别提高了 60%、113% 和 140%;吸附温度升高,化学反应变快,活性焦的初始脱汞效率由 75.8%提高至 95%以上,但穿透时间 并不呈比例增加;当 ZnCl₂ 负载量由 5%提高至 15%后,50%穿透率对应时间由 75 min 延长至 120 min, 活性焦对汞的吸附值由 10.1 μ g/g 增至 17.5 μ g/g。随着汞渗透量的增加,活性焦脱汞效率有所提高, 50%穿透率的对应时间由 110 min 缩短至 95 min,最终总吸附值仅由 14.4 μ g/g 增至 16.2 μ g/g。 关键词:褐煤:活性焦;脱汞性能;化学改性

中图分类号:X701.7;TD849 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2015)02-0040-05 Influence of modified lignite activated coke on mercury removal from simulated flue gas

WU Peng^{1,2}, TENG Jilin^{1,2}, ZHANG Xuhui^{1,2}, ZHAO Yueju^{1,2}

(1. Beijing Guodian Futong Science and Technology Development Co., Ltd., Beijing 100071, China;

2. State Grid Electric Power Research Institute, Nanjing 210003, China)

Abstract: In order to reduce mercury removal cost from flue gas and improve mercury removal performance of activated coke, the Xilinhot lignite was chosen to prepare activated coke which was further modified by a series of chemical methods. The influence of sulfur, Na₂S, ZnCl₂ impregnating on the structure and properties of activated coke was studied. Further more, the effects of modified methods, adsorbent temperature, capacity and mercury infiltration capacity on activated coke mercury removal performance were researched. The results showed that, after modification, the specific surface area and pore volume of activated coke decreased. Compared to the original activated coke, mercury adsorption of AC-Na₂S, AC-S and AC-ZnCl₂ was respectively increased by 60%, 113% and 140%. With the proportion of modifier to activated coke increased, the mercury adsorption capacity increased. With the adsorption temperature increased, the chemical reaction became faster, the initial efficiency of mercury removal could be increased from 75.8% to above 95%, while the penetrate time didn't increase proportional. When the ZnCl₂ content in activated coke increased from 5% to 15%, the time which was needed to achieve 50% penetration rate increased from 75 minutes to 120 minutes, the mercury adsorption capacity of AC-ZnCl₂ increasedfrom 10.1 µg/g to 17.5 µg/g. With the increase of mercury infiltration capacity, the mercury removal efficiency increased, the time which was needed to achieve 50% penetration rate decreased from 110 minutes to 95 minutes. Finally , the total adsorption increased from 14.4 µg/g to 16.2 µg/g. **Key words**: lignite; activated coke; mercury removal performance; chemical modification

0 引 言

我国以煤炭为主要能源,煤炭中含有微量的重

金属元素 Hg, Hg 在燃烧过程中会释放出来与烟气 一起排放到大气中,成为人为汞污染的主要来源之 一^[1-2]。美国已出台限制汞排放的相关法案并制定

收稿日期:2015-03-03;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2015.02.009

作者简介:吴 鹧(1986—),男,湖北仙桃人,工程师,硕士,从事低阶煤综合利用研究工作。E-mail:wupeng5@sgepri.sgcc.com.cn

引用格式:吴 鹏,滕济林,张旭辉,等.改性褐煤活性焦对模拟烟气中汞的脱除研究[J]. 洁净煤技术,2015,21(2):40-44.

WU Peng, TENG Jilin, ZHANG Xuhui, et al. Influence of modified lignite activated coke on mercury removal from simulated flue gas [J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(2):40-44.

基金项目:国家科技部科研院所技术开发研究专项基金资助项目(2011EG121189)

了相应控制目标,各种脱汞技术工业应用有较大进 展。我国发布的 GB 13223—2011《火电厂大气污染 物排放标准》中新增加了汞的排放指标,规定于 2015年1月1日起我国燃煤锅炉汞的排放限值为 0.03 mg/m³。目前研究较多的是采用活性炭或其 他吸附剂除去烟气中的汞,煤基活性焦为汞吸附剂 之一[3-4]。以褐煤为原料制备活性焦,具有资源丰 富、价格低廉的优势。褐煤在炭化后,部分挥发分析 出转化成焦油和煤气,活化时,在挥发分逸出后的空 位可形成丰富的孔隙,得到具有较大比表面积的活 性焦,褐煤活性焦有较强的吸附性能^[5-6]。熊银伍 等^[7]研究了 KClO, 浸渍、KCl 浸渍等 5 种改性活性 炭的脱汞性能,任建莉等^[8]研究了活性炭吸附条件 对汞吸附量的影响,并建立了由多项因素决定的吸 附动力学模型,陈俊杰等^[9]采用量子化学方法研究 了活性炭纤维表面对汞的微观吸附机理。但对于褐 煤活性焦气相吸附性能的研究尚不全面,鲜见各种 化学改性对活性焦脱汞效率的影响。基于此,笔者 选取内蒙古锡林浩特褐煤为原料,采用回转炉制备 活性焦,根据活性焦的气相吸附特性,对其进行高温 载硫、Na₂S 溶液与 ZnCl₂ 溶液浸渍等多种改性,考 察不同改性方法对活性焦结构及性能的影响,以期 得到高性能活性焦的制备方法和吸附条件,为其工 业应用提供指导,拓宽活性焦应用领域。

1 试验条件

1.1 试验原料及制备方法

活性焦制备原料选用内蒙古锡林浩特褐煤,工 业分析和元素分析见表1。由表1可知,褐煤具有 较高的水分和挥发分,在干燥和干馏过程中将产生 大量液态与气态产物,这有利于半焦活化过程中内 部孔隙的形成。此外,褐煤氧含量高达21.56%,具 有丰富的含氧官能团,化学反应性强,活化后可形成 更多的表面活性位点,提高化学吸附能力。

表1 锡林浩特褐煤的工业分析和元素分析

	工业分	分析/%		5	$\sim 0^{-1}$	元素分析/%		
M _t	$A_{\rm d}$	$V_{ m daf}$	FC _d w	(C _{daf})	$w(H_{daf})$	$w(N_{daf})$	$w(\mathbf{S}_{\mathrm{t,daf}})$	$w(O_{daf})$
36.16	15. 23	48.80	43, 41 7	70.35	6.32	1.09	0.68	21.56

将一定量原煤放在外热式回转炉的恒温段,设 置筒体转速为5 r/min,以保证受热均匀。以升温速 率5 ℃/min 升至 600 ℃并保温 0.5 h,然后继续升 温至 850 ℃,此时以 350 g/h 的流量向筒内通入蒸 汽开始活化反应,反应时间为 3 h,最后得到原始活 性焦 AC。

1.2 试验装置及吸附效果计算

活性焦吸附装置按照小型固定床吸附方案搭建 (图1),试验气体由 N₂ 与汞渗透管析出的 Hg⁰ 蒸汽 进行配比,试验所用气体用质量流量计精确控制。 固定床反应器由高硼硅玻璃加工而成,加热装置 为 SKW 型数显控温仪,温度误差范围±0.5 ℃。采 用 QM201H 燃煤烟气荧光测汞仪实现气体汞浓度 的在线测量,由计算机自动记录测试结果。以气体 通过载有吸附剂的固定床前后的汞浓度计算其吸附 率和穿透时间。

在固定床反应器出口的气流中出现了被吸附组分,称为穿透。穿透率计算方法为:将一定质量的活性焦样品放在反应管石英砂板上,在一定吸附温度下通入含 Hg 蒸汽,使 Hg 的浓度为 C₀,连续测定出



图1 活性焦脱汞试验平台

口处气体中 Hg 浓度 C,以吸附时间 t 为横坐标,穿 透率 C_R 为纵坐标作图即得到活性焦的穿透曲线。 穿透曲线代表活性焦吸附后气体中汞浓度的变化情况,曲线形状与吸附剂类型、吸附条件和气体性质等 因素有关。穿透率 C_R 按下式计算

$$C_{\rm R} = C/C_0 \times 100\%$$
 (1)

试验时,将释放量为 20 ng/min 的汞渗透管放 入 40 ℃ 恒 温水浴池中,调节 N₂ 流量为 500 mL/min,待气体中 Hg 浓度稳定后通过阀门将气体 引入石英管中,石英管中装载的活性焦用量为 80 mg,某段时间内汞的吸附量可以根据出口与入口 的汞浓度差值计算,公式如下

 $n_i = (C_0 - C_i) \times Q \times t/m$ (2) 式中: n_i 为活性焦对汞的吸附量, $\mu g/g; C_i$ 为第 i 段 时间出口气体平均汞质量浓度,ng/mL; Q为气体流 量,mL/min; m为活性焦质量, mg_o

当前后2段时间 C_R 的增加率小于5%时,认为活性焦被完全穿透,对汞丧失吸附作用。此时各段时间吸附值总和即为活性焦的总吸附值。

1.3 活性炭改性方法

1)载硫活性焦制备方法。称取一定量的原始 活性焦和硫磺按一定质量比混合后置于坩埚中,将 坩埚置于管式炉上,按1 L/min 流速通入 N₂,加热 至预定温度并保温2h。设定升温速度为5 ℃/min, 最终温度设定为 350 ℃,得到载硫活性焦 AC-S。

2)载 Na₂S(或 ZnCl₂)活性焦制备方法。称取一 定量原始活性焦,按固定质量比与 Na₂S(或 ZnCl₂) 溶液混合,在 30 ℃恒温摇床中混合 2 h,先后放置于 80 和 100 ℃烘箱中烘干,分别得到改性活性焦 AC-Na₂S 和 AC-ZnCl₂。

2 结果与讨论

2.1 活性焦改性前后性质

不同孔径分布的活性焦,其吸附能力有所差异, 对不同方法得到的活性焦进行比表面积、孔容积测 试,并采用分布密度函数理论(DFT)得到活性焦孔 径分布,结果见表2。

表 2 活性焦比表面积和孔容积

相共	比表面积/	基于 DFT 模型的孔径分布/(cm ³ · g ⁻¹)					
床作	$(m^2 \cdot g^{-1})$	<2 nm	2 ~ 5 nm 5 ~ 20 nm	>20 nm	总孔容积		
AC	542.20	0.134	0. 145 0. 541	0.081	0. 901		
$AC-Na_2S$	393.89	0.088	0.066 0.312	0.056	0. 522		
AC-S	429.57	0. 121	0. 117 0. 494	0.069	0. 801		
$AC-ZnCl_2$	464.05	0.081	0.127 0.415	0.071	0. 694		

由表2可知,活性焦经过改性后,比表面积、孔 容积均有所降低,说明改性后有部分负载物填充到 活性焦孔隙中,样品内部孔道被堵塞。

2.2 改性方法对脱汞性能的影响

改性方法对活性焦脱汞性能的影响如图 2 所 示。由图2可知,4种活性焦中AC的有效吸附时间 最短,开始吸附后穿透率迅速上升,40 min 后丧失吸 附作用,对汞的吸附值为 6.0 µg/g。改性后得到的 3 种活性焦 AC-Na2S、AC-S、AC-ZnCl2 在前 40 min 穿透率均在50%以下,随后逐渐上升直到被完全穿 透, 总吸附值分别为 9.6、12.8 和 14.4 µg/g, 与 AC 相比,分别提高了 60%、113%、140%。这是因为活 性焦用 Na₂S 浸泡或在高温下负载单质硫,都会在表 面沉积硫元素,硫与 Hg⁰ 发生氧化还原形成 HgS。 因此,对于 AC-S 来说,载硫改变了活性焦的表面性 质,形成了新的活性吸附点位,增强了活性焦与汞的 亲和力,从而提高其汞吸附性能^[10-11]。对于 AC-Na,S的脱汞效果明显提升的原因可能在于:Na,S浸 泡后,活性焦内部孔隙中沉积了部分硫微粒,此时孔 隙表面处于力场不平衡状态,根据多分子吸附理论, 硫和气相中的 Hg⁰ 存在范德华力,当含 Hg⁰ 气体进 入活性焦孔隙时, 硫将 Hg^0 捕获, 而被捕获的 Hg^0 又 处于不平衡力场中, 可以捕获新的 Hg^0 , 形成多分子 吸附。AC-Na₂S 和 AC-S 的脱汞属于化学吸附过 程, Hg^0 与硫之间存在电子转移, 发生了氧化还原反 应^[12]。

3 种改性方法中, AC-ZnCl₂ 的脱汞能力最强, 这是因为氯元素可与碳元素结合形成[Cl--C--Cl] 基团,该基团与 Hg⁰ 发生化学反应生成[HgCl]⁺和 [HgCl₂],若氯元素过量,还将生成[HgCl₄]²⁻基团。 具体反应如下

 $ZnCl_{2} + C \longrightarrow Zn + [Cl-C-Cl]$ $Hg^{0} + [Cl]^{-} \longrightarrow [HgCl]^{+} + 2e$ $Hg^{0} + 2[Cl]^{-} \longrightarrow [HgCl_{2}] + 2e$ $[HgCl_{2}] + 2[Cl]^{-} \longrightarrow [HgCl_{4}]^{2-}$

由于氯元素比硫元素的氧化性更强,更易吸收 Hg^0 。因此,AC-ZnCl₂的脱汞效果要强于 AC-S 和 AC-Na₂S。

2.3 吸附温度对脱汞性能的影响

吸附温度对活性焦脱汞效果有重要影响,由于 活性焦对 Hg⁰ 既有物理吸附作用,也有化学吸附作 用^[13],当温度较低时,物理吸附占主导作用。随着



图2 改性方法对活性焦脱汞性能的影响

温度升高,化学吸附逐渐加强,但也会促进物理脱附 作用而导致吸附效果下降。为了解吸附温度对 AC-ZnCl₂脱汞能力的影响,在负载量为10%时,考 察吸附温度对活性焦脱汞性能的影响,结果见表3。

_					
	吸附温	初始脱汞	50%穿透率	Hg ⁰ 吸附量/	吸附量增
	度/℃	效率/%	时间/min	$(\mu g \cdot g^{-1})$	加率/%
	90	75.80	75	9.35	<u></u>
	110	95.40	120	14.40	54.01
	120	96.30	100	15.97	10.90
	140	96.70	90	16.08	0.69

表 3 不同吸附温度下 AC-ZnCl, 的脱汞能力

由表3可知,吸附温度为90℃时,初始脱汞效 率较低,穿透时间也较短,此时脱汞以物理吸附为 主。随着温度升高,气态Hg⁰与氯反应生成HgCl的 能力增强,吸附的汞增加,活性焦的初始脱汞效率明 显提升。化学反应速度加快也导致穿透时间逐步缩 短,当温度由120℃升至140℃时,总汞吸附量仅增 加了0.69%。因此,选择最优吸附温度为120℃。

2.4 负载量对脱汞性能的影响

活性焦对 Hg⁰ 的吸附能力与活性位数量直接相 关,改性剂与活性焦的相对比例对活性位的产生起 决定性作用^[14]。配制不同浓度的 ZnCl₂ 溶液对活 性焦进行改性,使 ZnCl₂ 负载量分别为 5%、10%、 15%,制得 3 种改性活性焦,研究负载量对活性焦脱 汞性能的影响,结果如图 3 所示。



由图 3 可知,当 ZnCl₂ 负载量由 5% 提高至 15%后,活性焦在吸附开始后前 40 min,穿透率均维 持在 10%以下,对汞的吸附提升作用很明显,50% 穿透率对应时间由 75 min 延长至 120 min,活性焦 对汞的吸附值由 10.1 μg/g 增至 17.5 μg/g。这是 由于 ZnCl₂ 负载量上升,在活性炭表面形成的[Cl— C—Cl]基团数量多,形成的汞吸附活性位多,活性 增强,化学吸附能力提升。此外,由图 3a 可知,10% 和 15% 负载量时活性焦的穿透时间分别为 165 和 180 min,穿透时间并没有随负载量的上升而显著增 加。说明通过提高改性物负载量来增加活性焦表面 的吸附活性位点的方法具有局限性,脱汞效果可能 还与活性焦和气相之间的接触时间、气固两相传质 速度、化学反应平衡系数等因素有关。

2.5 汞渗透量对脱汞性能的影响

当气体中汞浓度升高时,单位时间流经活性焦 吸附层的单质汞含量相应增加,炭与汞的比例下降, 对活性焦的脱汞效率产生影响^[8]。在吸附温度 120 ℃、负载量 10%、气体流量 500 mg/min 条件下,设 定汞渗透量分别为 20 和 40 ng/min,研究汞渗透量 对 ZnCl₂ 改性活性焦脱汞性能的影响(图 4)。由图 4 可知,在吸附初始阶段,随着汞渗透量的增加,活 性焦脱汞效率有所提高,但由于活性位点数量一定, 在吸附中后期,穿透率迅速上升,50%穿透率的对应 时间由 110 min 缩短至 95 min,最终总吸附值仅由 14.4 µg/g 增至 16.2 µg/g。说明提高汞渗透量可 增加活性焦表面与汞的接触机会,有利于提高活性 焦的汞吸附量。在实际应用中,应根据入口汞浓度, 选择活性焦吸附层参数,以达到最优脱汞效果。



图4 汞渗透量对活性焦脱汞的影响

3 结 论

1)与原始活性焦 AC 相比,通过化学改性得到的活性焦 AC-Na₂S、AC-S、AC-ZnCl₂ 比表面积和孔 容积有所降低,活性焦对汞的吸附量分别增加 60%、113%和140%;

2)随着吸附温度的升高,化学反应变快,活性 焦的初始脱汞效率提高,对 Hg⁰的总吸附量升高,但 增加率呈减缓趋势,120 和 140 ℃吸附量接近。当 ZnCl₂ 负载量由 5%提高至 15% 时,50% 穿透率对应 时间由 75 min 延长至 120 min,活性焦吸附量增至 17.5 μ g/g;入口烟气中 Hg⁰ 渗透量由 20 ng/min 增 至 40 ng/min 时,活性焦吸附量由 14.4 μ g/g 增至 16.2 μ g/g,但穿透时间缩短。

参考文献:

- [1] 高洪亮,周劲松,骆仲泱,等.改性活性炭对模拟燃煤烟气中汞 吸附的实验研究[J].中国电机工程学报,2007,27(8):26-30.
- [2] 吴 鹏,苗文华,姜军清,等.煤基吸附剂脱除燃煤电厂烟气中 汞的研究进展[J].洁净煤技术,2012,18(6):102-105,119.
- [3] 何伯述,王 欣,朱 玲,等.燃煤电厂活性炭喷射脱汞的试验 研究[J].应用科学与工程学报,2010,18(5):823-831.
- [4] 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.

- [5] 滕济林,张 萌,李若征,等. 褐煤活性炭吸附焦化废水[J]. 环 境工程学报,2011,7(10):3827-3832.
- [6] 苗文华,吴 鹏. 低阶煤制备活性焦及其吸附性能研究[J]. 洁 净煤技术,2014,20(6):32-35,41.
- [7] 熊银伍,杜铭华,步学朋,等.改性活性焦脱除烟气中汞的试验 研究[J].中国电机工程学报,2007,27(35):17-22.
- [8] 任建莉,周劲松,骆仲泱,等. 汞吸附过程的试验研究和数学模型[J].中国电机工程学报,2006,26(11):1-6.
- [9] 陈俊杰,任建莉,钟英杰,等.活性炭纤维吸附汞的量子化学研 究[J].动力工程学报,2010,30(12):960-965.
- [10] 颜 甜,左宁林,赵 昕,等.高温载硫活性炭的制备及脱汞
 能力研究[J].环境污染与防治,2012,34(4):1-4,10.
- [11] 鹿存房,刘清才,高 威,等. 载硫活性炭微观结构和表面形态研究[J].环境工程学报,2009,3(8):1521-1523.
- [12] 张鹏宇,曾汉才,张 柳.活化处理的活性炭吸附汞的试验研究[J].电力科学与工程,2004(2):1-3.
- [13] 刘 慷,柴小康,于 洪,等.燃煤电厂脱汞吸附剂的研究和 应用[J].广东电力,2010,23(11):28-30,80.
- [14] 孙 巍,晏乃强,贾金平.载溴活性炭去除烟气中的单质汞 [J],中国环境科学,2006,26(3):257-261.

(上接第39页)

- [20] 薛弘晔,暴 杰.干法速溶型水煤浆粉生产线 PLC 控制系统 实现[J].能源技术与管理,2007(2):77-79.
- 21] 米小慧,李小瑞,沈一丁,等. IA/AA/AMPS 水煤浆分散剂的 制备及性能[J]. 精细化工,2012,29(10):1001-1004.
- [22] 赵 方,张光华,韩文静,等. 淀粉接枝共聚物水煤浆分散剂 制浆性能的研究[J].煤炭转化,2012,35(2):51-55.
- [23] 戴财胜,杨红波.复合型水煤浆添加剂的合成与性能研究[J].煤化工,2008(1):41-43.
- [24] 熊 伟,张光华,朱军峰.磺化萘酚甲醛/萘系复合水煤浆分 散剂的性能[J].煤炭转化,2013,36(2):40-43.
- [25] 潘晓懿,朱书全,杨玉立,等.聚羧酸系水煤浆分散剂合成的 影响因素[J].洁净煤技术,2013,19(2):85-87.
- [26] 苏 毅,朱书全.烷基酚聚氧乙烯醚水煤浆分散剂的成浆性 能[J].煤炭学报,2011,36(8):1396-1400.
- [27] 顾利平.水煤浆锅炉炉膛底部的防结焦结构:中国,200993375Y [P].2007-12-19.
- [28] 陈 楠,许浦舟.水煤浆锅炉在线吹灰方法及装置:中国, 101737790A[P].2010-06-16.
- [29] 陈 楠,许浦舟,朱恒辉.水煤浆悬浮、层状复合燃烧锅炉:中国,201568954U[P].2010-09-01.
- [30] 贺新文. 浅谈双炉膛水煤浆锅炉的应用[J]. 科学之友, 2011 (18):58-59.
- [31] 陈 楠,朱恒辉.水煤浆锅炉稳定燃烧方法及装置:中国, 101639216B[P].2010-02-03.
- [32] 陈 楠,黄敦辉.水煤浆锅炉无油点火装置:中国, 201487940U[P].2010-05-26.
- [33] 刘建文,袁瑞佳,陈 楠. 生物质水煤浆制浆燃烧集成系统技术经济分析[J]. 洁净煤技术,2014,20(1):88-92.

44