

温度和改性浓度对改性飞灰汞吸附性能的影响

于井会¹, 靳 达¹, 郭占伟¹, 张永生²

(1. 神华国能天津大港发电厂有限公司, 天津 300272; 2. 华北电力大学 能源动力与机械工程学院, 北京 102206)

摘 要:采用机械力耦合 NaBr 的方法对燃煤飞灰进行机械化学改性。在固定床反应装置上研究了 NaBr 质量浓度及吸附温度对改性飞灰脱汞性能的影响。结果表明:改性飞灰的脱汞效率受 NaBr 溶液质量浓度和吸附温度的影响较为明显,脱汞效率随 NaBr 溶液质量浓度的增加而增加,同时吸附温度越高汞吸附性能越好;在 350 ℃ 的吸附温度下,机械力耦合 0.5% 浓度的 NaBr 对汞几乎完全吸附;在机械力与 NaBr 的协同改性过程中,随着 NaBr 溶液质量浓度的增加,原始飞灰中粒径占比发生改变,飞灰表面破碎程度增大,飞灰部分表面官能团发生改变,产生了活性位点与新的活性官能团,从而增强了对汞的吸附性能,促进了对汞的吸附脱除。

关 键 词:机械力改性;汞吸附;脱汞效率

中图分类号:X773 文献标识码:A DOI:10.16146/j.cnki.rndlgc.2021.11.013

[引用本文格式]于井会,靳 达,郭占伟,等. 温度和改性浓度对改性飞灰汞吸附性能的影响[J]. 热能动力工程,2021,36(11): 94-99. YU Jing-hui, JIN Da, GUO Zhan-wei, et al. Influence of temperature and modified concentration on adsorption property of mercury by modified fly ash[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2021, 36(11): 94-99.

Influence of Temperature and Modified Concentration on Adsorption Property of Mercury by Modified Fly Ash

YU Jing-hui¹, JIN Da¹, GUO Zhan-wei¹, ZHANG Yong-sheng²

(1. Shenhua Guoneng Tianjin Dagang Power Generation Plant Co., Ltd, Tianjin, China, Post Code: 300272; 2. School of Energy Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Beijing, China, Post Code: 102206)

Abstract: The mechanical coupled NaBr method was adopted to modify the coal-fired fly ash mechanically and chemically. The influence of NaBr mass concentration and adsorption temperature on the mercury removal performance by modified fly ash was explored on the fixed bed reactor. The results show that the mercury removal efficiency of modified fly ash is obviously affected by the NaBr mass concentration and adsorption temperature. The mercury removal efficiency increases with the increase of NaBr mass solution concentration, meanwhile higher adsorption temperature can promote better mercury adsorption performance. The mercury adsorption efficiency is almost 100% with mechanical coupling of 0.5% of NaBr at 350 ℃. In the process of collaborative modification of mechanical force and NaBr, with the increase of NaBr mass concentration, the particle size proportion of original fly ash change, the surface fragmentation degree of fly ash increases, the functional groups on partial surface of fly ash changes, the active sites and new active functional groups are produced, which can strengthen the mercury adsorption capability and promote the mercury adsorption and removal efficiency.

Key words: mechanical modification, mercury adsorption, mercury removal efficiency

引 言

元素汞(Hg^0)、氧化态汞(Hg^{2+})以及颗粒汞(Hg^p)是燃煤烟气中汞的 3 种主要存在形式, Hg^0 在水中溶解度低且易挥发,使用现有的烟气净化装置脱除会比较困难^[1]。

燃煤烟气活性炭喷射脱汞技术^[2-3]有着较高的汞脱除效率,但运行成本较高。燃煤电厂中产生的飞灰,成本低且效率高,可以经过处理作为脱汞吸附剂^[4-5]。但原始飞灰的脱汞性能差,Xu 等人^[6-7]发现可用卤族元素改性飞灰增强其脱汞能力。Zhou 等人^[8]通过化学改性,用溴化铵作为改性剂,使得改性后材料对 Hg^0 的氧化能力增强,提高脱除效率。Li 等人^[9]探究不同卤素的改性效果,发现卤素改性效果显著。但化学浸渍法制备耗时长、成本高、工业化应用相对较为困难^[10]。

机械化学改性法有操作工艺简单和易于规模化生产等优点。Zhang 等人^[11]通过对飞灰的机械改性发现,飞灰表面的活性位点和对汞敏感的吸附基团的数量显著影响对汞的脱除效率。Geng 等人^[12]通过机械改性和化学溴改性联用,可以使飞灰的氧化能力大大提升,将汞氧化成 HgBr_2 和 HgO 的形式。然而,目前关于其改性工艺参数对汞脱除性能的影响机制的研究较少。Zhang 等人^[13]研究了存放时间对机械力耦合 NaBr 改性吸附剂脱汞性能的影响,发现存放过久,脱汞性能下降明显。胡纪伟等人^[10]将球磨时间作为变量研究其对机械化学法 NaBr 改性飞灰脱汞性能的影响,结果表明,随着球磨时间的增加,飞灰的脱汞效率先升高后降低。

1 实验部分

1.1 实验样品制备

原始飞灰的各组成物质成分如表 1 所示。 SiO_2 在飞灰各组占比最大,达到 39.35%,为主要组成物质,但是在原始飞灰吸附汞的过程中起到的作用较小。此外,飞灰中还含有少量的金属氧化物(铝、铁、钙、钠、钾、镁、锰、钡、钛和锶等氧化物),其中 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 等成分可对 Hg^0 起到催化氧化的作用,对 Hg^0 的脱除起到一定程度的促进作用^[10]。原

始飞灰的未燃尽碳质量比为 1.69%。

表 1 原始飞灰组成成分
Tab. 1 Composition of original fly ash

成分	质量比/%
Na_2O	0.38
MgO	0.01
Al_2O_3	5.6
SiO_2	39.35
P_2O_5	0.03
K_2O	0.48
CaO	1.14
TiO_2	0.01
MnO_2	0.04
Fe_2O_3	2.16
SrO	0.01
BaO	0.03

采用机械化学与喷射 NaBr 溶液协同改性的方法对原始飞灰进行改性。筛选 80 目以上的飞灰,称取 10 g 飞灰和 80 g 大小不等的钢球倒入球磨罐中均匀混合。取 4.2 g NaBr 和 5.8 ml 去离子水,在烧杯中均匀搅拌 5 min,直至 NaBr 固体完全溶解,得到质量分数为 42% 的 NaBr 溶液。通过控制 NaBr 溶液的体积,分组将其喷洒到球磨罐中,然后将其与飞灰混合研磨 30 min,制备得到不同的实验样品(球磨机转速设为 700 r/min),分别得到原始飞灰以及机械改性飞灰耦合 0.25%,0.5% 和 1% 质量分数的 NaBr 溶液,在此基础上探究改性飞灰对汞吸附性能的影响。

1.2 实验装置

在固定床中通过在线汞分析仪开展汞吸附实验,采用英国 PSA 公司生产的 S665S200 型号的烟气排放连续监测系统(CEMs)汞浓度在线分析仪,实验系统如图 1 所示。

进入 CEMs 分析仪的样气被送入金管内,在常温下,汞原子会被金箔吸附形成汞齐,然后加热金箔,使汞原子从金箔中释放出来形成汞蒸气,并由携带气带入分析仪的荧光箱中进行分析。汞元素在荧光箱内特殊射线的照射激发下能够产生荧光,该荧光再由光电转换装置转化为可以检测的电信号,通

汞吸附过程中存在物理吸附和化学吸附两种方式,高温有利于促进反应,强化化学吸附,但高温条件易导致脱附发生从而不利于物理吸附。从30℃到120℃再升到350℃的过程中,前期是物理吸附起作用,后期主要是化学吸附起作用,所以会出现120℃时吸附效率比30℃时低的情况。

实验表明,现场用电厂原始飞灰脱除汞效果不明显。电厂实际吸附脱汞过程中,尽可能在温度较高的烟道中喷射改性飞灰吸附剂。根据现场条件和实验室研究,脱硝反应塔和空气预热器之间是优选的喷射位置,有利于烟气中汞脱除。

2.2 飞灰分析

图4是常温下不同灰样的飞灰粒径分布图。由图4可知,在机械力的作用下,粒径大的飞灰占比降低,粒径小的飞灰占比增大,表明大颗粒飞灰在球磨作用下破碎成为粒径较小的颗粒。机械力球磨改性飞灰和机械力耦合0.25%NaBr改性飞灰的粒径分布比较相近,总体粒径分布都有所减小,且改性飞灰的最大体积分数对应的粒径都比原始飞灰小。相比机械力耦合0.25%NaBr的改性飞灰,机械力耦合0.50%NaBr和1%NaBr的改性飞灰的粒径分布逐渐增大,这可能是由于加入了NaBr产生团聚效应形成一些较大颗粒。

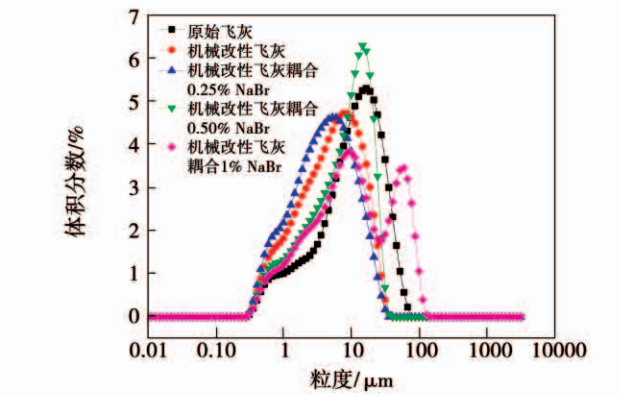


图4 常温下不同灰样样品粒度分析

飞灰颗粒的观察倍数进行放大,球型颗粒表面光滑无孔,大颗粒表面粘有部分小颗粒。如图5(b)所示,研磨的飞灰出现严重破碎情况,其颗粒的表面的小孔数量大幅增加,同时出现一定破碎的球壳。表明部分颗粒在机械外力的不断作用下,破碎成为粒径更小且形状不同的破碎颗粒。根据实验结果,球磨改性后的汞脱除效率也有提升,其原因是球磨改性使飞灰获得了更多的新表面,增加了吸附位点。如图5(b)~图5(f)所示,经过机械力耦合NaBr改性后的飞灰表面出现严重破碎,一方面是由于机械力作用,另一方面是由于NaBr对飞灰表面的化学改性作用。随着所用NaBr浓度提高,飞灰表面附着含Br颗粒和飞灰上脱汞的有效成分也在增多,所以脱除效率也随之增加。

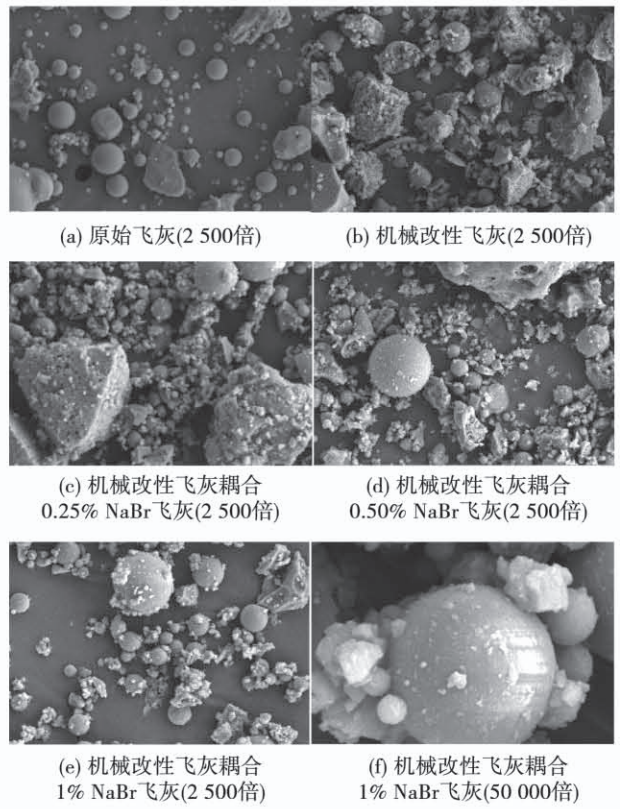


图5 飞灰 SEM 图

Fig. 5 SEM diagram of fly ash

Fig. 4 Particle size analysis of different ash samples at ambient temperature

利用扫描电子显微镜(SEM)在不同放大倍数下对飞灰样品的微观形貌进行分析。如图5(a)所示,在2500倍放大倍数下,原始飞灰样品中以球型颗粒为主,伴有一些不规则颗粒,粒径大小不一。对

采用XPS研究原始飞灰和改性飞灰的元素峰并进行分峰处理,其结果如图6所示。在分峰结果中C元素强度出现了较为明显的变化。

图6数据显示,改性前后,C元素的XPS光谱峰面积相应地减小,并且产生了新的峰。这表明原先

C 元素对应的一部分化学键发生断裂并产生了新的化学键,这些化学键影响着飞灰的吸附性能,尤其是飞灰中的未燃尽碳和含氧官能团。在改性过后的 C 元素 XPS 图中,两处的峰分别表示羰基($C=O$)和酯基($C(O)-O-C$)。基于原始飞灰 C 元素 XPS 图中并没有酯基($C(O)-O-C$)峰,可以判断是因为机械改性作用破坏了原始飞灰中部分未燃尽碳所包含的煤粉灰颗粒,使碳晶表面产生了未成对或未饱和的电子,增加了 1% NaBr 改性飞灰表面活性中心的极性,进而与部分分子和基团发生反应形成表面官能团。这些表面官能团形成的过程中会引起飞灰表面结构不稳定,产生活性表面,这有利于对汞的吸附。

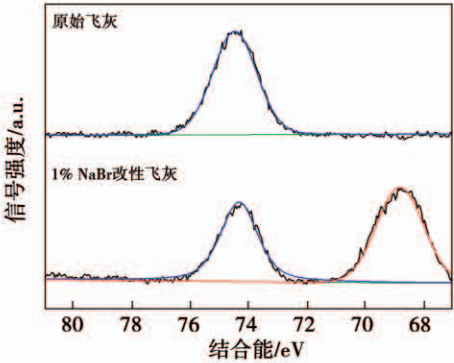


图 6 C 元素的 XPS 图
Fig. 6 XPS diagram of element C

图 7 为 Br 元素的 XPS 图。由图可知,采用 1% NaBr 改性后才能表现出含有 Br 元素的峰,溴化物能够将单质汞氧化成氧化汞,使其可以在飞灰表面活性位点处被捕获,与原始飞灰相比,1% NaBr 改性飞灰更利于实现汞的吸附。

图 8 为不同飞灰样品的 XRD 图。由图 8 可以看出,飞灰的矿物组成主要有莫来石(M)、石英(Q)和氧化铝(A)等。大部分峰和莫来石衍射峰匹配较好。其中 21° 左右的峰为石英和氧化铝共同衍射形成。在 $25^{\circ} \sim 27^{\circ}$ 间的 4 个峰,左侧为氧化铝的衍射峰,右侧为石英的衍射峰,中间两个为莫来石的衍射峰。在机械改性后,各峰都有降低,其中 17° , 21° , 41° 峰降低较为明显,推测是因为球磨在一定程度上破坏了晶体结构,导致峰强度下降。加入 NaBr 改性后,主要峰的位置未发生变化。同时,随 NaBr

质量浓度增加,峰强度也没有出现规律性变化,表明改性主要作用在飞灰表面,未改变其晶胞结构。

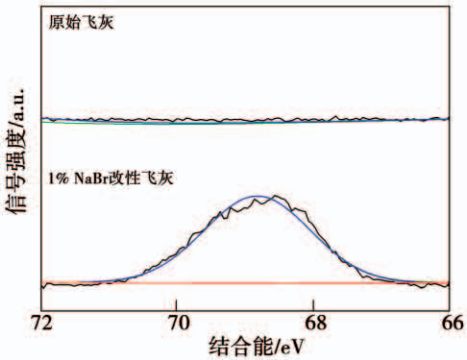


图 7 Br 元素 XPS 图
Fig. 7 XPS diagram of element Br

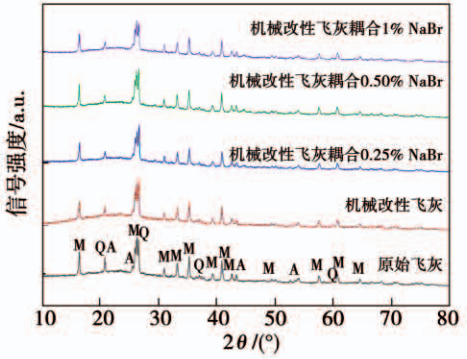


图 8 不同飞灰样品 XRD 图
Fig. 8 XRD diagram of different fly ash samples

采用机械力分别耦合 0.25%, 0.50%, 1% 质量浓度 NaBr 来改性飞灰,在原始飞灰质量相同的情况下,根据所需的浓度,分别加入配好的 59.5, 119 和 238 ul 的 42% NaBr 溶液,探究 NaBr 的质量浓度对改性飞灰吸附效率曲线的影响,得到合适的改性飞灰所需的 Br 质量浓度。机械力分别耦合 0.25%, 0.50%, 1% 的 NaBr 来改性处理飞灰,改性后的 Br 的质量浓度分别为 5 130, 15 456 和 26 213 $\mu\text{g/g}$ 。通过加大改性试剂中 NaBr 溶液与飞灰的配比,可以相应增加机械力耦合 NaBr 改性飞灰中溴的质量浓度,从而增强飞灰表面对气态单质汞的氧化脱除效果。

3 结 论

(1) 机械力耦合 NaBr 改性后的飞灰对汞的吸

附效率有一定的提升,NaBr 质量浓度越高,吸附效果越好。

(2) 温度对飞灰的吸附效果也存在一定的影响,温度越高,吸附效果越好。

(3) 机械力耦合 NaBr 改性方法中,NaBr 质量浓度对飞灰的粒径、微观形貌和晶体结构都存在着影响,随着 NaBr 质量浓度增大,改性后大粒径飞灰占比提高,飞灰表面破碎程度增大,由于改性的影响,原始飞灰部分表面官能团发生变化,提升了飞灰的汞吸附性能。

研究中得到优化的吸附温度,为该改性飞灰吸附技术工程实施提供了指导。

参考文献:

- [1] WANG J, WANG W, XU W, et al. Mercury removals by existing pollutants control devices of four coal-fired power plants in China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23 (11): 1839 – 1844.
- [2] SJOSTROM S, DURHAM M, BUSTARD C J, et al. Activated carbon injection for mercury control: overview [J]. *Fuel*, 2010, 89 (6): 1320 – 1322.
- [3] LEE S H, RHIM Y J, CHO S P, et al. Carbon-based novel sorbent for removing gas-phase mercury [J]. *Fuel*, 2006, 85 (2): 219 – 226.
- [4] ZHAO S, PUDASAINEE D, DUAN Y, et al. A review on mercury in coal combustion process: content and occurrence forms in coal, transformation, sampling methods, emission and control technologies [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2019, 73: 26 – 64.
- [5] 顾永正. 电站飞灰吸附剂改性及喷射脱汞机理和实验研究 [D]. 北京: 华北电力大学(北京), 2016.
- GU Yong-zheng. Mechanism and experimental study of mercury removal with modification and injection of fly ash sorbent in coal-fired power plant [D]. Beijing: North China Electric Power University (Beijing), 2016.
- [6] XU W, WANG H, ZHU T, et al. Mercury removal from coal combustion flue gas by modified fly ash [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25 (2): 393 – 398.
- [7] ZHANG Y, ZHAO L, GUO R, et al. Mercury adsorption characteristics of HBr-modified fly ash in an entrained-flow reactor [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, 33: 156 – 162.
- [8] ZHOU Q, DUAN Y, CHEN M, et al. Effect of flue gas component and ash composition on elemental mercury oxidation/adsorption by NH_4Br modified fly ash [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 345: 578 – 585.
- [9] LI L, PAN S W, HU J J, et al. Experimental research on fly ash modified adsorption of mercury removal efficiency of flue gas [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 800: 132 – 138.
- [10] 胡纪伟, 段钰锋, 耿新泽, 等. 球磨时间对机械化学法 NaBr 改性飞灰脱汞性能的影响 [J]. *化工进展*, 2020, 39 (11): 4717 – 4725.
HU Ji-wei, DUAN Yu-feng, GENG Xin-ze, et al. Effect of ball milling time on mercury removal by mechanical-chemical NaBr modified fly ash [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39 (11): 4717 – 4725.
- [11] ZHANG Y, ZHANG Z, LIU Z, et al. Study on the mercury captured by mechanochemical and bromide surface modification of coal fly ash [J]. *Fuel*, 2017, 200: 427 – 434.
- [12] GENG X, DUAN Y, ZHAO S, et al. Study of mercury-removal performance of mechanical-chemical-brominated coal-fired fly ash [J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33 (7): 6670 – 6677.
- [13] ZHANG Y, MEI D, WANG T, et al. In-situ capture of mercury in coal-fired power plants using high surface energy fly ash [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53 (13): 7913 – 7920.

(刘颖 编辑)