

五彩湾煤在 O_2/CO_2 燃烧条件下的积灰特性

段晓丽,张彦迪,朱晨钊,杨浩,张旭,王长安,赵磊,韩涛,刘银河

(西安交通大学 动力工程多相流国家重点实验室,陕西 西安 710049)

摘要:锅炉燃用准东煤极易发生严重的受热面积灰结渣等问题,制约了新疆准东地区煤炭资源的大规模利用。在一维沉降炉燃烧与积灰试验系统上,研究了准东五彩湾煤的积灰特性,分析了稀释气体种类、 O_2/CO_2 燃烧中氧浓度对飞灰沉积的影响。结果表明:在 21% 氧浓度下,与稀释气体为 N_2 相比,稀释气体为 CO_2 时得到的沉积灰颗粒之间黏连现象不明显,积灰倾向较弱; O_2/CO_2 燃烧条件下,随着氧浓度提高,五彩湾煤的积灰倾向加重,细散灰颗粒减少,球形灰颗粒比例增加,灰颗粒的黏连现象加重。SEM-EDS 分析结果表明: O_2/CO_2 燃烧中随氧浓度的提高,沉积灰中的块状灰颗粒表面缩孔及凹坑增多,且灰颗粒表面黏附了白色细散絮状灰,Na 和 Cl 的富集加重,这是造成高氧浓度燃烧受热面积灰加剧的重要原因;稀释气体种类对五彩湾煤积灰倾向的影响研究中,稀释气体为 N_2 (空气燃烧)时,Na 和 Cl 含量明显高于稀释气体为 CO_2 (O_2/CO_2 燃烧)时的含量。此外,燃烧稀释气体为 N_2 的沉积灰中还出现了 Ca 和 S 元素的富集,高温下 CaO 与硅铝酸盐发生反应生成低温共熔体,这也是空气燃烧时积灰较 O_2/CO_2 燃烧严重的重要原因。XRD 分析结果在一定程度上佐证了 EDS 的分析结论,灰分中 $CaSO_4$ 、NaCl 等低熔点物质的富集导致了空气燃烧工况和 O_2/CO_2 高氧浓度燃烧工况积灰的加剧。燃烧的颗粒温度差异是导致 O_2/CO_2 燃烧和空气燃烧积灰特性不同的主要原因,也是造成不同氧浓度下 O_2/CO_2 燃烧积灰特性差异的主要原因。煤燃烧的颗粒温度较高时,煤粉着火、燃烧性能得到改善,更高的颗粒温度会导致烟气中出现更多的熔融灰,灰颗粒表面出现熔融相进而增强了灰表面的黏性,加剧积灰现象。

关键词:五彩湾煤; O_2/CO_2 燃烧;稀释气体;氧浓度;积灰特性

中图分类号:TQ534

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2019)02-0053-09

Ash deposition characteristics of Wucaiwan coal under the combustion condition of O_2/CO_2

DUAN Xiaoli, ZHANG Yandi, ZHU Chenzhao, YANG Hao, ZHANG Xu, WANG Chang'an, ZHAO Lei, HAN Tao, LIU Yinhe

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The boiler burning with Zhundong coal is prone to deposition and slagging problems on heat-exchanger surfaces, which severely restricts the wide utilization of coal resources in the Zhundong area of Xinjiang province. In this paper, the ash deposition characteristics of Wucaiwan coal were studied on the one-dimensional settling furnace combustion and ash accumulation test system, and the effects of dilution gas type and oxygen concentration of O_2/CO_2 combustion on fly ash deposition were analyzed. The results show that at the concentration of 21% oxygen, compared with N_2 , when the diluent gas is CO_2 , the adhesion phenomenon of the ash deposition is not obvious, and the tendency of ash accumulation is weak. Under combustion condition of O_2/CO_2 , with the rise of oxygen concentration, the ash deposition of Wucaiwan coal tends to increase and the fine ash particles gradually decrease, the proportion of spherical ash particles gradually increases, and the adhesion phenomenon of ash particles gradually increases. The results of SEM-EDS analysis illustrate that with the increase of oxy-

收稿日期:2019-01-05;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.19010503

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51576158,51506163)

作者简介:段晓丽(1994—),女,山东德州人,硕士研究生,主要研究方向为高温煤焦结构演化、锅炉积灰结渣。E-mail: 365197140@qq.com. 通讯作者:刘银河(1975—),教授,博士。E-mail: yinhelu@mail.xjtu.edu.cn

引用格式:段晓丽,张彦迪,朱晨钊,等.五彩湾煤在 O_2/CO_2 燃烧条件下的积灰特性[J].洁净煤技术,2019,25(2):53-61.

DUAN Xiaoli, ZHANG Yandi, ZHU Chenzhao, et al. Ash deposition characteristics of Wucaiwan coal under the combustion condition of O_2/CO_2 [J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(2): 53-61.



移动阅读

gen concentration in O_2/CO_2 combustion, the surface shrinkage and pits of the ash particles in the deposited ash gradually increase, the white fine floc ash adheres to the surface of the ash particles, and the enrichment of Na and Cl is gradually aggravated, which is an important reason for the intensification of ash deposition on the heating surface in the combustion with high oxygen concentration. In the influence research of dilution gas species on the ash deposition tendency of Wucuiwan coal, the element contents of Na and Cl are obviously higher when the diluent gas is N_2 (air combustion) than when the diluent gas is CO_2 (O_2/CO_2 combustion). In addition, the enrichment of Ca and S elements also occurs in the deposited ash when the combustion diluent gas is N_2 . At high temperature condition, CaO reacts with the aluminosilicate to form low-temperature eutectics, which is also an important reason why the ash deposition in air combustion is more serious than that in O_2/CO_2 combustion. The results of XRD analysis confirm the conclusion of EDS to some extent. The enrichment of low-melting substances such as $CaSO_4$ and NaCl in ash leads to the intensification of ash deposition in air combustion conditions and high oxygen concentration O_2/CO_2 combustion conditions. The difference in particle temperature of combustion is the main reason for the difference of ash deposition characteristics between O_2/CO_2 combustion and air combustion, and also is the main reason for the difference of ash deposition characteristics in O_2/CO_2 combustion under different oxygen concentrations. When the combustion temperature of coal particles is higher, the pulverized coal ignition and combustion performance are improved. The higher particle temperature causes more molten ash particles to appear in the flue gas, and the molten phase on the surface of ash particles will increase the viscosity of ash surface and aggravate the phenomenon of ash accumulation.

Key words: Wucuiwan coal; O_2/CO_2 combustion; diluent gas; oxygen concentration; ash deposition characteristics

0 引言

准东煤储量丰富,具有灰分低、着火性能优良、燃烧稳定、易于开采等优点^[1-2]。但准东煤在燃烧过程中极易出现受热面沾污问题,极大影响了锅炉的安全稳定运行^[3-5],从而制约了准东煤的大规模清洁高效利用。 O_2/CO_2 技术是一种清洁燃煤发电技术^[6-7],燃烧后烟气中 CO_2 浓度可达95%以上,可直接压缩液化进行 CO_2 捕集,显著降低 NO_x 排放水平。因此,研究准东煤空气燃烧和 O_2/CO_2 燃烧过程的积灰特性,获得准东煤在2种条件下的积灰机理,从而调整相应的积灰防控措施,对于实现准东煤的应用推广和电厂低碳低氮排放具有重要意义。

实践表明,碱金属含量较高是导致准东煤积灰结渣倾向高于其他煤种的原因之一^[3,8],此外,准东煤还呈现出高钙、高铁和高硫特征,钙/铁/硫等元素与碱金属元素之间是否存在交互作用尚不清楚,准东煤的积灰结渣机制尚不明确。Wang等^[9]研究了准东煤热解过程中钠元素释放规律,发现随着热解温度的升高,焦中水溶性钠含量显著降低而不可溶性钠含量升高。Llorente等^[10]分析了高钙煤的电站锅炉沉积灰,发现沉积物底层均有一层小颗粒覆盖,经检测主要是无水石膏、方解石、氢氧化钙和氧化钙等含钙矿物质。Su等^[11]研究铁含量对结渣影响时发现,部分高铁煤在换热壁面上形成了高铁含量的低黏度组分,该组分熔点较低,容易恶化结渣过程。李文等^[12]认为硫对结渣过程的影响因煤中硫含量差异而不同,低硫煤中析出的碱金属倾向于在飞灰颗粒表面凝结,高硫煤中碱金属倾向于形成复杂的

碱金属类硫酸盐。

研究表明, O_2/CO_2 燃烧与传统空气燃烧相比,积灰特性存在明显差异。Fryda等^[13]认为高浓度 CO_2 会引起烟气流场和灰颗粒粒径分布的改变,从而加重灰沾污情况。吴建群等^[14]研究了神华煤在不同气氛下的积灰特性,结果表明,燃烧气氛和氧气浓度都在一定程度上影响煤的积灰特性,相同氧气浓度下 O_2/CO_2 燃烧积灰倾向更严重,且积灰倾向随氧气浓度的升高而降低。然而其他学者对此有不同看法。Li等^[15]对空气与 O_2/CO_2 燃烧的积灰特性进行比较,发现 O_2/CO_2 燃烧会降低煤的积灰倾向。因此,对于 O_2/CO_2 燃烧的积灰特性研究尚有分歧,需进一步深入研究。本文以准东五彩湾煤为研究对象,对五彩湾煤在 O_2/CO_2 燃烧条件的积灰特性进行研究,并与空气燃烧条件的积灰特性进行对比,得到稀释气体种类和 O_2/CO_2 燃烧中氧气浓度对于准东煤积灰特性的影响,阐明 O_2/CO_2 燃烧条件下灰沉积机制,为解决准东煤换热面沾污问题提供理论依据,并推动准东煤 O_2/CO_2 燃烧技术的发展。

1 试验

1.1 煤质分析

试验采用中国新疆准东地区五彩湾煤,工业分析、元素分析、灰成分分析及灰熔融特性分析见表1~3。可知,五彩湾煤灰分较低,仅有6.30%。五彩湾煤灰中 Na_2O 含量高于常见煤种,达到6.08%;煤灰中 Fe_2O_3 、 SO_3 和 CaO 含量分别为11.60%、21.65%和27.53%,具有高铁、高硫、高钙特性。

表 1 试验煤样的工业分析和元素分析
Table 1 Proximate and ultimate analysis of coal

工业分析/%				元素分析/%				
M_{ad}	V_{ad}	A_{ad}	FC_{ad}	C_{ad}	H_{ad}	O_{ad}	N_{ad}	$S_{t,ad}$
13.05	26.39	6.30	54.26	65.77	2.77	10.96	0.49	0.66

表 2 试验煤样灰成分分析
Table 2 Ash composition analysis of coal

灰成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
含量/%	17.08	6.99	0.61	11.60	27.53	7.42	0.46	6.08	21.65

表 3 煤样灰熔融特性
Table 3 Ash fusion temperatures of coal

变形温度/℃	软化温度/℃	半球温度/℃	流动温度/℃
1 320	1 330	1 340	1 350

1.2 试验仪器及方法

试验装置为一维高温沉降炉积灰系统,如图 1 所示。采用空气条件和 O₂/CO₂ 条件燃烧并利用取样探针采集灰样。燃烧过程中保持给粉量为 300 mg/min,炉膛温度为 1 400 ℃,取样处烟气温为 900 ℃,积灰取样探针壁温为 600 ℃,取样时长为 60 min,每个工况重复 3 次。采用扫描电子显微镜-能谱分析仪(SEM-EDS)和 X 射线衍射仪(XRD)对获得的沉积灰样进行微观形貌观察和物相组成分析。

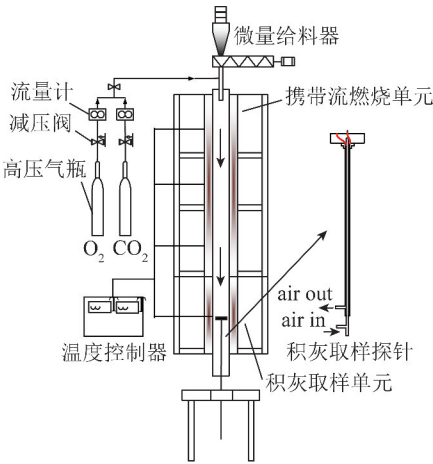


图 1 沉降炉试验系统与沉积灰取样探针

Fig. 1 Sedimentation furnace experimental system and deposition ash sampling probe

2 结果与分析

2.1 稀释气体种类对积灰特性的影响

2.1.1 对煤灰沉积倾向的影响

本文采用沉积倾向指数^[13]对不同燃烧气氛下

灰沉积倾向进行定量比较。沉积倾向指数 $DP = m_{dep}/m_{ash}$, 其中 m_{dep} 为试验时间段内(60 min)在积灰探针上收集到的沉积灰质量, m_{ash} 为对应沉积时间内给煤中灰的总质量。DP 值越大,表示该工况越易于发生灰沉积。图 2 对比了 21% 氧浓度稀释气体为 CO₂(O₂/CO₂ 燃烧)和稀释气体为 N₂(空气燃烧)条件下 DP 值的变化。由图 2 可知,21% 氧浓度下,稀释气体为 CO₂ 时的 DP 值明显低于稀释气体为 N₂ 时,即 O₂/CO₂ 燃烧条件降低了该煤种的积灰倾向,这与 Li 等^[15]得到的结论一致。

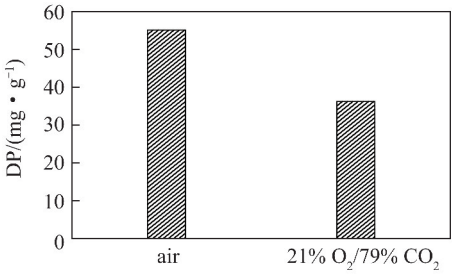


图 2 不同稀释气体条件下的灰沉积倾向
Fig. 2 Ash deposition tendency under different dilution gas conditions

2.1.2 对煤灰微观形貌及元素组成的影响

图 3 对比了 21% 氧浓度下稀释气体为 CO₂(O₂/CO₂ 燃烧)和稀释气体为 N₂ 时(空气燃烧)的沉积灰微观形貌。由图 3 可知,2 种燃烧条件得到的沉积灰均以球形和块状 2 种形态为主,灰颗粒间有细散灰存在。空气燃烧条件下得到的沉积灰灰颗粒间隙有少量细小碎散灰,灰颗粒之间黏连明显。与空气燃烧条件下得到的沉积灰相比,O₂/CO₂ 燃烧条件下得到的沉积灰中灰颗粒间存在大量细散灰,灰颗粒间的黏连不明显。

对空气燃烧条件下得到的沉积灰进行整体和局部灰颗粒 EDS 能谱分析,得到沉积灰的元素组成如图 4 所示。由图 4 可知,五彩湾煤在空气条件下燃烧得到的沉积灰(区域 001)以 O、Ca、Na、Al、Si、S 和

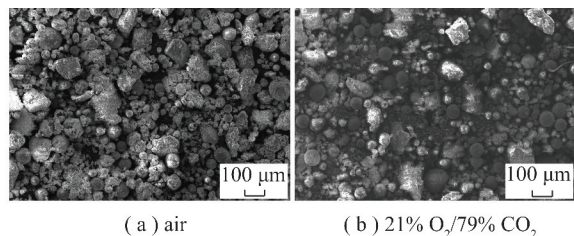
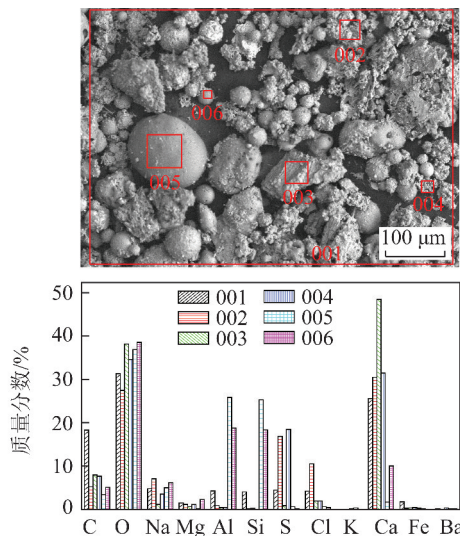


图3 稀释气体种类对五彩湾煤沉积灰微观形貌的影响

Fig. 3 Effect of dilution gas types on micro-morphology of deposition ash of Wucuiwan coal

Cl 等元素为主,且其中 O 和 Ca 含量最高,Mg 和 Fe 在沉积灰中的含量相对较少。沉积灰中光面球形颗粒和光面椭球颗粒较少,多数灰颗粒相互黏连。光面椭球颗粒(区域 005)富集 Al、Si、Na 和 O,含有少量 Ca,光面球形颗粒(区域 006)富集 Al、Si、Ca、Na 和 O,这些富含 Na、Ca 元素的矿物质主要为钙钠硅铝酸盐,推知其为长石类矿物质,由于熔点低,在五彩湾煤燃烧高温条件下熔融,随烟气下落、降温过程中在表面张力作用下团聚成灰球或圆润的椭球颗粒。不规则灰(区域 002)出现了 Ca、S、Na、Cl 和 O 元素的富集,而细散灰(区域 004)主要组成元素为 O、S 和 Ca,此外还具有较高含量的 Cl 和 Na,推测细散灰的主要组成成分是 CaSO_4 和 NaCl ,不规则灰是由大量细散灰相互黏连而成。杨明等^[16]研究了新疆准东煤中碱金属的赋存形态,发现水溶性钠占多数,含量达 45%;Wang 等^[17]对新疆准东煤 Na 和 Ca 的挥发、冷凝规律进行研究,发现 Na_2SO_4 和 CaSO_4 冷凝、沉积对尾部受热面的飞灰沉积、结渣沾污影响显著,800~1 000 °C 时,Na 主要以原子、氧化物和氯化物的形式释放,且以 NaCl 形式释放的 Na 约占 Na 总释放量的 50%,当温度继续升高至超过 1 000 °C 时,部分碱金属和碱土金属以硫酸盐形式释放,冷凝和沉积在换热管表面。Ca 元素是形成低温共熔体的重要物质^[18],当煤灰中氧化钙形成硫酸钙后会大幅降低煤灰熔点^[19]。因此,在五彩湾煤燃烧过程中,Na 的氯化物、硫酸盐在积灰探针表面遇冷凝结,增强了探针表面黏性,煤灰中 CaO 与烟气中 SO_2 反应生成了 CaSO_4 ,降低了煤灰熔点,并被探针表面捕捉。对于沉积灰中具有糙面的块状灰颗粒(区域 003),以 O 和 Ca 元素为主,其含量达 85% 以上,此外还有少量的 Na 和 Cl 元素,五彩湾煤燃烧过程中一方面 CaO 发生硫酸盐化生成 CaSO_4 ,另一方面以难熔的 CaO(熔点为 2 580 °C)存在,可推测块状灰颗粒是 CaO 被 NaCl 捕捉黏结形成的。

对 21% 氧浓度下稀释气体为 CO_2 时(O_2/CO_2 燃烧)得到的沉积灰进行整体和局部 EDS 能谱扫描

图4 21% 氧浓度下稀释气体为 N_2 时(空气燃烧)

沉积灰元素组成

Fig. 4 Elemental composition of deposition ash under N_2 dilution gas at 21% oxygen concentration (air combustion)

得到其元素组成如图 5 所示。由图 5 可见,五彩湾煤在 O_2/CO_2 燃烧条件下得到的沉积灰以 O、Ca、Fe、Si 和 Al 等元素为主,且其中 O 和 Ca 含量最高,Fe、Al 和 Si 含量次之。灰样主要有黑色球形灰颗粒、灰白色球形灰颗粒、块状不规则灰颗粒及细散絮状灰颗粒 4 种不同形态。黑色球形灰颗粒(区域 010 和 012)主要富集 O、Al、Si、Ca、Na 和 Mg 元素,灰中物质主要以硅铝酸盐即长石存在,长石类矿物质熔点低,在高温燃烧过程中熔融,随烟气下落、降温过程中在表面张力的作用下团聚成灰球;Fe 主要富集在灰白球颗粒中(区域 009),Fe 和 O 含量达 80% 以上,可推测灰白球颗粒主要为铁的氧化物,此外灰白球颗粒中还存在少量的 Ca、Na、Al 和 Si 元素;灰样中大量存在的粉尘状灰颗粒(区域 011)主要成分为 Ca 和 O,高温燃烧过程中,一部分含碱土金属的化合物在高温下分解,随着烟气温度降低发生团聚,在灰颗粒表面沉积或直接在探针表面沉积;沉积灰中疏松、具有粗糙表面的块状灰颗粒(区域 008)以 O、Na、Al、Si 和 Ca 为主,则灰中物质主要以钙钠硅铝酸盐(即长石)存在,由于长石类矿物质熔点较低,高温燃烧过程中,长石发生熔融并黏结,捕捉烟气中难熔的硅铝酸盐而形成区域 008 的结构。灰样中光面块状灰颗粒(区域 013)中富集 Si、O,2 种元素含量达 80%,可推测该物质的主要成分为石英。

图 6 给出了 21% 氧浓度 2 种稀释气体下沉积灰的 EDS 整体扫描结果对比,区域 001 为稀释气体为 N_2 (空气燃烧)时的沉积灰样扫描区域,区域 007

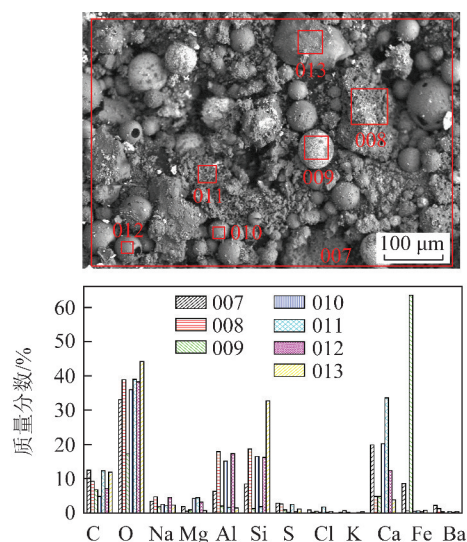


图 5 21% 氧浓度下稀释气体为 CO_2 时 (O_2/CO_2 燃烧) 沉积灰元素组成

Fig. 5 Elemental composition of deposition ash under CO_2 dilution gas at 21% oxygen concentration (O_2/CO_2 combustion)

为稀释气体为 CO_2 (O_2/CO_2 燃烧) 时的沉积灰样扫描区域。由图 6 可知, 稀释气体为 N_2 (空气燃烧) 时, Na、Cl、Ca 和 S 元素含量明显高于稀释气体为 CO_2 (O_2/CO_2 燃烧) 时。结合图 2 中 2 种稀释气体燃烧时灰沉积倾向的差异分析, 可推测 NaCl 和 $CaSO_4$ 是造成空气燃烧条件积灰加剧的主要原因。

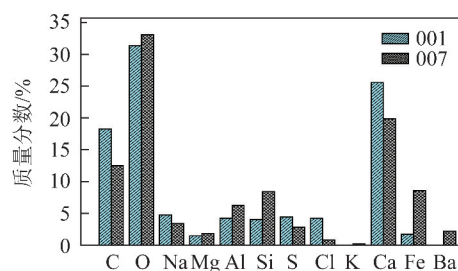


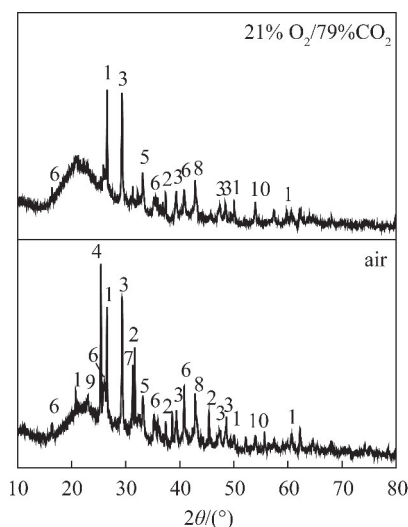
图 6 2 种稀释气体下沉积灰的元素含量

Fig. 6 Elemental content of deposited ash under two kinds of dilution gases

2.1.3 对煤灰矿物质赋存形态的影响

五彩湾煤在 21% 氧浓度下稀释气体为 N_2 时 (空气燃烧) 以及稀释气体为 CO_2 时 (O_2/CO_2 燃烧) 得到积灰样的 XRD 衍射图谱如图 7 所示。由图 7 可知, 21% 氧浓度下不同稀释气体燃烧得到的沉积灰样 X 射线衍射谱图基本一致。不同燃烧条件下得到的积灰主要矿物质为 SiO_2 、NaCl、 $CaCO_3$ 、 $CaSO_4$ 、 Fe_2O_3 、莫来石、钙长石、霞石、CaO、MgO。21% 氧浓度下, 稀释气体为 N_2 时 (空气气氛) 制得灰样中含有 $CaSO_4$ 、钙长石、NaCl、霞石等, 这些都是熔点较低的矿物质, 这与 EDS 结论一致。

对于五彩湾煤, 21% 氧浓度下, 稀释气体为 CO_2



1— SiO_2 ; 2—NaCl; 3— $CaCO_3$; 4— $CaSO_4$; 5— Fe_2O_3 ; 6—莫来石; 7—钙长石; 8—MgO; 9—霞石; 10—CaO

图 7 2 种稀释气体下灰样 X 射线衍射 (XRD) 结果

Fig. 7 X-ray diffraction (XRD) results of ash samples under two kinds of dilution gases

时 (O_2/CO_2 燃烧) 煤灰颗粒之间黏连较轻, 且沉积灰样中没有出现 $CaSO_4$ 、钙长石、NaCl 等熔点较低的矿物质, 这也是 O_2/CO_2 条件下积灰较空气条件下积灰轻微的主要原因。

2.2 O_2/CO_2 条件下氧浓度对积灰特性的影响

2.2.1 对煤灰沉积倾向的影响

五彩湾煤 O_2/CO_2 燃烧条件下不同氧气浓度时 DP 变化如图 8 所示。由图 8 可知, 随着氧浓度的升高, DP 值呈增大趋势。

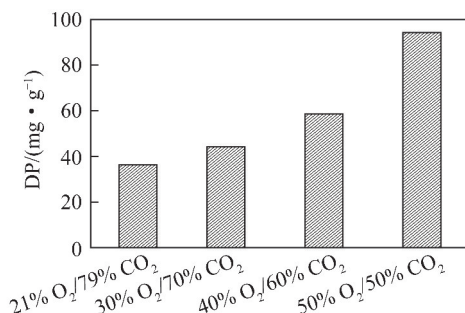


图 8 O_2/CO_2 条件不同氧浓度下的灰沉积倾向

Fig. 8 Tendency of ash deposition under different oxygen concentrations in O_2/CO_2 conditions

2.2.2 对煤灰微观形貌及元素组成的影响

五彩湾煤 O_2/CO_2 燃烧条件沉积灰的整体形貌随氧浓度的变化如图 9 所示。由图 9 可知, 不同氧浓度下沉积灰颗粒主要有灰白灰球、黑色灰球、块状灰和细散灰颗粒 4 种不同形态。随着氧浓度升高, 细散灰颗粒逐渐减少, 当氧浓度增至 50% 时, 沉积灰中已观察不到细散灰; 球形灰颗粒所占比例随氧浓度的增大而增大, 且灰颗粒间黏连严重。

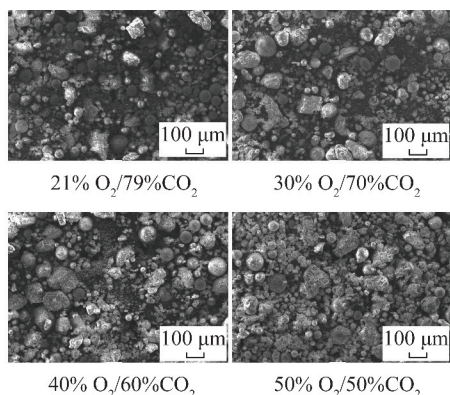


图9 O_2/CO_2 燃烧条件下氧浓度对沉积灰微观形貌的影响

Fig. 9 Effect of oxygen concentration on the micro-morphology of deposition ash under O_2/CO_2 combustion conditions

O_2/CO_2 燃烧条件下不同氧浓度下得到的沉积灰中块状灰颗粒局部形貌如图10所示。由图10可知,随着氧浓度的升高,沉积灰中的块状灰颗粒表面缩孔及凹坑逐渐增多,且灰颗粒表面黏附了白色细散絮状灰。

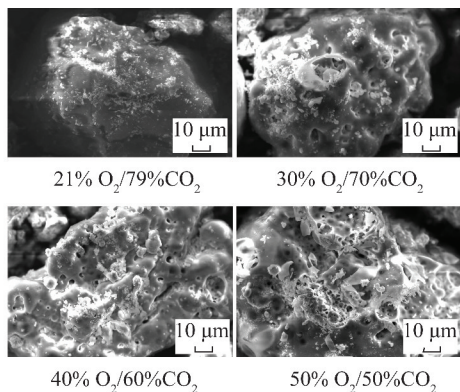


图10 O_2/CO_2 燃烧条件下氧浓度对沉积灰局部微观形貌的影响

Fig. 10 Effect of oxygen concentration on local micromorphology of deposition ash under O_2/CO_2 combustion conditions

对沉积灰整体(区域001)进行EDS能谱扫描得到沉积灰的元素组成如图11所示。由图11可知,五彩湾煤在 O_2/CO_2 燃烧条件下不同氧浓度所得灰样的主要组成元素为Na、Al、Si、S、Cl、Ca和Fe,但其相对含量存在差异。随着氧浓度的升高,Na、Cl元素的富集越来越明显,这是由于氧浓度增大,颗粒温度逐渐升高,熔融程度加剧,有利于颗粒捕捉烟气中的碱金属,但通过2种元素质量比可以发现,Na在沉积灰中有除NaCl以外的其他赋存形态;Al元素在燃烧过程中一般很难气化,实际含量基本不变,但图11中其含量随氧浓度升高呈现出先降低后升高的趋势,主要归因于其他无机元素含量的变化;S、Ca两种元素含量呈现出相同的变化规律;Fe元素

在氧气浓度较低时含量较高,随氧浓度升高,其含量先下降后逐渐升高。

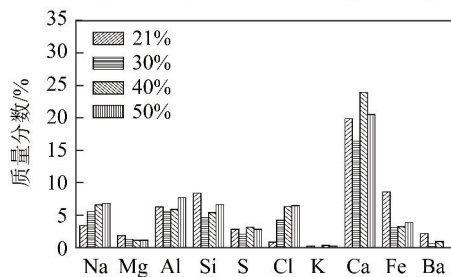
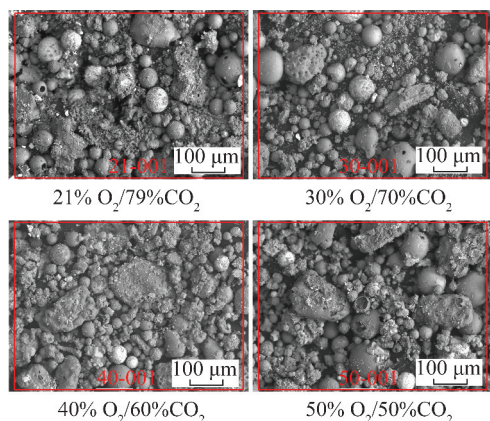


图11 O_2/CO_2 燃烧条件下氧气浓度对沉积灰元素组成的影响(区域001)

Fig. 11 Effect of oxygen concentration on elemental composition of deposition ash under O_2/CO_2 combustion conditions (area 001)

由图10、11可知,灰样主要由5种不同形貌特征和亮暗程度的颗粒组成:光面块状不规则灰颗粒、糙面且质地疏松的块状不规则灰颗粒、灰白色灰球、深灰色灰球以及细散絮状灰,且不同形态的灰颗粒数量存在较大差异。为了研究沉积灰元素组成变化与不同形态灰颗粒数量变化之间的关系,对沉积灰中不同形态的灰颗粒(区域001~005)进行局部EDS能谱扫描,得到其元素组成如图12所示。

由图12可知,光面块状不规则灰颗粒(区域001)主要成分为Si,其他元素含量非常少,由此推知,此种块状颗粒主要成分为具有高熔点(1700℃)的石英;糙面且质地疏松的块状不规则灰颗粒(区域002)以Al、Si为主,此外含有少量的Na、Ca,由此可推知这类灰颗粒以硅铝酸盐为主,具有较大的粒径尺寸和不规则的形状;灰白色球形颗粒(区域003)主要成分为Fe,其他元素含量很低,由此推知此类灰颗粒主要是Fe的氧化物,图9显示当氧浓度为21%时,沉积灰中灰白色球形颗粒明显较多,这与图11中沉积灰元素组成分析中Fe元素含量最高一致;沉积灰中深灰色球形颗粒(区域004)表面光滑,元素组成以Al、Si、Ca为主,含有少量Na、Fe

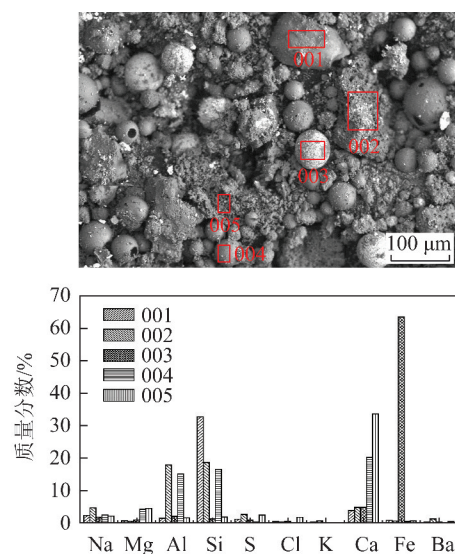


图 12 沉积灰中不同形态灰颗粒的元素组成

Fig. 12 Elemental composition of different ash particles of deposition ash

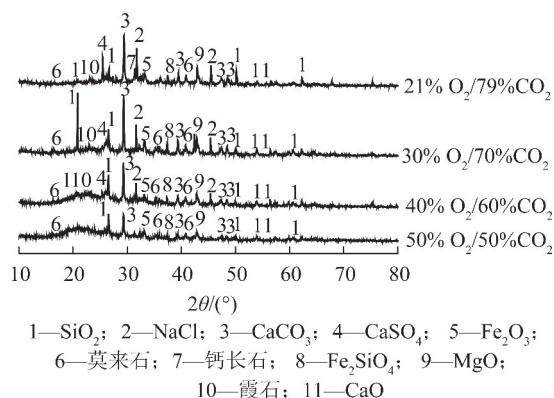
元素, Fe、Na、Ca 与硅铝酸盐在高温下反应生成具有较低熔点的低温共熔体, 液态共熔体在随烟气下降过程中, 在自身表面张力的作用下团聚成灰球; 沉积灰中的细碎絮状灰(区域 005)主要成分为 Ca, 其他元素含量非常低, 由此推知, 此种细碎灰的主要成分为 CaO, 结合前文分析可知, 煤中 Ca 主要有 2 种去处, 一是高温下 Ca 与硅铝铁钠等发生化学反应生成低温共熔体, 二是以氧化态的形式在积灰壁面凝结为细碎颗粒物。

2.2.3 对煤灰矿物质赋存形态的影响

五彩湾煤在 O_2/CO_2 燃烧条件下不同氧浓度时得到沉积灰样的 XRD 图谱如图 13 所示。由图 13 可知, 不同氧浓度下得到的沉积灰样 X 射线衍射谱图基本一致, 沉积灰的主要矿物质为 SiO_2 、 $NaCl$ 、 $CaCO_3$ 、 $CaSO_4$ 、 Fe_2O_3 、莫来石、钙长石、霞石、 CaO 、 MgO 和 Fe_2SiO_4 。

O_2/CO_2 燃烧条件下, 随着氧浓度升高, 灰样中 $CaCO_3$ 的衍射峰强度整体呈增强趋势, 这说明灰样中 $CaCO_3$ 含量逐渐升高; 灰样中 $CaSO_4$ 、 $NaCl$ 的衍射峰强度也逐渐增强, 同样说明 $CaSO_4$ 、 $NaCl$ 含量逐渐升高; 当氧气浓度增加至 50% 时, 灰样中出现钙长石的衍射峰; SiO_2 的衍射强度逐渐降低推测其含量逐渐降低。NaCl 具有较强的黏附性, 沉积在灰样表面, 加强了灰颗粒之间的黏连和对烟气中飞灰的捕捉, 因此, 灰样中 NaCl 增多容易造成积灰加剧; 钙长石主要来自于煤中的方解石, 方解石 ($CaCO_3$) 高温发生分解反应生成 CaO, CaO 与莫来石以及偏高岭土反应生成钙长石; 霞石熔点为 1 050 $^{\circ}C$, 是一

种钠硅铝酸盐, 该物质遇到 Ca 和 Fe 后, 会与这 2 种元素反应生成无定型的玻璃体, 大幅降低熔融温度的同时, 增大了颗粒黏附力进而加重受热面的积灰结渣^[20-21], 从衍射图谱上可知峰线在 $20^{\circ} \sim 30^{\circ}$ 显示出比较明显的“馒头峰”, 这是由于所测物质中含无定型的玻璃体, XRD 不能分辨检测, 衍射峰线出现很高的背底, 形成所谓的“馒头峰”。玻璃体的出现被认为是煤燃燃烧结渣的重要原因, 玻璃态本身具有比较强的黏附性, 结构致密, 会使煤灰熔融温度降低, 加重燃煤结渣^[22]。

图 13 O_2/CO_2 燃烧条件不同氧浓度时灰样 X 射线衍射 (XRD) 结果Fig. 13 X-ray diffraction (XRD) of ash samples under different oxygen concentrations in O_2/CO_2 combustion conditions

2.3 五彩湾煤 O_2/CO_2 燃烧条件下灰沉积机制

空气和 21% $O_2/79\% CO_2$ 条件下, 煤粉颗粒首先发生燃烧反应, 燃烧成灰后发生飞灰沉积过程, 但 2 种不同燃烧方式仍存在差异, 原因在于烟气中主要稀释气体的性质差异, 即 N_2 和 CO_2 物理化学性质的不同。相同氧气浓度下, O_2 在 CO_2 中的扩散速率只有 N_2 下的 77%, O_2/CO_2 气氛下, O_2 在 CO_2 中较低的扩散速率导致碳消耗速率降低, 产生的热量较空气条件下少, 因此, 相同氧气浓度下 O_2/CO_2 燃烧绝热火焰温度、理论燃烧温度低于空气燃烧; 由于 CO_2 的摩尔比热容高于 N_2 , O_2/CO_2 气氛下的火焰传播速度较空气条件下低得多^[23], CO_2 的热扩散率约为 N_2 的 64%; 因此 O_2/CO_2 气氛下的烟气局部温度低于空气条件。氧气浓度高, 颗粒温度高; CO_2 热容大, 相同氧浓度下燃烧的颗粒温度低于 N_2 氛围^[24]。相同氧浓度情况下, 空气条件燃烧反应更为剧烈, 燃烧特性显著增强, 焦炭及内外矿物质破碎、磨损加剧, 飞灰中小粒径灰份额会增大, 小粒径灰颗粒更容易被捕捉形成沉积灰层, 大粒径灰颗粒由于冲刷而容易脱落沉积灰层; 空气燃烧条件下由于较高的理论燃烧温度、绝热火焰温度以及较高的局部

烟温,使煤灰中更容易出现液相灰,液相灰的增多会捕捉烟气中更多的难熔灰分;此外,空气条件下较高的温度会使颗粒表面出现部分熔融相,增强了灰颗粒表面的黏附性,加剧了灰颗粒之间的黏连、团聚进而导致积灰加剧。

O_2/CO_2 气氛下,随着 O_2 浓度的升高,煤粉着火、燃烧性能得到改善,绝热火焰温度提高,火焰传播速度变快,炉膛整体温度提高,更高的温度会导致烟气中出现更多的熔融灰,液相灰的增多会捕捉烟气中更多的难熔灰分;随着氧浓度升高燃烧反应更为剧烈,焦炭及内外矿物质破碎、磨损加剧,飞灰中小粒径灰份额会增大;较高的温度会使更多的颗粒表面出现部分熔融而增强灰颗粒表面的黏附性,加剧了灰颗粒之间的黏连,导致最终形成的沉积灰中大块灰颗粒增多,上述现象的出现都会导致积灰的加剧。

3 结 论

1) 稀释气体种类影响五彩湾煤的积灰特性。相同氧浓度下,稀释气体为 CO_2 (O_2/CO_2 燃烧) 时的灰沉积倾向低于稀释气体为 N_2 (空气燃烧) 条件,即 O_2/CO_2 燃烧减弱了对流换热面的积灰情况,且 O_2/CO_2 燃烧条件下得到的沉积灰颗粒间隙较明显,黏连现象较弱。

2) 在 O_2/CO_2 燃烧条件下,随着氧浓度的增大,五彩湾煤的积灰倾向加重,且 Na 和 Cl 元素的富集越来越明显。

3) 不同燃烧条件导致不同的炉膛温度场,温度是导致 O_2/CO_2 燃烧和空气燃烧积灰特性不同的主要原因,也是不同氧浓度下 O_2/CO_2 燃烧积灰特性差异的主要原因。当煤颗粒燃烧温度较高时,煤粉着火、燃烧性能得到改善,更高的温度会导致烟气中出现更多的熔融灰,灰颗粒表面出现熔融相进而增强了灰表面的黏性。

参考文献 (References):

- [1] 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.
ZHANG Shouyu, CHEN Chuan, SHI Dazhong, et al. Situation of combustion utilization of high sodium coal[J]. Proceedings of the CSEE, 2013, 33(5):1-12.
- [2] 严陆光,夏训诚,吕绍勤,等. 大力推进新疆大规模综合能源基地的发展[J]. 电工电能新技术,2011,30(2):1-7.
YAN Luguang, XIA Xuncheng, LYU Shaoqin, et al. Great promotion of development of large scale integrative energy base in Xinjiang[J]. Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy, 2011, 30(2):1-7.
- [3] SONG G, SONG W, QI X, et al. Transformation characteristics of sodium of Zhundong coal combustion/gasification in circulating fluidized bed[J]. Energy & Fuels, 2016, 30(4):3473-3478.
- [4] LI J, ZHU M, ZHANG Z, et al. Characterisation of ash deposits on a probe at different temperatures during combustion of a Zhundong lignite in a drop tube furnace[J]. Fuel Processing Technology, 2016, 144:155-163.
- [5] ZHOU B, ZHOU H, WANG J, et al. Effect of temperature on the sintering behavior of Zhundong coal ash in oxy-fuel combustion at atmosphere[J]. Fuel, 2015, 150:526-537.
- [6] WALL T F. Combustion processes for carbon capture[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2007, 31(1):31-47.
- [7] TOFTEGAARD M B, BRIX J, JENSEN P A, et al. Oxy-fuel combustion of solid fuels[J]. Progress in Energy & Combustion Science, 2010, 36(5):581-625.
- [8] YANG T, WANG X, TAN H, et al. Existence and release of sodium in Zhundong coal: Effects of treating temperature and silica additives[J]. International Journal of Oil Gas & Coal Technology, 2016, 11(1):63-74.
- [9] WANG C A, XI J, WANG Y, et al. Release and transformation of sodium during pyrolysis of Zhundong coals[J]. Journal of the Energy Institute, 2016, 89(1):48-56.
- [10] LLORENTE M J F, GARCÍA J E C. Comparing methods for predicting the sintering of biomass ash in combustion[J]. Fuel, 2005, 84(14):1893-1900.
- [11] SU S, POHL J H, HOLCOMBE D, et al. Slagging propensities of blended coals[J]. Fuel, 2001, 80(9):1351-1360.
- [12] 李文,白进. 煤的灰化学[M]. 北京:科学出版社,2013.
- [13] FRYDA L, SOBRINO C, GLAZER M, et al. Study of ash deposition during coal combustion under oxyfuel conditions[J]. Fuel, 2012, 92(1):308-317.
- [14] 吴建群,于敦喜,曾宪鹏,等. 富氧燃烧条件下神华煤灰的沉积特性[J]. 工程热物理学报,2013,34(9):1767-1770.
WU Jianqun, YU Dunxi, ZENG Xianpeng, et al. Ash deposition in oxy-fuel combustion of Shenhua coal[J]. Journal of engineering thermophysics, 2013, 34(9):1767-1770.
- [15] LI G, LI S, DONG M, et al. Comparison of particulate formation and ash deposition under oxy-fuel and conventional pulverized coal combustions[J]. Fuel, 2013, 106(4):544-551.
- [16] 杨明,陈明华,谷红伟. 逐级提取法研究新疆高钠煤中碱金属赋存形态[J]. 煤质技术,2014(6):8-11.
YANG Ming, CHEN Minghua, GU Hongwei. Study on the occurrence of alkali metals in high sodium Xinjiang coal by sequential chemical extraction[J]. Coal Quality Technology, 2014(6):8-11.
- [17] WANG X, XU Z, WEI B, et al. The ash deposition mechanism in boilers burning Zhundong coal with high contents of sodium and calcium: A study from ash evaporating to condensing[J]. Applied Thermal Engineering, 2015, 80:150-159.
- [18] NUNES L J R, MATIAS J C O, CATAL O J P S. Biomass combustion systems: A review on the physical and chemical properties of the ashes[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2016, 53(15):235-242.

- [19] SHAO Y, XU C, ZHU J, et al. Ash deposition in co-firing three-fuel blends consisting of woody biomass, peat, and lignite in a pilot-scale fluidized-bed reactor[J]. Energy & Fuels, 2011, 25(7):2841-2849.
- [20] 李帆, 邱建荣, 郑瑛, 等. 混煤煤灰在加热过程中矿物质行为研究[J]. 燃料化学学报, 1997(5):400-403.
LI Fan, QIU Jianrong, ZHENG Ying, et al. Study on behavior of minerals in blended coal ash during heating process[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1997(5):400-403.
- [21] 李帆, 邱建荣, 郑瑛, 等. 煤燃烧过程矿物质行为研究[J]. 工程热物理学报, 1999, 20(2):258-260.
LI Fan, QIU Jianrong, ZHENG Ying, et al. Study on behavior of mineral matters in coal ash during burning process[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 1999, 20(2):258-260.
- [22] 孟建强. 准东煤燃烧及结渣特性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- [23] 王长安, 车得福. O_2/CO_2 燃烧技术研究进展 1: 燃烧与传热特性[J]. 热力发电, 2011, 40(5):10-14, 19.
WANG Chang'an, CHE Defu. Progress in research of O_2/CO_2 combustion technology I: Combustion and heat transfer behavior[J]. Thermal Power Generation, 2011, 40(5):10-14, 19.
- [24] LIU Yinhe, MANFRED Geier, ALEJANDRO Molina, et al. Pulverized coal stream ignition delay under conventional and oxy-fuel combustion conditions[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2011, 5(S1):36-46.