

高碱煤自身灰捕捉碱金属特性的实验与量化

王要克¹, 杜梅芳¹, 刘欢欢¹, 李明强²

(1. 上海理工大学 理学院, 上海 200093; 2. 上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要: 基于高碱煤自身灰能够捕捉煤中碱金属这一行为特性, 模拟实验探究自身灰与高碱煤反应过程的元素迁移及物相变化, 结合量子化学计算对煤灰反应矿物质钠长石的反应活性进行研究, 进而为实际工业锅炉燃煤控制与改善提供理论指导。结果表明: 自身灰对于高碱煤中碱金属元素具有良好的捕捉效果, 利用自身灰解决高碱煤沾污结渣问题具有较高的可行性; 自身灰捕捉高碱煤中的 Na 元素主要赋存于霞石、钠长石等矿物质中, 不同温度条件下, Na 元素的迁移特性不同; 煤灰矿物质钠长石的反应活性较高, 易与亲电体系反应, 其最高占据轨道几乎完全是由氧原子的 2p 轨道组成, Al-O 键的键长较长, 更容易发生断裂参与体系成键。

关键词: 高碱煤; 自身灰; 量子化学; 钠长石

中图分类号: O 641 **文献标志码:** A

Quantum Chemistry Calculation and Experimental Study on the Characteristics of High Alkali Coal Ash Capturing Alkali Metal

WANG Yaoke¹, DU Meifang¹, LIU Huanhuan¹, LI Mingqiang²

(1. College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: In consideration of the capturing alkali metal characteristics of high alkali coal ash, the phase change and element migration in high alkali coal were studied by experimental simulations when the reaction between high alkali coal and its own ash was sustaining. By virtue of the quantum chemistry theory, the physical and chemical properties of reactive coal mineral albite were calculated and analyzed in order to theoretically guide the control and improvement of practical coal combustion in industrial boilers. The results show that it is highly feasible to solve the fouling and slagging problems of high alkali coal combustion by making use of the good capturing effect of high alkali coal ash. The captured sodium is mainly deposited in coal ash minerals such as nepheline and albite, and its migration features are changeable with the variation of temperature condition. The mineral albite in coal ash has good reactive activity, and easily reacts with an electrophilic system. The highest occupied molecular orbital

收稿日期: 2017-09-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51276212); 国家科技支撑计划项目(2015BAA04B01); 上海市科委计划项目(15dz1206500)

第一作者: 王要克(1991-), 男, 硕士研究生。研究方向: 煤灰矿物质第一性原理计算。E-mail: yaokewee@163.com

通信作者: 杜梅芳(1959-), 女, 副教授。研究方向: 煤灰矿物质第一性原理计算。E-mail: dumeif@163.com

of albite is mainly contributed by the 2p orbital of oxygen atoms, and the length of Al—O bond in albite is longer, which primarily results in the fracture and generation of chemical bonds.

Keywords: *high alkali coal; own ash; quantum chemistry; albite*

新疆准东地区是全国煤炭储量占比极大的地区之一^[1],但其工业燃煤中富含 Na, K, Ca 等碱性金属元素,其中总体 Na₂O 含量都在 2% 以上,部分矿区甚至高达 10%,远大于常规动力用煤 1%^[2]以内的要求,属于高碱煤煤种。与常规动力用煤相比,该煤种燃用过程中,随着锅炉温度升高,煤中高岭石、伊利石、云母岩等黏土矿物质分解生成莫来石、偏高岭石、石英等耐熔矿物。这些耐熔矿物在高温条件下易与含碱性金属的矿物反应生成钠长石、钾云母、钙长石等低熔融矿物,进而反应生成低温共熔体,致使该煤种在高温锅炉条件下极易发生沾污、结渣^[3-5]。为此,该地区大部分煤电锅炉设备无法长期稳定使用,极大增加了电站的运行成本。

目前,缓解准东煤沾污结渣现象的传统方法是向燃煤中加入配煤添加剂,例如高岭土等沾污性弱的煤种^[6-8],但添加剂的成本也在一定程度上限制了电厂的有效运营。研究发现高碱煤自身灰能够捕捉煤中的碱金属元素,由于自身灰来源方便,这有可能会是解决燃用高碱煤结渣、沾污问题的有效技术途径之一。近年来,量子化学的发展为研究物质的微观结构提供了一种高效的手段,利用第一性原理计算固体的电子结构、热力学性质等微观性质已经成为越来越热门的研究领域之一^[9-11]。本文模拟自身灰捕捉碱金属进行实验,探究自身灰对碱金属的捕捉特性,并基于第一性原理,量化探究高碱煤含 Na 复盐长石类矿物质钠长石的理化性质,进而为解决准东高碱煤种锅炉内沾污、结渣问题提供理论指导。

1 实验与理论

1.1 实 验

实验选用大南湖二矿煤作为研究对象,大南湖二矿煤的分析数据如表 1 所示。由表 1 可知,大南湖二矿煤煤灰中含有较高的碱性氧化物 CaO(25.48%)和 Na₂O(5.19%),而作为酸性氧化物的 Al₂O₃(5.05%)和 TiO₂(0.7%)含量偏低,因此在高温锅炉条件下,会生成较多的低熔融矿物,使

得该煤样具有较低的熔融温度,进而导致锅炉沾污结渣^[12-13]。

表 1 大南湖二矿样煤数据分析
Tab.1 Data analysis of the properties of coal and ash samples

工业分析	样煤数值/%
M _{ad}	14.85
A _{ar}	7.74
V _{daf}	38.95
C _{ar}	48.32
元素分析	样煤数值/%
C _{ar}	48.32
H _{ar}	2.26
O _{ar}	12.22
N _{ar}	0.69
S _{t,ar}	0.47
煤灰组分	样煤数值/%
SiO ₂	34.99
Al ₂ O ₃	5.05
Fe ₂ O ₃	6.98
CaO	25.48
MgO	5.50
K ₂ O	0.92
Na ₂ O	5.19
TiO ₂	0.70
SO ₃	14.33
煤灰熔融温度	样煤数值/℃
变形温度	1 160
软化温度	1 180
半球温度	1 190
流动温度	1 210

实验首先将粒径小于 75 μm 的实验煤样按照《煤灰成分分析方法》GB/T 1574-1995 的规定进行 815 ℃ 标准制灰。然后,将样煤(2.754 8 g)放置于小坩埚底部,其上层均匀覆盖一层自身灰(2.002 3 g)。同时取另外一小坩埚放入等质量的自身灰样,作为对比灰样。接下来将盖好坩埚盖的两坩埚同时放入 YFX5/16Q-YC 型号高温多功能箱式电阻炉 900 ℃ 马弗炉恒温区加热(15~20 min 左右)至反应完全。取出坩埚放入干冰容器中低温冷却,待冷却后分别提取灰样、煤样、对比灰样。重复试验在 1 000, 1 100, 1 200 ℃ 条件取样。最

后对取样样品依次通过X射线衍射(X-RayDiffraction, XRD)以及电感耦合等离子光谱发生仪(inductive coupled plasma emission spectrometer, ICP)进行了分析。

1.2 理论与计算

采用基于第一性原理(first-principles)的超软赝势(ultrasoft pseudo-potential)^[14]平面波法,将离子势用赝势替代,用平面波基组展开电子波函数,结构优化采用BFGS算法^[15],密度泛函总能计算则是在Perdew等提出的广义梯度近似(GGA)^[16]下进行。利用Materials Studio软件包中CASTEP^[17]模块,对含Na复盐长石类矿物质钠长石进行量子化学优化计算。为了保证计算精度,总能量精度为 1.0×10^{-5} eV/atom,能量截断值为370.0 eV,周期性边界条件选取物质的晶体原胞,采用Monkhost-Pack方法布里渊区抽样,K点网格尺寸设置为 $3\times3\times2$ 。

2 结果与讨论

2.1 自身灰对不同元素的捕捉效果

根据ICP数据分析结果,由反应后灰中某种元素含量减去对比灰样中该元素含量,得到该元素反应前后绝对变化量,再用该绝对变化量除以原煤样该元素总含量,得到自身灰对该种元素的捕捉效率。以900℃煤灰反应实验数据为例,自身灰对高碱煤中常见元素的捕捉效率如图1所示。

由图1可知,实验反应过程中,Na, Mg, K, Cr, Al, S, Ca等元素从煤样中迁移到自身灰样中,被自身灰捕捉,不同元素的捕捉效率不同,其中Na元素捕捉率高达45.15%。这说明原煤样与

自身灰接触反应过程中,不同的元素有不同的行为特性,煤样中大量的Na透过反应界面迁移到灰样中,被自身灰固定。目前的研究表明,高碱煤中Na的含量过高是造成锅炉沾污问题的关键因素^[18]。区别于传统方法向煤中加入添加剂^[19],尝试利用自身灰捕捉煤中碱金属来缓解高碱煤,特别是高钠煤沾污结渣问题,具有十分重要的意义。

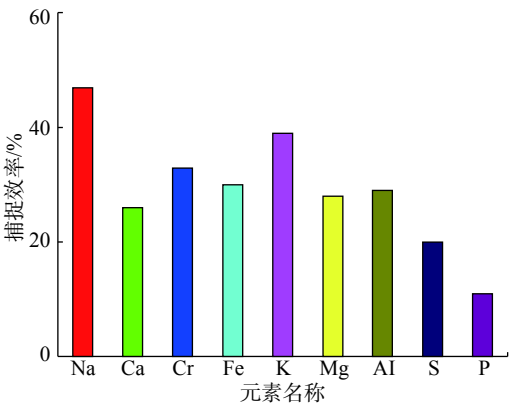


图1 自身灰对不同元素的捕捉效率
Fig.1 Capture efficiency of the own ash on different elements

2.2 Na元素的迁移特性

反应过程中,煤灰中矿物组成随温度变化出现较大的差异。通过XRD分析,图2为实验灰样中一些主要矿物质组分随温度的变化规律。图中:Q代表石英quartz; Alb代表钠长石albite; N代表霞石nepheline; A代表硬石膏anhydrite; An代表钙长石anorthite; H代表赤铁矿hematite; Ru代表金红石rutile。XRD谱图是X射线衍射仪以2θ的角度扫描整个衍射区域,2θ为角度变化,作为X射线衍射谱的横坐标。

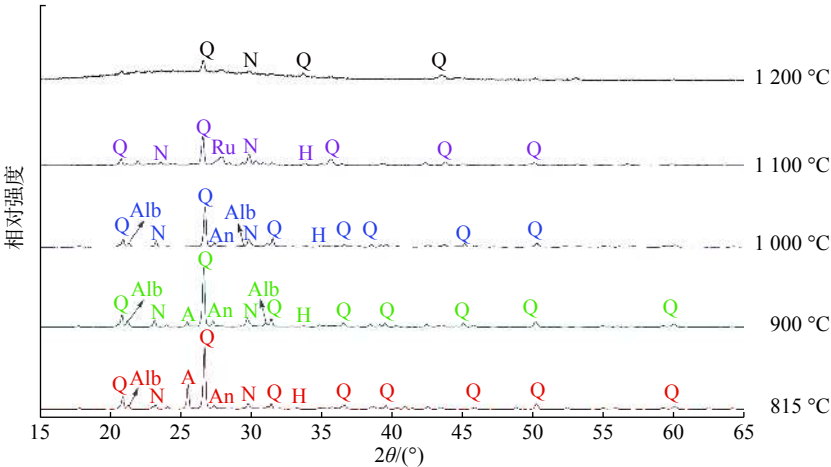


图2 不同温度下实验灰样XRD谱图
Fig.2 XRD patterns of samples at different temperatures

如图2所示,以典型元素Na为例,分析实验反应过程中矿物质迁移特性。对比815℃标准灰样XRD图像,在900~1200℃条件下,含Na元素矿物质衍射峰出现了明显的变化。温度为900~1000℃时,含Na元素的主要矿物质霞石和钠长石衍射峰都出现了增长,这是由于灰样与煤样接触时,Na元素通过反应层从煤样中进入灰样被灰样捕捉,游离到灰样中硫酸盐晶系或者硅铝酸盐体系中,形成无水芒硝、霞石、钠长石等^[20-22]。温度为1100℃时,由于温度接近钠长石的熔点,钠长石中的Na将会被释放出来,最终以熔点较高的霞石形式滞留灰样中。当温度进一步升高至1200℃时,灰样主要以无定型的熔融态存在,只有石英及微量的霞石被检测到。

2.3 钠长石的量化计算

根据以上结果,霞石和钠长石是煤灰捕捉过程中含量变化较为突出的含Na元素的碱金属矿物质,在实际锅炉条件下,这两种矿物质易与其他矿物质结合形成低温共融体,这是造成沾污、结渣的主要原因^[23-24]。研究煤灰矿物质的理化性质,从微观层面上认识煤灰矿物质特性,能够对矿物质的宏观特性作出解释和预测^[25],进而可以给工业实践及改善研究提供理论上的指导。下面以钠长石为例,量化探究其微观层面的一些理化性质。

钠长石的分子式为 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$,其晶格属三斜晶系,空间群C1,晶胞参数 $a=0.814\text{ nm}$, $b=1.279\text{ nm}$, $c=0.716\text{ nm}$, $\alpha=94.19^\circ$, $\beta=116.34^\circ$, $\gamma=87.39^\circ$ 。钠长石优化后的结构如图3所示,由 $[\text{Al}-\text{O}_4]$ 四面体和 $[\text{Si}-\text{O}_4]$ 四面体相互连接,构成一个由4个四面体围成的四方环组成的链。链与链之间相互连接,同一链中相邻的两个水平环彼此扭曲了一定角度形成空穴, Na^+ 占据在空穴的间隙中。由于四方环链特殊的不对称结构,钠长石化学性质不太稳定,容易在外界条件下与其他矿物质发生反应。

钠长石的总态密度如图4所示,费米能级(图中虚线部分,能量 $E=0$)位于左侧态密度范围内,且左侧峰值较高,右侧距离费米能级较远的为导带,且峰值较低,这表明了钠长石更倾向于和亲电体系(电子接受体)反应。当有外来离子作用于钠长石时,带正电的离子更容易进入钠长石晶格进行相变重组。

钠长石的电荷密度和电荷差分密度如图5所示,由电荷密度分布可以看出钠长石晶格体系电

荷主要分布于 $[\text{Si}-\text{O}_4]$ 四面体与Na离子周围,这两者电荷相互作用,维持体系结构的稳定。由电荷差分密度则更明显看出氧原子带有较多的电荷,能量较高,因此当与亲电体系反应时,氧原子上的电子更容易发生转移参与化学反应。

图6(见下页)给出了钠长石的最高能量占据轨道(HOMO)与最低空轨道(LUMO)分子轨道。

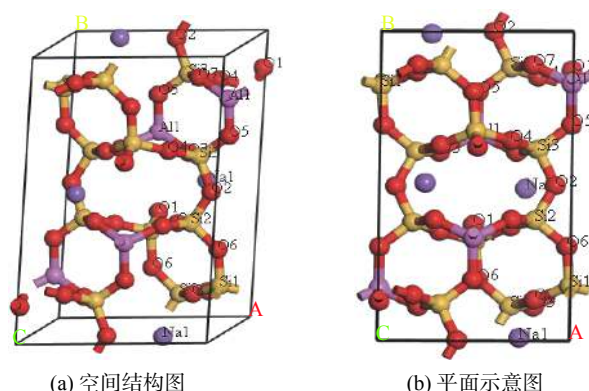


图3 钠长石结构图

Fig. 3 Structure of albite

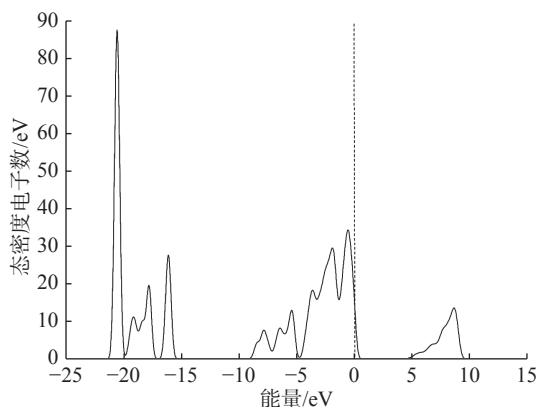


图4 钠长石总态密度图

Fig. 4 Density of states of albite

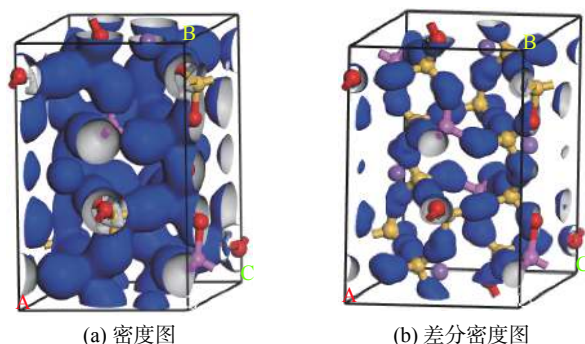


图5 钠长石电荷密度图和差分密度图

Fig. 5 Electron density and electron density difference of albite

图中大块的区域表示电子云的密集分布，表明不同原子轨道电子的贡献情况。参照钠长石晶体结构图 3，从 HOMO 图中可以看出，大量的电子云（波函数的平方）几乎全部密集在氧原子周围，可知钠长石的最高占据轨道几乎是由氧原子电子轨道的 2p 轨道组成。因此，当钠长石体系与其他体系发生作用时，HOMO 氧原子上的电子容易发生转移而参与其他体系成键，电子将从钠长石体系中的氧原子转移到其他亲电系。从图 6 中钠长石体系的 LUMO 轨道可以看出，少量电子云存在氧原子和 Al 原子周围，可知钠长石的 LUMO 主要由晶格内的部分 Al 原子轨道和几乎全部氧原子的 2p 轨道组成，而 Si 原子对轨道的贡献较低。

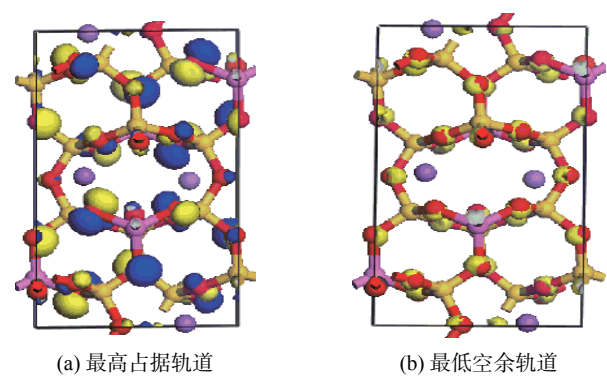


图 6 钠长石的最高占据轨道与最低空余轨道
Fig.6 HOMO and LUMO of albite

根据表 2 可以看出，钠长石结构中所有 Al—O 键的键长明显大于 Si—O 键的键长，所以 Si—O 键化学键更加稳定，当有离子作用于钠长石时，Al—O 键要比 Si—O 键可能先发生断裂现象。另外，[Al/Si—O₄]四面体组成的小四方环中，两个[Al—O₄]四面体中的 Al—O 键键长分别相等，[Si—O₄]四面体中的 Si—O 键长度也几乎相等，说明两个[Al—O₄]四面体大小相等，环中其他[Si—O₄]四面体也相等。但[Al—O₄]四面体明显大于[Si—O₄]四面体，该处的反应活性比较高。

表 2 钠长石几何优化后部分键长数据
Tab.2 Part of bond length data of the albite cell

键	键长/Å	键	键长/Å	键	键长/Å
Si1—O1	1.603	Si2—O3	1.598	Si3—O7	1.608
Si1—O4	1.604	Si2—O6	1.620	Al1—O1	1.757
Si1—O6	1.624	Si3—O2	1.649	Al1—O3	1.748
Si1—O8	1.622	Si3—O4	1.624	Al1—O5	1.737
Si2—O2	1.635	Si3—O5	1.601	Al1—O7	1.753

3 结 论

- a. 试验中，高碱煤自身灰对于样煤中不同金属元素都有一定程度的捕捉，其中对 Na 的捕捉效率达到了 45.15%，这表明利用自身灰来解决高碱煤，特别是高钠煤沾污问题是一条十分理想的途径。
- b. 自身灰捕捉的 Na 元素主要赋存于霞石、钠长石等矿物质中，而霞石、长石类钠盐是造成锅炉沾污问题的关键因素。不同温度条件下，Na 元素的迁移特性不同，适当的温度条件对于高碱煤 Na 元素迁移具有一定的控制效果。
- c. 经过量化计算，钠长石是一种化学反应活性较为活泼的高碱煤矿物质，其结构不稳定，易与亲电体系发生反应进行晶格重组，当带正电的离子作用于钠长石时，HOMO 上的氧原子更容易转移电子参与体系反应成键。

参考文献：

[1] 杨忠灿, 刘家利, 何红光. 新疆准东煤特性研究及其锅炉选型[J]. 热力发电, 2010, 39(8): 38–40.

[2] 张守玉, 陈川, 施大钟, 等. 高钠煤燃烧利用现状[J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(5): 1–12.

[3] 陈晓东, 孔令学, 白进, 等. 高温气化条件下 Na₂O 对煤灰中矿物质演化行为的影响[J]. 燃料化学学报, 2016, 44(3): 263–272.

[4] 杨燕梅, 张海, 吴玉新, 等. 不同灰化温度下准东煤碱/碱土金属的析出特性[J]. 燃烧科学与技术, 2015, 21(4): 297–300.

[5] 范浩杰, 何柯佳, 刘俊杰, 等. 镁基助熔剂对高灰熔点煤灰熔融影响的机理[J]. 动力工程学报, 2015, 35(1): 19–24.

[6] 张利孟, 董信光, 刘科, 等. 高岭土对准东煤结渣特性及矿物质演变的影响[J]. 燃料化学学报, 2015, 43(10): 1176–1181.

[7] 李宝霞, 张济宇. 煤灰渣熔融特性的研究进展[J]. 现代化工, 2000, 25(5): 22–26, 28.

[8] 陈玉爽, 张忠孝, 乌晓江, 等. 配煤对煤灰熔融特性影响的实验与量化研究[J]. 燃料化学学报, 2009, 37(5): 521–526.

[9] 尹坤, 周会群, 徐士进. 镁铝尖晶石声子色散关系及热力学性质的第一性原理研究[J]. 南京大学学报(自然科学版), 2008, 44(6): 653–659.

- [10] 吕冉,高涛,李喜波,等. 闪锌矿 ZnTe 高温高压下的弹性及热力学性质[J]. 物理化学学报, 2010, 26(1): 13–17.
- [11] 谭丽娜,傅敏,崔红玲. 纤维锌矿结构 GaN 热力学性质的第一性原理计算[J]. 原子与分子物理学报, 2007, 24(6): 1303–1308.
- [12] 张衍国,蒙爱红,梁静,等. 灰渣组分对灰渣熔点影响的实验研究[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2007, 47(11): 2010–2013.
- [13] TSUJI H, HIEI Y, WAKABAYASHI N, et al. Formation mechanisms, evaluation methods and research perspective of slagging and fouling on pulverized coal combustion[J]. Journal of the Japan Institute of Energy, 2010, 89(9): 893–902.
- [14] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. Physical Review B: Condensed Matter, 1990, 41(11): 7892–7895.
- [15] FISCHER T H, ALMLOF J. General methods for geometry and wave function optimization[J]. Journal of Physical Chemistry, 1992, 96(24): 9768–9774.
- [16] PERDEW J P, CHEVARY J A, VOSKO S H, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation[J]. Physical Review B: Condensed Matter, 1992, 46(11): 6671–6687.
- [17] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, 14(11): 2717–2744.
- [18] 宋维健,宋国良,齐晓宾,等. 准东高钠煤气化过程中 Na 的迁移转化规律[J]. 煤炭学报, 2016, 41(2): 490–496.
- [19] 李洁,杜梅芳,闫博,等. 添加硼砂助熔剂煤灰熔融性的量子化学与实验研究[J]. 燃料化学学报, 2008, 36(5): 519–523.
- [20] DE OLIVEIRA L C C, DE OLIVEIRA J F G, DE MELO F L G, et al. Mineral sorbents for downstream sodium capture in biomass gasifiers[J]. Fuel Processing Technology, 2015, 138: 629–636.
- [21] DAI B Q, WU X J, DE GIROLAMO A, et al. Inhibition of lignite ash slagging and fouling upon the use of a silica-based additive in an industrial pulverised coal-fired boiler. Part 1. Changes on the properties of ash deposits along the furnace[J]. Fuel, 2015, 139: 720–732.
- [22] XU L L, LIU J, KANG Y, et al. Safely burning high alkali coal with kaolin additive in a pulverized fuel boiler[J]. Energy & Fuel, 2014, 28(9): 5640–5648.
- [23] 李勇,肖军. 燃煤过程中碱金属赋存迁移规律及相关研究进展[J]. 洁净煤技术, 2005, 11(1): 39–44.
- [24] KYI S, CHADWICK B L. Screening of potential mineral additives for use as fouling preventatives in Victorian brown coal combustion[J]. Fuel, 1999, 78(7): 845–855.
- [25] 王宝俊,张玉贵,谢克昌. 量子化学计算在煤的结构与反应性研究中的应用[J]. 化工学报, 2003, 54(4): 447–488.

(编辑: 丁红艺)