

电厂燃煤飞灰中重金属富集规律的实验研究*

晏 蓉 欧阳中华 曾汉才

(华中理工大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要 研究了电厂燃煤排放的 4 级粒径不同的飞灰中铜、钴、铅、镍、铬、镉、砷、铍的含量及其分布。发现大多数金属在粒径 $1\ \mu\text{m}$ 左右的细微粒子中有富集特性, 其变化趋势与不同飞灰的孔隙特性变化一致, 即随飞灰粒径的减小, 飞灰的比表面积和孔体积增大, 飞灰中金属的浓度也增多。同时比较了 2 种工况下金属在飞灰中的不同分布, 分析了影响飞灰富集特性的各种因素, 如飞灰的孔隙特性、燃烧工况、化学吸附作用、矿物质的汽化-凝结作用等, 并对其富集作用机理进行了初步探讨。

关键词 煤飞灰, 金属, 污染, 细微粒子。

燃煤电厂排放的大量粉尘, 尤其是亚微米颗粒中富集了大量重金属, 它们在环境和生物体内的含量和行为已越来越受到人们关注^[1]。重金属不能为微生物所降解, 却能在生物体内富集, 并可能转化为毒性更强的金属有机化合物, 因此金属污染的威胁性很大。本文考察了青山电厂 5[#] 炉在 2 种工况下燃烧时排放 4 种粒径不同的飞灰中 8 种金属的含量及其分布状况, 获得电厂燃煤飞灰中重金属的不同富集规律, 并对其富集机理进行了初步探讨。

1 实验部分

1.1 样品采集

采用机械工业委员会设计研究院和河北省承德市仪表厂联合试制的 GLF86 型高浓度粉尘分级仪进行飞灰样品采集。可直接在高温烟气中采样, 同时将粉尘分为粒径不同的 4 级。前两级为冲击器, 利用尘粒惯性将其分开, 第 3 级为旋风除尘器, 第 4 级为玻璃纤维滤筒。采样量大, 每级可收集尘样 3 g 供化学分析。

采样过程遵从等速取样。抽气点以等截面环布点, 根据烟气流速和采样头直径, 按工况计算抽气量, 且每次测定保持抽气量不变, 以改变采样头直径来维持等速。

1.2 分析测试方法

试验煤种为青山烟煤, 其工业分析结果见表 1。

表 1 青山烟煤工业分析结果(W/W, %)

煤种	W ^t	A ^t	V ^t	C ^t
青山烟煤	1.93	34.41	18.53	45.13

各煤样平均粒径用扫描电镜测量。灰样及原煤用 HNO_3 、 HF 和 HClO_4 溶解后, 石墨炉原子吸收光谱法测定 Cu、Co、Ni、Pb、Cd 等元素含量, 等离子体光谱法测定 Be 的含量, Cr 用 X 射线荧光法测定。各灰样的比表面积、孔体积和孔径大小由美国 Micromeritics 公司 ASAP20-00 型比表面分析仪测定。

1.3 实验工况

在青山电厂 5[#] 炉上试验了 2 种工况, 分别收集了灰样。

工况 1: 锅炉蒸发量 200—210 t/h, 压力 = 10.1 MPa, 蒸汽温度为 502℃。炉内气氛 $\text{CO}_2 = 17.76\%$, $\text{O}_2 = 1.29\%$, $\text{CO} = 0.12\%$, 故 α 为 1.06, 炉内温度为 1323℃。以上数据分别采用 9003 型烟气分析仪和光学高温计测量。可知炉内缺氧, 呈还原性气氛。

工况 2: 锅炉蒸发量 170 t/h, 压力为 9.85 MPa, 蒸汽温度 506℃, 炉内气氛 $\text{CO}_2 = 13.2\%$, $\text{O}_2 = 6.17\%$, $\text{CO} = 0.0136\%$, 由此可知, $\alpha = 1.4$, 炉内氧气充足, 呈氧化性气氛, 炉

* 国家攀登计划资助课题

通信联系人: 晏蓉

收稿日期: 1995-09-08

内平均温度 $t=1261^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果和讨论

2.1 原煤及灰样中金属含量

4 级灰样由粗到细编号为 No. 1、No. 2、No. 3、No. 4, 灰样及原煤中 8 种元素见表 2。

用扫描电子显微镜测得工况 1 时采集得到的 4 种灰样的平均粒径列于表 3。

从表 2 可见, 所研究 8 种金属在煤和灰样

中含量差别较大。灰中金属含量普遍高于原煤, 且随粒径减小(表 3), 金属有明显富集趋势, 特别是在第 4 级灰样中含量剧增(As 除外)。为了更清楚说明问题, 用各级灰样中元素含量除以原煤中相应元素含量, 得 $E_{xj}=[X]_j/[X]_0$ 。

其中 E_{xj} 为相对富集系数;

$[X]_j$ 为编号为 j 的元素浓度 $1 \leq j \leq 4$;

$[X]_0$ 为原煤中元素浓度。

由此得表 4。

表 2 原样及灰样中元素含量($\mu\text{g/g}$)

试样	Cu	Co	Pb	Ni	Cd	Cr	As	Be
原煤	27.5	8.5	20.9	13.9	0.19	36.8	14.5	3.1
工况 1	No. 1	18.5	12.5	12.0	0.11	92.9	811	5.9
	No. 2	50.5	10.0	12.0	0.40	80.0	836	6.2
	No. 3	78.2	13.9	22.8	0.87	139.0	823	7.2
	No. 4	195	47.0	139	1.43	366	1020	12.3
工况 2	No. 1	62.2	63.7	12.4	0.4	26.9	867	5.5
	No. 2	74.7	34.3	15.6	0.35	27.8	916	6.2
	No. 3	81.3	39.7	25.4	0.32	20.3	884	8.2
	No. 4	82.1	136	74.2	0.47	45.3	873	10

表 3 第 1 工况灰样平均粒径(μm)

级别	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
粒径	11.2	6.0	1.7	0.8

2.2 各级灰粒的比表面积与孔体积分析

将工况 1 时采集到的 4 种灰样进行比表面积和孔体积测试, 结果列于表 5。

表 4 各元素在各级灰样中富集系数

试样	Cu	Co	Pb	Ni	Cd	Cr	As	Be
工况 1	No. 1	0.67	1.47	0.57	2.98	0.57	2.52	55.9
	No. 2	1.84	1.18	0.57	4.03	2.11	2.17	57.7
	No. 3	2.84	1.64	1.05	7.19	4.50	3.78	56.8
	No. 4	7.09	5.53	6.67	20.8	7.53	9.95	70.3
工况 2	No. 1	2.26	7.49	0.59	5.73	2.11	0.73	59.8
	No. 2	2.72	4.04	0.75	5.30	1.84	0.76	63.2
	No. 3	2.96	4.67	1.22	5.85	1.68	0.55	61.0
	No. 4	2.99	16.0	3.55	7.12	2.47	1.23	60.2

由于金属原子半径多在 $1-2\text{\AA}$ 之间, 其形成的分子尺寸一般在 $10-20\text{\AA}$ 。根据物理吸附原理, 一定孔径的孔对尺寸与其相近的分子吸附力最强。因此表 5 中所列小孔体积和小孔面积可以代表灰样对所研究金属及其化合物的物理吸附力的强弱。从表 5 可见随灰样粒径减小, 其面积和体积数值均增大, 第 4 级有一个突跃。

表 5 灰样比表面积和孔体积

试样	BET 面积 (m^2/g)	总孔体积 (ml/g)	小孔体积 ¹⁾ (ml/g)	小孔面积 ¹⁾ (m^2/g)
No. 1	5.1975	0.004983	0.000702	1.266
No. 2	4.1462	0.004967	0.000799	1.451
No. 3	4.0057	0.006254	0.001002	1.819
No. 4	80.150	0.094400	0.014204	25.26

1) 指孔径在 $20-26\text{\AA}$ 的孔

2.3 实验工况下各金属存在形态

关于飞灰粒子形成机理,一般认为大颗粒(1—10 μm)是碳表面爆裂形成^[2],而细小颗粒(<0.6 μm)的形成一般用汽化-凝结机理解释。因此研究实验工况下各金属存在的形态将有助于分析其在飞灰中的富集规律性。

在工况 1 时测得的炉内气氛还不能代表决定金属形态的真实气氛条件。据 M. Neville^[4]等人研究结果,凝聚均发生在燃烧碳粒周围,亚微米颗粒的高浓度区也在燃烧碳粒周围。因此,正在燃烧的碳粒周围气氛,及一定浓度 CO_2 (小于 17.76%, 高温下 CO_2 与残余碳反应 $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$), 相当浓度的 CO 和较低浓度的氧,是决定金属存在形态的真实气氛。在 1323 $^{\circ}\text{C}$ 下各金属稳定存在的可能形态为: Cu: Cu_2O (熔融)、Cu(熔融)、 CuCl_2 (气态); Cr: Cr_2O_3 (固)、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (固)、 CrCl_3 (气态); Pb: PbO(熔融); As: As_2O_3 (气); Co: CoSO_4 (熔融)、 CoCl_2 (气); Ni: NiSO_4 (熔融)、 NiCl_2 (气); Cd: CdO(固)、 CdCl_2 (气); Be: BeO(固)、 BeCl_2 (气)。

此外,在相对较高的 CO 浓度下,Co、Cr、Cu、Ni 可形成羰基配位化合物 $\text{M}(\text{CO})_n$, M 代表金属, $n = 1-6$ 。在工况 2 时炉温降为 1261 $^{\circ}\text{C}$, 此时除 Cu_2O 为固态外,其余形态不变。

一般认为,汽化了的矿物质(约占 1%)在气相环境冷却时均匀凝聚成极小的灰粒;熔融状态的矿物质冷却时再凝结成较大的颗粒。由于它们都是流动相,趋向于在有较大吸附表面的细微粒子上沉积或被吸附,表现出在细微粒子上的富集趋势。

2.4 飞灰中重金属富集规律性评价

实验煤种的 $A^f = 34.41\%$, 为准确评价飞灰对金属的富集特性,应扣除可燃值的影响。即表 4 中富集系数大于 2.9%(100/34.41)的飞灰才真正表现出对金属有富集特性。由表 4 可知,工况 1 时,Cu、Co、Pb、Be 均只在第 4 级飞灰中富集;Cr、Cd 在第 3、4 级飞灰中均富集;Ni 和 As 在 4 级飞灰中均富集,其中 As 表现独特,在灰中富集系数很大,且随粒径减小富集系数

增大的趋势不很明显。工况 2 时,Cr、Cd 表现出在 4 级灰样中均不富集;Co 在 4 级灰中分布均匀,只在第 4 级中稍有富集;Pb、Be、Ni、As 的分布变化不大。

从表 4 还可见,无论某级灰粒是否对某种金属有富集特性,一般都表现出随粒径减小,金属富集系数增大(As 除外),特别在第 4 级灰中有突跃。这一变化趋势与表 5 所示灰样比表面特性相一致。这表明物理吸附是导致灰粒对金属及其化合物有富集特性的作用之一。同时起作用的可能还有气态和熔融态金属化合物与灰粒的化学作用(范德华力或灰粒中主要成分 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 等与其反应)、均相凝聚等,同时金属的存在形态更是影响其分布的重要因素。

在 2 种工况下均可见飞灰对 As 有强富集,且细微粒子不占优势,表明此时物理吸附不是飞灰富集 As 的主要因素,更可能是化学作用最大。由于在试验温度下,As 化合物都已汽化,它们充分与各种粒径飞灰相结合,可与灰粒中的主要成分,如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O 等发生化学反应。游离的 As 化合物冷却时均相凝聚成极细小的灰粒。表现出 4 级灰粒均对 As 有强富集作用。Ni 化合物在 4 级灰粒中也均富集。但与 As 不同的是,粒径越小的飞灰对 As 的富集系数越大。特别在工况 1 下,温度更高,Ni 化合物更易蒸发,还原性气氛也使 CO 含量增大,气态 $\text{Ni}(\text{CO})_n$ 生成越多,导致其富集于细微粒子中。

Cu 化合物在不同工况时分布不同,主要因为第 2 工况时温度较低(低于 Cu_2O 熔点),Cu 的主要稳定形态 Cu_2O 仍为固态,蒸发凝聚过程不突出,碎裂机理起主要作用,此时 Cu 在 4 级灰粒中分布均匀。Cr、Cd 在第 2 工况时表现出在 4 级灰样中均不富集,因为 2 者均以固态氧化物存在,趋向于富集在颗粒较大的灰渣中。而在高温还原性气氛下(工况 1),金属蒸发量更多,细微粒子浓度也越多,Cr 还可以形成 $\text{Cr}(\text{CO})_n$ 化合物,导致其在细微粒子上富集。

Co 在还原性气氛(工况 1)时,与较大量 CO

生成气态羰基化合物,富集于细微粒子中。工况 2 时,Co 生成羰基化合物可能性减小,在各级灰样中富集系数却明显增大,此时 Co 主要以熔融的 CoSO_4 或 CoO 形式存在,碎裂机理和化学吸附可能起了主要作用。实验工况的变化对 Pb、Be 的分布影响不大,均表现出在细微粒子中有富集。

3 结语

飞灰对重金属的富集特性受多种因素影响。

(1) 飞灰的孔隙特性决定其物理吸附力的大小,大多数金属在灰中富集趋势与灰粒的孔隙特性变化趋势一致,表明物理吸附是影响飞灰对金属富集特性的重要因素。特别是粒径小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的粒子有大量的小孔体积和小孔面积,易发生毛细凝聚现象,表现出细微粒子富集性的突跃。

(2) 燃烧工况直接影响金属及其化合物的形态,故而影响金属在飞灰中的分布。一般高

温和还原性气氛有利金属挥发或生成气态羰基化合物,细微粒子浓度也增多,表现出金属在细微粒子中的富集。当然高温下气态金属化合物组成较复杂,有不同程度的聚集,这有待进一步探讨。

(3) 气态矿物质冷却时均相凝结并不总是发生,As 的分布表明可能存在的化学吸附作用也是影响金属分布的重要因素。

由于大多数金属在细微粒子($\leq 1\text{ }\mu\text{m}$)上有富集特性,而这种细微粒子难以被除尘器有效地截获,且可以直接进入人体肺部,对生物体和环境造成极大危害。因此研究其控制及防治方法并制定相应排放标准迫在眉睫。

参 考 文 献

- 1 Marcal Pires and Elba Caleoso Teixeira. FUEL. 1992, 71 (10) 1093
- 2 Larry L. Baxter. Combustion and Flame. 1992, 90(3): 170-184
- 3 Menallan M J, Yunck G J, Elliott J F. Combustion and Flame. 1981, 79(1): 42-60
- 4 Neville M, Quann R J, Haynes B S, and Ssrofim A F. 18 th International Symposium on Combustion, 1981

1992—1993 年中国自然科学核心期刊

国际核心期刊研究会中国自然科学核心期刊研究课题组不久前公布的“1992—1993 年中国自然科学核心期刊”300 种,这是根据国家标准“GB/T13745—92”规定的学科分类标准,优选 300 种中国出版的各学科代表性期刊,对它们在 1992、1993 年所发表的论文,使用

“引文法”进行客观统计后得到结果。与环境科学学科专业相关的核心期刊名单,按被引用频次从高到低的顺序列于下表。该表中空缺名次为其他学科核心期刊,被引用频次相同者名次相同。《环境科学》名列核心期刊第 22 名。

- | | | |
|-------------|---------------|--------------|
| 1 中国科学 | 50 中国环境科学 | 68 海洋科学集刊 |
| 2 科学通报 | 53 沉积学报 | 69 地震工程与工程振动 |
| 8 海洋学报 | 53 地震地质 | 69 石油与天然气地质 |
| 9 大气科学 | 54 地球物理学报 | 70 气象科学 |
| 13 海洋与湖泊 | 54 气象 | 70 地球科学 |
| 20 气象学报 | 55 地质论评 | 71 天文学进展 |
| 21 天文学报 | 55 高原气象 | 71 中国区域地质 |
| 22 环境科学 | 55 海洋地质与第四纪地质 | 72 地震学报 |
| 23 地质科学 | 57 海洋通报 | 72 黄渤海海洋 |
| 25 地理学报 | 58 长春地质学院学报 | 72 矿物学报 |
| 27 生态学报 | 58 热带气象 | 72 紫金山天文台台刊 |
| 44 环境科学学报 | 59 地球化学 | 73 地层学杂志 |
| 44 天体物理学报 | 61 地理科学 | 73 环境科学丛刊 |
| 46 青岛海洋大学学报 | 61 海洋湖泊通报 | 73 环境污染与防治 |
| 47 海洋科学 | 61 自然资源 | 73 空间科学学报 |
| 47 岩石学报 | 62 热带海洋 | 73 南极研究 |
| 48 土壤学报 | 63 冰川冻土 | 73 上海天文台年刊 |
| 49 地质学报 | 64 第四纪研究 | 73 云南天文台年刊 |
| 49 台湾海峡 | 66 生态学杂志 | 73 中国地震 |
| 50 地理研究 | 67 东海海洋 | 73 中国沙漠 |

exhaust pipe was mixed with different catalysts to form dry samples. TG-DTA method was applied to investigate the combustion-supporting performance of different catalysts. It has been found that the dust combustion temperature $T_{\max}$ was greatly lowered when catalysts were used. The combustion-supporting performance of catalysts was ordered as following: $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ag}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and had a certain correlation to the $-\Delta H$ of metal oxide. With the increasing of $-\Delta H$, a minimum $T_{\max}$ can be observed.

Key words: soot combustion, catalysts, TG-DTA method.

Microbial Degradation of Phthalic Acid Esters (PAEs). Wang Jianlong and Qian Yi (Department of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(6), 1995, pp. 26–28

Microorganisms capable of degrading di-n-butyl phthalate (DBP) were isolated from coke-plant wastewater treatment plant sludge by enrichment and acclimation shaking culture, and purified by successive streak transfer on agar-plate medium. The time course of DBP degradation by different strains was investigated and compared. The growth characteristics and the kinetics of DBP biodegradation were studied by shaking flask test. The experimental results show that the DBP degradation can be described by Monod equation with μ_m and K_s being 0.4 h^{-1} and 28 mg/L , respectively.

Key words: dibutyl phthalate (DBP), microbial degradation, coke-plant, wastewater.

Study on the Metal Pollutant in Fly Ash from Coal Combustion of Power Plant. Yan Rong et al. (State Key Lab on Coal Comb. HUST, Wuhan 430074); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(6), 1995, pp. 29–32

The contents of 8 metals in fly ashes with different sizes from coal combustion in 5# boiler of Qinshan Power Plant have been determined, the pore and surface properties of the fly ashes have also been studied. It was found that the smaller the particle is, the bigger the surface of pores and the contents of metal compounds become. Both high temperature and reducing atmosphere accelerate the enrichment of heavy metals in fine particles. The different rules in metal compounds

distribution of the ability of absorption and the condensation of vapor have been discussed.

Key words: fly ash, metal compounds, pollution, fine particle.

Experimental Study on the Collection of High Specific Resistivity Dusts by V-shaped Collecting Electrodes. Li Jie and Liu Linmao (Dept. of Environ. Sci., Northeast Normal University, Changchun 130024); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(6), 1995, pp. 33–35

The use of 45 to 90 degree angled V-shaped collecting electrodes in a transverse arrangement to change the configuration of collecting electrodes in an electrostatic precipitator was found to effectively separate free ions in space from charged dust particles and to reduce the current density on dust layers so that the high specific resistivity dusts with a resistivity of 10^{11} to $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ could be collected. By carrying out simulated experimental study, the distribution of current density on electrodes was given for clean electrodes covered with dielectric materials of different resistivities, which were V-shaped at an angle changing between 45 and 90 degree.

Key words: electrostatic precipitator, high specific resistivity dust, current density.

Environmental Conflict Analysis and Its Application in Environmental Planning and Management: Siting of Public Facilities. Lin Wei et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(6), 1995, pp. 36–39

Siting of hazardous waste treatment facilities was exemplified to make an in-depth discussion on how to deal with the environmental conflicts occurred in siting public facilities (or those not in my backyard), to identify the possible solutions to this problem, and to discuss the existence, solitariness, Pareto optimality and fairness of a solution, as well as the validity of preventing false information from being reported. On this basis, two kinds of more complicated conflicts in siting were discussed and the basic considerations that should be taken to develop a solution were suggested.

Key words: conflict analysis, environmental planning and management, public facilities siting, environmental conflict.

Theory on the Functional Values of Natural Resources. Yu Liansheng et al. (Dept. of Environ.