

固体吸附剂控制燃煤重金属排放的实验研究

刘晶,郑楚光,曾汉才,张军营,陆晓华(华中科技大学煤燃烧国家重点实验室,武汉 430074)

摘要:在滴管炉上进行了烟煤添加固体吸附剂的燃烧实验.研究了硫酸钙、石灰石、铝土矿 3 种吸附剂对重金属元素 Pb、Cd、Cu、Co、Ni 排放的控制,并采用形态逐级提取法,将排放颗粒物中重金属分为吸附态、离子可交换态、碳酸盐结合态、硫酸盐结合态和残渣态.从粗粒灰渣及细微粒子中重金属元素含量的分布和细微粒子中残渣态稳定形态含量增加 2 个方面说明添加吸附剂对煤中重金属的排放具有一定的捕获力.对不同的重金属,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.硫酸钙对 Pb、Cd、Cu 的排放有控制作用;石灰石对 Pb、Cd、Cu、Ni 的排放有控制作用;铝土矿对 5 种重金属元素的排放都有控制作用.吸附剂粒径越小,对重金属的吸附效果越好.

关键词:固体吸附剂;燃煤重金属排放;形态逐级提取法;滴管炉

中图分类号:X701.2 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2003)05-05-0023

Effects of Solid Adsorbents on the Emission of Heavy Metals During Coal Combustion

Liu Jing, Zheng Chuguang, Zeng Hancan, Zhang Junying, Lu Xiaohua (National Lab of Coal Combustion, Huazhong Univ. of Sci. & Tech., Wuhan 430074, China)

Abstract: Experiments were carried out on laboratory-scale pulverized coal combustion with different adsorbents. Three solid adsorbents (calcium sulfate, limestone and bauxite) were used to control the emission of heavy metals (Pb, Cd, Cu, Co, Ni) during coal combustion. Sequential extraction procedure was developed for partitioning of metals species in coal ash into five fractions: absorbable metals, exchangeable metals, metals bound to carbonate, metals bound to sulfate, residual metals. The adsorbents showed a certain adsorptive ability to heavy metals, and different adsorbent had different ability. It can be proved from the distribution of heavy metals between coarse ash residues and fine particles and also from the increment of stable speciation of heavy metals in fine particles. Calcium sulfate was effective sorbent for removal of Pb, Cd and Cu, limestone for removal of Pb, Cd, Cu, Ni, and bauxite for removal of these five heavy metals. Fine adsorbents have higher adsorptive ability than coarse adsorbents.

Key words: adsorbent; emission of heavy metals during coal combustion; sequential extraction procedure; drop-tube furnace

在煤燃烧中添加固体吸附剂来捕获重金属被广泛认为是一项有前景的技术,在金属蒸汽还未结核前,使有毒重金属与活化了的吸附剂进行吸附和化学反应,从而达到捕获或固化重金属元素的目的.国内外研究表明固体吸附剂对烟气中的重金属蒸汽的清除非常有效.吸附过程是一个包含有吸附、凝结、扩散和化学反应的复杂过程^[1~4].吸附剂的吸附效率与重金属元素种类、吸附剂特性、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^[5~7].目前,使用固体吸附剂对捕获重金属总量的研究较多,对控制过程中排放颗粒物的重金属的形

态研究较少.环境颗粒物中不同化学形态的重金属具有不同的环境化学行为,因此,环境颗粒物重金属元素的形态分配研究受到人们关注^[8,9].本文用形态逐级分离法^[10],对煤燃烧过程中加入硫酸钙、石灰石、铝土矿后小于 50 μm 的煤灰中 Pb、Cd、Cu、Co、Ni 5 种痕量重金属的不同形态作了研究,从粗粒灰渣及细微粒子中重金属元素含量的分布和细微粒子中残渣态稳定形态含量增加 2 个方面说明添加固体

基金项目:国家重点基础研究专项资金项目(G1999022212)
作者简介:刘晶(1974~),女,讲师,研究方向为燃煤污染与防治.

收稿日期:2002-11-28;修订日期:2003-04-14

吸附剂能减少重金属对环境的影响,初步探讨了这些固体吸附剂在煤燃烧过程中对重金属捕获的机理。

1 实验方法

1.1 滴管炉燃烧实验方法

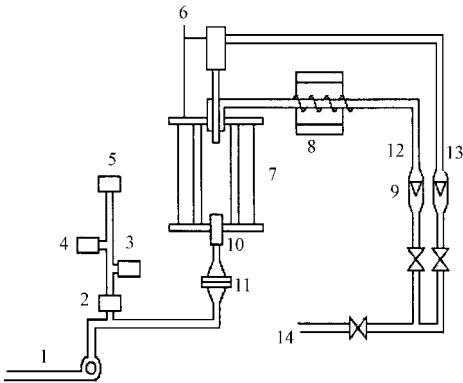
实验是在滴管炉中进行的,如图 1 所示.主炉是煤粉燃烧的核心装置,总长为1 m,内径

40 mm,用硅碳管作为加热元件.给粉采用振荡给粉器.吸附剂按 2 %比例和煤粉充分混合后,在一次风气流带动下,通过振荡器送入炉内,给粉量为 $0.3\text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$. 实验中采用的一次风率为 10 %~15 %,实验温度为 1250 ℃,炉内气氛采用氧化气氛.实验用煤为青山烟煤,工业分析及元素分析结果为: $N_{\text{daf}}, 1.43\%$; $S_{\text{d}}, 0.71\%$; $M_{\text{ad}}, 2.03\%$; $A_{\text{d}}, 31.96\%$; $V_{\text{daf}}, 26.24\%$; $FC_{\text{ad}}, 49.12\%$.

吸附剂有硫酸钙、铝土矿和石灰石,主要成分和结构参数见表 1. 由于煤粉在滴管炉内的停留时间很短,石灰石粉末直接喷入炉内后不能完全分解,因此预先在马弗炉内于 750 ℃下煅烧 1.5 h,使石灰石完全分解为 CaO 后再与煤粉混合送入炉内.

实验时,首先将加热系统升温至预先设定值,然后将一次风及煤粉送入,二次风经预热器预热,在主炉入口处与煤粉气流混合,再进入主炉炉膛.煤粉在主炉内受热后迅速升温,同时金属物质开始气化.

在不同工况下得到的煤灰样品用 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 消化后,用 SPECTRO 等离子体发射光谱仪(德国)测定重金属含量.在测定各样品时,同时测定标准参考物质煤飞灰 82201(中国科学院生态环境研究中心)中有关元素含量,以检验分析结果的可靠性.



1. 引风机 2. 气体干燥装置 3. O₂ 分析仪 4. SO₂ 分析仪 5. NO_x 分析仪 6. 给粉器 7. 主实验炉 8. 预热器 9. 流量计 10. 取样管 11. 取样盒 12. 一次风 13. 二次风 14. 风机

图 1 滴管炉实验装置示意图

1. flue gas 2. gas desiccator 3. O₂ analyzer 4. SO₂ analyzer 5. NO_x analyzer 6. coal feeder 7. furnace 8. air pre-heater 9. flowmeter 10. sampling tube 11. sampling box 12. primary air 13. secondary air 14. air

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

表 1 吸附剂成分与结构参数

Table 1 The composition and structural characteristics of adsorbents

吸附剂	主要成分/ %	BET 比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	总孔体积/ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	平均孔径/ nm
石灰石	CaCO_3 88.33 ; SiO_2 7.65 ; MgCO_3 3.41			
氧化钙	CaO 84.4 ; MgO 2.55 ; SiO_2 13.1	12.646	0.055172	16.33555
硫酸钙	CaSO_4 99	4.8179	0.013656	11.33788
铝土矿	Al_2O_3 73 ; SiO_2 16.5 ; Fe_2O_3 3.7	4.2114	0.016306	15.48699

1.2 重金属形态的逐级提取实验

在原煤中分别掺杂 2 %的粒径小于 $75\mu\text{m}$ 的硫酸钙、石灰石、铝土矿,燃烧后的灰渣筛出小于 $50\mu\text{m}$ 的细灰粒用于形态测定.称取样品 1.0 g,如表 2 所示,用逐级提取法进行形态分离实验.逐级提取的样品经离心分离取上清液测

定,残渣消化后测定.同时对样品中各元素总量进行测定,以验证形态分离数据的合理性.各级提取液和消化液用等离子体原子发射光谱法测定.

2 结果与讨论

2.1 灰中重金属的含量

表 2 形态逐级提取的条件

Table 2 Conditions of sequential extraction for speciation	
形态	浸取条件
吸附态	10 mL 亚沸水, 室温 1 h
离子可交换态	10 mL pH = 7.0 的 1 mol/L MgCl ₂ , 室温 1 h
碳酸盐结合态	10 mL pH = 5.0 的 1 mol/L NaAc-HAc, 室温 5 h
硫酸盐结合态	20 mL 5 mol/L 的 HCl, 煮沸 1 h
残渣态	HNO ₃ -HF-HClO ₄ 消化后, 1 mol/L HCl 定容

灰的分级采用筛分法,分为粒径大于 50 μm 和小于 50 μm 的两级.实验采用滤筒过滤烟气,滤筒并不能完全挡住亚微米颗粒,故有一部分亚微米颗粒随烟气进入了大气,不在本实验所收集到的灰中.如表 3 所示,由煤燃烧后的灰中重金属含量平均值大多小于添加了不同吸附剂的煤燃烧后灰中的重金属含量平均值,根据质量平衡原理,可说明添加吸附剂后,亚微米颗粒中的重金属减少了,即固体吸附剂使部分重金属转移到粗颗粒的灰中,这样就降低了排入大气中会成为飘尘的亚微米颗粒中的重金属含量,减少大气污染,由此说明利用固体吸附剂控制重金属排放是有效的.

表 3 添加 2 %不同吸附剂时煤灰中重金属元素的含量

Table 3 Content of heavy metals in coal ash after adding different sorbents							
吸附剂种类	吸附剂粒径/ μm	灰的粒径/ μm	灰中元素含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$				
			Pb	Cd	Cu	Co	Ni
原煤(未加吸附剂)		< 50	1.74	0.24	76.3	8.33	42.2
		> 50	1.68	0.21	77.8	6.23	36.7
硫酸钙	< 75	< 50	2.38	0.30	53.9	8.01	18.8
		> 50	2.88	0.25	198.9	6.53	24.9
	125 ~ 300	< 50	2.72	0.34	56.5	9.06	21.8
		> 50	1.04	0.19	139.4	5.39	24.4
石灰石	< 75	< 50	2.56	0.28	54.2	7.13	22.8
		> 50	1.32	0.27	204.0	7.10	85.2
	125 ~ 300	< 50	2.16	0.27	38.4	7.28	21.8
		> 50	1.54	0.14	53.5	3.91	17.4
铝土矿	< 75	< 50	1.80	0.30	59.5	9.39	160.4
		> 50	6.61	0.30	192.4	10.4	272.8

定义一个相对富集系数,用添加吸附剂后的灰中重金属平均含量除以原煤在相同工况下

燃烧的灰中的相应的重金属平均含量,即:

$$E_{xj} = [X]_j/[X]$$

[X]_j:添加吸附剂 j 后,灰中元素 X 的平均含量;[X]:原煤在相同工况燃烧后,灰中元素 X 的平均含量.若 E_{xj} > 1,表明该元素在添加吸附剂后,在实验收集到的灰中的含量比未加吸附剂时的灰中的含量高,根据质量守恒原理,没有收集到的亚微米灰粒中的该元素含量降低了,即达到控制重金属排放的目的.

如表 4 所示,硫酸钙对 Pb、Cd、Cu 的排放有控制作用;石灰石对 Pb、Cd、Cu、Ni 的排放有控制作用;铝土矿对 5 种重金属元素的排放都有控制作用.吸附剂粒径 < 75 μm 的富集系数比 125 ~ 300 μm 大,表明吸附剂粒径越小,对重金属的吸附效果越好.

表 4 各元素在添加不同吸附剂后的富集系数

Table 4 Enrichment coefficient of heavy metals after adding different sorbents						
吸附剂	粒径/ μm	富集系数				
		Pb	Cd	Cu	Co	Ni
硫酸钙	< 75	1.54	1.22	1.64	1.00	0.55
	125 ~ 300	1.10	1.18	1.27	0.99	0.59
石灰石	< 75	1.14	1.22	1.68	0.98	1.38
	125 ~ 300	1.08	0.91	0.60	0.77	0.50
铝土矿	< 75	2.46	1.33	1.63	1.36	5.49

2.2 添加吸附剂前后的煤灰中重金属的形态

重金属吸附态的相对含量见表 5 所示.表中数据表示重金属总含量以 100 % 计时,各种形态占重金属总量的百分数.表中数据已扣除了吸附剂的空白值.添加吸附剂后的煤灰中吸附态的重金属含量与原煤相似或略高.这说明重金属在煤灰表面存在某种程度的物理吸附作用,加吸附剂后,如果煤灰中吸附态含量增高,表明燃烧过程中元素高温挥发气化后在凝结过程中重金属的活性增加,但由于各元素吸附态只占重金属元素总量的很小一部分,因此影响相对较小,物理吸附作用不是主要的.

重金属离子可交换态的相对含量见表 6 所示.金属的离子可交换态含量与物理吸附态相似,也比较低.可交换态一般认为是由于吸附

—解吸作用的颗粒物表面的离子形态,是环境中具较高迁移活性的形态。

表 5 重金属吸附态的相对含量/ %

Table 5 Percentages of absorbable metals/ %

吸附剂	Pb	Cd	Cu	Co	Ni
硫酸钙	1.7	0.40	<0.1	0.40	3.4
石灰石	0.06	0.84	<0.1	0.38	3.2
铝土矿	<0.12	0	<0.1	0.26	4.8
未加吸附剂	<0.20	0	<0.1	0.30	2.6

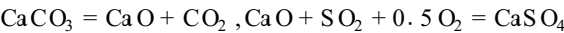
表 6 重金属离子可交换态的相对含量/ %

Table 6 Percentages of ion exchangeable metals/ %

吸附剂	Pb	Cd	Cu	Co	Ni
硫酸钙	<0.2		<0.10	0.30	9.6
石灰石	<0.06	0.42	<0.07	0.07	9.8
铝土矿	5.2	0.46	0.31	0.42	10.4
未加吸附剂	4.3	0.40	0.20	0.60	7.9

重金属碳酸盐结合态的相对含量见表 7 所示。在煤燃烧过程中,碳酸盐通常都已分解,但在烟气冷却过程中,部分碱性金属氧化物可能与烟气中的 CO₂ 作用形成极少量的碳酸盐,因此仍有少量碳酸盐结合态重金属存在。添加石灰石后,Pb、Co、Ni、Cu 等金属的碳酸盐结合态降低较明显,这是因为 CaO 与 CO₂ 反应生成 CaCO₃,易于其它金属的氧化物与 CO₂ 反应,即较其它元素更易生成碳酸盐。添加铝土矿后,各元素碳酸盐结合态含量也低于原煤,是因为这些元素与铝土矿反应生成了稳定化合物,所以碳酸盐结合态含量就低。而添加 CaSO₄ 后多数金属的碳酸盐结合态与原煤相比变化不大,这可能是因为 CaSO₄ 高温下比较稳定。

重金属硫酸盐结合态的相对含量见表 8 所示。在燃烧后的煤灰中,除吸附态外,以化合物的形式存在的金属元素除碳酸盐,还有多种金属硫酸盐、磷酸盐、氯化物等。由于煤燃烧过程中产生 SO₂,而部分微量金属元素对 SO₂ 转化为 SO₃ 的反应有一定催化作用,重金属元素就有形成金属的硫酸盐结合态的可能性。如目前使用的喷钙脱硫的原理就是:



原煤与添加吸附剂后的硫酸盐含量,显著

高于吸附态和碳酸盐结合态说明了这一点。在 3 种吸附剂中,石灰石使多数金属的硫酸盐结合态含量增加,硫酸钙和铝土矿则使多数金属的硫酸盐结合态含量减少。

表 7 重金属碳酸盐结合态的相对含量/ %

Table 7 Percentages of metals bound to carbonates/ %

吸附剂	Pb	Cd	Cu	Co	Ni
硫酸钙	7.8	2.7	11.1	2.8	18.2
石灰石	3.2	1.3	2.1	1.8	8.7
铝土矿	6.8	2.3	7.1	1.6	7.5
未加吸附剂	8.2	2.1	10.5	2.9	23.7

表 8 重金属硫酸盐结合态的相对含量/ %

Table 8 Percentages of metals bound to sulfates/ %

吸附剂	Pb	Cd	Cu	Co	Ni
硫酸钙	28.2	25.9	31.8	16.5	19.7
石灰石	46.0	45.0	25.0	30.4	29.0
铝土矿	57.0	35.2	24.0	19.0	23.0
未加吸附剂	47.4	40.5	23.1	23.9	29.0

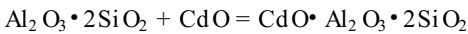
重金属残渣态的相对含量见表 9 所示。在煤灰中重金属元素的多种形态中,吸附态、离子可交换态与碳酸盐结合态是活性较大、有较大迁移能力的形态。在水和酸雨作用下,能以可溶态金属进入水系。而残渣态元素在环境中表现出高的稳定性,随电厂冲灰水和降雨过程,仍以颗粒物形式向土壤、河流悬浮物或底泥迁移。对大多数重金属而言,加入吸附剂后的残渣态中的重金属含量高于原煤中的含量。说明添加的吸附剂在燃烧过程中与重金属发生了化学反应,生成了既不溶于水也不溶于酸的稳定化合物。CaO 可用于从热烟气中除去气体硫化物,还具有较强的吸附 Se 的能力^[11,12]。本实验添加石灰石后,残渣态中 Cd、Cu 和 Co 含量减少,具体原因有待进一步研究。

表 9 重金属残渣态的相对含量/ %

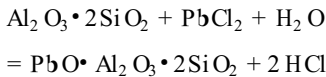
Table 9 Percentages of residual metals/ %

吸附剂	Pb	Cd	Cu	Co	Ni
硫酸钙	61.8	70.9	57.0	79.8	49.0
石灰石	51.0	52.5	60.6	67.3	49.6
铝土矿	31.0	62.0	68.0	78.5	54.0
未加吸附剂	39.3	56.9	66.2	72.1	36.7

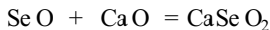
吸附剂内存在多个活性位,如 SiO_2 , Al_2O_3 , CaO 等,这些活性位在高温下可以与重金属化合物反应生成稳定的晶体和玻璃体。活性中心与重金属化合物分子的相互作用取决于重金属的化学性质,另外这些活性位的分布也是不均匀的,所以各重金属化合物对活性位的竞争具有选择性。对不同的重金属,各吸附剂所表现出的吸附能力也不同,这主要与吸附剂组分,吸附剂粒径,粒径分布,表面积的大小,及活性位的多少等因素有关系。加入铝土矿后,吸附剂与金属 Cd 的反应为^[13]:



与金属 Pb 的反应为^[14]:



石灰石做吸附剂捕获 Se 的反应机理为^[15]:



因此加入吸附剂后对本文所述的金属元素可能也有类似的化学作用发生。

3 结论

(1) 硫酸钙对 Pb 、 Cd 、 Cu 的排放有控制作用;石灰石对 Pb 、 Cd 、 Cu 、 Ni 的排放有控制作用;铝土矿对 5 种重金属元素的排放都有控制作用。吸附剂粒径越小,对重金属的吸附效果越好。对不同的重金属,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。

(2) 添加吸附剂后,在细灰粒中多数金属残渣态的含量增加,使有较大迁移能力的形态减少。残渣态元素在环境中表现出高的稳定性,不以可溶态金属进入水系。添加的吸附剂在燃烧过程中与重金属发生了化学反应,生成了既不溶于水也不溶于酸的稳定化合物。从细微粒子中残渣态稳定形态含量增加也说明了添加固体吸附剂能减少重金属对环境的影响。

参考文献:

- 1 Punjak W A, Uberoi M, Shadman F. High-temperature adsorption of alkali vapors on solid sorbents. *AIChE. Journal*, 1989, **35**: 1186 ~ 1194.
- 2 Wu B. Multi-functional sorbents for the removal of sulfur and metallic contaminants from high-temperature gases. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**(6): 1660 ~ 1665.
- 3 Jyh-Cherng Chen, Ming-Yen Wey, Zhen-Shu Liu. Adsorption mechanism of heavy metals on sorbents during incineration. *Journal of Environmental Engineering*, 2001, (1): 63 ~ 69.
- 4 Wend J O L, Linak W P. 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.
- 5 Biswas P, Wu C Y. Control of toxic metal emissions from combustor using sorbents: A review. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1998, **48**: 113 ~ 127.
- 6 Gullett B K, Raghunathan K. Reduction of coal-based metal emissions by furnace sorbent injection. *Energy & Fuels*, 1994, **8**(5): 1068 ~ 1076.
- 7 程俊峰, 韩军, 刘迎晖, 曾汉才. 分级燃烧中固体吸附剂对痕量金属排放的影响. *环境科学*, 2001, **22**(6): 34 ~ 38.
- 8 陆晓华, Ali A, 刘汉珍. 燃煤电厂排放颗粒物中重金属形态的研究. *环境化学*, 1996, **15**(4): 338 ~ 342.
- 9 刘晶, 陆晓华, 郭欣, 郑楚光. 煤中痕量砷和汞的形态分析. *华中理工大学学报*. 2000, **28**(7): 71 ~ 73.
- 10 Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 1979, **51**(7): 844 ~ 850.
- 11 张军营, 任德贻, 钟秦等. 固硫剂对煤燃烧过程中硒挥发性的抑制作用. *环境科学*, 2001, **22**(3): 100 ~ 103.
- 12 张军营, 任德贻, 钟秦等. CaO 对煤中砷挥发性的抑制作用. *燃料化学学报*, 2000, **28**(3): 198 ~ 200.
- 13 Uberoi M, Shadman F. High-Temperature Removal of Cadmium Compounds Using Solid Sorbents. *Environ. Sci. Technol.*, 1991, **25**(7): 1285 ~ 1289.
- 14 Uberoi M, Shadman F. Sorbents for Removal of Lead Compounds from Hot Flue Gases. *AIChE Journal*, 1990, **36**(2): 307 ~ 309.
- 15 Ghost-Dastidar A, Mahuli S, Agninetri R. Selenium Capture Using Sorbent Powders: Mechanism of Sorption by Hydrate Lime. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, **30**(2): 447 ~ 452.