

固硫剂对煤燃烧过程中硒挥发性的抑制作用

张军营¹, 任德贻², 钟秦¹, 徐复铭¹, 张衍国³, 尹金双⁴ (1. 南京理工大学化工学院, 南京 210094, E-mail: jychang 63 @263 .net; 2. 中国矿业大学(北京校区) 资源开发工程系, 北京 100083; 3. 清华大学洁净煤燃烧中心, 北京 100084; 4. 核工业北京地质研究总院, 北京 100029)

摘要: 为了解煤中硒在燃烧过程中的动态, 煤中可交换阳离子含量对煤中硒挥发性的影响, 以及固硫剂对煤中硒挥发性的抑制作用, 将煤样进行了逐级化学提取实验、燃烧实验、硒抑制实验、X 射线衍射分析以及原子荧光光谱分析。实验结果表明, 煤在 815℃ 下燃烧, 煤中 97% 以上的硒挥发。在中低温度下煤中可交换阳离子含量影响硒的挥发性。模拟固定床燃烧试验, 815℃ 下 CaO 对煤中硒挥发性的抑制率范围在 11.6% ~ 50.7%, 平均为 36.0%。小型循环流化床燃烧试验, 加入 CaO 后硒在不同粒级流化床灰中配置明显发生变化, 细粒飞灰中硒含量明显降低, < 0.0308 mm 飞灰中硒含量从 241 mg·kg⁻¹ 降到 10 mg·kg⁻¹。烟道灰中硒含量降到 1/4 以下, 烟道喷淋水中硒含量降低了 2 个数量级。循环流化床燃烧, CaO 对硒挥发性的抑制作用更加明显。固硫剂不仅可以固硫, 而且对硒的挥发性也有一定的抑制作用。

关键词: 硒; 煤燃烧; 污染性抑制; 循环流化床

中图分类号: X701 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2001)03-04-0100

Retention of Selenium Volatility Using Lime in Coal Combustion

Zhang Junying¹, Ren Deyi², Zhong Qin¹, Xu Fuming¹, Zhang Yanguo³, Yin Jinshuang⁴ (1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China E-mail: jychang 63 @263 .net; 2. China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China; 3. Clean Coal Combustion Center, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 4. Beijing Geology Research Academy of Nuclear Industry, Beijing 100029, China)

Abstract: For understanding the volatility of selenium, the effect of the contents of exchangeable cations of coal on it, and the retention of selenium using CaO in coal combustion, the sequential chemistry extraction, the fixed bed and circulating fluidized bed (CFB) combustion, X ray diffraction (XRD) and atomic fluorescence spectrometry (AFS) were undertaken. The results showed that the volatility of selenium was more than 97% in coal combustion at 815℃, and the volatility of selenium was affected by the content of exchangeable cations of coal in low-middle temperature. It was identified that lime can restrain the volatility of selenium. In fixed bed combustion of coal, the retention rates of selenium volatility were between 11.6% and 50.7% using lime. In circulating fluidized bed combustion of coal, partitioning of selenium changed very much in ash of different size fraction between without lime and with lime. Comparing with combustion without lime, the content of selenium in ash from chimney was less than fourth times and that in leaching water from chimney decreased by two orders of magnitude using lime. Retention of selenium volatility using lime is so effective in coal combustion, especially in CFB combustion of coal.

Keywords: selenium; coal combustion; pollution retention; circulating fluidized bed combustion

中国陕西安康、湖北恩施等地富硒石煤的利用, 都曾发生过人、畜硒中毒事件^[1,2]。硒是燃煤的标识元素之一^[3]。Nriagu 等(1988)估算全球燃煤火电工业排放的硒量达 108 ~ 775 t/a, 其它工业及民用燃煤排放的硒量达 792 ~ 1980 t/a, 占人为硒排放量的 50% 以上^[4]。美国国家环保局从 1998 年开始要求火电厂必须报告每年有毒物质

的排放量, 其中包括硒^[5]。国外近几年对硒挥发性的控制作用进行了研究^[6,7]。Clemens 等(1999)分析新西兰高碱性亚烟煤中硒的挥发性, 800℃

基金项目: 国家自然科学基金资助重点项目(49632090)
作者简介: 张军营(1963~), 男, 博士后, 副教授。主要研究方向为燃煤有毒微量元素污染与控制技术。
收稿日期: 2000-10-19

~950℃流化床燃烧,煤灰中有51%~58%的硒残留.煤中硒的挥发性明显低于其它煤,这是由于煤灰中CaO含量高达55.12%,CaO抑制了硒的挥发.但在1250℃~1500℃高温锅炉中燃烧,硒大部分挥发,仅有19%残留.说明CaO对硒挥发性的抑制明显受温度的控制^[8].

1 实验方法

逐级化学提取:将煤样破碎到60目以下,取煤样10g,加30ml 1mol/L NH₄Ac溶液,充分搅拌,室温下静置24h,然后过滤,测定滤液中Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、K⁺含量.

燃烧实验:将破碎到60目的煤样200g在设定的温度下燃烧1h,燃烧后煤灰进行硒含量测定.

循环流化床燃烧模拟试验在清华大学洁净煤燃烧中心进行.该实验台由流化床锅炉本体、气固分离装置、送风系统以及能量回收系统组成.流化床锅炉本体主要包括燃烧室、布风板、进料系统及排渣系统;气固分离装置采用旋风筒形式;能量回收系统包括燃烧室内的受热面、对流蒸汽受热面、对流式省煤器以及在烟气通道内的蒸汽过滤器.将煤破碎到10mm以下,每次试验用煤样50kg左右.燃烧不加固硫剂和加固硫剂各1次.固硫剂CaO加入量Ca:S当量比为2:1.为保证测量结果的可靠性,试验选用石

英砂作床料.先将燃烧室中床料加热到较高温 度,然后加入煤充分流化燃烧.燃烧过程中床底 温度950℃左右,流化床循环温度800℃~ 850℃.烟道温度200℃左右.烟气洗涤水流量为 0.004327m³/min,加煤速度0.44kg/min.

硒的含量用原子荧光光谱法测定.

2 结果及讨论

2.1 煤中硒在燃烧过程中的动态

对贵州4种煤样进行了燃烧实验,不同燃 烧温度下煤中硒的挥发率见表1.550℃下大部 分煤中硒的挥发率超过80%,815℃下燃烧,煤 中硒的挥发率高于97%,950℃下煤中硒完全 挥发.孙景信等(1986)进行静态燃烧实验, 750℃下75%以上的硒挥发^[9].Finkelman等 (1990)分析Argonne煤时,550℃下煤中硒的挥 发率达80%~95%^[6].Rizeq等(1994)分析认 为,煤中硒在800℃以上温度下几乎完全挥 发^[10].硒是煤中最易挥发的元素之一.Frandsen 等(1994)根据Gibbs自由能最小化原则对烟煤 中微量元素的转化形态进行了热力学计算.在 标准氧化条件下(Se/O体系),温度不超过 345K,有固态的SeO₂存在;温度高于345K,以 气态SeO₂存在.1300K~2000K温度下,部分气 态SeO₂转化为气态SeO;温度继续升高,有气 态元素Se出现^[11].

表 1 不同温度下燃烧煤中硒的挥发率

Table 1 Percent selenium volatilized in coal combustion at different temperature

样品	产地	煤中硒含量 /mg·kg ⁻¹	550℃燃烧产物中		815℃燃烧产物中		950℃燃烧产物中	
			硒含量	挥发率/%	硒含量	挥发率/%	硒含量	挥发率/%
			/mg·kg ⁻¹		/mg·kg ⁻¹		/mg·kg ⁻¹	
LT01	贵州贞丰	3.6	1.48	58.9	0.07	98.1		100
AT01	贵州安龙	2.2	0.05	97.7	0.05	97.7		100
JT01	贵州贞丰	5.9	0.94	84.1	0.05	99.2		100
PN28	贵州普安	9.0	1.21	86.6	0.06	99.3		100

2.2 煤中硒的挥发性与可交换阳离子含量的关系

为了解煤中可交换阳离子含量对煤中硒挥 发性的影响,用逐级化学提取实验分析煤中可 交换阳离子含量,将煤在550℃下燃烧,测定燃 烧产物中硒含量.结果表明,LT01煤样550℃下

燃烧,硒的挥发率为58.9%,而AT01煤样 550℃下燃烧,硒的挥发率高达97.7%.这是由 于样品中可交换阳离子含量不同,LT01煤样中 可交换阳离子含量为6155mg·kg⁻¹,而AT01煤 样中可交换阳离子含量仅为5434mg·kg⁻¹(表 2).这与文献[6]结果一致.说明在一定温度下,

煤中硒的挥发性受煤中可交换阳离子含量的影响.可交换阳离子的含量越高,硒的挥发率越低.笔者认为这是由于硒在一定温度下与这些阳离子化合生成硒酸盐,从而抑制硒的挥发.用乙酸铵将煤中可交换阳离子提取后再燃烧,硒的挥发率明显增高.

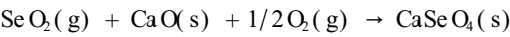
表 2 550 ℃下燃烧煤样中硒的挥发率及可交换阳离子含量(含量以煤为基准)

样 品	挥发率/ %	可交换阳离子含量/ mg·kg ⁻¹					备注
		Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Total	
LT01	58.9	4704	371	300	780	6155	
AT01	98.0	4429	37	180	788	5434	
Wilcon lignite	27	6400	340	1480		8220	据 Finkelman 等(1990)
Blind Canyon	96	3100	130	55		3285	据 Finkelman 等(1990)

2.3 硒的 X 射线衍射表征

为了解 CaO 与硒的反应,选用硒矿石进行加热实验,产物进行 X 射线衍射(XRD)分析.原矿石中以灰硒汞矿为主,含较多的石英,少量的云母及长石.在没有 CaO 存在的情况下 800 ℃左右加热 2h 后,硒、汞完全挥发,仅残留石英、赤铁矿及少量的云母和长石.

加入 CaO 加热后,出现大量的硒酸钙(CaSeO₄),见图 1. 硒挥发率明显降低,由 79.8 %降为 45.6 %.这说明在一定温度下,CaO 与 SeO₂ 化合生成 CaSeO₄,抑制硒的挥发.



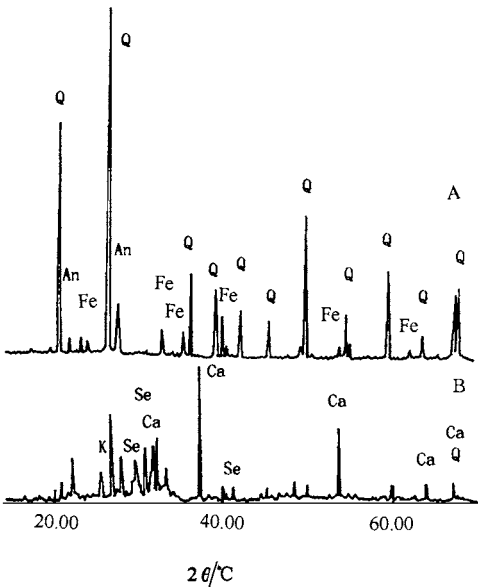
2.4 固定床燃烧固硒试验

模拟固定床燃烧试验,815 ℃下将煤燃烧 2h,煤中硒的挥发率变化范围在 97.7 % ~ 99.3 %,平均为 98.6 %,硒绝大部分挥发.而加入 CaO 后燃烧,硒的挥发率变化范围在 47.3 % ~ 87.8 %,平均为 62.6 %.说明煤燃烧过程中加入 CaO 后,硒的挥发率明显降低.CaO 对煤中硒挥发性的抑制率在 11.6 % ~ 50.6 %,平均为 36.0 %(表 3).但是 CaO 对不同煤中硒挥发性的抑制率不同,这可能与煤中矿物质和微量元素的种类和含量有关.

通过模拟固定床燃烧试验,说明在中低温度下加入 CaO,煤燃烧过程中硒的挥发率明显降低,CaO 对硒的挥发性有明显的抑制作用.

2.5 流化床燃烧固硒试验

加脱硫剂与不加脱硫剂流化床燃烧产物中硒含量比较见表 4,发现加脱硫剂燃烧,烟道灰中硒含量明显降低(降到 1/7 ~ 1/4);烟道喷雾



A:未加 CaO 样 B:加 CaO 样 Q:石英 An:长石
Ca :CaO Se :CaSeO₄ K:高岭石 Fe :赤铁矿

图 1 815 ℃含硒矿石灼烧后 XRD 图

Fig.1 X-ray diffractograms of seleniumr containing mineral burned at temperature of 815 ℃

除尘喷淋水中硒含量降低 2 个数量级,更加显著.说明燃烧过程煤中硒挥发性明显降低,CaO 对硒挥发性的抑制作用相当显著.加脱硫剂与不加脱硫剂燃烧不同粒径流化床灰中的分布特征也明显不同.不加脱硫剂硒的挥发性很强,大量硒挥发,在温度降低后部分又被灰吸附,颗粒愈小,比表面积愈大,活性愈高,吸附力愈强,吸附的硒量愈高.因此,在不加脱硫剂燃烧产生的灰中,<0.0308 mm 的颗粒中硒含量很高,达 241 mg·kg⁻¹.而加入脱硫剂,硒的挥发性受到抑制,

表 3 固定床燃烧固硒实验结果(含量以煤为基准)

Table 3 Retention efficiency of selenium on lime in fixed bed combustion of coal						
样品	原煤中硒含量 / mg•kg ⁻¹	未加 CaO 燃烧产物中		加 CaO 燃烧产物中		硒挥发抑制率/ %
		硒含量	硒的挥发率/ %	硒含量	硒的挥发率/ %	
		/ mg•kg ⁻¹		/ mg•kg ⁻¹		
LT01	3.6	0.07	98.1	1.89	47.5	50.6
AT01	2.2	0.05	97.7	1.16	47.3	50.4
JT01	5.9	0.05	99.2	1.90	67.8	31.4
PN28	9.0	0.06	99.3	1.10	87.8	11.5

硒的挥发率明显减小,不同粒径灰中硒含量明显增高,<0.0308 mm 的细粒灰中硒含量富集作用明显降低,仅为 10 mg•kg⁻¹.

循环流化床燃烧 CaO 对煤中硒挥发性的抑制作用比固定床燃烧效果更加明显,这与不同燃烧方式的燃烧特性有关.循环流化床中颗粒充分流动,可使 CaO 与硒最大限度地反应,

而且在燃烧室外未完全反应的高活性CaO对

表 4 流化床燃烧固硒试验结果/ mg•kg⁻¹

Table 4 Retention efficiency of selenium on lime in CFB combustion of coal											
样品	流化床灰中硒含量							烟道灰中硒含量			喷淋水 硒含量
	FBA1	FBA2	FBA3	FBA4	FBA5	FBA6	FBA7	FFA1	FFA2	FFA3	
粒度	0.3 ~ 0.125 0.074 ~ 0.0385 0.0308							0.0308			/μg•L ⁻¹
/ mm	>0.5	0.5	~0.3	0.125	~0.074	~0.0385	<0.0308	>0.0385	~0.0385	<0.0308	
不加脱硫剂	6.60	1.06	2.17	3.52	3.83	3.02	241.0	2.62	2.62	3.60	52.2
加脱硫剂	3.62	3.52	2.59	3.00	3.73	6.38	10.00	0.34	0.65	0.73	<0.5

部分硒继续吸附和化合.

3 结论

(1) 在中低温度下,煤中硒的挥发性受煤中可交换阳离子含量影响.

(2) 煤燃烧过程中,在中低温度下,CaO 与 SeO₂ 化合生成 CaSeO₄.固硫剂不仅可以固硫,而且对硒的挥发性也有明显的抑制作用.

(3) CaO 对煤中硒挥发性的抑制效率与燃烧方式 燃烧温度密切相关.

参考文献:

1 彭安,王子健,Whanger P D等. 硒的环境生物无机化学. 北京:中国环境科学出版社,1995.4~8.

2 Zheng B S, Ding Z, Huang R et al. Issues of health and disease relating to coal use in southwestern China. Int. J. of Coal Geol., 1999, 40: 119~132.

3 曹守仁主编. 煤烟污染与健康. 北京:中国环境科学出版社,1992.12~32.

4 Nriagu J O, Pacyna J M. Quantitative assessment of worldwide

contamination of air, water and soil by trace elements. Nature, 1988, 333: 134~139.

5 Rubin E S. Toxic releases from power plants. Environ. Sci. Technol., 1999, 33: 3062~3067.

6 Finkelman R B, Palmer C A, Krasnow M R et al. Combustion and leaching behavior of elements in the Argonne Permian coal sample. Energy & Fuels, 1990, 4: 755~766.

7 Ghosh Dastidar A, Mahuli S, Agnihotri R et al. Selenium capture using sorbent powders: mechanism of sorption by hydrated lime. Environ. Sci. Technol., 1996, 30: 447~452.

8 Clemens A H, Damiano L F, Gong D et al. Partitioning behaviour of some toxic volatile elements during stoker and fluidized bed combustion of alkaline sub-bituminous coal. Fuel, 1999, 78: 1379~1385.

9 孙景信, Jervis R E. 煤中微量元素及其在燃烧过程中的分布特征. 中国科学(A 辑), 1986, 12: 1287~1295.

10 Rizeq R G, Hansell D W, Seeker W R. Predictions of metal emissions and partitioning in coal-fired boilers. Fuel Press. Technol., 1994, 73(3): 367~374.

11 Frandsen F, Danr Johansen K, Rasmussen P. Trace elements from combustion and gasification of coal —an equilibrium approach. Prog. Energy Combust. Sci., 1994, 20: 115~138.