

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.0544

屈成锐,徐斌,吴健,等.2014.流化床 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛燃煤痕量元素的排放特性及控制[J].环境科学学报,34(8):1949-1953

Qu C R, Xu B, Wu J, et al. 2014. Control of sorbents on trace elements under O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> atmosphere during coal combustion in a fluidized bed combustor [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 34(8):1949-1953

# 流化床 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛燃煤痕量元素的排放特性及控制

屈成锐\*, 徐斌, 吴健, 刘建新, 王学涛

河南科技大学车辆与动力工程学院, 洛阳 471003

收稿日期: 2013-11-10 修回日期: 2013-12-16 录用日期: 2013-12-16

**摘要:**通过平顶山烟煤在小型流化床中的燃烧实验,采用 X-射线荧光光谱仪(XRF)对低压撞击器(LPI)收集到的细颗粒物元素组成进行定量测定,研究了 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下硅藻土对煤粉燃烧痕量元素的排放控制.结果表明,Zn、Mn 和 Ni 的含量随粒径呈双峰分布,峰值分别在 0.1 μm 和 2 μm 附近,Hg 和 Co 的含量在 0.1 μm 附近有一峰值;Hg 和 Zn 在亚微米颗粒上有一定程度的富集,Mn、Ni 和 Co 在亚微米和超微米颗粒上的含量基本相当;当颗粒物粒径一定时,随着硅藻土含量的增加,5 种元素的富集因子呈减小的趋势;随着添加剂粒径的减小,颗粒物中 Hg、Mn、Zn、Ni 和 Co 的含量呈减少的趋势;当颗粒物粒径一定时,5 种元素含量顺序为 Mn > Zn > Ni > Co > Hg.

**关键词:** O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛;煤燃烧;痕量元素;流化床;添加剂

文章编号:0253-2468(2014)08-1949-05 中图分类号:X51 文献标识码:A

## Control of sorbents on trace elements under O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> atmosphere during coal combustion in a fluidized bed combustor

QU Chengrui\*, XU Bin, WU Jian, LIU Jianxin, WANG Xuetao

College of Vehicle & Motive Power Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003

Received 10 November 2013; received in revised form 16 December 2013; accepted 16 December 2013

**Abstract:** The control of diatomite on the emission of heavy elements was studied under O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> atmosphere during Pingdingshan bituminous coal combustion in a laboratory scale fluidized bed combustor. The elemental composition of fine ash particles collected with a low pressure impactor (LPI) was quantified by X-Ray Fluorescence Spectrometer. The results indicate that the contents of Mn, Zn and Ni show two peaks around 0.1 μm and 2.0 μm, respectively, but the contents of Hg and Co display one peak around 0.1 μm. Hg and Zn enrich in the PM<sub>1</sub>, but the contents of Mn, Ni and Co in the submicron particle are similar to those in the ultramicro particle. The enrichment factors of Hg, Mn, Zn, Ni and Co decrease with enhancement of the content of diatomite when particle granule size is constant. With decreasing diatomite granule size, the concentrations of five elements decrease. When particle granule size is constant, the contents of five elements followed the order of Mn, Zn, Ni, Co and Hg.

**Keywords:** O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> atmosphere; coal combustion; trace elements; fluidized bed; sorbent

### 1 引言(Introduction)

煤中除了含有 Si、Al 和 Ca 等主量元素外,还包含有 As、Pb、Zn、Mn、Hg 等痕量元素.这些有毒有害的元素在煤燃烧过程中会排入大气中,进而对环境和人体健康造成很大的危害.目前,煤燃烧已成为痕量元素释放的重要来源.

自 20 世纪 70 年代以来,国内外学者对煤燃烧过程中痕量重金属元素的分布、迁移和转化进行了

研究(Tang *et al.*, 2012; Świetlik *et al.*, 2012; Yi *et al.*, 2008).研究发现,煤粉颗粒首先进行热解和着火,随着挥发分的析出,焦炭开始燃烧时,易挥发性的痕量元素开始气化,随着烟气温度降低,气相的痕量元素开始通过各种途径向颗粒相转变,包括均相成核及在飞灰颗粒上的物理/化学吸附和多相凝结(Koukouzas *et al.*, 2011; Shah *et al.*, 2008; Vejjati *et al.*, 2010).因此,其中一部分痕量元素以底渣的形式沉积下来,而其它则以飞灰和气相形式随烟气排

基金项目:国家自然科学基金(No.50806020);河南省教育厅科学技术研究重点项目(No.13A470238)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.50806020) and the Science and Technology Research Key Projects of Education Department of Henan Province (No.13A470238)

作者简介:屈成锐(1970—),男,副教授(博士),E-mail: qrcrcm@126.com; \* 通讯作者(责任作者)

Biography: QU Chengrui(1970—), male, associate professor(Ph.D.), E-mail: qrcrcm@126.com; \* Corresponding author

入大气(Zhou *et al.*, 2012; 孟韵等, 2012; Zhao *et al.*, 2006). 黄亚继等(2005)在小型流化床中研究了石灰石、白云石、碳酸钠对痕量元素的控制规律, 发现3种固体添加剂对不同痕量元素的吸附能力不同, As、Cd、Cr、Cu、Pb和Zn在细颗粒物中富集; 刘晶等(2003)在沉降炉中研究了硫酸钙、石灰石、铝土矿对痕量元素排放的控制, 发现3种吸附剂对Pb、Cr和Cu均有控制作用; Koukouzas等(2011)在0.1 MW的循环流化床上进行实验, 结果表明, Cd、Cr、Cu、Ni、Mn和Zn在细颗粒物上富集; 徐鸿等(2004)在 $35 \text{ t}\cdot\text{h}^{-1}$ 的循环流化床锅炉上研究了痕量元素的富集, 发现Cd和Pb在 $\text{PM}_{10}$ 上富集; Linak等(1994)在一个小型旋流火焰焚烧炉中做了吸附剂团聚痕量元素的实验, 结果表明, 石灰石对Zn有很好的吸附作用。

$\text{O}_2/\text{CO}_2$ 燃烧技术采用纯氧和一部分再循环烟气构成的混合气代替空气作燃料燃烧的氧化剂, 是一种既能直接获得高浓度 $\text{CO}_2$ , 又能综合控制燃煤污染排放的新一代洁净煤燃烧技术, 具有巨大的发展潜力。目前, 对于 $\text{O}_2/\text{CO}_2$ 气氛下燃煤过程中痕量

元素排放特性和控制的研究鲜见报道(Suriyawong *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2011; 李意等, 2008)。因此, 本文通过平顶山烟煤在小型流化床中的燃烧实验, 采用X-射线荧光光谱仪(XRF)对低压撞击器(LPI)收集到的细颗粒物元素组成进行定量测定, 研究了 $\text{O}_2/\text{CO}_2$ 气氛下硅藻土对煤粉燃烧痕量元素的排放控制。

## 2 实验与分析方法 (Experiment and analysis method)

### 2.1 试验煤种和条件

实验采用平顶山烟煤, 煤粉粒径为 $180 \sim 220 \mu\text{m}$ , 其工业分析和元素分析见表1, 灰成分分析见表2, 主要痕量元素含量见表3。采用硅藻土作为添加剂, 其主要成分为 $\text{SiO}_2$ , 另外含有少量的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{MgO}$ , 其粒径分别为43、61、88和 $105 \mu\text{m}$ 。燃烧温度为1123 K, 炉内燃烧气氛为21% $\text{O}_2$ /79% $\text{CO}_2$ 。利用LPI收集烟气中的细颗粒物, LPI每级基片上的收集量不能超过1mg, 以免颗粒反弹引起误差, 每次收集时间小于20 min。

表1 平顶山烟煤工业分析和元素分析

Table 1 Proximate analysis and ultimate analysis of Pingdingshan bituminous coal

工业分析(空气干燥基)				元素分析(空气干燥基)				
M	A	V	FC	C	H	O	N	S
0.99%	18.19%	38.46%	42.36%	68.30%	5.31%	2.58%	0.78%	3.87%

表2 平顶山烟煤灰成分分析

Table 2 Analysis of ash composition of Pingdingshan bituminous coal

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	PbO	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$
52.59%	32.78%	4.69%	2.68%	0.46%	0.67%	1.41%	0.51%	1.76%

表3 平顶山烟煤主要痕量元素含量

Table 3 Analysis of trace elements of Pingdingshan bituminous coal

Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	As	Hg
2.91	26.16	15.10	68.83	11.03	6.15	35.25	0.067	63.38	0.05

### 2.2 试验装置和样品分析

实验装置是一个小型流化床实验台架(图1), 由给粉器(由料斗和小型螺旋输粉机组成)、反应器、电加热器、旋风筒和飞灰收集装置等组成。反应器的内径为50 mm, 悬浮段的高度540 mm。实验过程中, 按21% $\text{O}_2$ 和79% $\text{CO}_2$ 混合的气体一部分从反应器的底部进入, 通过布风板进入燃烧室, 另一部分随二次风进入燃烧室。燃料和硅藻土混合后经小型螺旋输粉机送入炉膛, 整个反应器的温度由热电

偶测量。煤粉燃烧完全以后, 烟气携带细颗粒物经过带有 $\text{N}_2$ 保护气和水冷却装置的采样管, 然后经过切割粒径是 $10.0 \mu\text{m}$ 的旋风分离器, 再进入LPI并被分成不同大小的粒径范围。旋风分离器的作用是去除粒径大于 $10.0 \mu\text{m}$ 的颗粒; LPI可以将颗粒物按粒径不同分成13级, 其空气动力学直径为 $0.023 \sim 9.314 \mu\text{m}$ 。将LPI收集到的颗粒物样品进行X-射线荧光光谱(XRF)化学成分分析。

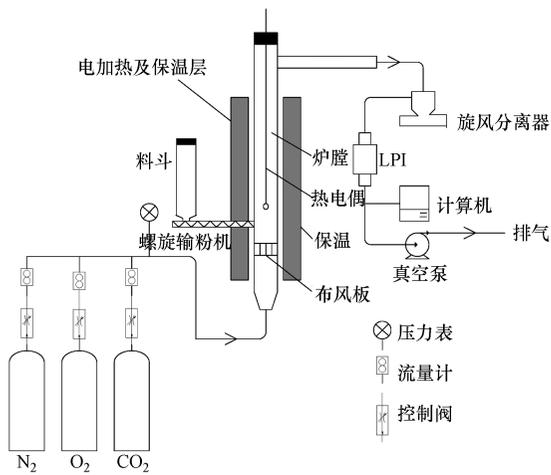


图 1 小型流化床试验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of laboratory-scale fluidized bed combustor

### 3 结果与讨论 (Results and discussion)

#### 3.1 痕量元素随 PM<sub>10</sub> 粒径的分布

煤粉燃烧后, Hg、Zn、Mn、Ni 和 Co 的含量及其随粒径的分布如图 2 所示. 由图可见, Zn、Mn 和 Ni 的含量呈双峰分布, 峰值分别在 0.1 μm 和 2 μm 附近, Hg 和 Co 的含量在 0.1 μm 附近有一峰值, 之后随粒径的增大而减小; Hg 和 Zn 在亚微米颗粒上有一定程度的富集, Mn、Ni 和 Co 在亚微米和超微米颗粒上的含量基本相当, 这可能是由于各种痕量元素在不同粒径飞灰颗粒上的富集特性不同造成的. 煤粉燃烧过程中, 煤粉颗粒首先发生热解和着火, 随着挥发分的析出, 焦炭开始燃烧, 部分存在于焦炭表面的痕量元素也开始挥发, 并从焦炭中释放出来, 在高温环境下与周围环境发生氧化还原反应. 与此同时, 焦炭内的一部分矿物组分也开始挥发. 在烟气冷却过程中, 某些痕量元素的化合物可能达到露点并开始凝结. 多相凝结通常发生在飞灰颗粒表面, 已蒸发的痕量元素组分通过成核、凝聚也可以形成新的颗粒. Hg 和 Zn 属于挥发元素, 易在亚微米飞灰

颗粒上富集, 由于 Mn、Ni 和 Co 熔点高, 不易汽化, 燃烧时不易挥发, 主要存在于灰渣中, 或部分存在于细微颗粒物中.

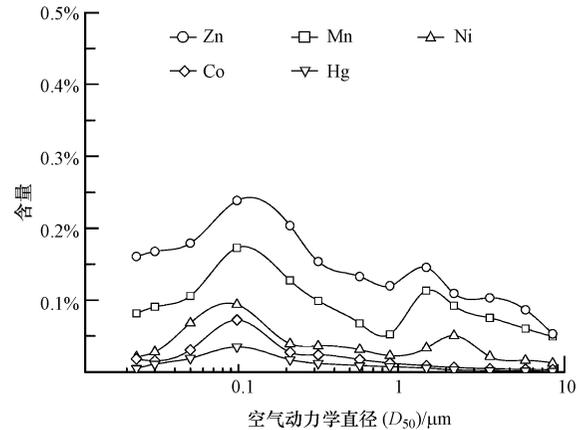


图 2 痕量元素随 PM<sub>10</sub> 粒径的分布 (燃烧温度 1123K, 21% O<sub>2</sub>/79% CO<sub>2</sub>)

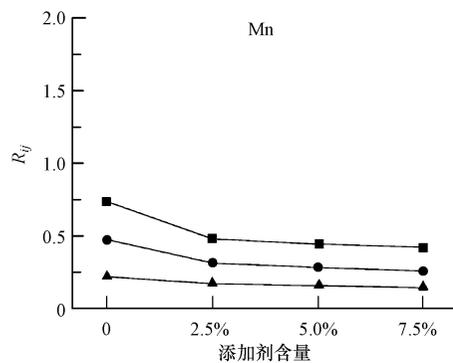
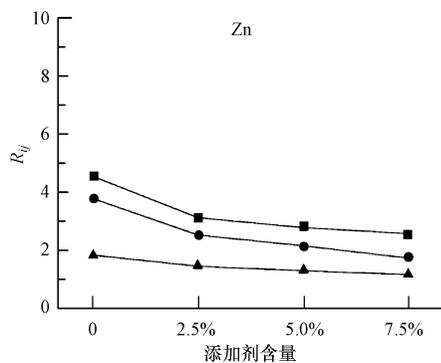
Fig.2 Size distribution of trace elements in PM<sub>10</sub>

#### 3.2 添加剂含量对痕量元素排放的影响

煤粉燃烧后, Hg、Mn、Zn、Ni 和 Co 随添加剂含量的变化规律见图 3. 为了说明随着颗粒粒径变化各元素的变化趋势, 定义相对富集因子  $R_{ij}$  以便清晰地表明各元素在不同粒径颗粒上的分布特性,  $R_{ij}$  为某元素在  $j$  粒径飞灰颗粒中的质量分数 ( $C_{ij}$ ) 与在最大粒径颗粒中 (LPI 第 13 级) 质量分数 ( $C_{i13}$ ) 的比值, 相对富集因子表征的物理意义是: 某种痕量元素对于其在含量最低的第 13 级颗粒物来说, 随着颗粒物粒径的减小, 富集量相对增加的倍数. 其表达式如下 (Clarke *et al.*, 1992; Meij, 1991):

$$R_{ij} = C_{ij} / C_{i13}$$

若该比值大于 1, 说明元素在  $j$  粒径颗粒中富集; 反之, 则没有富集趋势. 由图 3 可见, 亚微米颗粒中 Hg、Mn、Zn、Ni 和 Co 的  $R_{ij}$  高于超微米颗粒中; Hg 和 Zn 在亚微米颗粒上明显富集, Mn、Ni 和 Co 在亚微米颗粒上无富集; 当颗粒物粒径一定时, 随着添



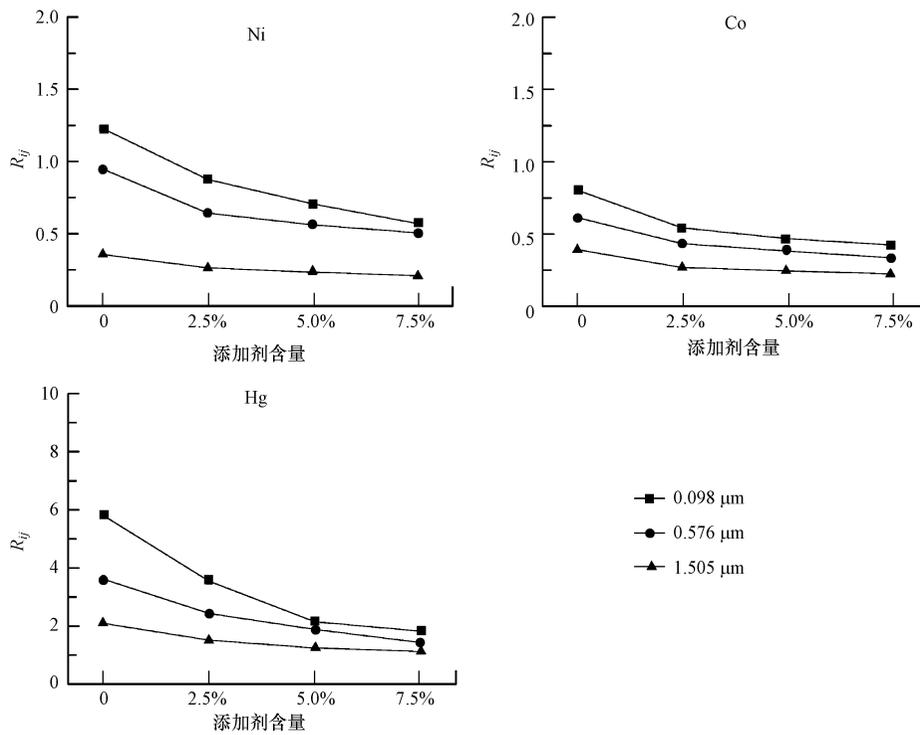


图 3 痕量元素的  $R_{ij}$  分布图(燃烧温度 1123K, 21%O<sub>2</sub>/79%CO<sub>2</sub>)

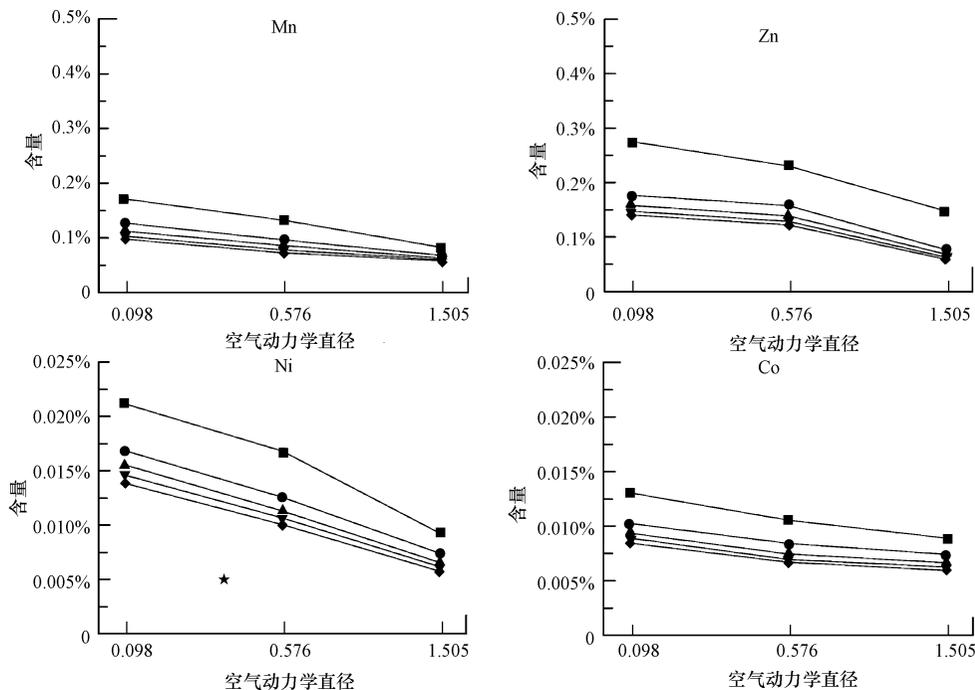
Fig.3  $R_{ij}$  distribution of trace elements

加剂含量的增加,5 种元素的  $R_{ij}$  呈减小的趋势.添加剂对痕量元素的吸附包括物理吸附和化学吸附,其中,物理吸附主要以痕量元素蒸汽在孔内凝结为主,化学吸附是添加剂表面和内部小孔表面存在的活性位(SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、和 MgO 等)与痕量元素及其化合物发生化学反应的过程,这种吸附取决于痕量元

素的化学性质和活性位分布.当所有活性位被占满后,即表面层达到饱和,痕量元素的进一步的凝结只能靠物理吸附来完成.

### 3.3 添加剂粒径对痕量元素排放控制的影响

煤粉燃烧后, Hg、Mn、Zn、Ni 和 Co 随添加剂粒径的变化规律见图4.由图可见,随着添加剂粒径的



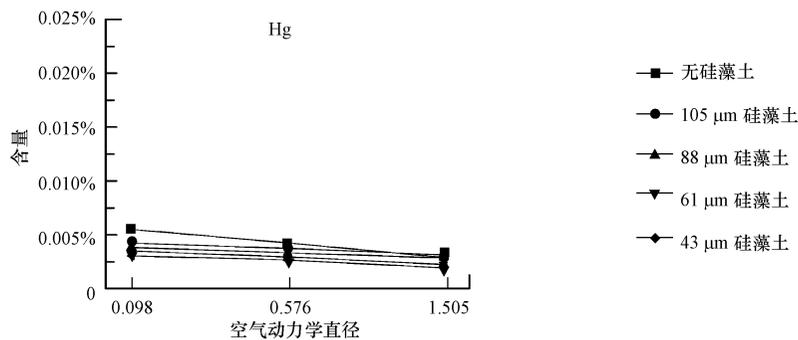


图 4 添加剂粒径对痕量元素的影响

Fig.4 Effect of sorbent granule size on trace elements

减小,颗粒物中 Hg、Mn、Zn、Ni 和 Co 的含量呈减少的趋势;当颗粒物粒径一定时,5 种元素含量顺序为 Mn>Zn>Ni>Co>Hg。当添加剂含量一定时,其粒径越小,比表面积越大,相应表面的小孔增加,使物理吸附痕量元素的量增加;另外,比表面积增大,会使添加剂中 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MgO 等活性位的数量增加,从而使化学吸附量也增加。

#### 4 结论 (Conclusions)

1) Zn、Mn 和 Ni 的含量随粒径呈双峰分布,峰值分别在 0.1 μm 和 2 μm 附近,Hg 和 Co 的含量在 0.1 μm 附近有一峰值,之后随粒径的增大而减小;Hg 和 Zn 在亚微米颗粒上有一定程度的富集,Mn、Ni 和 Co 在亚微米和超微米颗粒上的含量基本相当。

2) 当颗粒物粒径一定时,随着添加剂含量的增加,5 种元素的  $R_j$  呈减小的趋势。

3) 随着添加剂粒径的减小,颗粒物中 Hg、Mn、Zn、Ni 和 Co 的含量呈减小的趋势;当颗粒物粒径一定时,5 种元素含量顺序为 Mn>Zn>Ni>Co>Hg。

**责任作者简介:** 屈成锐 (1970—), 男, 副教授, 主要研究方向是洁净煤燃烧及大气污染控制, 在国内外核心杂志上发表论文 12 篇, SCI 和 EI 收录 11 篇。

#### 参考文献 (References):

Chen J, Yao H, Zhang P A, *et al.* 2011. Control of PM<sub>1</sub> by kaolin or limestone during O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> pulverized coal combustion [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33(2): 2837-2843

Clarke L, Sloss L L. 1992. Trace Element Emissions from Coal Combustion and Gasification [C]. IEA Coal Research Report. 356-367

黄亚继, 金保升, 仲兆平, 等. 2005. 固体添加剂对煤气化过程中痕量元素的控制研究[J]. *环境科学学报*, 25(4): 507-511

Koukousas N, Ketikidis C, Itkos G. 2011. Heavy metal characterization of CFB-derived coal fly ash[J]. *Fuel Processing Technology*, 92(3):

441-446

李意, 盛昌栋, 刘小伟, 等. 2008. O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 煤粉燃烧时细灰颗粒中痕量元素分布特性的实验研究 [J]. *工程热物理学报*, 29(7): 1236-1238

Linak W P, Srivastava R K, Wendt J L. 1995. Sorbent capture of nickel, lead and cadmium in a laboratory swirl flame incinerator [J]. *Combustion and Flame*, 100(1/2): 241-250

刘晶, 郑楚光, 曾汉才, 等. 2003. 固体吸附剂控制燃煤重金属排放的实验研究 [J]. *环境科学*, 24(5): 23-27

Meij R. 1991. The fate of mercury in coal-fired power plants and the influence of wet flue-gas desulphurization [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 56(1): 21-33

孟韵, 张军营, 钟秦. 2005. 煤燃烧过程中有害痕量元素形态分布的化学热力学平衡分析 [J]. *燃料化学学报*, 33(1): 28-32

Shah P, Strezov V, Prince K, *et al.* 2008. Speciation of As, Cr, Se and Hg under coal fired power station conditions [J]. *Fuel*, 87(10/11): 1859-1869

Suriyawong A, Gamble M, Lee M H. 2006. Submicrometer particle formation and mercury speciation under O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> coal combustion [J]. *Energy & Fuels*, 20(6): 2357-2363

Świetlik R, Trojanowska M, Józwiak M A. 2012. Evaluation of the distribution of heavy metals and their chemical forms in ESP-fractions of fly ash [J]. *Fuel Processing Technology*, 95: 109-118

Tang Q, Liu G J, Yan Z C, *et al.* 2012. Distribution and fate of environmentally sensitive elements (arsenic, mercury, stibium and selenium) in coal-fired power plants at Huainan, Anhui, China [J]. *Fuel*, 95: 334-339

Vejahati F, Xu Z H, Gupta R. 2010. Trace elements in coal: Associations with coal and minerals and their behavior during coal utilization - A review [J]. *Fuel*, 89(4): 904-911

徐鸿, 骆仲泱, 王涛, 等. 2004. 循环流化床电站排放烟尘特性及痕量重金属分析 [J]. *环境科学学报*, 24(3): 515-519

Yi H H, Hao J M, Duan L, *et al.* 2008. Fine particle and trace element emissions from an anthracite coal-fired power plant equipped with a bag-house in China [J]. *Fuel*, 87(10/11): 2050-2057

Zhao Y C, Zhang J Y, Liu H T, *et al.* 2006. Thermodynamic equilibrium study of mineral elements evaporation in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> recycle combustion [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 34(6): 641-650

Zhou C C, Liu G J, Yan Z C, *et al.* 2012. Transformation behavior of mineral composition and trace elements during coal gangue combustion [J]. *Fuel*, 97: 644-650