

煤燃烧复杂体系中痕量元素迁移转化的热力学

孟韵¹, 张军营², 钟秦³

(1. 青岛大学师范学院化学系, 青岛 266071; 2. 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074; 3. 南京理工大学化工学院, 南京 210094)

摘要: 用热力学平衡模拟方法研究了贵州六盘水烟煤燃烧过程中痕量元素 Ni、Cr、Hg、As、Se 和 Sb 在凝聚相和气相中的迁移转化。研究的体系为气相和包含氧化物和硫化物熔融体、熔融盐及固溶体凝聚相的复杂体系。分别研究了燃烧过程的 3 个阶段: 燃烧初期的还原性气氛、燃烧完全的氧化性气氛以及燃后冷凝气氛中痕量元素迁移转化规律。用 10 K 小步长法计算了在 1 300 K 以下痕量元素从气相迁移至凝聚相的形态及其凝聚顺序。比较计算结果与文献报道的实验数据, 结果吻合。在研究煤燃烧过程中痕量元素的迁移转化时, 在凝聚相加入氧化物和硫化物熔融体、固溶体及熔融盐模型大大提高了热力学平衡模拟方法的准确度和真实性。

关键词: 煤燃烧; 复杂体系; 痕量元素; 热力学平衡模拟

中图分类号: X701.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2005)03-0016-05

Thermodynamic of Trace Element Mobilisation During Coal Combustion

MENG Yun¹, ZHANG Jun-ying², ZHONG Qin³

(1. Chemistry Department of Normal College, Qingdao University, Qingdao 266071, China; 2. National Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 3. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The thermodynamic equilibrium distributions of the trace elements nickel, chromium, mercury, arsenic, selenium and antimony between the condensed and gaseous phases were examined. Predictions were made using a comprehensive model of the various oxide and sulphide melt models, matte, salt and solid solution models. Three regimes for coal combustion were defined. The condensation sequence from the equilibrium gas phase at 1 300 K was predicted on cooling by 10 K steps. The calculated results agree with published experimental results. The comprehensive model enhances the value of the predictions.

Key words: combustion of coal; comprehensive system; trace elements; thermodynamic equilibrium simulation

煤燃烧过程中痕量元素的形态转化是一种多元多相化学平衡与相平衡共存的复杂过程, 热力学平衡模拟在评价煤燃烧过程中痕量元素的形态转化方面是一种十分重要的分析工具。目前, 已有一些研究者采用不同的化学热力学模型模拟在煤燃烧和气化过程中痕量元素的平衡分布^[1~3]。用计算热力学平衡模拟方法研究煤燃烧过程中痕量元素的平衡分布常用的体系主要包含煤中的主量元素(C、H、O、N、S、Cl)、煤中的矿物质元素(Si、Al、Ca、Mg、Na、K、Fe等)和痕量元素组成的多组分体系。大多数所研究的多相多组分平衡计算体系中, 只考虑了理想气体混合物和纯凝聚相, 忽略了复杂的灰渣和玻璃相物质的形成。

在煤燃烧和气化过程中, 煤中的矿物质可以形成各种熔融体和固溶体, 如氧化物熔融体所形成的矿渣覆盖在锅炉受热面上; 在飞灰中可以观察到有玻璃相颗粒物存在; 各种熔融盐覆盖在管道出口。一些过渡性金属所形成的熔融体, 包括黄铁矿的熔融

形成的 Fe—S—O 基的熔融体, 可以形成球形氧化铁颗粒^[4]。Raask^[5]还提出其它的一些过渡态金属形成的熔融体。而煤矿物质中的微量元素和痕量元素可以与这些熔融体和固溶体结合, 能在很大程度上影响这些元素的迁徙转化。以往所研究的理想热力学模型中都没有涉及到这些熔融体和固溶体, 因此利用理想热力学模型时的一个严重的局限性就是在模型里缺乏熔融体和固溶体, 这对于预测结果会有严重影响。

近年来 F* A* C* T* 软件和自带的 FACTBASE 数据库对包含重要元素的氧化物和硫化物熔融体、固溶体及熔融盐提供了非常完备的数据。因此, 目前国外一些研究者利用 F* A* C* T* 软件中的氧化物和硫化物熔融体、固溶体及熔融盐模型来考察在煤

收稿日期: 2004-06-24; 修订日期: 2004-09-06

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB211602); 国家自然科学基金项目资助(40272071)

作者简介: 孟韵(1971~), 女, 博士, 副教授, 研究方向为燃烧过程中微量元素的排放及控制。E-mail: mengyun71@hotmail.com

燃烧和气化过程,垃圾焚烧过程中的痕量元素的平衡分布及迁移变化规律^[6~8].但在国内鲜见相关研究报道.

本文用热力学平衡模拟方法研究了贵州六盘水烟煤燃烧过程中,痕量元素 Ni,Cr,Hg,As,Se 和 Sb 在气相和凝聚相的迁移转化.所研究的体系为气相和包含氧化物和硫化物熔融体、熔融盐及固溶体凝聚相的复杂体系.在计算中将燃烧过程分为 3 个阶段,分别研究了在燃烧初期的还原性气氛,燃烧完全的氧化性气氛以及燃后冷凝气氛中痕量元素在气相和凝聚相的迁移转化,用 10K 小步长法计算了在 1300 K 以下各种从气相迁移至凝聚相的形态的凝聚顺序.结果表明,在研究煤燃烧过程中痕量元素的迁移转化时,在凝聚相加入氧化物和硫化物熔融体、熔融盐及固溶体,模型大大提高了热力学平衡模拟方法的准确度和真实性.

1 计算方法

1.1 F* A* C* T* 热力学计算软件包

F* A* C* T* 是一种建立在复杂热力学数据基础上的软件包,自带一个包含有 6 000 种无机物质组分的数据库 FACTBASE.这个软件的特点是进行热力学计算的范围很宽.它包括很多模块,允许对纯物质和溶液数据库进行修改,并可以在特定的温度和压力下对特定的组分进行热力学平衡分析.计算原理是由不同相组成的体系的 Gibbs 自由能最小.F* A* C* T* 的 SLAG 模块所包含的化学形态有:CaO, Al₂O₃, SiO₂, FeO, Fe₂O₃, Na₂O, K₂O, MgO, TiO₂, Ti₂O₃, 硫化物,磷酸盐,硫酸盐.

1.2 燃烧的 3 个阶段

灰渣从燃烧时的煤粒中释出后,经历多种气氛变化.本文根据燃烧时的气氛变化,分 3 步进行热力学计算:①第 1 阶段为燃烧初期,含碳物质占优势,燃烧不完全,是还原性气氛.这一阶段的计算内容是考察 1 300 K~1 600 K(在这一温度熔融体已普遍形成)时在还原性气氛($\lambda=0.8$)中痕量元素的平衡分布;②第 2 阶段为燃烧结束,反应达到动态平衡,(包括气相的平衡和颗粒成核).计算所考察的气氛为氧化性气氛($\lambda=1.2$),计算温度范围为 1 300~2 000 K;③第 3 阶段为燃后的冷凝过程.设定空气过量系数 $\lambda=1.2$,在这一过程中采用了步长为 10 K 的计算方法,计算了在 1 300 K 以下各种元素由气相迁移至凝聚相的形态及其迁移顺序.

2 煤质数据

用于模拟计算的煤种是贵州六盘水烟煤.计算中考虑的是 1 kg 煤,当然也可以任意给定.不同气氛下化学热力学平衡模型的输入条件如表 1 所示,假设空气的组成为:79 % N₂,21 % O₂.空气过量系数 $\lambda=L/L_{\min}$,其中 L 为实际空气量, $L_{\min}$ 为理论空气量.

表 1 不同气氛下化学热力学平衡计算的输入初始条件/ mol·kg⁻¹

Table 1 Input compositions of coal for simulation at different environment/ mol·kg ⁻¹			
元素	初始含量	$\lambda=0.8$	$\lambda=1.2$
C	52.42	52.42	52.42
H	40.60	40.60	40.60
S	0.65	0.65	0.65
Cl	1.12	1.12	1.12
Na	0.0058	0.0058	0.0058
K	0.048	0.048	0.048
Ca	0.35	0.35	0.35
Mg	0.063	0.063	0.063
Fe	0.40	0.40	0.40
Ti	0.0057	0.0057	0.0057
Al	1.12	1.12	1.12
Si	4.23	4.23	4.23
O ₂	62.73	50.18	75.28
N ₂	232.33	185.86	278.80
As	6.44E-5	6.44E-5	6.44E-5
Hg	1.01E-6	1.01E-6	1.01E-6
Se	4.64E-5	4.64E-5	4.64E-5
Sb	2.46E-6	2.46E-6	2.46E-6
Co	2.00E-4	2.00E-4	2.00E-4
Ni	3.25E-4	3.25E-4	3.25E-4
Cr	6.56E-4	6.56E-4	6.56E-4

3 结果与讨论

3.1 燃烧的第 1 阶段

在这一阶段,即燃烧初期,含碳物质占优势,是还原性气氛.在这一阶段痕量元素在凝聚相(主要是氧化物或硫化物熔融体和熔融盐)和气相中的分布,会在很大程度上影响它最终的迁移方式.因此这一阶段的计算内容是考察 1 300 K~1 600 K(在这一温度熔融体已普遍形成)时在还原性气氛($\lambda=0.8$)中痕量元素的平均分布.图 1 为 1 300~1 600 K 温度范围内痕量元素 Ni,Cr,Hg,As,Se,Sb 在凝聚相和气相的平衡分布随温度的变化($\lambda=1.2$).

由图 1 可以看出,在 1 300 K~1 600 K 温度范围内,Ni 主要存在于凝聚相的硫化物中(1 300 K 和 1 600 K 时 Ni 在硫化物中的含量分别为 99.99 %和

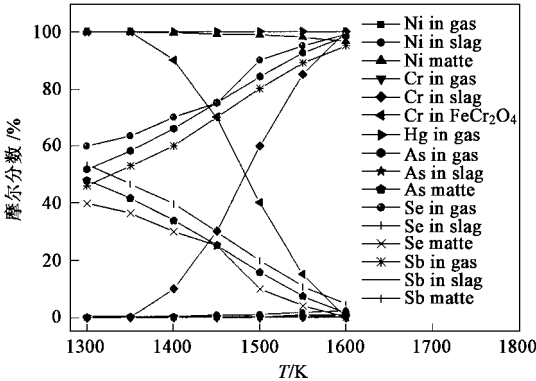


图 1 Ni,Cr,Hg,As,Se和 Sb的平衡分布随温度的变化
Fig.1 Equilibrium distribution of trace elements Ni,Cr,Hg, As,Se,Sb as a function of the temperature

95.48 %),在氧化物熔融体中的含量很低(在 1 600 K时为 2.29 %),由于大量存在于硫化物相中,Ni 的迁移性非常小,直至 1 600 K 在气相的含量只有 1.5 %.

在 1 300 K 99.89 %的 Cr 以 FeCr_2O_4 形态存在于凝聚相中,在氧化物熔融体中的含量由 1 300 K 时的不足 0.01 % 升至 1 600 K 的 99.99 % (其中 80.19 %的 Cr 以 CrO 形式,16.53 %的 Cr 以 Cr_2O_3 形式存在).Cr 的迁移性很低.

在 1 300 K ~ 1 600 K 温度范围内 Hg 都存在于气相中.

在 1 300 K ~ 1 600 K 温度范围内 As、Se 和 Sb 表现出相似的迁移性.在气相的含量分别由 1 300 K 时的 51.82 %,59.37 %,46.25 % 升高至 1 600 K 时的 97.28 %,98.96 %,46.32 %.1 300 K 时这 3 种元素在凝聚相中都主要存在于硫化物中,1 300 K 时在硫化物中的含量分别为 46.38 %,39.85 %,53.52 %; 1 400 K 时分别降为 33.75 %,29.85 %,39.64 %;而在这一温度,在氧化物熔融体中的含量只分别为 0.19 %,0.15 %,0.36 %.由气相和凝聚相的分布可见,As、Se 和 Sb 的迁移性为 $\text{Se} > \text{As} > \text{Sb}$.

3.2 燃烧的第 2 阶段

在这一阶段,燃料空气比恒定.考虑到煤与过量空气燃烧时,在飞灰中出现大量玻璃体的温度为 1 300 K,将计算温度范围定为 1 300 K ~ 2 100 K.计算气氛为氧化性气氛 ($\lambda = 1.2$).用 $\text{F}^* \text{A}^* \text{C}^* \text{T}^*$ 软件的 SLAG 模块计算的 2 种不溶混氧化物熔融体的量及煤中矿物元素在氧化物熔融体中的分布见图 2 ~ 4.使用 SLAG 模块后,在计算煤燃烧过程中痕量元素的平衡分布时,每次只计算 1 种痕量元素结果

可以收敛.在氧化性气氛 ($\lambda = 1.2$) 中痕量元素 Ni, Cr, Hg, As, Se, Sb 在凝聚相和气相中的平衡分布随温度的变化见图 5 (a ~ b).

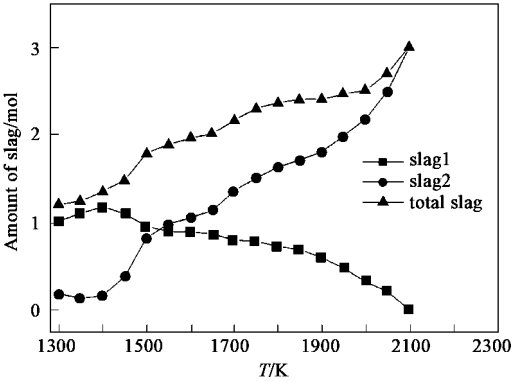


图 2 氧化物熔融体的平衡分布随温度的变化
Fig.2 Variation of amounts and compositions of immiscible oxide melts as a function of the temperature

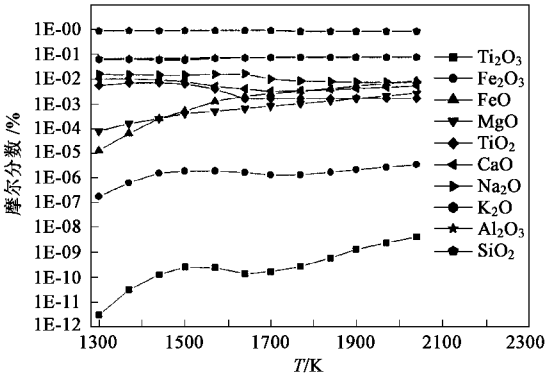


图 3 SLAG1 中物质组成及含量随温度的变化
Fig.3 Variation of amounts and composition of SLAG1 as a function of the temperature

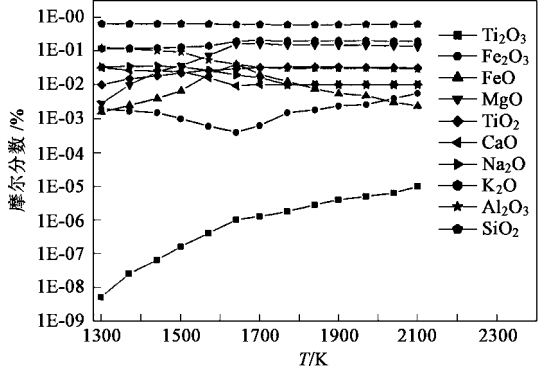


图 4 SLAG2 中物质组成及含量随温度的变化
Fig.4 Variation of amounts and composition of SLAG2 as a function of the temperature

由图 1 和图 5 (a) 可以看出,由于在燃烧初期大

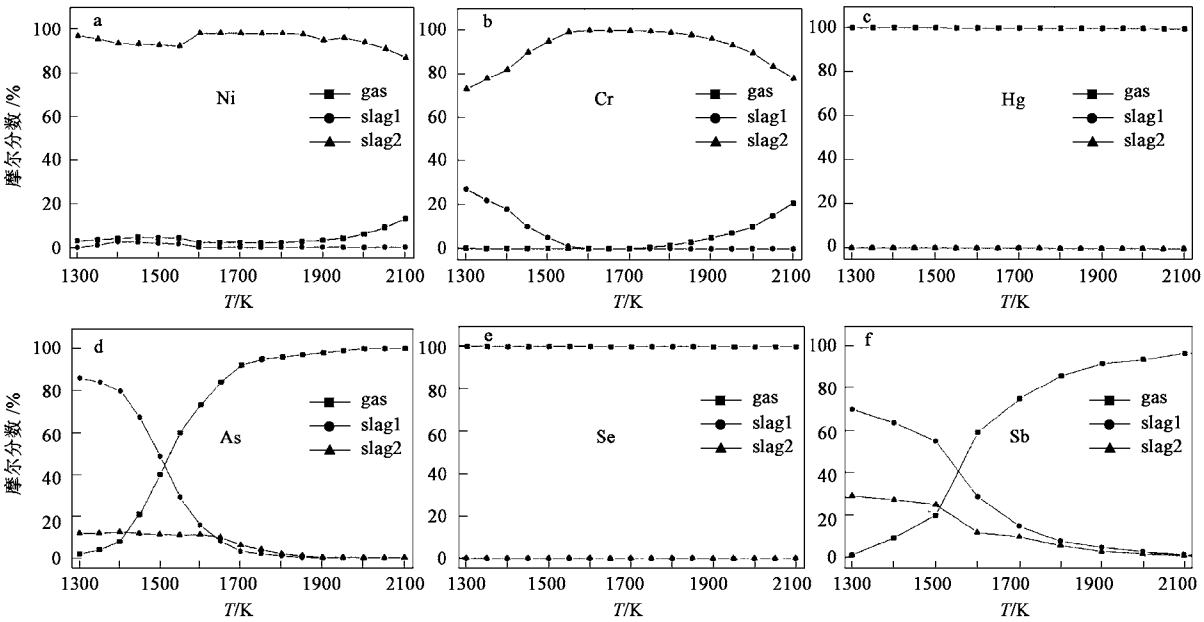


图 5 痕量元素的平衡分布随温度的变化
Fig. 5 Distribution of trace elements vs. temperature

量的 Ni 存在于硫化物相中,使得 Ni 的迁移性很小. 直至在氧化性气氛中,2 100 K 时气相中的 Ni 只有 18 % .Smith^[9]分析了燃烧产物中各种元素的浓度,在气相中 Ni 的含量为 14 % ~ 24 %,可见本计算结果在这一分析结果的范围内;Querol^[10]的实验研究结果也表明 Ni 的挥发性很小(灰渣中含量为 85 mg·kg⁻¹,飞灰中含量为 87.9 mg·kg⁻¹).由图 1 和图 5 (b) 可以看出,在还原条件下,1 300 K ~ 1 600 K 范围,气相中 Cr 的量是非常小(1 600 K 时在气相中的含量为 0.0031 %);在氧化条件下,Cr 的迁移性有很大提高,在 2 100 K 达到 24 %.Querol^[10]的实验表明,Cr 在灰渣和飞灰中的比例为 1: 4 (灰渣中含量为 117.9 mg·kg⁻¹,飞灰中含量为 134.2 mg·kg⁻¹),这也说明 Cr 有较大的迁移性.由图 1 和图 5 (c) 可以看出,自 1 300 K 开始,无论是在氧化性气氛还是还原性气氛,Hg 几乎 100 % 存在于气相中.由图 1 和图 5 (e) 可以看出,在氧化性气氛中 Se 的迁移性大大增加,在 1 300 K ~ 2 100 K 范围 Se 几乎 100 % 存在于气相中.

由图 1 和图 5 (d) 可以看出,在氧化条件下,1 300 K 时 As 在气相中的含量为 1.48 %,在 1 400 K 升高为 11.26 %,在 1 600 K 升高为 68.43 %,在 1 900 K 时升高为 98.79 %.而在还原性气氛中 1 300 K ~ 1 600 K 可以预测 48.48 % ~ 2.72 % 的 As 存在于凝聚相中. Querol^[10]的研究表明,As 有极高

的挥发性(在底灰中含量为 19.6 mg·kg⁻¹,在飞灰中含量为 60 mg·kg⁻¹).

由图 1 和图 5 (f) 可以看出,在氧化条件下 Sb 的迁移性与 As 比较相似.1 300 K,1 400 K,1 600 K,1 900 K 时在气相中的含量分别为 1.23 %,9.38 %,59.28 %,92.47 %.

3.3 燃烧的第 3 阶段

这一阶段是燃后冷凝过程,一些存在于气相中的痕量元素可能由于形成了氧化物,氯化物或硫酸盐而由气相迁移至凝聚相.这一阶段的计算就是利用 F* A* C* T* 软件中的熔融盐模块模拟在冷凝过程中元素由气相向凝聚相的迁移转化.计算步长为 10 K,之所以用这种小步长进行计算,是因为大步长的直接计算可能计算不出某些物质形态.这一阶段的计算温度范围为 500 K ~ 1 300 K.所输入的气相各元素的初始含量是在 1 300 K,λ=1.2 的条件下计算得出的.表 2 列出了这一阶段计算输入的各元素的含量.用 10 K 步长逐步冷却所计算的各个温度凝聚的物质形态见图 6.

图 6 表明,形成的物质形态的范围很大,主要是硫酸盐,氧化物和双氧化物.在 1 286 K 双氧化物 (NiO, Fe₂O₃) 凝聚物开始生成.在 1 174 K CaSO₄ 凝聚物生成.从 1 070 K 开始, K₂SO₄ 和 Na₂SO₄ 在凝聚相开始生成,从 1 060 K, NiO 作为一种单独的氧化物熔融体在凝聚相生成.随着温度的降低,其他硫

酸盐不断沉积, NiSO_4 的生成是在 1020 K, MgSO_4 的生成是在 910 K. 在 960 K Fe_2O_3 开始生成, 在 910 K 砷以氧化物(As_2O_5)形式在凝聚相开始生成. 计算结果表明, 多数元素以形成硫酸盐的熔融体为主要凝聚形式.

表 2 低温计算中输入各元素含量/ $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 2 Composition transferred to cooling conditions/ $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

元素	含量	元素	含量
C	52.42	K	4.60 E-4
H	40.6	Na	2.98 E-5
S	0.65	Mg	5.00 E-9
O	74.68	Cl	1.12
N	278.80	As	8.27 E-7
Fe	5.09 E-6	Cr	3.46 E-6
Ca	7.50 E-8	Ni	9.91 E-6

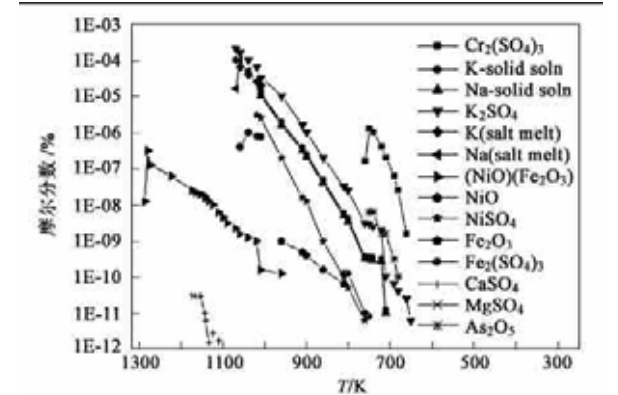


图 6 10 K 步长计算 1300 K~500 K 生成凝聚物的量
Fig. 6 Species deposited during cooling by 10 K steps

对于锅炉炉膛中硫酸盐形成的确切途径所知甚少. 通常是假设碱金属在火焰前沿中挥发, 很可能是几乎立即转化为氧化物, 再迅速与 SO_2 或 O_2 反应, 或与 SO_3 反应而生成硫酸盐, 并凝结在飞灰颗粒或受热面上^[11].

4 结论

(1) 模拟了贵州六盘水烟煤燃烧过程中, 煤-空气气氛不断变化时, 痕量元素在气相和凝聚相的迁移转化. 将计算结果与文献报道的实验值进行比较,

结果与实验值非常吻合.

(2) 采用化学热力平衡模型进行预报分析时, 是否考虑凝聚相中各种氧化物和硫化物熔融体、固溶体及熔融盐会严重地影响模型的预报结果.

(3) 使用 F* A* C* T* 软件中的 SLAG 模块、熔融盐模块分析煤燃烧过程中痕量元素的平衡分布大大提高了热力学平衡模拟方法的准确度.

(4) 如果有完备的氧化物和硫化物熔融体、固溶体及熔融盐与痕量元素结合的热力学数据库, 在复杂体系中预测高温下痕量元素在气相和凝聚相的平衡分布是完全有可能的.

参考文献:

[1] Frandsen F, Kim D J, Rasmussen P. Trace elements from combustion and gasification of coal: An equilibrium approach [J]. Prog. Energy Combust. Sci., 1994, 20(3): 115~138.

[2] Helble J J, Mojlalad W, Lyyranen J. Trace element partitioning during coal gasification [J]. Fuel, 1996, 7(8): 931~939.

[3] Leena A A, Flemming, J F, Erkkik, K H. Trace metal emissions from the Estonian oil shale fired power plant [J]. Fuel Processing Technology, 1998, 57(1): 1~24.

[4] 钱觉时. 粉煤灰特性与粉煤灰混凝土[M]. 北京: 科学出版社, 2002. 55.

[5] Raask E. Mineral impurities in coal combustion [M]. Berlin: Springer, 1985. 106.

[6] Delay I, Swithenbank J, Argent B B. Prediction of the distribution of alkali and trace elements between the condensed and gaseous phases generated during clinical waste incineration [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2001, 320: 282~295.

[7] Thompson D, Argent B B. Thermodynamic equilibrium study of trace element mobilization under air blown gasification conditions [J]. Fuel, 2002, 81: 75~89.

[8] Thompson D, Argent B B. The mobilization of sodium and potassium during coal combustion and gasification [J]. Fuel, 1999, 78: 1679~1689.

[9] Smith R D. The trace element chemistry of coal during combustion and the emissions from coal-fired plants[J]. Prog. Energy Combust. Sci., 1980, 6: 53~119.

[10] Querol X, Fernandez-Turiel J L, Lopez-Soler A. Trace elements in coal and their behavior during combustion in a large power station[J]. Fuel, 1995, 74(3): 331~343.

[11] Elliott M A 著(美), 徐晓, 吴奇虎译. 煤利用化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991. 559.