

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2020010702

李晓航, 滕阳, 王鹏程, 等. 燃煤电站 CFB 锅炉飞灰热处理中汞释放特性[J]. 环境化学, 2020, 39(5): 1375-1383.

LI Xiaohang, TENG Yang, WANG Pengcheng, et al. Release characteristics of mercury in fly ashes collected from coal-fired CFB power units during thermal treatment[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(5): 1375-1383.

燃煤电站 CFB 锅炉飞灰热处理中汞释放特性*

李晓航¹ 滕阳¹ 王鹏程² 李丽锋² 张锴^{1**}

(1. 华北电力大学热电生产过程污染物监测与控制北京市重点实验室, 北京, 102206;

2. 山西河坡发电有限责任公司, 阳泉, 045011)

摘要 为考察循环流化床锅炉飞灰的汞释放特性, 本文以某循环流化床 CFB 锅炉燃煤发电机组飞灰为样品, 通过热处理实验和程序升温热解实验考察温度和时间对飞灰样品汞释放特性的影响以及热处理前后飞灰中汞的种类及其释放规律, 并结合一级动力学方程、Elovich 动力学方程、Freundlich 动力学方程和抛物线扩散动力学方程对该过程进行具体分析。热处理实验结果表明, 飞灰汞释放速率与热处理的温度和时间密切相关。温度为 200 °C 以下时飞灰中汞的释放率最大不超过 0.2, 当温度达到 300 °C 以上时, 飞灰中汞的释放率不低于 0.935。程序升温热解实验表明, 飞灰中汞化合物种类包括 HgCl₂、Hg₂Cl₂、HgO、HgSO₄、HgS (黑) 和 HgS (红), 其中 HgS (黑) 和 HgS (红) 是飞灰中汞的主要赋存形态。动力学方程拟合结果表明, Elovich 动力学方程适用于描述飞灰汞释放过程, 各实验条件下拟合值与实验值的相关系数 R² 均大于 0.95, 这说明该过程受多个反应机制控制且反应中活化能变化较大。

关键词 循环流化床锅炉, 飞灰, 汞, 释放, 动力学模型。

Release characteristics of mercury in fly ashes collected from coal-fired CFB power units during thermal treatment

LI Xiaohang¹ TENG Yang¹ WANG Pengcheng² LI Lifeng² ZHANG Kai^{1**}

(1. Beijing Key Laboratory of Emission Surveillance and Control for Thermal Power Generation, North China Electric Power University, Beijing, 102206, China; 2. Shanxi Hepo Power Generation Company Limited, Yangquan, 045011, China)

Abstract: In order to investigate release characteristics of mercury in fly ashes collected from a coal-fired CFB power unit, the effect of temperature and time on mercury release characteristics of fly ash samples as well as release rules of mercury in fly ash samples were analyzed through the heat treatment experiments and temperature-programmed pyrolysis experiments. Moreover, the mechanism of mercury adsorption was examined based on the fitting results of first order kinetic model, Elovich kinetic model, Freundlich kinetic model and parabolic diffusion kinetic model. The results of heat treatment experiments showed that mercury release rate of the CFB fly ash was closely related to the heating temperature and time. The release rate of mercury in the CFB fly ash was lower than 0.2 at temperature below 200 °C, while the release rate of mercury in the CFB fly ash was no less than 0.935 at the temperature over 300 °C. The results of temperature-programmed pyrolysis experiments

2020 年 1 月 7 日收稿 (Received: January 7, 2020).

* 国家自然科学基金 (U1610254), 山西省重大专项 (MD2015-01) 和中央高效基本业务费 (2017MS020) 资助。

Supported by the National Natural Science Foundation of China (U1610254), Major Special Project of Shanxi Province (MD2015-01) and Fundamental Research Funds for the Central Universities (2017MS020).

* 通讯联系人, Tel: 010-61772413, E-mail: kzhang@ncepu.edu.cn

Corresponding author, Tel: 010-61772413, E-mail: kzhang@ncepu.edu.cn

suggested that Mercury species present in the fly ash include HgCl_2 , Hg_2Cl_2 , HgO , HgSO_4 , HgS (black) and HgS (red). HgS (black) and HgS (red) were the main mercury species present in the fly ash. The fitting results of kinetic equation showed that Elovich kinetic model was more applicable to reflect the Hg release from the fly ash, while the correlation coefficient R^2 between the experimental and calculated data was greater than 0.95. It is indicated that this process controlled by multiple reaction mechanisms, and the activation energy changes greatly.

Keywords: CFB boiler, fly ash, mercury, release, kinetic model.

燃煤电站的汞排放已引起世界范围内的广泛关注^[1-2].我国于 2012 年颁布的“火电厂大气污染物排放标准(GB 13223—2011)”限定燃煤电厂烟气汞排放浓度不高于 $0.03 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$.除了气相汞排放,吸附于飞灰表面的汞也以固相形式排放到环境之中.据统计 2010 年至 2013 年,电力行业粉煤灰的排放量由 4.80 亿吨增加到 5.32 亿吨,同比增长 2.31%^[3].美国环保署测试了 84 个燃煤电站汞排放特性,发现约 40%的汞迁移到飞灰中被颗粒控制装置(静电除尘器或布袋除尘器)捕捉或存在于湿法洗涤装置的残留浆液中^[4].此外,现如今大部分烟气脱汞技术是利用现有的污染物控制设备或添加吸附剂将烟气中的汞由气相向固相转移,从而导致飞灰中的汞含量升高^[5].姚多喜等^[6]测试了褐煤燃烧后飞灰中的汞含量,发现飞灰中的汞含量是原煤中汞含量的 4.962—10.646 倍.因此,飞灰再利用过程中汞二次释放所引起的污染已成为急需解决的问题之一.

飞灰对汞的吸附主要包括物理吸附和化学吸附.不同方式吸附于飞灰表面的汞的热稳定性有显著差别.孟阳等^[7]在 $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下模拟了飞灰煅烧过程汞的释放,发现汞逃逸率达 98%以上.张森等^[8]指出温度是影响汞逃逸最主要的因素,当温度高于 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,汞逃逸率随温度升高急剧增加.Rubel 等^[9]发现,飞灰中汞的释放温度为 $300\text{—}400 \text{ }^\circ\text{C}$.武成利等^[10]对飞灰和漂珠中汞的含量与煅烧温度之间的关系进行探究,发现在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧条件下飞灰和漂珠中汞的流失率分别为 98.8%和 86.4%.高正阳等^[11]分析了飞灰中汞形态及热稳定性,指出在 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 下飞灰中汞的释放量急剧增加,恒温 1 h 后飞灰中汞的放量已经达到了 90%以上.但是上述研究中飞灰都来自煤粉(pulverized coal,简称 PC)锅炉,而关于循环流化床(circulating fluidized bed,简称 CFB)锅炉飞灰中汞热稳定性的研究鲜有报道.

近年来,CFB 锅炉以其燃料适应性广、燃烧温度低、负荷调节范围大和污染物排放低等特点得到了快速发展^[12-14],截止 2015 年底,我国 CFB 锅炉装机容量已达 70 GW^[15].段钰锋等^[16]对某厂一台 $440 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1}$ CFB 机组进行测试,发现烟气中汞的主要存在形式为 Hg^p .樊保国等^[17]发现 CFB 锅炉飞灰的汞含量是煤粉锅炉飞灰的 10 倍左右.笔者之前的工作也发现 CFB 锅炉飞灰汞含量也远高于煤粉锅炉飞灰^[18].此外,笔者考察了 PC 炉和 CFB 锅炉飞灰吸附汞动力学及其吸附机制,发现 CFB 锅炉飞灰的汞吸附能力远大于 PC 锅炉飞灰,且相同实验条件下,循环流化床锅炉飞灰吸附过程拟合所得的颗粒内扩散系数、准一阶动力学常数和初始吸附速率均大于煤粉锅炉飞灰^[19].基于前人研究以及笔者之前的工作结果可知,CFB 飞灰汞热释放与 PC 锅炉汞热释放将存在着明显差异.

本文以取自某 300 MW 等级循环流化床锅炉机组布袋除尘器的飞灰样品为对象.通过恒温热处理实验考察不同温度和停留时间下飞灰中汞的释放特性,并结合程序升温热解法进一步分析热处理前后飞灰中汞的种类及其释放规律.此外,采用动力学手段,分析加热过程飞灰颗粒中汞释放的反应动力学.旨在为飞灰热处理过程中汞的释放提供基础数据.

1 实验部分 (Results and discussion)

1.1 实验样品

本文飞灰样品于 2018 年取自一台容量为 300MW 的 CFB 锅炉燃煤发电机组布袋除尘器排灰口,且取样期间机组运行工况稳定无异常情况.锅炉型号为 SG-1060/17.5-M802.图 1 为 CFB 锅炉机组示意图,该机组采用炉内石灰石喷射方法进行初次脱硫,采用布袋除尘器(Fabric Filter,简称 FF)进行除尘,采用湿式脱硫装置(wet flue gas desulfurization,简称 WFGD)进行再次脱硫.

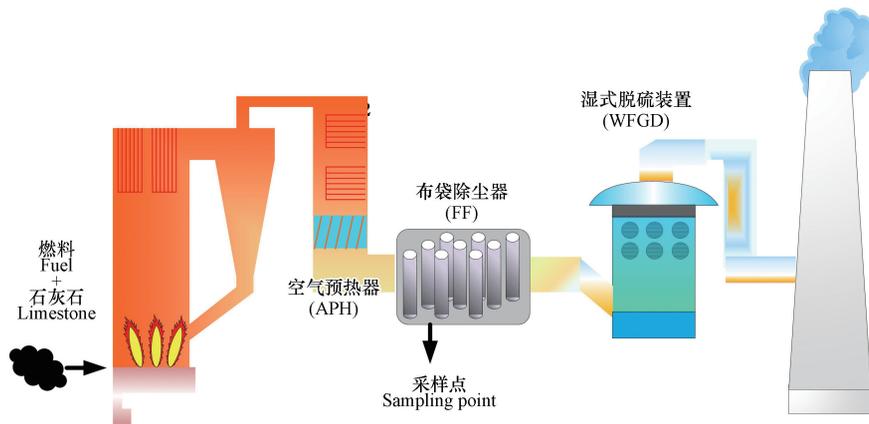


图 1 CFB 锅炉机组示意图

Fig.1 Schematic diagram of the CFB boiler unit

1.2 实验设备及方法

为分析在热处理过程中飞灰中汞的稳定性,将飞灰样品放入马弗炉进行热处理.在热处理实验中,首先将马弗炉加热到指定温度(100、150、200、250、300、350、400、450、500 ℃)并恒温 10 min;随后迅速将装有 0.5 ± 0.01 g 飞灰样品的瓷舟放置于马弗炉中,待热处理时间(0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 h)达到后将样品取出,置于室温条件下冷却.以释放率来衡量飞灰中汞的热稳定性.释放率为:热处理前后飞灰样品汞含量的差值与热处理前飞灰样品汞含量的比,计算公式为:

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (1)$$

式中, η 为释放率; C_0 和 C_t 分别为热处理前后飞灰样品的汞含量, $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$.

程序升温热解法是确定飞灰赋存形态的主要手段之一^[20].图 2 为程序升温试验台示意图.该试验台由水平管式炉、温度控制器和 Lumex RA-915⁺全自动测汞仪和尾气净化罐组成.实验中,取 0.5 ± 0.01 g 飞灰样品均匀平铺于石英舟,并通入流量为 $500 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 N_2 吹扫 10 min,然后以 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率由室温加热至 $800 \text{ }^\circ\text{C}$,使用 Lumex RA-915⁺测汞仪在线连续监测升温过程飞灰原样和热处理后飞灰样品中汞的热释放动态特性.

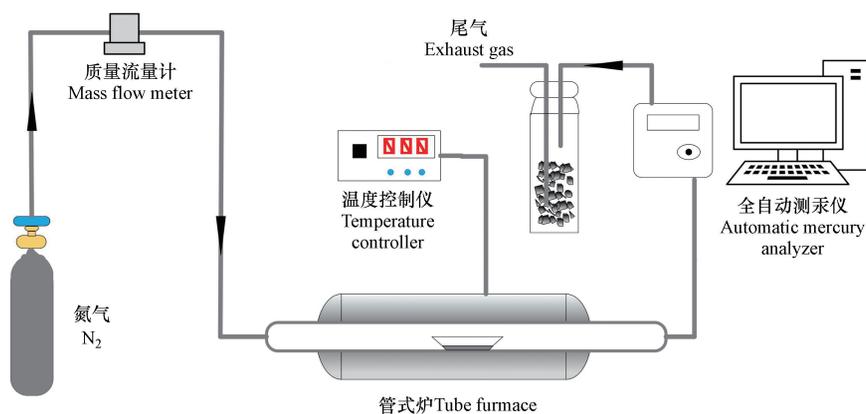


图 2 程序升温热解实验台示意图

Fig.2 Schematic diagram of temperature-programmed decomposition experimental system

1.3 飞灰样品中测试方法

采用 Lumex RA-915⁺全自动测汞仪测量加热前后样品中的汞含量.为保证数据的代表性和准确性,对每个样品的汞含量测试 10 次,并计算 10 次测量值的平均值和标准差.删除超出平均值 2 个标准差的

测量值,计算余下测试值的平均值和标准差并以其代表热处理前后样品的汞含量.为剔除飞灰中汞含量较低且分布不均以及测量误差对测试结果准确性的影响,定义有效测量值为:

$$\overline{C_{\text{Hg}}} - \delta < C_e < \overline{C_{\text{Hg}}} + \delta \quad (2)$$

式中, C_e 为有效测量值; $\overline{C_{\text{Hg}}}$ 和 δ 分别为 10 次测量值的平均值和标准差, $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 飞灰原样中汞含量

图 3 给出了热处理前 CFB 锅炉飞灰样品汞含量的 10 次测量值.结果表明,10 次测量值在 $2055.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 到 $2219.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间,这 10 次测量值的平均值和标准差分别为 $2116.8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $55.71 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$.图 3 中数据表明,10 次测量值中只有两个异常值,证明测试结果准确可靠.余下 8 个有效测量值的平均值和标准差如图 3 中插图所示,分别为 $2094.37 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $32.73 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$.

2.2 温度对飞灰汞释放的影响

图 4 给出了热处理温度为 100—500 °C 下的飞灰汞最大释放率曲线.当热处理温度为 100—200 °C 时,飞灰中汞最大释放率较低,分别为 0.107、0.158 和 0.199;温度为 250 °C 时,飞灰汞最大释放率有明显增加,为 0.459.释放温度为 300 °C 时,飞灰汞最大释放率达到 0.935.温度达到 350 °C 以上时,各温度条件下飞灰汞平衡释放率均超过 0.99,飞灰中残留的汞仅为初始汞含量的 0.01 左右.这表明飞灰汞释放速率随热解温度增加而增加.

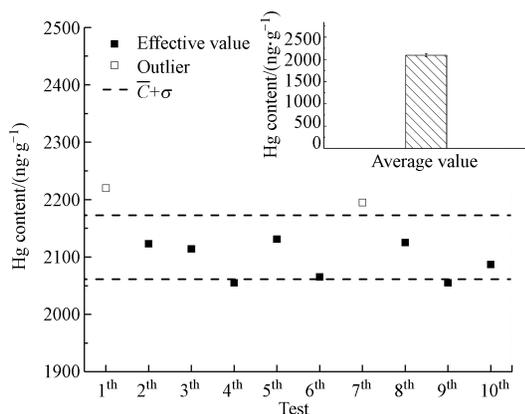


图 3 CFB 锅炉飞灰样品汞含量

Fig.3 Hg content in the raw fly ash from the CFB boiler unit

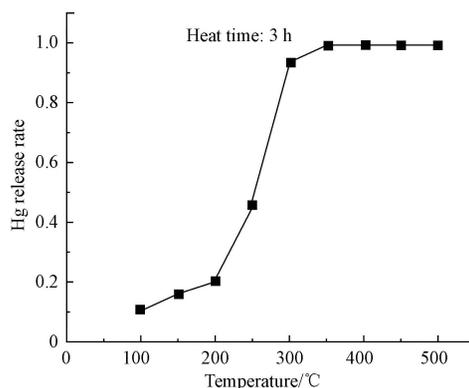


图 4 不同温度下 CFB 锅炉飞灰汞最大释放率

Fig.4 The max Hg release rate of CFB fly ash at different temperature

以往的研究表明,飞灰中不同汞化合物的释放温度存在明显差异.表 1 按热解温度从低到高列出了文献中给出的各种汞化合物热释放的峰尖温度范围^[21].结合表 1 和图 4 中数据分析发现,在 100—200 °C 范围内,飞灰中的氯化汞 (HgCl_2) 和氯化亚汞 (Hg_2Cl_2) 完全释放;在 250 °C 时,飞灰中汞释放率增加的原因是由于黑色硫化汞 (HgS (黑)) 开始释放;温度达到 300 °C 时,除 HgCl_2 、 Hg_2Cl_2 和 HgS (黑) 这 3 种汞化合物释放,飞灰中红色硫化汞 (HgS (红)) 也被释放;温度达到 350 °C 以上时,飞灰中各种汞化合物基本完全释放.此外,图 4 还表明,温度在 200—300 °C 时,所释放的汞占飞灰原始汞含量的 0.736.

2.3 时间对飞灰汞释放的影响

图 5 给出了不同热处理时间 CFB 飞灰汞释放率.热处理温度为 100 °C、150 °C 和 200 °C 时,飞灰汞释放率随加热时间增加而增加,但增加趋势不明显.表 1 中数据表明,在 100—200 °C 范围内,只有 HgCl_2 和 Hg_2Cl_2 可以从中释放.由此可见,在 100—200 °C 范围内,飞灰中主要释放的汞化合物为 HgCl_2 和 Hg_2Cl_2 .在 250 °C 条件下,在 0.5—1.5 h 内飞灰中释放速率逐渐增加但增加幅度不大,最大仅为 0.256;当热处理时间达到 2.0 h 后,飞灰汞释放速率增加达到 0.432,在 2.0 h 后,尽管加热时间,但飞灰汞释放速率增加不大.结合表 1 中数据分析发现,在这一温度下,除了 HgCl_2 和 Hg_2Cl_2 ,飞灰中 HgS (黑) 开始释放

并随加热时间的增加 HgS (黑) 释放量逐渐增加.加热温度为 300 °C、350 °C 和 400 °C 时,在 0.5—2.0 h 内飞灰汞释放率分别由 0.566 增加到 0.903,0.698 增加到 0.962,0.819 增加到 0.976;在 2 h 到 3 h 内飞灰汞释放率逐渐增加但增加幅度较低.这是由于在 300 °C、350 °C 和 400 °C 条件下,飞灰中对大多数汞化合物 (HgCl₂、Hg₂Cl₂、HgS (黑) 和 HgS (红)) 都可以释放并随着热解时间的增加逐渐释放完全.当飞灰样品在 450 °C 和 500 °C 加热 0.5 h 后飞灰汞释放率达到 0.969 和 0.984.这表明在较高温下,飞灰中的汞化合物可以在短时间内几乎完全释放.综上所述,当热处理温度低于 400 °C 时,飞灰汞释放程度与时间呈正相关;当热处理温度超过 400 °C 时,飞灰中汞的释放程度与热处理时间无明显关系.

表 1 不同研究中汞化合物热解温度^[21]Table 1 Pyrolysis temperature of Hg compounds^[21]

标准物质 Mercury compounds	析出温度范围 Temperature range of release/°C	峰尖温度 The temperature of peak/°C
HgCl ₂	70—120	120±10
Hg ₂ Cl ₂	60—220	80±5, 130±10
HgS (黑)	170—290	205±5, 245±5
HgS (红)	240—350	310±10
Hg ₂ SO ₄	120—480	280±10
HgSO ₄	500—600	540±20
HgO	430—560	505±5

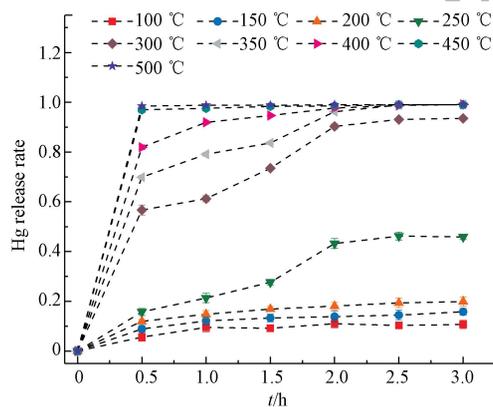


图 5 不同热处理时间下 CFB 飞灰汞释放率

Fig.5 The Hg release rate of CFB fly ash at different heat time

2.4 飞灰中汞化合物的种类及其释放规律

为进一步确定热处理前后飞灰样品中汞的赋存形态以及释放规律,本文采用程序升温热解法考察了热解过程中热处理前后飞灰样品中汞释放的动态特性.由于热处理实验结果表明 200 °C、250 °C 和 300 °C 处理后样品汞含量差异尤为明显,因此在程序升温热解实验中只选取飞灰原样、200 °C 处理后样品、250 °C 处理后样品和 300 °C 处理后样品作为考察对象.

图 6 给出了飞灰原样、200 °C 处理后样品、250 °C 处理后样品和 300 °C 处理后处理样品的程序升温热解释放曲线.结果表明在 4 个样品中,原样的汞释放起始温度为 125 °C 左右,在其热解释放曲线上出现两个峰,分别在 200 °C 左右和 490 °C 左右出现且第一峰尖高度远远高于第二峰尖.结合表 1 中所列举的数据分析发现,飞灰原样的汞释放起始温度较低,的原因是飞灰中的 HgCl₂ 和 Hg₂Cl₂ 释放温度较低,容易从飞灰表面脱离.第一峰尖温度位置为 200 °C 左右且范围较宽,为 125 °C 至 450 °C.结合表 1 中数据分析表明,CFB 飞灰中汞化合物种类复杂包括 HgCl₂、Hg₂Cl₂、HgS (黑) 和 HgS (红);第二峰尖温度位置为 490 °C 左右且范围很窄,结合表 1 数据分析,可知在该温度范围飞灰所释放汞可能是 HgO.200 °C 处理后样品的汞热解释放曲线表明飞灰的汞释放起始温度为 150 °C 左右,第一峰尖和第二峰尖位置温度分别为 219 °C 左右和 477 °C 左右.由此可见,200 °C 处理后飞灰中 HgCl₂ 和 Hg₂Cl₂ 可以脱离飞灰.但由

于温度较低, HgS (黑)、 HgS (红) 和氧化汞 (HgO) 依然存在于飞灰中并相对稳定. 此外, 从信号值上来说 200 °C 飞灰样品第一峰的高度和宽度与飞灰原样差别不大, 这表明飞灰中 HgCl_2 和 Hg_2Cl_2 含量较低. 250 °C 处理后飞灰样品的汞释放起始温度升高到 200 °C 左右, 曲线上依然存在两个明显的峰, 且峰尖位置温度分别为 307 °C 和 520 °C 左右, 且在 250 °C 左右出现肩峰. 峰尖温度表明, 经过 250 °C 处理后飞灰样品中残留的汞主要是 HgS (红) 和 HgO ; 分析肩峰出现的温度可知 250 °C 处理后飞灰样品中依然有 HgS (黑), 但通过分析信号值大小发现 HgS (黑) 的含量并不高. 300 °C 处理后飞灰样品的汞释放起始温度也在 200 °C 左右, 但该曲线出现了 3 个明显的峰, 峰尖温度分别为 301 °C 左右、487 °C 左右和 554 °C 左右, 最高峰尖信号值仅为 145.4. 结合表 1 中数据分析发现, 300 °C 处理后飞灰样品中残留的汞为 HgS (红)、 HgO 和硫酸汞 (HgSO_4), 且含量极低. 综上所述, 飞灰样品中所含的汞化合物种类复杂. 分析 4 个飞灰样品汞热释放曲线峰尖的温度和高度以及峰的宽度发现飞灰中的汞化合物主要以 HgS (黑) 和 HgS (红) 形式存在, HgCl_2 、 Hg_2Cl_2 、 HgO 和 HgSO_4 含量较低. 在飞灰热释放过程中, HgCl_2 和 Hg_2Cl_2 在相对较低的温度下离开飞灰进入气相主体, 在 200 °C—400 °C, HgS (黑) 和 HgS (红) 先后脱离飞灰, 当温度在 400 °C 以上时, 飞灰中的氧化汞 HgO 和 HgSO_4 开始释放, 温度达到 600 °C 时飞灰中的汞释放完全.

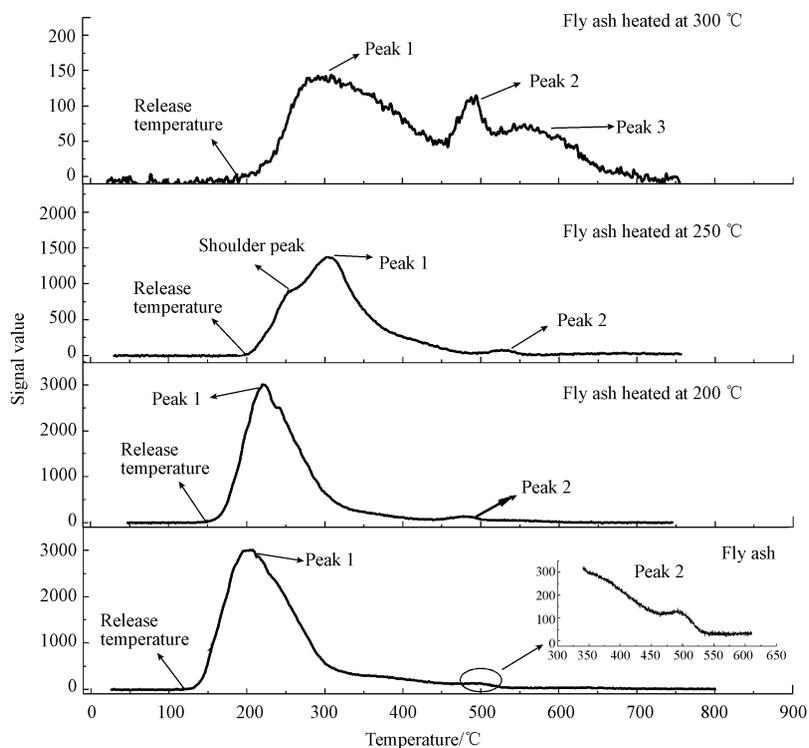


图 6 热处理前后样品的汞热释放曲线

Fig.6 The pyrolysis curve curves of Hg in the heated fly ash and the raw fly ash

2.5 飞灰汞释放动力学

在热处理过程中, 汞从飞灰中释放的过程包括从内部扩散到飞灰颗粒表面, 然后通过扩散进入气相主体. 菲克扩散定律表明, 扩散驱动力即为飞灰内部与气相主体间 Hg 的质量比差值. 热处理初期, 飞灰中汞质量比、传质推动力、传质速率都比较高, 而随着热解吸过程的不断进行, 飞灰中汞质量比逐渐降低, 推动力逐渐减小, 直到平衡.

热解吸动力学既反映飞灰中汞的去除效果与时间的关系, 也反映了其去除机理. 本文选择一级动力学方程、Elovich 动力学方程、Freundlich 动力学方程和抛物线扩散动力学方程对不同工况下飞灰汞释放率随热处理时间变化的数据进行拟合. 一级动力学方程适用于描述由扩散机制控制的过程, 涉及机制单一且能量变化不大^[22]. Elovich 动力学方程主要用于描述涉及多种机制的反应过程, 且尤为适用于活化能变化较大的反应过程^[23]. Freundlich 动力学方程主要用于描述吸附能随表面饱和度的增加呈指数衰减的过程^[24]. 抛物线动力学方程适用于描述受控于多个扩散机制的反应过程^[25]. 相关系数 R^2 越接近 1,

拟合结果越准确.表 2 给出了各动力学方程和参数含义.

表 2 描述飞灰汞释放的动力学方程

Table 2 Kinetic model used to describe Hg release from fly ash

动力学模型 Kinetic model	公式 Equation	参数 Parameter	单位 Unit	意义 Mings
一级动力学方程	$\ln S_t = \ln S_0 - k_1 t$	k_1	h^{-1}	一级动力学常数
抛物线扩散动力学方程	$S_t = R t^{0.5} + S_0$	R	$(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})^{-0.5}$	扩散速率常数
Freundlich 动力学方程	$\ln S_t = a + b \ln t$	a		动力学常数
		b		动力学常数
Elovich 动力学方程	$S_t = A + B \ln t$	A		动力学常数
		B		动力学常数

注: S_t 为 t 时刻汞的释放量, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; S_0 为达到平衡时的释放量, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

表 3 给出了一级动力学方程、Elovich 动力学方程、Freundlich 动力学方程和抛物线扩散动力学方程对飞灰汞释放过程的拟合参数和相关系数.结果表明一级动力学方程在各实验条件下拟合结果与实验值之间的相关系数较低,相关系数最高为 0.8933,且表 3 中数据还表明一级动力学常数随热处理温度增加而下降,说明 CFB 飞灰汞释放过程不是有单一的扩散机制控制.抛物线扩散动力学方程在各实验条件下拟合结果与实验值之间的相关系数不高,且当温度高于 350 °C 时相关系数随温度下降而降低.Freundlich 动力学方程在各实验条件下拟合结果与实验值之间的相关系数在 0.88 以上.可见, Freundlich 动力学方程也不适合用于描述飞灰汞释放过程.Elovich 动力学方程在各实验条件下拟合结果与实验值之间的相关系数大于 0.95,且当温度高于 400 °C 以上时相关系数接近 1.由于飞灰中不同汞化合物热释放的差异,该释放过程涉及的反应机制复杂.因此, Elovich 动力学方程最适合用于描述飞灰中汞的释放行为.

表 3 各动力学方程拟合参数和相关系数

Table 3 Parameters and correlation coefficients of different kinetic models

参数和相关系数 Parameter and correlation coefficient	温度 Temperature/°C								
	100	150	200	250	300	350	400	450	500
一级动力学方程									
k_1	0.2407	0.1960	0.1954	0.4618	0.2151	0.1462	0.0684	0.0085	0.0021
S_0	-1.9189	-1.4804	-1.2250	-1.0723	0.2767	0.5189	0.7294	0.8804	0.8981
R^2	0.7365	0.797	0.8825	0.8858	0.8854	0.8933	0.7320	0.8892	0.7815
抛物线扩散动力学方程									
R	0.1618	0.2197	0.2833	0.7179	1.3523	1.3947	1.3469	1.2819	1.2766
S_0	0.01934	0.03874	0.04961	0.0731	0.1976	0.3496	0.5343	0.6959	0.7151
R^2	0.9521	0.9325	0.9408	0.9372	0.9422	0.8843	0.7540	0.6130	0.5965
Freundlich 动力学方程									
a	-1.6478	-1.2569	-0.9997	-0.5325	0.5308	0.6894	0.8064	0.8903	0.9005
b	0.3722	0.2963	0.2892	0.6652	0.3035	0.2115	0.1060	0.0124	0.0032
R^2	0.9340	0.9508	0.9952	0.9328	0.8843	0.9506	0.9330	0.9663	0.9306
Elovich 动力学方程									
A	-0.802	-0.71112	-0.62817	-0.39992	0.67799	0.979 74	1.239 93	1.435 95	1.46089
B	1.0763	1.0901	1.1166	1.5447	1.6541	1.49329	1.2475	1.0306	1.0079
R^2	0.9906	0.9947	0.9996	0.9555	0.9816	0.9946	0.9972	0.9999	1

3 结论 (Conclusion)

(1) CFB 飞灰中汞释放速率随热处理温度增加而增加。温度为 200 °C 以下时飞灰中汞的释放率最大不超过 0.2, 当温度达到 300 °C 以上时, 飞灰中汞的释放率不低于 0.935。

(2) CFB 飞灰中汞释放速率与热处理时间密切相关。在热处理温度在 100—400 °C 时, 飞灰中的汞释放速率随时间的增加而增大, 加热 2.0 h 后飞灰的汞释放速率达到最大; 在温度为 450 °C 和 500 °C 时, 0.5 h 后飞灰中汞的几乎完全释放。

(3) 程序升温热解释放数据表明, 飞灰中汞化合物种类复杂, 包括 HgCl_2 、 Hg_2Cl_2 、 HgO 、 HgSO_4 、 HgS (黑) 和 HgS (红), 且 HgS (黑) 和 HgS (红) 是飞灰中汞的主要赋存形态。

(4) Elovich 动力学方程更适用于描述飞灰汞释放过程, 各实验条件下拟合值与实验值的相关系数 R^2 均大于 0.95。这说明该过程受多个反应机制控制且反应中活化能变化较大。

参考文献 (References)

- [1] UNEP. Mercury fate and transport in the global atmosphere: Measurement, models and policy implication report [R]. Geneva: UNEP, 2008.
- [2] UNEP. Global mercury assessment 2013: Sources, emissions, releases and environmental transport [R]. Geneva, Switzerland: UNEP Chemicals Branch, 2013.
- [3] 孙淑静, 刘学敏. 我国粉煤灰资源化利用现状、问题及对策分析[J]. 粉煤灰综合利用, 2015(3):49-52.
SUN S J, LIU X M. Recycling utilization of fly ash in china: Situations, problems and countermeasures [J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2015(3): 49-52 (in Chinese).
- [4] 任建莉, 周劲松, 骆仲泱, 等. 燃煤电站汞排放分布及控制研究的进展[J]. 电站系统工程, 2006, 22(1):44-46.
REN J L, ZHOU J S, LUO Z Y, et al. A review of mercury speciation and control for coal-fired power plants [J]. Power System Engineering, 2006, 22(1):44-46 (in Chinese).
- [5] PAVLISH J H, SONDRAL E A, MANN M D, et al. Status review of mercury control options for coal-fired power plants [J]. Fuel Processing Technology, 2003, 82(2):89-165.
- [6] 姚多喜, 支霞臣, 郑宝山. 煤燃烧过程中 5 种微量元素的迁移和富集[J]. 环境化学, 2004, 23(1):31-37.
YAO D X, ZHI X C, ZHENG B S. The transformation and concentration of 5 trace elements during coal combustion [J]. Environmental Chemistry, 2004, 23(1): 31-37 (in Chinese).
- [7] 孟阳, 王书肖. 粉煤灰综合利用过程中汞的二次释放规律研究[J]. 环境科学, 2012, 33(9):2993-2999.
MENG Y, WANG S X. Study on mercury re-emissions during fly ash utilization [J]. Environmental Science, 2012, 33(9):2993-2999 (in Chinese).
- [8] 张森, 张梦泽, 董勇. 燃煤电厂固废利用过程中汞的二次污染分析[J]. 节能技术, 2014, 32(1):45-47.
ZHANG M, ZHANG M Z, DONG Y. Analyze of mercury re-emission during the utilization of coal-fired power plant solid wastes [J]. Energy Conservation Technology, 2014, 32(1):45-47 (in Chinese).
- [9] RUBEL A M, HOWER J C, MARDON S M, et al. Thermal stability of mercury captured by ash[J]. Fuel, 2006, 85(17-18):2509-2515.
- [10] 武成利, 陈晨, 田梦琦, 等. 燃煤电厂粉煤灰中汞的稳定性研究[J]. 环境污染与防治, 2016, 38(6):20-23.
WU C L, CHEN C, TIAN M Q, et al. Study on the stability of mercury in fly ash at coal-fired power plant [J]. Environmental Pollution and Prevention, 2016,38(6):20-23 (in Chinese).
- [11] 高正阳, 吕少昆, 陈嵩涛, 等. ESP 对燃煤电站锅炉颗粒汞形态及热稳定性的影响[J]. 华北电力大学学报:自然科学版, 2015, 42(1): 63-68.
GAO Z Y, LV S K, CHEN S T, et al. ESP effects on particulate mercury speciation and thermal stability in coal-fired utility boiler[J]. Journal of North China Electric Power University, 2015, 42(1): 63-68 (in Chinese).
- [12] 程乐鸣, 岑可法, 倪明江, 等. 循环流化床锅炉炉膛热力计算[J]. 中国电机工程学报, 2002, 22(12):146-151.
CHENG L M, CEN K F, NI M J, et al. Thermal calculation of a circulating fluidized bed boiler furnace [J]. Proceedings of the CSEE, 2002, 22(12): 146-151 (in Chinese).
- [13] 姜秀民, 孙东红, 闫澈, 等. 65t/h 示范性油页岩循环流化床电厂锅炉运行实践[J]. 中国电机工程学报, 2001, 21(2):69-73.
JIANG X M, SUN D H, YAN C, et al. Performance characteristics of 65t/h oil shale-fired circulating fluidized bed demonstration utility boiler[J]. Proceedings of the CSEE, 2001, 21(2):69-73 (in Chinese).
- [14] 谢磊, 毛国明, 金晓明, 等. 循环流化床锅炉燃烧过程预测控制与经济性性能优化[J]. 化工学报, 2016, 67(3):695-700.
XIE L, MAO G M, JIN X M, et al. Predictive control and economic performance optimization of CFBB combustion process [J]. CIESC

- Journal, 2016, 67(3):695-700 (in Chinese).
- [15] WANG S, ZHANG Y, GU Y, et al. Using modified fly ash for mercury emissions control for coal-fired power plant applications in China [J]. *Fuel*, 2016, 16; 1230-1237.
- [16] 段钰锋, 江贻满, 杨立国, 等. 循环流化床锅炉汞排放和吸附实验研究[J]. *中国电机工程学报*, 2008, 28(32):1-5.
DUAN Y F, JIANG Y M, YANG L G, et al. Experimental study on mercury emission and adsorption in circulating fluidized bed boiler [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2008, 28(32):1-5 (in Chinese).
- [17] 樊保国, 贾里, 李晓栋, 等. 电站燃煤锅炉飞灰特性对其吸附汞能力的影响[J]. *动力工程学报*, 2016, 36(8):621-628.
FAN B G, JIA L, LI X D, et al. Study on mercury adsorption by fly ash from coal-fired boilers of power plants [J]. *Journal of Chinese Society of Power Engineering*, 2016, 36(8):621-628 (in Chinese).
- [18] 李晓航, 刘芸, 苏银皎, 等. 煤粉炉和循环流化床锅炉飞灰特性对其汞吸附能力的影响[J]. *化工学报*, 2019, 70(3):295-302.
LI X H, LIU Y, SU Y J, et al. Difference of fly ash characteristics from PC and CFB boilers and its effect on mercury adsorption capability [J]. *CIESC Journal*, 2019, 70(3):295-302 (in Chinese).
- [19] 李晓航, 刘红刚, 路建洲, 等. 煤粉炉和循环流化床锅炉飞灰吸附汞动力学及其吸附机制[J]. *化工学报*, 2019, 70(11):4397-4409.
LI X H, LIU H G, LU J Z, et al. Kinetics and mechanism of mercury adsorption on fly ashes from pulverized coal boiler and circulating fluidized bed boiler [J]. *CIESC Journal*, 2019, 70(11):4397-4409 (in Chinese).
- [20] 苏银皎, 刘轩, 李丽锋, 等. 三类煤阶煤中汞的赋存形态分布特征[J]. *化工学报*, 2019, 70(4):324-331.
SU Y J, LI X H, LI L F, et al. Distribution characteristics of mercury speciation in coals with three different ranks [J]. *CIESC Journal*, 2019, 70(4):324-331 (in Chinese).
- [21] LOPZE-ANTON M A, YUAN Y, PERRY R, et al. Analysis of mercury species present during coal combustion by thermal desorption [J]. *Fuel*, 2010, 89(3):629-634.
- [22] 于颖, 邵子婴, 刘靓, 等. 热强化气相抽提法修复半挥发性石油烃污染土壤的影响因素[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(4):2252-2257.
YU Y, SHAO Z Y, LIU L, et al. Factors influencing remediation of semi-volatile petroleum hydrocarbon-contaminated soil by thermally enhanced soil vapor extraction [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(4):2252-2257 (in Chinese).
- [23] 涂从. 土壤体系中的化学动力学方程及其应用[J]. *热带亚热带土壤科学*, 1994, 3(3):175-182.
TU C. Equations of chemical kinetics and their application to soil system [J]. *Tropical and Subtropical Soil Science*, 1994, 3(3):175-182 (in Chinese).
- [24] 许端平, 何依琳, 庄相宁, 等. 热解吸修复污染土壤过程中 DDTs 的去动力学[J]. *环境科学研究*, 2013, 26(2):202-207.
XU D P, HE Y L, ZHUANG X Y, et al. Desorption kinetics of DDTs from contaminated soil during processes of thermal desorption [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2013, 26(2):202-207 (in Chinese).
- [25] COURCHESNE F, HENDERSHOT W H. Kinetics of sulfate of desorption from two spodosols of the laurentians, quebec [J]. *Soil Science*, 1990, 150(6):858-866.