

# 飞灰残炭对零价汞蒸汽的吸附特征

王立刚<sup>1,2)</sup> 陈昌和<sup>2)</sup>

1)北京科技大学机械工程学院,北京100083 2)清华大学煤的清洁燃烧技术国家重点实验室,北京100084

**摘要** 研究了飞灰未燃残炭对零价汞蒸汽的吸附特性.在低汞平衡浓度( $<250 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )条件下,残炭汞吸附能力与商业活性炭差距不显著,而商业活性炭在高汞浓度端的汞吸附量则明显升高.残炭汞吸附特性与其来源相关性较强.残炭的吸附等温线类似于II型等温线,而商业活性炭则明显具有III型吸附等温线特征.静态吸附实验结果表明炭质吸附剂表面存在活性点位,从而使其吸附过程得到加强.因为残炭制造成本相对低廉,所以在烟气汞污染物脱除方面更具有价格优势.

**关键词** 汞;吸附;残炭;飞灰;活性炭

**分类号** X 701

有关汞对环境及人体的影响有相当多的文献记载<sup>[1-3]</sup>.汞,特别甲基汞,对生物体脂肪组织有高亲和力,且其毒性具有累积效应.汞可造成肾、脑和眼的损害.元素汞可在污染的湖泊和河流沉积物中通过甲基化反应,生成甲基汞<sup>[4]</sup>.因为汞在自然环境中的稳定性且对人体和其他生物体的毒性,美国1990年清洁空气行动修正案(CAAA)中将汞定为189种大气有害污染物之一.

大气汞污染的主要汞排放源是燃煤电厂和城市垃圾焚烧(MWCs).1995年我国燃煤共排放汞302.9t,其中向大气中排汞量为213.8t,排入灰渣及产品中的汞为89.07t.我国电力行业以煤炭为主要能源,耗量巨大,全国火电厂每年耗煤量约占全国煤炭产量的1/4<sup>[5]</sup>.当前的烟气污染控制装置,如布袋除尘、静电收集和湿/干淋滤对烟气中的Hg(II)污染物均有有效脱除作用,但是对零价汞的脱除效果不明显<sup>[6]</sup>.

目前,对零价汞蒸气最有效和最广泛使用的控制技术是活性炭喷入技术.虽然此技术效果显著——可去除99%的零价汞蒸气,但与此过程相关的运行费用(主要是活性炭的成本)较高,成为此项技术进一步推广应用的障碍<sup>[7]</sup>.

由于活性炭喷入技术的高花费,许多其他类型的吸附剂得到广泛的研究<sup>[8]</sup>,如钙基吸附剂和熟石灰、浸盐硅碳纤维均显示出了良好的应用前景.本研究针对活性炭喷入技术的价格瓶颈问题,利用从飞灰分离出的残炭作为廉价吸附剂,以取代活性炭吸附剂,其中残炭的汞吸附特性是核心问题.

## 1 实验材料及测试方法

### 1.1 残炭

以两种飞灰残炭为研究对象.参照国家标准GB2893.7—82的规定,所选炭质的吸附相关性质如表1.FS残炭从福建石狮某电厂飞灰中浮选分离,XJ残炭从山西晋城某电厂飞灰中浮选分离.为便于对比,本研究同时进行商业活性炭HXT的平行实验.所有样品均预先经过105℃的干燥处理.

### 1.2 静态吸附方法

静态吸附实验的吸附过程在气体样品收集袋中进行,样品袋容量1L.本实验基本过程为:

(1)用精度1/10000g的分析天平量取所需吸附剂质量 $m$ ,将其置于样品袋中.

(2)通过软管/阀适配器,向样品袋中注入含汞混合气.测量每批次混合气的实际汞浓度 $C_0$ ,并用流量计和秒表记录样品袋中混合气总体积.

收稿日期 2003-12-19 王立刚 男,34岁,讲师,博士  
\* 国家自然科学基金(No.50306010)和国家重点基础研究基金(973计划)资助项目(NO.G1999022200)

表1 吸附实验中炭质的性质

Table 1 Characteristics of carbon in sorption experiment

炭质	平均粒径/ $\mu\text{m}$	密度 /( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	BET 比表面积/( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	LOI/%	附注
FS	63	2.01	10.747	73.4	双射流浮选柱分离
SJ	52	2.01	6.189	70.1	双射流浮选柱分离
HXT	40	—	739.445	—	购买商品(气体吸附专用)

(3) 样品袋静置, 使吸附平衡, 并轻轻摇动样品袋, 以促尽吸附. 测量样品袋中混合气的残余汞浓度  $C_{eq}$ . 每个样品袋的汞浓度测量两次并取其平均值.

(4) 通过下式计算出吸附剂的汞吸附量.

$$q = \frac{V(C_0 - C_{eq})}{m} \quad (1)$$

式中,  $q$  是吸附剂的汞吸附量,  $\mu\text{g/g}$ ;  $V$  是样品袋的气体填充体积,  $\text{m}^3$ ;  $C_0$  是气体的初始汞浓度(吸附前),  $\mu\text{g/m}^3$ ;  $C_{eq}$  是吸附平衡时气体的汞浓度(吸附后),  $\mu\text{g/m}^3$ ;  $m$  是在吸附前置入袋内的吸附剂质量,  $\text{g}$ .

## 2 结果及讨论

### 2.1 未燃残炭和商业活性炭的汞吸附特性

所有静态吸附实验均在室温 ( $20^\circ\text{C}$ ) 下进行, 载气为  $\text{N}_2$ , 混合气初始汞浓度为  $600 \mu\text{g/m}^3$ , 置于样品袋中吸附剂质量为  $0.003\sim 0.11 \text{g}$ .  $20^\circ\text{C}$  时残炭 FS 和 SJ 的吸附等温线见图 1 和图 2. 为便于对比, 商业活性炭 HXT 的吸附等温线也显示在图 1 和图 2 中. 可见残炭等温线形状类似于 II 型(见图 3) 吸附等温线, 活性炭 HXT 吸附等温线则明显具有 III 型等温线特征, 吸附等温线类型的不同反映出残炭与活性炭吸附机理的差别. 在低汞平衡浓度端 ( $< 250 \mu\text{g/m}^3$ ), 吸附剂中汞含量随混合气中汞平衡浓度的增加呈线性逐步增长; 对于 XJ 炭, 当配气中汞平衡浓度达某特定值时 ( $> 250 \mu\text{g/m}^3$ ), 吸附剂中汞含量随汞平衡浓度的增加而迅速增长.

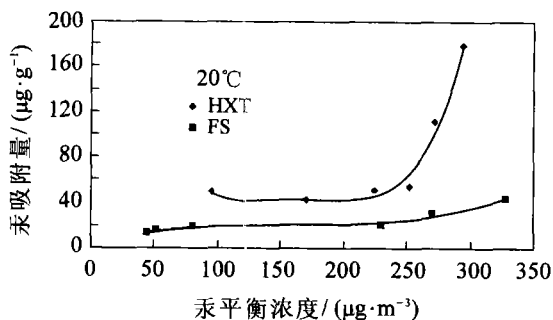


图1 FS 残炭的吸附等温线  
Fig.1 Isotherm of FS carbon

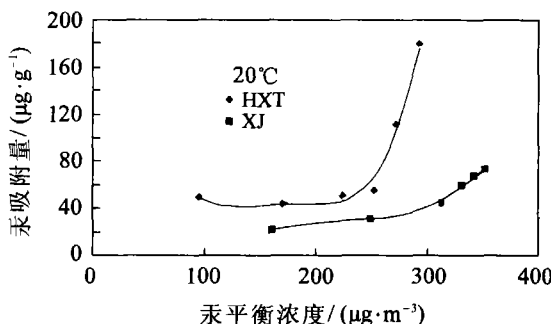


图2 XJ 残炭的吸附等温线  
Fig.2 Isotherm of XJ carbon

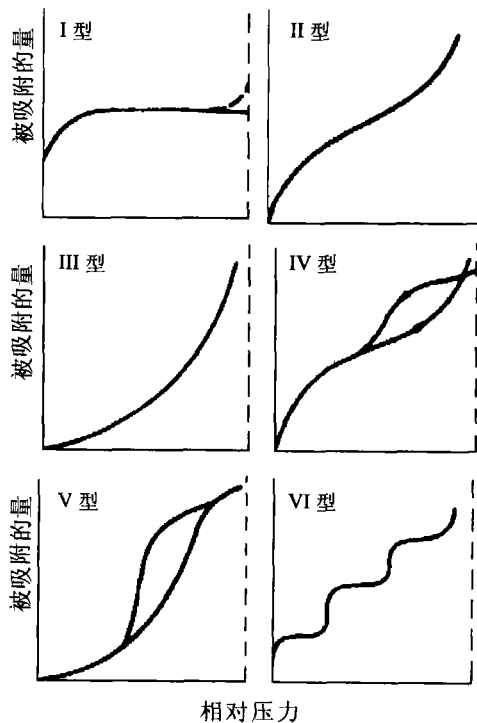


图3 通常6种类型吸附等温线示意图  
Fig.3 6 types of isotherms in general

同时也从实验数据中发现, 汞平衡浓度小于  $250 \mu\text{g/m}^3$  时, 残炭吸附能力同商业活性炭 HXT 差别不大. 低汞浓度端吸附剂的吸附能力由高至低依次为: HXT, XJ, FS. 在高汞浓度端, 商业活性炭的吸附量则明显升高(HXT 汞含量可达  $180 \mu\text{g/g}$ ). 这说明商业活性炭对于高汞浓度气流的吸附具有优势, 而对于较低汞浓度的燃煤烟气, 活性炭与残炭的吸附性能差别不大. 对于残炭, 汞吸附量

最高可至 60  $\mu\text{g/g}$ . 因为燃煤烟气的汞浓度较低 (0.05 至 1.20  $\text{mg/m}^3$ ). 若从经济效益的角度考虑, 飞灰残炭在脱除燃煤烟气汞污染物方面应该比商业活性炭更具优越性.

## 2.2 实验残炭吸附等温线分析

对于物理吸附过程, Brunauer<sup>[12]</sup>区别出 5 种基本吸附等温线, 随后其他研究者又发现了新的等温线, 通常的 6 种吸附等温线如图 3 所示, 依照此分类, I 型等温线一般表示单分子层吸附, 也称为 Langmuir 型, 其形状是微孔填充的特征. 此种曲线可通过  $\text{O}_2$  或  $\text{N}_2$  在某种木炭和硅胶的低温吸附而获得, 在其形成单吸附层时吸附表面达到饱和. 一般来说化学吸附过程常表现出此类型曲线. II 型等温线是最常遇到的吸附等温线, 也称为 S 型等温线, 对于单分子层吸附, 曲线前端大约一直延伸至相对压力 0.1 处; 此点之后是多层吸附区, 毛细管凝结在大于相对压力 0.4 时, 在此区域发生. 当吸附质与吸附剂相互之间的作用微弱时, 就出现 III 型等温线. IV 型等温线的显著特征是具有滞后回线, 可解释为由于毛细管现象的缘故. V 型等温线与 IV 型等温线相似, 只是吸附质与吸附剂之间的相互作用较弱. VI 型等温线是由于均匀基质上惰性气体分子分阶段多层吸附而引起.

III 型等温线的显著特征是相对于压强轴凸起, 说明此类型吸附是自然协同作用的结果, 被吸附的吸附质分子越多, 则下一步的吸附越易进行. 可推理得出, 吸附质分子之间的吸引作用超出吸附剂对其的吸引.

汞具有高表面张力  $\gamma$ , 与炭质吸附剂的接触角  $\phi$  值大. 而  $\gamma$  和  $\phi$  值是所有吸附质与吸附剂分子相互作用的统计性表征指标, 这些相互作用包括色散作用、偶极子作用、 $\pi$  键、氢键、金属键、离子和静电作用. 表面张力和接触角的作用可通过凝聚功  $W_{\infty}$  和附着功  $W_{\text{ad}}$  来表示, 前者定义为分离液体柱单元横截面所需的可逆功, 而后者是分离固-液结合单元所需的等温可逆功.

$$W_{\infty} = 2\gamma_l \quad (2)$$

和

$$W_{\text{ad}} = \gamma_l + \gamma_s - \gamma_{sl} \quad (3)$$

其中,  $\gamma_l$  是液体表面张力,  $\gamma_s$  是固体表面张力,  $\gamma_{sl}$  是界面张力.

根据 Young-Dupre 方程, 对于在某固体平面位于平衡的吸附质液滴有:

$$\gamma_s = \gamma_l \cos \phi + \gamma_{sl} \quad (4)$$

合并式(3)和式(4)可得,

$$W_{\text{ad}} = \gamma_l (1 + \cos \phi) \quad (5)$$

流体在固体表面的吸附效果可用扩散系数  $S$  来判别,  $S$  是凝聚功  $W_{\infty}$  和附着功  $W_{\text{ad}}$  之差,

$$S = W_{\infty} - W_{\text{ad}} \quad (6)$$

或

$$S = \gamma_l (1 - \cos \phi) \quad (7)$$

从式中可见,  $S$  值越大, 吸附质分子以液相形式的凝聚作用越强, 而被吸附于固体表面的趋势越弱. 相对于大多数具有低表面张力和接触角 (和炭质) 的羟基化合物来说, 汞的表面张力为  $485 \times 10^{-5} \text{ N/cm}$  且与活性炭的接触角为  $135^\circ$ , 所以汞的  $S$  值比许多有机化合物大许多, 这导致炭质材料对汞的吸附能力偏低. 而残炭及商业活性炭的静态吸附结果却与此不太相符, 表明吸附剂表面存在活性点位以强化其吸附过程, Lopez 等<sup>[11]</sup>所作的活性炭实验也证实了活性位点的存在. 活性点位处的  $\phi$  和  $S$  值均低, 从而使这些点位的吸附能力升高.

## 3 结论

在低汞平衡浓度条件下 ( $< 250 \mu\text{g/m}^3$ ), FS 残炭和 XJ 残炭的汞吸附能力与活性炭的差距不显著; 在高汞浓度端, 商业活性炭的吸附量则明显升高. 残炭的吸附等温线类似于 II 型等温线, 活性炭吸附等温线则明显具有 III 型等温线特征, 吸附等温线类型的不同反映出残炭与活性炭吸附机理的差别. 炭质的起源因素对汞吸附行为的影响比其比表面积和孔径分布更大, FS 残炭和 XJ 残炭的吸附等温线凹度明显不同. 汞具有高表面张力并与炭质吸附剂的接触角值大, 在理论上会导致炭质材料对汞的吸附能力较弱. 而静态吸附实验结果表明炭质吸附剂表面存在活性点位, 从而使其吸附过程得到加强. 总之, 从技术经济的角度考虑, 未燃尽残炭作为廉价的吸附剂, 对于低汞浓度的燃煤烟气的汞污染控制具有独特的优势.

## 参 考 文 献

1. Laudal D L, Brown T D. Effects of flue gas constituents on mercury speciation [J]. Fuel Process Technol, 2000, 65 (1): 157
2. Wu S D, Chang M B. dissemination and fate of mercury

- in the environment [J]. Bull Environ National Cent Univ, 1997, 4: 77
- 3 Poissant L, Dommergue A, Rerrari C P. Mercury as a global pollutant [J]. J Phys IV JP, 2002, 12(10): 143
  - 4 Galbreath K C, Zygarlicke C J. Mercury transformations in coal combustion flue gas [J]. Fuel Process Technol, 2000, 65(1): 289
  - 5 Palusova O, Ursinyova M, Uhnak J. Mercury levels in the components of the environment and diets [J]. Sci Total Environ, 1991, 101(1): 79
  - 6 Carpi A, Lindberg S E, Prestbo E M, et al. Methyl mercury contamination and emission to the atmosphere from soil amended with municipal sewage sludge [J]. J Environ Qual, 1997, 26(6): 1650
  - 7 Wang Q C, Shen W G, Ma Z W. Estimation of mercury emission from coal combustion in China [J]. Environ Sci Technol, 2000, 34(13): 2711
  - 8 Jung J, Lee T G, Lee G W, et al. Mercury removal from incineration flue gas by organic and inorganic adsorbents [J]. Chemosphere, 2002, 47(9): 907
  - 9 Carey T R, Richardson C F, Chang R, et al. Assessing sorbent injection mercury control effectiveness in flue gas streams [J]. Environ Prog, 2000, 19(3): 167
  - 10 Granite E J, Pennline H W, Hargis R A. Novel sorbents for mercury removal from flue gas [J]. Ind Eng Chem Res, 2000, 39(4): 1020
  - 11 Lopez M A, Tascon J M, Martinez M R. Retention of mercury in activated carbons in coal combustion and gasification flue gases [J]. Fuel Process Technol, 2002, 77 (20): 353
  - 12 Brunauer S. The Adsorption of Gases and Vapors [M]. New Jersey: Princeton University Press, 1945. 67

## Elemental Mercury Adsorption by Residual Carbon Separated from Fly Ash

WANG Ligang<sup>1,2)</sup>, CHEN Changhe<sup>2)</sup>

1) Mechanical Engineering School, University of Science and Technology of Beijing, Beijing 100083, China

2) The State Key Laboratory for Clean Combustion of Coal, Tsinghua University, Beijing 100084, China

**ABSTRACT** The adsorption capacity for vapor-phase elemental mercury ( $Hg^0$ ) of residual carbon separated from fly ash was investigated in an attempt for the control of elemental mercury emissions from combustion processes. At low mercury concentrations ( $<250\mu g/m^3$ ), the adsorption capacity difference of residual carbon to commercial activated carbon is not significantly, but the mercury sorption capacity of commercial activated carbon increase significantly at high mercury concentrations. The mercury sorption capacity of residual carbon was also found to be source dependent. The isotherms of residual carbon were similar to those classified as Type II with distinctness different in concave. But commercial activated carbon was more like those classified as Type III. Static experiments reveal that "prime sites" which enhance the mercury adsorption existed in the surface of carbon. Due to the relatively low production costs, these residual carbons would likely be considerably more cost-effective for the removing of mercury from combustion flue gases than other technologies.

**KEY WORDS** mercury; adsorption; residual carbon; fly ash; activated carbon