

氧化钙添加剂对烟气中汞分布的影响

王泉海, 邱建荣, 杨剑锋, 张军营

(华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要: 在一个大气压下, 273.15~1273.15 K 温度范围内, 采用化学热力平衡分析方法研究了煤燃烧过程中 CaO 和 HCl 对痕量元素汞的形态及分布的影响。化学热力平衡分析结果表明, 在煤燃烧的最高温度区域里, 单质汞是汞的主要形式。随着在烟气中温度的降低, 单质汞将发生化学反应而生成二价汞的化合物, 其中主要是 $HgCl_2(g)$; 预测结果还表明氯元素的增加可以增强汞元素的蒸发、排放, 而 CaO(s) 对汞元素在烟气中的行为特性的影响不大。尽管化学热力平衡分析结果与实验结果之间存在较大差异, 但是通过与实验结果的比较, 仍可以推断 CaO(s) 主要是通过减少灰粒表面积或改变飞灰矿物学和形态学特性影响烟气中汞元素分布特性。

关键词: 煤; 汞; 氧化钙; 形态

中图分类号: X511 文献标识码: A

1 引言

汞是一种易挥发性痕量元素, 极难对其排放进行控制。汞在空气污染控制器 (APCD) 中的行为主要受烟气中元素汞 ($Hg^0(g)$) / 氯化汞 ($HgCl_2(g)$) 比例影响。 $HgCl_2(g)$ 易溶于水, 几乎可完全被湿式洗涤器除去, 而 $Hg^0(g)$ 难溶于水, 大部分 $Hg^0(g)$ 经洗涤器, 由烟囱排放到大气中。因此, 烟气中 $HgCl_2(g)$ 含量越高, 汞排放控制效率越高。近年来, 国内外许多研究者通过实验、化学热力学计算等方法研究煤燃烧烟气中汞的分布特性, 发现炉内高温燃烧环境中, 绝大部分汞以 $Hg^0(g)$ 形式存在^[1~4]。随着烟气温度逐渐降低, 汞将发生一系列物理化学反应, 形成二价汞化合物。氧化钙 (CaO) 脱硫添加剂在脱硫的同时也会对烟气中汞的迁移转化过程产生影响, 然而, 有关这方面的研究并未多见。

本文采用化学热力平衡计算方法, 预报了温度

范围为 273.15~1273.15 K, 压力为 $1 \times 10^5 Pa$, 空气过量系数 a 为 1.6 的氧化性烟气中汞元素的形态分布特性, 其中考虑了汞元素和氯元素、CaO(s) 之间相互作用。文中还将预报结果和实验结果进行了对比, 其结果有助于加深了解烟气中添加 CaO(s) 后汞元素在燃烧过程中的蒸发、富集行为特性, 并有助于提高燃烧过程中汞元素排放控制方法。

2 热力平衡分析方法

虽然基于系统总吉布斯自由能最小化原理的热力平衡分析方法不能准确给出汞元素在烟气中的飞灰颗粒上的富集状况, 且应用于煤燃烧系统时还存在一些限制, 但是对目前缺乏痕量元素在燃烧烟气中反应动力学数据的现状而言, 平衡分析仍不失为一种有效研究手段。

表 1 燃烧数据——烟煤和污泥 (%)

燃料	C	H	N	S	Cl	Hg	水份	挥发份	固定碳
					($\times 10^{-6}\%$)	($\times 10^{-6}\%$)			
烟煤	73.8	4.9	1.4	0.8	1813	0.15	8.9	30.0	52.2
污泥	25.8	4.2	3.4	1.0	567	0.78	5.1	44.5	3.0
灰	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
烟煤	43.2	10.1	22.8	5.0	3.0	0.4	2.9	0.9	0.1
污泥	37.3	12.6	13.7	10.0	2.9	0.4	2.3	0.7	9.8

本文考虑的系统是: Michael Hocquel 等人实验的燃料混烧系统^[3]。计算温度范围为 273.15~1273.16 K, 压力为 $1 \times 10^5 Pa$ 。燃料由烟煤和污泥组成, 混合比为 90/10, 表 1 列出了相关燃料基本数据, 计算中考虑的是 1 kg 煤。假设空气的组成为: 79%N₂, 21%O₂。空气过量系数 $a = V/V^0 = 1.6$, 为实际空气量与理论空气量的比值, 其中理论空气量按 $V^0 = 0.0889([C] + 0.375[S]) + 0.265[H] - 0.0333[O]$ 计算。

收稿日期: 2003-05-28; 修订日期: 2003-07-21

基金项目: 教育部骨干教师资助项目(2202); 国家自然科学基金资助项目(50176015)

作者简介: 王泉海(1974-), 男, 江西广丰人, 华中科技大学博士研究生。

3 结果与讨论

3.1 热力平衡分析结果

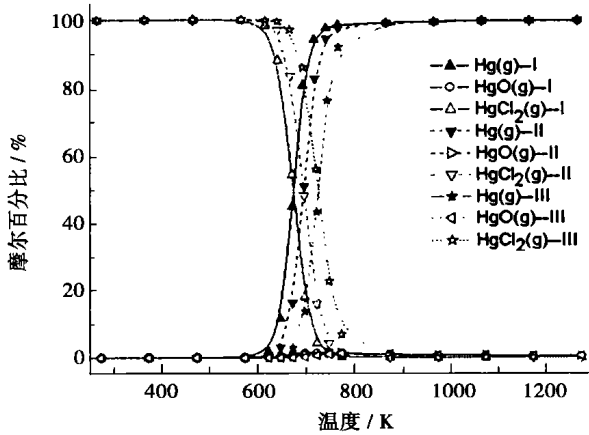


图 1 HCl 含量对汞的形态和分布的影响

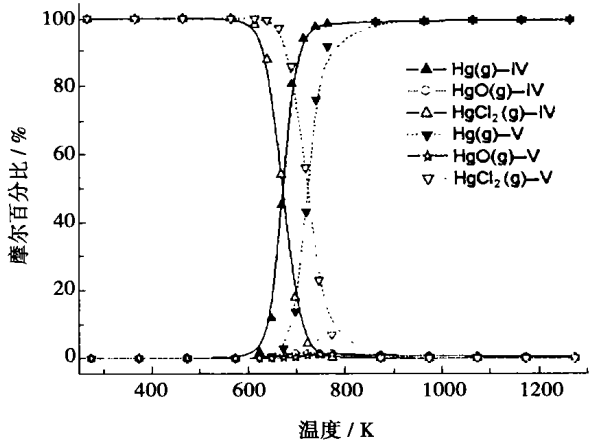


图 2 CaO 含量对汞的形态和分布的影响

273.15 ~ 1273.15 K 温度范围内, 不同 HCl(g) 含量条件下的热力平衡分布结果如图 1 所示(I: 0 mg/m³ HCl; II: 60 mg/m³ HCl; III: 75 mg/m³ HCl)。分析结果表明, 汞是一种极易挥发的元素。在温度高于 770 K 的氧化性烟气中, 98% 以上的汞以 Hg⁰(g) 形式存在。因此, 燃烧最高温度区域内, Hg⁰(g) 是汞的热力稳定形式, 可以预见在这一区域几乎所有的汞将蒸发转变成 Hg⁰(g)。随着烟气进入燃烧室下游, 温度逐渐降低, Hg⁰(g) 逐渐被氧化成二价汞: 氧化汞 (HgO(g))、HgCl₂(g)。烟气温度降至 623 K, 烟气中的汞元素基本上以 HgCl₂(g) 形式存在。在整个烟气汞化学中, HgO(g) 生成量始终很小。文

献[6]也认为实际 HgO(g) 含量远低于 10%。平衡分析结果同时表明, 烟气中的 HCl(g) 浓度越大, 二价汞开始出现的温度越高, HgCl₂(g) 作为稳定相的温度范围越宽, 而 Hg⁰(g) 作为稳定相的温度范围越窄。对于锅炉运行的实际情况而言, 烟道尾部一般为富氧低温环境, 汞趋于形成 HgCl₂(g), 这有利于后面的湿式洗涤器对其进行脱除。

CaO(s) 是一种常见的固硫剂。在脱硫的同时, CaO(s) 也会影响痕量元素在烟气中的行为特性。273.15 ~ 1273.15 K 温度范围内, 氧化气氛条件下平衡计算系统中包含一定数量 CaO(s) 时的热力平衡计算结果, 如图 2 所示 (IV: 107 mol CaO; V: 75 mg/m³ HCl + 1.07 mol CaO)。与图 1 相比, 当烟气中添加 CaO(s) 后, 汞元素的蒸发、凝结行为特性几乎没有发生变化, 即从化学热力学平衡角度, CaO(s) 添加剂对汞元素在烟气中的行为特性的影响不大。

3.2 热力平衡分析结果与实验的比较

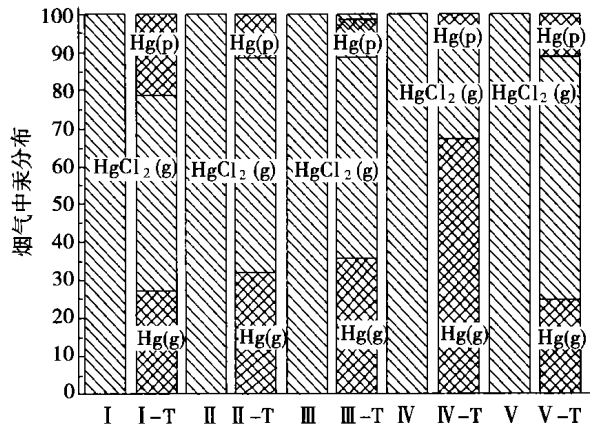
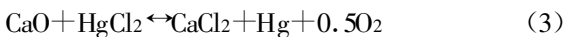
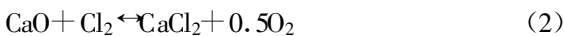
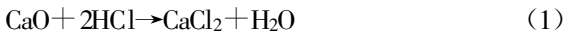


图 3 氧化性气氛烟气中汞的形态分布

热力平衡分析预测与 Michael Hocquel 等人实验结果在温度 570 K 处的比较如图 3 所示 (I, II, III, IV, V: 同前; I-T, II-T, III-T, IV-T, V-T: 分别为对应工况下的实验结果)^[5]。由图可见, 热力平衡分析预测与实验结果之间存在较大差异: ① 当烟气温度降至 570 K, 热力平衡分析预测绝大部分 Hg⁰(g) 将转化为 HgCl₂(g), 而实验测量出烟气中仍存在 27.2% 的 Hg⁰(g)。这表明烟气中汞化学反应速度有限, 而烟气在烟道中停留时间有限, 因此烟气中的 Hg⁰(g) 并不能完全转化为 HgCl₂(g); ② 实验中, 随着烟气中 HCl(g) 浓度的增加, Hg(p) 的形成受到抑制, Hg(g) 分量增加, 但 Hg²⁺(g) 增加不明显; ③ 实验中,

添加剂 $\text{CaO}(\text{s})$ 对烟气中汞的形态分布特性存在明显影响, $\text{Hg}^{2+}(\text{g})$ 显著减少, $\text{Hg}(\text{p})$ 的形成也受到抑制。显然, $\text{CaO}(\text{s})$ 的存在会消耗 $\text{Hg}(\text{p})$ 形成过程中相关气体/飞灰组反应; ④与工况 I-T 相比, 工况 V-T 中同时存在 $\text{CaO}(\text{s})$ 和 $\text{HCl}(\text{g})$ 时, $\text{Hg}(\text{p})$ 含量降低而 $\text{Hg}^{2+}(\text{g})$ 含量增加。

热力模型分析预报和实验结果之间的偏差主要原因可能还是烟气中的有限的汞化学反应速度以及固态颗粒 $\text{CaO}(\text{s})$ 的吸附、催化作用。Michael Hocquel 根据实验推测 $\text{CaO}(\text{s})$ 可能通过以下反应影响烟气中汞元素的分布:



即, $\text{CaO}(\text{s})$ 对烟气中汞元素分布的影响或是通过消耗 $\text{HCl}(\text{g})$ 、 $\text{Cl}_2(\text{g})$, 抑制它们和 $\text{Hg}^0(\text{g})$ 之间的反应, 或是将烟气中的 $\text{HgCl}_2(\text{g})$ 还原成 $\text{Hg}^0(\text{g})$ 。然而, Galbreath 等人研究发现 $\text{CaO}(\text{s})$ 及其水合产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ 可以有效吸附 $\text{HgCl}_2(\text{g})$ 和 $\text{HCl}(\text{g})$, 但是 $\text{CaO}(\text{s})$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ 并不会显著影响烟气组分, 而是会减少灰粒表面积, 改变飞灰矿物学和形态学特性, 如消耗黄长石和斜长石, 形成镁硅钙石 ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$)^[7]。灰粒表面积的减少及其表面化学特性的变化可能是导致 $\text{Hg}(\text{p})$ 减少的主要原因。

4 结 论

(1) 在燃烧高温区域下, $\text{Hg}^0(\text{g})$ 是汞的热力稳定形式, 煤中几乎所有的汞都将蒸发进入气相; 随着烟气温度的降低, 汞在燃烧产生的烟气中逐渐反应形成 $\text{HgO}(\text{g})$ 、 $\text{HgCl}_2(\text{g})$, 其中主要是 $\text{HgCl}_2(\text{g})$ 。

(2) 热力学平衡分析预测烟气中 $\text{HCl}(\text{g})$ 浓度越

大, 二价汞开始出现的温度越高, $\text{HgCl}_2(\text{g})$ 作为稳定相的温度范围越宽, 而 $\text{Hg}^0(\text{g})$ 作为稳定相的温度范围越窄; 预测结果还表明添加 $\text{CaO}(\text{s})$ 前后, 汞元素在烟气中的行为特性变化不大。

(3) 预测与实验结果之间存在较大差异, 主要是由于热力平衡分析过程不能考虑固相组分的吸附作用, 而且烟气中汞化学反应速度有限, 在短时间内不能达到热力平衡分析所要求的平衡状态。

(4) 通过与实验结果比较, 可以推断 $\text{CaO}(\text{s})$ 主要是通过减少灰粒表面积或改变飞灰矿物学和形态学特性影响烟气中汞元素分布特性。

参考文献:

- [1] 刘迎晖, 徐杰英, 郑楚光, 等. 燃煤烟气中汞的形态分布及热力学模型预报[J]. 华中科技大学学报, 2001, 29(8): 90-92.
- [2] ANTHONY C. Mercury from combustion sources: A review of the chemical species emitted and their transport in the atmosphere[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1997, 98: 241-254.
- [3] HALL B, SCHAGER P, LINDQVIST O. Chemical reactions of mercury in combustion flue gases[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1991, 56: 3-14.
- [4] PRESTBO E M, BLOOM N S. Mercury speciation adsorption (MESA) method for combustion flue gas: Methodology, artifacts intercomparison and atmospheric implications[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1995, 80: 145-158.
- [5] MICHAEL H, SVEN U, KLAUS R G. Influence of temperature and HCl concentration on mercury speciation in the presence of calcium oxide (CaO) [J]. *Chem Eng Technol*, 2001, 24(12): 1267-1272.
- [6] MAMANI-PACO R M, HELBLE J J. Bench-scale examination of mercury oxidation under non-isothermal conditions[A]. 93rd Annual Meeting, Air & Waste Management Association[C], Salt Lake City, Utah, 2000.
- [7] GALBREATH K C, ZYGARLICK C J. Mercury transformations in coal combustion flue gas[J]. *Fuel Processing Technology*, 2000 65: 289-310.

更 正

由于校对疏忽, 本刊 2004 年第 2 期 182 页基金项目, “经营”应为“经费”; 191 页的图 1 中“内二次轴向叶”应为“内二次轴向叶片”; 195 页摘要中“热电厂 25 °C 炉”应为“热电厂 2 号炉”; 196 页第 1 行中“ $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + \text{H}_2$ ”应为“ $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ ”; 196 页左栏 13 行中“燃烧兼”应为“燃烧并”; 196 页右栏 2 行中“根部”应为“根部温度”。特此更正, 并向作者和读者致歉。

——编辑部

To understand the formation mechanism of NO_x during a combustion process, tests were conducted over the temperature range of 873-1 673 K by selecting pyridine and pyrrole as nitrogen-containing model compounds. With the combined use of a Fourier transform infrared spectrometer (Ft-IR) and a spectrophotometer the law of HCN and NH_3 escape during the pyrolysis of model compounds was experimentally investigated in an isothermal continuous-flow reactor. The investigation results indicate that HCN is the main nitrogen-containing product in the pyrolysis products of model compounds. The conversion rate of pyridine and pyrrole will increase with a rise in temperature. Under a same temperature the HCN formation rate of pyrrole is higher than that of pyridine and the NH_3 formation rate of pyrrole is higher than that of pyridine. **Key words:** coal combustion, nitrogen, model compound, Fourier transform infrared radiation analyzer

氧化钙添加剂对烟气中汞分布的影响 = **The Impact of CaO Additive on Mercury Distribution in Flue Gases** [刊, 汉] / WANG Quan-hai, QIU Jian-rong, YANG Jian-feng, et al (National Key Laboratory of Coal Combustion under the Huazhong University of Science & Technology, Wuhan, China, Post Code: 430074) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(3). — 249 ~ 251.

Under the condition of one atmospheric pressure and within a temperature range of 273.15-1 273.15 K the impact of CaO and HCl formed during a combustion process on the morphology and distribution of trace element mercury was investigated through the use of an analytical method based on chemical thermodynamic-equilibrium. The results of the analysis indicate that elemental mercury is the main form of the mercury in the maximum temperature zone of coal combustion. With the reduction of temperature in flue gases the elemental mercury will undergo a chemical reaction, resulting in the formation of a bivalent mercury compound, which mainly assumes the form of $\text{HgCl}_2(\text{g})$. The results being forecast also show that an increase in chlorine elements can lead to an increased evaporation and emission of the mercury element. On the other hand, CaO(s) does not exercise a great influence on the behavior characteristics of mercury in the flue gases. There exists a relatively great difference between the results of chemical thermodynamic-equilibrium analysis and those of experiments. In spite of this, a comparison of the two sets of results still allows one to conclude that the CaO(s) has influenced the distribution characteristics of mercury element in the flue gases. This has been brought about mainly through a decrease in ash-particle surface area and/or a change in fly ash mineralogical and morphological features. **Key words:** coal, mercury, CaO, morphology

流化床部分煤气化实验研究 = **Experimental Study of Coal Partial Gasification in a Fluidized Bed** [刊, 汉] / ZHOU Hong-cang, JIN Bao-sheng, ZHONG Zhao-ping, et al (Education Ministry Key Laboratory of Clean Coal Power Generation and Combustion Technology under the Southeastern University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(3). — 252 ~ 255

On a small-sized coal partial-gasification test facility for a fluidized bed gasification tests of three kinds of coal were carried out under different operating conditions (namely, different coal feed rate, fluidized air flow rate and steam feed rate) with air and steam serving as gasifying agents. The results of the test show that the bed temperature decreases with an increase in coal feed rate and steam flow rate and also with a decrease in fluidized air flow rate. Within a certain range the CO content in gas will increase with an increase in coal feed rate, fluidized air flow rate and steam flow rate and also with a decrease in gasification degree. H_2 content in the gas will decrease with an increase in coal feed rate and gasification degree and also with a reduction in fluidized air flow rate and steam flow rate. CH_4 content will increase with an increase in coal feed rate, and will decrease with an increase in fluidized air flow rate, steam flow rate and gasification degree. Moreover, with a higher gasification degree the heating value of the generated gas will decrease. **Key words:** fluidized bed, coal partial gasification, experimental study

循环流化床中石油焦与煤混合燃烧温度场研究 = **A Study of the Temperature Profile Resulting from the Mixed Combustion of Petroleum Coke and Coal in a Circulating Fluidized Bed** [刊, 汉] / WANG Wen-xuan, ZHANG Shou-yu, YUE Guang-xi (Department of Thermal Energy Engineering, Tsinghua University, Beijing, China, Post Code: 100084), ZHAO Chang-sui (Research Institute of Thermal Energy Engineering under the Southeastern University, Nan-