

燃煤飞灰对锅炉烟道气中 Hg^0 的吸附特性

王立刚¹, 彭苏萍², 陈昌和¹ (1. 清华大学热能工程系, 北京 100084; 2. 中国矿业大学资源开发工程系, 北京 100083)

摘要: 在实验室模拟研究了燃煤飞灰颗粒组分对燃煤烟道气中气相 Hg 的吸附脱除特性. 试验结果表明, Hg 吸附量随飞灰烧失量的增长而增大, 飞灰中不同类型介质的气相 Hg 吸附特性差异显著, 其中未燃尽炭的 Hg 吸附性能最强, 吸附剂 BET 比表面积与其 Hg 吸附量呈正相关关系. 载气气相 Hg 浓度与 Hg 吸附量成非线性正相关关系, 即 Hg 浓度为 5×10^{-7} 时的 Hg 吸附量只有 5×10^{-6} 的 $1/2$. 吸附温度与 Hg 吸附量呈较显著负相关关系. 残炭表面的含氧官能团 $C-O$ 有利于 Hg 的氧化和化学吸附. 燃煤飞灰炭粒所具有的多孔隙结构和巨大比表面积有利于吸附脱除烟道气中 Hg 污染物.

关键词: 燃煤飞灰; 未燃炭; 汞; 吸附

中图分类号: X701 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)06-04-0059

The Experimental Study to Hg^0 Adsorption of Fly Ash in Flue Gas

Wang Ligang¹, Peng Suping², Chen Changhe¹ (1. Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Department of Resource Exploitation Engineering, CUMT, Beijing 100083, China)

Abstract: Through the simulation experimentation, the Hg adsorption characteristics of fly ash in flue gas were studied carefully in laboratory. From the experiment results it was found that Hg adsorption capacity of different porous medium in fly ash was different obviously. Unburned carbon had higher Hg adsorption capacity. The surface-area of BET sorbent had positive correlation with Hg adsorption capacity. Hg concentration in blend gas had non-linearity relationship with Hg adsorption capacity. Hg adsorption capacity of 5×10^{-7} Hg concentration was only $1/2$ compared to that of 5×10^{-6} . Adsorption temperature had negative correlation with it. $C-O$ in unburnt carbon surface was beneficial to oxidation and chemisorption of Hg . It was obtained that the porous structure and huge surface-area of the unburned carbon was benefit to the Hg adsorption in flue gas.

Keywords: fly ash; unburned carbon; Hg ; adsorption

汞是煤中有害微量元素之一, 其煤中赋存质量丰度平均约为 3×10^{-6} . 主要与硫化矿物 (如硫铁矿) 亲和^[1]. 煤中赋存的汞, 无论是单质汞还是硫化汞等化合物, 在锅炉燃烧区内 (温度超过 $500^\circ C$ 时) 几乎全部气化, 其蒸气体积分数在 $0.1 \times 10^{-9} \sim 2 \times 10^{-9}$ 之间. 当燃烧区温度达 $900^\circ C$ 时, 99% 的汞转化为气相^[2]. Equilibrium^[3] 预测在燃烧区后部 ($260 \sim 900^\circ C$), 部分 Hg^0 被氧化为气相 $HgCl_2$. 其他测试数据也表明随反应条件不同, 有 10% ~ 80% 的气相 Hg^0 被氧化形成 $HgCl_2$, 在温度低于 $400^\circ C \sim 500^\circ C$ 时, Hg^0 的氧化热化学反应停止进行.

而燃煤电厂是汞污染物的重要排放源^[4]. 由于我国煤炭占能源结构比例大, 所以燃煤 Hg 污染更加突出, 对人类健康和环境有明显危害.

Hg 及其化合物可通过呼吸道、皮肤和消化道等不同途径侵入人体, 造成神经性中毒和深部组织病变, 而且汞毒性具有积累性, 往往需几年或十几年才有表现. 所以燃煤汞污染越来越被人们所重视.

大量研究表明, 烟道气中气相 Hg 浓度与燃煤飞灰及原料煤特性相关性显著, 大约 10% 的 Hg 会因飞灰自吸附脱除效应而被脱除, 这可能与飞灰中高残炭组分含量有关^[5]. 由此可见, 燃煤飞灰的汞吸附反应特性对于汞污染控制有重

基金项目: 国家杰出青年基金资助项目 (50025413)

作者简介: 王立刚 (1970 ~), 男, 博士后, 讲师, 主要研究方向为矿物加工技术和烟气有害物的传质、吸附分离和脱除等.

收稿日期: 2002-11-03; 修订日期: 2002-12-17

要意义,特别飞灰中残炭组分含量表现为显著因素.本试验目的是研究燃煤飞灰中多孔及巨大比表面积组分(如未燃尽炭粒)对燃煤烟道气中汞蒸气的物理或化学吸附特性(自脱除作用),以探讨锅炉烟道气中燃煤飞灰颗粒组分对气相 Hg 的捕捉吸附机理.

1 燃煤飞灰颗粒组分的汞吸附特性试验

本实验测试研究 3 种吸附剂样品的 Hg 蒸气吸附特性,如表 1.试验环境模拟电厂锅炉烟道气热工条件,试验装置示意图 1.

表 1 汞吸附试验吸附剂性质¹⁾

Table 1 Sorbent characteristics of Hg adsorption experimentation

测试项目	残炭 组分 1	残炭 组分 2	高烧失量 燃煤飞灰
残炭(LOI)质量分数/%	89	77	36
BET 比表面积/ $m^2 \cdot g^{-1}$	126	94	147
全硫质量分数/%	1.07	2.09	0.96

1)高烧失量燃煤飞灰为石狮热电厂 2 号炉电除尘器中灰,残炭组分 1 为利用浮选柱工艺浮选出的飞灰未燃炭粒.残炭组分 2 是通过小浮选得到的飞灰未燃炭粒.

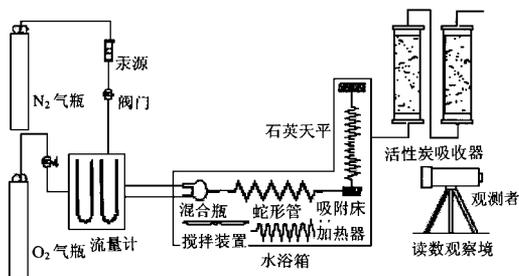


图 1 汞吸附试验装置示意图

Fig.1 Sketch map of mercury adsorption equipment

其中给气部分由 O_2 气瓶、 N_2 气瓶、汞源、阀门和流量计构成.配气在混合瓶内按比例混合,配气大约含 2% 水蒸汽,经蛇行管达到设定温度.吸附反应在悬挂于石英天平上的吸附床上进行,其中吸附剂样品置于石英盘中.排气中残余汞的吸附保障装置为活性炭吸收器.试验环境温度由温控水浴箱保证.石英天平测量数据由读数观察镜读出.温度范围: $25^\circ C \sim 90^\circ C$,调整气阀控制气流流速使气相汞体积分数为: 5×10^{-7} 和 5×10^{-6} .吸附剂汞吸附量由试验前后试样的重量差计算得出.

5×10^{-7} 和 5×10^{-6} .吸附剂汞吸附量由试验前后试样的重量差计算得出.

2 试验结果分析

吸附温度 $70^\circ C$,气相 Hg 体积分数 5×10^{-7} 和 5×10^{-6} 条件下的 Hg 吸附特性见图 2 和图 3.可见对于低气相 Hg 浓度(5×10^{-7}),吸附剂的汞质量分数比高气相 Hg 浓度(5×10^{-6})大约低一半.说明载气气相 Hg 浓度对 Hg 吸附量的影响呈非线性.

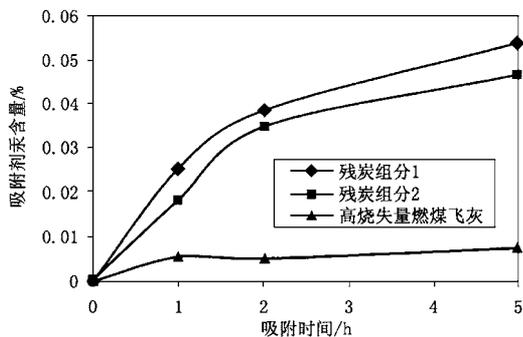


图 2 $70^\circ C$ 5×10^{-7} 气相 Hg 浓度下吸附剂的 Hg 吸附特性(质量分数)

Fig.2 Sorbent characteristics of elemental mercury sorption at $70^\circ C$ and 5×10^{-7}

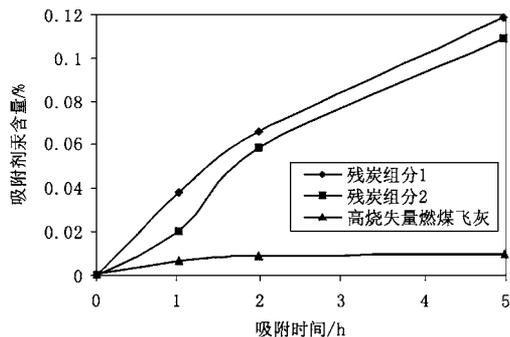


图 3 $70^\circ C$ 5×10^{-6} 气相 Hg 浓度下吸附剂的 Hg 吸附特性(质量分数)

Fig.3 Sorbent characteristics of elemental mercury sorption at $70^\circ C$ and 5×10^{-6}

对比 3 种吸附剂,高烧失量燃煤飞灰样品的 Hg 吸附能力最低,比另外 2 种吸附剂大约低一个数量级.而残炭组分 1 和组分 2 则表现出相似吸附行为,但总体上残炭组分 1 的吸附量

略大于残炭组分 2,可能与残炭组分 1 与残炭组分 2 微观结构的差异及表面化学性质有关.

图 4 显示出 70 °C,气相 Hg 浓度 5×10^{-7} 时的 Hg 比表面积含量与吸附剂比表面积的关系.众所周知,比表面积是表征吸附剂吸附特征的一个重要物理量.如果吸附剂比表面积是 Hg 吸附行为的决定性因素,则像图 2 及图 3 中所示的 3 种吸附剂的 Hg 吸附量差异应减小.但是图 4 中残炭组分 1 和组分 2 的 Hg 吸附特性曲线无明显变化,而高烧失量燃煤飞灰的 Hg 比表面积含量仍然远小于残炭组分 1 和组分 2(大约相差 2 个数量级),这表明除了比表面积,另外还有影响 Hg 吸附行为的显著性因素(如吸附界面上活性基团的赋存状态会对化学吸附行为产生重要影响).

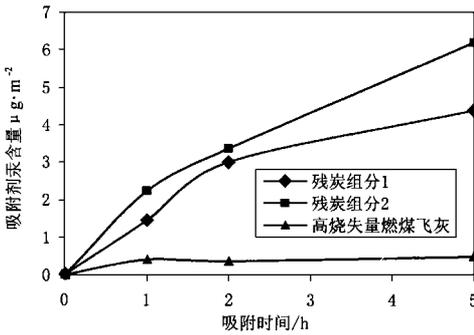


图 4 70 °C 5×10^{-7} 气相 Hg 浓度下吸附剂的 Hg 比表面积含量

Fig.4 Mercury content of sorbent per square meter of surface area as a function of time for 5×10^{-7} of mercury at 70 °C

为研究吸附温度与 Hg 吸附特性的关系,采用高烧失量燃煤飞灰作吸附剂,将温度提高至 90 °C,在气相 Hg 浓度 5×10^{-7} 条件下测得 Hg 吸附特性曲线,并与其 70 °C 下的 2 条不同浓度吸附曲线作比较,如图 5.可见吸附温度与 Hg 吸附量呈负相关关系.

3 残炭表面化学性能的影响

残炭的表面化学性质由其表面化学组成决定.残炭不同于石墨、金刚石这类由有序碳元素构成的碳材料,是由近程有序、远程无序的炭元

素构成,并以乱层石墨晶体的形式存在.在炭晶体表面不完整石墨层处,如晶体的棱边、位错等缺陷处,存在未饱和价或未成对电子,由此产生的活性中心具有一定的极性,能与外界的分子和基团作用,生成表面官能团,并对活性炭材料的表面化学性质产生影响.

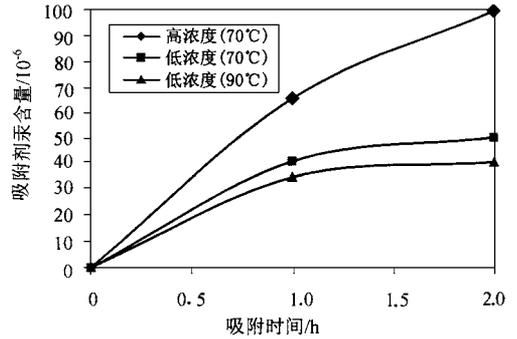


图 5 不同温度及气相 Hg 浓度下吸附剂的 Hg 吸附特性

Fig.5 Mercury content of sorbents exposed to different elemental mercury concentration and temperature as a function of time

残炭组分 1 和组分 2 的 Cls 峰形状相似,且均可解迭为 5 个键能相近的峰,表明二者的表面含氧官能团种类相同,键能从 284、286、287、289 到 291eV 依次增大,对应的基团分别为石墨化碳、C—O、C—O、COOH 和 $\pi \rightarrow \pi^*$.各个峰的相对含量见表 2.可见 2 类残炭表面上的 C—O 与 C—O 的区别最明显:残炭组分 2 上的 C—O 官能团数量少于组分 1,而 C—O 官能团的情况正相反.由于 C—O 基团具有较强

表 2 残炭组分 1 和组分 2 的 XPS Cls 拟合结果

Table 2 XPS curve-fit data for Cls photoelectron peaks

官能团	残炭组分 1		残炭组分 2	
	键能 /eV	相对含量 / %	键能 /eV	相对含量 / %
C—C	284.71	68.805	284.73	70.878
C—O	286.37	15.032	286.39	3.82
C—O	287.11	6.65	287.39	10.705
COOH	288.69	5.915	289.2	7.153
$\pi \rightarrow \pi^*$	290.93	3.597	291.09	5.049

的还原性, C—O 的氧化性较强^[6]可作为吸附氧化 Hg 的活性中心^[7], 是组分 2 在 Hg 化学吸附方面大于组分 1 的原因之一。

4 结 论

试验数据表明, 飞灰中不同类型多孔及巨大比表面积介质对气相 Hg 的吸附特性差异明显, 飞灰中未燃尽炭的相关性最大, 吸附性能最强。Hg 吸附量随飞灰烧失量的增长而增大。Hg 吸附量与吸附时间、吸附温度、载气 Hg 浓度、吸附剂比表面积和孔隙结构有关。吸附剂 BET 比表面积与其 Hg 吸附量呈正相关关系。载气气相 Hg 浓度与 Hg 吸附量成非线性关系: 载气 Hg 浓度的 10 倍增加量只能引起 Hg 吸附量提高 2 倍左右。吸附温度与 Hg 吸附量呈较显著负相关关系。当将吸附温度从 70℃ 提高至 90℃ 时, Hg 吸附量呈下降趋势。残炭表面的含氧官能团 C—O 有利于 Hg 的氧化和化学吸附。燃煤飞灰炭粒所具有的多孔隙结构和巨大比表面积有助于吸附脱除烟道气中 Hg 污染物。

参 考 文 献:

- 1 Germani M S, Zoller W H. Vapour-phase concentrations of mercury in the stack of a coal-fired power plant[J]. Environ. Sci. Technol., 1988, 22(9): 1079~1085.
- 2 冯新斌, 洪业汤, 倪建宇等. 我国煤中汞的分布、赋存状态及对环境的影响[J]. 煤田地质与勘探, 1998, 26(2): 12~14.
- 3 Zhang J Y, Ren D Y, Xu D W. Distributions and emission of mercury in Trasenic coal from Longtoushan syncline in south-western Guizhou, P. R. China[C]. 10th international coal conference, Taiyuan, China, 1999.
- 4 Equilibrium P M, Noble J S, Zuniga R W. Mercury stack emission from U.S. electric utility power plants[J]. Water, Air, Soil Pollut., 1995, 80(1): 135~144.
- 5 王起超, 马如龙. 煤及其灰渣中的汞[J]. 中国环境科学, 1997, 17(1): 76~78.
- 6 Allen J M, Edge N S, Liauw C M et al. Factors affecting the adsorption of stabilisers on to carbon black (flow microcalorimetry and FTIR studies): Part I primary phenolic antioxidants Pena. Journal of Materials Science, 2001, 36(12): 2885~2898.
- 7 Jongsoo, Lee Tai Gyu, Lee Gyo Woo et al. Mercury removal from incineration flue gas by organic and inorganic adsorbents. Chemosphere, 2002, 47(9): 907~913.