

分级燃烧中固体吸附剂对痕量金属排放的影响

程俊峰¹, 韩军¹, 刘迎辉¹, 曾汉才¹, 徐明厚¹, 雒昆利² (1. 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074, E-mail: chengjunfeng@263.net; 2. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101)

摘要:在一维煤粉燃烧炉上进行了烟煤添加不同吸附剂的分级燃烧试验. 试验过程中保持总的空气过剩系数 α 为 1.20, 分级风量占总风量的 20%, 炉内温度为 1100℃ 左右. 试验发现分级燃烧会增加亚微米颗粒排放, 不利于对痕量重金属元素的控制, 尤其对挥发性大的元素 (如 Cu 和 Ni) 影响越明显. 热力学计算也表明不同气氛下痕量元素的形态变化过程有很大差异, 还原气氛下痕量元素会生成不稳定的次氧化物和还原性产物. 固体吸附剂对煤中重金属的排放具有吸附作用, 并且不同的吸附剂对不同的痕量元素的吸附效果各不相同. 不分级时, 对 Co, Cr, Ni 元素来说, 高岭土的吸附效果最好; 对 Be 元素, 灰质白云石效果最好; CaO 则对 Cu 元素的吸附效果最好. 而在分级情况下, 对元素 Be, Cr, Ni, 灰质白云石的效果最好; 对 Co 和 Cu, 高岭土的吸附最好.

关键词:痕量重金属; 分级燃烧; 吸附剂; 燃煤

中图分类号: X701.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)06-05-0034

Effects of Air Staging with Absorbents on Trace Metal during Coal Combustion

Cheng Junfeng¹, Han Jun¹, Liu Yinghui¹, Zeng Hancan¹, Xu Minghou¹, Luo Kunli² (1. National Lab of Coal Combustion, Huazhong Univ. of Sci. & Tech., Wuhan 430074, China E-mail: chengjunfeng@263.net; 2. Institute of Geographical Science and Natural Resource, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

Abstract: Staged combustion was carried out on laboratory-scale pulverized coal combustion with different absorbents. The experiment indicated staged combustion increased emission of submicron particles, which went against the control of trace elements, especially for those of high volatile elements, such as Cu, Ni. The thermodynamics calculation also indicate the transformation of trace metal was different with different atmosphere, suboxidized and reduced species were more easily formed under reduced condition. In both conditions, absorbents show a certain absorptive ability to trace metal, and different absorbent had different ability. For unstaged combustion, kaolinite was the best for Co, Cr and Ni; dolomite for Be, and CaO for Cu. But for under staged condition, HZ-dolomite was the best for Be, Cr and Ni; Kaolinite for Co and Cu.

Key words: trace element; air staged combustion; absorbents; coal-fired

近年来燃煤锅炉产生的有毒痕量元素对环境的危害越来越被人们所关注. 煤中含有多种不同物理化学形态的痕量元素^[1], 在燃烧过程中, 一部分痕量金属会释放出并以气相存在, 随着温度的降低直至露点温度, 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. 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, 给环境造成很大的危害, 因此有必

要研究痕量金属的控制技术.

在燃烧中添加固体吸附剂来捕获痕量金属被广泛认为是一项有前景的技术, 它通过物理吸附和化学反应固定痕量金属化合物, 并将它们转化为对环境无害的形式. 国内外研究表明

基金项目: 国家重点基础研究专项资金资助 (G1999022212)
作者简介: 程俊峰 (1974~), 男, 博士研究生, 研究方向为洁净煤燃烧技术.
收稿日期: 2001-03-08

固体吸附剂对烟气中的金属蒸气的清除非常有效.吸附效率与元素种类,吸附剂特性和喷入模式,运行温度,燃烧气氛以及空气流动速率等因素有关^[2~3].多项研究表明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^[4~7].

为了控制 NO_x 排放,国内外电站广泛使用分级燃烧方式^[8],但是分级燃烧对重金属和飞灰颗粒的影响还没进行系统的研究.本文主要研究一些可能的吸附剂在分级燃烧条件下对痕量元素的捕获,以达到同时控制痕量元素,SO₂ 和 NO_x 排放,实现综合治理.实验条件包括吸附剂种类,分级与不分级的影响.另外为了分析气氛对痕量元素释放的影响,采用热力学平衡模型对一些元素的行为进行了模拟.

1 试验装置及试验方法

实验在一维煤粉燃烧炉上进行,如图 1 所示.炉膛采用积木式结构,总高度达 3.5 m,其中反应段高度为 1.93 m,分为结构相同的 6 级,内径为 0.175 m.每一级由电阻丝加热,加热功率为 6k W.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,其高度位置分上、中、下 3 层.炉膛内的沿程温度由热电偶测定,炉膛出口烟气中的 O₂,SO₂ 和 NO_x 浓度由 MAESTER 2000 型烟气分析仪测定.

在实验过程中,保持总的空气过剩系数 α 为 1.20,分级风量占总风量的 20%,从中层分级风管送入.给粉量为 1.5kg/h.各级炉膛的壁温自动维持恒定:第一至第五级为 1100℃,第六级为 900℃.

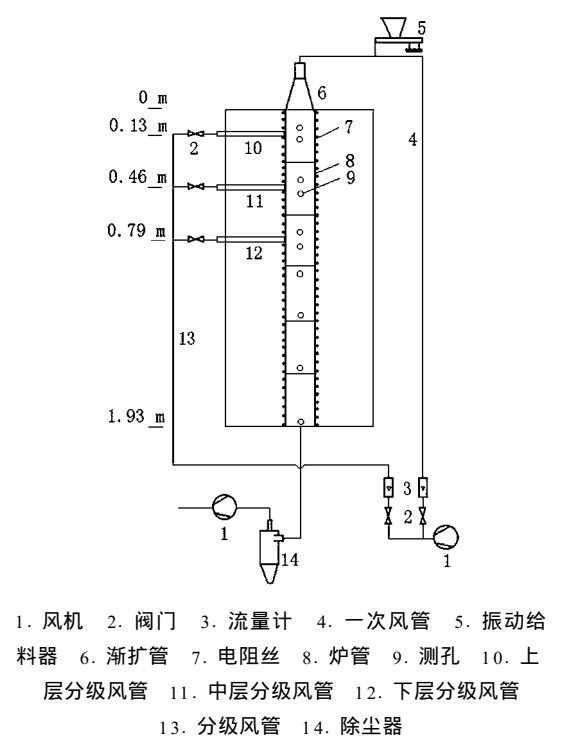


图 1 一维煤粉燃烧炉示意图

Fig.1 The schematic diagram of one order pulverized coal furnace

实验采用河北义马烟煤($W_{ad}, 0.46\%$; $A_{ad}, 32.22\%$; $V_{ad}, 22.18\%$; $FC_{ad}, 45.14\%$), 吸附剂有 CaO,方解石,灰质白云石和高岭土,组分及结构参数见表 1.各吸附剂按 3%的重量比混入煤粉中.煤飞灰从炉膛底部通过取样管来采集,经 HNO₃-HF-HClO₄ 溶解后,用 ICP-AES 测定 Be、Cu、Co、Ni、Cr 元素含量.实验中已经考虑到吸附剂的本底影响,表 2 中数据已经去除了吸附剂本身所含各痕量元素的量.

2 试验结果及讨论

2.1 分级与不分级对痕量元素的影响

表 1 吸附剂成分与结构参数

Table 1 The composition and structural characteristic of absorbents

吸附剂类型	石灰	方解石	灰质白云石	高岭土
主要成分/ %	CaO 60.62	CaO 29.12 MgO 1.88	CaO 39.20 MgO 11.68	SiO ₂ 33.68 Al ₂ O ₃ 34.61 Fe ₂ O ₃ 1.36
BET 表面积 / m ² ·g ⁻¹	6.5022	1.9211	3.5735	20.8648
总孔体积 / ml·g ⁻¹	0.004476	0.001058	0.002813	0.022058
平均孔径 / nm	2.75335	2.20209	3.14838	4.27871

表 2 原煤以及煤灰中痕量元素浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 2 Trace metal concentration of coal and flyash						
金属类	原煤	燃烧 工况	CaO	高岭土	方解石	灰质 白云石
Be	3.24	不分级	7.27	7.69	8.29	8.36
		分级	7.01	7.47	6.24	7.72
Co	7.24	不分级	15.99	18.14	16.39	18.13
		分级	14.70	16.55	13.57	15.35
Cr	12.27	不分级	99.80	104.02	101.29	89.65
		分级	76.49	84.67	87.83	89.67
Cu	20.36	不分级	148.95	146.04	144.60	143.42
		分级	131.83	135.94	127.11	129.67
Ni	20.78	不分级	116.90	133.56	116.93	116.93
		分级	72.11	85.29	83.58	89.57

分级燃烧时灰样中各元素的含量均要低于不分级时(见表 2),根据质量守恒原理,分级时痕量元素进入到大气中的量要高于不分级的情况,表明分级燃烧不利于对重金属的控制。

一方面分级燃烧会促进痕量金属的气化,可能在还原条件下生成了次氧化性金属类和还原性金属类,而这些产物的蒸气压要比完全氧化的金属化合物低,因此在相同的燃烧温度下更容易气化,所以分级燃烧可能会增加细微颗粒的生成。另一方面,在还原区内,由于采用空气分级,在还原区内煤粉与空气的混合延迟,燃烧速度降低,煤粉不能完全燃烧,峰值温度会降低,尽管分级风送入后燃尽区内燃烧温度会有所提高,但整个炉膛范围内的温度水平要比不分级时低,所以这些还原性金属类的气化程度也会随之降低。因此分级燃烧时,金属的气化应取决于这 2 个过程的相互影响。在本文的试验条件下,气氛的影响明显要强于温度的影响。Linak^[9]认为当分级程度增大时,总体温度水平下降更多,温度的影响要强于还原气氛的影响,亚微米颗粒数反而会降低。因此可以通过多次分级来降低燃烧温度使金属气化达到最小化,但分级程度应有个限度,温度降得太多会增加飞灰未燃尽碳,颗粒物的排放量也会相应增加。

将上述元素按挥发性的强弱进行分类,Cu 属于第 2 类,Be、Ni、Cr 属于第 3 类与第 2 类的交界,Co 属于第 3 类,所以从挥发性来看,Cu > Ni > Cr > Co > Be,分级燃烧对挥发性强的金属

类影响程度更明显(见图 2)。

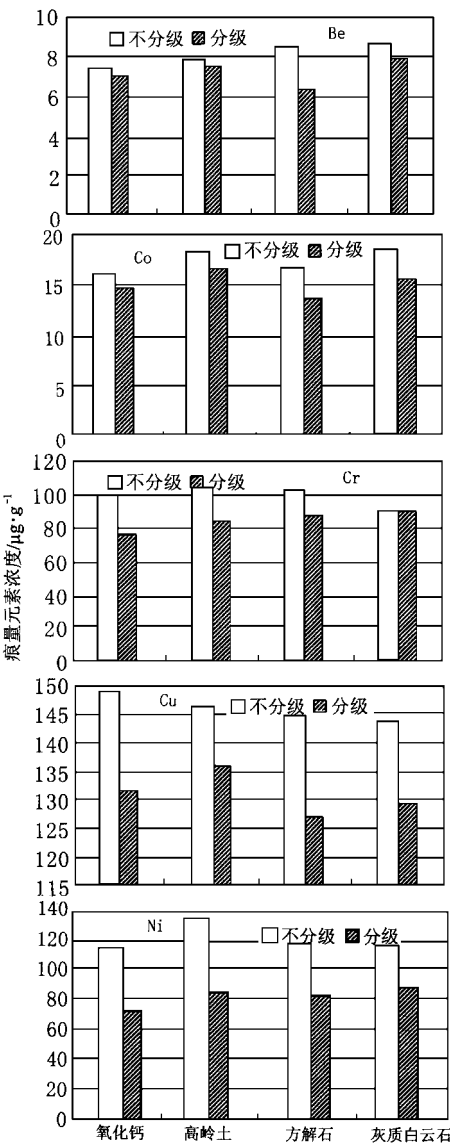


图 2 分级与不分级对吸附的影响

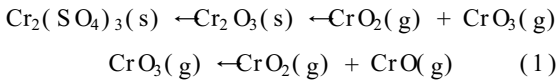
Fig.2 Effect of staged and unstaged on sorption

2.2 痕量元素在不同燃烧气氛下的热力学平衡计算

为进一步讨论分级燃烧对痕量重金属元素的影响,本文采用 FACT 程序对青山烟煤中 Cr、Ni 在燃烧过程中的形态分布进行热力学平衡计算,如图 3、4 所示,在不同燃烧气氛下随温度升高各痕量重金属的行为有很大差异,所考虑的元素不同,差异性也不同。

对于 Cr, 在 1400 K 以上氧化性气氛下 $\text{CrO}_3(\text{g})$, $\text{CrO}_2(\text{g})$, $\text{CrO}(\text{g})$ 为稳定相, 而在还原性气氛下, 一直到 1800 K 时 $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ 为稳定相, 当温度在 1800 K 以上, $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ 才逐渐分解成 $\text{CrO}_2(\text{g})$ 和 $\text{CrO}(\text{g})$, 但仍有大量的 $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$

存在, 具体形态变化如式(1).



在氧化性气氛下煤中 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 会随着温度升高逐步分解, 主要反应如(2)式, 而

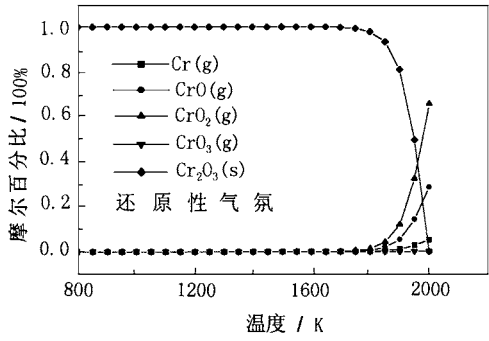
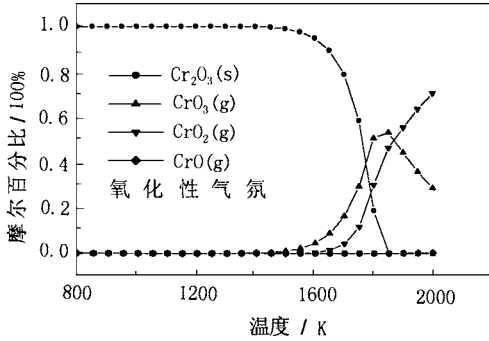


图 3 不同气氛下 Cr 元素的形态随温度的分布

Fig. 3 Cr species distribution with temperature under different atmosphere

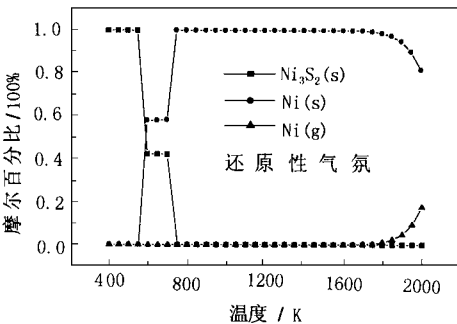
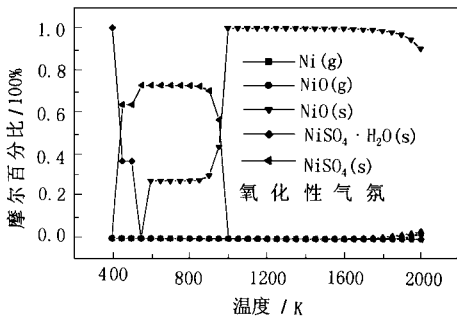
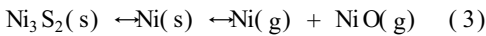
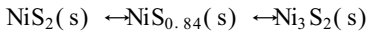
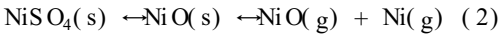


图 4 不同气氛下 Ni 元素的形态随温度的分布

Fig. 4 Ni species distribution with temperature under different atmosphere

在还原气氛下, 反应如(3)式. 尽管最后产物形态相同, 但中间过程存在很大差别.



所以从热平衡动力学分析结果看, 在氧化性气氛和还原性气氛下各痕量元素可能的转化途径有很大差别^[10], 生成的中间产物有的为气相, 有的为固相. 这些中间产物的热力学性质也不相同, 在还原性气氛下生成的产物饱和蒸气压力低, 更容易气化. 尽管气相产物与飞灰和吸附剂颗粒的接触面更大, 相对于固相产物更容易被吸附, 但由于分级时还原区内温度降低, 相应吸附速率降低, 所以吸附效果相对于不分级

时反而更差.

2.3 吸附剂对痕量元素吸附能力的比较

吸附剂对痕量元素的吸附包括物理吸附和化学吸附, 物理吸附则主要以痕量元素蒸气在孔内的凝结为主. 尽管燃煤烟气中痕量元素的浓度达不到过饱和, 但由于孔内扩散(包括分子扩散和 Knudsen 扩散)和开尔文效应, 可以在高于露点的温度下凝结, 即毛细管凝聚. 而且吸附剂内存在许多活性位如 SiO_2 , Al_2O_3 , MgO 等, 这些活性位在高温下可以与痕量元素化合物反应生成稳定的晶体和玻璃体. 活性中心与痕量元素化合物分子的相互作用取决于痕量元素的化学性质, 如 SiO_2 , Al_2O_3 与 Pb , Cd , Cr 的化合作用要强于与 Ni , Co 等元素的作用, 另外

这些活性位的分布也是不均匀的,所以各痕量元素化合物对活性位的竞争具有选择性.

从图 2 中可以看出,在不分级时,对 Co, Cr, Ni 元素来说,高岭土的吸附效果最好,被吸附在灰中的元素浓度分别为 18.14, 104.02, 133.56 $\mu\text{g/g}$; 对 Be 元素,灰质白云石的吸附效果最好,灰中浓度为 8.36 $\mu\text{g/g}$; CaO 则对 Cu 元素的吸附效果最好,灰中浓度为 148.95 $\mu\text{g/g}$. 而在分级情况下,对元素 Be, Cr, Ni, 灰质白云石的效果最好,灰中浓度分别为 8.36, 89.67, 89.57 $\mu\text{g/g}$; 对 Co 和 Cu, 高岭土的吸附最好,灰中浓度分别为 16.55, 135.94 $\mu\text{g/g}$. 综合考虑这 5 种元素,高岭土和灰质白云石的吸附效果最好. 对不同的痕量元素,各吸附剂所表现出的吸附能力也不同,这主要与吸附剂组分,吸附剂粒径,孔径分布,表面积的大小,以及活性位的多少有关系,而且吸附能力受燃烧工况的影响也很大,如燃烧温度和燃烧气氛^[11]. 分级时生成的次氧化性和还原性金属化合物沸点低,相对于不分级更容易发生物理吸附,而且分级时还原区内温度降低,吸附速率也随之降低,分级产生的中间产物与吸附剂活性位的结合不稳定,容易分解. 高岭土和灰质白云石效果比较好,一方面其比表面积大,吸附剂与痕量元素化合物接触面大; 另一方面,这 2 种吸附剂的有效活性位比较多. CaO 尽管小孔多,比表面积大,但由于在燃烧过程中容易发生烧结,孔被堵塞,阻碍了吸附反应的进一步进行,所以吸附效果不好.

3 结论

(1) 分级与不分级时,由于气氛与温度的不同,痕量元素的形态变化过程有很大差异,在还原条件下痕量元素容易生成次氧化性与还原性化合物,相对于完全氧化的产物更易气化.

(2) 在添加吸附剂时,相对于不分级,分级燃烧时吸附剂与中间产物的结合不稳定,另外温度降低引起吸附速率降低,所以最终痕量元

素排放量增加.

(3) 对不同的痕量元素,由于吸附剂本身物理化学特性的差异,所表现出的吸附能力也各不相同.

参考文献:

- 1 张振樨,樊金串,晋菊芳等. 煤中砷、铅、铍、铬等元素的存在状态. 燃料化学学报, 1992, 20(2): 206 ~ 211.
- 2 Biswas P, Wu CY. Control of toxic metal emissions from combustor using sorbents: A review. Journal of the Air & Waste Management Association, 1998, 48: 113 ~ 127.
- 3 Gullett BK, Raghunathan K. Reduction of coal-based metal emissions by furnace sorbent injection. Energy & Fuels, 1994, 8(5): 1068 ~ 1076.
- 4 Mohit Uberol, Farhang Shadman. High-temperature removal of cadmium compounds using solid sorbents. Environ. Sci. Technol., 1991, 25: 1285 ~ 1289.
- 5 Uberoi M, Shadman F. Sorbents for removal of lead compounds from hot flue gases. AIChE. Journal, 1990, 36: 307 ~ 309.
- 6 A Ghosh Dastidar, S Mahuli et al. Selenium capture using sorbent powders: mechanism of sorption by hydrated lime. Environ Sci. Technol, 1996, 30: 447 ~ 452.
- 7 Wend JOL, Linak WP. Environmental control of toxic metal air emissions from the combustion of coal and wastes. Proceedings of symposium on energy engineering in the 21st century(SEE 2000), 9 ~ 13 January, Hong Kong: 1686 ~ 1690.
- 8 Hartmut Spliethoff, Ulrich Greul, Helmut Rüdiger et al. Basic effects on NO_x emissions in air staging and reburning at a bench-scale test facility. Fuel, 1996, 75: 560 ~ 565.
- 9 Linak W P, Peterson T W. Mechanisms governing the composition and size distribution of ash aerosol in a laboratory pulverized coal combustion. Twenty-first symposium(international) on combustion. the combustion institute, 1986. 399 ~ 410
- 10 Frandsen F, Dam-Johansen K, Rasmussen P. Trace elements from combustion and gasification of coal — an equilibrium approach. Progress in energy of combustion and science, 1994, 20: 115 ~ 138.
- 11 张智慧,胡俊玲,曾汉才,程俊峰. 用固体吸附剂控制燃煤重金属排放及其对 SO₂、NO_x 的影响. 燃料化学学报, 1998, 26(5): 486 ~ 491.