

还原气氛下煤和生物质灰熔融行为

张 冠 军

(中国大唐集团科学技术研究院 火力发电技术研究所,北京 100040)

摘 要:为了揭示还原气氛下煤和生物质灰在高温转化过程中的熔融特性,利用灰熔融性测试、高温在线 XRD,考察了生物质添加对灰熔融特征温度的影响,探讨了矿物相的分解、还原和相变反应, $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ 二元相图验证了硅酸盐类型的变化。结果表明:添加麦秸明显降低了灰熔融特征温度,软化温度和变形温度呈现单调的下降趋势。当生物质质量分数达到 50% 时,灰的流动温度和半球温度达到最低值。生物质的高硅含量使其具有较高的 $\Delta T_{\text{FT-DT}}$ 值,同时高 K_2O 含量又使其变形温度较低。高温时,碳酸盐和硫酸盐发生分解反应,铁氧化物和硫酸盐被还原为金属态铁和硫化物,简单氧化物与 SiO_2 合成硅酸盐。灰的熔融特征温度很大程度取决于无定型物的生成速率和软化速率。

关键词:还原气氛;煤;生物质;灰熔融;HT-XRD

中图分类号:TK6 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2017)06-0065-05

Ash melting behavior of coal and biomass in reducing atmosphere

ZHANG Guanjun

(Institute of Thermal Power Technology, China Datang Corporation Science and Technology Research Institute, Beijing 100040, China)

Abstract: In order to reveal ash melting characteristics of coal and biomass during the high-temperature thermal conversion process, the influence of biomass addition on ash melting characteristic temperatures was investigated by ash fusion temperature test and high-temperature on-line XRD analysis. The mineral phase decomposition, reduction and phase transformation were investigated, and the changes of silicate species were verified by $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ binary phase diagram. The results show that the addition of wheat straw significantly reduces the ash melting characteristic temperatures; the softening and deformation temperature shows a monotonically decreasing trend. When the biomass mass fraction reaches 50%, the ash flow temperature and hemisphere temperature go to be the lowest value. The high silicon content of the biomass leads to a high $\Delta T_{\text{FT-DT}}$ value; while the high K_2O content leads to a lower DT value. At high temperature range, carbonates and sulfates decomposition reactions occur, iron oxides and sulfates are reduced to metallic iron and sulfides, simple oxides and SiO_2 will form silicates. The ash melting characteristic temperature largely depends on the amorphous material formation rate and its softening rate.

Key words: reducing atmosphere; coal; biomass; ash melting; high-temperature on-line XRD

0 引 言

我国预计 2030 年左右 CO_2 排放将达到峰值,同时 2030 年非化石能源占一次能源消费比例提高到 20% 左右^[1]。火电企业控制温室气体排放的压力剧增,但也为“零碳排放”的生物质规模化应用提供了契机^[2-4]。生物质用于发电也有局限性,除了密度轻、热值低外,生物质的高碱金属含量导致了低

灰熔融性和高腐蚀^[5-7]。除了积灰和腐蚀,生物质在电站锅炉混烧应用还存在诸多潜在风险,如积灰、腐蚀、未燃尽碳、电除尘器影响、脱硫脱硝设备影响等^[8-11]。生物质中的碱金属元素在燃烧过程中会形成气态产物,包括 KCl 、 NaCl 、 KOH 、 NaOH 、 K_2SO_4 和 Na_2SO_4 ,气态产物会和飞灰在烟气下游形成了沾污和积灰^[12-14]。不同气氛下灰熔融行为差异较大^[15],还原气氛加剧了锅炉的结焦、积灰和高温腐

收稿日期:2017-07-18;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2017.06.013

基金项目:中国大唐集团公司重大科技项目(CDT1-17-02)

作者简介:张冠军(1983—),男,河北张家口人,工程师,博士,从事火电燃烧和电力环保研究工作。E-mail:guanjunzh@hotmail.com

引用格式:张冠军.还原气氛下煤和生物质灰熔融行为[J].洁净煤技术,2017,23(6):65-69.

ZHANG Guanjun. Ash melting behavior of coal and biomass in reducing atmosphere[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(6): 65-69.

蚀,严重影响电厂运行的安全性,但还原气氛下灰熔融特性研究的报道较少。本文利用高温在线 XRD (HT-XRD) 和灰熔融性(AFTs)测试,对还原气氛下煤和生物质灰的熔融行为进行研究,旨在揭示电站锅炉炉膛还原气氛下矿物组分转化和灰熔融机理,为解决生物质在发电领域规模化应用的结焦和腐蚀问题提供科学参考。

1 试验样品和研究方法

1.1 试验样品

选取褐煤(HKN)和麦秸(WS)作为试验样品,其工业、元素分析和热值见表1。褐煤和麦秸在105℃进行干燥后,破碎到2 mm以下,按照预设的混合比例制取混合样,HW10和HW50分别代表质量分

数为10%和50%麦秸混合比例(文中涉及到的百分数,如未特殊说明均为质量分数)。试验样品在450℃、通空气灰化24 h得到试验灰样,全部灰样研磨至63 μm以下,留存备用。

1.2 研究方法

灰熔融特征温度测试给出灰的烧结温度(Sintering)和灰熔融特征温度点(AFTs),即变形温度(DT)、软化温度(ST)、半球温度(HT)和流动温度(FT)。试验用还原性气氛选择体积分数为35%的CO和65%的CO₂混合气体。灰成分通过X射线荧光光谱法(XRF)分析得到,见表2。利用Bruker“D8 Discover”X射线衍射光谱测试仪对灰矿物相组分进行原位定量研究,由于没有“淬冷”流程,避免了冷却过程矿物质相变化引起的误差。

表1 样品的工业、元素分析和热值

Table 1 Proximate analysis, ultimate analysis and heating values of samples

样品	工业分析/%				元素分析/%					$Q_{gr,ar}/$ (MJ·kg ⁻¹)	$Q_{net,ar}/$ (MJ·kg ⁻¹)
	M_{ar}	A_d	V_d	FC_d	C_{daf}	H_{daf}	N_{daf}	$S_{t,daf}$	O_{daf}		
褐煤(HKN)	16.32	4.33	49.89	45.78	67.41	4.42	0.84	0.81	22.44	26.10	18.14
麦秸(WS)	6.25	6.88	75.85	17.27	45.87	5.57	0.63	0.30	40.84	25.13	16.92

表2 灰成分及其碱酸比

Table 2 Ash content and base to acid ratio

样品	灰成分分析/%													碱酸比	
	CO ₂	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	微量氧化物	摩尔比	质量比
HKN	17.60	6.30	12.92	2.85	6.10	0.03	16.80	0.37	0.59	28.10	0.21	7.60	0.54	5.17	2.86
HW10	15.00	5.50	11.64	2.78	12.45	0.26	15.00	0.62	2.51	26.72	0.20	6.82	0.50	3.15	2.08
HW50	10.30	2.60	7.06	1.72	38.02	0.97	9.00	1.20	8.74	16.28	0.13	3.64	0.34	0.89	0.80
WS	6.60	—	2.35	0.98	61.42	1.73	3.13	1.75	14.86	6.34	0.06	0.59	0.20	0.32	0.37

2 结果和讨论

2.1 生物质添加对灰熔融特征温度的影响

为了考察还原气氛下生物质的添加对灰熔融特性影响,分别对HKN、HW10、HW50和WS进行灰熔融性测试。如图1所示,随着生物质比例的提高,FT和HT随生物质混合比例的增加呈现“V”型变化趋势,在HW50处达到最小值。ST和DT单调减小,而烧结温度单调增加。生物质的添加使灰在更大的温度区间完成熔融,即FT与DT的温度差值 ΔT_{FT-DT} 值变大。

根据Vargas等^[16]的计算方法,得到灰成分中的碱性氧化物与酸性氧化物的比值(下文简称为碱酸

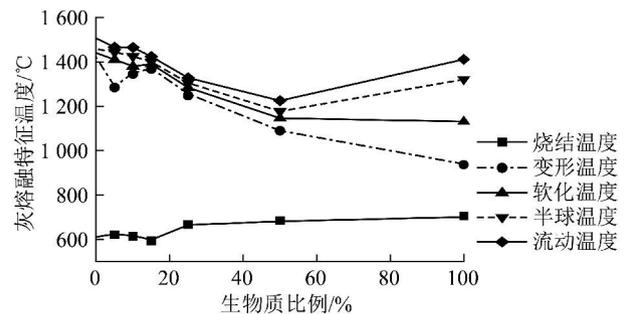


图1 还原气氛下生物质占比对灰熔融特征温度的影响
Fig. 1 Effect of biomass fraction on ash melting characteristic temperature in reducing atmosphere

比或(B/A))(表2)。碱酸比与灰熔融特征温度密切相关,随机网络理论(random network theory)^[16]为

碱酸比与灰熔融特征温度的相关性提供了理论依据。在随机网络模型中,高价离子占据中心位置,与架桥氧连接形成网络结构,高温时网络结构的完整程度决定了灰的熔融特性。常见金属阳离子根据其离子势(离子价态与离子半径的比值)的大小排序如下^[17]: Si^{4+} (9.5) $>$ Ti^{4+} (5.9) $>$ Al^{3+} (5.9) $>$ Fe^{3+} (4.7) $>$ Mg^{2+} (3.0) $>$ Fe^{2+} (2.7) $>$ Ca^{2+} (2.0) $>$ K^{+} (1.1) $>$ Na^{+} (0.75)。根据离子势的大小及其在随机网络结构中的作用,将金属阳离子分类如下^[16]:

① 网络形成离子(network formers),主要包括 Si^{4+} 、 Ti^{4+} ,中心位置的 Si^{4+} 通过架桥氧原子形成不规则网络结构的复杂离子或多聚物,通常认为网络形成离子有利于提高灰的熔融特征温度。硅酸盐玻璃态矿物质就是以硅原子为中心,同周围氧原子构成正四面体为基础,形成的三维方向不规则的网络结构。

② 网络修饰离子(network modifiers),主要包括 Na^{+} 、 K^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Fe^{2+} ,网络修饰离子进入网架内部,改变网络结构,终止了多聚物集聚。由于网络修饰离子破坏了网络结构的完整性,通常认为其降低灰的熔融特征温度。

③ 两性离子(amphoterics),主要包括 Al^{3+} 、 Fe^{3+} ,表现出介于网络形成离子和网络修饰离子之间的中间性质,该离子在网络结构中的角色,取决于其所处区域的网络形成离子和网络修饰离子的构成形式和原子连接方式。

HW50的摩尔酸碱比和质量酸碱比分别为0.89

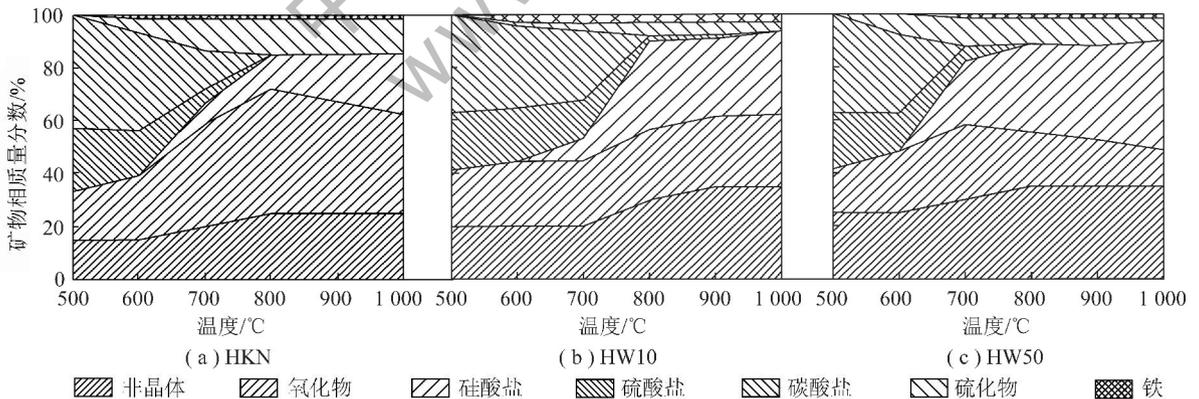


图2 还原气氛下温度对矿物质组分的影响

Fig. 2 Effect of temperature on mineral composition in reducing atmosphere

由图2可知,灰中各矿物质组分的占比及种类均发生了明显的变化。一方面,随温度的升高,碳酸盐和硫酸盐发生分解反应、碱土金属和二氧化硅发生合成反应生成硅酸盐、金属铁析出、低熔点碱金属硅酸盐类转化为无定型态;另一方面,随着生物质的添加,降低了碳酸盐和硫酸盐的分解反应以及硅酸

和0.80,当 $B/A \approx 1$ 时,灰熔融特征温度出现最小值(图1),说明灰成分接近共熔物。当 $B/A \ll 1$ 时,由于四面体的高度配位,随机网络结构非常坚固,WS的酸碱比和质量酸碱比分别为0.32和0.37,表现为高的流动温度(图1)。同时,生物质灰中的高 SiO_2 和 K_2O 含量使WS分别获得了较高的 $\Delta T_{\text{FT-DT}}$ 值和较低的DT。当 $B/A \gg 1$ 时,灰的熔融特征温度取决于氧化物单体的熔融特征温度(图1)。碱酸比源于硅酸盐四面体结构,其中2个硅原子与氧原子相连^[16]。根据氧化物中氧原子的赠予能力,灰成分分类为酸性氧化物、碱性氧化物和两性氧化物。酸性氧化物(SiO_2 、 TiO_2)和两性氧化物(Al_2O_3 、 Fe_2O_3)接受氧原子并构成四面体网络结构,提高了灰熔融特征温度。碱土金属氧化物(CaO 、 MgO 和 FeO)会把2个硅原子之间的键变长,使硅酸盐网络结构变弱。碱金属氧化物(K_2O 、 Na_2O)成为硅酸盐网络结构的终端基团,破坏了网络结构的共价键,显著降低了灰熔融温度^[16]。

2.1 生物质添加对灰中矿物质组分的影响

利用HT-XRD,对还原气氛下矿物质组分的高温转化进行了试验。考虑到发电厂实际掺烧比例普遍小于15%,测试样品选择HKN、HW05(生物质掺混比例5%)和HW15(生物质掺混比例15%)。测试温度为500~1000℃,温度间隔100K。还原气氛下温度对矿物质组分的影响如图2所示。

盐的合成反应温度,硅酸盐和无定型矿物质的含量也明显变大,这些变化与原样品灰成分的差异性以及动力学因素紧密相关。

按照矿物质分组,归纳生物质的添加对矿物相的影响如下:

1) 碳酸盐

碳酸盐(主要是 CaCO_3) 在高温时的变化体现如下:①在 $500\text{ }^\circ\text{C}$, CaCO_3 含量从 45% (HKN) 减小到 36% (HW15), 这主要是由于生物质灰中的 CaCO_3 含量低。②HKN 和 HW05 中 CaCO_3 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 完成分解反应, 而 HW15 则在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 完成分解反应。导致 HW15 在较低温度完成分解的原因有两个方面:一方面, HW15 中的 CaCO_3 含量较低, 根据反应动力学, 少量的 CaCO_3 会更快的完成分解; 另一方面, CaCO_3 分解生成的 CaO 和 SiO_2 生成硅酸盐, 由于 HW15 中 SiO_2 含量相对较多, 硅酸盐的生成消耗了碳酸盐的分解产物 CaO , 促进了 CaCO_3 的分解反应向正方向转移。

2) 硫化物和硫酸盐

HKN 中的硫酸盐矿物相有无水石膏 (CaSO_4) 和芒硝 (Na_2SO_4), 生物质的添加使 HW05 和 HW15 新生成了堇青石 (K_2SO_4)。由于生物质的 K_2O 含量, 芒硝 (Na_2SO_4) 逐渐被堇青石 (K_2SO_4) 所取代。根据硫酸盐和硫化物质量分数的变化趋势可知, 一部分硫酸盐转化为硫化物, 另一部分则转变为无定型物质。

3) 单质铁和铁氧化物

单质铁和铁氧化物随温度的升高和生物质的增加变化不明显。HKN 和 HW05 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时生成少量的单质铁, 而 HW15 在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时生成, 微小的差异可能源于测试误差。从表 2 可知, HKN 和 WS 灰中 Fe_2O_3 含量分别为 7.60% 和 0.59% , WS 的添加大幅降低了 HW15 的铁含量。HT-XRD 测试是在过量还原性气体中进行, 受反应动力学的影响, 少量未被还原的铁氧化物与单质铁同时存在。

4) 简单氧化物

简单氧化物由 MgO 、 CaO 和 SiO_2 构成。在 $500\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$, 测试灰样中简单氧化物差异较小。在高温段, 灰中简单氧化物含量随生物质的添加明显减少, 而硅酸盐增多。从表 2 得出, HKN 灰中过量的 CaO 足以将全部 SiO_2 转化为硅酸盐。在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 除了转化为硅酸盐, HKN 灰分中还有 17% 的 CaO 单体存在, CaO 单体颗粒物会阻碍熔融态物质的流动性, 提高了 HKN 的 AFTs。HW15 灰分中 SiO_2 含量较高, 与更多的简单氧化物生成硅酸盐。受反应动力学制约, $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时, HW15 还有少量的 $\text{SiO}_2(1\%)$, $\text{CaO}(2\%)$ 和 $\text{MgO}(9\%)$ 还未转化为硅酸盐, 仍然以单体的形式存在。

5) 硅酸盐

由图 2 可知, 温度升高和生物质添加均会增大硅酸盐的量。如上所述, 秸秆中 SiO_2 含量高是导致高温段硅酸盐形成的主要原因。生物质的添加不仅增加了硅酸盐含量, 而且增加了硅酸盐种类。HKN 中只含有斜硅钙石 (Ca_2SiO_4) 一种硅酸盐矿物。除了斜硅钙石, HW05 中检测到镁黄长石和钙铝黄长石 ($\text{Ca}_2(\text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+})(\text{Si}^{4+}, \text{Al}^{3+})\text{SiO}_7$) 的固溶体。除了以上 3 种硅酸盐, HW15 中还检测到镁硅钙石 $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ 。生物质的添加促进了高硅含量的硅酸盐矿物的形成。从“ $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ ”二元相图(图 3)可以得到, 当 $\text{SiO}_2/(\text{SiO}_2+\text{CaO})$ 质量分数从 0.18 (HKN) 增加到 0.42 (HW15), 硅酸盐种类也发生了明显变化。在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 以下(虚线框内), 矿物相从 CaO 和 Ca_2SiO_4 (HKN) 转变为 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 CaSiO_3 (HW15), 与 HT-XRD 的测试结果相吻合。如果用 Mg 和 Al 取代硅酸盐 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 CaSiO_3 中的部分 Ca 和 Si , 就会生成 $\text{Ca}_2(\text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+})(\text{Si}^{4+}, \text{Al}^{3+})\text{SiO}_7$ 固溶体和 $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$, 验证了 HT-XRD 的测试结果, 即生物质的增加导致了固溶体的生成。

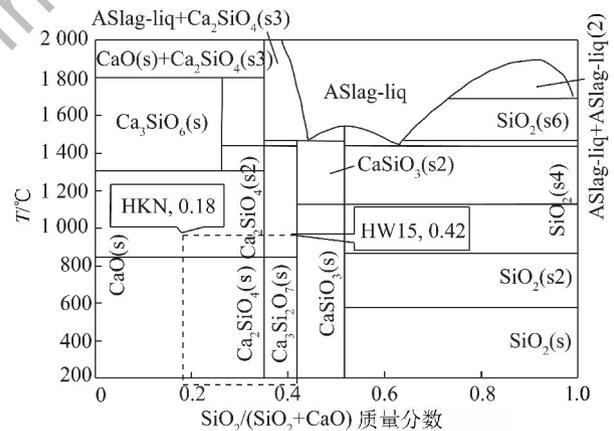


图 3 CaO-SiO_2 二元相图

Fig. 3 CaO-SiO_2 binary phase diagram

3 结 论

1) 还原气氛下, 麦秸的添加明显降低了灰的熔融特征温度, 在生物质质量分数为 50% 时 HT 和 FT 达到最低值, ST 和 DT 呈现单调的下降趋势。灰的酸碱比与其熔融特征温度密切相关, HKN ($B/A \gg 1$) 的 CaO 含量较高, 高温时未熔的 CaO 固体颗粒会阻碍熔融态物质的流动性, 明显提高了 HKN 的 FT。HW50 ($B/A \approx 1$), 灰成分接近共熔体, 具有低的熔

融温度。 $WS(B/A \ll 1)$,在高温时能够保持较完整网络结构,使具有较高的 ΔT_{FT-DT} 值,高 K_2O 含量又使 WS 中的 DT 值降低。

2)随着温度升高碳酸盐和硫酸盐发生分解反应,生成简单氧化物(CaO)。新生成的和原有的简单氧化物一起与 SiO_2 合成为硅酸盐。铁氧化物和硫酸盐被还原为单质铁和硫化物。由于动力学的原因,在 $1\ 000\ ^\circ C$,还原气氛中单质铁和铁氧化物同时存在。生物质的添加同时增加了硅酸盐的种类和硅酸盐的量, HKN 只含有斜硅钙石(Ca_2SiO_4)一种硅酸盐矿物, $HW15$ 同时含有 Ca_2SiO_4 、 $Ca_3Mg(SiO_4)_2$ 和 $Ca_2(Mg^{2+}, Al^{3+})(Si^{4+}, Al^{3+})SiO_7$ 。

参考文献(References):

[1] 毛健雄. 燃煤电站 CO_2 减排技术的探讨[J]. 分布式能源, 2017, 2(1): 35-43.
MAO Jianxiong. CO_2 emission reduction technology for coal-fired power plant[J]. Distributed Energy, 2017, 2(1): 35-43.

[2] 黄达其, 陈佳琼. 我国生物质气化发电技术应用及展望[J]. 热力发电, 2008, 37(10): 6-8.
HUANG Daqi, CHEN Jianqiong. Application and prospects of power generation technology with biomass gasification in China[J]. Thermal Power Generation, 2008, 37(10): 6-8.

[3] 李季, 孙佳伟, 郭利, 等. 生物质气化新技术研究进展[J]. 热力发电, 2016, 45(4): 1-6.
LI Ji, SUN Jiawei, GUO Li, et al. Research progress on new biomass gasification technology[J]. Thermal Power Generation, 2016, 45(4): 1-6.

[4] 徐向乾, 路春美, 张梦珠, 等. 生物质与煤共燃技术[J]. 热力发电, 2008, 37(5): 50-53.
XU Xiangqian, LU Chunmei, ZHANG Mengzhu, et al. Co-combustion technology of biomass with coal[J]. Thermal Power Generation, 2008, 37(5): 50-53.

[5] BANERJEE Amit, MISHRA P R, Mohanty Ashok, et al. Distribution of mineral species in different coal seams of Talcher coalfield and its transformation behavior at varying temperatures[J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2016, 3(2): 97-103.

[6] 胡云鹏, 程世庆, 孙鹏, 等. 生物质及其与煤掺烧的灰熔融特性研究[J]. 热力发电, 2011, 40(10): 8-12.
HU Yunpeng, CHENG Shiqing, SUN Peng, et al. Study on fusion behavior of ash from mixedly burning biomass with coal[J]. Thermal Power Generation, 2011, 40(10): 8-12.

[7] 刘蕊, 岳增武. 燃用生物质锅炉未级过热器管腐蚀原因分析

[J]. 热力发电, 2013, 42(2): 98-100.

LIU Rui, YUE Zengwu. Corrosion of TP347H final superheater on a biomass boiler[J]. Thermal Power Generation, 2013, 42(2): 98-100.

[8] WANG Zhijuan, SONG Yuanming. Adsorption properties of CFBC ash-cement pastes as compared with PCC fly ash-cement pastes[J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2016, 3(1): 62-67.

[9] MISHRA Vivek, SHARMA Mamta, Chakravarty Sanchita, et al. Changes in organic structure and mineral phases transformation of coal during heat treatment on laboratory scale[J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2016, 3(4): 418-428.

[10] SAHOO Prafulla Kumar, KIM Kangjoo, POWELL M A, et al. Recovery of metals and other beneficial products from coal fly ash: A sustainable approach for fly ash management[J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2016, 3(3): 267-283.

[11] 印佳敏, 吴占松. TP347H在生物质锅炉过热器气相条件下的腐蚀特性(II)[J]. 热力发电, 2009, 38(7): 41-45.

YIN Jiamin, WU Zhansong. Corrosion characters of TP347H steel under atmosphere of superheaters of biomassburned boilers(II)[J]. Thermal Power Generation, 2009, 38(7): 41-45.

[12] MI Jianxin, WANG Ningbo, WANG Mingfeng, et al. Investigation on the catalytic effects of AAEM during steam gasification and the resultant char reactivity in oxygen using Shengli lignite at different forms[J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2015, 2(3): 223-231.

[13] 王慧丽. 循环流化床锅炉结焦原因分析及预防措施[J]. 热力发电, 2007, 36(2): 28-30.

WANG Huili. Cause analysis of slagging in CFB boilers and preventive measures thereof[J]. Thermal Power Generation, 2007, 36(2): 28-30.

[14] 岳茂振, 王永征, 卞素芳, 等. 生物质与煤混燃过程中的腐蚀及其防治措施[J]. 热力发电, 2011, 40(5): 35-38.

YUE Maozheng, WANG Yongzheng, BIAN Sufang, et al. Corrosion in the process of mixedly burning biomass with coal and preventive measures thereof[J]. Thermal Power Generation, 2011, 40(5): 35-38.

[15] LI Haibin, YU Yu, HAN Minfang, et al. Simulation of coal char gasification using O_2/CO_2 [J]. International Journal of Coal Science & Technology 2014, 1(1): 81-87.

[16] VARGAS S, FRANSEN F J, DAM-JOHANSEN K. Rheological properties of high-temperature melts of coal ashes and other silicates[J]. Progress in Energy & Combustion Science, 2001, 27(3): 237-429.

[17] VORRES. Melting behavior of coal ash materials from coal ash composition[J]. Quaternary International, 1977, 371(2): 197-208.