



中国电机工程学报
Proceedings of the CSEE
ISSN 0258-8013, CN 11-2107/TM

《中国电机工程学报》网络首发论文

题目: 基于灰熔融温度的煤燃烧铅释放预测模型
作者: 宋国畅, 徐文婷, 宋蕾
DOI: 10.13334/j.0258-8013.pcsee.212963
网络首发日期: 2022-01-28
引用格式: 宋国畅, 徐文婷, 宋蕾. 基于灰熔融温度的煤燃烧铅释放预测模型[J/OL]. 中国电机工程学报. <https://doi.org/10.13334/j.0258-8013.pcsee.212963>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

DOI: 10.13334/j.0258-8013.pcsee.212963

基于灰熔融温度的煤燃烧铅释放预测模型

宋国畅, 徐文婷, 宋蔷*

(清华大学能源与动力工程系, 北京市 海淀区 100089)

Prediction Model for Lead Release During Coal Combustion Based on Ash Fusion Temperature

Song Guochang, Xu Wenting, Song Qiang*

(Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Haidian District, Beijing 100089, China)

ABSTRACT: The transformation of lead (Pb) during coal combustion affects its emission characteristics. Herein, a fixed-bed experimental system was used to conduct combustion experiments on 47 types of coal at 1100–1300 °C. The migration behavior of Pb in coal undergoing high-temperature combustion was analyzed through the characterization of coal and its combustion products. The release ratio of Pb varied when different types of coal were burned and the amount of released Pb increased with increasing temperature. Pb was almost completely released when the temperature reached 1300 °C. Pb in coal mainly existed in the carbonate- and oxide-bound, sulfide-bound, and residual forms. Each form of Pb was unstable during coal combustion. Part of the Pb was released into the gas phase and the rest was converted to the residual form in the ash. The ratio of Pb retained in ash correlated well with the melting degree of ash. Based on the prediction equation of ash fusion temperature obtained from ash composition and the experimental data from different types of coal, a prediction model for the Pb release ratio during coal combustion was established. The relative deviation of this equation for coals used in the experiment was between -9.1% and 19.3%.

KEY WORDS: lead; release; coal combustion; prediction model; ash fusion

摘要: 铅 (Pb) 在煤燃烧过程中的迁移转化影响其排放特征。本研究使用固定床实验系统, 在 1100–1300 °C 开展 47 种煤的燃烧实验, 通过煤及燃烧产物的表征, 分析煤中 Pb 经历高温燃烧的迁移行为。研究发现, 不同煤种燃烧时 Pb 的释放比例有显著差异, 整体呈现随温度升高而增加的趋势, 至 1300 °C 时 Pb 基本完全释放。煤中 Pb 主要以碳酸盐及氧化物结合态、硫化物结合态和残渣态形式

存在, 各结合态 Pb 在煤燃烧过程中均不稳定, 部分释放至气相, 其余部分转化为残渣态保留在灰中。Pb 在灰中的保留比例与灰的熔融程度有良好相关性。借鉴基于灰分组成的灰熔融温度预测公式, 结合多煤种实验数据, 建立了煤燃烧 Pb 释放比例的预测模型, 该公式对实验用煤种预测的相对偏差在 -9.1%–19.3% 之间。

关键词: 铅; 释放; 煤燃烧; 预测模型; 灰熔融

1 引言

燃煤是大气中重金属 Pb 的重要排放源^[1]。Pb 在燃煤过程中具有较强的挥发性, 排放至环境中后可进入呼吸系统或沿食物链富集而对人体健康造成严重危害^[2], 因此引起了广泛关注。部分国家和地区也针对燃煤装置 Pb 排放规定了限值^[3,4]。煤中 Pb 在经历燃烧后大部分以粗颗粒态被除尘器和湿法脱硫装置协同脱除, 而部分存在于细颗粒和气相的 Pb 则会随烟气排放到大气中^[6-8]。研究 Pb 在燃煤过程中的迁移转化, 对于相应控制技术的开发具有重要意义。

在燃煤系统中, Pb 的迁移可分为燃烧中和燃烧后两个阶段^[9]。在煤燃烧阶段, 部分 Pb 释放到烟气中, 部分 Pb 因自身的热稳定性或与煤中其他组分作用而保留在固相^[10-12]。在燃烧后烟气降温阶段, 烟气中的气态 Pb 可能通过化学反应、物理吸附与凝结迁移至飞灰颗粒上^[13,14]。燃煤系统中 Pb 迁移转化的两个阶段呈现出的转化特性和关键影响因素是不同的, 有必要分别开展研究。目前对煤燃烧阶段 Pb 的迁移转化的研究十分有限。已有研究表明, 经历燃烧阶段 Pb 向气相释放的比例存在较大的变化范围, 这一方面与各研

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFB0605101)。

National Key Research and Development Program (2018YFB0605101).

究采用的实验方法和燃烧条件有关,另一方面也与煤种有关。Ji 等人^[15]使用 3 种煤开展燃烧实验,发现 1300 °C 时 Pb 的释放比例在 70%–79% 之间。Xue 等人^[16]发现 1300 °C 济宁煤中 Pb 的释放比例约为 77.5%。Wang 等人^[17]使用 4 种煤在 1150 °C 开展燃烧实验,得到 Pb 的释放比例为 25%–60%。在相同燃烧条件下,有些煤的 Pb 释放比例相近,有些则有数倍的差异,这说明了 Pb 在气固相燃烧产物分布规律的复杂性。

Pb 经历高温燃烧后在燃烧产物中的分布是由其在煤中的原始赋存形态以及燃烧过程中经历的化学转化决定的。Pb 在煤中以多种结合态形式存在。按 Finkelman 等人^[18,19]建立的方法可分为水溶态、离子可交换态、氧化物结合态、硫化物结合态、有机结合态和残渣态等。Zhao 等人^[20]对中国动力煤进行分析,发现 Pb 主要以氧化物结合态 (15.63%–65.92%)、硫化物与有机结合态 (17.10%–65.02%) 和残渣态 (7.01%–67.04%) 存在。各结合态 Pb 的热稳定性有显著差异,Liu 等人^[10]以黑岱沟煤的提取残留物作为单一结合态 Pb 的样品,在 1000 °C 开展热解实验,发现残渣态 Pb 部分释放,而碳酸盐及氧化物结合态、硫化物结合态和有机结合态 Pb 完全释放。Quispe 等人^[21]采用 BCR 提取方法分析了电厂用煤及除尘器底灰中 Pb 的结合态,发现经过煤高温燃烧和烟气降温历程后,固相中出现水溶及离子可交换态 Pb,可还原态与可氧化态 Pb 比例均降低,残渣态 Pb 的比例升高。这说明在煤高温燃烧阶段,一方面存在各结合态 Pb 因热不稳定而发生气相释放,另一方面也可能存在结合态间的相互转化。但目前针对煤高温燃烧阶段 Pb 结合态变化的直接研究尚未见文献报道。

煤燃烧阶段 Pb 的迁移,既与其在煤中的结合态分布有关,也与煤中的矿物非矿物元素有关。由于煤中组分复杂,已有研究往往通过外在添加的方式探究不同矿物组分对 Pb 释放过程的影响。有学者通过将高岭土、蒙脱石与煤在 1300 °C 混烧,发现这些矿物对 Pb 的释放有抑制作用^[16,22]。也有学者开展纯矿物对 PbO 和 PbCl₂ 的吸附实验^[23–26],发现高岭土、Al₂O₃、SiO₂ 和 CaO 等均能够与 Pb 化合物反应,产物包括 PbAl₂Si₂O₈、PbAl₂O₄、Pb–Si 玻璃体、Ca₂PbO₄ 等。煤中非矿物组分也可能影响 Pb 的迁移。Huang 等人^[27]的

研究表明 HCl 可以促进固体废弃物 850 °C 燃烧过程中 Pb 的挥发。Jiao 等人^[28]认为 SO₂ 会促进 PbCl₂ 向 PbSO₄ 转化、从而抑制 Pb 的释放,但 Abdel-Rehim^[29]发现 PbSO₄ 在 1000 °C 即分解,因此对于温度高于 1000 °C 的煤燃烧过程,可认为 SO₂ 对 Pb 的释放无影响。

煤燃烧过程中 Pb 的迁移转化因煤种、燃烧条件的不同呈现出复杂的规律,掌握其迁移转化机理并进行定量化预测对于控制技术的开发具有重要的指导意义。本研究以 47 种煤为原料,在固定床实验系统开展 1100–1300 °C 煤燃烧实验,通过测量煤及燃烧产物中 Pb 的含量获得 Pb 的释放特性,使用逐级化学提取方法分析煤燃烧前后 Pb 的结合态变化,探究煤燃烧过程中 Pb 的迁移路径。通过不同煤种灰分组成与 Pb 释放比例的相关性分析,结合高温灰的热力学平衡计算结果和微观形貌表征,明确影响 Pb 迁移的主要机制,并通过多煤种数据拟合建立煤高温燃烧阶段 Pb 释放比例的预测模型。

2 实验方法

2.1 原料

为了对不同煤种燃烧时 Pb 的迁移特性有全面的认识,本研究的实验采用了 47 种产自中国不同地区的动力煤作为样品,编号为 1–47。实验前将煤研磨并筛分出粒径为 74–96 μm 的粉末,在 105 °C 烘干 10 h 备用。煤样的工业分析和元素分析结果在附表 A1 和附表 A2 给出。使用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES; Leeman Labs Prodigy7, USA) 分析煤中 Pb 的含量,结果在表 1 中给出。

表 1 煤中 Pb 含量

Tab.1 Pb content in coals

煤种	Pb 含量(μg/g)	煤种	Pb 含量(μg/g)
1	31.0±0.8	25	27.3±0.9
2	16.7±0.2	26	13.4±0.7
3	36.7±0.7	27	7.9±0.4
4	28.5±0.9	28	9.2±0.3
5	16.7±0.4	29	9.8±0.5
6	263.3±0.9	30	3.4±0.2
7	18.5±0.5	31	11.9±0.7
8	39.4±0.6	32	77.6±0.8
9	138.0±0.8	33	22.1±0.4
10	36.6±0.6	34	141.6±0.6
11	12.7±0.2	35	22.1±0.7

12	10.9±0.1	36	47.2±0.8
13	28.1±0.3	37	54.9±0.6
14	24.2±0.2	38	7.9±0.4
15	8.8±0.1	39	1769.5±0.9
16	20.4±0.8	40	20.2±0.4
17	18.9±0.5	41	40.4±0.2
18	18.7±0.4	42	12.0±0.2
19	9.7±0.2	43	13.5±0.5
20	13.3±0.5	44	5.0±0.2
21	19.1±0.6	45	5.0±0.1
22	49.3±0.4	46	3.7±0.2
23	22.9±0.8	47	5.1±0.2
24	7.6±0.1		

2.2 实验系统

煤燃烧实验在固定床实验系统（图1）开展。固定床反应器由刚玉材质的外管、支撑杆和坩埚组成，由电阻炉加热。反应器外管直径为50 mm，坩埚直径为25 mm，固定于支撑杆上端。反应气为N₂和O₂的混合气，其中O₂体积分数为21%。N₂和O₂的流量均使用质量流量控制计（D08-1F, China）控制，总气流量为500 mL/min。实验时首先通过电阻炉加热将反应器内的恒温区温度升至设定温度（1100、1200和1300℃），接着将反应气自反应器顶端通入、从反应器底部排出。连续通气30 min后，反应器内温度和气氛达到完全稳定，然后自下而上将平铺0.8 g煤样的坩埚快速插入反应器，坩埚置于反应器内的恒温区。达到设定反应时间后取出坩埚，待样品冷却后收集进行分析。

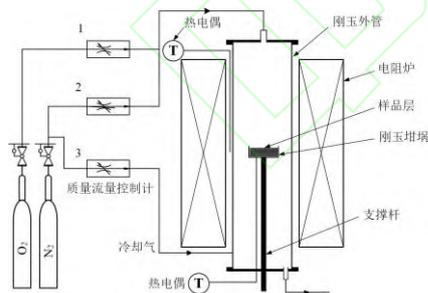


图1 固定床实验系统图

Fig.1 Schematic of the fixed-bed reactor system

2.3 分析方法

以47种煤为原料在1100-1300℃温度区间内开展燃烧实验。由于反应温度高，采用了耐高温的刚玉坩埚，但这种材质无法加工成带细孔的筛板，因而反应气体是绕流过坩埚表面。煤燃烧受坩埚内的传质限制，需要较长时间才能燃尽。通过对燃烧实验中出口气体的CO₂浓度进行检测，

发现47种煤在1100℃下经45 min均可燃烧完全，因此将反应时间设定为45 min。对煤及燃烧后自坩埚取出的固体样品灰进行Pb含量和结合态的分析。煤及灰样首先进行消解，消解步骤如下：称取约50 mg样品置于消解罐中，依次加入10 mL硝酸、1 mL双氧水和1 mL氢氟酸，置于微波消解仪（Milestone ETHOS UP, Italy）中，在240℃消解40 min。消解液经0.22 μm针头过滤器过滤后使用ICP-OES测量Pb的浓度。Pb在煤燃烧过程中的气相释放比例R_{Pb}通过方程(1)计算得到。

$$R_{Pb} = \left(1 - \frac{m_p C_p}{m_c C_c}\right) \times 100\% \quad (1)$$

m_c 和 m_p 分别代表实验用煤和燃烧后坩埚内残留灰的质量(g)，通过在实验前后称重得到。 C_c 和 C_p 分别为实验用煤及灰样中Pb的含量(μg/g)。

煤及灰样中Pb的结合态分析采用参考Finkelman等人的提取方法改进的四步逐级化学提取法^[18,30]。Pb的结合态被分为5种，水溶及离子交换态(F1)，碳酸盐及氧化物结合态(F2)，硫化物结合态(F3)，有机结合态(F4)和残渣态(F5)。各级提取所用提取液及提取时长在表2中列出。

表2 各级提取所用提取液及提取时长

Tab.2 Extracts and extraction time used for sequential chemical extraction

Pb结合态	提取液	提取时长
F1	1 mol/L CH ₃ COONH ₄	20 min
F2	3 mol/L HCl	90 min
F3	2 mol/L HNO ₃	40 min
F4	2 mol/L HNO ₃ +5% H ₂ O ₂	60 min

各级提取操作流程在之前的研究中进行了详细介绍^[30]。使用ICP-OES测量各级提取液中Pb的含量，进而获得煤及灰样中该结合态Pb的含量。样品中分别以水溶及离子交换态、碳酸盐及氧化物结合态、硫化物结合态、有机结合态存在的Pb占实验用煤中总Pb量的比值 $P_{s,Fj}$ (%, s表示样品为煤“coal”或灰“ash”)均通过方程(2)计算得到，煤中残渣态Pb的占比 $P_{coal,F5}$ 和灰中残渣态Pb的占比 $P_{ash,F5}$ 分别通过方程(3)和(4)差减计算得到。

$$P_{s,F_j} = \frac{M_{s,F_j}}{M_r} \times 100\% \quad (2)$$

$$P_{\text{coal},F_3} = 100\% - \sum_{j=1}^4 P_{\text{coal},F_j} \quad (3)$$

$$P_{\text{ash},F_3} = 100\% - R_{\text{Pb}} - \sum_{j=1}^4 P_{\text{ash},F_j} \quad (4)$$

M_{s,F_j} 是煤或灰样中以 F_j 结合态存在的 Pb 量 (μg), M_r 是实验用煤中 Pb 的总量 (μg)。该逐级化学提取方法对于煤中 Pb 分析的回收率在 95.3%-101.9% 之间, 灰中 Pb 分析的回收率在 95.7%-104.3% 之间。

煤中矿物组分含量采用 X 射线荧光光谱 (XRF; ARL PERFORM'X, Thermo Fisher Scientific, USA) 分析。首先使用马弗炉对 47 种煤进行缓慢灰化, 灰化流程如下: 称取 2 ± 0.1 g 煤放置于坩埚中, 送入炉温为室温的马弗炉恒温区内, 关上炉门, 将炉温在 30 min 内升至 500°C 并保持 30 min, 之后继续升温至 815°C 并保持 2 h, 然后取出冷却。使用 XRF 分析灰分组成, 结果在附表 A3 中给出。

使用扫描电子显微镜 (SEM; Merlin, Zeiss, Germany) 对灰的表面形貌进行表征, 测试中加速电压设为 5 kV, 放大倍数为 2000 倍。

为了分析煤高温燃烧过程中 Pb 的迁移与矿物组分形态的相关性, 采用 Factsage 软件的 Equilib 模块进行热力学平衡计算, 分析煤高温燃烧产物灰的组分信息。计算温度区间为 $1100\text{--}1300^\circ\text{C}$, 温度间隔为 50°C 。

3 结果与讨论

3.1 煤燃烧过程中 Pb 的迁移特性

表 3 给出了 47 种煤分别在 1100 、 1200 、 1300°C 燃烧 45 min 后 Pb 的释放比例。可以看到, 各煤样 Pb 的释放特性存在显著差异。在 1100°C , 1 号煤中 Pb 的释放比例最低、为 65%, 而 35–47 号煤中 Pb 基本完全释放。随着温度升高, 1–34 号煤中 Pb 的释放比例均增加, 而 35–47 号煤中 Pb 的释放比例基本不变、始终接近 100%。温度达到 1300°C 时, 各煤种 Pb 的释放比例均超过 98%、Pb 基本完全释放。

表 3 煤 $1100\text{--}1300^\circ\text{C}$ 燃烧 45 min 后 Pb 的释放比例 (%)
Tab.3 Release ratio of Pb after coal combustion at 1100, 1200 and 1300 $^\circ\text{C}$ (%)

煤种	1100 $^\circ\text{C}$	1200 $^\circ\text{C}$	1300 $^\circ\text{C}$
----	-----------------------	-----------------------	-----------------------

1	65±4	88±1	98±1
2	75±2	98±1	98±2
3	80±3	94±2	99±1
4	82±2	100	100
5	82±4	100	100
6	83±1	97±2	100
7	86±4	99±1	99±1
8	87±2	94±2	99±1
9	88±3	92±3	99±1
10	89±3	98±2	100
11	89±2	98±2	99±1
12	90±1	98±1	100
13	91±4	97±2	100
14	91±5	98±2	100
15	92±2	99±1	99±1
16	92±3	97±1	99±1
17	93±4	100	100
18	94±1	99±1	100
19	94±2	99±1	100
20	94±2	100	100
21	95±3	100	100
22	95±3	99±1	99±1
23	95±2	100	100
24	96±1	99±1	100
25	96±2	98±1	99±1
26	96±3	100	100
27	96±2	99±1	100
28	97±2	100	100
29	97±1	100	100
30	97±2	100	100
31	97±3	100	100
32	97±2	98±2	99±1
33	97±2	97±2	100
34	98±1	98±1	99±1
35	98±1	100	100
36	98±1	99±1	100
37	99±1	99±1	100
38	100	100	100
39	100	100	100
40	100	100	100
41	100	100	100
42	100	100	100
43	100	100	100

44	100	100	100
45	100	100	100
46	100	100	100
47	100	100	100

图2给出了47种煤中Pb的结合态分布。煤中Pb主要以碳酸盐及氧化物结合态、硫化物结合态和残渣态存在，平均占比分别为64%、16%和14%。部分煤中存在一定量的水溶及离子可交换态Pb和少量的有机结合态Pb。

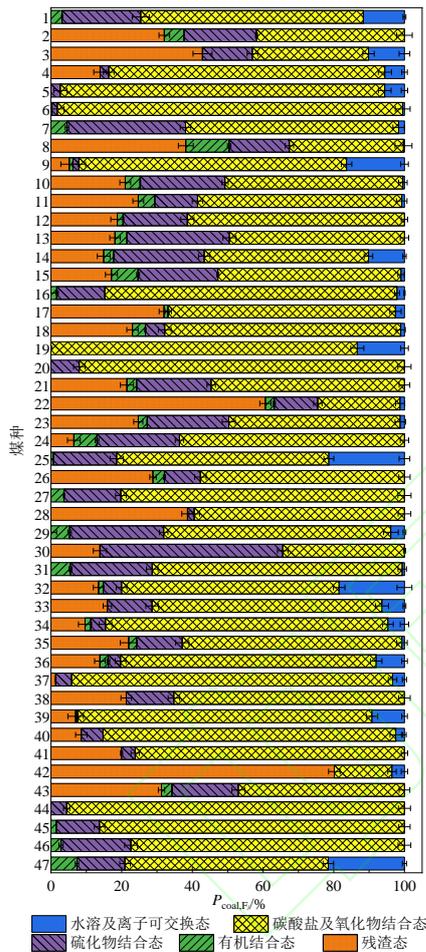


图2 煤中Pb的结合态分布

Fig.2 Distribution of Pb forms in coals

选择煤中Pb含量较高、但结合态分布差异大的1号和3号煤，分析其在1100–1300 °C燃烧生成的灰中Pb的结合态分布。图3(a)给出了1号煤及其1100–1300 °C燃烧生成的灰中Pb的结合态分布。煤中Pb主要以碳酸盐及氧化物结合态和硫化物结合态形式存在，分别占总Pb的63%和22%。经过1100 °C燃烧后，65%的Pb释放至气相，33%的Pb以残渣态、2%的Pb以碳酸盐及氧化物结合态留存在灰中。燃烧温度升至1200、

1300 °C时，灰中的Pb近乎全部为残渣态，但占原煤中总Pb比例进一步降低。图3(b)给出了3号煤及其1100–1300 °C燃烧产物中Pb的结合态分布。煤中Pb主要以碳酸盐及氧化物结合态和残渣态形式存在，分别占原煤中总Pb的33%和43%。经过1100 °C燃烧后，80%的Pb释放至气相，19%的Pb以残渣态留存在灰中，水溶及离子可交换态Pb、碳酸盐及氧化物结合态Pb占比小于1%。燃烧温度升至1200、1300 °C时，灰中的Pb均为残渣态。

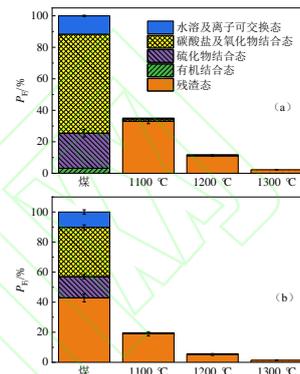


图3 煤及燃烧产物中Pb结合态分布：(a)1号煤；(b)3号煤

Fig.3 Distribution of Pb forms in the coal and combustion products: (a) NO.1 coal; (b) NO.3 coal

对比2种煤及1100 °C燃烧产物灰中Pb的结合态分布，可以看到Pb的各结合态在热环境中均不稳定。两种煤燃烧生成的灰中水溶及离子可交换态、碳酸盐及氧化物结合态、硫化物结合态、有机结合态Pb基本完全消失，表明煤中Pb的这几种结合态热稳定性差、在1100 °C即完全释放或转化^[31]。3号煤燃烧产物中残渣态占比低于原煤，说明煤中原有的一部分残渣态在燃烧过程中发生了气相释放，因而残渣态Pb也具有一定的热不稳定性。1号煤中不存在残渣态Pb，而燃烧产物中Pb几乎全部以残渣态形式存在，说明燃烧过程中存在Pb的其它结合态Pb向残渣态的转化，导致后者占比升高。高温环境中，Pb可能被硅铝酸盐包裹，或发生类质同象替代进入硅铝酸盐矿物晶格^[15]，从而以残渣态形式留存在灰中。随着温度升高，2种煤燃烧产物中残渣态Pb占比均逐渐降低，Pb释放比例增加。

3.2 Pb的迁移与煤中矿物组分的相关性分析

分析47种煤燃烧过程中Pb的迁移特性，可以判断Pb的迁移路径如下：高温环境中煤中各结合态Pb热不稳定，部分Pb释放至气相，保留

在固相的 Pb 以更为稳定的残渣态形式存在。因而，不同煤种 Pb 的释放特性有差异可能源于两方面因素的影响：(1) 不同煤种 Pb 结合态分布不同，而各结合态 Pb 热稳定性有差异；(2) 煤中矿物和非矿物组分的差异，造成其对煤中 Pb 向灰中残渣态 Pb 转化的影响不同。由 3.1 节的结果可知，各结合态在煤燃烧过程中均热不稳定。37-47 号煤在 1100 °C 时 Pb 的释放比例即达到 100%，这表明煤中各结合态 Pb 自身是热不稳定的、在高温环境下可以完全释放。造成各煤种燃烧过程中 Pb 释放比例差异的主要因素不是煤中 Pb 结合态的原始分布，而是煤中其他组分在燃烧过程中对 Pb 的固化作用。

根据文献报告，煤中非矿物组分中可能影响 Pb 释放的主要是 SO₂ 和 HCl。由于 PbSO₄ 在温度超过 1000 °C 时分解为易挥发的 PbO [23]，因而 SO₂ 在煤高温燃烧过程中不会与 Pb 发生化学反应、对 Pb 的迁移无影响。为了探究 HCl 是否会影响煤中 Pb 向灰中残渣态 Pb 转化，以 1 号和 3 号煤为原料，向反应气中添加 300 ppm HCl 后开展 1200 °C 燃烧实验，发现添加 HCl 造成 Pb 释放比例绝对值的改变在 1% 以内。对 1-15 号煤的 Cl 含量与该煤 1100 °C 燃烧的 Pb 释放比例进行相关性分析，发现二者并无显著相关性（图 4），这说明 Cl 对 Pb 迁移的影响十分有限。造成各煤种燃烧过程中 Pb 释放比例差异的主要因素是煤中矿物组分对 Pb 的固化作用。

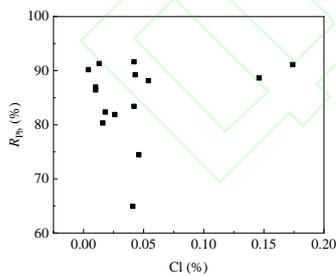


图 4 1100 °C 煤燃烧 Pb 的释放比例与煤中 Cl 含量相关性
Fig.4 Correlation between Pb release ratio during coal combustion at 1100 °C and content of Cl in coal

下面通过多煤种矿物组分与 Pb 释放比例的相关性分析，来明确影响煤燃烧中 Pb 迁移的主要矿物元素。根据附表 A1 的工业分析结果和附表 A3 的灰分分析结果，使用公式(5)计算各矿物元素折算至原煤中的质量分数 w_M (%，M 代表矿物元素 Si、Al、Ca、Fe、Mg、Na、K)。

$$w_M = w_{MO} A_{ash} \frac{MW_M}{MW_{MO}} \times 100\% \quad (5)$$

w_{MO} 表示附表 A3 中给出的矿物氧化物的质量分数 (%), MW_M 和 MW_{MO} 分别代表相对原子质量和对应矿物氧化物的相对分子质量, A_{ash} 代表灰分含量 (%)。

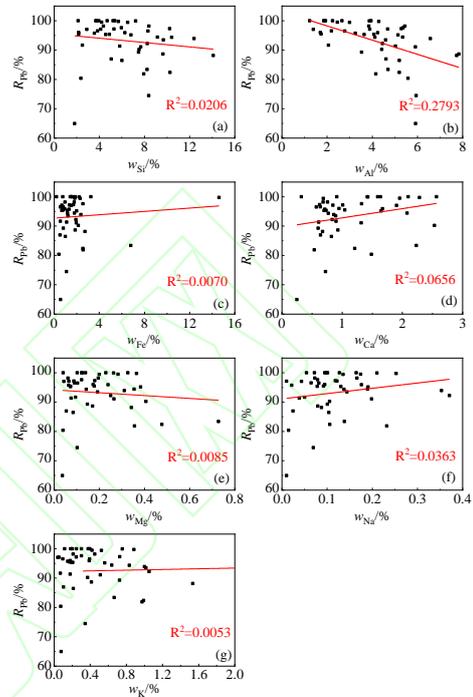


图 5 1100 °C Pb 的释放比例与煤中矿物元素含量相关性：
(a) Si; (b) Al; (c) Fe; (d) Ca; (e) Mg; (f) Na; (g) K
Fig.5 Correlation between Pb release ratio at 1100 °C and ash composition: (a) Si; (b) Al; (c) Fe; (d) Ca; (e) Mg; (f) Na; (g) K

考虑到 1100 °C 时各煤种 Pb 的释放特性有显著差异，因此使用该温度下的 Pb 的释放比例与灰分组成进行相关性分析，结果在图 5 给出。除 Al 含量外，Pb 的释放比例与其它矿物元素含量均无显著相关性。Pb 的释放比例与 Al 含量成负相关，说明 Al 对 Pb 的释放起到抑制作用。有学者通过第一性原理计算研究高岭土对 PbO 的吸附机制时 [32]，发现 PbO 主要与高岭土表面的不饱和 Al 原子发生作用、从而固化下来。假设在煤燃烧过程中，Pb 留存于灰中是由于与 Al 发生类似高岭土吸附 PbO 的化学作用，那么 Pb 的释放比例随煤中 Al 含量的增加应呈现出单调递减的趋势。但从图 5(b) 可以看到，随着 Al 含量的增加，Pb 的释放比例呈现的减小趋势并不明显。将 Pb 的释放比例与 Al 含量进行线性拟合，相关系数仅为 0.2793。这说明无法简单地通过矿物元素含量

高低来解释不同煤种 Pb 释放特性的差异。

高温燃烧产物灰中 Pb 的结合态近乎全部是残渣态，残渣态的形成应与高温灰中的硅铝酸盐有关^[15]。高温灰分组成可以使用 Factsage 软件进行预测。考虑到 1 号、5 号和 41 号煤中 Pb 的释放特性有显著差异，在 1100 °C 时的释放比例分别为 65%、82% 和 100%，因此选择这 3 种具有代表性的煤种，计算其在 1100–1300 °C 处于热力学平衡态的灰组分，结果分别在图 6(a)、(b)和(c)中给出。高温灰中的主要矿物组分包括莫来石（主要成分为 $Al_6Si_2O_{13}$ ）、刚玉（主要成分为 Al_2O_3 ）、堇青石（ $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ）和钙长石（ $CaAl_2Si_2O_8$ ），部分灰分因为熔融而以液相的形式存在。

由相关性分析结果可知，Al 可能是抑制 Pb 释放的主要矿物元素。但 1 号和 5 号煤的高温灰中莫来石、钙长石、刚玉等矿物组分的含量随温度变化不大，而 Pb 的释放比例却显著增加。这说明它们对 Pb 的固化作用还受灰熔融等其它因素的限制。结合图 5 给出的灰分组成信息和表 3 给出的 1 号、5 号和 41 号煤中 Pb 的释放比例，可以发现，高温灰中的液相比例与 Pb 释放比例存在一定的正相关性：1100 °C 时，3 种灰中液相比例分别为 1.0%、21.5% 和 27.6%，对应 Pb 的释放比例分别为 65%、82% 和 100%。随着温度升高，液相比例增加，Pb 的释放比例也增加。这说明灰熔融会导致能够固化 Pb 的有效组分减少，进而促进 Pb 的释放。

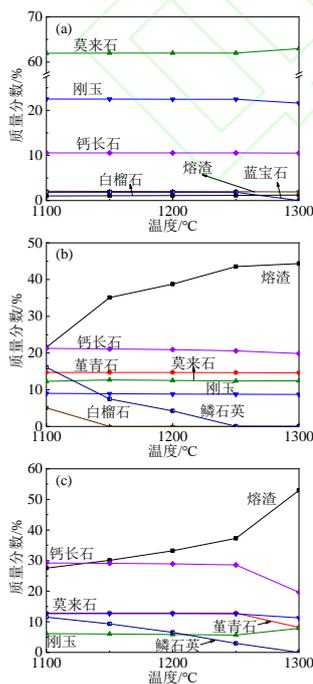


图 6 热力学平衡态灰分组成 (Factsage 计算结果): (a)1

号煤; (b)5 号煤; (c)41 号煤

Fig.6 Compositions of ash in thermodynamic equilibrium obtained by Factsage: (a) NO.1 coal; (b) NO.5 coal; (c) NO.41 coal

不同灰的微观形貌特征差异也印证了灰熔融与 Pb 迁移的关系。图 7 中给出了 3 种煤高温燃烧产物经冷却取样后的表面形貌表征结果。对比图 6(a)、(c)和(e)可以发现，在 1100 °C，1 号灰颗粒呈不规则形状，排列分散，表面粗糙、存在较多的小型孔洞，证明在燃烧过程中基本未发生熔融，颗粒的孔隙及晶体结构得到保持。相比之下，5 号和 41 号灰颗粒尺寸更大，表面相对光滑、孔洞较少，说明大多数颗粒在燃烧过程中熔融并融合为粗颗粒，孔隙结构塌陷，矿物的晶格结构也遭到破坏。当温度升高至 1300 °C，灰的熔融现象更加显著。热力学计算结果得到的液相比例与 Pb 释放比例的正相关性，以及对不同灰的表面形貌表征结果均说明，灰熔融特性是造成不同煤种 Pb 释放特性差异的主要因素。这也比较容易理解，因为灰中 Pb 仅以残渣态形式存在，主要是被硅铝酸盐包裹或者发生类质同象替代进入硅铝酸盐晶格形成的，灰熔融会破坏稳定的硅铝酸盐结构^[33]，从而抑制残渣态 Pb 的生成，造成气态 Pb 的释放。

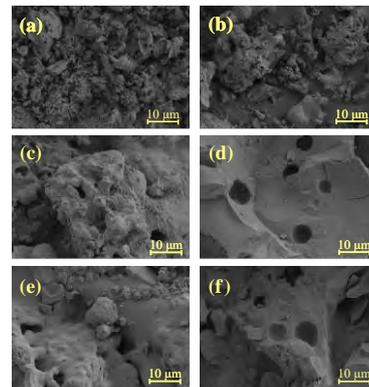


图 7 灰的微观形貌: (a) 1 号煤, 1100 °C; (b) 1 号煤, 1300 °C; (c) 5 号煤, 1100 °C; (d) 5 号煤, 1300 °C; (e) 41 号煤, 1100 °C; (f) 41 号煤, 1300 °C

Fig.7 Micromorphology of: (a) NO.1 coal, 1100 °C; (b) NO.1 coal, 1300 °C; (c) NO.5 coal, 1100 °C; (d) NO.5 coal, 1300 °C; (e) NO.41 coal, 1100 °C; (f) NO.41 coal, 1300 °C

3.3 基于灰熔融温度的 Pb 释放预测模型

流动温度可用于表征灰熔融特性^[34]。Marika 等人^[35]认为灰流动温度主要取决于灰分的平均离子电位，离子电位越高、流动温度越高。Li 等

人^[36]使用 25 种煤的灰分组成和实验测得的流动温度数据，通过数据拟合建立了流动温度的预测方法。该方法首先根据灰中 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 的质量分数采用公式(6)计算了 4 种主要金属离子的平均离子电位 I_a (nm^{-1})，进而采用公式(7)计算流动温度 T_f ($^\circ\text{C}$)。

$$I_a = \left(60w_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 16.8w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 18.5w_{\text{CaO}} + 39.2w_{\text{MgO}} \right) / \left(w_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 0.6w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 0.9w_{\text{CaO}} + 0.1w_{\text{MgO}} \right) \quad (6)$$

$$T_f = 509.1 + 18.0I_a \quad (7)$$

$w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 、 $w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ 、 w_{CaO} 和 w_{SiO_2} 表示 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 在灰中的质量分数 (%)。

采用公式(6)和(7)计算了本文所用 47 种煤灰的流动温度，如表 4 所示。

表 4 根据公式(6)、(7)计算得到的灰流动温度

Tab.4 Ash flow temperature calculated by Eq. 6 and 7

煤种	T_f ($^\circ\text{C}$)	煤种	T_f ($^\circ\text{C}$)
1	1540	25	1414
2	1485	26	1387
3	1461	27	1319
4	1390	28	1447
5	1381	29	1396
6	1249	30	1186
7	1471	31	1455
8	1496	32	1435
9	1454	33	1453
10	1473	34	1397
11	1451	35	1446
12	1314	36	1454
13	1418	37	1353
14	1478	38	1257
15	1373	39	1168
16	1409	40	1347
17	1437	41	1335
18	1439	42	1438
19	1438	43	1330
20	1371	44	1310
21	1378	45	1254
22	1460	46	1218
23	1447	47	1190
24	1309		

对比表 3 和表 4，可以发现 Pb 的释放比例随

煤灰流动温度降低而增加。此外，燃烧温度升高会促进灰的熔融。因此尝试将流动温度与燃烧温度作为自变量，将 Pb 释放比例作为因变量，采用 matlab 软件的 nlinfit 函数针对 47 种煤的燃烧实验结果进行数据拟合，得到 Pb 释放比例与流动温度和燃烧温度的关系如公式(8)所示。拟合值与实验值对比在图 8 中给出，该公式预测实验用 47 种煤高温燃烧 Pb 释放比例的相对偏差在 -9.1%–19.3%之间。

$$R_{\text{Pb}} = \left(1 - e^{0.015(T_f - T_c) - 7.5} \right) \times 100\% \quad (8)$$

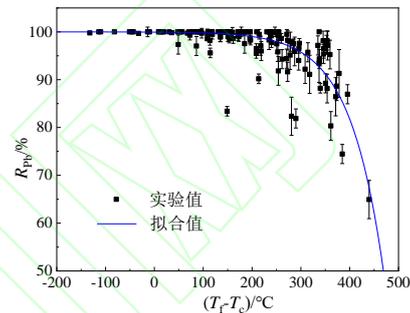


图 8 R_{Pb} 拟合值与实验值对比

Fig.8 Experimental value and fitted value of R_{Pb}

灰熔融会破坏稳定的硅铝酸盐结构，从而抑制残渣态 Pb 的生成，促进气态 Pb 的释放，这一结论对于通过燃料调配（如混煤^[37]、矿物添加^[38]）控制燃烧过程 Pb 的排放有重要的指导作用。

4. 结论

不同煤种燃烧时 Pb 的释放特性有显著差异。在 1100 $^\circ\text{C}$ 燃烧时，部分煤种 Pb 可以完全释放，也有煤种 Pb 释放比例低至 65%。Pb 的释放比例随燃烧温度升高而增加，至 1300 $^\circ\text{C}$ 时 47 种煤的 Pb 释放比例均接近或达到 100%。实验用 47 种煤中 Pb 的结合态以碳酸盐及氧化物结合态、硫化物结合态和残渣态为主；高温燃烧生成的灰中 Pb 的结合态近乎全部为残渣态。燃烧前后固相 Pb 结合态的变化说明，各结合态 Pb 在高温环境中均不稳定，煤中 Pb 燃烧过程中部分释放至气相、部分以残渣态留存在灰中，存在其它结合态向灰中残渣态的转化。

煤燃烧过程中矿物组分与 Pb 的相互作用是影响 Pb 释放的主要原因。但 47 种煤燃烧时 Pb 的释放比例与其主要矿物元素含量之间无显著相关性，而与表征灰熔融特性的流动温度间存在较好的相关性。高温灰分组成的热力学平衡计算以

及不同煤燃烧产物灰的微观形貌表征结果表明, 矿物组分对 Pb 的固化作用不仅受其化学形态的影响, 更主要取决于高温环境中未熔融的硅铝酸盐比例。灰熔融在 Pb 迁移过程中起主导作用。灰的熔融会破坏稳定的硅铝酸盐结构, 从而抑制残渣态 Pb 的生成, 造成气态 Pb 的释放。

采用流动温度表征灰的熔融特性, 基于 47 种煤的燃烧实验结果拟合得到了 Pb 释放比例与流动温度和燃烧温度的关系式, 建立了煤高温燃烧过程中 Pb 释放比例的预测方法: 首先根据灰分组成分计算煤灰流动温度, 然后根据流动温度和燃烧温度采用本文提出的公式计算得到 Pb 的释放比例。使用该公式预测实验用 47 种煤高温燃烧 Pb 释放比例的相对偏差在-9.1%~19.3%之间。

参考文献

- [1] Tian H Z, Zhu C Y, Gao J J, et al. Quantitative assessment of atmospheric emissions of toxic heavy metals from anthropogenic sources in China: historical trend, spatial distribution, uncertainties, and control policies[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15: 10127-10147.
- [2] Xie J J, Yuan C G, Xie J, et al. Speciation and bioaccessibility of heavy metals in PM_{2.5} in Baoding city, China [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 252: 336-343.
- [3] U.S. Environmental Protection Agency . National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants from Coal and Oil-Fired Electric Utility Steam Generating Units and Standards of Performance for Fossil-Fuel-Fired Electric Utility, Industrial-Commercial-Institutional, and Small Industrial-Commercial-Institutional Steam Generating Units[S]. *Federal Register*, 2012, 77(32): 9487-9488.
- [4] European Union. Directive (EU) 2016/2284 of the European Parliament and of the Council of 14 December 2016 on the reduction of national emissions of certain atmospheric pollutants, amending Directive 2003/35/EC and repealing Directive 2001/81/EC[EB/OL]. *Official Journal of the European Union*, 2016, 344: 1-31.
- [5] Zhao S L, Duan Y F, Chen L, et al. Study on emission of hazardous trace elements in a 350 MW coal-fired power plant. Part 2. arsenic, chromium, barium, manganese, lead[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 226: 404-411.
- [6] Wang J W, Zhang Y S, Liu Z, et al. Coeffect of air pollution control devices on trace element emissions in an ultralow emission coal-fired power plant[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(1): 248-256.
- [7] Zhao S L, Duan Y F, Wang C P, et al. Migration behavior of trace elements at a coal-fired power plant with different boiler loads[J]. *Energy & Fuel*, 2017, 31(1): 747-754.
- [8] 黄永达, 胡红云, 龚鸿宇, 等. 燃煤电厂砷、硒、铅排放与控制技术研究进展[J]. *燃料化学学报*, 2020, 48(11): 1281-1297.
Huang Y D, Hu H Y, Gong H Y, et al. Research progress on emission and control technologies of arsenic, selenium and lead in coal-fired power plants[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2020, 48(11): 1281-1297. (in Chinese)
- [9] Seames W S, Wendt J O.L. Partitioning of arsenic, selenium, and cadmium during the combustion of Pittsburgh and Illinois #6 coals in a self-sustained combustor[J]. *Fuel Processing Technology*, 2000, 63(2-3): 179-196.
- [10] Liu R Q, Zhang X L, Wang J W, et al. Transformation behaviors of lead during thermal treatment of Heidaigou coal[J]. *Energy Sources, Part A-Recovery Utilization and Environmental Effects*, 2014, 36(12): 1366-1371.
- [11] Zhang J, Han C L, Xu Y Q. The release of the hazardous elements from coal in the initial stage of combustion process[J]. *Fuel Processing Technology*, 2003, 84(1-3): 121-133.
- [12] 刘瑞卿, 王钧伟. 义马煤中铅的热稳定性及转化行为研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(5): 2051-2056.
Liu R Q, Wang J W. Thermal stability and transformation behaviors of Pb in Yima coal[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(5): 2051-2056. (in Chinese)
- [13] Wang J W, Zhang Y S, Wang T, et al. Effect of modified fly ash injection on As, Se, and Pb emissions in coal-fired power plant[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122561.
- [14] 张小锋, 姚强, 宋蕾, 等. 燃烧中铅元素排放特性的实验研究[J]. *中国电机工程学报*, 2007, 27(32): 18-23.
Zhang X F, Yao Q, Song Q, et al. Experimental study on the emission characteristics of lead during combustion [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2007, 27(32): 18-23. (in Chinese)
- [15] Ji P, Song G C, Xu W T, et al. Transformation characteristics of arsenic and lead during coal combustion[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(9): 9280-9288.
- [16] Xue Z Y, Dong L, Zhong Z P, et al. Capture effect of

- Pb, Zn, Cd and Cr by intercalation–exfoliation modified montmorillonite during coal combustion[J]. *Fuel*, 2021, 290: 119980.
- [17] Wang J, Tomita A. A chemistry on the volatility of some trace elements during coal combustion and pyrolysis[J]. *Energy & Fuels*, 2003, 17(4): 954-960.
- [18] Finkelman R B, Palmer C A, Wang P P. Quantification of the modes of occurrence of 42 elements in coal[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 185: 138-160.
- [19] Senior C L, Zeng T, Che J, et al. Distribution of trace elements in selected pulverized coals as a function of particle size and density[J]. *Fuel Processing Technology*, 2000, 63(2-3): 215-241.
- [20] Zhao S L, Duan Y F, Lu J C, et al. Chemical speciation and leaching characteristics of hazardous trace elements in coal and fly ash from coal-fired power plants. *Fuel*, 2018, 232: 463-469.
- [21] Quispe D, Pérez-López R, Silva L F O, et al. Changes in mobility of hazardous elements during coal combustion in Santa Catarina power plant (Brazil)[J]. *Fuel*, 2012, 94: 495-503.
- [22] Zhang S R, Jiang X G, Lv G J, et al. Effect of chlorine, sulfur, moisture and ash content on the partitioning of As, Cr, Cu, Mn, Ni and Pb during bituminous coal and pickling sludge co-combustion[J]. *Fuel*, 2019, 239: 601-610.
- [23] Yu M Z, Huang Y J, Xia W Q, et al. PbCl₂ capture by kaolin and metakaolin under different influencing factors of thermal treatment[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(2): 2284-2292.
- [24] 张小锋, 姚强, 宋蕾, 等. 燃烧中吸附剂捕集铅的实验研究[J]. *中国电机工程学报*, 2008, 28(2): 61-65. Zhang X F, Yao Q, Song Q, et al. Experimental study on lead capture by sorbents during combustion[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2008, 28(2): 61-65. (in Chinese)
- [25] 余圣辉, 张成, 袁昌乐, 等. 矿物质氧化物对燃煤烟气中砷/铅的吸附特性研究[J]. *燃料化学学报*, 2020, 48(11): 1345-1355. Yu S H, Zhang C, Yuan C L, et al. Study on arsenic /lead adsorption characteristics by mineral oxides in coal-fired flue gas[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2020, 48(11): 1345-1355. (in Chinese)
- [26] Wang S J, He P J, Shao L M, et al. Multifunctional effect of Al₂O₃, SiO₂ and CaO on the volatilization of PbO and PbCl₂ during waste thermal treatment[J]. *Chemosphere*, 2016, 161: 242-250.
- [27] Huang Q X, Cai X, Alhadj Mallah M M, et al. Effect of HCl/SO₂/NH₃/O₂ and mineral sorbents on the partitioning behaviour of heavy metals during the thermal treatment of solid wastes[J]. *Environmental Technology*, 2015, 36(23): 3043-3049.
- [28] Jiao F C, Cheng Y, Zhang L, et al. Effects of HCl, SO₂ and H₂O in flue gas on the condensation behavior of Pb and Cd vapors in the cooling section of municipal solid waste incineration[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2011, 33(2): 2787-2793.
- [29] Abdel-Rehim A M. Thermal and XRD analysis of Egyptian galena[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006, 86: 393-401.
- [30] Song G C, Xu W T, Liu K, et al. Transformation of selenium during coal thermal conversion: Effects of atmosphere and inorganic content[J]. *Fuel Processing Technology*, 2020, 205: 106446.
- [31] Song G C, Xu W T, Ji P, et al. Study on the transformation of arsenic and lead in pyrite during thermal conversion[J]. *Energy Fuels*, 2019, 33(9): 8463-8470.
- [32] Wang X Y, Huang Y J, Pan Z G, et al. Theoretical investigation of lead vapor adsorption on kaolinite surfaces with DFT calculations[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 295: 43-54.
- [33] Gale T K, Wendt J O.L. In-furnace capture of cadmium and other semi-volatile metals by sorbents[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2005, 30(2): 2999-3007.
- [34] He C, Bai J, Ilyushechkin A, et al. Effect of chemical composition on the fusion behaviour of synthetic high-iron coal ash[J]. *Fuel*, 2019, 253: 1465-1472.
- [35] Nel M V, Strydom C A, Schobert H H, et al. Reducing atmosphere ash fusion temperatures of a mixture of coal-associated minerals — The effect of inorganic additives and ashing temperature[J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 124: 78-86.
- [36] Li F H, Xiao H X, Fang Y T. Correlation between ash flow temperature and its ionic potentials under reducing atmosphere. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 110: 1007-1010.
- [37] 娄素华, 杨印浩, 吴耀武, 等. 考虑大气污染物扩散时空特性的煤电机组发电调度及配煤协调优化[J]. *中国电机工程学报*, 2020, 40(21): 6956-6963. Lou S H, Yang Y H, Wu Y W, et al. Coal-fired power generation dispatch and coal blending coordinated optimization considering the spatiotemporal characteristics of atmospheric pollutants diffusion [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2020, 40(21): 6956-6963. (in Chinese)
- [38] 龚泓宇, 胡红云, 刘慧敏, 等. 燃煤过程中砷的迁移转化及控制技术综述[J]. *中国电机工程学报*,

2020, 40(22): 7337-7351.

Gong H Y, Hu H Y, Liu H M, et al. Review of arsenic transformation and emission control during coal combustion[J]. Proceedings of the CSEE, 2020, 40(21): 7337-7351. (in Chinese)

附录 A

表 A1 煤样工业分析 (wt % ad)

Tab.A1 Proximate analysis of the coal samples (wt % ad)

煤种	M _{ad}	V _{ad}	A _{ad}	FC _{ad}
1	0.33	28.48	17.47	53.72
2	0.16	14.89	34.05	50.90
3	2.07	28.23	19.98	49.72
4	0.20	23.30	32.98	43.52
5	0.17	25.48	41.86	32.49
6	0.16	25.60	46.66	27.59
7	0.15	14.46	27.41	57.98
8	0.24	27.00	23.11	49.65
9	0.40	11.07	54.30	34.23
10	0.44	21.85	42.56	35.15
11	0.89	20.80	27.24	51.07
12	0.24	27.56	36.50	35.70
13	0.77	19.57	35.69	43.97
14	0.41	15.92	26.12	57.54
15	0.54	29.55	13.03	56.88
16	0.36	27.21	34.25	38.18
17	0.17	26.56	36.03	37.24
18	0.59	23.81	48.07	27.53
19	0.33	32.18	35.69	31.80
20	0.12	27.73	39.89	32.26
21	1.15	23.87	33.83	41.15
22	0.39	10.75	20.33	68.54
23	0.15	11.90	22.68	65.27
24	0.31	35.93	12.83	50.93
25	0.49	9.49	18.39	71.63
26	0.86	28.77	27.86	42.51
27	0.33	36.02	12.44	51.22
28	1.63	35.62	26.30	36.46
29	0.54	34.17	15.97	49.32
30	0.30	10.47	15.68	73.55
31	0.53	30.05	20.23	49.19
32	0.44	11.13	26.02	62.40
33	0.50	24.40	37.87	37.24
34	0.97	25.24	31.28	42.51

35 0.29 22.47 34.64 42.60

36 0.61 8.73 20.74 69.92

37 0.46 33.41 26.41 39.71

38 0.20 30.21 23.49 46.10

39 0.42 13.03 50.73 35.82

40 0.21 24.27 32.30 43.21

41 2.67 33.21 22.86 41.26

42 0.42 33.16 8.64 57.78

43 0.82 14.58 28.77 55.83

44 0.36 27.81 19.61 52.23

45 0.06 27.51 18.01 54.42

46 0.31 28.35 19.82 51.52

47 0.30 29.12 19.86 50.72

表 A2 煤样元素分析 (wt % daf)

Tab.A2 Ultimate analysis of the coal samples (wt % daf)

煤种	C	H	N	O	S
1	62.65	3.83	1.16	31.91	0.44
2	57.39	3.15	1.15	38.31	0.47
3	60.73	3.80	1.36	33.70	0.41
4	49.60	3.21	0.70	44.62	1.87
5	39.26	2.80	0.71	56.17	1.06
6	42.78	2.56	0.78	53.88	0.85
7	61.34	3.12	0.70	34.83	2.22
8	62.47	4.06	1.27	32.19	0.46
9	38.89	2.04	0.65	58.42	0.33
10	43.31	3.01	0.93	52.75	1.46
11	61.86	3.66	1.14	33.35	0.33
12	45.17	3.04	0.79	51.00	1.16
13	50.73	2.99	0.81	45.47	1.40
14	64.24	3.40	0.87	31.50	2.53
15	72.80	4.55	1.34	21.31	0.79
16	50.86	3.52	0.89	44.72	0.82
17	46.41	3.43	0.66	49.31	0.20
18	37.93	3.12	0.96	57.99	0.34
19	40.79	3.23	1.01	53.92	1.05
20	42.04	2.97	0.75	53.29	0.95
21	57.77	3.67	0.95	37.61	1.82
22	71.53	3.30	1.07	24.09	0.41
23	66.77	3.20	1.06	28.98	1.74
24	66.71	4.68	1.46	27.15	0.93
25	71.61	2.98	0.86	24.56	3.72
26	54.56	3.70	0.90	40.84	0.26
27	65.76	4.47	1.38	28.39	1.03

28	49.87	3.83	1.12	44.48	0.70
29	63.83	4.47	1.41	30.29	0.96
30	76.27	2.91	1.07	17.94	1.81
31	63.87	4.33	1.18	30.63	1.45
32	65.79	3.00	0.90	30.32	1.84
33	41.15	3.07	0.69	54.37	0.72
34	55.04	3.51	1.12	40.33	1.47
35	51.08	3.40	1.06	42.79	1.67
36	71.79	2.68	0.84	24.69	0.47
37	48.93	3.36	0.84	45.01	1.86
38	55.16	3.28	0.90	38.52	2.14
39	47.57	1.17	0.61	50.65	1.31
40	52.63	3.26	0.76	41.56	1.78
41	52.19	3.81	0.81	41.57	1.62
42	71.59	4.85	1.37	21.82	0.37
43	56.79	2.67	1.11	35.89	3.54
44	62.71	3.85	0.99	31.98	0.47
45	64.93	3.62	0.88	30.57	0.37
46	69.13	4.24	1.08	25.56	1.00
47	67.74	3.96	1.00	27.30	0.76

表 A3 煤中灰分分析 (wt %)

Tab.A3 Ash analysis of the coal samples (wt %)

煤	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃
1	22.37	63.97	4.64	2.00	0.36	0.08	0.53	2.51	1.40
2	52.77	32.99	4.59	2.98	0.50	0.28	1.22	1.59	2.04
3	25.51	52.81	3.02	10.42	0.33	0.10	0.44	2.68	3.34
4	51.59	23.81	11.13	2.28	1.80	0.95	3.56	1.50	2.50
5	52.54	23.46	8.71	4.05	1.90	0.34	2.85	1.33	3.41
6	37.85	19.04	20.81	6.70	2.60	0.40	1.72	1.21	7.05
7	47.00	35.83	5.20	4.20	0.51	0.51	0.94	1.82	2.84
8	46.94	37.67	3.22	3.89	0.39	0.14	0.54	2.93	2.24
9	55.65	26.92	7.19	1.74	1.05	0.22	3.41	1.51	1.12
10	48.56	34.77	6.29	3.06	0.67	0.25	1.17	1.65	2.23
11	58.83	24.45	4.28	3.10	0.90	0.50	3.21	1.78	1.76
12	44.25	22.87	8.38	9.72	1.86	0.39	1.22	1.29	8.94
13	46.13	31.30	7.88	5.17	1.24	0.75	1.73	1.52	3.17
14	47.71	36.37	6.06	3.28	0.48	0.20	0.82	1.49	2.49
15	41.29	29.93	6.19	9.68	1.22	0.52	0.65	2.21	6.72
16	51.68	24.55	8.06	3.42	1.22	1.46	3.70	1.61	2.93
17	57.53	24.09	4.88	3.47	0.89	0.54	3.40	1.18	1.00
18	55.29	25.85	7.04	2.51	1.08	0.99	2.51	1.27	0.86
19	62.49	21.79	4.81	3.02	0.66	0.52	2.81	0.95	1.88
20	49.22	25.33	6.46	7.30	1.48	0.64	1.93	1.16	5.05

21	43.15	28.72	8.43	6.83	1.89	0.76	2.00	1.44	5.55
22	48.20	33.88	4.79	4.83	0.59	0.87	1.17	2.06	2.16
23	46.28	33.99	7.34	4.53	0.54	0.47	1.10	1.62	2.77
24	36.45	25.52	9.02	11.40	2.31	0.97	1.62	1.43	9.17
25	41.60	33.37	10.34	5.42	0.59	0.16	1.00	1.91	4.45
26	48.26	28.73	4.79	8.39	1.43	0.85	1.68	1.62	1.57
27	37.56	25.80	8.60	10.69	2.31	1.03	1.72	1.43	8.67
28	67.75	20.01	3.06	3.04	0.66	0.42	1.80	0.90	1.65
29	51.71	25.97	7.24	5.60	0.94	0.55	0.72	1.62	4.32
30	39.63	16.75	13.86	16.99	0.46	0.37	0.32	0.74	9.64
31	43.70	36.31	4.82	5.86	0.54	0.07	0.32	2.12	4.90
32	43.68	34.01	7.46	5.44	0.56	0.63	1.14	1.92	3.51
33	57.88	26.37	6.48	2.32	0.79	0.42	2.31	1.02	1.11
34	40.86	32.43	11.68	5.93	0.65	0.34	1.17	1.57	3.48
35	51.92	29.69	7.33	3.06	0.94	0.28	1.57	1.31	2.41
36	45.14	35.06	6.68	4.62	0.49	1.08	1.22	2.02	2.07
37	52.94	21.42	12.53	3.65	1.26	0.69	2.39	1.10	2.95
38	38.46	19.72	11.15	11.65	2.01	1.00	2.15	0.83	11.45
39	24.04	15.98	41.12	6.30	1.20	0.67	2.10	0.75	3.92
40	47.88	22.64	9.76	6.19	1.36	0.88	2.82	1.32	5.84
41	50.56	21.96	11.62	5.58	1.67	0.75	2.08	0.98	3.83
42	52.79	26.95	3.39	5.24	0.78	1.48	1.64	1.77	2.80
43	38.95	25.91	16.19	6.90	0.59	0.46	0.77	3.34	5.49
44	51.33	21.62	5.60	11.35	1.04	0.49	2.31	1.01	4.25
45	44.41	20.27	12.05	12.71	1.15	1.23	2.02	1.00	3.89
46	42.79	17.89	11.40	14.82	1.17	0.37	1.23	1.44	7.61
47	39.88	17.69	10.30	18.09	2.74	0.69	1.50	1.35	6.27



作者简介:

宋国畅 (1996), 男, 博士研究生, 研究方向为燃烧污染控制, sgc18@mails.tsinghua.edu.cn;

徐文婷 (1996), 女, 博士研究生, 研究方向为燃烧污染控制, xuwt17@mails.tsinghua.edu.cn;

宋蕾 (1971), 女, 副教授, 研究方向为清洁能源技术, qsong@tsinghua.edu.cn。

Prediction Model for Lead Release During Coal Combustion Based on Ash Fusion Temperature

Song Guochang, Xu Wenting, Song Qiang*

(Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University)

KEY WORDS: lead; release; coal combustion; prediction model; ash fusion

Coal combustion is a significant source of atmospheric lead (Pb), which is a big threat to human health and environment due to its high toxicity. The emission characteristics of Pb is strongly influenced by its transformation during coal-combustion stage. The ratio of Pb released into the gas phase after coal combustion varies for different coals over a wide range, which may be related to various forms of Pb and mineral and non-mineral contents in the coal. However, experimental data of Pb transformation during combustion of different coal types is quite limited, and the key influencing factors are still unclear.

This work focus on the transformation of Pb during combustion of numerous coal types. 47 coals are used as raw materials, and coal combustion experiments are carried out at 1100-1300 °C in a fixed bed experimental system. The Pb release characteristics are obtained by measuring the Pb content in coal and combustion products. The sequential extraction method is used to analyze Pb forms before and after coal combustion, and the migration path of Pb during coal combustion is explored. Through the analysis of the correlation between ash composition in different coal types and the Pb release ratios, the main mechanisms for Pb release is determined. A model is established by data fitting to predict the Pb release ratio during coal combustion.

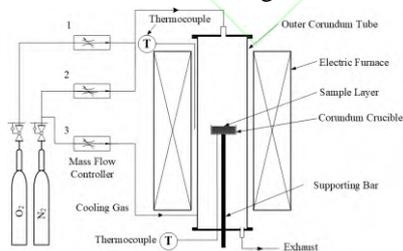


Fig.1 Schematic of the fixed-bed reactor system

Significant differences are observed in the Pb release characteristics during the combustion of different coals. At 1100 °C, Pb in some coals is completely released, while the release ratio of Pb in other coals is as low as 65%. The Pb release ratios increase with increasing temperature and are close to or reached 100% at 1300 °C for all coal types. Pb in coal mainly exists in

the carbonate- and oxide-bound, sulfide-bound, and residual forms. Almost all Pb in the ash is in the residual form. This indicates that each form of Pb is unstable during coal combustion. Part of the Pb in coal is released into the gas phase, and the remaining Pb is retained in the ash in the residual form. The conversion of the Pb forms in coal to residual Pb in ash occurs during coal combustion.

The interaction between mineral components and Pb during coal combustion is the main factor affecting Pb release. However, the Pb release ratio shows no significant correlation with the content of the main mineral elements, but shows a significant correlation with the ash flow temperature, which characterizes the ash fusion. Ash fusion plays a leading role in the Pb transformation. The fusion of ash destroys the stable aluminosilicate structure, thereby inhibiting the generation of residual and promoting Pb release.

A method for predicting the Pb release ratio during the high-temperature combustion of coal is established. The ash flow temperature is calculated by the ash composition. The relationship between the Pb release ratio and the ash flow temperature and combustion temperature is clarified based on the combustion experiment results of 47 coal samples.

$$R_{Pb} = \left(1 - e^{0.015(T_f - T_c) - 7.5}\right) \times 100\% \quad (1)$$

This equation is used to predict the Pb release ratios of 47 types of coal used in the experiment and the relative deviation is between -9.1% and 19.3%.

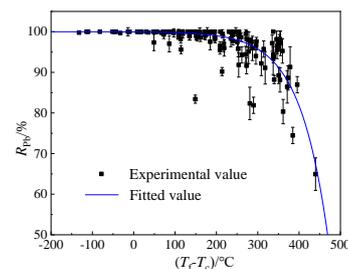


Fig.2 Experimental value and fitted value of R_{Pb}