

# 空煤比对煤气化过程中痕量元素迁移规律的影响

黄亚继, 金保升, 仲兆平, 肖 睿

(东南大学 洁净煤发电和燃烧技术教育部重点实验室, 江苏 南京 210096)

**摘 要:** 采用氢化物发生器和原子荧光光谱法联用 (HG-AFS) 和电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES), 测定了常压流化床煤气化产物中 As、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Mg、Ni、Hg、Pb、V、Se、Sr、Zn 14 种痕量元素含量, 分析了空煤比对痕量元素在气化产物中迁移规律的影响。结果表明: 在旋风高温焦中, Cd、Ni 富集, As、Co、Cu、V、Se、Hg 耗散; 空煤比对 Mn、Sr、Hg、Se、As 影响不大; 随着空煤比增加, Pb、Zn、Cu、Co、Ni 的相对富集系数 (REs) 略微增加, Cd、Mg 的 REs 减少; V、Cr 在低空煤比条件下有较高的 REs。在布袋低温焦中, Cd、As、Cu、Cr、Ni、Pb、Zn 富集, Co、V、Se、Hg 耗散; 随着空煤比增加, Pb、Cu、Ni 的 REs 增加; Cd、As、Cr、Se 的 REs 减少。底渣中的 Mn 和 Sr 相对于高、低温焦而言有轻微的富集。随着空煤比增加, Cu、Zn 在煤气中含量增加, Cr、Co、As、Hg 在煤气中含量减小。

**关键词:** 痕量元素; 迁移规律; 空煤比; 流化床; 气化炉; 相对富集系数

中图分类号: TQ530 文献标识码: A

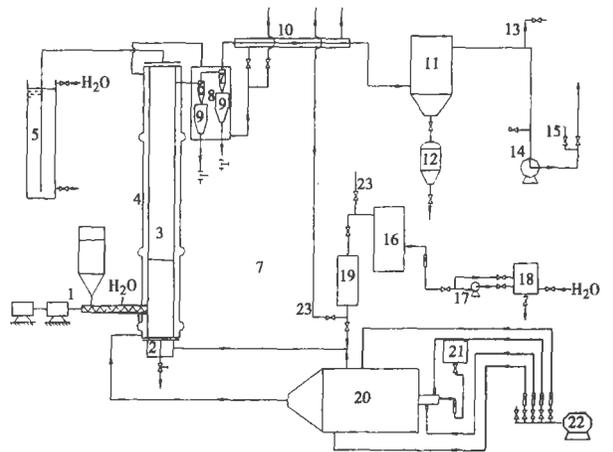
## 1 前言

自 20 世纪 80 年代以来, 对煤气化过程中痕量元素的研究已成为一个新的前沿领域, 主要原因是未能被高温除尘器捕集下来的以气态存在或以细微颗粒存在的痕量元素, 进入燃气轮机后, 有可能最终排入大气, 引起大气污染; 加上有些痕量元素 (如 Se、Co、V、Pb 等) 跟碱金属一样, 进入燃气轮机后会沉积在管道壁和叶轮上, 引起高温腐蚀<sup>[1-3]</sup>。国内外关于研究痕量元素在煤气化过程中迁移规律的文献较少, 相关流化床气化炉的文献更少。本课题在一台自制的内径  $\phi 100$  mm 的常压流化床气化炉上, 定量测定了原煤、旋风高温焦、布袋低温焦、底渣、烟气中的 14 种痕量元素的含量, 分析了气化温度、空煤比、汽煤比、煤种、添加剂、床层高度对痕量元素赋存、挥发特性的影响, 为进一步研究第二代增压流化

床联合循环中痕量元素赋存迁移规律提供理论指导。限于篇幅原因, 本文仅着重讨论空煤比的影响。

## 2 试验参数

### 2.1 试验装置



1. 给料系统; 2. 风室; 3. 气化炉本体; 4. 本体加热夹套; 5. 防爆装置
6. 一级旋风除尘器; 7. 二级旋风除尘器; 8. 旋风加热夹套; 9. 灰斗
10. 管道加热夹套; 11. 布袋除尘器; 12. 灰斗; 13. 气体采样装置;
14. 引风机; 15. 煤气燃烧装置; 16. 电热锅炉; 17. 循环水泵; 18. 水箱;
19. 蒸汽过热器; 20. 油燃烧室; 21. 油箱; 22. 罗茨风机; 23. 蒸汽旁路

图 1 常压流化床煤气化系统流程图

试验系统流程见图 1。气化炉本体内径 100 mm, 布风板至炉膛出口有效高度 4.4 m。床料采用粒径 0.6 mm 以下的石英砂, 粒径 1 mm 以下的煤由螺旋给料器加入炉膛。来自罗茨风机的空气经过油燃烧室内部的空气加热器预热到 450 °C 后, 与从蒸汽过热器过来的 260 °C 的水蒸气混合, 经布风板进入炉膛。电热锅炉出来的 0.6 MPa 饱和水蒸气经减压阀降压后, 进入蒸汽过热器进一步升温。本试验台最大的特点就是采用本体夹套加热方式, 由油燃

收稿日期: 2003-10-22; 修订日期: 2004-02-20

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目子课题 (G19990221053); 教育部跨世纪优秀人才基金资助项目 (K980026)

作者简介: 黄亚继 (1975-) 男, 江苏如皋人, 东南大学讲师

烧室出来的 1100 °C 的燃油烟气, 在炉膛本体夹套导流板的作用下加热本体, 提供了床料预热和维持气化过程中散热所需要的热量。通过调节燃油风量和燃油量可以很方便地改变预热空气温度、本体夹套烟气温度和加热烟量, 从而达到调节床温的目的。本体夹套出来的燃油烟气经过旋风夹套、管道加热夹套后排至室外。粗煤气离开气化炉顶部, 进入一级、二级旋风除尘器, 经布袋除尘器和引风机后, 在煤气燃烧装置燃尽后排至室外。

## 2.2 试验用煤和床料

试验用煤为徐州优质烟煤, 平均粒径 0.548 mm, 工业分析和元素分析见表 1。所使用的惰性床料是宽筛分的石英沙, 平均粒径 0.362 mm。

表 1 煤的基本特性

工业分析/ %		元素分析/ %	
空干基水分 Mad	2.72	碳 Cad	70.40
空干基挥发份 Vad	30.57	氢 Had	4.54
固定碳 Cad	54.09	硫 Sad	0.63
氮分 Aad	12.62	氮 Nad	1.24
焦渣特性	不熔融粘结	氧 Oad	7.85
高位发热量 $Q_g/MJ \cdot kg^{-1}$	28.91		
低位发热量 $Q_d/MJ \cdot kg^{-1}$	27.91		

## 2.3 样品采集及分析

原煤样从试验加料中取得, 高温焦和低温焦分别取自二级旋风除尘器放灰口和布袋除尘器。为了防止床料混入分析用的底渣中, 底渣的取样粒径大于床料石英沙最大粒径 0.6 mm。固体样品取样后, 用密封容器保存, 以防止水分散失和灰尘侵入。所有采样瓶在采样前均用 20% HNO<sub>3</sub> 浸泡 24 h, 然后用去离子水洗干净烘干。为避免不同工况之间的交叉污染, 不同工况间时间相差 2 h 以上。

煤气中痕量元素取样采用 Kuen-Sheng 等人提出的改进 USEPA Method 5<sup>[3]</sup>, 见图 2。第一个空瓶起缓冲作用; 第二个和第三个采样瓶是用来吸收气体中除 Hg 之外的其它痕量元素 (USEPA Method 29); 第四个采样瓶是用来吸收气体中的 Hg (USEPA Method 101A); 最后一个干燥瓶使得进入流量计的煤气呈干燥状态。Auncla-Tapola、Quick、Irene 也采用类似的方法<sup>[4-6]</sup>。值得一提的是: 本方法收集到的痕量元素也包含未被布袋除尘器和过滤器捕集下来的细微颗粒中包含的痕量元素。气态痕量元素采样位置在布袋除尘器出口。由于痕量元素在煤气中含量甚微, 采用超等速采样, 以确保采样流量 600 L/h, 每个工况连续采样 1 h。

煤气成份采样位置在布袋除尘器出口, 每个工

况采集 4~5 次煤气成份样, 之后用 1102 型气相色谱仪分析其中的 CO、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 含量。用德国罗斯蒙特 NGA2000 多功能气体分析仪在线监测气化情况, 并校核色谱仪分析出的 CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 含量。

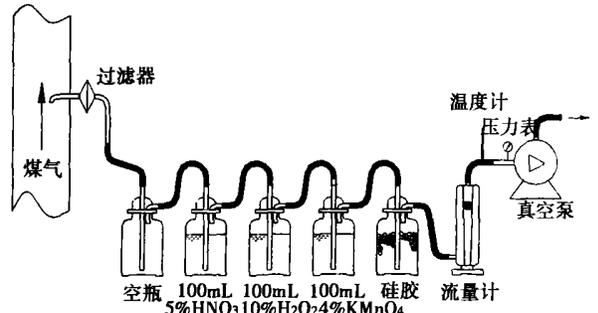


图 2 气体采样装置

本文主要对样品中 As、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Mg、Ni、Hg、Pb、V、Se、Sr、Zn 14 种痕量元素进行测定; Hg、As、Se 采用氢化物发生器和原子荧光光谱法联用 (HG-AFS) 测定, 其它元素均采用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES) 测定。

## 3 结果与讨论

### 3.1 痕量元素在原煤中的含量

表 2 列出了 14 种痕量元素在煤中的含量 (干燥基)。相对于煤而言, 石英沙中痕量元素含量很小<sup>[7]</sup>, 加上石英沙需要高强酸消解后才能测定其中痕量元素含量, 而高强酸消解会对易挥发元素的测定产生较大误差。Mercedes 在研究燃煤飞灰对气化煤气中痕量元素净化时, 得到石英沙对 Zn、As、Se、Cd 等痕量元素吸附能力很小, 并把石英沙作为惰性物质<sup>[8]</sup>。本文在分析痕量元素变化时均不考虑石英沙中痕量元素带入的影响, 这也是本试验中选用石英沙而不选用燃煤底渣作为床料的一个重要原因。

表 2 痕量元素在原煤中含量

	痕量元素含量/ $\mu g \cdot g^{-1}$													
	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mg	Ni	Hg	Pb	V	Se	Sr	Zn
煤	3.5	0.3	5.1	20	56	13	428.6	12	0.111	12	72	0.011	51	71

### 3.2 空煤比对煤气成份影响

从图 3 可以看出, 在床料温度基本不变的情况下, 随着空煤比的增加, 原有化学反应动态平衡破坏, 煤参加燃烧的份额增加, 床层含炭量减小, 具体表现在煤气有效组分 H<sub>2</sub> 和 CO 的含量呈减少的趋势。

势, CH<sub>4</sub> 的含量也略微减少, 煤气热值降低, 还原性气氛减弱, 对痕量元素赋存迁移产生影响。在实际工业化运行中必须考虑空煤比对气化温度的影响, 空煤比对气化过程存在两方面的影响。一方面, 随着空煤比的增加, 碳反应速率加快, CO<sub>2</sub> 还原反应、H<sub>2</sub>O 分解反应和焦油的二次裂解得以加强, 从而增加了煤气中 CO 和 H<sub>2</sub> 的含量, 提高了煤气热值和碳转化率; 另一方面, 空煤比越大, 参加燃烧的份额也越大, 煤气中无效成份 CO<sub>2</sub> 也越大, 同时气流速度增加, 气体、固体在流化床内的停留时间减少, 扬析份额增加, 气化效率和碳转化率会相应降低。在气化炉气化强度一定的情况下, 气化煤量的增加也会造成气化深度不够, 从而影响碳转化率。所以, 为了获得有效的气化效果, 必须选择合适的空煤比, 要均衡兼顾煤气热值和产气率。

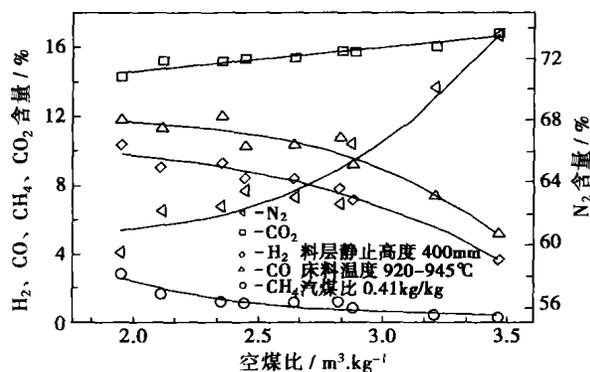


图 3 空煤比对煤气成份的影响

### 3.3 空煤比对痕量元素在气化产物中含量的影响

为了表示痕量元素赋存与挥发趋势, 采用改进的 Meij 相对富集系数 (RES):

$RES = \frac{C_{in}}{C_{ic}} \times \frac{(A_{ad})_c}{(A_{ad})_n}$  式中,  $C_{in}$ 、 $C_{ic}$ 、 $(A_{ad})_c$ 、 $(A_{ad})_n$  分别表示气化固相产物中  $i$  元素含量、原煤中  $i$  元素含量、原煤中空干基灰分和气化固相产物中空干基灰分<sup>[9]</sup>。

#### 3.3.1 空煤比对旋风高温焦 RES 的影响

从图 4 可以看出, 在旋风高温焦中, Cd、Ni 富集, As、Co、Cu、V、Se、Hg 耗散; 空煤比对 Mn、Sr、Hg、Se、As 影响不大; 随着空煤比的增加, Pb、Zn、Cu、Co、Ni 的相对富集系数 (RES) 略微增加, Cd、Mg 的 RES 减少; V、Cr 在低空煤比条件下有较高的 RES。

由于 Mn<sup>2+</sup> 同 Fe<sup>3+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 离子半径十分接近, 它们之间常常会发生等价类质同象现象, 加上 Mn 的熔沸点很高, 是强烈的亲氧元素, 受周围气氛影响较小, 一般以氧化物和含氧酸盐矿物形态

存在, 空煤比对它的分布没有影响, RES 在 1 附近。Sr 也属于难挥发性元素, 受空煤比的影响也很少。Se、Hg、As 同属于易挥发性元素, 在旋风除尘器出口温度 (> 620 °C) 下, 该类元素及其化合物以气体形式存在, 当床温较高时, 该类痕量元素从煤中析出扩散系数很大, 而在旋风温度下, 高温焦的气体吸附常数很小, 三种元素受周围环境气氛影响很小。高温焦中含有易挥发的 As、Se, 原因为: (1) 部分 As、Se 与煤中粘土矿物、石英等结合, 以残渣晶格态存在, 这类形态的元素较难挥发; (2) As、Se 与煤焦中的 Ca 基物质发生了化学反应, 生成砷酸钙、硒化钙之类的物质, 而这类物质较难挥发:  $H_2Se + CaO \rightarrow CaSe + H_2O$  和  $3CaO + As_2O_3 \rightarrow Ca_3(AsO_3)_2$ <sup>[10]</sup>, 高温焦中含有 Hg 是由于高温中未燃尽的炭以及具有高比表面活性的高温焦对 Hg 有吸附作用<sup>[5, 11]</sup>。

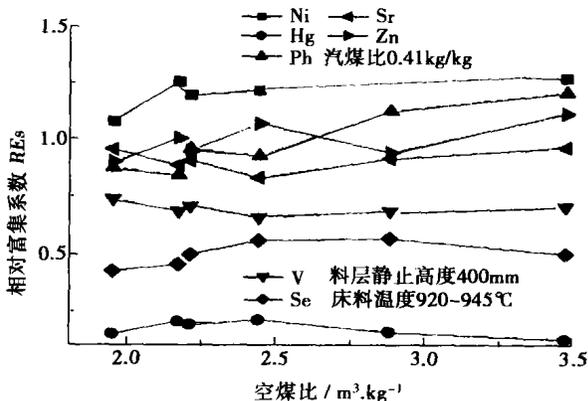
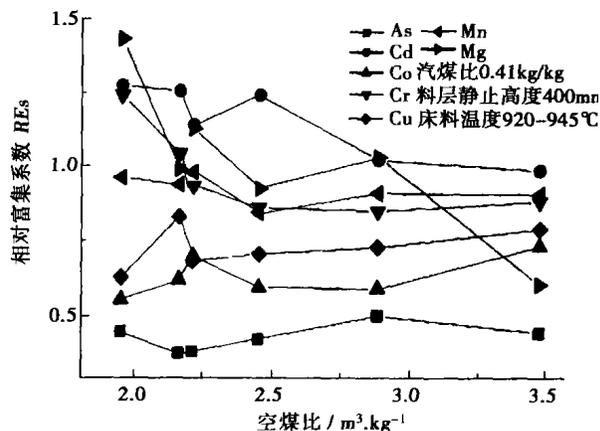


图 4 空煤比对旋风高温焦 RES 的影响

Cu、Co、Ni 属于同周期元素, 紧密共生, 具有相类似的性质, 其亲硫性大于亲铁性, 在旋风高温焦中的 RES 随空煤比的增加而增加。空煤比增加时, 煤参加燃烧的份额增加, 煤粒温度和床料温度都有所上升, 会加快痕量元素从煤颗粒中挥发。但随着空

煤比增加,气体停留时间缩短,煤颗粒的扬析常数增加,挥发出去的气态痕量元素在旋风出口处跟飞灰接触时间减少,气化床料温度和停留时间的均衡结果使得三种元素随空煤比的增加不那么明显。三种元素相对富集系数大小不同( $RE_{Ni} > RE_{Cu} > RE_{Co}$ ),可能跟三种元素在煤中的存在形态有关。煤中挥发份主要由一些有机物组成,煤的挥发份越高,元素在煤中的有机质中浓度越大,以有机态形式存在的元素就越容易挥发气化,从而就越容易在细微颗粒上吸附。

Pb、Zn 对煤气中活性原子 Cl 的亲合力很强<sup>[8,12]</sup>,往往以沸点更低的  $PbCl_2$ 、 $ZnCl_2$  形式存在,加上空煤比增加时,床料温度也略微增加, Pb、Zn 挥发量也增加,在高温焦中的富集程度增强。Fernandez 认为只要气体中有足够的活性 Cl 原子,铅在很宽的温度范围内往往以氯化物形态存在<sup>[13]</sup>。Mercedes 认为在 750 °C 温度下煤气中的 Zn 会与煤焦中 CaS 发生反应<sup>[8]</sup>:  $CaS + ZnCl_2 + H_2O \rightarrow ZnS + CaO + 2HCl$ ,这也许可以作为在高温焦中存在 Zn 的原因之一。随着空煤比增加, Cd、Mg 在高温焦中  $REs$  降低,说明还原性气氛促进这类元素挥发,可以解释为 Cd、Mg 受还原性气氛影响程度比床料温度强,且这两个元素的硫化物比氧化物更容易挥发。

V 是亲石元素,基本上存在于矿物中不挥发,在还原性气氛很强时  $REs$  才略微表现出增加的趋势。Cr 也属于难挥发性元素,具有亲氧性和亲铁性,但亲氧性更强,从图 4 中可以看出,在还原性气氛很强的情况下, Cr 也表现出一定的亲硫性。Mercedes 认为煤气化时, Cr 在 1 200 ~ 200 °C 之间都是以固态  $Cr_2O_3$  形式存在<sup>[8]</sup>。Cr 在大多数旋风高温焦中的  $REs$  都小于 1,其原因可以解释为原煤中有部分 Cr 以有机物形式(如  $(C_5H_5)_2Cr$ )存在,这部分 Cr 随挥发份一起析出,未能在高温焦中冷凝,而其它形态的 Cr 其本不挥发,存在原来的矿物中,所以除了在还原性气氛很强时, Cr 略微表现出亲硫性外,其它情况下  $REs$  基本上恒定。

### 3.3.2 空煤比 对布袋低温焦 $REs$ 的影响

王云鹤等人在小型管式锅水煤气试验中,测出焦油中除 Cd 高于气化焦外,其它痕量元素含量均远低于气化焦<sup>[14]</sup>。Colette 也得出垃圾水煤气产生的焦油中痕量元素含量仅占总量的 2%~3%<sup>[15]</sup>,加上本次试验中焦油和低温焦无法区分,故在以后的讨论中均忽略焦油中痕量元素含量的影响。

由图 4 和图 5 可得, As、Cd、Co、Cu、Pb、Hg、Se、Zn 在布袋低温焦中的  $REs$  均高于旋风高温焦,其原因主要有:(1)煤气冷却过程中,气态或已冷凝成微小颗粒的痕量元素吸附在低温焦中,随后被布袋捕集;(2)旋风除尘器和布袋除尘器操作温度不同,痕量元素吸附和冷凝动力学也不同;(3)旋风高温焦平均粒径大于布袋低温焦,颗粒越小,比表面积和比表面活化能越大,越能吸附气态或冷凝成核的痕量元素;(4)有些痕量元素与飞灰中矿物质存在化学反应,随着接触时间的增加,参与化学反应的痕量元素量也增加,Owens 认为细微颗粒之所以吸附 Pb,除物理吸附外,还存在着气态 Pb 与硅酸盐矿物质之间的化学反应: $PbCl_2 + Al_2O_3 + 2SiO_2 + H_2O \rightarrow PbO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2HCl$ <sup>[16]</sup>。Mn、Cr 在低温焦中的  $REs$  高于高温焦中的  $REs$ ,还有一个因素是由气化炉不锈钢材的磨损和腐蚀引起。

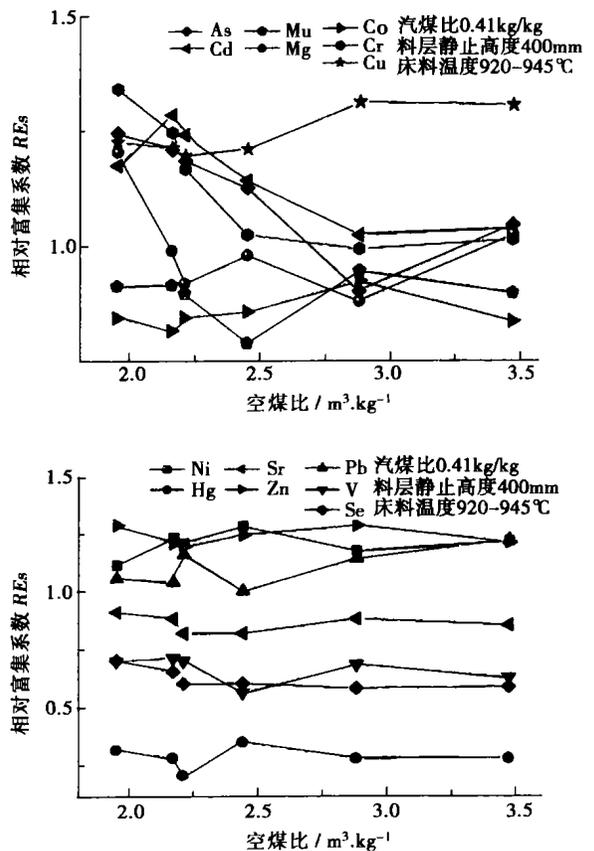


图 5 空煤比 对布袋低温焦  $REs$  的影响

值得一提的是:旋风除尘器对 As、Cu 不能有效捕集,而布袋除尘器能有效的捕集这两个元素。本试验旋风出口温度在 620 ~ 691 °C 之间,而 PFBC 和 IGCC 中高温除尘器操作温度一般在 550 ~ 800 °C 之

间,考虑到防止碱金属对燃气轮机的腐蚀,往往高温除尘器操作温度建议在 550~620 °C 之间<sup>[17]</sup>,在此温度下,As 和 Cu 跟气态元素 Hg、Se 一样,或形成亚微米级颗粒,直接穿过高温除尘器,即使是捕集效率很高的高温陶瓷过滤器也很难有效捕集这类元素。进而说明:在 PFBC 和 IGCC 中,高温除尘器虽然相对于低温湿式除尘器有许多优点,但要使得高温除尘器有效捕集痕量元素,减轻燃气轮机腐蚀,就必须降低除尘器的操作温度。Reed 在 2 MW 的空气气化装置上得到高温除尘器操作在 450 °C 以下时才能有效去除煤气中的 Pb<sup>[3]</sup>。

从图 5 可以看出,在布袋低温焦中富集的元素有 Cd、As、Cu、Cr、Ni、Pb、Zn,耗散的元素有 Co、V、Se、Hg。Mn、Sr 在低温焦中 REs 跟高温焦相当,R. Cenni 把这种元素称为不挥发性金属,认为这两种元素根本不挥发始终存在于原灰分中<sup>[11]</sup>。

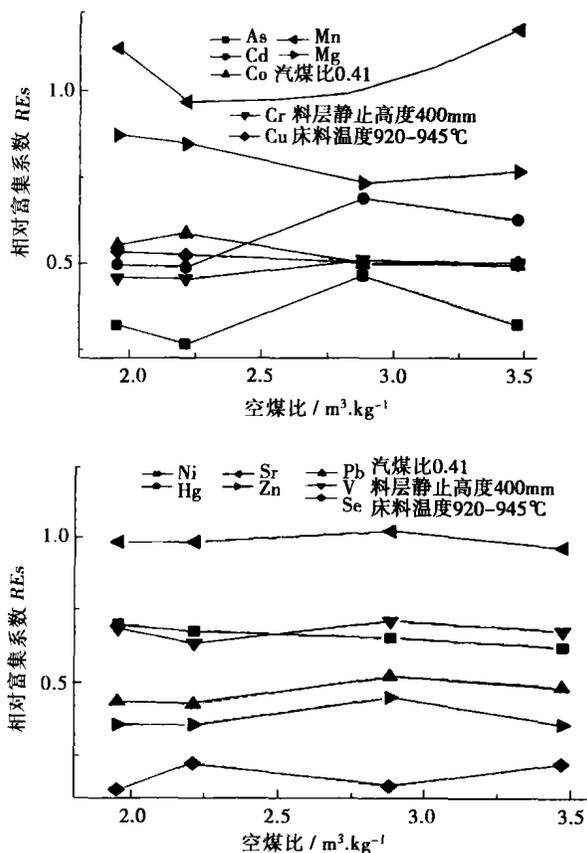


图 6 空煤比对底渣 REs 的影响

在布袋低温焦中,Pb、Cu、Ni 的 REs 随着空煤比的增加而增加,Cd、As、Cr、Se 的 REs 随着空煤比的增加而减少,除了还原性气氛能增加部分痕量元素挥发的原因外,另一个重要原因是空煤比增加时,气

体停留时间减少,此时,低温焦对气体痕量元素的吸附,以及痕量元素与焦中矿物之间的化学反应变得非常重要。其它元素在布袋低温焦中的 REs 受空煤比影响较小。

3.3.3 空煤比对底渣 REs 的影响

由于底渣取样对试验连续性影响很大,底渣样的采集没有煤焦样、气样方便,相应的采集数据点较少,分析结果见图 6。

从图 6 可以看出,除 Mn 略微富集外,其它元素均在底渣中耗散。底渣中除 Mn、Sr 等难挥发性元素外,其它元素 REs 比高、低温焦小。可以解释为底渣中一些挥发出去的矿物质(如 K、Na 的盐)重新在飞灰中凝结,造成底渣中的 Mn 和 Sr 相对于高、低温焦而言有轻微的富集。跟高、低温焦相比,底渣中的痕量元素受空煤比影响较小,规律性不强。底渣中含有易挥发 As、Se,其原因跟高温焦含有 As、Se 解释相同。

3.3.4 空煤比对煤气中痕量元素含量的影响

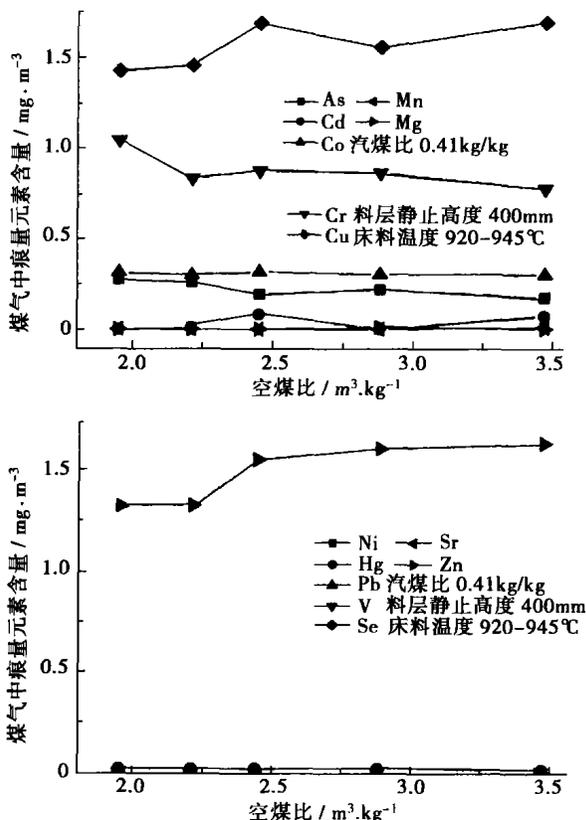


图 7 空煤比对煤气中痕量元素含量的影响

从图 7 可以看出,随着空煤比增加,Cu、Zn 在煤气中含量增加,Cr、Co、As、Hg 在煤气中含量减小。

这种现象可以解释为:随着空煤比增加,床料温度促使更多的Cu、Zn挥发到气相中,或形成更多的未被布袋除尘器捕集下来的细微颗粒,从而表现出煤气中Cu、Zn浓度增加;对于Cr、Co、As、Hg,煤气量增加,气体停留时间缩短和高、低温焦的吸附量减少等因素显得更为重要。

实际上,影响煤气化过程中痕量元素迁移规律的因素很多,很难对空煤比的影响作出解释,还有待进一步综合分析。

## 4 结 论

(1) 在旋风高温焦中,Cd、Ni富集,As、Co、Cu、V、Se、Hg耗散;空煤比对Mn、Sr、Hg、Se、As影响不大;随着空煤比增加,Pb、Zn、Cu、Co、Ni的相对富集系数(*REs*)略微增加,Cd、Mg的*REs*减少;V、Cr在低空煤比条件下有较高的*REs*。高温焦中含有As、Se、Hg是由于高温焦对As、Se、Hg有吸附作用。

(2) As、Cd、Co、Cu、Pb、Hg、Se、Zn在布袋低温焦中的*REs*高于旋风高温焦。在PFBC和IGCC中,要使得高温除尘器有效的捕集痕量元素,减轻燃气轮机中痕量元素污染,就必须降低除尘器的操作温度。

(3) 在布袋低温焦中,Cd、As、Cu、Cr、Ni、Pb、Zn富集,Co、V、Se、Hg耗散;随着空煤比增加,Pb、Cu、Ni在布袋低温焦中的*REs*增加,Cd、As、Cr、Se的*REs*减少。

(4) 底渣中一些挥发出去的矿物质(如K、Na的盐)重新在高、低温焦中凝结,造成底渣中的Mn和Sr相对于高、低温焦有轻微的富集。与高、低温焦相比,底渣中的痕量元素受空煤比影响较小,规律性不强。部分As、Se在煤中以残渣晶格态存在,或As、Se与煤中的Ca基物质发生了化学反应,生成难挥发性物质,使得高温焦和底渣中还含有易挥发的As、Se。高、低温焦中含有Hg是由于煤焦未燃尽的炭对Hg有吸附作用。

(5) 随着空煤比增加,Cu、Zn在煤气中含量增加,Cr、Co、As、Hg在煤气中含量减小,其它元素在煤气中的含量甚微。

## 参考文献:

[1] ELIAZ N, SHEMESH G, LATANISION R M. Hot corrosion in gas turbine components [J]. *Engineering Failure Analysis*, 2002, 9: 31—43.

[2] REED G P, DUGWELL D R, KANDIYOTI R. Control of trace elements in gasification: distribution to the output streams of a pilot scale gasifier [J]. *Energy & Fuels*, 2001, 15: 794—800.

[3] WANG KUEN-SHENG, CHIANG KUNG-YUH, TSAI CHIN-CHANG, et al. The effects of FeCl<sub>3</sub> on the distribution of the heavy metals Cd Cu Cr and Zn in a simulated multimetal incineration system [J]. *Environment International*, 2001, 26: 257—263.

[4] AUNCLA-TAPOLA L, HATANPAA E, HOFFEN H, et al. A study of trace element behaviour in two modern coal-fired power plants II Trace element balances in two plants equipped with semi-dry flue gas desulphurisation facilities [J]. *Fuel Processing Technology*, 1998, 51: 13—34.

[5] QUICK W J, IRONS R M A. Trace element partitioning during the firing of washed and untreated power station coals [J]. *Fuel*, 2002, 81: 665—672.

[6] IRENE G NODELMAN, SARMA V PISUPATI, SHARON FAICONE MILLER et al. Partitioning behavior of trace elements during pilot scale combustion of pulverized coal and coal-water slurry fuel [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2000, 74: 47—59.

[7] PETRI KOUVOA, RAINER BACKMANB. Estimation of trace element release and accumulation in the sandbed during bubbling fluidised bed co-combustion of biomass, peat, and refuse derived fuels [J]. *Fuel*, 2003, 82: 741—753.

[8] MERCEDES DIAZ-SOMOANO, ROSA MARTINEZ-TARAZONA. Retention of trace elements using fly ash in a coal gasification flue gas [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2002, 77: 396—402.

[9] 黄亚继,金保升,仲兆平.煤粉炉中痕量元素迁移影响因素的研究[J].热能动力工程,2003,18(1):30—34.

[10] CLEMENS A H, DAMIANO L F, GONG D, et al. Partitioning behaviour of some toxic volatile elements during stoker and fluidized bed combustion of alkaline sub-bituminous coal [J]. *Fuel*, 1999, 78: 1379—1385.

[11] CENNI R, FRANDBSEN F, GERHARDT T, et al. Study on trace metal partitioning in pulverized combustion of bituminous coal and dry sewage sludge [J]. *Waster Management*, 1998, 18: 433—444.

[12] STANISLAV V VASSILEV, GRETA M ESKENAZY. Behaviour of elements and minerals during preparation and combustion of the Pernik coal, Bulgaria [J]. *Fuel Processing Technology*, 2001, 72: 103—129.

[13] FERNANDEZ M A, MARTINEZ L, SEGARRA M, et al. Behaviour of heavy metals in the combustion gases of urban waste incinerators [J]. *Environment Science Technology*, 1992, 26(5): 1040—1047.

[14] 王云鹤,李海滨,黄海涛,等.重金属在煤气化过程的分布迁移规律及控制[J].中国环境科学,2002,22(6):556—560.

[15] COLETTE BRAEKMAN-DANHEUX, AXELLE D HAEYERE, ANDRE FONTANA, et al. Upgrading of waste derived solid fuel by steam gasification [J]. *Fuel*, 1998, 77(172): 55—59.

[16] OWENS T M, BISWAS P. Reactions between vapor phase lead compounds and in-situ generated silica particles at various lead-silicon feed ratios: applications to toxic metal capture in combustors [J]. *Air Waste Manage Associate*, 1996, 46: 530—538.

[17] 申文琴,熊利红,沙兴中.热煤气中碱金属蒸汽的形成及清除方法[J].煤气与热力,1998,18(6):3—5.

半焦氧化过程中反应活化能的变迁= **The Transition of the Activation Energy of Semi-coke During Its Oxidation Process** [刊, 汉] / ZHANG Shou-yu, LU Jun-fu, YUE Guang-xi (Thermal Engineering Department, Tsinghua University, Beijing, China, Post Code: 100084), WANG Yang (Institute of Coal Chemistry under the Chinese Academy of Sciences, Taiyuan, China, Post Code: 030001) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(4). — 398~401.

The activation energy of five kinds of semi-coke during its eigen oxidation in air was investigated by using a thermogravimetric balance. These semi-cokes were prepared from Datong coal, Shenmu coal, Yuxian coal, Jianjiang coal and Taiwan petroleum coke by pyrolysis for 7 minutes at a temperature of 900 °C. A distributed activation energy model (DAEM) was employed to describe the transition of activation energy of semi-cokes during an oxidation process. Initially, the activation energy of Datong coal semi-coke assumes a minimum value. With an increase in carbon loss rate the activation energy will increase (the increase at initial period of reaction is relatively rapid), and decrease on reaching a peak value at a later period of reaction. The activation energy of Jianjiang coal semi-coke is very high at the initial period of reaction (as high as 250 kJ/mol). It decreases rather rapidly at first, but tends to decrease slowly when the carbon loss is assessed at 20%. As for the semi-coke of the other three kinds of coal their activation energy will experience respectively two peaks at the initial and later period of reaction with a relatively mild change between the two peaks. The different transition mechanisms of the activation energy specific to various kinds of semi-coke reflect their different internal qualities. As compared with coal cokes, the semi-coke of petroleum coke exhibits a relatively uniform internal structure.

**Key words:** semi-coke, oxidation, activation energy, distributed activation energy model.

空煤比对煤气化过程中痕量元素迁移规律的影响= **The Influence of Air-coal Ratio on the Migration Mechanism of Trace Elements During a Gasification Process** [刊, 汉] / HUANG Ya-ji, JIN Bao-sheng, ZHONG Zhao-ping, et al (Education Ministry Key Laboratory of Clean Coal Combustion Technology and Power Generation under the Southeastern University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(4). — 402~407.

By the combined use of a hydrogenate generator and atomic fluorescence spectrum method as well as an inductance-coupled plasma emission spectrum method measurements were taken of the content of 14 trace elements in gasification products of a constant-pressure fluidized bed. These trace elements are: As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mg, Ni, Hg, Pb, V, Se, Sr, Zn. An analysis was conducted of the influence of air/coal ratio on the migration mechanism of trace elements in the gasification products. It has been found that in the high-temperature coke from a cyclone, Cd and Ni have been enriched, and As, Co, Cu, V, Se and Hg dissipated. Air/coal ratio does not have any significant influence on Mn, Sr, Hg, Se and As. With an increase in the air/coal ratio the relative enrichment factor of Pb, Zn, Cu and Ni will slightly increase, while that of Cd and Mg will decrease. Under a low air/coal ratio V and Cr will have a comparatively high relative enrichment factor. In the low-temperature coke from a cloth bag, Cd, As, Cu, Cr, Ni, Pb and Zn will be enriched while Co, V, Se, and Hg dissipated. With an increase in the air/coal ratio the relative enrichment factor of Pb, Cu and Ni will increase, while that of Cd, As, Cr and Se decrease. Relative to high and low-temperature coke the Mn and Sr in the bottom slag will be slightly enriched. An increase in the air/coal ratio will lead to a higher content of Cu and Zn in the gas, and a lower content of Cr, Co, As and Hg in the gas.

**Key words:** trace element, migration law, air/coal ratio, fluidized bed, gasification furnace, relative enrichment factor.

异型高温热管翅的实验研究= **Experimental Study of Shaped High-temperature Heat-pipe Fins** [刊, 汉] / ZHAO Wei-lin, ZHUANG Jun, ZHANG Hong (College of Mechanical & Power Engineering under the Nanjing Polytechnical University, Nanjing, China, Post Code: 210009) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(4). — 408~410.

Shaped high-temperature heat-pipe fins with a length of 6 cm and a special configuration underwent an experimental study under various operating conditions. To identify an optimum operating condition, the temperature distribution on a fin wall surface was observed during a change of the following items: evaporating section length, thermal insulation section