

添加NH₄Cl对煤燃烧生成Hg和NO影响的研究

潘卫国¹, 吴江¹, 王文欢¹, 何平¹, 张赢丹², 冷雪峰¹, 沈敏强¹

(1. 上海电力学院能源与环境工程学院, 上海市 杨浦区 200090;

2. 扬州第二发电有限责任公司, 江苏省 扬州市 225131)

Study on the Effect of NH₄Cl Addition on Hg and NO Produced by Coal Combustion

PAN Wei-guo¹, WU Jiang¹, WANG Wen-huan¹, HE Ping¹, ZHANG Ying-dan², LENG Xue-feng¹, SHEN Min-qiang¹

(1. School of Energy and Environmental Engineering, Shanghai University of Electric Power, Yangpu District, Shanghai 200090, China; 2. Yangzhou 2nd Power Generation Co. Ltd., Yangzhou 225131, Jiangsu Province, China)

ABSTRACT: NH₄Cl added into the pulverized coal can decompose into HCl and NH₃ in the process of combustion, and the effect of chlorine in the decomposed products on mercury speciation transformation and the efficiency of NH₃ to remove NO_x was numerically simulated and experimentally studied. The numerical results have the same trend as that of experiments. The results showed that chlorine helped elemental mercury transform into oxidized mercury, and the higher Cl concentration in the flue gas, the higher the temperature that the Hg(g) is transformed into HgCl₂(g), and the wider the range of oxidized mercury distribution. With increasing of NH₄Cl addition, both of the ratios of gaseous oxidized mercury and elemental mercury to total mercury decrease to some extent, and the ratio of particulate bounded mercury to total mercury increases accordingly, so as to help mercury removal. NH₃ is helpful to remove NO_x in the flue gas at suitable temperature range.

KEY WORDS: chlorine; mercury speciation transformation; numerical simulation; coal-fired flue gas

摘要: 燃煤中添加的NH₄Cl受热会分解成HCl和NH₃, 对受热分解后产物中氯元素对燃煤烟气汞形态转化的影响和NH₃对氧化氮脱除效果进行了数值模拟和实验研究, 模拟结果与实验数据趋势基本一致。结果表明: 氯元素有利于单质汞向二价汞的转化, 烟气中Cl含量越高, Hg(g)到HgCl₂(g)转变的温度区间越高, 氧化态汞的分布范围越宽; 随着NH₄Cl喷入量的增加, 气态二价汞和单质汞占总汞的

百分比都有不同程度的下降, 而颗粒态的汞所占比例相应增加, 有利于燃煤烟气中汞的脱除; 在合适的温度范围内NH₃有利于烟气脱硝。

关键词: 氯元素; 汞形态转化; 数值模拟; 燃煤烟气

0 引言

氯元素对汞的形态转化有很大影响^[1-9]。一般认为, 氯在煤中有3种存在形式: 无机氯化物、有机氯化物与煤中盐有关的氯离子。无机氯化物主要以钠盐(NaCl)、钾盐(KCl)、钙盐(CaCl₂)和水氯镁石(MgCl₂·6H₂O)的形式被煤中大量的内表面所吸附。试验发现, 煤燃烧时, 煤中95%的氯转化为HCl而释放出来。Senior^[10]等人进行的动力学计算结果表明, 在火焰温度下, 含氯物质主要以HCl的形式存在, 而气相中的Cl₂倾向于在低温下生成。因此, 煤燃烧后, 在炉膛中烟气中的氯将主要以HCl的形式存在, 氯元素有利于单质汞向二价汞的转化。另外, 在烟气温度900~1100℃范围时NH₃可与烟气中NO_x发生有效的还原反应, 生成N₂, 有利于烟气脱硝。为此, 本文利用NH₄Cl受热会分解成NH₃和HCl的特点, 通过在燃煤过程中合适区间添加NH₄Cl, 实现对烟气中汞形态的有效转化和NO的还原。

1 数值模拟

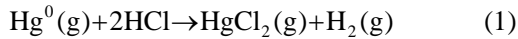
1.1 反应原理

鉴于NH₄Cl受热会分解成NH₃和HCl, 数值模拟中以同质量的NH₃和HCl为添加物对汞形态转化特性和NO_x的脱除效率进行研究。

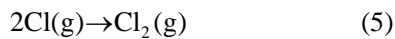
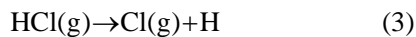
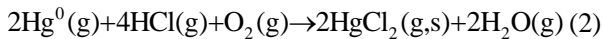
Hg与HCl的直接反应如下:

基金项目: 国家自然科学基金项目(50806041); 上海市青年科技启明星跟踪计划资助项目(07QH14007); 上海市浦江人才计划资助项目(07PJ14045); 上海市曙光计划资助项目(08SG53); 上海高校本科教育高地建设项目。

Project Supported by National Natural Science Foundation of China (50806041).



热力学计算表明,该反应具有很高的能垒,在较低温度下(600 K以下)反应速度极慢。在较高的温度下通过中间反应产生 Cl_2 分子和 Cl ,使反应得以快速进行,生成产物 HgCl_2 ,Sliger等人认为,燃煤烟气中 HgCl_2 的形成,关键在于 Cl , Cl 可在烟气任何温度下快速氧化 $\text{Hg}(\text{g})$,燃煤过程中 Cl 的行为特性决定了 $\text{Hg}^0(\text{g})$ 与 Cl 发生氧化反应的程度^[11]。对于含 HCl 烟气体系中 Hg 的氧化,可能的反应如下:



1.2 氯对汞形态转化的模拟分析

本文的计算以Chemkin软件包(Chemkin 4.1)为基础,采用化学和相平衡计算器及完全扰动反应器建立了2个模型,分别对烟气中汞形态转化进行了化学热力学平衡分析和化学反应动力学分析。

为方便与实验结果相比较,数值模拟各组分以实验煤种的元素分析结果为依据。设定烟气中各元素摩尔含量如表1所示。因煤燃烧后,在炉膛中烟气中的氯将主要以 HCl 的形式存在,为了与实验情况相符合,数值模拟以每千克煤粉燃烧过程中喷入的氯化铵的质量来标志氯的添加量,得出改变氯化氢的添加量对汞形态转化的影响规律。结果如图1、2所示。

图1是采用热力学平衡模型及化学和相平衡计算器,模拟了各温度下,氯化铵喷入量由 320×10^{-6}

表1 模型中烟气成分

Tab. 1 Contents in the simulated flue gas

物质	N_2	CO_2	O_2	H_2O	NO	SO_2	Hg
摩尔含量	0.77	0.12	0.06	0.05	1.2×10^{-3}	6.0×10^{-4}	3.5×10^{-6}

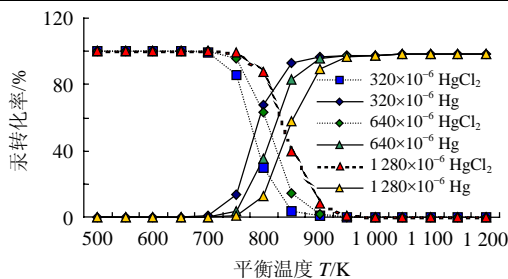


图1 不同氯化铵喷入量对汞热力学平衡形态的影响

Fig. 1 Effect of NH_4Cl addition on mercury thermodynamic equilibrium

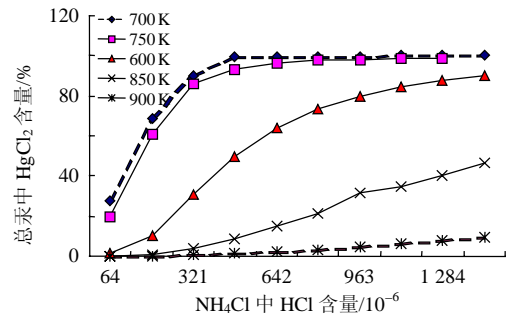


图2 添加 NH_4Cl 对 HgCl_2 的影响

Fig. 2 Effect of NH_4Cl addition on HgCl_2

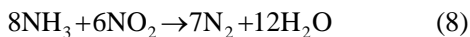
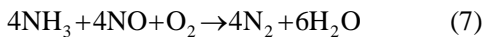
增加到 1280×10^{-6} ,对热力学平衡时汞形态分布的影响。由图知,不同的氯含量下,汞的形态分布规律相同。低温下,以比较稳定的氯化汞形态存在;高温下,以单质汞形态存在; HgO 含量仍然是很低。但是随着氯含量的升高, Hg 向 HgCl_2 转变的温度区间越高,氯化汞作为稳定相的温度范围越宽。当氯含量从 320×10^{-6} 增加到 1280×10^{-6} 时, HgCl_2 占份额一半的平衡态温度从750 K左右增加到了850 K左右。提高烟气组分中的 HCl 体积分数有助于元素态汞在高温下发生转化。对把氯以 NH_4Cl 的形态喷入炉内合适位置进行汞的形态转化研究来讲,由于炉膛中的温度较高,增加氯含量,无疑有利于单质汞向氯化汞的转化。

理论分析及化学热力学平衡模拟结果均表明,氯含量的增加使得 HgCl_2 的平衡曲线向高温段移动,从而促进汞的氧化。化学动力学模型的计算进一步验证了这个结论,如图2所示。结果显示,随着氯化铵含量从 64×10^{-6} 增加到 1450×10^{-6} ,汞的氧化程度在各个温度下均有所增加。图2中化学热力学平衡所述温度的影响也有体现,700 K左右为反应最快的温度区域,温度过低或者过高都不利于氯对汞的氧化。当氯化铵加入量从 64×10^{-6} 增加到 160×10^{-6} 时,停留时间为2s的氧化量从20%增加到60%左右; 640×10^{-6} 的氯含量就可以在2s内达到将近完全的氧化。有实验测得部分煤种的含氯量在 150×10^{-6} 到 500×10^{-6} 之间,这样高的含氯量一般都已足够让煤中的汞转化为氯化汞。但是因为氯和汞在煤中都不是均匀分布,且在烟气流程中适合氯反应的温度区间及停留时间也不好控制,所以反应效率受到了影响。

1.3 NH_3 对烟气中 NO_x 影响的模拟分析

在烟气温度900~1100 °C范围时 NH_3 可与烟气中 NO_x 发生有效的还原反应,生成 N_2 ,有利于烟气脱硝,反应方程式如式(7)、(8)。本文用Chemkin软件建立了研究 NO 生成的热力学平衡模型及 NH_3 对

NO_x排放量影响的反应动力学模型。



假设煤燃烧生成NO之前烟气中各物质分布如表 2 所示, 图 3 为数值模拟的结果, 由模拟结果可以看出烟气中的NO_x以NO为主, N₂O和NO₂生成量极少, 为此本文对NO_x的反应动力学模型仅考虑各因素对NO排放量的影响。在 1 000 K左右开始生成NO, 且随温度的升高NO含量升高。所以控制烟气温度有利于降低NO_x的排放。

表 2 模型中烟气成分分布表

Tab. 2 Contents of flue gas components in the model

物质	N ₂	CO ₂	O ₂	H ₂ O
摩尔含量	0.77	0.12	0.06	0.05

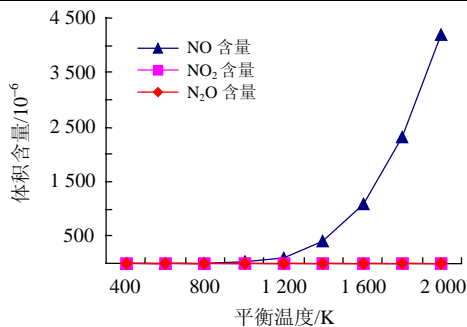


图 3 热力学平衡时烟气中NO_x存在形态

Fig. 3 NO_x existing speciation under thermodynamic equilibrium

图 4 为利用全混反应器(perfectly stirred reactor model)对NH₃的添加量对NO排放量影响的模拟结果。模拟是在氧的体积含量为 6%的富氧条件下进行的。随着初始烟气中NH₃/NO比的增加, NO的含量逐渐减少。只是NH₃脱除NO的效果受到温度的影响, 如图 3 所示, 氨的除氮效果在 1 200~1 300 K间达到最大值。在这一温度区间内, 当NH₃/NO比达到 1 时, 除氮效果达到了 90%以上。温度过高, NH₃易被O₂氧化为NO和H₂O; 温度过低会使NH₃的反应速率降低。

本文的模拟结果高于现场经验值, 主要原因是

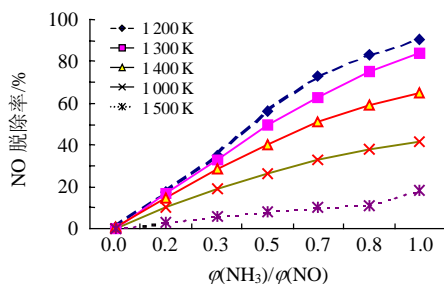


图 4 NH₃添加量对NO的影响

Fig. 4 Effect of NH₃ addition on NO

本模型是完全理想化的, 而实际试验中, 炉膛温度不均匀, 有很多还原剂在锅炉高温(1 300 K以上)区域分解为氨和水; 在锅炉低温区反应不完全, 造成了NH₃利用效率的降低。且实际试验中NH₃、NO在烟气中并不是均匀分布, 这也会影响氨的除氮效率。

2 试验部分

2.1 工况设定

本试验在一维煤粉燃烧试验炉上进行。煤粉进入试验炉后, 在超过 1 200 °C的炉膛火焰温度下, 煤中的汞主要以 2 种形式进行迁移: 一部分伴随着灰渣的形成, 直接留存于底渣和飞灰中; 另一部分在火焰温度下随着煤中黄铁矿(FeS₂)和朱砂(HgS)等含汞物质的分解, 以单质的形态释放到烟气中。在烟气流出炉膛逐渐冷却的过程中, 随着烟气温度逐渐降低, 烟气中的汞将通过物理吸附、化学吸附和化学反应这几种途径, 一部分凝结在固体颗粒表面上, 另一部分仍然以气态(包括单质汞Hg⁰和二价汞Hg²⁺)的形式随烟气排出。煤中汞的具体形态和结构并不影响到其燃烧转化机理^[12]。

本次试验所用煤粉来自燃煤电厂, 是一种混煤, 煤中含汞量为 234×10⁻⁹。在实验研究中, 采用安大略实验方法考察NH₄Cl喷入量对汞形态转化的影响。具体方案如下:

1) 首先设定一个背景工况, 燃煤量为 8 kg/h, 过量空气系数为 1.2。对燃煤烟气根据安大略方法进行取样和分析, 然后通过汞分析仪测定烟气中不同形态汞的分布状况, 为确保试验结果的可靠性, 连续取样 1 h。

2) 结合对煤中汞含量的测试, 又考虑到NH₄Cl在烟气中均匀混合的问题, 设定了每千克煤粉燃烧过程中喷入 2、7、14 和 28 g NH₄Cl等试验工况。

2.2 喷入NH₄Cl对烟气中汞形态分布影响的试验分析

试验各工况系统稳定性分析和系统的汞平衡分析结果表明, 试验误差在允许的范围内, 整个试验系统的稳定性和可靠性较高, 在试验误差允许范围之内, 所采集的样品及所得到的分析结果是可信的。

本次试验中, 采用的是来自山西的混煤, 炉膛温度为 1 100 °C左右, 过量空气系数为 1.2。图 5 为试验背景工况下各形态汞的分布。颗粒态汞含量为 38%, 二价汞含量为 34%, 单质汞含量为 28%。颗

粒态汞含量较高,可能是因为飞灰中含碳量较高(含碳量 4.2%),对汞吸附能力增强的缘故。大量研究表明,烟道气中气相汞浓度与飞灰及原煤特性具有比较明显的相关性,飞灰中高残碳组分含量有助于汞的脱除^[13-14]。试验测得单质汞占烟气中总汞量 44%左右,这一结果与Prestbo和Carpi^[15-16]给出的在燃煤烟气中,20%~50%的汞为单质汞、50%~80%的汞为二价汞的结果比较接近。

图 6 为根据实验数据拟合得出的曲线。由图可以看出,随着 NH_4Cl 添加量的增加,颗粒态汞呈上升趋势,烟气中单质汞和二价汞都呈减少趋势。一方面由于氯的存在会使碳的吸附能力增加;另一方面氯有助于把烟气中的单质汞氧化为易于被飞灰吸附的二价汞,从而使飞灰中含汞量明显增加,烟气中的单质汞和二价汞含量减少,使汞的总体脱除效率得到了提高。

模拟计算^[17]表明,煤中氯的质量分数在 0.08×10^{-6} 以上,烟气停留时间在 6s 以上时,汞的吸附率可达到 40% 以上。该模拟只限于模拟飞灰对二价汞的吸附,实际情况中,部分单质汞也会吸附在飞灰上,所以实际试验中飞灰对汞的吸附率可能要高于模拟数值。有研究表明飞灰吸附单质汞的过程是受物理吸附和化学吸附双重因素影响的,使其吸附量有所增加,并且含氯量越高,吸附量增加的幅度也越大^[18-19]。本试验中煤的氯含量远高于 0.08×10^{-6} ,烟气流速适中,烟气停留时间在 3s 以上,颗粒态汞的含量从 38%~73% 不等,比较接近经验值及以往模拟结果。

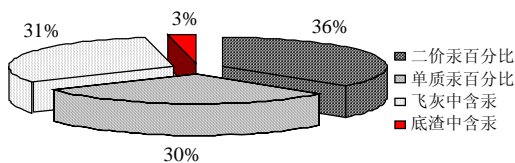


图 5 背景工况下各形态汞的分布
Fig. 5 Hg speciation at background case

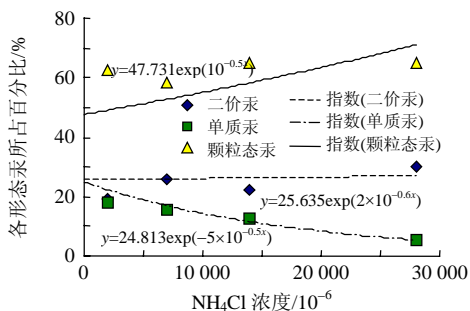


图 6 NH_4Cl 添加量对汞转化的影响
Fig. 6 Effect of NH_4Cl addition on mercury transforming

2.3 喷入 NH_4Cl 对烟气中 NO_x 含量的影响

研究发现,在炉膛 900~1 100 $^{\circ}\text{C}$ 这一狭窄的温度范围内,在无催化剂作用下, NH_3 可以选择性地还原烟气中的 NO_x ,基本上不与烟气中的 O_2 作用。本试验在煤粉燃烧过程中喷入 NH_4Cl ,随着 NH_4Cl 的喷入量的增加,烟气中的 NO_x 含量逐级降低。在本试验条件下最大除氮效率为 50% 左右,结果如图 7 所示。

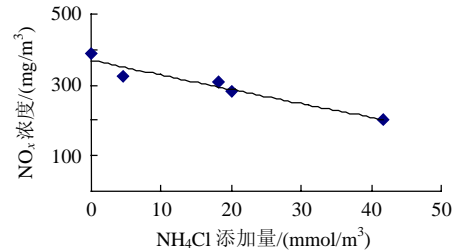


图 7 NH_4Cl 对烟气中的 NO_x 浓度的影响
Fig. 7 Effect of NH_4Cl on NO_x content in flue gas

3 试验与数值模拟结果的比较分析

数值模拟结果表明随含氯物质喷入量的增多, Hg 向 HgCl_2 转化的温度逐步提高,转化率也相应增加。在温度为 700 K,氯添加量为 640×10^{-6} 时就可以在 2s 内几乎可以把汞完全转化为二价汞(以 HgCl_2 为主)。但数值模拟是在完全均匀混合的理想状况下进行,而实际实验中煤粉中汞含量极少,添加的含氯物质也很少,即使是添加量到 640×10^{-6} ,要达到氯汞均匀存在于烟气中并且完全接触也是不可能的。因此要达到较好的混合效果,只能通过添加较多剂量的添加剂来实现。本实验中 NH_4Cl 的添加量达到了氯汞比 1×10^9 左右(均在 1000×10^{-6} 以上),这样的添加量在数值模拟中使汞转化为氯化汞的转化率几乎为 100%,平衡温度也提高到了 800 K 左右。因试验中二价汞及氧化汞大部分被飞灰所吸附,且数值模拟中并没有设计表面反应,因此无法模拟吸附过程。而单质汞不易被飞灰吸附,因此用烟气中单质汞含量作为试验和数值模拟结果进行比较的参数。比较结果如图 8 所示。

试验中,煤中本身含有一部分含氯物质,因此在无氯喷入量的情况下,煤燃烧生成的烟气中单质汞占总汞比率约为 30% 左右。而数值模拟中为不含氯的理想状态,高温下 HgO 不稳定,氧化汞的生成量不大,因此单质汞含量高达 90% 左右。当喷入 NH_4Cl 时,由于实验和数值模拟条件不可能一致,也就是添加剂很难与煤达到均匀混合,不能达到数值模拟假定的理想状态,另外,炉膛中的温度分布

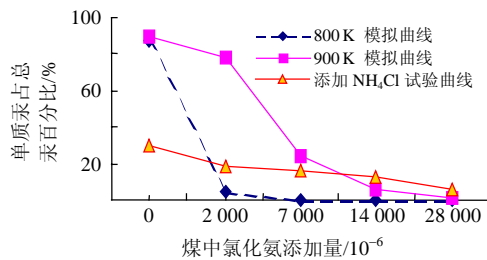


图 8 添加 NH_4Cl 试验工况结果和数值模拟比较图
Fig. 8 Comparison between simulated results and experimental data during adding NH_4Cl

也不可能非常均匀,且烟气温度的过程中是一个降温的过程,而数值模拟是假定在恒压和反应器内温度均恒的情况下进行的,因此试验的结果很难与数值模拟的结果在数值上完全吻合。但由图可以看出:在 NH_4Cl 由 $2\,000 \times 10^{-6}$ 增加到 $28\,000 \times 10^{-6}$ 的过程中,烟气中单质汞的含量均从 30% 左右降低到了 5% 左右,该实验规律与数值模拟的趋势相一致。因此实验和数值模拟都表明 NH_4Cl 有利于汞的形态转化。

对煤燃烧中汞排放的数值模拟结果对更深入地了解各反应参数对汞形态转化的影响规律、预测实验结果具有很好的参考和指导作用,但由于试验不能在数值模拟的理想条件下进行,且存在一些不确定因素,所以,在应用数值模拟的结果前,应根据实验的结果对数值计算所应用的模型和方法进行修正。

4 结论

通过数值模拟和实验结果的分析比较,得出以下结论:

1) 由化学热力学平衡计算表明:温度为 700~1000 K 时,烟气中汞的主要热力学稳定形态从气态单质汞转化为气态 HgCl_2 ; 烟气中 Cl 含量越高, $\text{Hg}(\text{g})$ 到 $\text{HgCl}_2(\text{g})$ 转变的温度区间越高,氧化价态的汞分布范围越宽。

2) 均相化学反应动力学计算表明:烟气中汞的氧化率随 NH_4Cl 喷入量的增加而升高,氧化温度也随喷入量的增加而升高。

3) 随着 NH_4Cl 喷入量的增加,气态二价汞和单质汞占总汞的百分比都有不同程度的下降,而颗粒态的汞所占比例相应增加。

4) 在 1100~1300 K 燃烧温度区间和烟气中氧含量 10% 以内,试验中向煤粉燃烧烟气中喷入 NH_4Cl 不仅有利于汞的氧化也有利于 NO 的脱除。

5) 在煤燃烧过程中喷入 NH_4Cl , 对煤燃烧中产

生的汞的形态转化和提高除汞效果有较显著的作用,但是,长期燃烧加入 Cl 的煤粉对锅炉受热面和安全运行造成的不利影响有待进一步的研究。另外,数值模拟的理论模型还有待进一步的完善,使数值计算的结果不仅在趋势上更应在数值上与实验结果相吻合。

参考文献

- [1] Agarwa H., Romero C E. Comparing and interpreting laboratory results of Hg oxidation by a chlorine species[J]. Fuel Processing Technology, 2007(88): 723-730.
- [2] Roy S. Simultaneous absorption of mercury and chlorine in sulfite solutions[J]. Chemical Engineering Science, 2004, 59(1): 1309-1323.
- [3] Rebecca N, Sliger J C. Towards the development of a chemical kinetic model for the homogeneous oxidation of mercury by chlorine species[J]. Fuel Processing Technology, 2000(65-66): 423-438.
- [4] Kellie S, Cao Y, Duan Y, et al. Factors affecting mercury speciation in a 100 MW coal fired boiler with low NO_x burners[J]. Energy Fuels, 2005(3): 800-806.
- [5] Agarwal H, Stenger H G. Development of a predictive kinetic model for homogeneous hg oxidation data[J]. Math. Comput Model, 2007(45): 109-125.
- [6] Bergan T. Mercury in the global troposphere[J]. Atmospheric Environment, 1999(33): 1575-1585.
- [7] Constance L., et.al, Gas-phase transformation of mercury in coal-fired power plants[J]. Flue Processing Technology, 2000(63): 197-213.
- [8] 吴江, 潘卫国. 烟气汞形态分布及其受氯化物添加剂影响的研究[J]. 动力工程, 2009(29): 405-408.
Wu Jiang, Pan Weiguo. Mercury speciation distribution in flue gas and the influence of chloride additive on it[J]. Journal of Power Engineering, 2009(29): 405-408(in Chinese).
- [9] Wu J, Cao Y, Pan W G, et al. Evaluation of mercury sorbents in a lab-scale multiphase flow reactor, a pilot-scale slipstream reactor and full-scale Power Plant[J]. Chemical Engineering Science, 2008, 63(1): 782-790.
- [10] Senior C L. Gas-phase transformations of mercury in coal-fired power plants[J]. Fuel Processing Technology, 2000(63): 197-213.
- [11] Sliger R N. Towards the development of a chemical kinetic model for the homogeneous oxidation of mercury by chlorine species[J]. Fuel Processing Technology, 2000(65-66): 423-438.
- [12] 姚强, 陈超. 洁净煤技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 1-5.
- [13] 王立刚, 彭苏萍, 陈昌和. 燃煤飞灰对锅炉烟道气中 Hg^0 的吸附特性[J]. 环境科学学报, 2003, 24(6): 59-62.
Wang Ligang, Peng Suping, Chen Changhe. The experimental study to Hg^0 adsorption of fly ash in flue gas[J]. Environmental Science, 2003, 24(6): 59-62(in Chinese).
- [14] Lars D H. Environmental costs of mercury pollution[J]. Science of the Total Environment, 2006(368): 352-370.
- [15] 任建莉, 周劲松, 骆仲泱, 等. 煤中汞燃烧过程析出规律试验研

- 究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(3): 289-293.
- Ren Jianli, Zhou Jinsong, Luo Zhongyang, et al. Study of mercury emission during coal combustion[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2002, 22(3): 289-293(in Chinese).
- [16] Gibb W H. The fate of coal mercury during combustion[J]. Fuel Processing Technology, 2000(65-66): 365-377.
- [17] 楼波, 马晓茜, 蔡睿贤. 煤燃烧中的汞转化模型和数值模拟[J]. 燃料化学学报, 2006, 34(4): 412-416.
- Lou Bo, Ma Xiaoqian, Cai Ruixian. Model and numerical simulation of mercury conversion in coal combustion[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006, 34(4): 412-416(in Chinese).
- [18] 任建莉, 周劲松, 骆仲泱, 等. 活性炭吸附烟气中气态汞的试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2004, 24(2): 171-175.
- Ren Jianli, Zhou Jinsong, Luo Zhongyang, et al. An experimental study on activated carbon sorbents for gas-phase mercury removal from flue gas[J]. Proceedings of the CSEE, 2004, 24(2): 171-175(in Chinese).
- [19] Pavlish J H. Status review of mercury control options for coal-fired power plants[J]. Fuel Processing Technology, 2003(82): 89-165.



潘卫国

收稿日期: 2008-12-23。

作者简介:

潘卫国(1967—), 男, 博士, 教授, 主要从事清洁高效燃烧、污染物控制、节能与多相流检测技术等方面研究, panweiguo@shiep.edu.cn。

(责任编辑 车德竞)