

220 MW 燃煤机组飞灰对汞的吸附特性研究

江贻满, 段钰锋, 王运军, 杨立国

(东南大学 洁净煤发电及燃烧技术教育部重点实验室, 江苏 南京 210096)

摘 要: 用氮气(N₂)等温吸附(77.35 K)测量了一座 220 MW 燃煤电站静电除尘器 4 个电场飞灰的比表面积、孔径、孔容积、孔分布和分形维数, 采用扫描电镜(SEM)分析了飞灰颗粒表观形貌特征。结果表明, 颗粒粒径减小, 比表面积增大, 飞灰的汞含量增高; 飞灰碳含量与汞含量呈正相关关系; 锅炉负荷越大, 汞吸附越弱; 存在一个合适的分形维数值使得飞灰对汞的物理吸附和化学吸附最为充分。孔分布越宽和孔容积有效利用率越大越有利于对汞的吸附, 亚微米级颗粒物对汞的吸附能力取决于它的堆积形态和其比表面积的可利用率。

关键词: 燃煤机组; 汞; 飞灰; 吸附; 表面利用率; 分形维数

中图分类号: TK224.9 文献标识码: A

引 言

汞是一种具有很强毒性的重金属污染物, 不为微生物降解, 可以在人体内长期沉淀, 并转化为毒性更大的有机汞, 对人类健康和全球生态系统构成了严重威胁。环境中汞的来源有自然排放和人为排放两种, 而燃煤电厂占人为排放总量的 70% 左右^[1], 是现阶段全球人为汞污染的主要来源。各国政府已逐渐在汞排放领域有所行动, 2005 年 3 月美国环保署(EPA)颁布了汞排放控制条例(CAMR)^[2], 成为世界上第一个限制燃煤电站汞排放的国家。中国是燃煤大国, 燃煤汞污染问题正日益受到国内外的广泛关注。

目前汞排放控制研究尚处于探索阶段, 其中吸附剂方法是最成熟的方法, 主要有活性炭、钙基类和矿物类吸附剂、金属吸收剂、二氧化钛、硒和农业废弃物等^[3]。许多学者都认为燃煤飞灰可吸附一部分气态汞^[4~6], 美国 EPA 也在测试 384 个燃煤电站后认为飞灰能吸附 40% 左右的汞^[7], 但对飞灰吸附汞的机理都没有很好地认识。本文正是通过分析飞灰的比表面积、含碳量、分形维数、孔隙结构、表观形貌特征和不同负荷, 探讨它们对汞的吸附影响。

1 样品采集

本文选取某热电厂一台 220 MW 3 号煤粉锅炉系统进行采样, 该系统采用超高压 WG-Babcock 塔式直流锅炉, 燃用神华 1 号煤, 液态排渣, 配备两台 4 个电场静电除尘器, 每个电场下部有两个灰斗, 飞灰是在 ESP 的 4 个电场下面用真空泵抽取, 烟气取样采用美国 EPA 推荐的 OHM 烟气汞浓度等速取样装置系统, 飞灰取样与烟气采样同步进行, 采样点如图 1 所示。

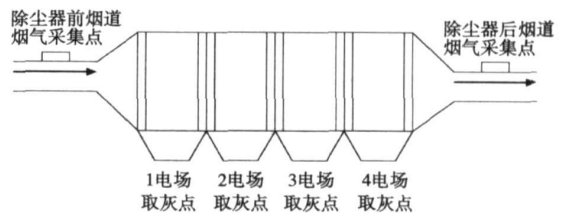


图 1 电场飞灰取样点示意图

2 测试方法

飞灰样品的孔隙结构测定采用美国 Micromeritics 公司的 ASAP2020M 全自动比表面积及孔隙度分析仪, 该仪器在液氮饱和温度下(77.35 K)对样品进行静态等温吸附测量, 相对压力在 0.01~0.995 之间, 由 BET 吸附理论计算样品的比表面积, 由 BJH 模型计算孔容积、孔径及其分布, 同时用荷兰 FEI 公司的 SIRION 型扫描电镜(SEM)观察和分析了不同电场飞灰样品的微观形貌特征; 样品粒度分布采用英国 Malvern 公司的 Mastersizer 2000 激光粒度分析仪, 它具有广泛的粒径测量范围, 从 0.02~2 000 μm, 全自动操作; 飞灰的汞含量测定采用意大利 Milestone 公司生产的 DMA 80 全自动测汞仪, 该仪器

收稿日期: 2007-04-16; 修订日期: 2007-05-21

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)基金资助项目(2006CB200301)

作者简介: 江贻满(1982-)男, 安徽怀宁人, 东南大学硕士研究生

将样品的加热过程和原子吸收光谱检测装置集于一身,它能直接测定固体或液体中的总汞含量。

3 结果与分析

3.1 飞灰样品的汞含量、碳含量和比表面积

为讨论方便,本文引入比表面积的有效利用率,即具有吸附汞能力的有效比表面积占总比表面积的百分比。表 1 和图 2 分别列出了 ESP 4 个电场飞灰的汞含量、碳含量以及粒径分布,可以看出由于静电除尘器能不断脱除颗粒物,从 1 电场到 4 电场飞灰颗粒中位径和体积平均直径逐渐减小,比表面积不断增

大,飞灰汞含量有增加的趋势,这说明粒径越小,飞灰表面中能吸附汞的有效孔隙增多,具有吸附汞能力的有效比表面积增大,飞灰汞含量升高,汞在飞灰表面呈富集状态;但 ESP4 电场粒径最小,尽管其比表面积最大,但比表面积的有效利用率减小,吸附汞的能力降低,汞含量比 3 电场下降,另外飞灰表面的矿物质成分也影响着吸附。飞灰碳含量和汞含量有相同的变化趋势,一般认为飞灰碳含量与汞的被吸附程度在一定的范围内呈正相关关系,飞灰吸附汞的强弱主要取决于其含碳量;飞灰中残炭表面的含氧官能团 C=O 有利于汞的氧化和化学吸附, Hg 与 C 的作用力是介于化学键与范德华力之间^[8]。

表 1 飞灰样品的平均汞含量、含碳量和比表面积

| 飞灰样品种类 | 汞含量 /mg·kg ⁻¹ | 碳含量 /% | 比表面积 /m ² ·g ⁻¹ | 中位径 D(0.5) /μm | 体积平均直径 D[4.3] /μm |
|----------|--------------------------|--------|---------------------------------------|----------------|-------------------|
| ESP 1 电场 | 0.014 86 | 1.37 | 5.320 6 | 2.993 | 3.512 |
| ESP 2 电场 | 0.015 06 | 1.95 | 6.216 9 | 2.233 | 2.802 |
| ESP 3 电场 | 0.033 53 | 3.5 | 7.961 8 | 1.072 | 1.527 |
| ESP 4 电场 | 0.026 75 | 3.02 | 10.049 4 | 0.733 | 1.092 |

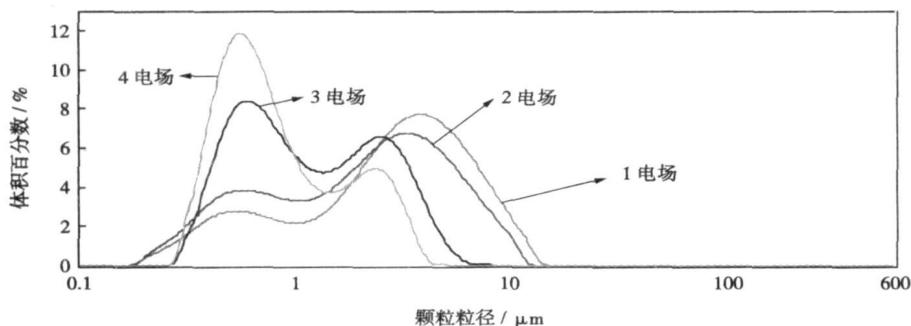


图 2 ESP 1~4 电场飞灰粒径分布图

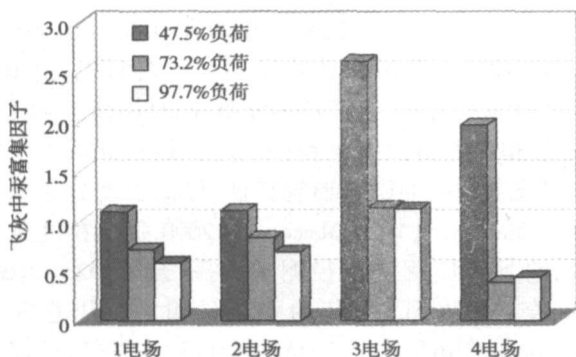


图 3 不同锅炉负荷下飞灰中汞的富集因子

3.2 锅炉负荷改变对汞的吸附影响

3 种负荷下飞灰的汞富集因子如图 3 所示,为避免因煤中汞含量不同带来的误差,纵坐标采用汞的富集因子,即飞灰中汞的含量与煤中汞含量之比。从图中可以看出,从 47.5% 负荷到 97.7% 负荷,锅炉投煤量增多,飞灰中的汞富集因子逐渐降低。由于较低锅炉负荷,空气过剩系数相对较大,炉膛温度相对降低,飞灰的燃尽度下降,飞灰的含碳量增大,飞灰对汞的吸附增强。因此 4 个 ESP 电场的飞灰都表现出随锅炉负荷增加汞吸附量减小的趋势。

3.3 飞灰表面分形维数对汞的吸附影响

分形维数是分形几何结构特性的一个重要参数,

它反映了几何结构的光滑规则程度。在分形系统中, 许多物理化学性质都与其分形特性密切相关, 如分形结构中的化学反应能力和反应活性点分布等。孔壁表面不规则和不光滑的几何结构也具有分形特征, 这可用吸附的实验方法测得, 称之为孔壁表面分形维数。一般认为自然界物质的分形维数在 2~3 之间, 当分形维数为 2 时, 结构是光滑和规则的, 当分形维数接近 3 时, 结构完全是无序和紊乱的。

燃煤飞灰是具有分形表面的多孔介质, 在其表面发生的吸附作用与表面分形性质有关, 王立刚等人通过实验认为飞灰对汞的吸附量与其分形维数有关^[9]。本文采用简单易行的吸附法计算分形维数, 即通过分形孔结构的孔容积与吸附的相对压力进行关联求得 D 。如图 4 所示, 从 ESP1 到 ESP4 飞灰表面分形维数几乎成线性正比例增长关系, D 在 2.5~2.6 之间变化, 说明飞灰表面是不光滑和粗糙的, 由 ESP1 到 ESP4, 飞灰表面形状变得更加不规则, 而其汞含量却是先增大后减小, 飞灰对汞的吸附能力

与分形维数之间并非总是成正相关关系, 但分形维数过大会引起汞吸附减弱。因此, 分形维数是介质表面所有物理和化学性质因素综合作用的结果, 对汞的吸附影响比较复杂, 并不是简单的正相关关系, 而是存在一个合适的分形维数值使得飞灰对汞的物理吸附和化学吸附最为充分。

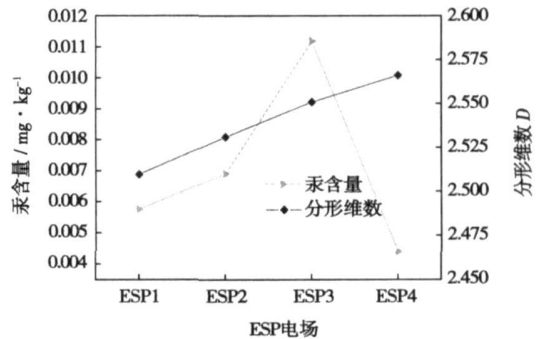


图 4 4 个电场飞灰的表面分形维数

3.4 吸附/脱附等温线

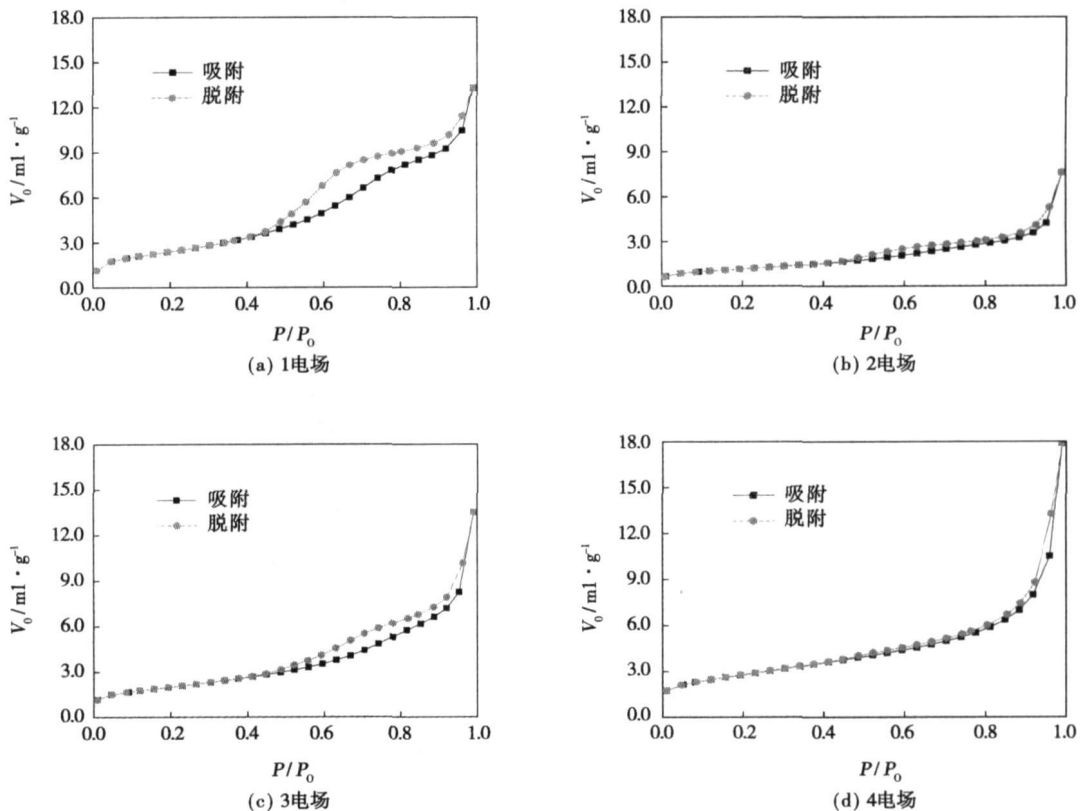


图 5 4 个电场飞灰的吸附/脱附等温线

一种物质的吸附/脱附等温线包含了丰富的孔结构信息。图5列出了4个电场飞灰的吸附/脱附等温线,其中: V_0 —液氮的吸附容积; P 和 P_0 —测试压力和氮气的饱和压力。从吸附等温线类型来看,都属于第II类等温线,在低相对压力时变化缓慢,高相对压力时上升较陡,飞灰表面有大量孔存在,其中4电场 V_0 最大,孔隙结构最发达。吸附线与脱附线不重合,产生滞后环,滞后环越狭窄则微孔越发达,滞后环越宽则孔结构中含有较多的二次孔,并在其上发生了毛细孔凝聚现象,表明其孔分布越宽^[10]。4个电场飞灰滞后环形状都类似于D类,孔结构是四面开放的倾斜板交错重叠的缝隙,当 P/P_0 接近于1时发生毛细凝结。从图中可以看出飞灰的孔隙在静电除尘过程中不断地变化和发展着,生成了许多新的中孔和微孔,1、3电场滞后环比较宽,3电场汞含量最高,表明孔分布越宽越有利于对汞的吸附;4电场滞后环最窄,微孔最发达,但其汞含量有所下降,这说明了微孔越发达,一方面增大了孔比表面

积,另一方面有可能形成微孔的致密堆积,使孔隙率降低,微孔的比表面积有效利用率降低,因此不利于汞的被吸附。

3.5 孔容积、孔径及其分布

一般认为孔宽度小于2 nm的为微孔,大于50 nm的为中孔,介于2~50 nm之间的为中孔。图6列出了4个电场飞灰的孔容积及其分布,1电场到4电场孔容积逐渐增大,孔分布都是随着孔径的增大先增加又逐渐回落,最后趋向于稳定;每个孔径分布都有一个明显峰值,其中一个峰值对应在3.7 nm左右,表明对应的中孔越多孔径均不超过65 nm,平均孔径逐渐增大,说明飞灰的孔隙在不断地变化和发展,较宽的孔分布有利于对汞的吸附;并不是孔容积越大,汞吸附能力越强,还取决于孔容积的有效利用率,尽管4电场孔容积最大,其孔隙结构最发达,但微孔较多,汞及其化合物难以被吸附在其中,孔隙率降低,微孔的孔容积有效利用率下降,不利于对汞的吸附。

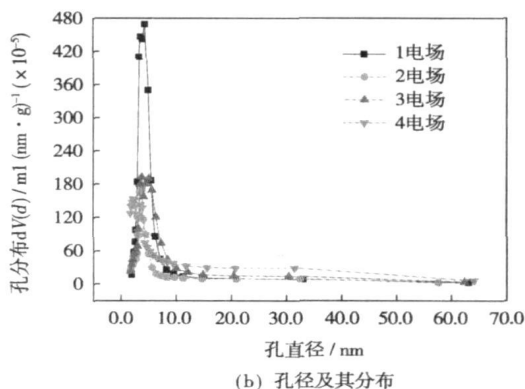
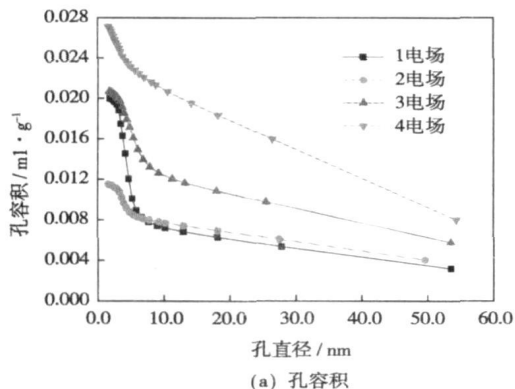


图6 4个电场飞灰的孔容积、孔径及其分布

3.6 飞灰表观结构的扫描电镜分析

图7是4个电场飞灰的SEM微观形貌图像,放大倍数均为1000倍。可以看出,1电场飞灰形貌类型种类较多,孔洞结构较大,粗颗粒较多;2、3电场粒径逐渐变细,多为圆形和圆球的颗粒,飞灰表面布满大小不一的孔隙,生成了许多新孔,比表面积增大,孔分布变宽,有利于对汞的吸附;4电场飞灰最细,细小颗粒几乎都粘在一起,产生许多亚微米级颗粒物,亚微米级颗粒物对汞的吸附能力取决于它的堆积形态和表面积的可利用率,孔隙的穿透深度减

小,孔隙率降低,导致孔隙总表面的利用率不高,对汞的吸附能力减弱。因此飞灰对汞的吸附不仅与粒径大小、粒径分布、颗粒的堆积状态有关,还与孔分布形态的利用率有关。另外飞灰表面的化学成分也影响着对汞的化学吸附,如 Fe_2O_3 和 CaO 无机矿物组分、硫和氯含量等,具体吸附机理比较复杂,它们之间还可能发生化学反应。因此飞灰对汞的吸附是化学反应、物理吸附和化学吸附三者综合作用的结果。

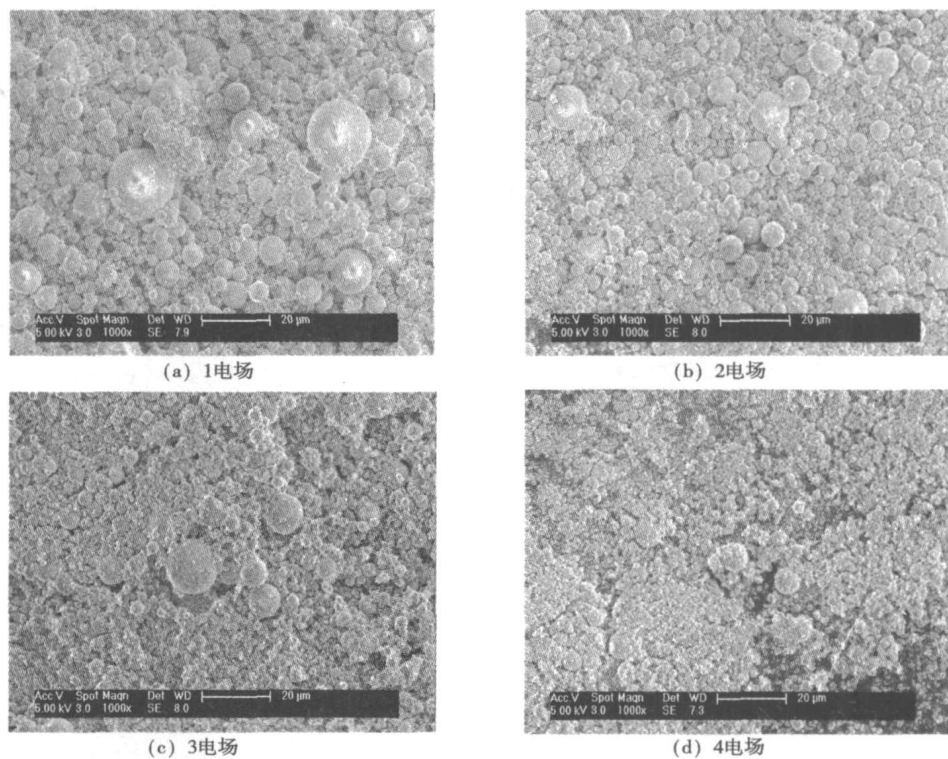


图 7 4 个电场飞灰的 SEM 图像

4 结 论

飞灰对汞的吸附过程非常复杂, 影响因素众多, 通过对以上影响因素进行分析研究, 得出以下结论:

(1) 飞灰颗粒粒径减小, 比表面积增大, 汞含量增高; 锅炉负荷越大, 汞吸附越弱; 飞灰吸附汞的强弱主要取决于其含碳量; 亚微米级颗粒物对汞的吸附能力取决于它的堆积形态和表面积的可利用率。

(2) 分形维数对汞的吸附影响比较复杂, 并不是简单的正比例关系, 而是存在一个合适的分形维数值使得飞灰对汞的物理吸附和化学吸附最为充分。

(3) 孔分布越宽和孔容积有效利用率越大越有利于对汞的吸附; 微孔越发达, 孔隙率越大且微孔表面利用率越高, 越有利于对汞的吸附。

(4) 飞灰对汞的吸附不仅与粒径大小、粒径分布、颗粒的堆积状态有关, 还与孔分布形态的利用率有关, 是化学反应、物理吸附和化学吸附三者综合作用的结果。

致谢: 清华大学热能工程系 褚玉群教授、陈雷硕士、张亮博士等参加了飞灰采样和部分工作。

参考文献:

- [1] 党名团, 刘 娟. 中国汞污染的现状与防治对策[J]. 应用化工, 2005, 34(7): 394—396.
- [2] USEPA, T6560-50-P, Standards of performance for new and existing stationary sources; electric utility steam generating units[S].
- [3] 江贻满, 杨祥花, 杨立国, 等. 燃煤烟气中汞吸附的研究综述[J]. 能源研究与利用, 2006(5): 28—31.
- [4] CHEN LEL DUAN YUFENG, ZHUO YUQUN, et al. Mercury transformation across particulate control devices in six power plants of China: The co-effect of chlorine and ash composition[J]. Fuel, 2008, 86(4): 603—610.
- [5] WANG SHAOBIN, WU HONGWEI, Environmental benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136(3): 482—501.
- [6] RUBEL AURORA M, HOWER JAMES C, MARDON SA RAH M, et al. Thermal stability of mercury captured by ash[J]. Fuel, 2006, 85(17/18): 2509—2515.
- [7] KILGROE J. EPA mercury emission control study; preliminary results // Presented at the Air Quality II: Mercury, Trace elements and Particulate matter conference [C]. Mclean, VA, 2000 A4—1.
- [8] DUNHAM GRANT E, DEWALL RAYMOND A, SENIOR CONSTANCE L. Fixed-bed studies of the interactions between mercury and coal combustion fly ash[J]. Fuel Proceeding Technology, 2003, 82: 197—213.
- [9] 王立刚, 陈昌和. 飞灰残炭分形特征对汞吸附反应的影响[J]. 环境化学, 2005, 24(1): 59—62.
- [10] 赵振国. 吸附作用应用原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

(编辑 滨)

Power University, Baoding, Post Code: 071003)//Journal of Engineering for Thermal Energy &Power. —2008, 23(1). —50 ~ 54

Under an operating condition of desulfurization with or without CaO, studied was the nano-TiO₂-catalyzed combustion effectiveness of Wen-nan lignite and Inner-Mongolia bituminous coal. Through the thermogravimetric curves an analysis was conducted of the experimental results from such combustion properties as ignition temperature, weight loss and heat release rate etc. The analytic results show that during the desulfurization without CaO, the nano-TiO₂ can lower the ignition temperature of the bituminous coal by 15 °C and the burn-off temperature of the lignite, by 32 °C. During the desulfurization with CaO, however, the nano-TiO₂ can lower the ignition temperature of the lignite by 17 °C, and the burn-off temperature of the bituminous coal, by 8 °C. In the meanwhile, the activation energy of both coals from combustion reaction has decreased by 5.9 kJ/mol and 1.3 kJ/mol respectively, and calorific power of the lignite, increased. No new substance being generated in the XRD (X-ray diffraction) spectrum also proves the catalyzed combustion effectiveness of the nano-TiO₂. The above result can provide a theoretical basis for the simultaneous implementation of desulfurization and the combustion efficiency enhancement, resulting in sizable coal savings. **Key words:** nano-TiO₂, catalyzed combustion, thermogravimetric analysis, X-ray diffraction analysis

220 MW 燃煤机组飞灰对汞的吸附特性研究 = A Study of the Mercury Adsorption Characteristics of Flyash in a 220 MW Coal-fired Power Plant [刊, 汉] / JIANG Yi-man, DUAN Yu-feng, WANG Yun-jun, et al (Education Ministry Key Laboratory on Clean Coal Power Generation and Combustion Technology, Southeast University, Nanjing, Post Code: 210096)//Journal of Engineering for Thermal Energy &Power. —2008, 23(1). —55 ~ 59

The specific surface area, pore diameter, pore volume, pore distribution and fractal dimension of flyash in four electric fields of an electrostatic precipitator (ESP) in a 220 MW coal-fired power plant were measured by use of nitrogen isothermal adsorption (at a constant temperature of 77.35 K). By employing a scanning electron microscope the visual morphological characteristics of flyash particles were analyzed. The results show that the smaller the particle diameter and the greater the specific surface area, the higher the mercury content in flyash. The carbon and mercury content in flyash exhibits a positive correlation. With an increase of load, the mercury adsorption tends to be weakened. There exists an optimum fractal dimension, at which the physical and chemical adsorption of mercury by flyash attains a maximum value. The broader the pore distribution and the greater the effective utilization rate of the pore volume, the more favorable condition for the adsorption of mercury. The adsorption capacity of mercury by a sub-micron level particle depends on its pileup morphology and the utilization rate of its specific surface area. **Key words:** coal-fired plant, mercury, flyash, adsorption, surface utilization rate, fractal dimension

带预测有效约束的优化法对燃烧室构件的设计 = Design of Structural Members of a Combustion Chamber by Adopting an Optimization Method Featuring a Predictable Effective Restraint [刊, 汉] / ZHANG De-xin, AN Wei-guang (Aerospace Engineering Department, Harbin Engineering University, Harbin, Post Code: 150001)//Journal of Engineering for Thermal Energy &Power. —2008, 23(1). —60 ~ 63

By adopting a fully analytic sensitivity analysis method with a predictable effective restraint, an optimization design was conducted of the structural members of a combustion chamber shell in order to better improve the stress concentration condition of the shell in question, prevent any damage from thermal distortion and enhance its load bearing capacity. During the optimization design of the shell members, a fully analytic sensitivity analysis technology, incorporating the above restraint, was established. By a combination of the above technology with a general-purpose shape optimization design algorithm, a shape optimization design of the structural members under a plane stress in the combustion chamber shell was conducted, thus reducing the maximal shear stress of the inner holes and finally achieving a satisfactory result. **Key words:** combustion chamber shell, effective restraint, boundary element, optimization design

周期性模型在管壳式换热器数值模拟中的应用 = Application of a Periodic Model in the Numerical Simulation