

doi:10.11918/j.issn.0367-6234.2015.07.013

过量空气系数对准东煤结渣特性的影响

吴江全¹, 孟建强², 严泰森¹, 吴士强³, 孙绍增¹, 秦 明¹, 赵义军¹

(1.哈尔滨工业大学 燃煤污染物减排国家工程实验室, 150001 哈尔滨; 2. 中国船舶重工集团公司, 201108 上海;
3. 广东省特种设备检测研究院顺德检测院, 528300 广东 顺德)

摘 要: 为深入认识准东煤的结渣特性,改善燃用准东煤的锅炉结渣问题,采用多反应控制段携带流反应器模拟真实煤粉锅炉中的空气分级燃烧情况,研究空气分级条件下过量空气系数对准东煤结渣特性的影响规律.采用 XRD 与 SEM-EDX 对灰渣在高温条件下的熔融特性与微观形貌进行分析,并取灰样分析其燃尽率.实验结果表明:准东煤在炉膛温度为 1 250 ℃ 时具有很好的燃尽效果,燃尽率达到 99% 以上.过量空气系数在 0.7~1.2 时对燃尽效果影响不明显.随着主燃区过量空气系数的升高,莫来石含量逐渐增大,结渣逐渐减轻;灰渣中 Si、Fe、Na 富集明显,Al 含量较低,结渣较强;主燃区过量空气系数较低时,灰中铁的硅铝酸盐容易形成低温共熔体,导致结渣加重.为避免严重结渣应该使主燃区过量空气系数大于 0.7,同时可以通过掺配含铁量较低的煤来减轻准东煤的结渣.

关键词: 准东煤; 结渣; 空气分级; 过量空气系数; XRD

中图分类号: TQ534 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2015)07-0078-06

Effect of excess air ratio on slagging characteristics of Zhundong coal

WU Jiangquan¹, MENG Jianqiang², YAN Taisen¹, WU Shiqiang³, SUN Shaozeng¹, QIN Ming¹, ZHAO Yijun¹

(1.National Engineering Laboratory for Reducing Emissions from Coal Combustion, Harbin Institute of Technology, 150001 Harbin, China; 2.China Shipbuilding Industry Corporation, 201108 Shanghai, China; 3.Shunde Inspection and Research Institute of Guang Dong Special Equipment Inspection and Research Institute, 528300 Shunde, Guangdong, China)

Abstract: For a better understanding of slagging characteristics of Zhundong coal and solving its slagging problem, entrained flow reactor with multiple reaction segments was used to simulate air staging combustion condition in PC boiler. The slagging characteristics of Zhundong coal in various excess air ratio conditions was investigated, the morphology and melting characteristics and its burnout rate were analyzed using SEM-EDX and XRD. The results show that the burnout rate of Zhundong coal is more than 99% at 1 250 ℃, and the influence of excess air ratio ranging from 0.7 to 1.0 on the char burnout is not obvious. With the excess air ratio increasing in the primary zone, the content of mullite increases, while the slagging characteristic reduces gradually. The Si, Fe, Na are enrich in slagging, while the content of Al is lower, and slagging is more serious. The aluminosilicate of iron is easy to form low temperature eutectic under lower excess air ratio, and it will cause slagging seriously. Therefore, the excess air ratio of the primary zone should be above 0.7 to avoid slagging seriously, and combustion mixed with low iron coal will reduce slagging of Zhundong coal.

Keywords: Zhundong coal; slagging; air staging; excess air ratio; XRD

为安全利用准东煤^[1-2],许多学者对准东煤的特性进行了相关研究.Zhu 等^[3]研究了准东煤热解焦的化学结构特征.王学斌等^[4]研究了燃用

准东煤锅炉中灰的沉积机理.郭烈锦等^[5]研究了准东煤超临界水气化动力学特征.Wang 等^[6], Zhang 等^[7]研究了准东煤燃烧过程中钠的释放和形态转化.周浩等^[8]研究了富氧燃烧条件下温度对准东煤灰烧结特性的影响.杨忠灿等^[9]结合燃烧试验台中准东煤的着火、燃尽、结渣等特性,提出准东煤掺混燃烧及锅炉选型的条件.赵庆庆等^[10]对 4 种典型的准东煤样添加 CaO、Al₂O₃、

收稿日期: 2015-04-29.

基金项目: 国家自然科学基金创新研究群体科学基金(51421063).

作者简介: 吴江全(1963—),男,教授级高工;

孙绍增(1963—),男,教授,博士生导师.

通信作者: 孙绍增, sunsz@hit.edu.cn.

SiO₂, 利用 SiO₂-CaO-Al₂O₃ 三元系统相图分析了准东煤结渣倾向。周永刚等^[11] 采用沉降炉研究了不同温度下准东煤的结渣特性。

目前大容量电站煤粉锅炉多采用空气分级燃烧^[12], 而空气分级燃烧过程中炉内的主燃区处于低过量空气系数, 为还原气氛, 易出现煤粉结渣。关于空气分级对准东煤结渣特性的影响规律鲜有报道。

本文采用多反应控制段携带流反应器 EFRM (Entrained Flow Reactor with Multiple Reaction Segment) 实验台, 布置多个空气对冲喷口, 模拟真实锅炉中的空气分级燃烧情况, 研究在不同过量空气系数条件下, 准东煤的高温熔融特性, 并采用 XRD (X-ray diffraction) 与 SEM-EDX (Scanning

Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 分析灰渣在高温条件下的熔融特性与微观形貌。为改善燃用准东煤的锅炉空气分级条件下结渣情况提供理论依据。

1 实 验

1.1 实验煤样及特性

本实验研究煤种为新疆准东煤, 平均粒径为 75 μm。表 1 为准东煤的煤种特性, 由表 1 可知, 准东煤灰中二氧化硅和氧化铝含量较一般煤种低, 钠含量明显高于一般煤种, 且氧化铁和氧化钙含量较高。在还原性气氛下, 实测煤灰熔点为 1 200 ℃, 软化温度为 1 215 ℃, 半球温度为 1 220 ℃, 流动温度为 1 226 ℃。

表 1 准东煤煤种特性

质量分数(工业分析)					质量分数(元素分析)					质量分数(灰成分分析)										%	
水分	灰分	挥发分	固定碳		C _{ad}	H _{ad}	O _{ad}	N _{ad}	S _{ad}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	N ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅		
9.63	5.50	40.30	44.57		61.400	4.410	17.685	0.890	0.485	35.65	11.40	14.50	10.07	10.69	7.40	1.84	4.45	0.02	0.12		

1.2 EFRM 实验系统

实验台采用多反应控制段携带流反应器 EFRM, 其结构如图 1。EFRM 由炉体、控温系统、给粉系统、配气系统、采样分析系统和相应的监控系统等组成。炉膛内径为 175 mm, 总长 3 100 mm, 炉膛加热区长 2 700 mm, 采用硅钼棒分 7 段加热, 最高加热温度为 1 650 ℃, 最大功率为 69 kW。实验系统详细介绍见文献[13]。本文选定炉膛温度不变, 考察主燃区过量空气系数对准东煤结渣特性的影响。根据准东煤灰熔点, 实验中炉膛温度选取 1 250 ℃。主燃区过量空气系数控制在 0.7、0.8、0.9、1.0, 燃尽区过量空气系数选取 1.2 保持不变, 主燃区停留时间 1.0 s, 燃尽区停留时间 1.5 s。为对比研究空气分级燃烧的效果, 实验中设置原始工况(空气不分级)过量空气系数为 1.2, 总停留时间 2.5 s。取渣位置在空气分级燃烧条件下选取主燃区停留时间 0.9 s 处, 原始工况选取停留时间 2.5 s 处。

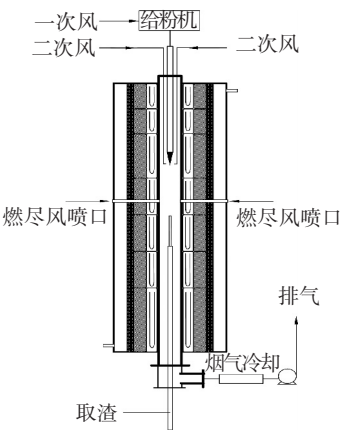


图 1 EFRM 整体示意

2 结果及分析

2.1 燃尽率分析

采用等速取样的方法在 EFRM 实验台上对各工况尾部点(煤粉停留时间为 2.5 s 处)位置进行取灰, 由于准东煤灰分较低, 为了满足分析所需灰量, 每个取灰工况稳定运行 40 min 后进行取灰。对所取灰样干燥后利用马弗炉在 815 ℃ 条件下烧灰、称重, 计算燃尽率:

$$B = (1 - A_0/A) \cdot (100 - A_0)^{-1} \times 100.$$

式中: A₀ 为原煤中干燥基灰分(质量分数); A 为所取灰样中干燥基所含灰分(质量分数), 结果如表 2。

表 2 燃尽率分析汇总

过量空气系数	燃尽率/%
0.7	99.78
0.8	99.65
0.9	99.39
1.0	99.48
原始工况	99.25

由表 2 可知,所有工况的燃尽率均能达到

99%以上.空气分级燃烧条件下,过量空气系数 α 为 0.9 与 1.0 时燃尽率变化幅度很小,主燃区过量空气系数从 0.7 到 1.0 之间燃尽率总体趋势降低,降幅为 0.3%.

2.2 结渣特性实验结果

首先对所有工况中结渣棒上取得的渣样进行宏观形貌特性分析,比较其随主燃区过量空气系数的变化规律.取得的渣样如图 2(a)~(e)所示.

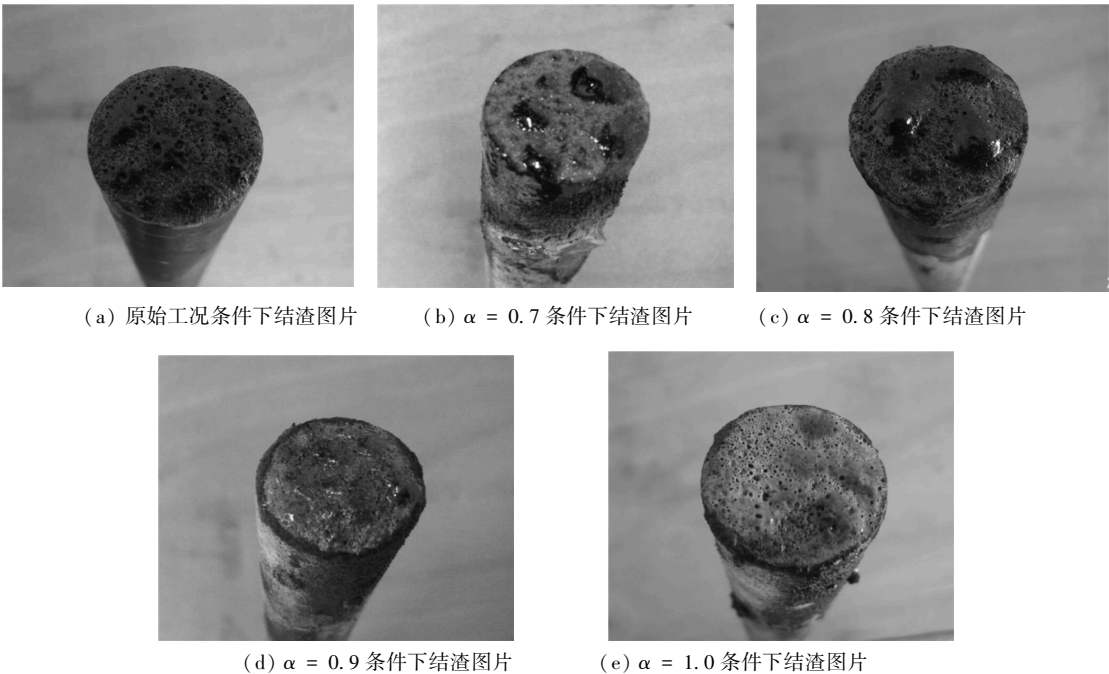


图 2 各工况下渣样宏观形貌

原始工况 $\alpha = 1.2$ 时,总停留时间 2.5 s 处结渣情况如图 2(a)所示,灰渣颜色变黑,质地变硬,灰渣完全熔融粘聚在一起的量增多,上面分布的孔隙变大.过量空气系数 $\alpha = 0.7$ 时,如图 2(b)所示,灰渣完全融化成致密的釉质,全部呈现熔融状态,结渣颜色呈黑色发亮,十分坚硬,表面光滑,有明显灰渣流动后凝固的痕迹,为实体,无孔隙分布.过量空气系数 $\alpha = 0.8$ 时,如图 2(c)所示,与 $\alpha = 0.7$ 时相比完全熔融状态的坚硬灰渣量减少,熔融状态的灰渣仍然呈黑色,外部渣层较硬,渣层内部为空心,结渣棒内部出现未完全融化的灰渣,上面分布一些尺寸较小的孔隙.过量空气系数 $\alpha = 0.9$ 时,如图 2(d)所示,只能看到少量颜色发黑完全熔融状态的灰渣,其余均为质地较致密颜色较浅未完全融化的渣质,灰渣粘聚在一起,结渣棒上灰渣较厚,在灰渣的内部分布着不均匀的气泡孔隙.过量空气系数 $\alpha = 1.0$ 时,如图 2(e)所示,只收集到一层非常薄而致密的渣层,其间分布着一些气泡孔隙,孔隙变大变多,出现极少量完全融化状态的灰渣,并且有少部分灰渣颜色变为黑色,大部分为白色.可见,随着主燃区过量空气系

数的增大,准东煤在主燃区还原性气氛中的结渣特性有所缓解,颜色逐渐变浅,灰渣量逐渐变少.

为了进一步研究煤中矿物质高温条件下的熔融特性,利用 SEM-EDX 分析灰渣表面微观形貌和孔隙结构^[14].各工况取得渣样的 SEM-EDX 分析如图 3~7 所示,选取扫描电镜图片的放大倍数为 1 000 倍.

原始工况条件下的 SEM-EDX 分析如图 3 所示,灰渣已经完全熔融烧结,微观形貌为形状不规则的致密表面,没有完全形成平面,表面没有缝隙,能够观察到灰渣熔融过程中形成的条纹状晶体结构,灰渣样品表面分布一些大小为 2~20 μm 的孔状结构及凹坑,并粘附有一些尺寸很小的细小颗粒,大部分 <2 μm .

主燃区过量空气系数 $\alpha = 0.7$ 条件下的 SEM-EDX 分析如图 4 所示,灰渣熔融烧结程度非常严重,微观形貌样品表面完全熔融为致密的平面,非常光滑,玻璃化程度高,表面分布有一些尺寸较小凹坑以及 <1 μm 的孔状结构,表面粘附颗粒尺寸非常小,放大倍数为 5 000 倍时才可以看到,并且在该放大倍数条件下表面仍然为致密平面.

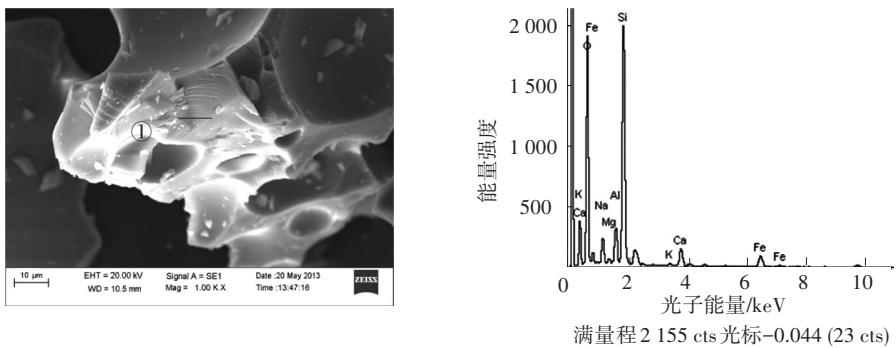


图 3 原始工况条件下的 SEM-EDX 分析

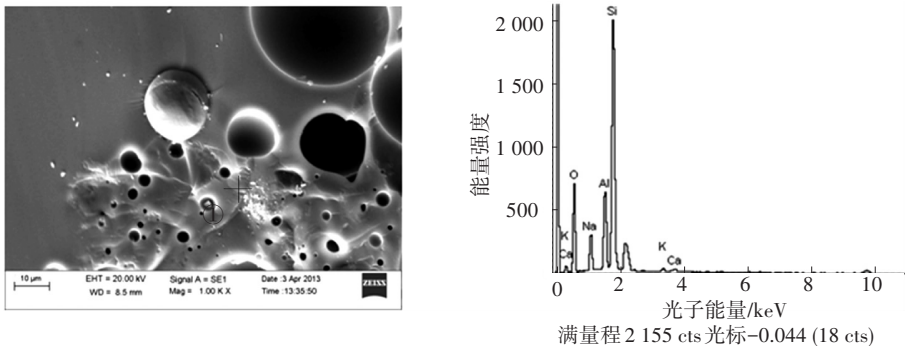


图 4 $\alpha=0.7$ 条件下的 SEM-EDX 分析

主燃区过量空气系数 $\alpha = 0.8$ 条件下的 SEM-EDX 分析如图 5 所示,灰渣微观形貌表面开始出现一些不规则形状,不再完全都是平面,但是其中绝大部分仍然是烧结程度严重的致密平面,且表

面分布的孔隙变大变多,粘附小颗粒尺寸变大,放大倍数为 5 000 倍时可以看出灰渣形成过程中析出的晶体结构。

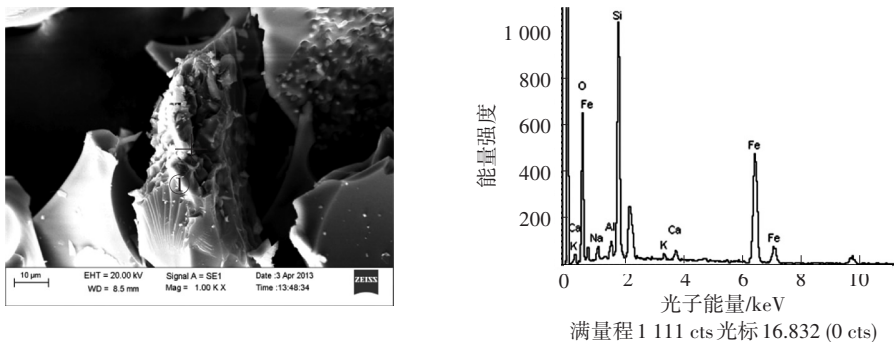


图 5 $\alpha=0.8$ 条件下的 SEM-EDX 分析

主燃区过量空气系数 $\alpha = 0.9$ 条件下的 SEM-EDX 分析如图 6 所示,灰渣微观形貌表面变得更加不规则,但是仍然很致密,烧结程度严重,孔隙分布进一步变大变多,粘附小颗粒增多,散落于渣

样表面上,放大倍数为 5000 倍时同样可以观察到灰渣形成过程中的不规则流动痕迹以及析出的晶体结构,而不是形状非常规则的平面。

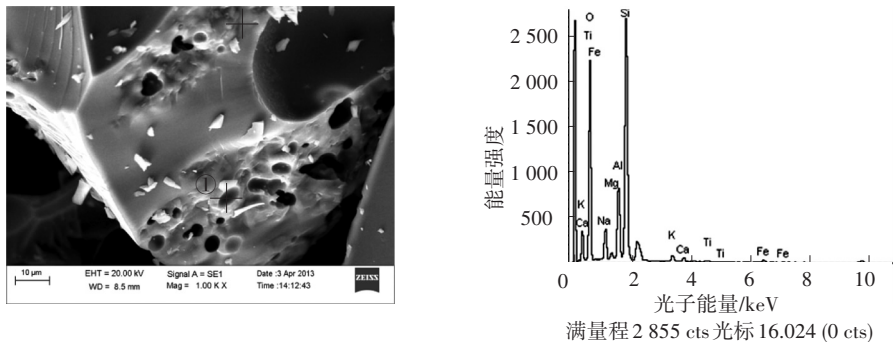


图 6 $\alpha=0.9$ 条件下的 SEM-EDX 分析

主燃区过量空气系数 $\alpha = 1.0$ 条件下的 SEM-EDX 分析如图 7 所示,灰渣微观形貌表面绝大部分仍然是烧结程度严重的致密层,但是出现层状

堆积结构,为大量小颗粒堆积在一起形成的大块颗粒,放大倍数为 5 000 倍时能够观察到一些灰渣形成过程中表面所产生的絮状结构。

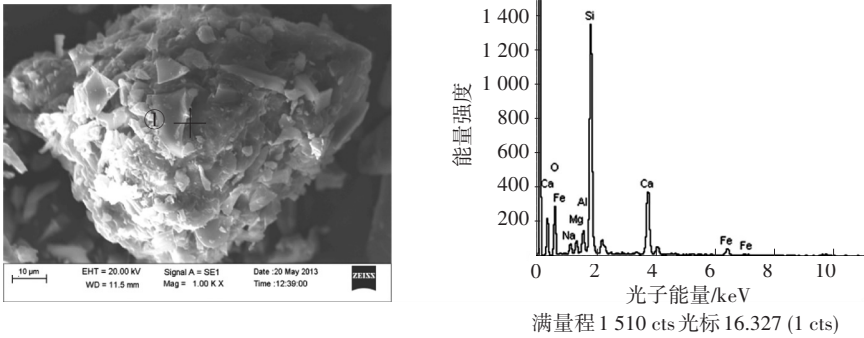


图 7 $\alpha=1.0$ 条件下的 SEM-EDX 分析

上述 SEM 分析表明,当采用空气分级燃烧时,在主燃区过量空气数小于 1 区域处结渣程度较高,随着过量空气系数的增大烧结程度逐渐减轻,灰渣中未粘附在一起的小颗粒逐渐增多,孔隙逐渐增大增多,表现为结渣特性逐渐减轻.所有工况的灰粒绝大部分粘附形成大块烧结体,均已形成结渣.

EDX 分析均表明,灰渣中 Si、Fe 与 Na 富集明显,Al 含量较低.一般情况下,Al 含量越高煤灰熔点越高,Al 本身熔点较高,在灰渣中能够起到“骨

架”的作用,因此,Al 含量较低使得结渣特性严重. Fe 和 Si 在一些区域同时出现富集,说明准东煤灰渣中的含铁矿物质主要是以硅酸盐形式存在的.

煤粉燃烧时的结渣过程与煤中矿物质的熔融变化过程息息相关,燃烧过程中的矿物质变化极其复杂,对不同工况下取得的灰渣急冷干燥处理后进行 XRD 分析,以研究准东煤灰渣中矿物质在高温条件下的熔融特性.各过量空气系数条件下 XRD 衍射图谱如图 8(a)~(e) 所示.

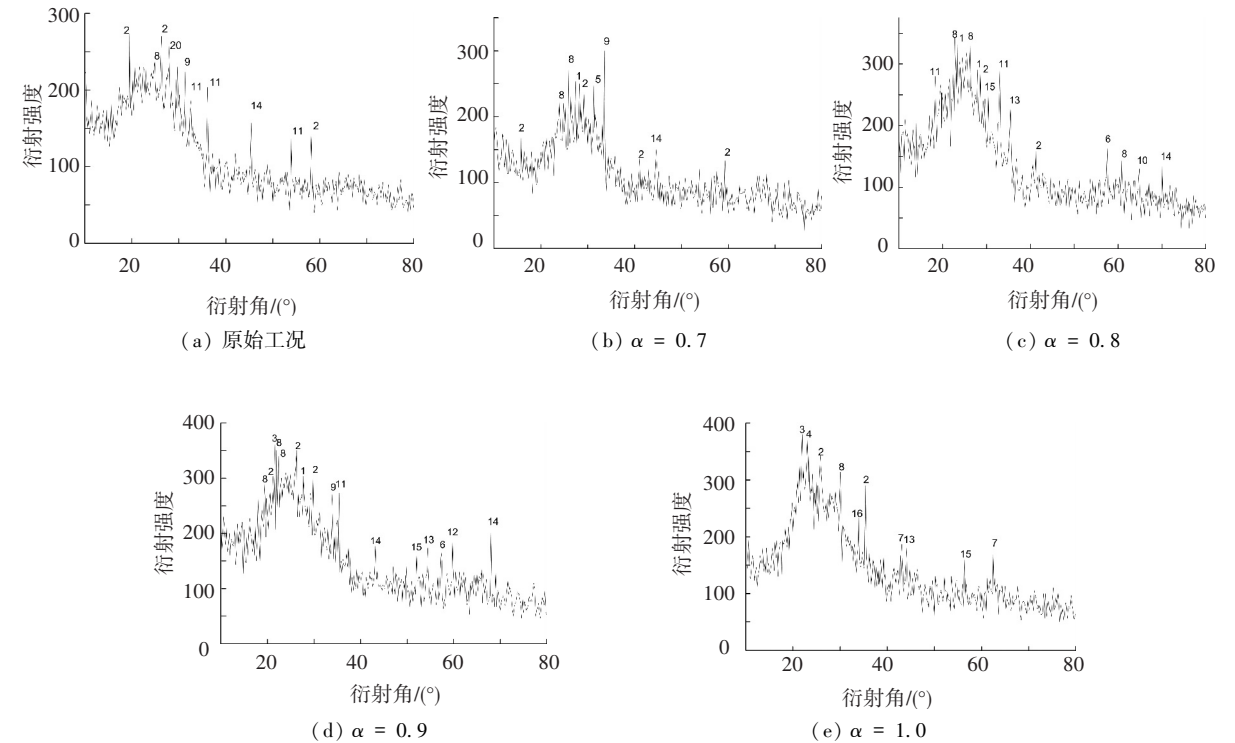
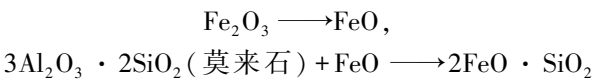


图 8 各过量空气系数条件下准东煤灰渣 XRD 衍射图谱

在高温、弱还原性气氛条件下,煤灰中的 Fe_2O_3 会发生下列反应^[15]:



(铁橄榄石)+FeO·Al₂O₃(铁尖晶石),
CaO·Al₂O₃·2SiO₂+2FeO→FeO·SiO₂+
FeO·Al₂O₃+3FeO·Al₂O₃·3SiO₂(铁铝榴石),
FeO+SiO₂→FeO·SiO₂(斜铁辉石),
FeO·SiO₂+FeO→2FeO·SiO₂(铁橄榄石).
上述反应式表明,在高温、弱还原性气氛条件下,煤灰中的 Fe₂O₃ 会反应生成铁橄榄石 (2FeO·SiO₂)、铁铝榴石 (3FeO·Al₂O₃·3SiO₂)、铁尖晶石(FeO·Al₂O₃)以及斜铁辉石(FeO·SiO₂). 这几种晶相矿物质中有的熔点本身很低,而且铁的硅铝酸盐所组成的低温共熔区内有一个熔点很低的低温共熔点,其熔点为 1 083 ℃;同时它们还能与莫来石、钙长石等熔点很高的矿物质发生反应形成低温共熔体,从而加重结渣.从衍射图谱中可以看出,随着气氛的不同,逐渐出现铁的硅铝酸盐,促使结渣加重,表现为随着主燃区过量空气系数的减小,准东煤结渣特性加重;与图 8(b)相比,图 8(c)和图 8(d)中 6-钙铁榴石与 13-铁橄榄石的相对含量明显增加,说明当过量空气系数为 0.7 时,灰渣中组分种类已经显著减少,表明铁的硅铝酸盐已经部分形成低温共熔体,表现为结渣严重.因此,气氛不同时,准东煤表现出来的结渣特性不同,主要是由于不同气氛中 Fe₂O₃ 的反应不同所致.

3 结 论

1)在多反应控制段携带流反应器中模拟真实锅炉的空气分级燃烧结果表明,准东煤在 1 250 ℃时具有很好的燃尽效果,过量空气系数为 0.7~1.0 时燃尽率均达到 99%以上,改变过量空气系数对燃尽效果影响不明显.
2)随着主燃区过量空气系数的增大,从宏观形貌角度,准东煤在主燃区还原性气氛中的结渣有所缓解,灰渣量逐渐变少;从微观形貌角度,灰渣中小颗粒逐渐增多,孔隙逐渐增大,表现为结渣逐渐减轻,所有工况中灰粒均粘附形成大块烧结体.
3)XRD 分析结果表明,气氛不同时,准东煤表现出来的结渣特性不同,主要是由于不同气氛中 Fe₂O₃ 的反应不同所致.在实际应用中,为避免严重结渣,应该使主燃区过量空气系数大于 0.7.同时可以通过掺配含铁量较低的煤来减轻准东煤的结渣.

参考文献

[1] 陈川,张守玉,施大钟,等. 准东煤脱钠提质研究[J].

煤炭转化,2013,36(4):14-18.
[2] 付子文,王长安,车得福,等. 成灰温度对准东煤灰理化特性影响的实验研究[J]. 工程热物理学报,2014,35(3):609-613.
[3] DONG Qian, ZHANG Haixia, ZHU Zhiping. Evolution of structure properties during Zhundong coal pyrolysis [J]. Procedia Engineering,2015,102:4-13.
[4] WANG Xuebin, XU Zhaoxia, WEI Bo, 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(5):150-159.
[5] SU Xiaohui, JIN Hui, GUO Liejin, et al. Experimental study on Zhundong coal gasification in supercritical water with a quartz reactor: Reaction kinetics and pathway [J]. International Journal of hydrogen energy,2015,40(24):7424-7432.
[6] LI Guangyu, WANG Chang'an, YAN Yu, et al. Release and transformation of sodium during combustion of Zhundong coals [J]. Journal of the Energy Institute, 2015,11:1-9.
[7] ZHANG Xiaoyu, ZHANG Haixia, NA Yongjie. Transformation of Sodium during the Ashing of Zhundong coal [J]. Procedia Engineering,2015,102:305-314.
[8] ZHOU Bin, ZHOU Hao, WANG Jianyang, et al. Effect of temperature on the sintering behavior of Zhundong coal ash in oxy-fuel combustion atmosphere [J]. Fuel, 2015,150(15):526-537.
[9] 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]. 中国电力,2010,39(3):38-40.
[10] 赵庆庆,代纪邦,金晶,等. 添加剂对准东煤灰熔融特性的影响[J]. 上海理工大学学报,2014,35(6):511-515.
[11] 周永刚,范建勇,李培,等. 高碱金属准东煤结渣特性试验[J]. 浙江大学学报:工学版,2014,48(11):2061-2065.
[12] FAN Weidong, LIN Zhengchun, KUANG Jinguo, et al. Impact of air staging along furnace height on NO_x emissions from pulverized coal combustion [J]. Fuel Processing Technology, 2010,91(6):625-634.
[13] YANG Jiancheng, SUN Rui, SUN Shaozeng, et al. Experimental study on NO_x reduction from staging combustion of high volatile pulverized coals. Part 1. Air staging [J]. Fuel Processing Technology, 2014, 126: 266-275.
[14] MATSUOKA K, SUZUKI Y, EYLANDS K E, et al. CCSEM study of ash forming reactions during lignite gasification[J]. Fuel,2006,85(17):2371-2376.
[15] 李帆,邱建荣,郑楚光. 煤中矿物质对灰熔融温度影响的三元相图分析[J]. 华中理工大学学报,1996,24(10):96-99.