

氯化焙烧粉煤灰脱除 Pb、Cd 的机理及其应用

黄齐真¹, 石林^{1,2}, 何柳青¹

(1. 华南理工大学 环境与能源学院, 广东 广州 510006; 2. 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广东 广州 510006)

摘要: 这是一篇冶金工程领域的论文。采用氯化钙作为氯化剂, 对粉煤灰中重金属进行了脱除实验。考查了焙烧温度、焙烧时间和 CaCl_2 添加量对重金属去除率的影响。将实验结果与热力学计算结果相结合, 阐明了粉煤灰氯化焙烧脱除重金属的机理, 并对焙烧过程的动力学模型进行了讨论。此外, 以粉煤灰为原料制备土壤调理剂, 通过盆栽实验研究其肥效。研究发现, 添加 16% 氯化钙和高温煅烧 40 min 后, 混合物中 Pb 和 Cd 的含量分别下降了 89.26% 和 76.88%, 而余量仅为 10.22 g/t 和 0.54 g/t。粉煤灰中含有的石英、莫来石、氧化铝、氧化钠等组分促进 CaCl_2 的分解。PbO 和 CdO 不直接与 CaCl_2 反应, 而是主要与 CaCl_2 分解生成的 HCl 反应生成挥发性氯化物。动力学结果表明, Pb 和 Cd 的氯化挥发行为受界面化学反应控制, Pb 氯化挥发的表观活化能为 84.54 kJ/mol, Cd 氯化挥发的表观活化能为 44.96 kJ/mol。盆栽实验表明, 制备的土壤调理剂能改善土壤环境, 促进香葱对营养物质的吸收, 改善香葱品质, 添加 CaCl_2 能降低产品中的重金属含量, 提高有效钙含量。研究提供了一种综合利用粉煤灰的方法。

关键词: 冶金工程; 粉煤灰; 氯化焙烧; 重金属去除; 土壤调理剂

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.06.029

中图分类号: TD95 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 06-0187-10

粉煤灰是煤炭燃烧过程中产生的一种固体废物, 是我国目前产量最大的固体废物之一。2018年, 中国粉煤灰年产量超过了 5.5 亿 t, 由于不充分利用, 粉煤灰总量已经超过了 30 亿 t。由于我国对能源需求的日益增长, 且火力发电在短期内难以被大规模替代, 这将会产生更多的粉煤灰^[1]。如不能有效提高粉煤灰的利用率, 将会导致粉煤灰积累过多, 进而造成严重的环境污染^[2-3]。

目前, 粉煤灰的主要消纳途径集中在建筑行业, 其消耗量超过粉煤灰利用量的 80%。然而, 未来民用住房和基础设施建设的预期减少可能会导致建筑业粉煤灰使用量的减少^[4]。因此, 如何将粉煤灰进行高效、高值、可持续地利用是一个值得深入研究的问题。

粉煤灰含有 Si, Ca, K, Mg, S, Cu, Mn, Zn 等多种有益于植物生长的营养元素^[5-6]。但要使

粉煤灰在农业领域得到高效利用, 就必须提高其矿质养分有效含量以及尽可能降低其中重金属含量。从粉煤灰中去除重金属的方法有很多, 如微生物浸出法、电渗析法、酸碱法、螯合剂化学分离法等^[7-8]。但这类方法普遍存在着去除重金属效果差、运行费用高、废水处理成本高等缺点^[9]。因此, 寻找一种经济有效的脱除粉煤灰中重金属的方法是提高粉煤灰综合利用水平的关键。

由于金属氯化物沸点较低^[10], 可以通过氯化作用将重金属转化为金属氯化物, 从而增加重金属的挥发性, 因此氯化是去除重金属的一种有效方法。成熟的工业化氯化工艺在有色金属回收领域已有数十年的历史^[11]。但通过氯化焙烧法去除粉煤灰中的重金属的研究较少。

氯化钙具有较高的氯化效率^[12]且对于后续利用粉煤灰制备土壤调理剂具有积极的影响, 本文

收稿日期: 2021-04-07

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2015BAD05B05+2); 中山市社会公益与基础研究项目 (2020B2004)。

作者简介: 黄齐真 (1996-), 男, 硕士研究生, 主要从事固体废物资源化利用研究。

通信作者: 石林 (1975-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为环境科学与资源利用。

采用氯化钙作为氯化剂进行实验,研究了焙烧温度、焙烧时间及 CaCl_2 添加量对粉煤灰中 Pb、Cd 去除率的影响。以实验结果和热力学计算相结合的方式,分析了氯化焙烧脱除粉煤灰中重金属的机理,并探讨了焙烧过程的动力学参数。同时利用粉煤灰基矿物质生产土壤调理剂^[13],对调理剂理化性能进行了分析,并通过盆栽实验对其效果进行了探讨。

通过对粉煤灰氯化焙烧脱除重金属方法的研究,探讨了重金属脱除的机理,该方法可使粉煤灰在提高矿质养分有效含量的同时,降低其重金属的含量,即在以粉煤灰为原料制备土壤调理剂时,省去了对粉煤灰进行前处理降低其重金属含量的过程,从而大大降低了粉煤灰的综合利用成本,使粉煤灰在农业上得到更高效、高值、可持续的综合利用。

1 实验材料及方法

1.1 供试材料

本实验中使用的粉煤灰样品颜色为深灰色,含水率为 1.95%,烧失量为 0.23%,比表面积为 $1.282\text{ m}^2/\text{g}$,平均粒度 $5.762\text{ }\mu\text{m}$, $d_{0.9}=37.530\text{ }\mu\text{m}$ 。

表 1 粉煤灰样品的主要成分/%
Table 1 Chemical components of the CFA sample

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	TiO_2	Na_2O	SO_3	As*	Cd*	Cr*	Hg*	Pb*
51.17	31.12	6.17	4.81	1.76	1.38	1.29	1.11	0.31	41.2	2.8	76.9	3.0	112.0

*单位为 g/t

1.2 实验设计

进行实验之前,将粉煤灰原料放入烘箱中进行烘干($105\text{ }^\circ\text{C}$),直至达到恒重,随后经过 0.074 mm 筛网筛分后密封在干燥容器中。在粉煤灰中加入 CaCl_2 ,将样品混合均匀。 CaCl_2 的添加量分别为 0%、4%、8%、12%、16% 和 20%。将质量为 $(10\pm 0.5)\text{ g}$ 的混合物装入坩埚中,在管式炉中煅烧 1 h,选取的煅烧温度分别为 600、700、800、900 和 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 。通过对焙烧后产物进行重金属全量分析,计算出 Pb、Cd 的挥发率(R_v),并用来评价氯化效果。通过 X 射线衍射、扫描电镜等表征分析方法对焙烧后产品进行表征分析,并从热力学和动力学方面探究 Pb 和 Cd 的脱除机理。对实验中产生的氯化铅、氯化镉等气态污染物采取 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液进行吸收

粉煤灰的 XRD 见图 1,该粉煤灰的主要成分为石英和莫来石。粉煤灰的 SEM 显示大部分粉煤灰颗粒呈球形,大小不一且表面光滑,并有附着粘连现象。另外对样品进行 X 射线荧光光谱分析,使用消解法对其重金属含量进行检测,得到粉煤灰主要化学成分及其重金属含量见表 1。供试试剂无水氯化钙($\text{CaCl}_2\text{ }99.00\%$)、尿素($\text{N }46.20\%$)、磷酸二氢钾($\text{K}_2\text{O }34.61\%$, $\text{P}_2\text{O}_5\text{ }52.16\%$)、氯化钾($\text{K}_2\text{O }63.00\%$)为分析纯试剂。供试土壤来自广州市番禺区新造镇农田,pH 值为 4.84,有机质 19.07 g/kg ,交换性钙 551.62 mg/kg ,交换性镁 42.57 mg/kg ,有效硅 12.68 mg/kg 。供试作物为香葱。

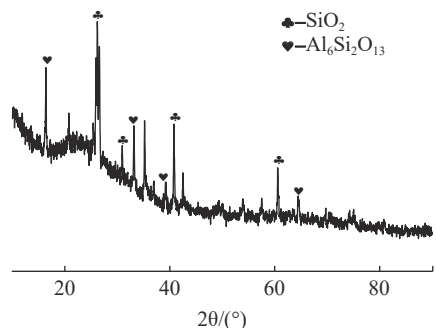


图 1 粉煤灰的 XRD
Fig.1 X-ray diffraction pattern of coal fly ash

处理。

基于氯化焙烧实验以及先前的研究成果,在高温焙烧的条件下,粉煤灰与 CaSO_4 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 K_2CO_3 进行配比制备土壤调理剂^[14],引入 CaCl_2 ,选取焙烧温度为 $1000\text{ }^\circ\text{C}$,探究 CaCl_2 的加入对土壤调理剂理化性质的影响。选择效果较佳的土壤调理剂进行盆栽实验,将经处理的供试土壤装入花盆中,每盆装入土壤 3 kg ,施加尿素 0.96 g 、磷酸二氢钾 0.28 g ,氯化钾 0.58 g 作为基肥。盆栽实验设置 4 个处理,调理剂施加量为 0.00, 1.00, 2.00, 3.00 g/kg (以调理剂与土壤的质量比计),分别计为 CK, T1, T2, T3,每个处理进行 3 个平行。在定植生长 130 d 后,采收香葱测量其株高、鲜重;采集土壤用于测定土壤 pH 值、交换性钙、交换性镁和有效硅含量。

1.3 测定方法

1.3.1 挥发率

挥发率的计算公式为

$$R_v = \frac{c_0 m_0 - c_1 m_1}{c_0 m_0} \quad (1)$$

式(1)中： R_v 为重金属的挥发率， c_0 和 m_0 分别为重金属浓度和初始混合物质量， c_1 和 m_1 分别为氯化焙烧后的重金属含量和混合物质量。

1.3.2 土壤调理剂理化性质

重金属全量：按照行业标准 NY/T 1978-2010 中的方法测定土壤调理剂中的重金属含量；有效钙、有效硅、有效镁：按照行业标准 NY/T 2272-2012 中的方法测定调理剂中钙、镁、硅含量。

1.3.3 土壤理化性质

土壤 pH 值：采用电位法测定；交换性钙、交换性镁：以乙酸铵为提取剂，原子吸收分光光度法测定；有效硅：钼蓝比色法测定。

1.3.4 香葱生长情况指标

株高：选取地上部分采用直尺测量；鲜重：采用电子天平称量。

2 结果与讨论

2.1 重金属脱除机理讨论

2.1.1 煅烧温度的影响

氯化反应过程是一个吸热反应过程，提高反应温度有利于反应进行，但过高的焙烧温度会导致能耗增加，因此有必要探究焙烧温度对重金属去除率的影响，寻找合适的焙烧温度。将 CaCl_2 添加量为 16% 的试样在不同温度下进行焙烧，并对焙烧渣进行重金属全量测定，探讨焙烧温度对重金属 Pb、Cd 挥发速率的影响。从图2可以看出，不同温度下 Pb 和 Cd 的去除率随温度的升高而增大。结果表明，在 700~900 °C 之间，Pb 和 Cd 的去除率都有较大的提升，Pb 的挥发率从 25.00% 增加到 75.72%，Cd 的挥发率从 22.98% 增加到 66.06%。这是由于 CaCl_2 的熔点为 782 °C，当煅烧温度达到 782 °C 之前， CaCl_2 和粉煤灰都是固相，由于固-固反应界面的接触面积有限，反应速度慢，导致 CaCl_2 和粉煤灰很难进行充分反应^[15]。当焙烧温度高于 782 °C 时，反应体系中的 CaCl_2 转变为液相，粉煤灰与 CaCl_2 之间的反应界面也由固-固反应界面变为液-固反应界面，有效接触面积

迅速增加，导致反应速率迅速提高。在 1 000 °C 时，铅和镉的脱除率分别高达 89.26% 和 76.88%。煅烧残渣中铅和镉的含量分别为 10.02 mg/kg 和 0.54 mg/kg。

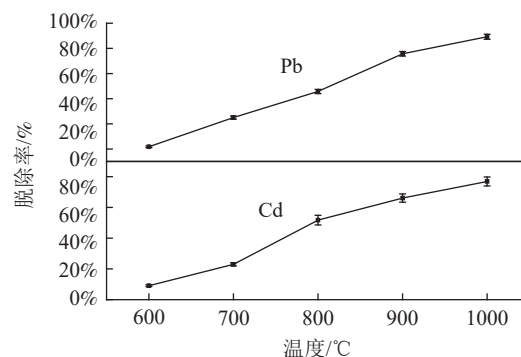


图2 焙烧温度对 Pb、Cd 脱除率的影响

Fig.2 Effect of roasting temperature on the removal rate of Pb and Cd

为了阐明焙烧过程中的反应机理，对焙烧产物进行 XRD 分析，结果见图3。随着焙烧温度的升高，石英和莫来石的特征峰逐渐减弱；在 700 °C 时焙烧产物中出现了钙长石、钠长石和硅酸钙的峰。根据图2可知，焙烧温度从 600 °C 提高到 700 °C 时，Pb、Cd 的去除率有较大提升，表明钙长石、钠长石或硅酸钙的形成与重金属的脱除存在着一定的关系见图3。图3表明，随着焙烧温度的升高，石英峰和莫来石峰逐渐减弱，钙长石、钠长石和硅酸钙峰逐渐增加，在焙烧过程中， CaCl_2 的引入能够破坏粉煤灰中莫来石和石英的结构^[16]，同时能够促进钙长石、钠长石和硅酸钙的形成。

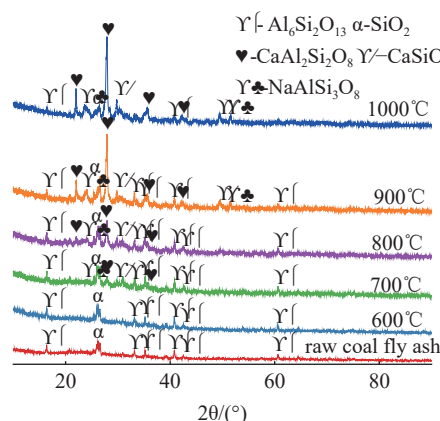


图3 在 CaCl_2 添加量为 16% 的条件下，焙烧温度为 600~1000 °C 的样品及原始粉煤灰的 XRD

Fig.3 XRD patterns of CFA and the samples obtained under the following conditions: roasting temperature from 600 °C to 1000 °C and 16% CaCl_2 addition

2.1.2 CaCl_2 添加量的影响

在 CaCl_2 添加量为零的条件下, 粉煤灰中 Pb 和 Cd 基本不会在焙烧过程中挥发。由图 4 可知, Pb 和 Cd 的挥发对 CaCl_2 的添加有很强的依赖性, 增加 CaCl_2 的投加量会提高 Pb 和 Cd 的去除率。随着 CaCl_2 投加量从 0 增加到 20%, 铅和镉的脱除率分别从 0 提高到 89.26% 和 76.88%。样品典型区域的 SEM 见图 5, 焙烧后样品的形貌发生了很大的变化, 原有的球状结构大部分被破坏, 表面形成许多空洞, 使得比表面积增大, 这有利于重金属的挥发。同时, 也表明粉煤灰与 CaCl_2 在高温下发生了反应, 形成了新的矿物相。由 EDS 图谱 (图 6) 可知, 焙烧后样品的原子百分比与原始粉煤灰的元素含量基本匹配, 证明元素分析结果良好。另外样品中的氯含量很低, 表明大部分的氯在高温焙烧过程中挥发。

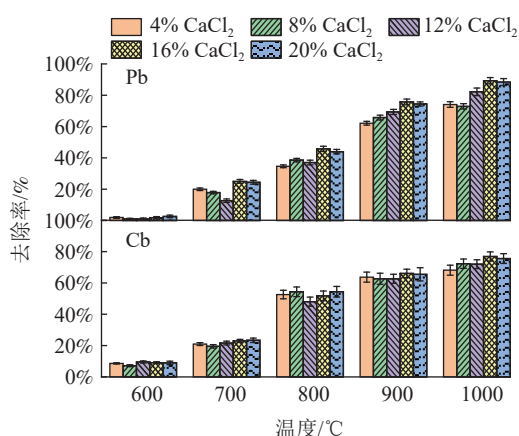


图 4 CaCl_2 添加量对 Pb、Cd 去除率的影响

Fig.4 Effect of CaCl_2 dosage on the volatilization rate of Pb and Cd

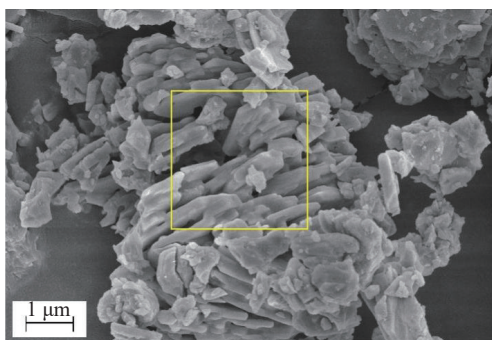


图 5 样品 (16% CaCl_2 添加、1000 °C 焙烧) 的 SEM
Fig.5 SEM of the sample obtained under roasting of 1000 °C and 16% CaCl_2 addition

2.1.3 焙烧时间的影响

焙烧时间的长短直接影响氯化反应是否进行

充分, 但焙烧时间过长无疑增加生产成本和能耗, 选择合适的焙烧时间显得尤为重要。在 CaCl_2 添加量为 16% 条件下, 探究了焙烧时间对 Pb、Cd 脱除效果的影响, 结果见图 7。结果表明, 在不同温度下 Pb 和 Cd 的去除率与焙烧时间有着密切联系。在 0~40 min, 去除率随焙烧时间的增加而增加, 在焙烧时间为 40 min 时达到较大值, 焙烧时间从 40 min 进一步增加到 100 min, Pb 和 Cd 的去除率没有显著提高, 说明在 40 min 时已经反应充分。

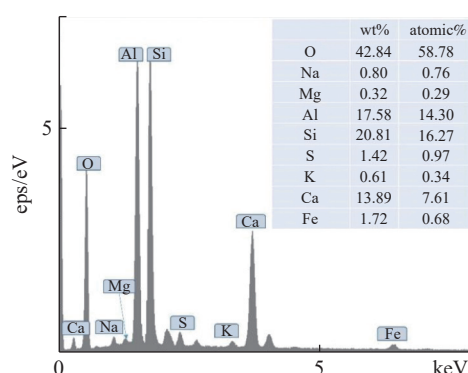


图 6 样品 (16% CaCl_2 添加、1000 °C 焙烧) 的能谱分析

Fig.6 EDS elemental analysis of the sample obtained under roasting of 1000 °C and 16% CaCl_2 addition

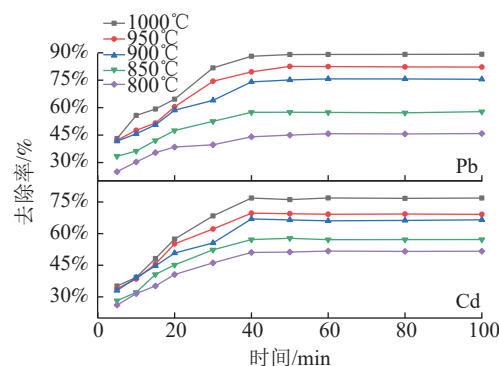


图 7 焙烧时间对 Pb、Cd 去除率的影响

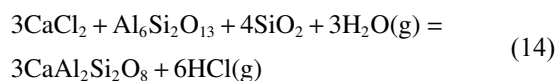
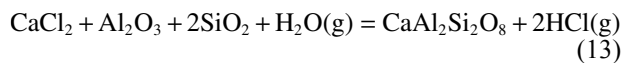
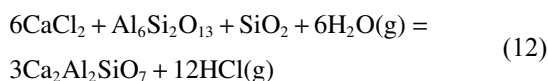
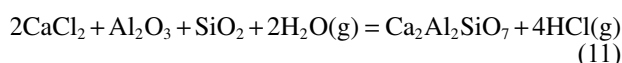
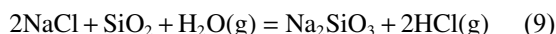
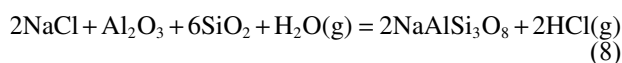
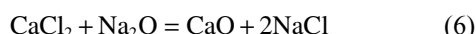
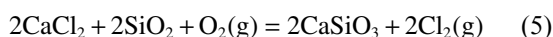
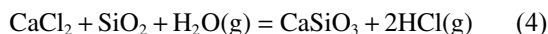
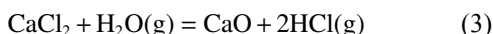
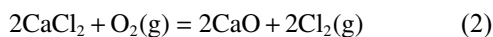
Fig.7 Effect of retention time on the volatilization rate of Pb and Cd

2.2 重金属挥发机理探讨

2.2.1 热力学平衡计算

利用 HSC Chemical version 6.0 软件对氯化钙分解氯化重金属的过程进行热力学计算, 探究重金属氯化物的挥发机理。 CaCl_2 与粉煤灰反应有两种可能性^[17]: 一是直接与粉煤灰中的重金属反应, 二是与粉煤灰中的 O_2 、 H_2O 等组分反应生成 HCl 或 Cl_2 , 然后再与粉煤灰中的重金属反应。粉

煤灰中含有大量的 SiO_2 、 Al_2O_3 和少量的 Na_2O ，焙烧后产物有钙长石、钠长石和硅酸钙等。所以，粉煤灰与 CaCl_2 在空气中高温煅烧时可能发生的反应如下：



以上反应自由能变化见图 8、9。由于相关反应的吉布斯自由能在 1 000 °C 以下为正值， CaCl_2 与 O_2 或 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 直接反应不会生成 Cl_2 或 HCl 。然而， CaCl_2 会与粉煤灰中存在的 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Na_2O 等物质反应生成钙长石、钠长石、硅酸钙和氯化氢。在 600 °C 以上，反应 (13) 和 (14) 的吉布斯自由能变为负值，这意味着反应在 600 °C 左右开始，生成氯化氢。高温煅烧时， CaCl_2 与粉煤灰中的石英、氧化铝或莫来石反应生成 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 和 HCl 。此外，由于相关反应的吉布斯自由能为负值， Na_2O 有转化为 NaCl 的趋势，同时 CaCl_2 也有转化为 CaO 的趋势。

由于反应 (7) 的吉布斯自由能为负值，反应 (6) 生成的 CaO 与粉煤灰中存在的 SiO_2 反应生成 CaSiO_3 。由于反应 (8) 的吉布斯自由能在 600 °C 以上为负， NaCl 将与粉煤灰中存在的 Al_2O_3 和 SiO_2 反应生成 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 和 HCl 。此外，由于其他反应的吉布斯自由能为正值，反应不会自发进

行。反应 (8)、(13) 和 (14) 产生的 HCl 气体将进一步氯化粉煤灰中的重金属以挥发它们。

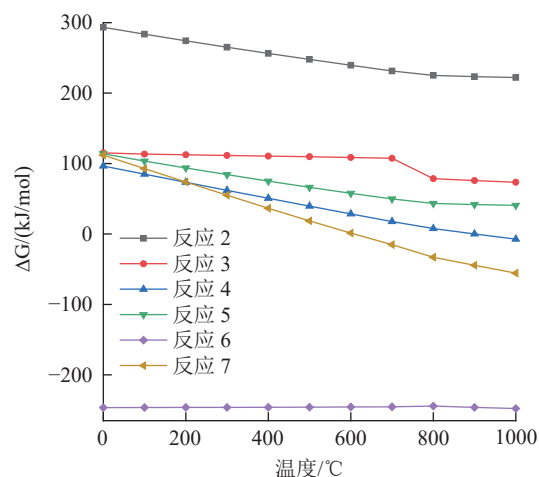


图 8 反应 (2) ~ (7) 吉布斯自由能与温度的关系
Fig.8 Relationship between the Gibbs free energy and temperature of the reactions (2) ~ (7)

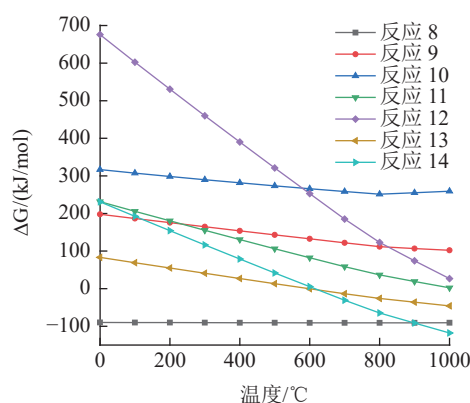
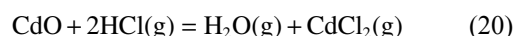
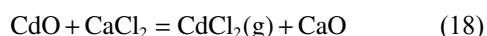
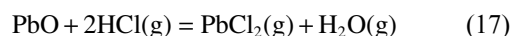
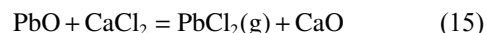


图 9 反应 (8) ~ (14) 吉布斯自由能与温度的关系
Fig.9 Relationship between the Gibbs free energy and temperature of the reactions (8) ~ (14)

由于 Pb 和 Cd 在燃烧过程中转化为金属氧化物， Pb 和 Cd 在粉煤灰中通常以 PbO 和 CdO 的形式存在。 PbO 和 CdO 在氯化焙烧过程中可能发生的几个反应如下，反应自由能变化见图 10。



在 400 °C 以上时，反应 (16) 的吉布斯自由能为负，如果 PbO 直接与粉煤灰中的 SiO_2 反应，

那么理论上 Pb 在 400 °C 时开始挥发,但实际上 Pb 在 600 °C 时,去除率几乎为零,说明 PbO 并不是与粉煤灰中的 SiO₂ 直接反应。Pb 和 Cd 在 600 °C 时都没有明显的挥发,这是由于反应(8)、(13)和(14)在 600 °C 时的吉布斯自由能大于 0,不能生成盐酸气体进一步与粉煤灰中重金属反应,并且固-固反应的接触面积不足,使得反应(16)、(19)反应速率缓慢,导致 Pb、Cd 的挥发率较低。然而,当温度达到 CaCl₂ 的熔点 782 °C 时,反应变为液-固反应,反应速率增加,相关反应产生的 HCl 量增加,导致金属氧化物与 HCl 之间的接触增加,从而使金属氧化物更容易转化为金属氯化物^[18],这也很好地解释了 Pb 和 Cd 的去除率在 700 °C 到 800 °C 之间有较大提升的原因。综上,氯化焙烧脱除 Pb 和 Cd 的原因,主要是 CaCl₂ 与粉煤灰中的莫来石和石英反应,生成了 HCl 间接促进了金属氧化物向金属氯化物的转化,导致重金属的去除。这和 XRD 图谱中随着焙烧温度的升高,石英峰和莫来石峰逐渐减弱,钙长石、钠长石和硅酸钙峰逐渐增加结果相同。

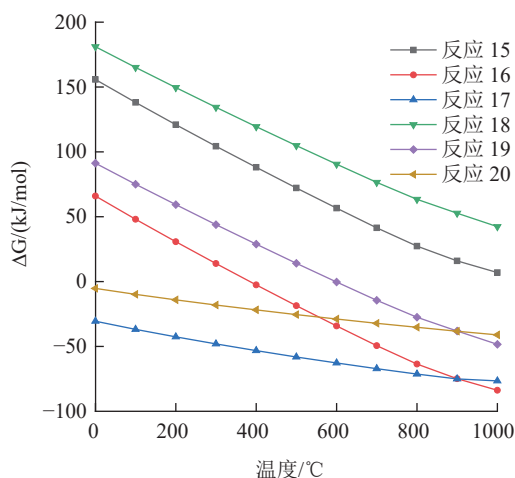


图 10 反应(15)~(20)吉布斯自由能与温度的关系

Fig.10 Relationship between the Gibbs free energy and temperature of the reactions (15)~(20)

2.2.2 动力学模型

由图 6 可知,在 CaCl₂ 添加量为 16% 的条件下,在焙烧温度为 800~1 000 °C,焙烧时间在 0~40 min 范围内,Pb 和 Cd 的去除率随着焙烧温度的升高、焙烧时间的增加而增加,未出现停滞现象,表明在此温度段适用于动力学模型。在 800~1 000 °C,反应属于液-固相反应过程。粉煤

灰颗粒大多数为球形,且焙烧过程中有固体生成,反应符合收缩未反应核模型。为了进一步探讨 Pb 和 Cd 的氯化挥发行为的动力学参数和速率控制步骤,采用该模型进行动力学分析。根据此模型,Pb 和 Cd 的挥发速率主要受以下步骤之一控制:

1) 外扩散控制

$$\alpha = kt \quad (21)$$

2) 内扩散控制

$$1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha) = kt \quad (22)$$

3) 界面化学反应控制

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt \quad (23)$$

式中, α 为重金属 Pb、Cd 去除率; k 为反应速率常数, min⁻¹; t 为焙烧时间, min。

2.2.3 动力学分析

在焙烧温度为 800~1 000 °C 时,反应为液-固反应,在该温度范围进行动力学分析。将图 7 中较佳焙烧温度 1 000 °C 的实验数据分别代入式(21)、(22)、(23)中,得到不同控制过程的拟合曲线见图 11。结果表明,由式(23)得到的曲线模型相关系数最大,说明 Pb、Cd 的氯化挥发行为主要受界面化学反应控制。为了进一步判断 Pb、Cd 氯化挥发行为的动力学参数,将图 7 数据代入式(23),计算不同温度下的界面化学反应控制的 $F(x)$,结果见图 12、13。可以看出对于 Pb 和 Cd 的氯化行为, $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ 与时间 t 有着良好的线性关系。根据图 12、13 的数据,用 $\ln k$ 对 $1/T$ 绘制图像,见图 14。结果表明, $\ln k$ 对于 $1/T$ 有着良好的拟合结果,再次验证了 Pb、Cd 的氯化挥发行为主要受界面化学反应控制。根据阿伦尼乌斯公式 $\ln k = \ln A - E_a/RT$ 计算得到 Pb 氯化挥发的表观活化能为 84.54 kJ/mol,反应动力学方程为 $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 30.22 \exp[-84540/RT]t$; Cd 氯化挥发的表观活化能为 44.96 kJ/mol,反应动力学方程为 $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 0.5092 \exp[-44960/RT]t$ 。

2.3 土壤调理剂的表征

进行制备调理剂的同时,加入 CaCl₂,其添加量为 0~20 % (以 CaCl₂ 与粉煤灰的质量比计),焙烧温度选取为 1 000 °C。制备的土壤调理剂 XRD 见图 15,可知其主要成分为钙铝黄长石、钙镁黄长石以及硫酸钙,加入 CaCl₂ 后主要成分并没有发生太大变化。

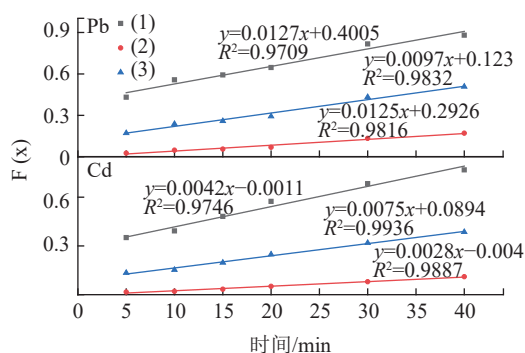


图 11 1000 °C 时 Pb、Cd 氯化反应 $F(x)$ 与时间关系
(曲线 (1) $F(x) = \alpha$; 曲线 (2) $F(x) = 1 - 2\alpha/3 - (1-\alpha)^{2/3}$; 曲线 (3) $F(x) = 1 - (1-\alpha)^{1/3}$)

Fig.11 Relationship between $F(x)$ and time at 1000 °C for Chlorination of Pb and Cd

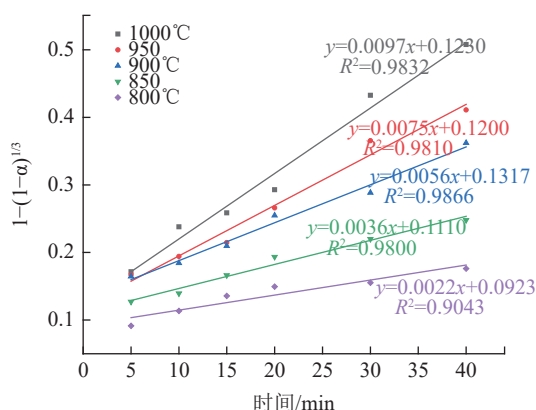


图 12 Pb 的氯化挥发 $1-(1-\alpha)^{1/3}$ 与时间 t 的关系
Fig.12 Plots of $1-(1-\alpha)^{1/3}$ as t for chlorination of Pb

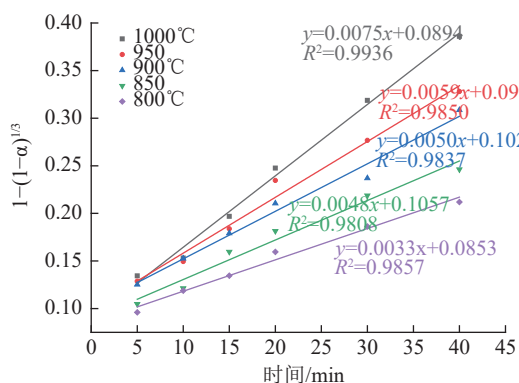


图 13 Cd 的氯化挥发 $1-(1-\alpha)^{1/3}$ 与时间关系
Fig.13 Plots of $1-(1-\alpha)^{1/3}$ as t for chlorination of Cd

CaCl_2 对土壤调理剂有效硅、有效钙的影响见表 2, 结果表明, CaCl_2 的加入提高了土壤调理剂中有效硅、有效钙的含量。当 CaCl_2 添加量为 16% 时, 土壤调理剂的有效硅、有效钙分别为 19.42% 和 31.48%。另外对样品进行 X 射线荧光光谱分析, 主要成分见表 3。

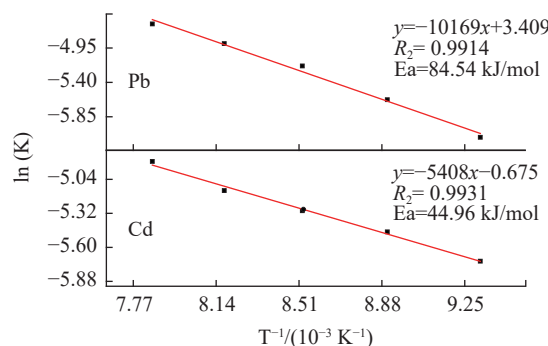


图 14 Pb 和 Cd 氯化的阿伦尼乌斯曲线
Fig.14 Arrhenius plot for chlorination of Pb and Cd

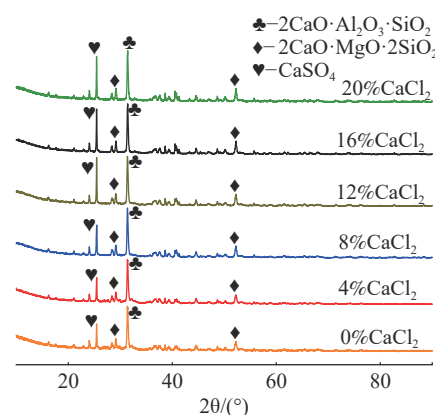


图 15 不同条件下制备土壤调理剂的 XRD
Fig.15 XRD patterns of soil conditioners obtained under different conditions

表 2 CaCl_2 对土壤调理剂有效硅、有效钙的影响
Table 2 Effect of CaCl_2 on the content of the effective silicon content and the effective calcium in soil conditioner

CaCl_2 加入量/ %	有效硅/ %	有效钙/ %
0	18.78	28.07
4	19.02	29.25
8	19.26	29.49
12	19.34	30.86
16	19.42	31.48
20	18.99	31.80

表 3 土壤调理剂的主要成分/ %
Table 3 Main components of the soil conditioners

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O
29.77	9.98	2.03	33.65	7.78	4.52

为了检验粉煤灰制成的土壤调理剂是否会对土壤造成重金属污染, 对其重金属含量测定, 结果见表 4。结果表明, 随着 CaCl_2 添加量的增加, 五种重金属含量不断降低, 其中 Pb 和 Cd 的去除率分别达到 69.13%~76.09% 与 35.29%~64.71%。其

重金属含量远低于国家标准 (GB/T 23349-2009) 限值, 不会对引起重金属毒害问题。

表 4 CaCl_2 对土壤调理剂中重金属全量的影响
Table 4 Effect of the CaCl_2 on the content of heavy metals in soil conditioners

CaCl_2 加入量 /%	Pb / (g/t)	Cd / (g/t)	As / (g/t)	Hg / (g/t)	Cr / (g/t)
0	41.20	0.85	13.05	0.91	23.03
4	12.72	0.55	10.65	0.90	19.15
8	11.45	0.48	9.16	0.89	18.87
12	11.06	0.41	9.02	0.88	18.56
16	9.85	0.30	8.58	0.87	18.25
20	10.17	0.32	8.82	0.86	18.22
水平 (GB/T 23349-2009)	200	10	50	5	500

2.4 香葱盆栽实验

将 CaCl_2 添加量为 16%, 焙烧温度为 1000 °C 条件下制备的土壤调理剂用作于盆栽实验。

2.4.1 土壤调理剂对土壤 pH 值的影响

土壤 pH 值会直接影响土壤中的矿质养分有效含量, 从而影响作物对矿物养分的吸收。由图 16 可知, 随着土壤调理剂的施加量增加, 土壤的 pH 值随之提高。通过施加 1~3 g/kg 的土壤调理剂, 土壤的 pH 值增加了 0.47~1.49 个单位。这是由于土壤调理剂呈碱性以及其中存在着大量 Ca^{2+} , Mg^{2+} 等诸多碱性阳离子与土壤中 H^+ 、 Al^{3+} 发生交换^[19-20], 使得土壤酸度降低。说明粉煤灰制成的土壤调理剂能够提高酸性土壤的 pH 值, 使得作物生长环境得到改善。

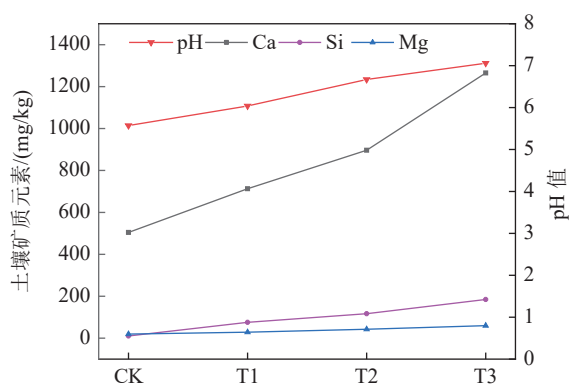


图 16 土壤调理剂对土壤 pH 值、矿质元素的影响
Fig.16 Effect of soil conditioners on soil pH value and mineral elements

2.4.2 调理剂对矿质元素的影响

由图 16 可以看出, 土壤中 Ca、Mg、Si 等矿质养分的有效含量随着土壤调理剂的投加量增加

而增加。较空白对照, 施加 1~3 g/kg 土壤调理剂, 能够使土壤交换性 Ca 增加 41.41%~150.96%, 土壤交换性 Mg 增加 45.99%~207.19%, 有效 Si 增加了 6.19~16.54 倍。因此, 该土壤调理剂不仅能够改良酸性土壤, 还能够使土壤必需的矿质养分得到补充。

2.4.3 调理剂对香葱生长情况的影响

调理剂对香葱生长情况的影响见表 6, 从表 6 可知, 香葱的株高、产量、叶绿素含量都随土壤调理剂的投加量增加而增大, 株高较空白组增幅为 5.94%~16.87%, 产量增幅为 27.56%~61.54%, 这表明施用该土壤调理剂可以达到促进作物生长的效果。

表 5 土壤调理剂对香葱株高和产量的影响

Table 5 Effect of soil conditioners on plant height and yield of chives			
	植被高度 /cm	产量 /g	产率 /%
CK	25.08	98.76	-
T1	26.57	125.98	27.56
T2	28.15	144.34	46.15
T3	29.31	159.54	61.54

3 结 论

(1) 研究了粉煤灰和 CaCl_2 混合后的高温焙烧过程, 并观察到对 Pb 和 Cd 存在着明显的去除效果。结果表明, 混合物中 Pb 和 Cd 含量分别降低了 89.26% 和 76.88%, 余量分别只有 10.22 mg/kg 和 0.54 mg/kg。从焙烧后产物的 XRD 图谱以及热力学分析中可以推断出, 在高温焙烧过程中, CaCl_2 是通过与粉煤灰中石英和莫来石反应, 生成 HCl 间接氯化对粉煤灰中的 Pb、Cd, 从而有效去除重金属。

(2) 在 782 °C 以上, 粉煤灰与 CaCl_2 混合物焙烧过程为液-固反应, 从动力学分析可知, Pb 和 Cd 的氯化挥发行为受界面化学反应控制, Pb 氯化挥发的表观活化能为 84.54 kJ/mol, Cd 氯化挥发的表观活化能为 44.96 kJ/mol。

(3) 通过对制备的土壤调理剂的表征分析, 可以说明添加 CaCl_2 可以使产品的重金属全量降低, 并使其有效硅、有效钙等矿物元素提高。在较佳条件下, Pb 和 Cd 的去除率分别达到 76.09% 与 64.71%, 土壤调理剂的有效硅、有效钙分别为

19.42%和31.48%,分别提高了0.64%与3.41%。

(4) 香葱盆栽实验表明该土壤调理剂能够很好地改善酸性土壤的pH值,与CK相比,能够使土壤交换性Ca增加41.41%~150.96%,土壤交换性Mg增加45.99%~207.19%,有效Si增加了6.19~16.54倍,香葱株高较空白组增幅为5.94%~16.87%,产量增幅为27.56%~61.54%。

参考文献:

- [1] Yao Z T, Xia M S, Sarker P K, et al. A review of the alumina recovery from coal fly ash, with a focus in China[J]. *Fuel*, 2014, 120: 74-85.
- [2] 于成龙,熊楠,宋杰,等.近20年来中国利用粉煤灰合成分子筛研究进展[J].*矿产综合利用*, 2020(4):26-35.
- YU C L, XIONG N, SONG J, et al. Development of molecular sieves composition from fly ash in China in the last two decades[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(4):26-35.
- [3] 王建新,李晶,赵仕宝,等.中国粉煤灰的资源化利用研究进展与前景[J].*硅酸盐通报*, 2018, 37(12):3833-3841.
- WANG J X, LI J, ZHAO S B, et al. Research progress and prospects of resource utilization of fly ash in China[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 37(12):3833-3841.
- [4] Luo Y, Wu Y, Ma S, et al. Utilization of coal fly ash in China: a mini-review on challenges and future directions[J]. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020.
- [5] Gollakota A R K, Volli V, Shu C. Progressive utilisation prospects of coal fly ash: A review[J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 672:951-989.
- [6] 王丽萍,李超.粉煤灰资源化技术开发与利用研究进展[J].*矿产保护与利用*, 2019, 39(4):38-45.
- WANG L P, LI C. Research progress in the development and utilization of fly ash resource technology[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2019, 39(4):38-45.
- [7] Lima A T, Ribeiro A B, Rodríguez-Maroto J M, et al. Experimental and modeling of the electrodialytic and dialytic treatment of a fly ash containing Cd, Cu and Pb[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2010, 40(9):1689-1697.
- [8] Pangayao D, Gallardo S. Leaching of chromium from coal ash using citric acid, oxalic acid and gluconic acid by batch leaching procedure[C]. *IEEE*, 2014.
- [9] Kurashima K, Matsuda K, Kumagai S, et al. A combined kinetic and thermodynamic approach for interpreting the complex interactions during chloride volatilization of heavy metals in municipal solid waste fly ash[J]. *Waste Management*, 2019, 87:204-217.
- [10] 韦琳,吕晓蕾,刘阳生,等.CaCl₂高温热处理垃圾焚烧飞灰中重金属的挥发特性[J].*环境工程学报*, 2013, 7(11):4533-4539.
- WEI L, LYU X L, LIU Y S, et al. Volatilization characteristics of heavy metals in fly ash from waste incineration with high temperature heat treatment of CaCl₂[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, 7(11):4533-4539.
- [11] Xing Z, Cheng G, Yang H, et al. Mechanism and application of the ore with chlorination treatment: A review[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 154:106404.
- [12] Fraissler G, Jöller M, Mattenberger H, et al. Thermodynamic equilibrium calculations concerning the removal of heavy metals from sewage sludge ash by chlorination[J]. *Chemical Engineering and Processing:Process Intensification*, 2009, 48(1):152-164.
- [13] 刘洋,张春霞.水淬高炉渣制备硅肥的研究[J].*矿产综合利用*, 2019(5):116-120.
- LIU Y, ZHANG C X. Study on preparation of silicon fertilizer from water -quenched blast furnace slag[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(5):116-120.
- [14] 石林,张华夏.一种利用粉煤灰生产中微量元素酸性土壤调理剂的方法与产品,201811083790.9[P]. 2019.02. 22.
- SHI L, ZHANG H X. A method and product for producing acidic soil conditioner with trace elements in fly ash, 201811083790.9[P]. 2019.02. 22.
- [15] 梁振凯,雷雪飞,孙应龙,等.氯化钙焙烧法提取粉煤灰中的氧化铝[J].*中国环境科学*, 2013, 33(9):1601-1606.
- LIANG Z K, LEI X F, SUN Y L, et al. Extraction of alumina from fly ash by calcium chloride roasting method[J]. *China Environmental Science*, 2013, 33(9):1601-1606.
- [16] 叶标,郁青春,邓攀,等.粉煤灰与氯化钙焙烧提取氧化铝的动力学[J].*有色金属工程*, 2019, 9(6):36-42.
- YE B, YU Q C, DENG P, et al. Kinetics of extraction of alumina by roasting fly ash and calcium chloride[J]. *Nonferrous Metal Engineering*, 2019, 9(6):36-42.
- [17] Nowak B, Frías Rocha S, Aschenbrenner P, et al. Heavy metal removal from MSW fly ash by means of chlorination and thermal treatment: influence of the chloride type[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 179:178-185.
- [18] 曾萍,唐朝波,唐雷,等.Na₂CO₃-NaCl-C-PbSO₄-CuO体系热力学分析及应用研究[J].*有色金属(冶炼部分)*, 2016(12):1-4.

ZENG P, TANG C B, TANG L, et al. Thermodynamic analysis and application research of $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl-C-PbSO}_4\text{-CuO}$ system[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2016(12):1-4.

[19] 朱潇, 石林, 何柳青. 粉煤灰提铝渣对土壤养分及芹菜生长与品质的影响[J]. *西北师范大学学报 (自然科学版)*, 2019, 55(3):98-104.

ZHU X, SHI L, HE L Q. Effect of fly ash aluminum slag on soil nutrients and celery growth and quality[J]. *Journal of*

Northwest Normal University (Natural Science Edition), 2019, 55(3):98-104.

[20] 冀文文, 李静一, 尚中博, 等. 生物灰综合利用的研究进展[J]. *河南大学学报 (自然科学版)*, 2017, 47(4):453-463.

JI W W, LI J Y, SHANG Z B, et al. Research progress on comprehensive utilization of biological ash[J]. *Journal of Henan University (Natural Science Edition)*, 2017, 47(4):453-463.

Mechanism and Application Research on Removal of Pb and Cd from Coal Fly Ash by Chlorinating Calcination

Huang Qizhen¹, Shi Lin^{1,2}, He Liuqing¹

(1.School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong, China; 2.The Key Lab of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters of Education, Guangzhou, Guangdong, China)

Abstract: This is an essay in the field of metallurgical engineering. Calcium chloride was used as chlorination agent to conduct the heavy metals removal experiments for coal fly ash, investigating the effects of calcination temperature, calcination time and amount of CaCl_2 on the removal rate of heavy metals. The results of calcination experiments and thermodynamic calculation demonstrate the mechanism of heavy metals removal in fly ash by using chlorinating volatilization method; further, the kinetic model of chlorinating process was discussed. Moreover, the coal fly ash, as raw material, was used to produce soil conditioner which was studied to discover its fertilizing effect by pot experiments. Studies found that the remaining contents of Pb and Cd in mixture were 10.22 g/t and 0.54 g/t, respectively, which meant 89.26% of Pb and 76.88% of Cd were decreased after addition of CaCl_2 at high calcination temperature for 40 min. The mineral of mullite, quartz, alumina and disodium oxide in fly ash contributed to the decomposition of CaCl_2 . PbO and CdO mainly reacted with HCl formed by the decomposition of CaCl_2 to form volatile chloride, meaning the oxides do not directly react with CaCl_2 . thermodynamic models fitting implied that the chlorination of Pb and Cd were controlled by the chemical reaction, and the apparent activation energy of reactions was 84.54 and 44.96 kJ/mol, respectively. Further, the pot experiments showed that the synthesized soil conditioner can improve the condition of the soil, promote nutrient absorption of chives, and improve the quality of chives. The effective calcium content of soil conditional product was increased after the reduction of heavy metals by adding CaCl_2 . This research provides a method for comprehensive utilization of fly ash.

Keywords: Metallurgical engineering; Coal fly ash; Chlorinating calcination; Heavy metal removal; Soil conditioner