

PTFE 复合材料吸附烟气中 SO_2 和 Hg 的实验研究^{*}张建星¹ 邓 双^{2,3} 姚福德¹ 王琳琳¹ 陈小鹏¹ 张 凡² 张 辰²

(1. 广西大学 化学化工学院, 南宁 530004; 2. 中国环境科学研究院, 北京 100012;

3. 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012)

摘要: 以煤质活性炭为原料、乙醇溶液为分散剂和 PTFE(聚四氟乙烯)乳液为粘结剂制备了 PTFE 复合材料吸附剂,采用 KI 浸渍负载和 HNO_3 浸渍氧化的方法对复合材料进行了改性以提高其对烟气中 SO_2 和 Hg 的吸附性能。采用固定床吸附性能评价装置对复合材料的脱硫脱汞性能进行了评价,并对不同改性方法的可能吸附机理进行了分析。结果表明:复合材料的 SO_2 吸附寿命延长了 2 倍,这可能是由于 PTFE 的疏水性能造成的。并且复合材料经两种方法改性处理后,脱硫脱汞能力均有了较大地提高, HNO_3 改性复合材料脱硫效果更好,单位 SO_2 脱除量可增加 25mg/g,而 KI 改性复合材料具有更好的脱汞效果,单位汞吸附量增大 1.6 倍左右。

关键词: 复合材料; 疏水; 二氧化硫; 汞; 吸附

DOI: 10.13205/j.hjgc.201411021

STUDY ON ABSORBING SULFUR DIOXIDE AND MERCURY FROM SIMULATED
FLUE GAS BY PTFE COMPOSITE MATERIALSZhang Jianxing¹ Deng Shuang^{2,3} Yao Fude¹ Wang Linlin¹ Chen Xiaopeng¹ Zhang Fan² Zhang Chen²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China;

3. State Key Laboratory for Environment Criteria and Risk Assessment, Beijing 100012, China)

Abstract: PTFE (polytetrafluoroethylene) composite material was prepared using coal-based activated carbon as the raw material, ethanol solution as the dispersant and PTFE emulsion as the binder. The composite material was modified by impregnation with KI and HNO_3 respectively, to improve the adsorption performance of SO_2 and mercury. A bench-scale fixed bed was employed to examine SO_2 and mercury adsorption behaviors. Adsorption mechanisms of the composite materials were discussed. The experimental results showed that the adsorption longevity for SO_2 increased by two times. This could be resulted from hydrophobic properties of PTFE. The adsorptive capacities of SO_2 and mercury for both modified composite materials were greatly improved. HNO_3 modified composite had a better SO_2 adsorption performance, whose SO_2 adsorption increased by 25 mg/g. KI modified composite showed a better mercury adsorption performance, and its mercury adsorption capacity increased by 1.6 times.

Keywords: composite material; hydrophobicity; sulfur dioxide; mercury; adsorption

0 引言

2011 年国家环保部颁布了最新修订的 GB 13223—2011《火电厂大气污染物排放标准》^[1],该标准进一步降低了 SO_2 的排放限值,其中重点区域的最低排放浓度由 400 mg/m^3 降至 50 mg/m^3 ,这对燃煤

烟气的脱硫提出了新的挑战,并且首次提出了火电厂大气汞(Hg)的排放限值。燃煤烟气中的汞包括单质汞、氧化态汞和颗粒态汞,其中单质汞较难去除,是烟气中汞污染控制的难点^[2-3]。汞吸附剂喷入技术是目前最有效的燃煤烟气专门脱汞技术,对单质汞具有较高的脱除能力。目前研究的吸附剂类型主要有碳基吸附剂、飞灰、矿物类吸附剂、金属类吸附剂、金属化合物类吸附剂和络合吸附剂等^[4-5],其中活性炭是公

^{*} 国家高技术研究发展技术(863 计划)(2012AA062505);留学人员科技活动项目(环人干[2011]180号)。

收稿日期: 2013-12-04

认的吸附效率最佳且较成熟的燃煤烟气汞吸附剂。但是该技术采用将活性炭直接喷入烟道的工艺,因此需要电厂配备额外的喷入装置,且吸附剂消耗量大,因此脱汞的成本较高^[6-7]。如何有效提高燃煤烟气汞吸附剂的吸附效率且改变吸附工艺,降低成本是目前此类研究的关键。

目前我国普遍采用的石灰石-石膏湿法燃煤烟气脱硫技术(WFGD),其脱硫效果达到愈加严格的新标准要求有一定的难度,尤其针对以高硫煤为燃料的火电厂^[8]。活性炭吸附法脱硫是众多烟气脱硫技术之一,可以用来脱除低浓度烟气条件下的SO₂,并且具有投资少、不需工艺用水、没有二次污染等优点^[9-11]。但其吸附活性中心易被生成的H₂SO₄溶液覆盖造成吸附剂失活,要进行再生才能恢复活性^[11]。大量的文献报道,PTFE(聚四氟乙烯)具有良好的憎水性和粘结性,可以用做材料制备的疏水载体,且易成型。目前国内外关于PTFE制备疏水催化剂已经有了近40年的历史^[12-13]。因此本研究拟制备新型的PTFE活性炭复合吸附材料,并采用化学法对其改性以提高复合材料的协同脱硫脱汞性能和寿命,为开发新型高效燃煤烟气协同脱硫和脱汞工艺提供基础。

1 实验部分

1.1 实验试剂

实验所需化学试剂和规格如表1所示。

表1 实验试剂和规格

Table 1 The experiment reagents and specifications

名称	化学式	规格/型号	生产厂家
PTFE乳液	(C ₂ F ₄) _n	TE30	美国杜邦公司
乙醇	C ₂ H ₅ OH	分析纯	北京化学试剂公司
碘化钾	KI	分析纯	北京化学试剂公司
硝酸	HNO ₃	分析纯	北京化学试剂公司

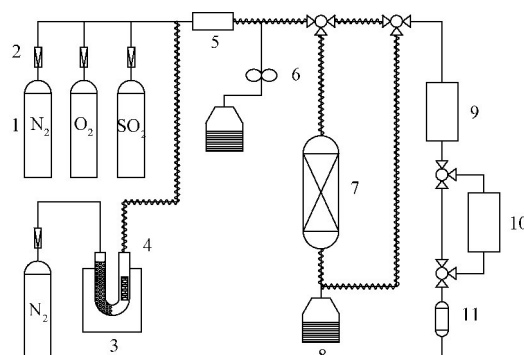
1.2 复合材料的制备及改性

采用去离子水洗涤煤质活性炭,去除表面的灰分后放入烘箱干燥;称取一定质量的煤质活性炭样品放入烧杯,加入蒸馏水润湿;逐滴滴加PTFE乳液和乙醇溶液,高速搅拌1 h;将混合后的膏状物压制成片,于150℃烘箱中干燥热处理5 h,得到成型的复合材料;称取复合材料2份放入烧杯,分别加入一定浓度的KI和HNO₃溶液,室温浸渍36 h后,再用去离子水洗至中性,过滤后干燥3 h。

1.3 样品吸附性能评价

将制备的吸附剂在固定床吸附评价装置上进行

模拟烟气中SO₂和Hg吸附性能的评价,如图1所示。该装置包括模拟烟气、固定床反应、检测和尾气吸收四部分,实验管路均为PTFE管,并用可控温电加热带对管路进行保温。



1—气体钢瓶;2—质量流量控制器;3—恒温水槽;4—U型管;
5—气体混合器;6—微型蠕动泵;7—固定床吸附反应器;
8—溶液接收器;9—汞测试仪;10—烟气分析仪;11—尾气处理器

图1 固定床吸附评价装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of fixed bed adsorption evaluation device

模拟烟气由钢瓶气体N₂、O₂和SO₂+N₂经混合而成,气体总流量为1.2 L/min,汞渗透管载气流量为300 mL/min,入口汞浓度为16 μg/m³,SO₂浓度为2 857 mg/m³,水蒸汽通过微型蠕动泵将水注入加热管路中;固定床吸附反应器由开启式电阻炉、石英反应管和溶液接收器组成,反应温度控制在60℃;检测部分由烟气分析仪和测汞仪组成,采用的分析测试方法见1.4;尾气处理器由活性炭吸附柱和NaOH吸收液组成。脱硫和脱汞性能实验的吸附剂用量分别为1.4,0.7 g。吸附剂的吸附性能采用单位吸附量表示,计算公式见式(1):

$$q = \frac{Q \int_0^t (C_0 - C_t) dt}{m} \quad (1)$$

式中:q为单位吸附量,SO₂为mg/g,单质汞为ng/g;Q为气体总流量,L/min;C₀为入口浓度,C_t为出口浓度,SO₂浓度为mg/m³,汞浓度为μg/m³;m为吸附剂炭含量,g。

1.4 分析测试方法

烟气中SO₂浓度采用青岛崂应公司3012H型自动烟气测试仪分析。应用定电位电解法定性定量测定有害气体,可测O₂、SO₂、NO、NO₂等气体。烟气中汞浓度则采用俄罗斯Lumex公司RA-915M型测汞仪分析。利用汞原子蒸气对254 nm共振发射线的吸收来进行分析,并通过塞曼效应进行背景校正,检出下限2 ng/m³。

采用日本 HITACHI 公司 S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 考察吸附剂的形貌, 仪器加速电压为 15 kV, 放大倍数分别为 100 倍和 5 000 倍。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的脱硫脱汞性能

采用相同炭含量的复合材料与原始煤质活性炭进行硫脱除性能的比较, 结果如图 2 所示。由图 2 可见: 复合材料的脱硫性能高于煤质活性炭, 20 min 时单位 SO_2 脱除量达到 12.5 mg/g , 增加了 87%; 并且复合材料具有较长吸附寿命, 煤质活性炭在 6 min 时已经失去脱硫活性, 而复合材料可长达 12 min。

SO_2 可能的吸附机理如下: 在吸附剂表面活性中心上, 烟气中的 SO_2 、 O_2 和水蒸气被吸附, SO_2 与 O_2 发生催化反应生成了 SO_3 , SO_3 与 H_2O 最终生成硫酸^[4]。

活性中心被生成的 H_2SO_4 溶液覆盖, 是活性炭失活的原因, 需要进行再生才能恢复活性^[4]。复合材料具有较长吸附寿命的原因是由于 PTFE 不仅起

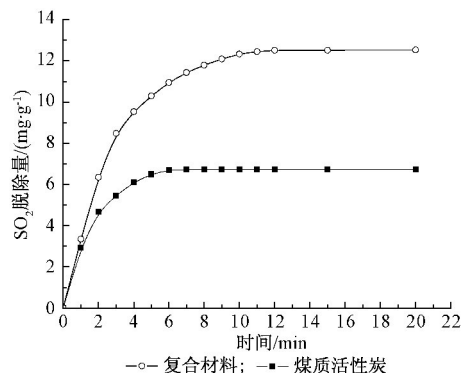


图 2 复合材料的 SO_2 吸附性能

Fig. 2 SO_2 adsorption performance of the composite materials

到粘结剂的作用, 同时又可以充当疏水剂, 提供疏水环境, 使活性中心不易被 H_2SO_4 溶液所覆盖。由图 3 可见: PTFE 与活性炭混合均匀, 形成了微孔结构, 并且具有丰富的孔隙, 这些物理结构使复合材料具有了疏水吸附催化性能。

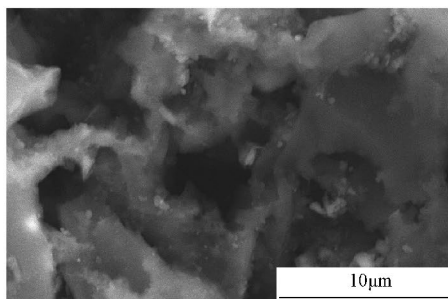
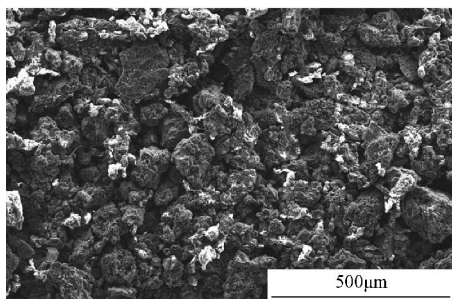


图 3 复合材料表面 SEM 图

Fig. 3 SEM figure of the composite material surface

复合材料与原始煤质活性炭进行汞脱除量的比较, 结果如图 4 所示。由图 4 可见: 复合材料比煤质活性炭的脱汞性能略有提高, 60 min 时单位汞吸附量增加了约 100 ng/g 。这可能是由于复合材料具有更丰富的孔结构 (见图 3), 颗粒状的 PTFE 与活性炭基本混合均匀, 数个粒子又相互团聚在一起, 构成不同大小的微孔。

活性炭通过粘结的方式可以制备成膜状或片状, 便于进一步制备成吸附模块安装在电厂烟囱或脱硫塔内, 方便用于实际电厂烟气中汞和硫的脱除^[5]。另一方面, 活性炭在脱硫的过程中, 由于生成的 H_2SO_4 滞留在其孔道内, 占据活性中心导致失活, 吸附寿命短, 需要不断地进行再生。活性炭再生方式主要有水洗再生、高温惰性气体热解再生和高温水蒸气热解再生, 但无论哪种再生方式都较大地增加了运行成本。因此, 本研究制备的复合材料的脱硫和脱汞能

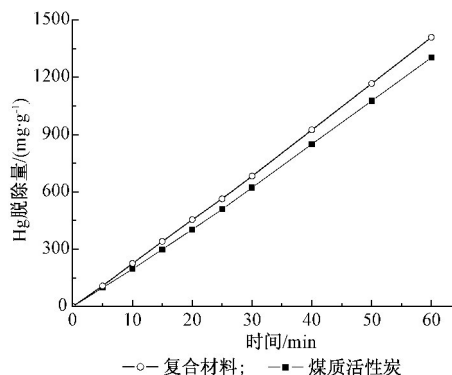


图 4 复合材料的汞吸附性能

Fig. 4 Mercury adsorption performance of the composite materials

力都有提高, 且吸附寿命延长, 这些对于实际工程应用具有重要意义。

2.2 KI 改性复合材料的脱硫脱汞性能

通过 KI 浸渍改性处理可以较大地提高复合材料

的脱硫能力,实验结果如图 5 所示。由图 5 可见:在吸附时间 30 min 时,KI 改性复合材料的单位 SO_2 脱除量为 30 mg/g,比未改性复合材料增加了近 20 mg/g。

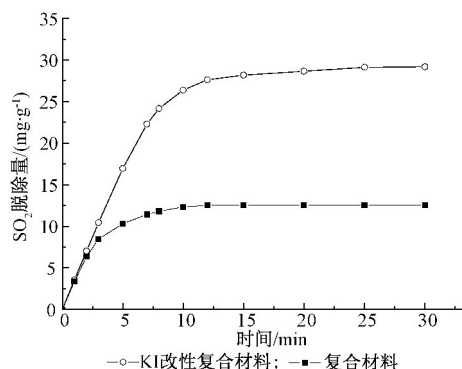


图 5 KI 改性对复合材料脱硫性能影响

Fig. 5 Effect of the KI-modification on desulfurization performance of composite materials

复合材料浸渍负载 KI 后具有较高脱硫能力是由于吸附 SO_2 的化学历程发生了改变。复合材料表面在吸附过程中产生的单质碘可以将 SO_2 氧化成硫酸,而不是仅仅依靠改性前的表面活性中心催化氧化发生化学吸附反应,因此具有较高的脱硫能力。脱硫过程为:吸附剂表面的 I_2 、 H_2O 和 SO_2 发生了化学反应, SO_2 被氧化成 H_2SO_4 , I_2 被还原成 HI,随后 HI 又被氧化成 I_2 ,在该过程中 I_2 起到催化剂的作用,其本身并不消耗^[14]。

图 6 为复合材料经 KI 改性前后脱汞量的比较。由图 6 可见:通过 KI 浸渍改性处理可以较大地提高复合材料的脱汞能力,60 min 时 KI 改性后的复合材料单位汞吸附量增大了 1.6 倍左右,而且汞吸附效率可长时间保持在 90% 以上。这是因为复合材料在浸渍的过程中,碘离子与表面进行了离子交换,吸附在复合材料表面,并且部分碘离子在吸附过程中被氧化形成了单质碘。烟气中的单质汞被吸附,进而与表面的 I^- 、 I_2 发生化学反应,形成一系列汞与碘的化合物^[17]。

2.3 HNO_3 改性复合材料的脱硫脱汞性能

通过 HNO_3 氧化改性处理可以较大地提高复合材料的脱硫能力,实验结果如图 7 所示。由图 7 可见:60 min 时 HNO_3 改性复合材料的单位 SO_2 脱除量为 38 mg/g,比未改性复合材料增加了约 25 mg/g。

HNO_3 改性复合材料脱硫的过程中,在模拟烟气的出口处检测到了一定浓度的氮氧化物,浓度变化曲线如图 8 所示。由图 8 可见: NO_x 的浓度随吸附时间的增加逐渐降低,初始浓度为 1100 mg/m^3 ,30 min

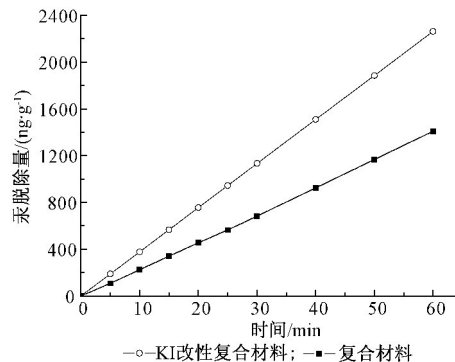


图 6 KI 改性对复合材料脱汞性能影响

Fig. 6 Effect of the KI-modification on demercuration performance of composite materials

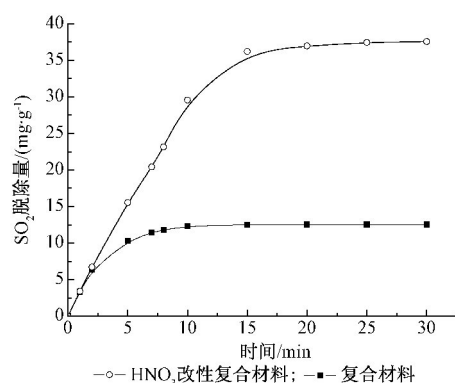


图 7 HNO_3 改性对复合材料脱硫性能影响

Fig. 7 Effect of HNO_3 -modification on desulfurization performance of composite materials

时接近为 0,这与 HNO_3 改性复合材料的脱硫能力变化规律是一致的。另外,模拟烟气入口处是没有 NO_x 的,可见复合材料在脱硫过程中发生了化学吸附,生成 NO_x 。由此推断,复合材料经过 HNO_3 改性处理后增加了表面的含氮官能团,含氮官能团作为 SO_2 的吸附活性中心。吸附机理可能如下:含氮官能团被 O_2 氧化成 NO ,部分 NO 又被氧化成 NO_2 , SO_2 被生成的 NO_2 最终氧化成 H_2SO_4 。

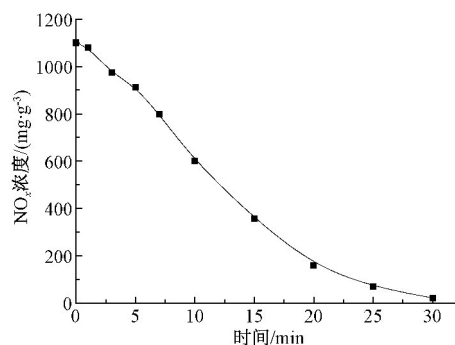


图 8 模拟烟气出口处 NO_x 浓度变化

Fig. 8 NO_x concentration changes of simulated flue gas outlet

图9为复合材料经 HNO_3 改性前后脱汞量的比较。由图9可见:通过 HNO_3 改性处理可以较大地提高复合材料的脱汞能力,60 min时其单位汞吸附量大约为原来的1.35倍,汞吸附效率可长时间保持在85%以上。研究表明,活性炭表面具有多种含氧的官能团,主要以醛基、内酯基、羰基、羧基和羟基等形式存在,其中羰基和内酯基可以作为单质汞的吸附活性中心,并且经过氧化处理后表面的羰基和内酯基都会有所增加^[18-19]。复合材料经 HNO_3 浸渍氧化改性处理后,其表面的含氧官能团增多了,进而增加了其表面的吸附活性位,提高了脱汞性能。

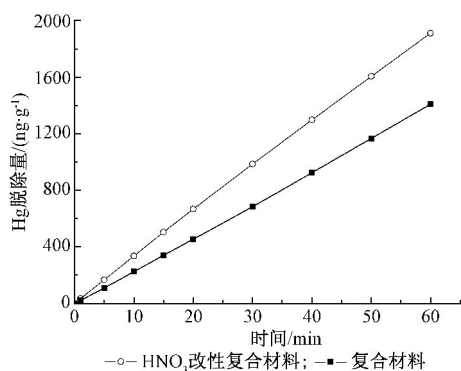


图9 HNO_3 改性对复合材料脱汞性能影响

Fig. 9 Effect of HNO_3 -modification on demercuration performance of composite materials

3 结论

1) 以乙醇溶液为分散剂,PTFE乳液为粘结剂制备出的复合材料具有疏水性能,延长了脱硫寿命,穿透时间由6 min可增加至12 min,并且复合材料的脱硫脱汞能力均有了一定的提高,膜状的吸附剂便于进一步制备成吸附模块安装在燃煤电厂烟囱或脱硫塔内,脱除烟气中的 SO_2 和Hg。

2) 复合材料经KI浸渍负载改性和 HNO_3 浸渍氧化改性均可提高脱硫和脱汞能力。 HNO_3 氧化改性复合材料脱硫效果更好,30 min时单位 SO_2 脱除量增加了25 mg/g; KI负载改性的复合材料具有更好的脱汞效果,60 min时单位汞吸附量增大了1.6倍左右。

3) HNO_3 氧化改性复合材料脱硫的过程中,会持续产生氮氧化物,即二次污染物。综合考虑,KI较适合作为复合材料脱硫脱汞的改性剂。

参考文献

[1] GB 13223—2011 火电厂大气污染物排放标准 [S].

- [2] Lee S J, Seo Y X, Jurng J, et al. Removal of gas-phase elemental mercury by iodine-and chlorine-impregnated activated carbons [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(29): 4887-4893.
- [3] Uddin M A, Yamada T, Ochiai R, et al. Role of SO_2 for elemental mercury removal from coal combustion flue gas by activated carbon [J]. Energy & Fuels, 2008, 22(4): 2284-2289.
- [4] 张建星, 邓双, 姚福德, 等. 燃煤烟气中汞吸附技术的研发进展 [J]. 环境科技, 2013, 26(4): 46-50.
- [5] 田立辉, 李彩亭, 曾光明, 等. 燃煤烟气汞污染控制技术 [J]. 环境工程, 2008, 26(5): 48-53.
- [6] Jones A P, Hoffmann J W, Smith D N, et al. DOE/NETL'S phase II mercury control technology field testing program: preliminary economic analysis of activated carbon injection [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(4): 1365-1371.
- [7] 况敏, 杨国华, 胡文佳, 等. 燃煤电厂烟气脱汞技术现状分析与展望 [J]. 环境科学与技术, 2008, 31(5): 66-70.
- [8] 刘小燕, 廖永进. 火电厂应对高硫煤的措施探讨 [J]. 广东电力, 2011, 24(2): 54-59.
- [9] 费小猛. 用活性炭脱除低浓度 SO_2 的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2006.
- [10] 王芙蓉, 关建郁. 吸附法烟气脱硫 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(3): 72-76.
- [11] Mochida I, Miyamoto S, Kuroda K, et al. Adsorption and adsorbed species of SO_2 during its oxidative removal over pitch-based activated carbon fibers [J]. Energy Fuels, 1999, 13(2): 369-373.
- [12] 胡胜, 肖成建, 朱祖良, 等. PTFE含量对Pt/C/PTFE疏水催化剂氨水液相催化交换性能的影响 [J]. 原子能科学技术, 2007, 41(5): 527-532.
- [13] 但贵萍, 杜阳, 杨勇, 等. $\phi 6$ mm Pt-PTFE疏水催化剂的研制 [J]. 核化学与放射化学, 2004, 26(3): 166-170.
- [14] Isao Mochida, Yozo Korai, Masuaki Shirahama, et al. Removal of SO_x and NO_x over activated carbon fibers [J]. Carbon, 2000, 38(2): 227-239.
- [15] Lu X C, Wu X Q. Flue gas purification process using a sorbent polymer composite material: US, 2007/0207923 A1 [J]. 2007-09-06.
- [16] 苏青青, 杨嘉谟. 改性活性炭吸附烟气中二硫化硫气体实验研究 [J]. 安全与环境工程, 2008, 15(2): 95-98.
- [17] De M, Azargohar R, Dalai A K, et al. Mercury removal by bio-char based modified activated carbons [J]. Fuels, 2013, 103: 570-578.
- [18] 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, 92(4): 451-457.
- [19] 殷求义, 陈绍云, 张永春, 等. 改性活性炭纤维吸附脱除气态汞 [J]. 环境工程学报, 2012, 6(8): 2764-2768.

第一作者: 张建星(1987-), 男, 在读硕士研究生, 研究方向为高效吸附剂开发. zhangjianxing666@163.com

通讯作者: 邓双(1972-), 女, 博士学位, 副研究员, 主要从事大气污染控制技术 & 对策的研究. shuang.deng@hotmail.com