

The Research of Removing the Mercury from Flue Gas By Activated Carbon

Hongying Liu¹, Yahui Liu¹, Gang Li¹, Ruixin Zhang¹, Dong Wang¹

¹School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing, China

Email: lhying@cumt.edu.cn

Abstract: Coal combustion is the main source of mercury pollution in the atmospheric environment. After the mercury enters the ecological environment, it will pose the serious threat to humanity's health, therefore in the coal-burning process the mercury element's needs to be controlled. This research discussed the removing the mercury from flue gas by an activated carbon which was prepared by the lignite of Baorixile, Mongolian, China and the adsorption performance of this activated carbon. FeCl₃ and MnO₂ were used to change the surface properties of the activated carbon which were used as an absorbent of the mercury. The result indicated: the adsorption of the mercury on activated charcoal is mainly the physisorption. The mercury adsorption capacity of the FeCl₃ modification's activated carbon is the biggest. The adsorption of the mercury on the modification's activated carbon is the chemisorption and needs a certain chemical energy.

Keywords: activated carbon; mercury; coal; combustion

活性炭脱除燃煤烟气中汞的研究

刘红缨¹, 刘雅慧¹, 李港¹, 张瑞欣¹, 王东¹

¹中国矿业大学(北京), 化学与环境工程学院, 北京, 中国 100083

Email: lhying@cumt.edu.cn

摘要: 煤炭燃烧是大气环境中汞污染的主要来源, 汞进入生态环境后, 将对人类的健康造成严重的威胁, 所以燃煤过程中汞元素的控制是一项十分迫切需要解决的问题。本研究采用内蒙古宝日稀勒褐煤制备的活性炭为吸附剂, 探讨了该吸附剂在改性前后对模拟烟气中汞元素的吸附性能。结果表明: 活性炭对汞的吸附主要是物理吸附, 经 FeCl₃ 改性后的活性炭对汞的吸附能力大于经 MnO₂ 改性后的活性炭对汞的吸附能力, 也大于未改性前的活性炭原样。汞元素与改性后的活性炭发生化学吸附, 需要一定的化学能, 所以需要一定的温度。

关键词: 活性炭; 汞; 煤炭; 燃烧

1 引言

汞是煤中的痕量元素, 由于煤种和产地不同, 煤炭中汞的含量差别很大。我国许多学者采集了大量煤样, 经过测定得出我国煤炭汞元素含量的算术平均值在 0.100~0.195 $\mu\text{g/g}$ ^[1-4]。煤燃烧过程中, 绝大部分汞元素随烟气离开烟卤排放进入大气环境。汞元素不仅能在植物体中累计、通过植物体进入食物链, 对植物产生毒害, 还能在人体内积累, 对人类造成严重威胁, 所以对汞元素控制技术的研究势在必行。燃煤大气汞脱除方法大致可分为: 燃烧前脱汞、燃烧后脱汞和汞

形态转化三个方面。包括吸附剂吸附法^[5-6]、常规污染物控制装置脱除汞元素技术^[7]、飞灰除汞法^[8]、电晕放电等离子体技术^[9]和以半干法为基础的燃煤烟气除汞技术等, 目前实用性最强的脱除技术是向烟气中喷入活性炭颗粒来脱除汞。本文利用内蒙古宝日稀勒矿区的褐煤制备了活性炭, 并将活性炭进行活化后用于模拟烟气中汞的脱除的研究。

2. 试验材料和方法

2.1 活性炭的制备

采用内蒙古宝日稀勒矿区的褐煤为原料, 先将褐煤进行破碎并用振筛机筛分, 得到小于 200 目的煤粉,

然后将褐煤粉末置于坩埚中放入箱式电阻炉中炭化，通过调节不同的炭化参数（炭化温度、炭化时间、炭化升温速率）得到炭化产物，炭化产物经过混捏、压条和干燥成型后放入管式电阻炉中，在氮气保护下活化，调节活化参数（活化温度、活化时间、水蒸气通入量）进行活化，最终得到褐煤活性炭。

2.2 活性炭改性

在去离子水中加入浓 HNO_3 ，再加入 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 和 KMnO_4 ，搅拌均匀的同时慢慢加入一定量的褐煤活性炭，在搅拌的条件下，浸渍 5min，过滤滤去溶液，将活性炭置于 80°C 的烘箱中干燥备用。

在去离子水中加入浓盐酸，再加入 FeCl_3 搅拌至完全溶解，然后加入一定量的褐煤活性炭，在搅拌的条件下，浸渍 5min，过滤滤去溶液，将活性炭置于 80°C 的烘箱中干燥备用。

2.3 烟气中汞元素的脱除

河北省林西焦煤汞含量较高，作为该试验的汞源。称取 20g 林西焦煤放入磁舟中，将盛有煤样的磁舟推入管式电阻炉的恒温区，将管式电阻炉的温度控制在 900°C 左右（煤中的汞在 900°C 时可以完全挥发^[10]），用 5g 经过 MnO_2 、 FeCl_3 溶液改性的活性炭吸附煤炭燃烧释放出的汞，在 75°C 、 105°C 、 135°C 和 165°C 四个吸附温度下，测定吸附时间为 10min、20 min、30 min 和 60 min 时活性炭吸附的总汞含量，采用的是莱伯泰科有限公司的 DMA-80 测汞仪。

3.结果与讨论

3.1 活性炭的制备和改性

测定的改性前后的活性炭，以及林西焦煤的汞含量见表 1。

Table 1. The content of the mercury of activated carbon and coal
表 1.活性炭和煤的汞含量

名称	活性炭	MnO_2 改性活性炭	FeCl_3 改性活性炭	林西焦煤
汞含量 / $\mu\text{g/g}$	0.0019	0.0004	0.0003	0.2886

改性前后的活性炭汞含量均较低，适合于作为烟气中汞元素的吸附剂；而林西煤的汞含量高于我国煤

炭汞含量的算术平均值，可以作为试验中的汞源。

根据所制备的褐煤活性炭的碘吸附值和亚甲基蓝吸附值，选择了一种两项数值均较大的活性炭进行改性，作为烟气中汞元素的吸附剂，改性前后褐煤活性炭的参数见表 2。

Table 2. The parameter of activated carbon
表 2.活性炭的参数

名称	孔隙度, ϵ_p	比表面积 m^2/g	孔容 cm^3/g	平均孔 径, $\text{\AA}$
活性炭	0.56	623.8	0.397	16.2
MnO_2 改性活 性炭	0.68	591.8	0.350	16.5
FeCl_3 改性活 性炭	0.79	332.5	0.256	20.6

经改性后的活性炭孔隙度都比未改性前的活性炭大，但其比表面积比未改性前的活性炭有所下降。这是由于 MnO_2 和 FeCl_3 附着在活性炭表面上，从而减小了活性炭的比表面积测定值。

3.2 活性炭对模拟烟气中汞的吸附

将吸附系统的温度分别控制在 75°C 、 105°C 、 135°C 和 165°C ，改性前后的活性炭用于吸附汞元素，吸附时间分别是 10min、20min、30min 和 60min，吸附了汞元素的活性炭的总汞量见图 1、图 2、图 3 和图 4。

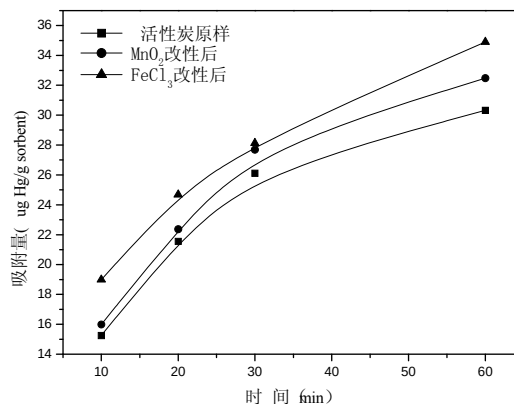


Figure 1. Adsorption of mercury of three kinds of activated carbon in 75°C

图 1. 75°C 下 3 种活性炭对汞的吸附

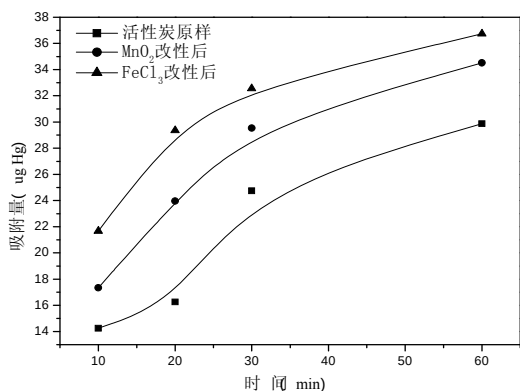


Figure 2. Adsorption of mercury of three kinds of activated carbon in 105 °C

图 2. 105℃ 下 3 种活性炭对汞的吸附

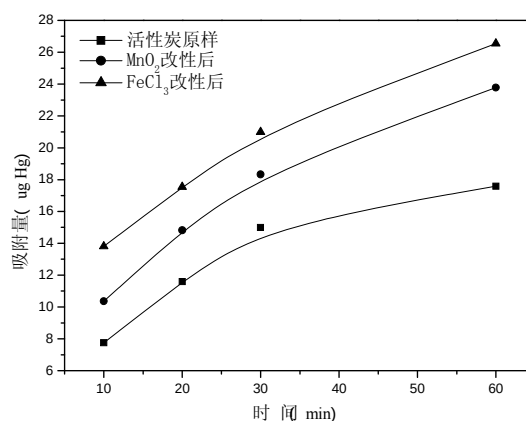


Figure 4. Adsorption of mercury of three kinds of activated carbon in 165 °C

图 4. 165℃ 下 3 种活性炭对汞的吸附

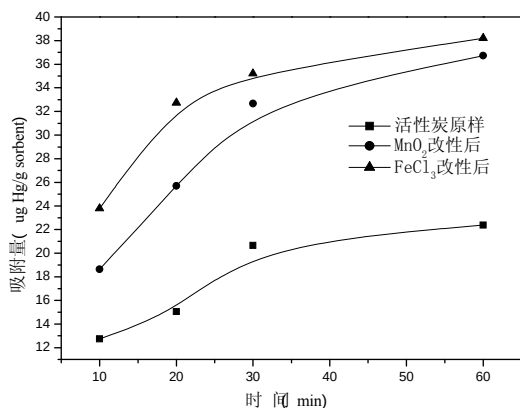
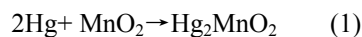


Figure 3. Adsorption of mercury of three kinds of activated carbon in 135 °C

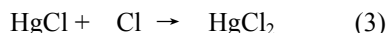
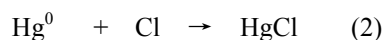
图 3. 135℃ 下 3 种活性炭对汞的吸附

从上述四个图可以看出：未改性前活性炭吸附汞主要是物理吸附，所以曲线多为 S 型，表现出多层吸附。根据图 1、3 和 4，在 75℃ 下，30 分钟时，活性炭对汞的吸附达到 26.11 μg/g，而在 135℃ 时，活性炭对汞的吸附减少到了 20.65 μg/g，进一步当温度控制在 165℃ 时，活性炭对汞的吸附只有 14.99 μg/g，这进一步说明了改性前活性炭吸附汞的过程属于物理吸附，而物理吸附的特点就是随着温度的不断升高，吸附剂的吸附能力会不断下降，活性炭表面捕捉汞的活性区域，随着温度的升高会减损或钝化，从而降低了活性炭的吸附汞元素的能力。

同时可以看出：在相同的温度下，三种活性炭对汞的吸附能力的大小顺序分别是，FeCl₃ 改性后的活性炭 > MnO₂ 改性后的活性炭 > 活性炭原样。这是由于经过改性后的活性炭在表面上不仅进行了物理吸附，还进行了化学吸附，在化学吸附的过程中有可能会发生电子的转移，公有以及原子重排和化学键的断裂与形成等过程。MnO₂ 改性后的活性炭，其表面上有大量的 MnO₂，汞经化学吸附后与 MnO₂ 生成了 Hg₂MnO₂，其化学反应式为：



这就大大增加了活性炭表面对汞的捕捉能力的效果。用 FeCl_3 改性活性炭可是看作是给活性炭中注入了氯原子，而氯原子会和单质汞可以发生如下反应：



第一个反应在室温下便可发生，该气态反应在 $25 \sim 140^\circ\text{C}$ 的温度范围内所需的吉布斯自由能很低，而第二个反应也可以在较高温度下发生。活性炭在经过注氯以后，在吸附剂的比表面上同时进行了物理吸附和化学吸附两种吸附，所以经改性的活性炭比未改性的活性炭对汞的吸附能力强，许多研究表明，氯的存在有利于汞的脱除。

4 结论

在 75°C , 105°C , 135°C , 165°C 四种温度下，活性炭的吸附能力随着温度的升高而降低了，说明活性炭对汞的吸附主要是物理吸附。

经过 FeCl_3 和 MnO_2 改性后的活性炭的对汞的吸附量比未改性前活性炭对汞的吸附明显增加，说明改性后的活性炭对汞的吸附不仅有物理吸附，而且化学吸附也起了重要作用。

FeCl_3 改性后的活性炭对汞的吸附效果最佳，在吸附时间为 1h，吸附温度为 135°C 时，可达到最大值 $38.12\mu\text{g/g}$ 。

致 谢

感谢中国矿业大学（北京）煤炭资源与安全开采国家重点实验室在汞含量测定给予的帮助。

References (参考文献)

- [1] ZHANG junying, REN deyi, XU dewei, Mercury in coal and its impact on the environment [J], Environmental science and development, 1999, 7(3), P100-103(Ch).
张军营, 任德贻, 许德伟. 煤中汞及其对环境的影响. 环境科学进展[J], 1999, 7(3), P100-103.
- [2] TANG xiuyi, HUANG wenhui, The significance of study on trace elements in coal [J], Coal geology of china, 2006, 14, 1-4(Ch).
唐修义, 黄文辉. 煤中微量元素及其研究意义. 中国煤田地质[J], 2006, 14, 1-4.
- [3] BAI xiangfei, The study on distribution and occurrence of trace elements in Chinese coal and their migration [D], Beijing: Coal research Institute, 2003, 7-10(Ch).
白向飞. 中国煤中微量元素分布赋存特征及其迁移规律试验研究. 博士论文, 煤炭科学研究总院, 2003
- [4] REH deyi, ZHAO fenghua, DAI shifeng, The geochemistry of trace elements of coals, Beijing: Science press, 2006, 10-15(Ch).
任德贻, 赵峰华, 代世峰, 煤的微量元素地球化学. 北京: 科学出版社, 2006
- [5] Li Y.H., Lee C.W., Gullett B.K., Importance of activated carbon's oxygen surface functional groups on elemental mercury adsorption [J], Fuel, 2003, 82(4), 451-457.
- [6] Wu CY, Lee Tg, Tyree G, Arar E, Biswas P., Capture of Mercury in Combustion Systems by in Situ-Generated Titania Particles with Uv Irradiation [J], Environmental Engineering Science, 1998, 15(2), 137-148.
- [7] ZHOU jinsong, LUO zhongying, REN jianli, ZHENG kefang, The measurement and controlling of mercury emissions from coal-fired [J], Power Engineering, 2002, 22(6), 1099-2105(Ch).
周劲松, 骆仲映, 任建莉, 岑可法. 燃煤汞排放的测量及其控制技术. 动力工程, 2002, 22(6) : 1099-2105
- [8] Grant E., Dunham, Raymond A., De Wall, Constance L.Senior., Fixed-bed studies of the interactions between mercury and coal combustion fly ash [J], Fuel Processing Technology, 2003, 82(2), 197-213.
- [9] WU yan, ZHAN bu wusheng, The research of eliminating of mercury vapor by pulse discharge [J], Journal of Environmental Sciences. 1996, 16(2), 221-225(Ch).
吴彦, 占部武生. 脉冲放电法消除汞蒸气的试验研究 [J]. 环境科学学报, 1996, 16(2), 221-225.
- [10] EPA technical information. EPA to regulate mercury and other air toxics emissions from coal and oil-fired power plants. 14 December 2000.