

DOI:10. 3969/j. issn. 1674 - 1951. 2019. 12. 002

磁性吸附剂脱汞机理及技术研究进展

Mechanism and technology development of magnetic adsorbent
for mercury removal

商永强¹,赵永椿²
SHANG Yongqiang¹,ZHAO Yongchun²

(1. 华电郑州机械设计研究院有限公司,郑州 450046; 2. 华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室,武汉 430074)
(1. Huadian Zhengzhou Mechanical Design Institute Company Limited, Zhengzhou 450046, China; 2. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

摘 要:针对现有的协同脱汞技术及活性炭喷射脱汞技术所存在的缺陷,提出了利用飞灰磁珠制备可再生磁性脱汞吸附剂的新方法。使用浸渍热解法制备了活性组分改性磁珠,通过固定床吸附实验考察了改性磁珠在复杂烟气组分下的脱汞性能,探究了脱汞机理,并进行了多次循环再生脱汞试验。研究结果表明:改性磁珠在低氯复杂烟气组分条件下维持了较高的脱汞效率,且具有良好抗酸性气体性能。磁珠的脱汞性能来自于晶格氧或表面吸附氧及活性氯与 Hg⁰ 发生的非均相氧化反应。改性磁珠在含有 O₂ 及 HCl 的气流下加热即可实现再生,高温下汞会从吸附剂表面脱附。改性磁珠吸附剂具有良好的再生性能,多次循环再生后维持了较强的脱汞能力。

关键词:燃煤烟气;脱汞;磁性吸附剂;循环再生

中图分类号:TQ 534. 9 文献标志码:A 文章编号:1674 - 1951(2019)12 - 0008 - 08

Abstract:Aiming at the shortcomings of the existing collaborative mercury removal technology and activated carbon spray mercury removal technology, a new method of preparing renewable magnetic mercury removal adsorbent using ferrospheres in fly ash was proposed. The modified ferrospheres with active component were prepared by dipping-thermal decomposition method. The mercury removal performance of the modified ferrospheres in flue gas with complex components was investigated in fixed bed adsorption experiments and the mechanism of mercury removal was explored. After multiple recycling and regeneration mercury removal experiments, the results show that the modified ferrospheres maintain high mercury removal efficiency in complex low-chlorine flue gas, and it is of good acid resistance. The mercury removal performance of ferrospheres comes from the heterogeneous oxidation reaction of lattice oxygen or adsorbed oxygen, active chlorine and Hg⁰. The modified ferrospheres can be regenerated by heating in air stream containing O₂ and HCl, and mercury will be desorbed from the adsorbent surface at high temperature. The modified ferrospheres adsorbent has good regeneration performance and maintains a strong mercury removal capacity after multiple recycling and regeneration.

Keywords:coal-fired flue gas; mercury removal; magnetic adsorbent; regeneration

0 引言

汞作为环境中毒性最强的重金属之一,因具有易挥发、持久性、长距离迁移性及生物富集性而受到广泛关注^[1-3]。由于我国以煤炭为主的能源消费结构,大量煤炭中的汞通过燃烧释放至大气中,且燃煤汞排放量还在以每年 4. 8% 的速度递增。根据联合国环境规划署发布的《Global Mercury Assessment 2013》,2010 年全球排放大气汞约 1 960 t,中国是最

大的人为源大气汞排放国,排放量达 575 t,其中 180 t 来自于煤炭燃烧。燃煤发电行业已成为大气汞排放控制的重点领域。

传统活性炭喷射技术能够有效脱除烟气中的 Hg⁰,但该方法为了保证较高的脱汞效率,要求大量喷射活性炭吸附剂,运行成本高,过高的碳汞比也不利于飞灰的再利用,且脱汞效率受烟气中 SO₂ 等酸性气体组分及吸附剂与烟气混合效果影响较大^[4]。国内电厂目前采用现有污控设备协同脱汞技术,通过利用选择性催化还原(SCR)催化剂促进 Hg⁰ 向 Hg²⁺ 的转化,除尘设备捕获吸附在颗粒物上的颗粒

态汞(Hg^{p}),湿法脱硫设备吸收 Hg^{2+} ,也可获得一定的汞控制效果,但由于锅炉燃烧情况复杂多变,污控设备运行状态不稳定等原因,协同脱汞技术无法实现长时间稳定脱汞^[5-6]。且协同脱汞过程会导致被脱除的汞进入活性炭、飞灰、脱硫废水等电厂废弃物中,造成二次释放与污染^[7-8]。

为解决汞的二次污染问题,可在除尘器前喷射磁性脱汞吸附剂,吸附剂捕集汞后随飞灰被除尘器捕获,再通过磁分选回收,从而阻断燃煤烟气中的汞向环境迁移^[9-10]。文献[9]利用共沉淀法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Ag}$ 复合纳米颗粒吸附剂,在固定床吸附试验中获得了 90.0% 的脱汞效率,并对酸性气体具有良好抗性。文献[11]利用密度泛函理论研究了 Hg^0 在 MnFe_2O_4 表面被 HCl 氧化的过程,发现该过程基于朗格缪尔-欣谢尔伍德机理(L-H 机理),反应速率控制步骤是 Hg^0 向 HgCl 的转化过程,而 Hg^0 被 MnFe_2O_4 表面的 O_2 氧化过程中, HgO 表现出了很高的化学反应活性,被吸附的汞与表面氧的反应过程是反应速率控制步骤;文献[12]使用磁性沸石负载纳米银颗粒,在实际电厂应用中获得了 80.0% 的脱汞效率,且脱汞后的吸附剂易与飞灰分离回收;文献[13]发现 $\text{Fe} - \text{Ti} - \text{V}$ 尖晶石催化剂在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下实现了 90.0% 以上的脱汞能力,通过将脱汞后的催化剂加热至 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 即可实现催化剂再生;文献[14]制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{NH}_2 - \text{Pb}$ 催化剂能够在 8 h 内维持 93.0% 的脱汞效率,且适用于 $200 \sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 的较高温度;文献[15]制备的 $\text{Mn} - \text{Fe}$ 尖晶石催化剂利用 Mn^{4+} 阳离子对汞实现了高效氧化,经过 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 高温处理后,催化剂饱和磁强度显著提升,便于与除尘器中的飞灰分离。尽管磁性吸附剂的研发工作已取得了一定进展,但目前仍面临着制备过程复杂,生产成本高,难以大批量制备等问题。

煤中的含铁组分在燃烧过程中分解、熔融,会产生具有磁性和潜在脱汞能力的磁珠^[11]。本研究利用飞灰中磁珠改性制备可回收的磁性脱汞吸附剂,对复杂烟气组分适应性良好,并实现了多次循环再生高效脱汞,实现了大气汞排放控制与飞灰的资源化利用^[16-18]。

1 Co₃O₄ 改性磁珠脱汞

过渡金属氧化物可通过其具有的晶格氧与吸附氧实现对 Hg^0 的氧化,继而将汞脱除,同时,烟气中含有的 O_2 可补充被消耗的氧,从而实现脱汞能力的再生。本研究使用 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 浸渍磁珠后热解,制备 Co_3O_4 改性磁珠用于固定床脱汞试验。

1.1 Co₃O₄ 改性磁珠脱汞性能分析

在实验室建立了固定床脱汞效率测试台架,通过改变通入反应器的气体组分,测试了 Co_3O_4 改性磁珠在复杂烟气组分下一段时间内的累计脱汞效率。控制总气体流量为 1.2 L/min , 反应器温度为 150°C , 每次试验时长为 30 min , 反应器入口初始汞浓度为 $85.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。试验结果如图 1 所示(图中模拟烟气组分: $\text{N}_2 + 4.0\% \text{ O}_2 + 12.0\% \text{ CO}_2 + 300 \mu\text{L/L NO} + 1200 \mu\text{L/L SO}_2 + 10 \mu\text{L/L HCl}$)。

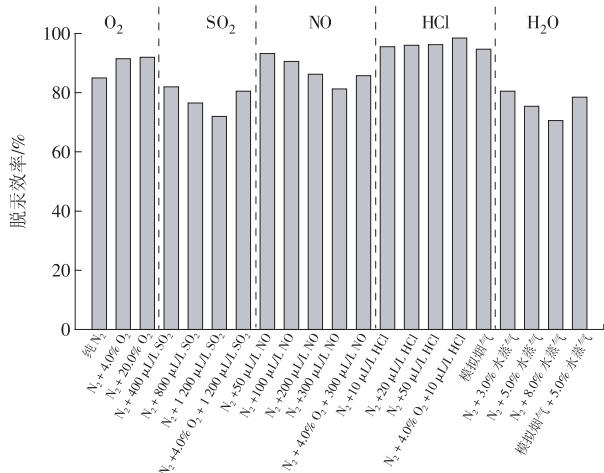
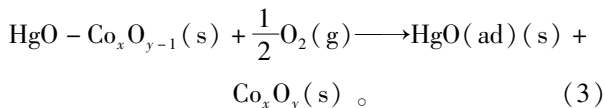
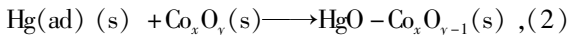
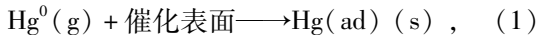


图1 Co_3O_4 改性磁珠在复杂烟气组分下的脱汞效率
Fig.1 Mercury removal efficiency of modified Co_3O_4 ferrospheres in flue gas with complex components

试验结果表明, Co_3O_4 改性磁珠能够在低氯复杂烟气组分下维持良好的脱汞效率。相较于纯 N_2 气氛, 当气流中添加 4.0% O_2 时, 汞穿透时间增加, 脱汞效率上升, 该过程符合金属氧化物非均相催化机理(M-M 机理), 可由下列反应过程表述:



气流中的 O_2 可补充和再生,从而使催化剂在更长时间内保持较高的脱汞效率。因此, O_2 浓度对 Co_3O_4 改性磁珠的脱汞性能具有重要影响。 SO_2 对磁珠脱汞效率表现出明显的抑制作用,且随着 SO_2 体积比的增加而增强。在向气流中添加 $400\ \mu L/L$ SO_2 后,脱汞效率由 85.5% 降低至 82.5% ,进一步将 SO_2 体积比增加至 $1\ 200\ \mu L/L$,脱汞效率被显著削弱至 72.1% 。在气流中增加 4.0% O_2 可部分恢复磁珠脱汞能力。 SO_2 抑制催化脱汞过程的机理主要是与 Hg^0 在催化剂表面发生了竞争吸附。首先在含汞 N_2 气氛中处理磁珠 $2\ h$,然后切断 Hg^0 ,通入 $1\ 200\ \mu L/L$ SO_2 ,发现了明显的汞脱附峰,如图 2 所

示,从而证明了 SO_2 与汞发生的竞争吸附阻碍了磁珠对汞的脱除。 NO 对磁珠脱汞效率的影响具有两面性。在纯 N_2 气氛下添加 $50\ \mu\text{L/L}$ NO 可将脱汞效率由 85.5% 提高至 93.5% , 进一步提高 NO 体积比至 $300\ \mu\text{L/L}$, 脱汞效率却出现下降。这是由于 NO 在晶格氧和化学吸附态氧的作用下生成的 NO_2 , NO^+ 和 NO_3^- 等物质可迅速将 Hg^0 氧化, 促进汞的脱除, 但生成的 HgO 会覆盖催化剂表面活性位点, 导致脱汞效率下降。在含有 $300\ \mu\text{L/L}$ NO 的气流中添加 4.0% O_2 可恢复一部分脱汞效率, 但仍比 $\text{N}_2 + 4.0\%$ O_2 气氛下的脱汞效率低, 这是由于 NO_2 在催化剂表面被吸附后, 生成了 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 造成催化剂失活。 HCl 能够显著提升磁珠脱汞效率, 并增强磁珠在含有 NO , SO_2 等组分的复杂烟气条件下的抗干扰能力。这是由于 HCl 能够在表面氧的作用下转化为 Cl_2 , 极大促进 Hg^0 的氧化与化学吸附。此外, HCl 被吸附在催化剂表面后, 可形成活性氯位点, 促进汞的非均相氧化。 SO_2 与 Hg^0 发生的竞争吸附如图 2 所示。

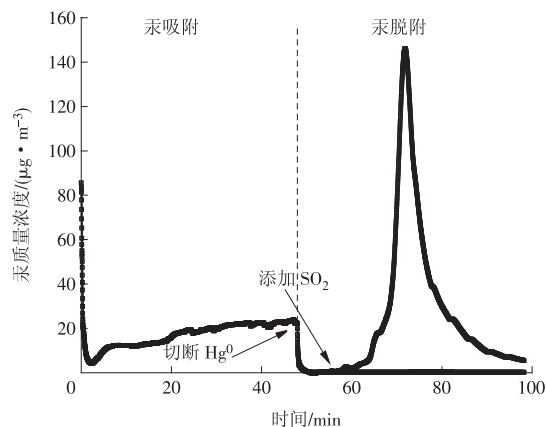


图 2 SO_2 与 Hg^0 发生的竞争吸附

Fig. 2 Competitive adsorption of SO_2 and Hg^0

1.2 Co_3O_4 改性磁珠再生性能分析

脱汞吸附剂的再生性能是工业应用的基础。本研究中, 将经过脱汞试验的 Co_3O_4 改性磁珠在 $400\ ^\circ\text{C}$ 下加热 $2\ \text{h}$, 迫使被吸附的汞发生脱附, 从而实现再生活化。对于再生后的磁珠, 在低氯模拟烟气 ($\text{N}_2 + 4.0\% \text{O}_2 + 12.0\% \text{CO}_2 + 300\ \mu\text{L/L NO} + 1200\ \mu\text{L/L SO}_2 + 10\ \mu\text{L/L HCl}$) 条件下进行 5 次循环再生脱汞试验, 结果表明, 再生磁珠与新鲜磁珠吸附剂的脱汞能力相近, Co_3O_4 改性磁珠易于活化再生, 且再生脱汞能力强。 Co_3O_4 改性磁珠循环再生脱汞效率如图 3 所示。

2 CuCl_2 改性磁珠脱汞

Cu 是一种过渡金属, 对汞具有潜在的催化氧化

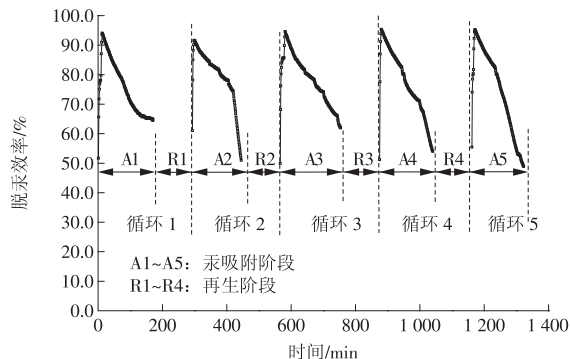


图 3 Co_3O_4 改性磁珠循环再生脱汞效率

Fig. 3 Mercury removal efficiency of regenerated modified Co_3O_4 ferrospheres

能力, CuCl_2 中的氯元素能够促进汞在低氯烟气环境中的氧化, 因此, CuCl_2 改性脱汞吸附剂也受到了广泛关注。本研究采用热解 CuCl_2 溶液等体积浸渍磁珠制备 CuCl_2 改性磁珠, 获得了脱汞性能良好的改性磁珠催化剂, 并进一步研究了 CuCl_2 改性磁珠脱汞机理与活化再生条件。

2.1 CuCl_2 改性磁珠脱汞性能分析

使用固定床脱汞效率测试系统对 CuCl_2 在不同烟气组分下的脱汞效率进行了测试, 反应器温度为 $120\ ^\circ\text{C}$, 气体总流量为 $1.2\ \text{L/min}$, 试验时长为 $2\ \text{h}$, 反应器入口初始汞质量浓度为 $85.00\ \mu\text{g/m}^3$ 。试验结果如图 4 所示。

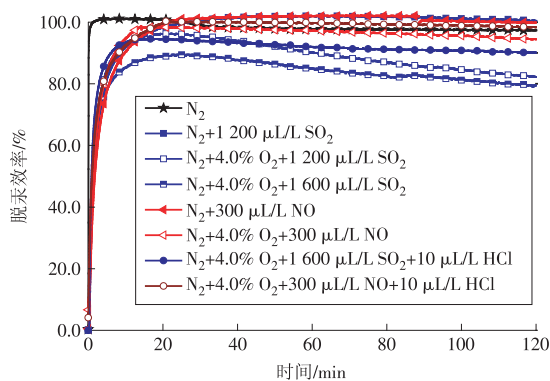


图 4 CuCl_2 改性磁珠瞬时脱汞效率^[19]

Fig. 4 Instantaneous mercury removal efficiency of modified CuCl_2 ferrospheres^[19]

SO_2 对金属氧化物基催化剂的汞氧化过程具有显著的抑制效应。但 CuCl_2 改性磁珠在试验中表现出了良好的 SO_2 抗性, 在气流中含有 $1200\ \mu\text{L/L}$ 高体积比 SO_2 的情况下仍在 $2\ \text{h}$ 内维持了 95.0% 以上的脱汞效率。当存在 O_2 时, $1600\ \mu\text{L/L}$ SO_2 会轻微抑制 CuCl_2 改性磁珠的脱汞效率。为探究 SO_2 对脱汞效率的抑制特性, 在气流中连续添加不同体积比的 SO_2 和 O_2 进行脱汞效率测试, 如图 5 所示: 在 a 点前使用纯 N_2 气氛进行测试, 在 a 点和 b 点分别加

入 400 $\mu\text{L/L}$ 与 1 200 $\mu\text{L/L}$ SO_2 进行试验,在 c 点加入 4.0% O_2 ,在 d 点切断 SO_2 和 O_2 ,仅余 N_2 气氛,在 e 点恢复添加 1 200 $\mu\text{L/L}$ SO_2 与 4.0% O_2 。试验结果如图 5 所示。

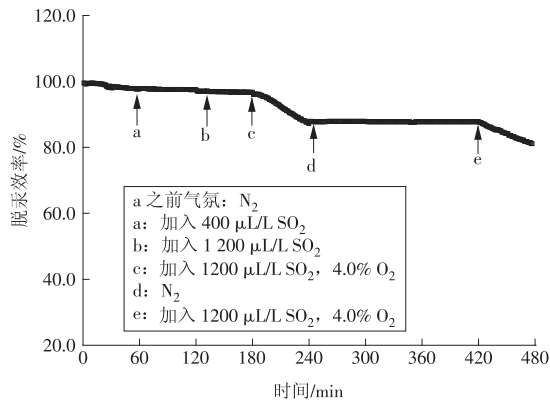


图 5 SO_2 对磁珠脱汞效率的影响

Fig. 5 Effect of SO_2 on the mercury removal efficiency of ferrospheres

试验结果表明, SO_2 不会对 CuCl_2 改性磁珠的脱汞能力产生显著影响,但当气氛中含有 O_2 时,脱汞效率明显下降,在切断 SO_2 和 O_2 后,脱汞效率无法恢复,说明 SO_2 与 O_2 同时存在时与催化剂发生了反应,造成了催化剂表面化学特性的改变,导致催化剂部分失活。而 NO 的存在不会对磁珠脱汞效率产生明显影响。为进一步研究多种酸性气体同时存在时的影响,对比了 $\text{N}_2 + 4.0\% \text{O}_2 + 1\,200 \mu\text{L/L} \text{SO}_2 + 10 \mu\text{L/L} \text{HCl}$ 和 $\text{N}_2 + 4.0\% \text{O}_2 + 300 \mu\text{L/L} \text{NO} + 10 \mu\text{L/L} \text{HCl}$ 气氛下的脱汞效率,试验结果表明, HCl 能够减轻 SO_2 的抑制作用, NO 和 HCl 同时存在时,能够相对提高 Hg^0 的脱除效率。

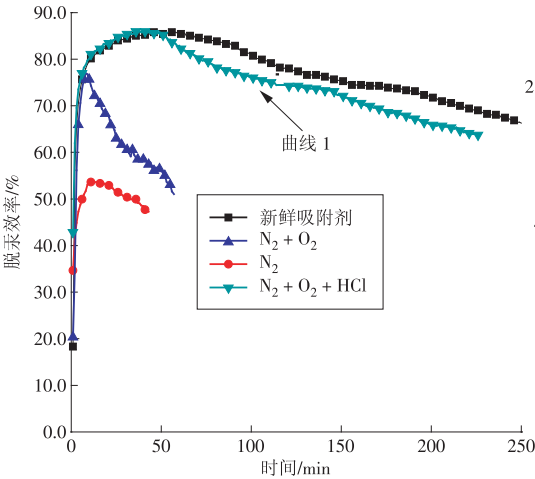
2.2 CuCl_2 改性磁珠再生性能分析

由于在低氯模拟烟气下进行试验后, SO_2 和 O_2

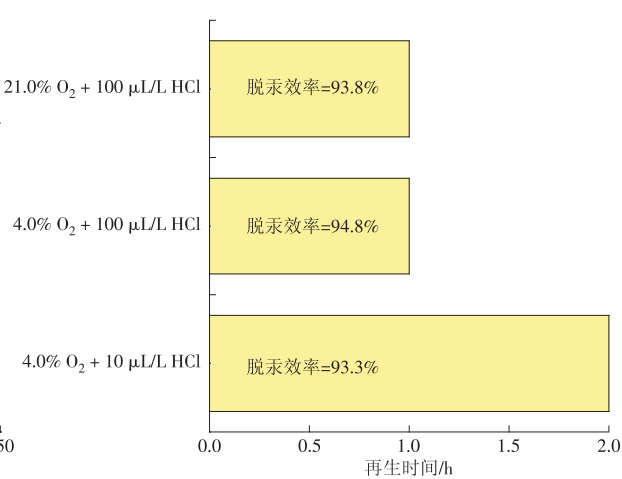
的共同作用会导致磁珠表面化学结构被破坏,产生 CuSO_4 , HgO 等惰性物质,覆盖脱汞活性位点,因此,再生 CuCl_2 改性磁珠前首先需要将被吸附的含硫物质与氧化态汞除去,再向再生气流中添加 O_2 和 HCl ,补充被消耗的活性氧、氯脱汞物质。本研究中,将 CuCl_2 改性磁珠在不同气氛下加热至 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 维持 2 h 以除去惰性物质。试验获得的瞬时再生脱汞效率如图 6 所示。

如图 6 中 a 所示,在纯 N_2 气氛下加热再生的磁珠仅获得了 50.0% 的脱汞效率,在气流中添加 4.0% O_2 后,脱汞效率增加至 80.0%,但在短时间内(50 min)即大幅下降,这说明 O_2 无法完全再生脱汞活性位点。 CuCl_2 改性催化剂在含有 O_2 的气流中会生成 Cu_2OCl_2 ,具有一定的脱汞活性,仅凭 O_2 无法将其再生,需要在再生气氛中进一步添加 HCl 。在含有 4.0% O_2 和 $10 \mu\text{L/L} \text{HCl}$ 气氛下再生的 CuCl_2 改性磁珠获得了与新鲜磁珠相近的脱汞能力,说明 O_2 和 HCl 的添加是磁珠脱汞活性再生的必要条件。进一步提高再生气氛中 O_2 和 HCl 的体积比,再生磁珠的脱汞效率没有明显提高,但再生所需时间显著减少,如图 6 中 b(对应图 a 中曲线 1)所示。在含有 4.0% O_2 和 $10 \mu\text{L/L} \text{HCl}$ 的气氛中再生 2 h,改性磁珠获得了 93.3% 的再生脱汞效率,当 HCl 体积比增加至 $100 \mu\text{L/L}$ 时,再生 1 h 即获得了 94.8% 的脱汞效率。但进一步提高 O_2 体积比对再生时间无明显影响,含有 4.0% O_2 和 21.0% O_2 的再生气氛下获得的改性磁珠脱汞效率相近。

再生活化温度不仅会影响被吸附的硫和汞的脱附,还会对催化剂表面脱汞活性位点的稳定性产生影响。图 7a 是不同再生温度下获得的再生脱汞效率(η_r),再生气氛中含有 O_2 和 HCl 。在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下再



a O_2 和 HCl 的添加对再生脱汞效率的影响
a Influence of adding O_2 and HCl on mercury removal rate of regenerated adsorbent



b O_2 和 HCl 的浓度对再生脱汞效率的影响
b Influence of O_2 and HCl concentrations on mercury removal rate of regenerated adsorbent

图 6 瞬时再生脱汞效率试验

Fig. 6 Experiment of instantaneous regenerated mercury removal efficiency

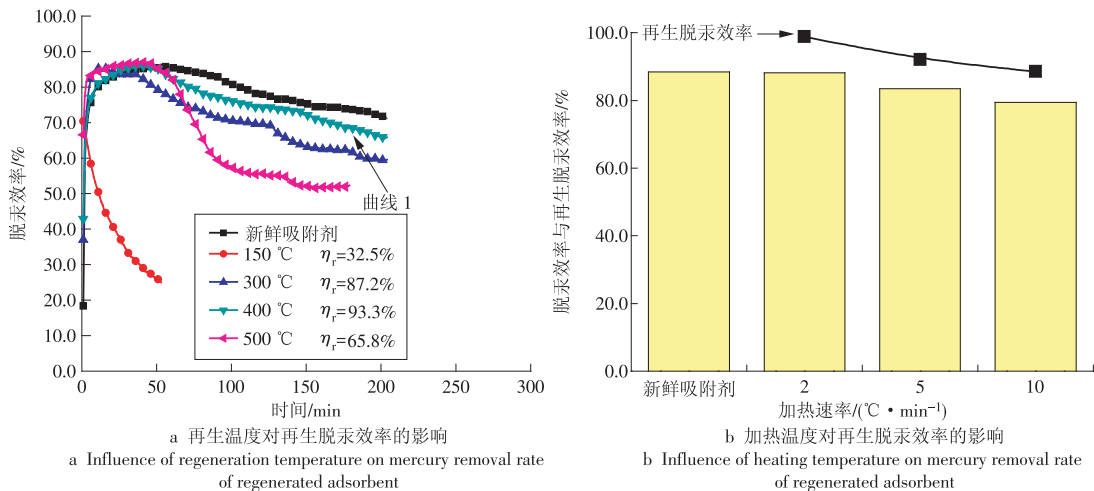


图 7 热解温度和加热温度对再生脱汞效率的影响

Fig. 7 Effect of pyrolysis temperature and heating temperature on the mercury removal efficiency of regenerated adsorbent

生的磁珠未经过高温加热处理,虽然在初始阶段能够高效脱汞,但在 50 min 内脱汞效率即极大降低。这是由于在再生过程中, HCl 或活性氯吸附在磁珠表面,参与了 Hg^0 的氧化反应。但这些活性物质有限,在脱汞过程中迅速被消耗殆尽,从而在短时间内出现了脱汞效率的下降。当再生温度提高至 300 $^{\circ}\text{C}$,再生脱汞效率达 87.2%,进一步提高再生温度至 400 $^{\circ}\text{C}$,再生脱汞效率进一步提高至 93.3%,说明脱汞活性位点几乎完全被 O_2 和 HCl 再生。但当再生温度过高 (500 $^{\circ}\text{C}$) 时,再生脱汞效率降低至 65.8%,这是由于磁珠表面的铜氯活性物质受热分解,脱汞活性位点减少所导致的。再生时的加热速率也对 CuCl_2 改性磁珠再生脱汞效率产生了影响。对脱汞试验后的磁珠进行 400 $^{\circ}\text{C}$ 加热再生,加热速率分别为 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 和 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,试验结果如图 7b (对应图 7a 中曲线 1) 所示。结果表明,较低的加热速率 (2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 下可获得最佳的再生脱汞效率,这可能是由于不同加热速率下汞的脱附过程不同,进一步影响了被氧化汞覆盖的脱汞活性位点的暴露。但加热速率对再生脱汞效率的影响较再生温度的影响是不明显的。

按照上述研究获得的最佳再生条件,进行多次循环再生脱汞试验以测试 CuCl_2 改性磁珠再生脱汞能力的稳定性,试验结果如图 8 所示。新鲜磁珠的 2 h 累计脱汞效率为 88.5%,再生磁珠的累计脱汞效率达 80.5% ~ 83.4%,再生脱汞效率为 90.9% ~ 94.2%。再生磁珠与新鲜磁珠吸附剂相比,脱汞效率未出现明显下降,说明催化剂表面化学特性未发生明显变化。通过对新鲜磁珠和再生磁珠中 Cu 和 Cl 元素的 X 射线光电子能谱分析 (XPS) 表征,发现再生磁珠中 Cu 和 Cl 元素的 XPS 谱图未发生明显

变化,从而证明了上述假设。图 8 中的试验结果表明, CuCl_2 改性磁珠被汞穿透的时间远大于再生时间,有利于燃煤电厂的实际应用。此外,再生过程对磁珠的磁特性没有明显影响,多次循环使用后的磁珠仍易于从飞灰中磁选收集,重复使用。图中 2p 表示元素的电子轨道。

3 改性磁珠批量制备系统与喷射脱汞试验

3.1 改性磁珠批量制备系统

批量制备改性磁珠实验系统,如图 9 所示,包括磁选机、加热搅拌罐、布袋除尘器、控制柜、压气机等设备,满负荷运行时可实现每小时批量制备 CuCl_2 改性磁珠 50.00 kg。飞灰经过磁选机分选可获得原始磁珠,将磁珠与 CuCl_2 溶液按比例倒入加热搅拌罐进行浸渍并烘干即可获得批量制备的 CuCl_2 改性磁珠。在试验室固定床条件下对批量制备的改性磁珠进行了脱汞效率测试,具体试验条件为: N_2 气氛,气体总流量为 1.2 L/min,反应温度为 120 $^{\circ}\text{C}$,磁珠用量为 50.00 mg。作为对比,同时测试了改性原始飞灰和改性非磁性灰的脱汞效率。改性原灰和改性非磁性灰的制备过程与改性磁珠相同。试验结果如图 10 所示。

试验证明,批量改性磁珠具有良好的脱汞能力,能在较长时间内保持 80.0% 以上的脱汞效率,与实验室制备的改性磁珠具有相近的脱汞性能,并且比改性原灰、改性非磁性灰具有更强的脱汞能力。批量制备改性磁珠试验系统能够在短时间大量制备脱汞能力良好的 CuCl_2 改性磁珠,为后续试验奠定了基础。

3.2 喷射条件优化试验

脱汞吸附剂在烟道内喷射的过程中,受磁珠粒径、磁珠与烟气混合时间和磁珠喷射量等的影响,喷射脱汞效率可能与固定床试验中获得的效率有差

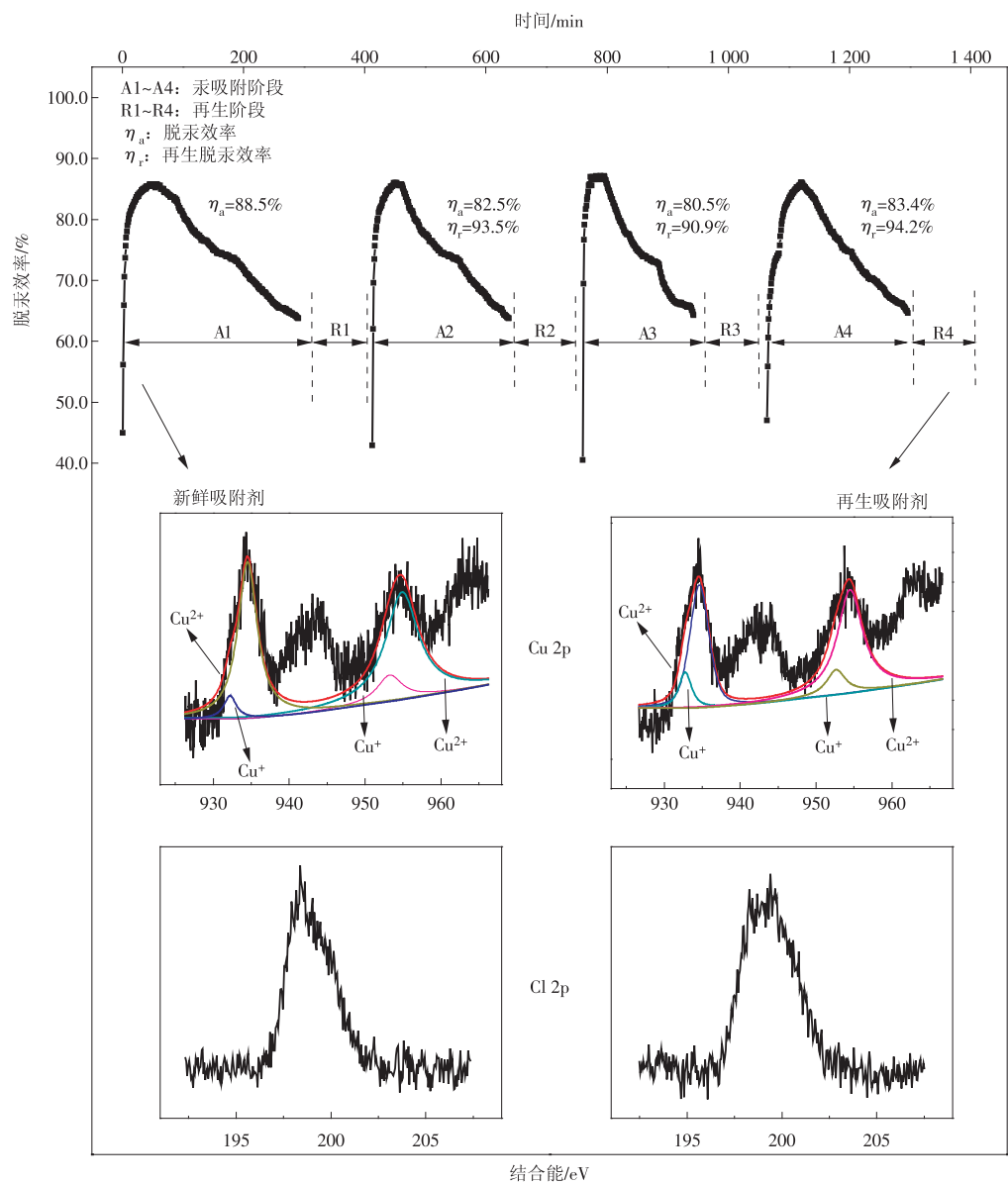


图 8 多次循环脱汞试验后 CuCl_2 改性磁珠的再生稳定性

Fig.8 Regeneration stability of modified CuCl_2 ferrospheres after multiple recycled mercury removal experiments



图 9 批量制备改性磁珠试验系统

Fig.9 Experimental system for batch preparation of modified ferrospheres

异。通过在携带床反应器中进行改性磁珠喷射脱汞试验,探究了获得最佳脱汞效率的优化喷射条件。控制初始汞质量浓度为 $16.40\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$, 气流温度为 $125\text{ }^\circ\text{C}$ 。携带床喷射脱汞试验系统如图 11 所示。

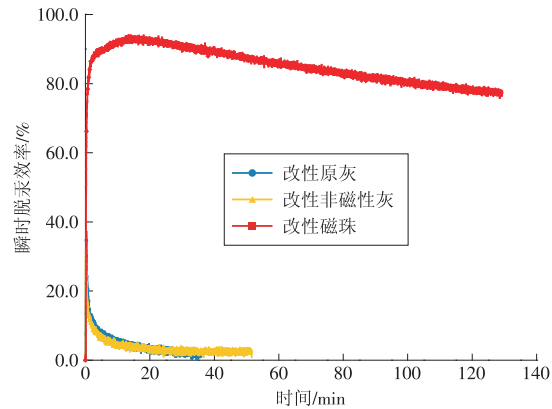


图 10 改性磁珠、改性原灰、改性非磁性灰脱汞效率

Fig.10 Mercury removal efficiency of modified ferrospheres, modified raw ash, modified non-magnetic ash

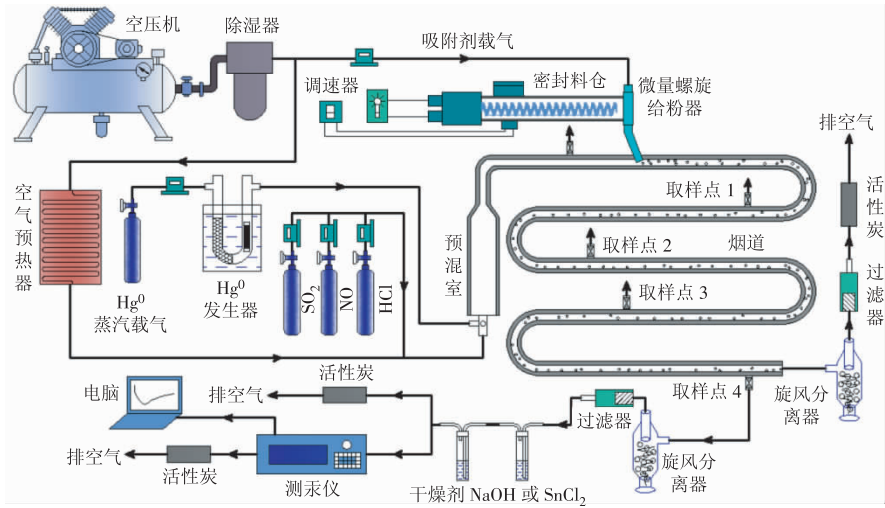


图 11 携带床喷射脱汞试验系统

Fig. 11 Injection mercury-removal experimental system with entrained-bed

吸附剂喷射量是影响脱汞效率的最主要因素。使用粒径为 45 ~ 74 μm 改性磁珠,设置磁珠喷射量分别为 0.22, 0.44, 0.89, 1.09 g/m^3 ,测试了 #1, #2, #3, #4 点的汞质量浓度, #1— #4 测点处磁珠与烟气混合时间分别为 0.55, 1.12, 1.61, 2.24 s。试验结果如图 12 所示。

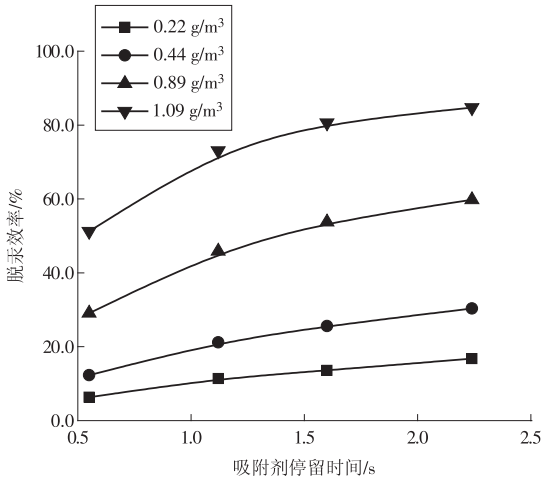


图 12 磁珠喷射量对脱汞效率的影响

Fig. 12 Effect of ferrosphere injection volume on mercury removal efficiency

试验结果表明,增大磁珠喷射量可以显著提高脱汞效率,在 1.09 g/m^3 的喷射量下,反应器出口处脱汞效率可达 80.0 % 以上。喷入的吸附剂的粒径决定了烟气能够与吸附剂接触的面积,对脱汞效率有一定影响。试验了粒径分别为 45 μm 以下, 45 ~ 75 μm 和 75 ~ 125 μm 磁珠的喷射脱汞效率,设置喷射量为 1.09 g/m^3 。试验结果如图 13 所示。

较小的吸附剂粒径有利于提高喷射脱汞效率,实验中,粒径在 45 μm 以下的磁珠脱汞效率最高,但随着磁珠与烟气的混合流动,在反应器出口处 45 μm 磁珠与粒径在 45 ~ 75 μm 的磁珠脱汞效率接

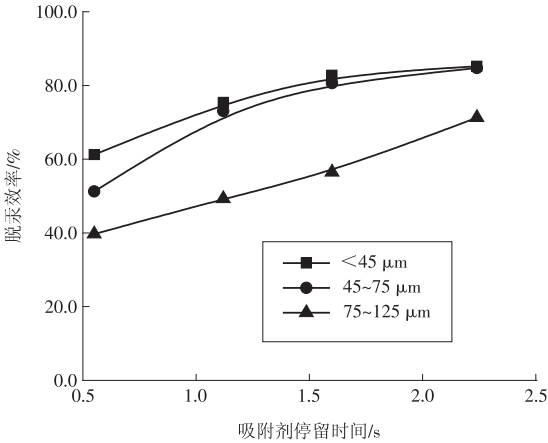


图 13 磁珠粒径对脱汞效率的影响

Fig. 13 Effect of particle size on mercury removal efficiency

近,综合考虑磁珠分选成本,粒径在 45 ~ 74 μm 的磁珠即可满足使用要求。综合上述试验结果,磁珠喷射脱汞优化试验条件为喷射量 1.09 g/m^3 ,粒径 45 ~ 74 μm ,较高的喷射量与较细的吸附剂粒径有利于提高喷射脱汞效率^[17-19]。

4 结论

磁性吸附剂可在除尘器前喷射脱汞,从飞灰中磁选分离,并通过加热脱附的方法收集从燃煤烟气中捕获的汞,能够解决传统活性炭吸附剂带来的汞二次释放污染问题,是未来脱汞吸附剂的发展方向。本研究针对现有磁性吸附剂制备过程复杂,使用成本高等缺点,开发了改性磁珠脱汞吸附剂,能够适应低氯模拟烟气气氛,再生活化过程简便,并在多次循环脱汞再生后维持与新鲜吸附剂相近的脱汞能力,且易于回收再利用。大规模批量制备的 CuCl_2 改性磁珠的脱汞能力与实验室制备的磁珠相近,且在喷射床试验中获得了良好的脱汞效果,说明磁珠脱汞

吸附剂具有实现大规模工业化应用的潜力。在国家重点研发计划项目的支持下,后续将在 1 000 MW 燃煤发电机组上进行喷射试验,建立在线活化再生喷射脱汞系统;优化磁珠与烟气的混合条件,探究脱汞后磁珠上汞的脱附与收集工艺将是后续研究工作中的重点。

参考文献:

[1] 张翼,杨建平,赵永椿,等. 可循环磁珠脱除燃煤烟气中单质汞的性能与工艺路线研究[J]. 热力发电,2016,45(10):10-15,22.

[2] 熊银伍,杜铭华,步学鹏,等. 改性活性焦脱除烟气中汞的实验研究[J]. 中国电机工程学报,2007,27(35):17-22.

[3] 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.

[4] 周强,段钰锋,洪亚光,等. 模拟烟气活性炭喷射脱汞实验研究[J]. 中国电机工程学报,2013,33(35):36-43,8.

[5] 王铮. 燃煤电站汞排放规律及其协同控制技术研究[D]. 南京:南京师范大学,2013.

[6] 许月阳,薛建明,王宏亮,等. 燃煤烟气常规污染物净化设施协同控制汞的研究[J]. 中国电机工程学报,2014,34(23):3924-3931.

[7] 常林,杨建平,余学海,等. WFGD 系统中 pH 对 Hg^{2+} 还原释放机理的实验研究[J]. 工程热物理学报,2017,38(4):885-889.

[8] 胡长兴,周劲松,何胜,等. 静电除尘器和湿法烟气脱硫装置对烟气汞形态的影响与控制[J]. 动力工程,2009,29(4):400-404.

[9] 孙青柯,黄亚继,王靓,等. 磁性 Fe_3O_4-Ag 复合纳米颗粒吸附剂脱汞性能实验研究[J]. 化工进展,2017,36(3):1101-1106.

[10] 杨成龙,蔡铭,刘彤,等. 磁性活性炭吸附剂脱汞性能研究[J]. 热力发电,2016,45(4):54-59.

[11] 张国柱,张钧泰,李亚维,等. 燃煤发电机组深度调峰运行的能耗特性分析[J]. 电力建设,2017,38(10):56-61.

[12] 代静轶,戴斌,马克聪. 600 MW“W”型火焰锅炉垮灰灾火原因分析及防范措施[J]. 华电技术,2018,40(3):39-41.

[13] 吴滇宁,卢佳,李刚,等. 清洁能源占比高的电力市场环境下火电辅助服务补偿办法[J]. 南方电网技术,2018,12(12):78-85.

[14] 国家能源局华东能监局. 《安徽电力调峰辅助服务市场运营规则(试行)和启动安徽电力调峰辅助服务市场模

[11] YANG Yingju, LIU Jing, ZHANG Bingkai, et al. Density functional theory study on the heterogeneous reaction between Hg^0 and HCl over spinel-type $MnFe_2O_4$ [J]. Chemical Engineering Journal,2017,308:897-903.

[12] DONG Jie, XU Zhenghe, KUZNICKI Steven M. Mercury removal from flue gases by novel regenerable magnetic nanocomposite sorbents[J]. Environmental science & technology,2009,43(9):3266-3271.

[13] YANG Shijian, GUO Yongfu, YAN Naiqiang, et al. A novel multi-functional magnetic Fe-Ti-V spinel catalyst for elemental mercury capture and callback from flue gas[J]. Chemical Communications,2010,46(44):8377-8379.

[14] HAN Lina, LI Qinglian, CHEN Shuai, et al. A magnetically recoverable $Fe_3O_4-NH_2-Pd$ sorbent for capture of mercury from coal derived fuel gas[J]. Scientific Reports,2017,7:7448(1-9).

[15] YANG Shijian, GUO Yongfu, YAN Naiqiang, et al. Elemental mercury capture from flue gas by magnetic Mn-Fe spinel; Effect of Chemical Heterogeneity[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2011,50(16):9650-9656.

[16] 苏军划,李超. 国内燃煤电厂污染物控制装置的脱汞特性[J]. 华电技术,2018,40(12):60-62.

[17] 汪爱军,苏军划. 国内典型燃煤电厂污染物控制装置的脱汞特性分析[J]. 华电技术,2017,39(6):66-69.

[18] 李苇林,苏军划,沈煜晖,等. 燃煤烟气多污染物联合脱除技术分析[J]. 华电技术,2015,37(10):63-64,68.

[19] 杨建平,赵永椿,张军营,等. 燃煤电站飞灰对汞的氧化和捕获的研究进展[J]. 动力工程学报,2014,34(5):337-345.

(本文责编:张帆)

作者简介:

商永强(1981—),男,河南荥阳人,高级工程师,从事火力发电、节能供热设计和工程管理方面的工作(E-mail:7522051@qq.com)。

拟运行工作的通知》(华东能监市场〔2019〕7号)[Z]. 2019.

[19] 安徽省能源局,安徽省发电行业节能减排中心. 安徽省公用燃煤火电机组节能减排分析报告(2018年)[R]. 2018.

(本文责编:白银雷)

作者简介:

马大卫(1982—),男,安徽庐江人,高级工程师,博士,从事燃煤电厂环保设施优化改进和节能减排相关研究(E-mail:dwwa@mail.ustc.edu.cn)。