

O₂/CO₂ 气氛下痕量元素迁移特性试验研究

卢骏营, 陈晓平, 段伦博, 周 鸢

(东南大学 能源与环境学院, 江苏 南京 210096)

摘 要: 在管式炉上进行徐州烟煤的燃烧试验, 采用电感耦合等离子体光谱质谱联用仪(ICP-MS)对燃烧剩余灰渣进行测定。研究了不同温度和不同燃烧气氛(空气气氛和 O₂/CO₂ 气氛)下痕量元素的迁移特性。结果表明, 煤燃烧过程中, 痕量元素 Cr、Mn、Ni、Zn、Cd、Pb 在灰渣中富集, As 挥发率达 70% 以上。随着温度的升高, 大部分痕量元素在灰渣中的含量降低, Mn、Ni、Cr 在灰渣中的含量相对比较稳定。O₂/CO₂ 气氛下, 各元素随温度的变化趋势并未受到影响, 但整体上 O₂/CO₂ 气氛下各痕量元素在灰渣中的含量要大于空气气氛下的, 随着温度的升高, O₂/CO₂ 气氛和空气气氛下痕量元素在灰渣中的含量越来越接近, 说明燃烧气氛对痕量元素迁移的影响随温度升高而减弱。

关 键 词: O₂/CO₂ 燃烧; 痕量元素; 迁移特性; 管式炉

中图分类号: X511; TK229.5 文献标识码: A

引 言

化石燃料的燃烧所引起的环境问题越来越受到关注^[1], 其中 CO₂ 的排放是引起全球气候变暖的主要原因, 而燃煤是 CO₂ 的主要排放源, 目前, 应用于燃煤电站的 CO₂ 减排技术主要有^[2-3]: (1) 整体煤气化联合循环技术(IGCC); (2) 化学链燃烧技术(CLC); (3) 煅烧-碳酸化循环分离技术(CCR); (4) 膜分离技术; (5) 湿法吸收分离技术(MEA); (6) O₂/CO₂ 燃烧技术等。O₂/CO₂ 燃烧技术作为一种技术上可行、经济上具有一定竞争力的新型洁净煤燃烧技术, 被广泛认为是极具应用前景的传统燃煤电厂改造以控制 CO₂ 排放的先进技术。O₂/CO₂ 燃烧技术有很多优点, 如排烟中 CO₂ 浓度可达 95% 以上, 符合资源化利用或埋存要求, 可以有效地解决 CO₂ 的排放问题, 还可以有效控制燃煤 SO₂、NO_x 排放, 减少燃煤对环境带来的负面影响^[4]。而 O₂/CO₂ 燃烧技术也存在有毒痕量元素灰分排放的问题, 这些痕量元素排放并迁移到大气、水、土壤等周围环境中, 部分极易被动植物和人体所吸收, 危及整个生态

系统和人体健康。中国西南地区由于使用高砷煤, 已造成 3 000 多例砷中毒事件, 影响人口达 10 000 人以上^[5]。近年来, 由于人们的环保意识增强, 煤燃烧过程中痕量元素的排放受到了重视, 研究痕量元素的排放及控制成为燃烧污染中的一个新兴前沿领域, 许多学者对于易挥发性的痕量元素的挥发过程做了大量的工作, 并取得了很多卓有成效的成果。而随着燃烧气氛的改变, 燃烧过程中的一些机理也发生了变化, 如痕量元素的转化和挥发特性, 以及反应特性, 对痕量元素的排放产生一定的影响。

Clarke 等人根据痕量元素在煤燃烧过程中的富集情况, 把痕量元素分为三类^[6]:

(1) 第一类元素: 其熔点高不易汽化, 燃烧过程中极不易挥发, 主要富集在灰渣中, 或富集于介于灰渣和细微颗粒之间, 如 V、Cr、Mn、Ni 等。

(2) 第二类元素: 一般在燃烧过程中挥发, 在之后的冷却过程中凝结, 它们存在于不易被电除尘装置除去的亚微米颗粒上, 如 Zn、Se、Pb、As 等。

(3) 第三类元素: 易挥发, 在燃烧过程中它们几乎不会以固相出现, 如 Hg 等。

由于试验条件的限制, 本试验测定的元素有 As、Pb、Ni、Zn、Mn、Cr、Cd, 共计六种, 其中除 Mn 是第一类痕量元素之外, 均属于第二类痕量元素。

本研究对 6 种典型痕量元素在燃烧过程中的迁移特性进行了研究, 研究了温度对痕量元素迁移特性的影响, 并重点研究了空气和 O₂/CO₂ 气氛下痕量元素 Pb、Mn、As 迁移特性的影响。

1 试验过程

本试验样品为徐州烟煤, 颗粒粒径 < 120 μm。原煤和试验得到的样品均由电感耦合等离子体光谱质谱联用仪(ICP-MS)测定其中 Cr、Mn、Pb、Cd、As、Ni 以及 Zn 的含量。煤质特征以及原煤中各元素含

收稿日期: 2008-09-09; 修订日期: 2008-12-07

基金项目: 国家重点基础研究发展计划基金资助(2006CB705806)

作者简介: 卢骏营(1985-)男, 浙江东阳人, 东南大学硕士研究生

量如表 1 和表 2 所示。

表 1 试验用徐州烟煤煤质特征 (%)

元素分析					工业分析				
C _{ad}	H _{ad}	O _{ad}	N _{ad}	S _{ad}	FC _{ad}	V _{daf}	A _{ad}	M _{ad}	
58.97	3.648	7.3	0.674	1.756	42.64	23.41	25.55	8.4	

表 2 徐州烟煤中主要痕量元素含量 (μg/g)

Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	As	Hg
2.91	13.81	15.1	37.8	6.86	6.90	30.3	0.106	22.00	0.051

试验在管式炉上进行, 炉内燃烧气氛分别为 O₂:N₂=1:4(模拟空气燃烧)和 O₂:CO₂=1:4, 燃烧气氛由压缩气瓶提供, 试验装置示意图如图 1 所示。

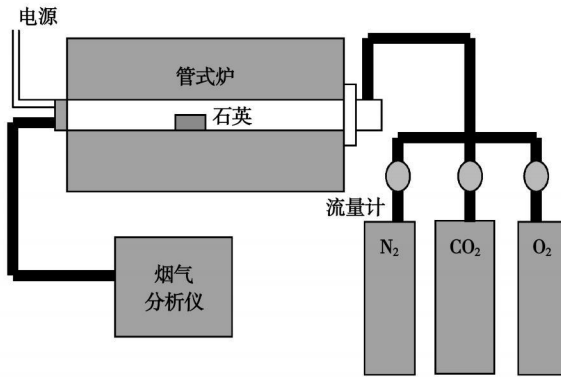


图 1 管式炉试验装置示意图

首先将炉温稳定到试验设定值, 配好气量, 试验过程中保持总气量 1.8 L/min, 每次将 2 g 样品平铺于石英舟中, 在管式炉恒温区段燃烧 45 min 后, 取出石英舟置入干燥皿, 待冷却后将灰渣装入密封袋。由于循环流化床运行温度都在 1 000 °C 以下, 而且 1 000 °C 以上煤灰发生熔融, 造成试验的取样和测量不便, 因此试验温度选取 750、800、850、900 和 950 °C 进行研究。

煤燃烧过程中, 煤颗粒首先被干燥, 之后随着温度的升高析出挥发分, 并形成煤焦, 达到着火温度后, 焦炭开始燃烧, 部分痕量元素也开始挥发, 这时痕量元素所处的气氛应为氧化性气氛, 挥发的痕量元素在烟气中迅速被氧化, 当烟气流经管式炉壁和排烟管道时, 烟气温度逐渐降低, 在烟气冷却过程中, 某些痕量元素的化合物可能达到露点并开始凝结。多相凝结通常发生在飞灰颗粒表面, 已蒸发的痕量元素组分通过成核、凝聚也可以形成新的颗粒^[7]。文献[8]研究表明, 痕量元素易在亚微米级飞灰颗粒富集。而在管式炉中, 冲刷瓷方舟的气流带走了绝大多数燃烧形成

的亚微米级飞灰颗粒, 留在瓷方舟内的为燃烧剩余底灰。文献[9]研究表明, 还原性气氛更有利于痕量元素在细颗粒飞灰中的富集, 此外高温也有利于痕量元素在细颗粒飞灰中的富集。这些富集规律正好与在底灰中的富集规律相反。

在管式炉实验中, 氧气保持一定量持续通入反应室, 颗粒外部的的气氛总体保持氧化性, 所以在颗粒内部, 处于还原性气氛下的痕量元素容易汽化, 当汽化的元素及其化合物进入氧化性烟气中时, 又迅速发生氧化反应, 在高温下还会发生分解反应。部分生成的氧化物吸附在细灰颗粒上, 沉积在瓷方舟内, 部分痕量元素吸附在更细的飞灰颗粒上, 并伴随着烟气离开管式炉恒温段。

2 结果和讨论

通过对原煤和试验后灰中的痕量元素含量的比较, 可以发现除 As 外的其它元素在灰中都有不同程度的富集。然而简单的浓度对比并不能确切地反映痕量元素在燃烧产物中的富集程度, 本研究采用 Meij 相对富集系数 RE 定量表示痕量元素在灰渣中的富集程度^[7]:

$$RE = \frac{\text{燃烧产物中痕量元素的浓度}}{\text{原煤中痕量元素的浓度}} \times \text{原煤中灰分含量}$$

相对富集系数 RE 能更科学地反映痕量元素在燃煤灰渣中的富集情况。RE 大于 1, 则表明元素在灰渣中富集; RE 小于 1, 表明元素挥发性较强; RE 等于 1, 表明元素在灰渣中不富集。

2.1 温度对痕量元素排放的影响

空气气氛下的试验结果如图 2 所示。图中所有元素的相对富集系数均大于 1, 说明这些元素在煤燃烧过程中都有不同程度的富集。随着温度的升高, Mn、Ni 在灰渣中的含量基本保持不变, Mn、Ni 应属于第一类元素, 这与 Clarke 等人的分类中, 第一类元素极不易挥发相符。随温度的升高, Cr 在燃烧灰渣中的含量开始基本保持稳定, 当温度高于 900 °C 后, Cr 的含量有一定的降低。随着温度的升高, Cd 在灰渣中的含量明显降低, 而在 900 °C 以上保持稳定。随温度的升高, Pb、Zn 在灰渣中刚开始变化不大, 在 850 °C 后开始大幅降低, 说明随着温度升高, 有部分 Pb、Zn 挥发并凝结在极细的灰颗粒上随烟气排走。因为随着温度的增加, 各痕量元素及其化合物更容易汽化, 煤中水分和挥发分析出, 焦炭颗粒内孔隙度增大, 减小了痕量元素的扩散阻力。煤燃烧过程中痕量元素排放与其在煤中的存在方式有很大

的关系,研究表明¹⁰,与煤中有机成分及硫化物结合紧密的痕量元素易于快速蒸发,继而在烟气冷却过程中吸附到细微粒子上,与此相反,与煤中离散的矿物组分结合在一起的痕量元素更可能残留在灰渣基体中,其中As与硫化物结合紧密,挥发较多,而Mn、Ni与煤中离散的矿物组分结合较为紧密¹¹,残留在灰渣中较多。上述结果与诸多文献中得到的结果相符^{6~7, 11~12}。

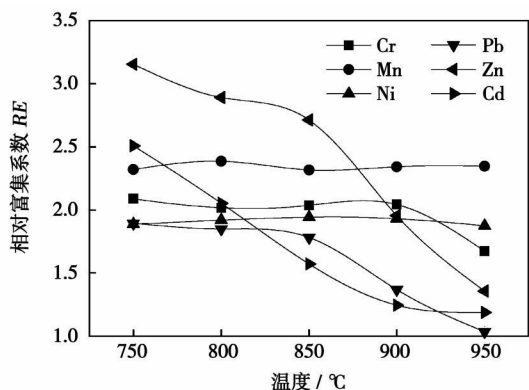


图2 相对富集系数随温度变化曲线

2.2 燃烧气氛及温度对痕量元素排放的影响

试验分别在空气气氛和O₂/CO₂气氛下进行,对迁移特性的影响可分为三类,(1)低挥发性元素,如Mn、Zn和Ni等;(2)中等挥发性元素,如Pb、Sb和Cd等;(3)高挥发性元素,如Hg、As和Se等,分别选取Pb、Mn、As 3种具有代表性的痕量元素进行分析。

2.2.1 Pb元素

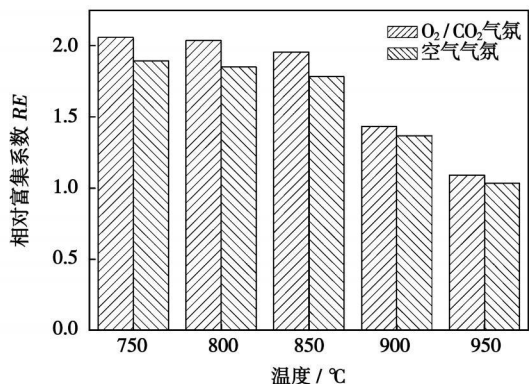
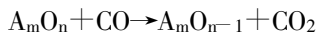


图3 不同燃烧气氛对Pb元素相对富集系数的影响

图3给出了Pb在不同燃烧气氛下灰渣中相对富集系数随温度的变化规律。可以看出,随着温度的升高,Pb元素的变化趋势与空气气氛下相差无几,但与空气气氛相比,O₂/CO₂气氛下Pb元素的富集程度有所提高。

因为在O₂/CO₂燃烧时,高浓度的CO₂会降低碳颗粒温度,有研究表明,在O₂/CO₂燃烧方式下,碳颗粒温度要比同等条件下空气气氛的颗粒温度低300~600 °C¹³,从而减少Pb的挥发;同时,高浓度的CO₂也会抑制痕量元素向气相次氧化物及单质的转化¹⁴。在O₂/CO₂燃烧时颗粒中高CO浓度和颗粒内可能出现的还原性气氛会促进痕量元素的挥发,而在还原性气氛下,大部分痕量元素容易生成次氧化物、痕量元素硫化物等不稳定化合物⁹,它们很容易汽化,但试验结果表明高浓度的CO₂和碳颗粒温度的降低带来的影响占了主导地位。煤燃烧过程中,痕量元素的化合物在局部还原性气氛中发生的反应如下所示:



其中A痕量元素,高浓度的CO₂会驱使反应逆向进行,从而在一定程度上抑制了上述反应,减少了更易挥发的次氧化物或单质的生成,随着温度的升高,两种气氛下相同温度时相对富集系数逐步接近,说明在一定的温度下,气氛对痕量元素赋存、迁移特性的影响要弱于温度对它的影响

2.2.2 Mn元素

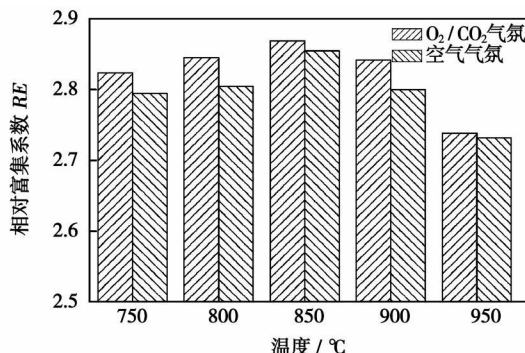


图4 不同燃烧气氛对Mn元素相对富集系数的影响

试验结果如图4所示。随温度升高,Mn的相对富集系数变化很小,在950 °C时有微小的降低,可以认为这与Clauke的分类中,Mn属于在燃烧过程中极不易挥发的第一类元素相符。随温度升高,两种不同气氛下Mn的相对富集系数变化趋势一致,但总体上空气气氛下的Mn含量要低于O₂/CO₂气氛下的,而且随着温度的升高,两种气氛下Mn的含量更加接近,说明随着温度升高,气氛对痕量元素迁移特性的影响减弱。

2.2.3 As元素

试验结果如图5所示。As的相对富集系数远小于1,说明有很大一部分As在煤燃烧过程挥发。在两

种不同的气氛下,随温度升高,As的相对富集系数都降低,而且两种不同气氛下痕量元素的含量越来越接近。在O₂/CO₂气氛下燃烧时,As的相对富集系数要高于空气气氛下,这说明O₂/CO₂气氛下As的挥发得到了一定程度的抑制,Hirsch等人也进行了燃煤过程中As的转化形态分析^[13],实验室在富氧(fuel-lean)条件下燃烧,850~1100 K温度,无颗粒物存在下,As主要以As₂O₃形式的冷凝,而不是As₂O₅,而三价砷的氧化物升华温度为466 K,更易挥发^[16]。

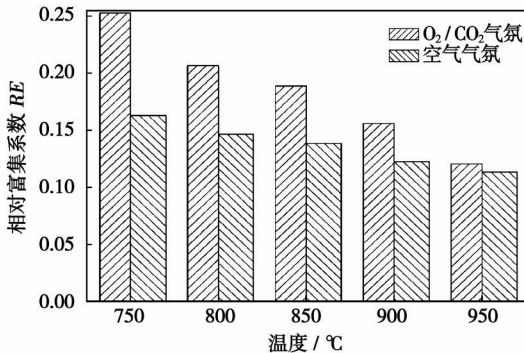


图5 不同燃烧气氛对As元素相对富集系数的影响

但总的来说,As的挥发率要远远高于本次试验测定的其它元素,因为煤中砷主要以砷的硫化物存在,它的升华温度为320 °C,而煤燃烧过程中砷的转化主要取决于煤中砷的赋存状态^[17]。

3 结 论

各痕量元素的含量检测和分析,并重点分析了Pb、Mn、As 3种元素在不同燃烧气氛下的迁移特性得到结论与文献所述基本一致。煤燃烧过程中,痕量元素Cr、Mn、Ni、Zn、Cd、Pb在灰渣中有不同程度的富集,As在煤燃烧过程中挥发比较严重,挥发率达70%以上。

温度对燃煤过程中痕量元素的迁移和分布有较大的影响。在750~950 °C范围内,试验测定的大多数痕量元素在灰渣中富集,随着温度的升高,大部分痕量元素在灰渣中的含量降低,Mn、Ni、Cr在灰渣中的含量相对比较稳定。

通过对3种不同挥发程度痕量元素的分析,与空气气氛下相比,在O₂/CO₂气氛下,各痕量元素随温度的变化趋势并未受到影响,但整体上O₂/CO₂气氛下的相对富集系数要大于空气气氛下的,高浓度的CO₂和碳颗粒温度的降低一定程度上抑制了痕量元素的挥发,而且随着温度的升高,O₂/CO₂气氛和空气气氛下的相对富集系数越来越接近,说明达到

一定温度后,燃烧气氛对痕量元素迁移的影响减弱。

参考文献:

- [1] DELAY I, SWITENBANK 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(2): 282-295.
- [2] BUHRE B J P, ELLIOTT L K, SHENG C. D, et al. Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation [J]. *Progress in energy and combustion science*, 2005 31(4): 283-307.
- [3] YAN SHUI PING, FANG MENG XIANG, ZHANG WEI FENG, et al. Experimental study on the separation of CO₂ from flue gas using hollow fiber membrane contactors without wetting [J]. *Fuel Processing Technology*, 2007, 88(5): 501-511.
- [4] SINGH D, CROISSET E, DOUGLAS P L, et al. Techno-economic study of CO₂ capture from an existing coal-fired power plant: MEA scrubbing vs. O₂/CO₂ recycle combustion [J]. *Energy Conversion and Management*, 2003, 44(19): 3073-3091.
- [5] ZHENG B S, DING Z HUANG R, et al. Issues of health and disease relating to coal use in southwestem china [J]. *Int. J. Coal Geol.* 1999, 40: 119-132.
- [6] LEE, B. CLARKE. The fate of trace elements in combustion and gasification; an overview [J]. *Fuel*, 1993, 72: 731-736.
- [7] MEIJ R. Trace elements behavior in coal-fired power Plants [J]. *Fuel processing Technology*, 1994, 39: 199-217.
- [8] CHEN JIANMIN, TAN MINGGUANG, LI YULAN, et al. Characteristics of trace elements and lead isotope ratios in PM_{2.5} from four sites in Shanghai [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 156: 36-43.
- [9] RONG YAN, DANIEL GAUTHIER GILLES FLAMANT. Possible interactions between As, Se, and Hg during coal combustion [J]. *Combustion and Flame*, 2000, 120: 49-60.
- [10] 徐明厚, 郑楚光, 冯 荣, 等. 煤燃烧过程中痕量元素排放的研究现状 [J]. *中国电机工程学报* 2001, 21(10): 33-38.
- [11] DL'AZ-SOMOANO M, UNTERBERGERS, HEIN K R G. Prediction of trace element volatility during co-combustion processes [J]. *Fuel*, 2006, 85: 1087-1093.
- [12] SHIGEO ITO, TAKANISA YOKOYAMA, KAZUO ASAKURA. Emissions of mercury and other trace elements from coal-fired power plants in Japan [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 368: 397-497.
- [13] 刘彦丰. 煤粉在高浓度CO₂下的燃烧与气化. [D]. 北京: 华北电力大学, 2001.
- [14] 王泉海, 邱建荣, 温 存, 等. 氧燃烧方式下痕量元素形态转化的试验和模拟研究 [J]. *工程热物理学报*, 2006 27(增刊 2): 199-202.
- [15] YASUSHI SEKINE, KUNIHISA SAKAJIRI, EIICHI KIKUCHI, et al. Release behavior of trace elements from coal during high-temperature processing [J]. *Powder Technology*, 2008 180: 210-215
- [16] YEWEN TAN, ERIC CROISSET, MARK DOUGLAS A, et al. Combustion characteristics of coal in a mixture of oxygen and recycled flue gas [J]. *Fuel*, 2006 85: 507-512.
- [17] 郑楚光, 徐明厚, 张军营, 等. 燃煤痕量元素的控制与排放 [M]. 武汉: 湖北科学技术出版社, 2002.

(编辑 韩 锋)

Li₄SiO₄ 回收 CO₂ 的实验研究 = **Experimental Study of CO₂ Recovery by Using Li₄SiO₄** [刊, 汉] / LU Guo-qiang, YANG Shu-wen, MA Wen-hui, et al (College of Metallurgy and Energy Source, Kunming University of Science and Technology, Kunming, China, Post Code: 650093) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2009, 24(5). — 644 ~ 647

The CO₂ resource-oriented utilization is of major significance for realizing energy savings and harmful gas emissions reduction. On the basis of a thermodynamic analysis of Li₄SiO₄ adsorbing CO₂ conducted by using HSC 5.1 thermodynamics database, the authors have analyzed and studied the performance of Li₄SiO₄ adsorbing CO₂ by employing a self-developed thermal scale. They have also observed and evaluated respectively the material-phase composition after absorption of CO₂ by Li₄SiO₄ at various temperatures and the microscopic surface morphological change characteristics before and after the absorption. It has been found from an analysis and test results that the material is most active in reactions for absorbing carbon dioxide at a temperature ranging from 600 °C to 720 °C and the maximal absorption quantity can reach about 29.16% (by weight). After absorption of CO₂, the material begins to release CO₂ at 750 °C and then is regenerated to Li₄SiO₄. The volume percentage content of CO₂ has a notable influence on the absorption velocity and quantity of carbon dioxide by Li₄SiO₄. In an identical atmosphere, the gas flow rate has no conspicuous effect on the absorption velocity and quantity. **Key words:** lithium silicate, absorption, carbon dioxide

O₂/CO₂ 气氛下痕量元素迁移特性试验研究 = **Experimental Study of Trace Element Migration Characteristics in an O₂/CO₂ Atmosphere** [刊, 汉] / LU Jun-ying, CHEN Xiao-ping, DUAN Lun-bo, et al (College of Energy Source and Environment, Southeast University, Nanjing, China, Post Code: 210096) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2009, 24(5). — 648 ~ 651

On a tubular boiler, conducted was a combustion test of Xuzhou-originated bituminous coal and determined were the ash slag remnants from combustion by using an inductively coupled plasma-mass spectrometer (ICP-MS). The migration characteristics of trace elements were studied under various temperatures and combustion atmospheres (including air and O₂/CO₂ atmosphere). The research results show that during the coal combustion process, such trace elements as Cr, Mn, Ni, Zn, Cd and Pb become enriched in the ash slag, and the As volatilization rate is over 70%. With an increase of temperature, the contents of the majority of trace elements in the ash slag will decrease. However, the contents of Mn, Ni and Cr in the ash slag are relatively stable. In an O₂/CO₂ atmosphere, the changing tendency of various elements with temperature was not affected. In the O₂/CO₂ atmosphere, as a whole, the contents of various trace elements in the ash slag are greater than those in air atmosphere. With an increase of temperature, the above-mentioned contents in the O₂/CO₂ atmosphere are more and more close to those in the air atmosphere, indicating that the influence of the combustion atmosphere on the migration of trace elements is weakened with an increase of temperature. **Key words:** O₂/CO₂ combustion, trace element, migration characteristics, tubular boiler

弧齿锥齿轮分流传动系统几何接触分析 = **Geometrical Contact Analysis of the Flow-dividing Transmission System of an Arc-tooth Cone Gear** [刊, 汉] / GU Jian-gong, FANG Zong-de (College of Electromechanical Engineering, Northwest Polytechnic University, Xi'an, China, Post Code: 710072), YU Dong-yang (CSIC Harbin No. 703 Research Institute, Harbin, China, Post Code: 150036) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2009, 24(5). — 652 ~ 655

The flow-dividing transmission systems of an arc-tooth cone gear are applicable for complex power flow-dividing cases. The authors have analyzed the power flow direction under different operating conditions when the systems in question are applied in a marine transmission plant. With a typical operating condition serving as an example, proposed was a method for analyzing the geometrical contact of the above transmission system. On the basis of the contact analysis of an arc-tooth