

分级燃烧工况下高岭土对煤中微量元素排放的影响研究

姚多喜^{1,2}, 支霞臣¹, 王馨², 郑宝山³ (1. 中国科学技术大学地球与空间科学学院, 合肥 230026; 2. 安徽理工大学资源与环境工程系, 淮南 232001; 3. 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002)

摘要: 通过在一维煤粉燃烧炉上进行肥煤、无烟煤添加高岭土吸附剂的燃烧实验, 研究了肥煤、无烟煤及其燃烧产物中 18 种微量元素的含量和分布; 计算了高岭土在分级燃烧工况条件下对每种微量元素的吸附率。结果表明: 高岭土对中、低挥发性微量元素具有不同的吸附作用, 吸附效率与煤种、元素种类、燃烧温度等因素有关, 无烟煤燃烧比肥煤燃烧吸附效果更好。

关键词: 微量元素; 分级燃烧; 燃烧产物; 吸附剂

Study on the effect of kaolin on the emission of trace elements during staged combustion of coal

YAO Duoqi^{1,2}, ZHI Xiachen¹, WANG Xin², ZHENG Baoshan³ (1. School of Earth and Space Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026; 2. Department of Natural Resources and Environmental Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001; 3. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guiyang 550002)

Abstract: This paper reports the effects of kaolin addition on concentrations and distribution of 18 trace elements (Hg, As, Cd, Pb, Zn, Sb, Sn, Ba, Co, Be, Cr, Ni, Mo, Tl, V, U, Mn, Th) in the fatty coal and anthracite and their burnt products based on a coal combustion experiment in one-dimensional coal-fired furnace. The Coefficients of adsorptions of each trace element on kaolin during air-staged combustion were calculated. The results showed that kaolin had a different adsorptive capacity to different trace elements, especially for those with medium and low volatile trace elements. Experimental results indicated that adsorptive capacity was related to the types of coal, trace element, combustion temperature, the content of carbon in fly ashes, and anthracite combustion is better than fatty coal combustion.

Keywords: trace elements; air staged combustion; burnt product; sorbent

煤燃烧污染物中, 除含有 H_2S 、 SO_2 、 NO_x 和 CO_2 外, 还有许多微量元素及其化合物。近年来, 随着燃煤污染控制研究逐步深化, 国内外学者加强了对燃煤过程中微量元素迁移和释放的研究。煤中含有多种不同物理化学形态的微量元素^[1]; 其中的 26 种元素对生态环境有害, 并根据其毒性大小划分出 4 种类型^[2]。在燃烧过程中, 一部分微量元素会释放出并以气相存在, 随着温度的降低, 会形成很小的气溶胶核, 或在周围已存在的颗粒上凝结, 富集在亚微米颗粒上^[3]。尽管电站锅炉的除尘效率很高 ($> 99\%$), 但仍有相当一部分的亚微米颗粒进入到大气中, 对大气、水以及土壤产生污染。因此, 有必要研究微量元素, 特别是环境有害微量元素的控制技术。从燃煤锅炉的整个流程来考虑, 国内外控制微量元素排放的技术主要有燃烧前控制、燃烧过程中控制和尾部烟气控制。添加固体吸附剂是燃烧过程中控制技术的一种, 它能吸附蒸汽中的微量元素、微量元素颗粒和熔融灰。吸附剂包围飞灰形成动量很大的吸附性团, 从而与

收稿日期: 20030331; 修订日期: 20030613

基金项目: 国家重点自然科学基金资助项目(40133010); 安徽省教育厅自然科学基金资助项目(2002kj261)

作者简介: 姚多喜(1960), 男, 教授(博士), dxyao@ustc.edu.cn

其内部的微量元素进行反应, 抑制熔融态灰中的微量元素的挥发, 通过物理吸附和化学反应固定微量元素化合物, 并将它们转化为对环境无害的形式. 目前常用的固体吸附剂有高岭土、石灰石、铝土矿等. 国内外研究表明, 不同的吸附剂对煤中不同元素具有不同的吸附效率, 吸附效率除与吸附剂特性有关外, 还与元素种类、喷入方式、运行温度、燃烧气氛以及空气流动速率等因素有关^[3-5]; 吸附过程不仅仅是物理过程, 而是一个包含有吸附、凝结、扩散和化学反应的复杂过程^[6-8]. 为了控制 H₂S、SO₂、NO_x 等有害物排放, 国内外电站广泛使用分级燃烧方式^[9], 开展了高岭土作为吸附剂控制煤中微量元素排放的一些研究^[4, 5, 10]. 但研究内容大多限于重金属部分微量元素, 并且炉前煤多为混合煤, 分级燃烧对不同变质程度的煤中微量元素和飞灰、底灰颗粒的影响还没进行系统的研究. 本研究是在前人工作的基础上, 通过加高岭土吸附剂对肥煤、无烟煤分别进行燃烧试验, 对燃煤产物飞灰、底灰中 18 种微量元素的排放控制进行研究.

1 实验部分

1.1 实验材料

实验煤样为贵州六盘水矿区肥煤、重庆松藻矿区无烟煤, 其工业和元素分析数据见表 1. 吸附剂高岭土的成分与结构参数见表 2.

表 1 煤的工业与元素分析

Table 1 Industrial and elemental analysis on coal samples

样品	工业分析				工业分析				
	水分P%	灰分P%	挥发分P%	固定碳P%	碳P%	氢P%	硫P%	氮P%	氧P%
RC21	1.56	30.96	30.46	37.02	85.40	5.00	1.92	1.40	4.72
RC22	2.22	31.56	16.50	49.72	86.70	3.92	3.44	1.40	2.32

注: a. 空气干燥基; b. 干燥基; c. 干燥无灰基. RC21: 肥煤; RC22: 无烟煤

表 2 高岭土成分与结构参数

Table 2 The composition and structural characteristics of kaolin

主要成分			BET 表面积P(m ² #g ⁻¹)	总孔体积P(mL#g ⁻¹)	平均孔径P(10 ⁻¹⁰ m)
SiO ₂ P%	Al ₂ O ₃ P%	Fe ₂ O ₃ P%			
33.68	34.61	1.36	20.8648	0.0221	42.7871

注: 比表面积用美国麦克仪器公司制造的 ASAP2000 比表面积分析仪测得

1.2 实验装置

实验是在华中科技大学煤燃烧国家重点实验室一维煤粉燃烧炉上进行的. 炉膛采用积木式结构, 总高度达 315 m, 其中反应段高度为 1193 m, 分为结构相同的 6 级, 内径为 01175 m. 每一级由电阻丝加热, 加热功率为 6 kW. 采用微型电磁振动给料器给粉. 一次风和煤粉由炉顶喷入炉内, 垂直向下流动. 分级风由分级风管从炉膛四周均匀喷入, 其高度位置上、中、下 3 层. 上、中、下 3 层分级风喷口距炉膛入口的距离分别为 0113, 0146, 0179 m.

1.3 实验方法

实验前将煤粉碎至 74 μm 以下, 当炉内温度在设定温度稳定后, 将煤粉均匀送入(吸附剂按 2% 的质量比均匀混入煤粉中). 为模拟实际粉煤燃烧, 在实验过程中, 保持总的空气过剩系数 A 为 11.20, 给粉量为 4 kg#h⁻¹. 分级风量占总风量的 20%, 从中二次风管送入. 为了研究温度对微量元素分布的影响, 采用了第 1~5 级为 1200 e, 第 6 级为 1000 e; 同时各级炉膛的壁温自动维持恒定. 炉膛内的沿程温度由热电偶测定, 炉膛出口烟气的含氧量由 QUNITOX2KM9106 型

烟气分析仪测定, 飞灰由水冷采样管取得. 分级燃烧是采取停用中二次风的方法实现的. 由于总的空气量一定, 当停用中二次风时, 使中二次风管出口区域空气量减少(这里是煤粉燃烧区域), 使得这里形成还原性气氛. 将所采集的分级燃烧下实验飞灰、底灰样品经研磨后过 200 目筛, 连同原煤样一起进行微量元素测定. Cd, Cr, Pb, Mn, Mo, Ni, Be, Th, U, V, Zn, Ba, Co, Sb, Sn, Tl 元素用 ICP2MS 测定, As, Hg 元素用 QPAS. C522001 测定(实验中已经考虑到高岭土的本底影响, 表中的数据已经去除了高岭土本身含有的浓度).

2 实验结果及讨论

2.1 原煤、飞灰和底灰中微量元素的分布

样品中微量元素的测试结果见表 3. 结果表明, 分级燃烧肥煤使微量元素发生以下变化:

(1) Pb, Sb, Zn, Ba, Be, Co, Cr, Ni, U, V, Mn, Th 在飞灰和底灰中浓度均增大; (2) Hg, As, Cd, Sn, Mo 在飞灰中浓度增大, 底灰中浓度减小; (3) Tl 在飞灰和底灰中浓度减小.

表 3 肥煤、无烟煤及其飞灰、底灰中微量元素浓度和高岭土吸附率

Table 3 The concentrations of trace elements in fatty coal, anthracite, fly ashes, bottom ashes and the coefficient of absorption by kaolin

元素	煤中含量 P(Lg#g ⁻¹)		飞灰中含量P(Lg#g ⁻¹)				底灰中含量P(Lg#g ⁻¹)				高岭土吸附率%			
	RC1	RC2	FA1	FA2	FA3	FA4	BA1	BA2	BA3	BA4	a1	a2	a3	a4
	Hg	0.387	0.62	0.389	0.353	0.50	0.24	0.01	< 0.01	0.18	0.01	- 5.6	0	- 25.5
As	17.96	6.26	19.07	14.78	5.46	4.34	7.19	6.03	3.78	4.16	- 14.3	- 1.3	- 10.7	1.2
Cd	0.21	0.16	0.41	0.56	0.16	0.77	0.17	0.34	0.20	0.43	43.0	16.2	228.8	28.8
Pb	23.4	11.9	39.2	72.2	7.4	55.5	26.4	49.8	17.5	57.1	84.6	20	242.5	66.6
Sb	0.87	0.75	2.40	3.09	0.04	1.28	1.79	1.41	0.08	0.83	47.6	- 8.7	99.1	20
Sn	3.34	3.28	13.0	5.72	4.91	12.0	2.68	3.95	3.15	1.47	- 130.8	7.6	129.7	- 10.2
Zn	33.4	34.0	300	373	25.5	253	298	55.0	47.5	78.7	131.1	- 145.5	401.5	18.4
Ba	56.4	35.0	112	102	22.9	313	111	77.9	59.0	63.7	- 10.6	- 11.7	497.3	2.7
Be	2.26	1.66	3.39	3.17	0.95	1.93	3.48	2.64	2.02	2.40	- 5.8	- 7.4	35.4	4.6
Co	11.3	11.6	16.6	17.8	5.5	15.9	14.6	12.6	13.6	19.8	6.4	- 3.5	53.8	10.7
Cr	30.0	40.5	47.0	52.8	20.8	55.1	44.9	34.9	48.3	72.2	11.6	- 6.7	50.8	11.8
Mo	3.6	1.9	8.41	6.72	1.00	2.80	3.54	2.33	2.10	3.30	- 28.2	- 6.7	56.8	12.6
Ni	21.1	19.6	40.8	43.0	10.1	31.1	32.3	36.1	24.2	33.9	6.3	3.6	64.3	9.9
Tl	1.22	0.06	0.55	0.54	0.03	0.07	0.42	0.34	0.08	0.09	- 0.5	- 1.3	40.0	3.3
U	3.09	2.78	10.5	7.05	1.52	3.52	6.65	4.99	3.36	4.61	- 67.0	- 10.7	43.1	9
V	81.0	89.8	124	122	49.5	112	118	96.0	109	153	- 1.5	- 5.4	41.4	9.8
Mn	315	113	477	607	40.0	158	454	348	114	140	24.8	- 6.7	62.6	4.6
Th	11.4	7.61	18.6	17.9	4.03	10.5	19.0	15.9	11.1	14.6	- 3.7	- 5.4	51	9.2

注: 1) 燃烧温度为 1200e; 2) FA1 为未加高岭土肥煤飞灰; 3) FA2 为添加高岭土肥煤飞灰; 4) FA3 为未加高岭土无烟煤飞灰; 5) FA4 为添加高岭土无烟煤飞灰; 6) BA1 为未加高岭土肥煤底灰; 7) BA2 为添加高岭土肥煤底灰; 8) BA3 为未加高岭土无烟煤底灰; 9) BA4 为添加高岭土无烟煤底灰; a1 为肥煤飞灰的吸附率; a2 为肥煤底灰的吸附率; a3 为无烟煤飞灰的吸附率; a4 为无烟煤底灰的吸附率.

分级燃烧无烟煤使微量元素发生以下变化: (1) Hg, As, Sb 在飞灰, 底灰中的浓度减少; (2) Cr, Pb, Mn, Ni, Be, Th, U, V, Zn, Ba, Mo, Co, Tl 在飞灰中的浓度减少, 而底灰中的浓度增大; (3) Sn 在飞灰中浓度增大, 底灰中减少; (4) Cd 则表现为飞灰中的浓度与原煤相等, 底灰中的浓度大于原煤中的浓度.

2.1.2 分级燃烧条件下高岭土对微量元素的吸附能力

为了评价煤燃烧过程中高岭土对微量元素析出的抑制与固定作用, 采用吸附率作为指标,

按煤与燃烧产物飞灰、底灰和烟尘的分配模型^[11]: $1(\text{煤}) = 0.16(\text{飞灰}) + 0.12(\text{底灰}) + 0.12(\text{烟尘})$, 计算吸附率, 其结果见表 3。

21211 分级燃烧工况下高岭土对微量元素吸附的影响 (1) 加入高岭土后 Cd, Pb, Ni 在肥煤飞灰、底灰中的浓度明显增大, 表明分级燃烧添加高岭土有利于控制肥煤中 Cd, Pb, Ni 元素的排放。高岭土对 Pb 吸附最强, 其次为 Cd, Ni。 (2) Hg, As, Ba, Be, Mo, Tl, U, V, Th 在肥煤飞灰、底灰中浓度减少, 表明分级燃烧添加高岭土不利于控制肥煤中这 9 种元素的排放。 (3) Sb, Zn, Co, Cr, Mn 在肥煤飞灰中的浓度增大, 在底灰中的浓度减少, 表明分级燃烧添加高岭土有利于控制肥煤中 Sb, Co, Cr, Mn 元素的排放。高岭土对 Sb 吸附最强, 其次为 Mn, Cr 和 Co。 (4) Sn 在肥煤飞灰中的浓度减少, 在底灰中的浓度增大, 表明分级燃烧添加高岭土不利于控制肥煤中 Sn 元素的排放。

无烟煤在分级燃烧下, 加入吸附剂高岭土燃烧获取的飞灰、底灰中微量元素的浓度变化: (1) Cd, Cr, Pb, Mn, Mo, Ni, Be, Th, U, V, Zn, Ba, Co, Tl, Sb 在飞灰、底灰中的浓度均明显增大, 表明分级燃烧添加高岭土有利于控制无烟煤中这 15 种元素的排放。高岭土对 Ba 吸附最强, 其次为 Zn, Pb, Cd, Sb, Ni, Mo, Mn, Co, Cr, Th, U, V, Tl 和 Be。 (2) Hg 在飞灰、底灰中的浓度均减少, 表明分级燃烧添加高岭土不利于控制无烟煤中 Hg 元素的排放。 (3) As 在飞灰中的浓度减少, 在底灰中浓度增多, 表明分级燃烧添加高岭土不利于控制无烟煤中 As 元素的排放。 (4) Sn 在飞灰中的浓度增大, 在底灰中的浓度减少, 表明分级燃烧添加高岭土有利于控制无烟煤中 Sn 元素的排放。

综上所述, 无论是肥煤还是无烟煤, 高岭土对 Pb, Cd, Sb, Cr 等元素的排放都有较好的吸附控制作用, 其原因有 2 个。一方面, 吸附剂的吸附实质是一个气固反应过程, 它经历: 气相的微量元素与颗粒外表面接触 \rightarrow 产物层的产生及通过产物层的扩散到达反应物层 \rightarrow 在固态反应物层表面经过吸附, 表面反应位的迁移 \rightarrow 与活性位发生化学反应或通过范德华力形成物理吸附。随着气固反应过程的进行, 微量元素与吸附剂高岭土颗粒发生反应, 在高温下 Pb, Cd 吸附的产物层是无孔的熔融态产物层, Pb, Cd 通过无孔的熔融硅酸盐层的离子扩散具有更高的活性, 易于被吸附。另一方面, 高岭土中 SiO_2 和 Al_2O_3 含量很高(见表 2), 而 SiO_2 和 Al_2O_3 是 Pb, Cd 等元素的活化位, 可单独吸附 Pb, Cd 等元素^[6,7]。

21212 高岭土对微量元素吸附能力的比较 从表 3 可知, 除 Hg 元素外, 分级燃烧添加高岭土对无烟煤中微量元素的吸附率普遍大于高岭土对肥煤中微量元素的吸附率, 表明分级燃烧添加高岭土对无烟煤中微量元素的吸附效果比肥煤要好。这可能主要因为具有不同煤岩、煤质特征的肥煤和无烟煤在添加高岭土燃烧过程中产生的飞灰颗粒特性和组分不同所致。肥煤是粘结性煤, 无烟煤是不粘结性或弱粘结性煤。因此, 在燃烧过程中肥煤较无烟煤易燃结, 孔易被堵塞, 阻碍吸附反应。从实测飞灰化学成分看, 肥煤飞灰中 SiO_2 与 Al_2O_3 的含量总和(71.14%)比无烟煤飞灰中 SiO_2 与 Al_2O_3 的含量总和(74.9%)少; 而肥煤飞灰中 CaO 含量(31.55%)较无烟煤飞灰中 CaO 含量(21.63%)多。尽管 CaO 小孔多, 比表面积大, 但也由于 CaO 在燃烧过程中容易发生燃结, 堵塞孔隙, 从而阻碍吸附反应的进一步进行。

从表 4 可知, 分级燃烧时, 高岭土对肥煤中等挥发性元素 Pb, Cd, Sb 吸附效果较好, 其次为 Mn, Ni, Cr 和 Co 元素; 而对易挥发性元素 Hg, As, 中等挥发性元素 Zn, Sn, Ba 和 Be, Mo, Tl, V, U, Th 元素不吸附。分级燃烧时, 高岭土对无烟煤中等挥发性元素 Cd, Pb, Zn, Sb, Sn, Ba 吸附效果

表 4 微量元素的吸附性、挥发性和沸点的关系

Table 4 The relationship among absorptive capacity, volatility and melting point of trace elements

元素	沸点 P _e	肥煤 吸附率%	无烟煤 吸附率P%	元素挥发性分类 ^[12]
Hg	357	- 51.6	- 311.0	易挥发
As	603	- 151.6	- 9.5	易挥发
Cd	767	59.2	257.6	中等挥发
Pb	1750	104.6	309.1	中等挥发
Zn	907	- 14.4	419.9	中等挥发
Sb	1587	38.9	119.1	中等挥发
Sn	2603	- 123.2	119.5	中等挥发
Ba	1898	- 22.3	500.0	介于中挥发与不挥发之间
Co	1928	2.9	64.5	介于中挥发与不挥发之间
Be	2472	- 13.2	40.0	介于中挥发与不挥发之间
Cr	2672	4.9	62.6	介于中挥发与不挥发之间
Ni	2914	9.9	74.2	介于中挥发与不挥发之间
Mo	4639	- 34.9	69.4	介于中挥发与不挥发之间
Tl	1473	- 1.8	43.3	介于中挥发与不挥发之间
V	3409	- 6.9	51.2	介于中挥发与不挥发之间
U	4134	- 77.7	52.1	介于中挥发与不挥发之间
Mn	2062	18.1	67.2	不挥发性
Th	4788	- 9.1	60.2	不挥发性

果比肥煤要好。

致谢: 煤燃烧实验得到了华中科技大学煤燃烧国家重点实验室领导和郑楚光教授、徐明厚教授、曾汉才教授、张军营博士、程俊峰博士、韩军博士等指导和帮助; 微量元素测定得到了北京核工业地质分析测试研究中心领导和武朝晖、刘牧等指导和帮助。

参考文献:

- [1] 张振桴, 樊金串, 晋菊芳, 等. 煤中砷、铅、镉、铬等元素的存在状态[J]. 燃料化学学报, 1992, 20(2): 206-211
- [2] Dalway J Swaine. Why trace elements are importance[J]. Fuel Process Technol, 2000, 65: 266-271 33
- [3] 程俊峰, 韩 军, 刘迎辉, 等. 分级燃烧中固体吸附剂对痕量金属排放的影响[J]. 环境科学, 2001, 22(6): 34-38
- [4] Biswas P, Wu C Y. Control of toxic metal emissions from combustoring sorbents: a review[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 1998, 48: 113-127
- [5] Gullett B K, Raghunathan K. Reduction of coal based metal emissions by furnace sorbent inject[J]. Energy & Fuels, 1994, 8(5): 1068-1076
- [6] Uberoi M, Shadman F. High temperature removal of Cadmium compounds using solid sorbent[J]. Environ Sci Technol, 1991, 25(7): 1285-1289
- [7] Uberoi M, Shadman F. Sorbent for removal of Lead compounds from hot flue gases[J]. Aiche Journal, 1990, 36(2): 307-309
- [8] A Ghosh Das idar, S mahuli, et al. Selenium capture using sorbent powders: mechanism of sorption by hydrated lime[J]. Environ Sci Technol, 1996, 30: 447-452
- [9] Hartmut Spliethoff, Ulrich Greul, Helmut Rudiger, et al. Basic effects on Nox emissions in air staging and reburning at a bench scale test facility[J]. Fuel, 1996, 75: 560-565
- [10] 张智慧, 胡俊玲, 曾汉才, 等. 用固体吸附剂控制燃煤重金属排放及其对 SO₂、NO_x 的影响[J]. 燃料化学学报, 1998, 6: 486-491
- [11] 王运泉, 任德贻, 谢洪波. 燃煤过程中微量元素的分布及逸散规律[J]. 煤矿环境保护, 1995, 9(6): 25-28
- [12] Clarke L B, Sloss L L. Trace element emissions from coal combustion and gasification[R]. IEA Coal Research Report, 1992, 356-367

较好, 其次为 Co, Be, Cr, Ni, Mo, Tl, V, U, Mn, Th; 而对易挥发性元素 Hg, As 不吸附. 说明高岭土对微量元素元素的吸附性决定于煤种、元素种类、吸附剂特性和燃烧气氛等因素, 还与飞灰中含碳量有关. 这与文献 [4, 5, 10] 报道的研究成果一致.

3 结论

(1) 添加高岭土吸附剂有利于减少肥煤中 Cd, Pb, Ni, Sb, Co, Cr, Mn 元素和无烟煤中 Cd, Cr, Pb, Mn, Mo, Ni, Be, Th, U, V, Zn, Ba, Co, Tl, Sb, Sn 元素的排放, 而对肥煤中 Hg, As, Zn, Sn, Ba, Be, Mo, Tl, V, U, Th 元素和无烟煤中 Hg, As 元素的减排无明显效果. (2) 分级燃烧添加高岭土对无烟煤中微量元素的减排效