

# 煤中碱金属及其在燃烧中的行为

(东南大学) 张 军 汉春利 刘坤磊 徐益谦

[摘要] 综述了对煤中碱金属存在形式及其在燃烧中释放和反应上的研究,指出了目前研究中存在的问题,提出必须加强这方面的研究。

关键词 煤 碱金属 释放 反应

中图分类号 O643.1

## 1 引言

煤中碱金属是对煤燃烧利用极为不利的元素。研究显示<sup>[1,2]</sup>,不同燃烧设备受热面的积灰均与其有关。它也是导致流化床锅炉床结块的重要因素<sup>[3]</sup>。另外,在PFBC发电技术中烟机叶片的积灰和腐蚀亦与碱金属密切相关<sup>[4]</sup>,如何有效控制烟气中气态碱金属的含量已成为影响技术发展的主要因素。因此,研究和掌握煤中碱金属及其在燃烧中的行为是非常必要的。本文将对国内外在此方向的研究状况作一介绍。

## 2 碱金属的存在形态

对煤中钠,可以肯定的是其有两种存在形式,一种是无机,一种是有机。有机钠,一方面可以结合在羧酸盐中,另一方面则可以以配位的形式出现在煤结构的含氮或氧的官能团上。无机钠与粘土结合在一起,而是否会与氯结合成NaCl存在则有不同观点。一些研究者<sup>[5,6]</sup>认为钠在煤中主要以离散矿物岩盐存在,即以

NaCl晶体存在,而另一些<sup>[7,8]</sup>则认为钠以离子形式独立地保持在多孔的煤结构里的表面上。若考虑到NaCl易溶于水,NaCl以晶体为主要形态存在于煤中的可能性很小,而更多会以水合离子存在于煤的水分中。煤中的这种水合钠的存在已为一些研究<sup>[9,10]</sup>所证实,此时Na和Cl是独立存在。这种水合钠似乎更易于存在煤镜质组的微孔中<sup>[10]</sup>。

对煤中的钾,一般认为在烟煤中其以无机的伊利石结构存在<sup>[11]</sup>,而在低品位煤中有少部分以有机组分存在<sup>[3,12]</sup>。而Spiro<sup>[13]</sup>的结果显示,在次烟煤、高低挥发分烟煤、烛煤和无烟煤中,K存在于伊利石晶体中,而在更低煤阶次烟煤和褐煤中,K出现在非晶体环境中,即以无机连接在无序的粘土表面,但有机连接的K没有检验到。

事实上,由于不同国家和地区煤在原始植物、成煤过程、特别是在地质环境上存在差异,对碱金属在煤中存在形态有不同的研究结果是完全必然的。

对各种碱金属形态含量的测定还没有十分有效的手段,目前普遍采用的是萃取方法,即利用不同碱金属成分在不同溶液中的溶解性质的差别来确定各形态碱金属的含量。常用的萃取液为水和稀盐酸。通常认为水萃取的为以盐和水合离子存在的碱金属,

稀盐酸萃取的则为除铝硅酸盐外所有的碱金属,也称为可溶碱金属,再对残余固体物进行分析,即得以铝硅酸盐存在的碱金属含量,常称为不可溶碱金属。

对萃取方法所得结果的可靠性没有提出过异议。但从一些研究结果<sup>[6,7]</sup>来看,用萃取的方法难以准确判断碱金属的存在形态并得到其含量。不过由于Na大多以可溶形态存在于煤中,且一般远高于可溶K的含量,因此用萃取方法来判断煤中碱金属的性质仍是有用的。

对煤中碱金属的萃取过程还没有统一的规定,不同研究者在萃取条件和煤粉颗粒的尺寸上存在很大差别,这使得对其结果进行比较发生了困难。目前需尽快解决这一问题。

## 3 碱金属的释放

一般,煤中可溶碱金属在加热过程中会从煤中挥发,而不可溶碱金属则会以铝硅酸盐的形式存在于灰中。因此,煤中可溶碱金属的含量已成为判别煤灰污特性的指标之一。

钠从煤中的释放通常认为有两条途径<sup>[3,14]</sup>,一条通过NaCl挥发,另一条通过有机钠转换成的挥发成分的形式。Murray<sup>[15]</sup>认为前者是钠从煤中释放的主要途径,而Pearce<sup>[16]</sup>未观察到NaCl的

释放。引起这种差别的原因,可能是各自钠的存在形态不同的缘故。从各研究来看,没有发现NaCl在煤中转变成其它成分释放的现象。而存在于水中的钠,Raask<sup>[1]</sup>指出其在煤颗粒加热脱水过程中会被带至颗粒表面并以NaCl形式释放出来。因此,以NaCl晶体和水合形式存在的无机钠都将以NaCl形式释放。对于有机钠,从原子吸收光谱学测量的结果<sup>[15]</sup>看,其最终是以Na原子形式从煤中释放。由此看到,钠的释放形式与其存在的形态有关。

对有机钠转换成原子Na的形式挥发的过程还不清楚。羧酸盐在脱挥发分过程中很早就分解<sup>[17]</sup>,而低温热解焦在惰性环境中Na的释放要到800℃<sup>[15]</sup>才开始,因此此时分解的钠可能结合在碳上,并随碳的燃烧而以原子Na的形式释放出来。对与煤松散结合的,即以配位的形式出现在煤结构的含氮或氧的官能团上的钠,其释放过程亦可能相同。

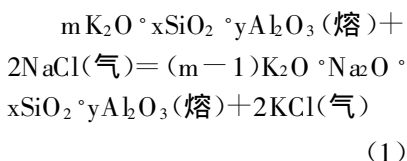
从上述可看到,存在于煤中的各种形式钠在燃烧过程中均可挥发。但在煤实际燃烧过程中钠并不一定能完全释放。

从热力学角度来看,可挥发钠在释放出来前后均可与(铝)硅酸盐(包括SiO<sub>2</sub>)反应,从而转化成不可挥发的形式。因此,钠与(铝)硅酸盐的反应过程将影响其释放程度。温度是影响钠与(铝)硅酸盐反应过程的重要因素<sup>[18]</sup>,低的温度将支持这一反应在钠释放之前发生,而高温将使反应在钠释放出来后发生。颗粒尺寸亦会影响钠与硅酸盐的反应过程<sup>[19]</sup>,大的颗粒使钠的释放需更长的时间,从而为钠在释放之前与硅酸盐的反应提供了更多的机

会。由此可见,与煤粉炉相比,在流化床中将会有更多的钠保留在灰中而没有释放出来。

煤中的钾主要以铝硅酸盐形态存在,而铝硅酸盐在高温下不易挥发,由此来看在煤燃烧过程中以气态形式存在的钾将很少。据此,在许多研究中常忽略钾的影响。然而事实并非如此。一些研究显示<sup>[1,6]</sup>,在煤粉燃烧中挥发的K比预测的高得多,这表明有一部分K从硅酸盐中释放出来。

对于K如何从硅酸盐中释放存在两种不同观点。Raask<sup>[1]</sup>分析发现,挥发钠有50%被硅酸盐颗粒吸收,置换出同量的钾,由此认为钾按如下途径从硅酸盐中释放:



从式(1)看,钾的释放将强烈依赖钠并以KCl形式释放。而Stinespring和Stewart<sup>[20]</sup>研究发现,钾在燃烧过程中存在离析,即钾从硅酸盐内部向颗粒表面扩散,并由此认为这种离析导致了钾从硅酸盐颗粒表面的气化。Gibbs和Angus<sup>[6]</sup>的实验结果也支持这一观点。此时钾显然是以原子形式释放。另外,氯亦是影响钾释放的一个主要因素<sup>[6,21]</sup>,随煤中氯含量增加,钾释放量增加,但对氯的作用机理还不清楚。

从热力计算结果<sup>[21]</sup>来看,压力对碱金属的释放存在影响,随系统压力提高,释放的Na、K明显减少;气氛对碱金属的释放也有影响,气化时气态Na、K含量多些。

#### 4 碱金属在炉内的反应

从煤中释放出来的碱金属,

不论是分子形式还是原子形式,在炉内是不能完全稳定存在的,它们会很快与其它成分反应,生成新的碱金属成分。

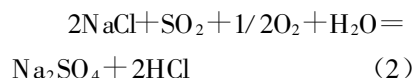
在炉膛中与碱金属相关的反应很多,从平衡态的角度来看,反应就不下几十种,如果从动力学方面考虑,情况则更为复杂。反应既有均相的也有非均相的。生成的碱金属成分也多种多样,但最终具有意义的成分不多,仅碱金属的(铝)硅酸盐、氯化物、硫酸盐和氢氧化物等四种。

对氢氧化物的形成过程注意不多,这主要是其本身不会在受热面上凝结下来。而其余几种成分由于与受热面积灰的形成直接相关,故此研究一般针对它们进行。

对碱金属与硅(铝)酸盐反应的研究大多集中在钠上。从各研究结果来看,钠(铝)硅酸盐主要是通过非均相反应生成。研究<sup>[12]</sup>显示,钠与(铝)硅酸盐的反应与煤和烟气中氯含量有关,且钠更易与铝硅酸盐反应。对于从硅酸盐中释放出来的钾是否会通过反应重新回到硅酸盐中去还不清楚,不过从式(1)看,这种可能性不大。

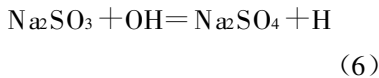
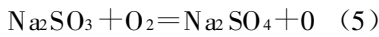
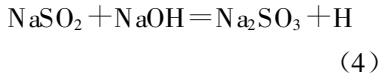
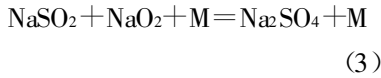
氯化物的来源有两部分,一部分为煤中释放,另一部分是释放出的碱金属原子通过均相反应生成。Srinivasachar等<sup>[22]</sup>对碱金属原子转化成碱金属氯化物的过程进行了描述。

烟气中碱金属硫酸盐通常认为是通过均相气相反应生成的,其生成过程常用下式描述:



但Steinberg和Schofield<sup>[23]</sup>认为,并不是氯化钠参与了硫酸钠的生成,硫酸钠的生成是钠原

子与硫、氧等物质反应的结果。他们认为,在氧化条件下,硫酸钠的生成反应分两步进行,在气相中生成  $\text{NaSO}_2$ , 然后  $\text{NaSO}_2$  在金属表面和煤粒表面发生如下反应生成硫酸钠:



因此,硫酸钠是通过多相反应生成的。Scrivasachar 等<sup>[22]</sup>也持相同观点。但在各种积灰成分的测量结果中还没有单钠硫酸盐存在的报导。

由于碱金属在炉内反应的复杂性,对其反应产物的研究大多利用化学热力学方法进行,而很少涉及化学动力学。从对不同燃烧方式进行热力计算的结果<sup>[3, 21, 24]</sup>可以看到,高温下气相碱金属成分主要为氢氧化物,而低温则支持硫酸盐的形成;在加压流化床中,气相主要为 Na、K 氯化物,很少氢氧化物,Na、K 硫酸盐则以液相或固相存在;煤中氯和硫含量影响气态成分的变化,当煤中有足够氯存在时,氯化物是主要的碱金属气相物质,而在有足够硫存在并在 1400K 下时以碱金属硫酸盐为主。热力学研究的基本前提是反应处于平衡态,这与碱金属在炉内的实际反应过

程存在差别。另外,在这些研究中,很少考虑与硅酸盐的反应。因此,目前的研究结果只能用于定性分析。要实现反应产物准确的预测,必须考虑反应的化学动力学。

## 5 结束语

煤中碱金属由于对煤燃烧利用的不利影响,对其炉内行为的研究一直是燃烧领域的重要课题之一。特别是近些年,随着 PFBC 技术的发展,为实现烟气中气态碱金属含量的有效控制,对其研究更为重视。但在我国,这方面的研究还开展得很少,有必要加强这方面的工作。

## 参考文献

- 1 Raask E. Mineral impurities in coal combustion. Hemisphere Publishing Company, 1985; New York.
- 2 Oakey J E, Minchener A J and Stringer J J. Inst. Energy, 1990, (3): 208.
- 3 Manzoori A R and Agarwal. Fuel, 1992, 71 (5): 513.
- 4 May W R and Aeronad J. Eng. Power, 1976; 506.
- 5 Halstead W D and Raask E J. Inst. Fuel, 1969, 42; 344.
- 6 Gibb W H and Angus J G J. Inst. Energy, 1983, 56; 149.
- 7 Edgcombe L J. Fuel, 1956, 35; 38.
- 8 Gluskoter H J and Ruch R R. Fuel, 1971, 50; 65.
- 9 Howarth O W, Ratcliffe G S and Burchill P. Fuel, 1987, 66; 34.

- 10 Saunders K G. J. Inst. Energy, 1980, 53; 109.
- 11 Huffman G P, Hugginst F E, Schoenberger R W, Walker J S, Lytle F W and Greer R B. Fuel, 1986, 65(5); 621.
- 12 Lind T, Kauppinen E I, Jokiniemi J K, Maenhaut W and Pakkanen T A. In proceedings of the engineering foundation conference. The St. John's Swallow Hotel, Solihull, England, June 20-25, 1993; 77~88.
- 13 Spiro C L, Wong J, Lytle F W, Greer R B, Maylotte D H and Lamson S H. Fuel, 1986, 65(3); 327.
- 14 Hodges N J and Richards D G. Fuel, 1989, 68(4); 440
- 15 Murray J B. Fuel, 1973, 52; 105.
- 16 Pearse W C and Hill J W F. Prog. Energy Combust. Sci. 1986, 12; 117.
- 17 Murray J B and Evans D G. Fuel, 1972, 51; 290.
- 18 Linder E R and Wall T F. In Proceedings of 'Australian Coal Sci. Conf.' Adelaide, 16-18 May 1988; B2 13. 1~13. 8.
- 19 Neville M and Sarofim M. Fuel, 1985, 64; 384.
- 20 Stinespring C D and Stewart G W. In proceedings of high temperature high pressure particulate and Alkali control in coal combustion process streams. U. S. DOE Contractor's Review Meeting 1981, Morgantown West Virginia; 301~326.
- 21 Mojtahed W and Backman R. J. of Inst. of Energy, 1989, (10); 189~196.
- 22 Srinivasachar S, Helble J J, Ham D O and Domazetis G. Prog. Energy Combust. Sci. 1990, 16; 303~309.
- 23 Steinberg M and Schofield K. Prog Energy Combust. Sci. 1990, 16; 311~317.
- 24 Wibberley L J and Wall T F. Fuel, 1982, 61(1); 87.

(渠 源 编辑)

热经济学的辉煌发展= **Impressive Developments in Thermoconomics** [刊, 中] /Cheng Weiliang, Wang Jiakuan (North China Electrical Power University) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 1999, 14 (2). — 79~82

A new approach in energy-saving theory and technology, i. e., thermoconomics, is expounded in this paper. In narrating its origin, evolution, intended uses and applications, the authors give a brief description of its currently emerging variegated patterns. Thermoconomics can be viewed as a product, resulting from a combination of thermodynamic analysis and economic factors. In the light of the grim situation of environmental protection on a global scale the authors have made an in-depth study of the thermoconomics, discovering the existence of an impassable chasm. The latter finds its expression in the absence to date of a method for solving the biomass entropy. Without such a method for solving the biomass entropy it is virtually impossible to secure a solution for the biomass exergy, let alone a method for solving an ecosystem balance. The first half of this paper mainly describes the thermoconomics while the remaining half focuses on some tentative efforts for solving biomass exergy without resorting to a determination for the biomass entropy. **Key words:** thermoconomics, ecosystem, information roundup

煤中碱金属及其在燃烧中的行为= **Various Forms of Alkali Metal in Coal and Its Behavior During Coal Combustion** [刊, 中] /Zhang Jun, Han Chunli, Liu Kunlei, et al (Southeastern University) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 1999, 14 (2). — 83~85

A summarizing was conducted of the forms of alkali metal in coal, and its release and reaction during coal combustion studied. With the existing issues in current research being pinpointed the authors emphasize the necessity for their in-depth research in the future. **Key words:** coal, alkali metal, release, reaction

钙基脱硫剂掺加粉煤灰在 450 °C~850 °C 下的脱硫研究= **A Study on the Effect of Desulphurization of Calcium Sorbent by the Adding of Pulverized-coal Ash** [刊, 中] /Pang Yajun (Beijing Electrical Power College), Xu Xuchang (Qinghua University) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 1999, 14 (2). — 86~88

By mixing pulverized-coal ash with caustic lime in a drop-tube furnace tests were conducted for enhancing SO<sub>2</sub> removal rate. The test results show that the mixing of caustic lime with the pulverized-coal can result in an enhancement of the SO<sub>2</sub> removal rate and the calcium utilization rate of the calcium-based sorbent. This effect is dependent on the reaction temperature. An optimum effect can be achieved when the reaction temperature ranges from 550 °C to 700 °C. Also studied was the effect of the mixing mode of pulverized-coal ash with the caustic lime on the SO<sub>2</sub> removal rate and the calcium utilization rate of the calcium-based sorbent. **Key words:** drop-tube furnace, caustic lime, pulverized-coal ash, desulphurization, reaction temperature, mixing mode

垂直向上气液两向流中 T 形柱体两相斯托拉赫数的研究= **A Study of T-shaped Cylinder Gas-liquid Two-phase Strouhal Number in a Vertically Upward Gas-liquid Two-phase Flow** [刊, 中] /Li Yongguang (Shanghai Electrical Power Institute), Lin Zonghu (Xi'an Jiaotong University) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 1999, 14 (2). — 89~91

Tested and studied in this paper is the variation relationship of gas-liquid two-phase Strouhal number when a gas-liquid two-phase vortex street occurs for two types of T-shaped cylinder in a vertically upward gas-liquid flow. On the basis of a huge quantity of measured data obtained is a universal relation of the gas-liquid Strouhal number for the above-cited case. The study results indicate that the gas-liquid two-phase Strouhal number under the two-phase operating conditions is a variable. The magnitude of this variable depends on such factors as the incident flow void fraction, vortex street generating body shape, characteristic dimensions and the incident flow direction, etc. On the basis of the measured two-phase vortex street frequency and by the use of the above-mentioned relation the vortex street generating body may serve as an element for measuring the two-phase flow rate and components. **Key words:** gas-liquid mixture, Karman vortex, Strouhal Number, column

直接蓄冰系统蓄冷过程动态模型研究= **A Study of the cold storage Process Dynamic model for an Ice Direct**