

O₂/CO₂气氛下痕量元素的赋存和迁移特性

卢骏营, 陈晓平, 段伦博, 周鹜, 赵长遂

(东南大学能源与环境学院, 江苏省南京市 210096)

Trace Elements Occurrence and Migration Characteristics in O₂/CO₂ Atmosphere

LU Jun-ying, CHEN Xiao-ping, DUAN Lun-bo, ZHOU Wu, ZHAO Chang-sui

(School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, Jiangsu Province, China)

ABSTRACT: By changing combustion atmosphere in a tube furnace and analyzing the bottom ash of Xuzhou bituminous coal with inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS), the migration behavior of trace elements at different temperature and different combustion atmosphere (different oxygen content in atmosphere) were researched. The effect of CO₂ concentration on the migration of trace elements was also researched. The results show that the melting point, boiling point and other physical properties of trace elements and their compounds have great impact on trace elements volatilization process. Compared with conventional combustion mode, oxygen content does not change the rule that concentrations of As, Cr, Pb, Ni in ash decrease as the temperature rises. With the increasing of oxygen content, amount of Cr, Ni in bottom ash decreases, while content of As, Pb in the ash increases. With temperature increasing, content of trace elements in different oxygen concentration atmosphere become smaller, which indicates that the effect of oxygen content on the migration of trace elements weakens. At the same oxygen content, the more CO₂ content, the more As content in the ash, because high CO₂ concentration inhibits the formation of simple substance or sub-oxides which are more volatile and lead to little As content in the ash.

KEY WORDS: O₂/CO₂ combustion; trace elements; oxygen content; migration characteristics

摘要: 在管式炉中进行徐州烟煤的燃烧实验。通过改变燃烧气氛, 用电感耦合质谱分析仪(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)研究O₂/CO₂燃烧方式下O₂含量及温度对煤中As、Cr、Pb等痕量元素赋存、迁移特性的影响, 并在相同的氧浓度下研究CO₂浓度对痕量元素排放

的影响。结果表明: 痕量元素及其化合物的熔点、沸点等物理性质对元素挥发影响很大; 较之常规燃烧方式, O₂含量的变化并没有改变As、Cr、Pb、Ni等痕量元素在底灰中的含量随温度升高而降低的总体规律; 随着燃烧气氛中O₂含量的升高, Cr、Ni在底灰中的含量有所降低, 而As、Pb在底灰中明显富集; 随着温度升高, 燃烧气氛对As在底灰中富集的影响逐渐减弱; 此外, 在相同的O₂含量下, CO₂含量越高, As在底灰中的含量越低, 因为高浓度的CO₂在一定程度上抑制了更易挥发的次氧化物或单质的生成。

关键词: O₂/CO₂燃烧; 痕量元素; 氧浓度; 迁移特性

0 引言

煤的探明储量远高于其他化石燃料。煤含有化学元素周期表中几乎所有的元素, 其中含量低于100 mg/kg的元素称为痕量元素。在煤燃烧过程中部分痕量元素发生迁移和转化, 并侵入环境对环境造成危害。作为现阶段主要的一次能源, 煤被大量而广泛地使用, 痕量元素在煤中的含量虽然很低, 但它的长期累积危害是不容忽视的^[1-2]。

富氧燃烧技术(O₂/CO₂燃烧技术)作为一种新型的燃烧方式, 不仅NO_x排放量比常规空气气氛下燃烧减少 1/3 左右, 同时还可以控制SO₂排放并回收CO₂, 因此, 该技术有可能实现大气污染物的近零排放, 是一种技术上可行、经济上具有竞争力的CO₂减排方法。富氧燃烧过程中痕量元素的排放特性也是富氧燃烧技术研究的一个重要方向。富氧燃烧技术改变了燃烧的气氛, 对痕量元素的赋存和迁移可能会有较大的影响^[3]。王泉海等采用热重实验和化学热平衡分析方法对煤中砷等痕量元素在不同燃烧气氛下的分布进行了研究^[4], 表明富氧燃烧会在一定程度上抑制痕量元素的挥发。国内外通常根据各元素挥发程度的不同, 将痕量元素分为3类: 1)

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(973 项目)(2006 CB705806)。

The National Basic Research Program of China (973 Program)(2006 CB705806).

低挥发性元素,如Cr、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,而具体的分类与煤种和燃烧工况有很大的关系^[5-6]。

为了解燃烧气氛对痕量元素排放的影响,本文在管式炉上进行徐州烟煤煤粉燃烧实验,研究O₂/CO₂配比、CO₂浓度等因素对痕量元素赋存、迁移特性的影响。

1 实验过程

实验在带温控设备的管式炉上进行,实验样品为徐州烟煤,煤样粒径<120 μm。原煤中各痕量元素含量如表 1 所示。实验时,根据燃烧气氛中O₂/CO₂配比的的不同,组织了 6 种试验气氛,为了揭示CO₂在煤燃烧过程中对痕量元素挥发特性的影响,在 30%氧体积浓度下另设定了 2 个工况,改变CO₂浓度进行对比实验,CO₂含量分别为 50%、40%,不足部分由惰性气体Ar填充。所有气氛均分别在 750、800、850、900、950 °C 下进行试验,具体实验工况见表 2,其中所提到的百分比均为体积百分比。

表 1 徐州烟煤中主要痕量元素含量
Tab. 1 Content of main trace elements
in Xunzhou bituminous coal

元素	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	As	Hg
含量	2.91	26.16	15.10	68.83	11.03	6.15	35.25	0.067	13.38	0.05

表 2 实验燃烧气氛列表
Tab. 2 Atmosphere of combustion

编号	φ(O ₂)	φ(CO ₂)	φ(Ar)
1	10	90	—
2	20	80	—
3	30	70	—
4	40	60	—
5	60	40	—
6	80	20	—
7	30	50	20
8	30	40	30

每次试验样品为 2 g,置于管式炉恒温段,使管式炉内温度保持恒定。待燃烧完全后取出样品,并置于干燥皿中冷却,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)测定其痕量元素含量,并重点选取了Cr、Pb、As作为研究对象。

由于实验条件所限,无法捕集极细的飞灰颗粒,所得到的样品为燃烧剩余底灰。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]。有研究表明^[8-9],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大部分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。另有研究表明^[10-11],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,颗粒外部的气氛总体保持氧化性,当挥发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 结果分析和讨论

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外的其他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真实地反映痕量元素在燃烧产物中的富集程度,本文采用Meij相对富集系数^[12]:

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

相对富集系数能更科学地反映痕量元素在燃煤底灰中的富集情况,若 $R_E > 1$,则表明元素在底灰中富集,若 $R_E < 1$,表明元素挥发性较强,若 $R_E = 1$,表明元素在底灰中既不富集,也不挥发。

由于实验是在水平管式炉中的瓷方舟内进行,炉内气流速度很慢,仅有极少数的细微飞灰颗粒随气流离开方舟,所以在本实验中的底灰实为燃烧剩余底渣和绝大部分飞灰。

通过图 1 和图 2 可以发现,各试验工况下,随温度的升高,Cr、Ni在底灰中的含量逐渐降低,与空气气氛中变化趋势相同^[2,4]。在同一温度下,随着气氛中氧气含量的升高,Cr、Ni在底灰中的含量逐渐降低,因为氧燃烧气氛中CO₂的比热容较N₂要大得多,导致煤焦颗粒燃烧所能达到的温度比空气燃烧时要低。研究表明^[13],在O₂/CO₂燃烧方式下,碳

颗粒温度与其反应强烈程度密切相关,随着反应气氛中 CO_2 浓度的增加,颗粒温度要比同类条件下常规燃烧方式颗粒温度低 $300\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$,而且氧浓度越低,则 CO_2 浓度就越高,所以颗粒温度越低。另有研究表明^[14-15],高浓度 CO_2 气体的存在不利于煤焦颗粒燃烧反应的进行及其孔隙结构的发展。另外,高浓度 CO_2 会促使微量元素以更高价态形式存在,抑制了其挥发^[16],因此,Cr、Ni及其化合物的蒸发受到进一步抑制。

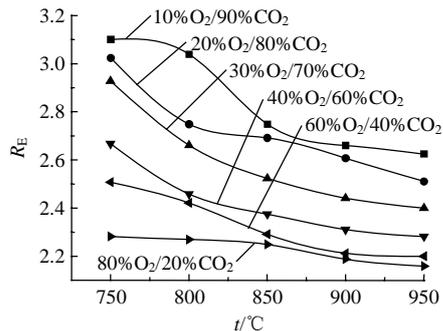


图1 燃烧气氛和温度对底灰中Ni相对富集系数的影响
Fig. 1 Effect of atmosphere on R_E of Ni in bottom ash at various temperatures

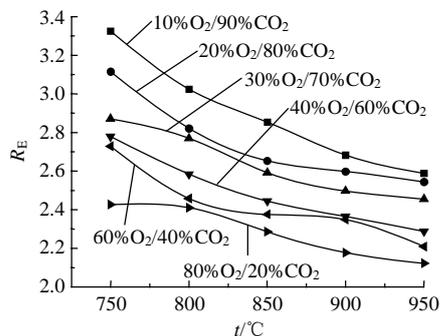


图2 燃烧气氛和温度对底灰中Cr相对富集系数的影响
Fig. 2 Effect of atmosphere on R_E of Cr in bottom ash at various temperatures

从图3可以看出,在同一温度下,氧含量越高,Pb的相对富集系数越大,因为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上Pb全部挥发,大部分的Pb被氧化后生成 PbO ,并残留在底灰中。在Pb氧化过程中,氧含量越高,生成的 PbO 越多,相对富集系数也大。 PbO 熔点为 $886\text{ }^\circ\text{C}$,在 $750\sim 850\text{ }^\circ\text{C}$ 时, PbO 相对比较稳定,所以相对富集系数变化不大,当炉膛温度升高到 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时,Pb的相对富集系数急剧下降,主要是生成的 PbO 部分开始挥发,而且温度越高,变化越大,并伴随烟气离开炉膛,随着温度的降低,冷凝并富集在极细的飞灰颗粒上。

徐州烟煤中Pb元素主要存在于方铅矿中,

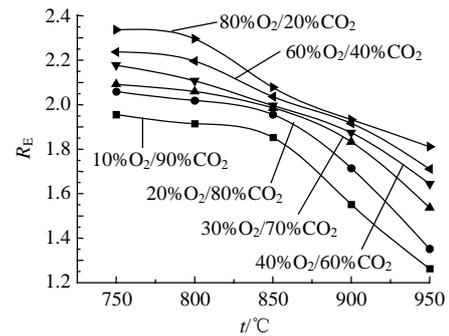


图3 燃烧气氛和温度对底灰中Pb相对富集系数的影响
Fig. 3 Effect of atmosphere on R_E of Pb in bottom ash at various temperatures

$600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上Pb就全部挥发, PbCl_2 是 $600\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ 内Pb的主要存在形态, PbO 是 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上Pb的主要存在形态,文献[17-18]表明,Pb属于与硫具有强烈亲和力的元素,称之为亲硫元素,这类元素以硫化物的形式出现或存在于硫化物矿物质中,所以在燃烧过程中最易蒸发或分解。

此外,由图3还可以发现,氧含量越高,Pb元素相对富集系数发生急剧下降的温度越低,当 $80\%\text{O}_2$ 时,在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 左右时就开始剧烈下降,因为管式炉的热电偶测点在烟气中,实际颗粒温度已经远高于 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 。

研究表明^[19-20],As在煤中主要是以硫化物的形式存在,而且熔点、沸点较低,极易挥发,其中部分As与煤中黏土矿物,石英等结合,以残渣晶格态存在,这类形态的元素较难挥发,加上As与底渣中的钙基物质发生了砷酸钙等较难挥发的物质,使得底渣中含有了易挥发的As等元素。如图4所示,随着燃烧气氛中 O_2 含量越高,As在底灰中的含量越高,主要是因为高浓度 O_2 带来的氧化性抑制了As及其化合物的蒸发。此外,温度越高,不同气氛下As的含量的差距也越小,这说明,高温下气氛对As在底灰中富集的影响逐渐减弱。

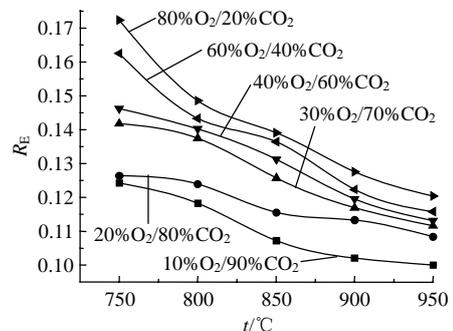


图4 燃烧气氛和温度对底灰中As相对富集系数的影响
Fig. 4 Effect of atmosphere on R_E of As in bottom ash at various temperatures

图 5 为不同比例 CO₂ 对痕量元素排放的影响, 从图 5 可以看出, 各种气氛下 As 在底灰中含量随温度升高下降, 气氛中 CO₂ 浓度越大, As 的相对富集系数越小。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为:



式中 A 为痕量元素。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, 所以 CO₂ 浓度越高, As 在底灰中含量越低。

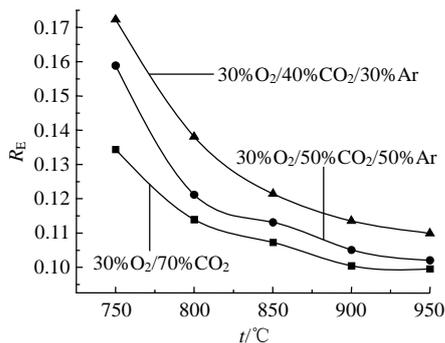


图 5 CO₂ 含量和温度对底灰中 As 相对富集系数的影响

Fig. 5 Effect of CO₂ in atmosphere on R_E of As in bottom ash at various temperatures

3 结论

本文利用水平管式炉实验装置, 对徐州烟煤进行了煤燃烧实验, 通过改变燃烧温度、燃烧气氛中 O₂/CO₂ 配比以及 CO₂ 浓度, 研究了温度及气氛对痕量元素迁移特性的影响。

1) 痕量元素及其化合物在煤中的存在形态、熔点、沸点等物理性质对元素挥发影响很大; 另外, 燃烧气氛等因素对痕量元素的挥发影响也较大。

2) 实验发现, 燃烧剩余底灰中 Cr、Ni 的相对富集系数均在 2.2~3.4 间, 在底灰中有明显的富集; Pb 的相对富集系数相对较小, 在 1.3~2.3 间, 在底灰中有一定的富集; As 的相对富集系数更小, 在 0.10~0.18 间, 基本上不在底灰富集, 从元素挥发性来说, Cr、Ni < Pb < As。

3) O₂ 含量的升高并没有改变 As、Cr、Pb、Ni 等痕量元素的富集程度在底灰中随温度升高而降低的规律。

4) 随着燃烧气氛中 O₂ 含量降低, 即 CO₂ 含量升高, Cr、Ni 在底灰中的含量增加, 主要可能是因为高浓度 CO₂ 含量导致颗粒温度降低, 抑制了 Cr、Ni 及其化合物的蒸发。随着燃烧气氛中 O₂ 含量的升高, As、Pb 在底灰中的含量增加, 主要可能是燃烧

气氛氧化性的增强抑制了痕量元素的挥发。温度越高, 不同气氛下 As 的含量的差距也越小, 这说明高温下气氛对 As 在底灰中富集的影响逐渐减弱。

5) 相同 O₂ 含量下, 燃烧气氛中 CO₂ 浓度越大, As 的相对富集系数越小, 可能是高浓度的 CO₂ 抑制了更易挥发的次氧化物或单质的生成。

参考文献

- [1] Pushan Shah, Vladimir Strezov, Kathryn Prince, et al. Speciation of As, Cr, Se and Hg under coal fired power station conditions[J]. Fuel, 2008, 87(12): 1859-1869.
- [2] Yasushi Sekine, Kunihisa Sakajiri, Eiichi Kikuchi, et al. Release behavior of trace elements from coal during high-temperature processing[J]. Powder Technology, 2007, 12(15): 369-374.
- [3] 段伦博, 赵长遂, 李英杰, 等. O₂/CO₂ 气氛下烟煤燃烧过程 S 的析出特性[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(35): 9-13.
Duan Lunbo, Zhao Changsui, Li Yingjie, et al. Investigation on sulfur release from bituminous coal combustion in O₂/CO₂ atmosphere[J]. Proceeding of the CSEE, 2008, 28(35): 9-13(in Chinese).
- [4] 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.
Wang Quanhai, Qiu Jianrong, Wen Cun, et al. A experimental and simulative study on thermo-phological transformation of the trace element under oxygen-combustion atmosphere[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2006, 27(Add 2): 199-202(in Chinese).
- [5] Raaske. The mode of occurrence and concentration of trace elements in coal[M]. London: Prog. Energy. Comb. Sci., 1985.
- [6] Swaine D J. Trace elements in coal[M]. London: Butterworth, 1990.
- [7] Meij R. Trace elements behavior in coal-fired power plants[J]. Fuel Processing Technology, 1994, 39(13): 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(16): 36-43.
- [9] 吕建姝, 李定凯. 温度对煤粉燃烧生成的一次颗粒物特性的影响 [J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(20): 24-29.
Lü Jianyu, Li Dingkai. Study on primary PM features influenced by pulverized coal combustion at different burning temperature[J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(20): 24-29(in Chinese).
- [10] Rong Yan, Daniel Gauthier, Gilles Flamant. Possible interactions between As, Se, and Hg during coal combustion[J]. Combustion and Flame, 2000, 120(11): 49-60.
- [11] 岳勇, 姚强, 宋蓄, 等. 不同煤燃烧源排放的 PM₁₀ 形态及重金属分布的对比研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(35): 33-38.
Yue Yong, Yao Qiang, Song Qiang, et al. Comparative study on PM₁₀ microstructure and heavy metals distribution in emissions of coal combustion sources[J]. Proceeding of the CSEE, 2007, 27(35): 33-38(in Chinese).
- [12] Meij R, Te B H Winkel. Trace elements in world steam coal and their behaviour in dutch coal-fired power stations: a review[J]. International Journal of Coal Geology, 2008, 3(5): 39-45.
- [13] 刘彦丰. 煤粉在高浓度 CO₂ 下的燃烧与汽化[D]. 北京: 华北电力大学, 2001.
Liu Yanfeng. Combustion and gasification of pulverized-coal in high

- concentration carbon dioxide[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2001(in Chinese).
- [14] Chen Jycherng, Liu Zhenshu, Huang jiansheng. Emission characteristics of coal combustion in different O₂/N₂, O₂/CO₂ and O₂/RFG atmosphere[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 142(1-2): 266-271.
- [15] 李庆钊, 赵长遂, 武卫芳, 等. 高浓度CO₂气氛下煤粉的燃烧及其孔隙特性[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(32): 35-41.
Li Qingzhao, Zhao Changsui Wu Weifang, et al. Pulverized coal combustion under high CO₂ environment and its porosity characteristics[J]. Proceeding of the CSEE, 2008, 28(32): 35-41(in Chinese).
- [16] 温存, 邱建荣, 徐志英, 等. 氧燃烧方式下矿物质与重金属行为特征的研究[J]. 工程热物理学报, 2007, 28(增刊 2): 181-184.
Wen Cun, Qiu Jianrong, Xu Zhiying, et al. The studies of the transformation of mineral and heavy metals under the oxy-coal combustion way[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2007, 28(Sup. 2): 181-184(in Chinese).
- [17] 刘迎晖. 煤燃烧过程中痕量元素的迁徙变化行为[D]. 武汉: 华中科技大学, 2002.
Liu Yinghui. Trace elements in coal and their behavior during coal combustion[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2002(in Chinese).
- [18] Bunt J. R, Waanders F. B. Trace element behaviour in the Sasol-Lurgi MK IV FBDB gasifier. Part 1-The volatile elements: Hg, As, Se, Cd and Pb[J]. Fuel, 2008, 87(12): 2347-2387.
- [19] Quick W J, Irons R M A. Trace element partitioning during the firing of washed and untreated power station coals[J]. Fuel, 2002, 81(14): 665-672.
- [20] Clemens A H, Damiano L F, Gong D, et al. Partitioning behavior of some toxic volatile elements during stoker and fluidized bed combustion of alkaline sub-bituminous coal[J]. Fuel, 1999, 78(17): 1379- 1385.



卢骏营

收稿日期: 2008-02-20。

作者简介:

卢骏营(1985—), 男, 浙江东阳人, 硕士研究生, 主要从事洁净煤燃烧方面的研究, lly3415@gmail.com。

(责任编辑 车德竞)