第 37 卷第 8 期 工 程 热 物 理 学 报 Vol.37, No.8
2016 年 8 月 JOURNAL OF ENGINEERING THERMOPHYSICS Aug., 2016

准东煤灰沉积与无机元素迁徙特性研究

魏 博 谭厚章 王学斌 胡中发 王毅斌 阮仁晖

(西安交通大学，热流科学与工程教育部重点实验室，陕西 西安 710049)

摘 要 本文在一维沉降炉实验系统中进行准东煤燃烧实验，在沉降炉底部不同烟气温度处采用沉积取样探针收集灰样，采用低压撞击器 (DLPI) 与水冷稀释取样探针收集微细颗粒物，并采用扫描电镜 (SEM) 与 X 射线能谱仪 (EDS) 对灰样及细颗粒物进行分析获得准东煤燃烧过程中灰沉积特性与微细颗粒物形成机理，进而得到 Na、Ca 及 S 的迁移规律及其在结渣过程中所起作用。结果表明，准东煤中 Na、Ca 一共分为两类，一部分 Na、Ca 与硅铝结合形成硅铝酸盐，在燃烧过程中不可气化；剩余含 Na、Ca 化合物释放到烟气中并与 S 结合形成气相 Na_2SO_4 与 $CaSO_4$。随着烟气温度降低，Na、Ca 的硫酸盐一部分在灰颗粒表面凝结，一部分形成气溶胶颗粒直接释放到大气中或发生团聚黏附在灰颗粒表面。

关键词 准东煤；沉降炉；无机元素；迁移转化

中图分类号: TK6 **文献标识码**: A **文章编号**: 0253-231X(2016)08-1783-06

Ash Deposition and Inorganic Element Transformation During Zhundong Coal Combustion

WEI Bo TAN Hou-Zhang WANG Xue-Bin HU Zhong-Fa WANG Yi-Bin RUAN Ren-Hui

(*MOE Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an* 710049, *China*)

Abstract In this paper, the Zhundong coal combustion experiments were carried out in a drop tube furnace, and the ash was collected at the buttom of reacter by a non-cooled probe. The fine particles were also collected from the gas by sampling device which composed of dekati low pressure impactor and a water-cooled probe with N2 dilution. The ashes and fine particles was analyzed by SEM and EDS to obtain the ash deposition and fine particles formation characteristic. Furthermore, the transformation and the effect on slagging of Na, Ca and S were studied. The results indicated that the Na and Ca can be divided into two types. A part of Na and Ca which bounded with Si and Al, would not vaporize during combustion; on the contrary, the others will release into gas and then react with S to form gaseous Na_2SO_4 and $CaSO_4$. These gaseous sodium and calcium sulfates can be separate into two portion. The first part condensated on the ash particle surface, the remainders form to aerosol which agglomerated with each other and then adhere on ash particles or discharge from stack.

Key words Zhundong coal; drop tube furnace; inorganic element; transformation

0 前 言

新疆准东地区已探明煤炭储量达 3900 亿吨，且准东煤挥发分高，灰分低，开采非常容易，价格低廉，是我国近几年重点开发的能源基地之一 [1]。然而，准东煤中碱金属 Na 与碱土金属 Ca 含量普遍偏高，在燃烧过程中引起锅炉受热面严重的沾污结焦问题，已引起大量科研工作者广泛关注 [2,3]。前期针对准东煤的研究主要集中在碱金属 Na 的赋存形态 [4]、在燃烧过程中的迁移转化规律 [2,5]、含 Na 化合物对准东煤灰熔融特性的影响及添加剂对准东煤中碱金属迁徙机制的影响等方面 [6−8]，而对准东煤中 Ca 及 S 的迁徙机制及其对燃烧过程沾污结渣中所起作用研究较少。

本文采用沉降炉实验系统模拟准东煤燃烧，并采用沉积取样探针收集不同烟气温度下灰样，同时采用水冷稀释取样探针加 DLPI 获得不同烟气温度下微细颗粒物的分布特性，使用 SEM-EDS 对灰样及细颗粒物进行分析，获得准东煤在燃烧过程中 Na、Ca 及 S 的迁移转化规律，为理解准东煤燃烧过

收稿日期：2016-02-20; **修订日期**：2016-07-21

基金项目：国家自然科学基金资助项目 (No.51376147, No.51306142)

作者简介：魏 博 (1985-)，男，博士生，主要从事高碱金属燃料燃烧与结焦的研究。 **通信作者**：谭厚章，教授，E-mail: tanhz@mail.xjtu.edu.cn

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

程中的结渣、沾污行为提供参考。

1 实验对象与方法

1.1 煤质分析

实验采用中国新疆准东地区五彩湾煤，煤样的工业分析，元素分析如表 1 所示。从表 1 中可见，该煤种灰含量较低，质量分数仅有 8%，全 S 的质量分数为 0.75%。灰成分分析如表 2 所示，从表 2 中可见，灰中 Na_2O 含量高于常见煤种，质量分数达到 3.73%，而 Al_2O_3 含量很低，质量分数仅为 7.06%。表 3 为煤样的灰熔融特性，可看出该煤样的变形温度为 1255°C，流动温度为 1285°C，熔点不高，容易引起结渣。

表 1 煤样工业分析、元素分析/%

Table 1 Proximate and ultimate analysis of coal sample/%

工业分析	质量分数(干燥基)/%	元素分析	质量分数(干燥基)/%
灰分	8.02	C	53.61
挥发分	24.33	H	2.56
固定碳	53.29	O	0.65
水分	14.36	N	13.03
–	–	Total S	0.75

表 2 煤样灰成分分析/%

Table 2 The ash composition of coal sample

灰成分	质量分数/%	灰成分	质量分数/%
Fe_2O_3	12.55	SiO_2	22.98
Al_2O_3	7.06	SO_3	20.44
CaO	18.94	K_2O	1.18
MgO	4.80	Na_2O	3.73
TiO_2	0.48	–	–

表 3 煤样灰熔融特性分析

Table 3 Ash fusion characteristic of coal sample

变形温度/°C	软化温度/°C	半球温度/°C	流动温度/°C
1255	1279	1283	1285

1.2 沉降炉实验系统

本研究在实验室一维沉降炉中模拟煤粉炉对五彩湾煤燃烧过程无机元素的释放及沉积。沉降炉实验系统及取样系统如图 1 所示。燃烧系统主要包括煤粉给料单元，温度控制单元，灰样沉积单元及细颗粒物取样单元。螺旋微量给粉机控制给粉速率并由一次风携带进入下料管。为了燃烧更加完全，将煤样粒径控制在小于 105 μm 范围内。下料管是三层套管，中间加入水冷，以防止煤在恒温段外燃烧。二次风由下料管外送入炉膛。炉膛直径 60 mm，炉膛四周布置三组硅钼加热棒，有效加热长度 2000 mm，恒温段长度 1500 mm。沉积取样探针与水冷稀释取样探针由沉降炉底部伸入，通过上下调整位置，收集不同温度下的灰颗粒及细颗粒物。灰样沉积取样枪采用非冷却的平面取样。为防止细颗粒物发生团聚及二次转化，采用水冷取样探针并用 N_2 稀释后，由旋风切割器去除大于 10 μm 以上的大颗粒后进入 DLPI 分级取样。取样温度分别设置为 1200°C，1000°C，800°C，600°C。烟气出口处通过水冷换热器降低烟气温度，分离烟气中灰颗粒后，由引风机排出。通过取样探针获得的灰样与细颗粒物采用 SEM-EDS (日本电子株式会社，JSM-6390A) 对不同工况下收集灰样的微观形貌以及关键组分的含量进行测量。

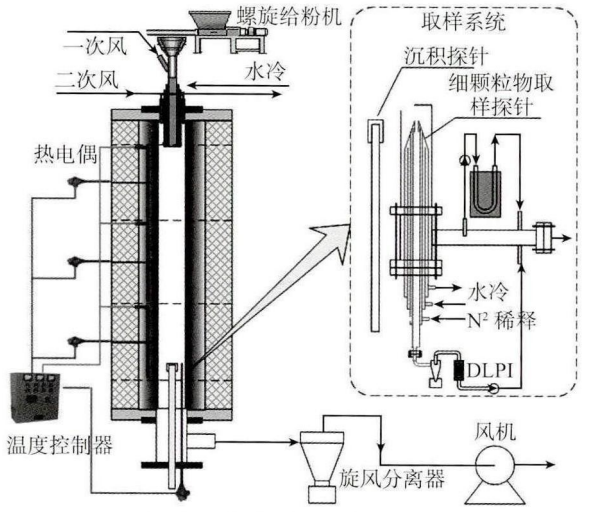

图 1 沉降炉实验系统与取样装置

Fig. 1 Drop tube furnace and sampling devices

1.3 实验条件

实验过程中，为分析不同炉膛温度下灰的特性，炉膛温度分别设置为 1000°C，1150°C，1250°C，1350°C，给粉量控制在 1.5 g/min，采用空气作为氧化剂，为了保证燃烧完全，控制炉膛出口氧气浓度为 5%，沉积时间设置为 30 min。

2 结果与讨论

2.1 准东煤灰沉积特性

将五彩湾煤在沉降炉中进行燃烧实验，炉膛温度分别设置在 1350°C、1250°C、1150°C 和 1000°C。在沉降炉中不同烟气温度处取得灰样的元素组成如图 2 所示。

由图 2 可见当炉膛温度高于 1150°C，烟气温度在 1200°C 或最高烟气温度时，如图 2(a)~(c) 所示，灰中主要成分为 Ca、Si、Fe、Al，而 Na、Mg、S 含量较少，随着烟气温度逐渐降低，Si 含量明显降低，Al

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

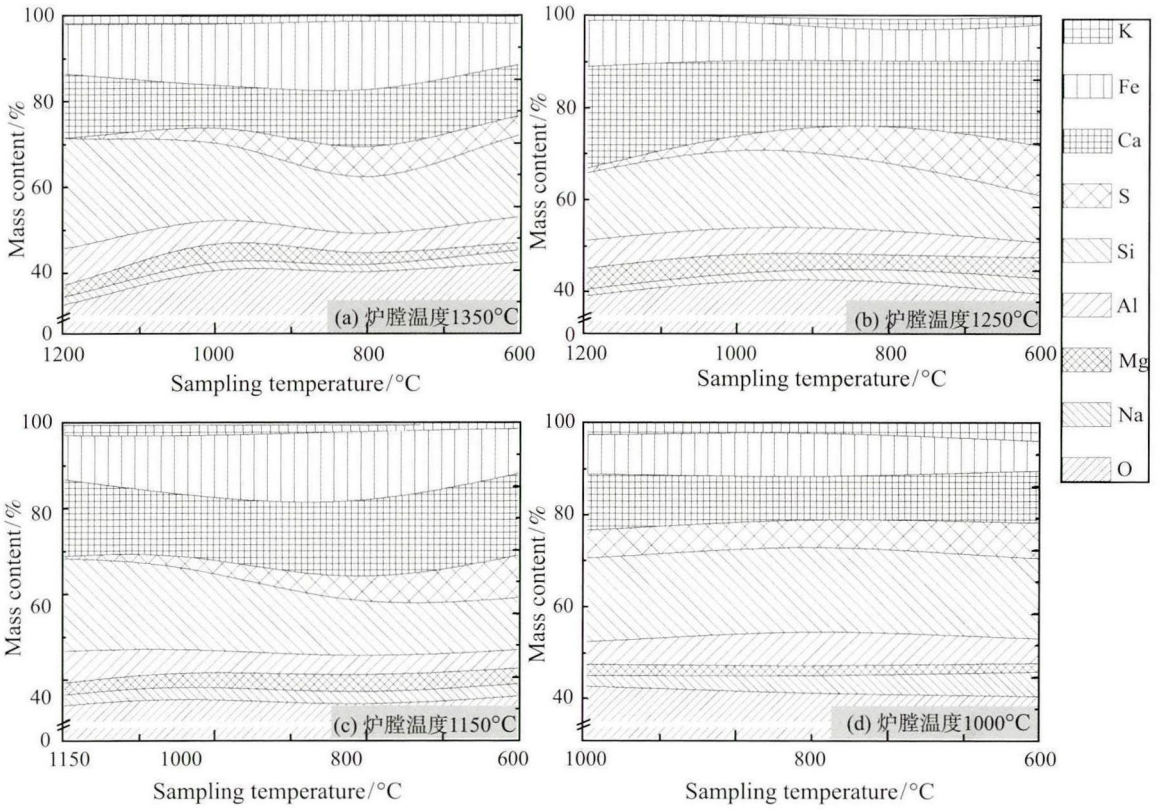

图 2　沉积灰样成分随烟气温度的变化

Fig. 2　Deposited ash composition variation with gas temperautre

含量存在微小的降低，但不明显。Si、Al 在燃烧过程中一般很难气化，实际含量基本不发生变化，在此观察到含量降低的主要原因是其他无机元素在低温下凝结，而导致 Si、Al 相对含量降低。S 含量显著升高，是由于烟气中 SO_2 与气相金属组分结合，在 1000°C 开始从烟气中凝结、析出，黏附在灰颗粒表面或发生团聚、沉积。Ca 含量呈现出先降低后升高的趋势，主要原因在于高温下 Ca 与硅铝发生化学反应生成硅铝酸钙，含量较高，而低温下大量气化了的 Ca 与 S 结合从烟气中析出，造成 Ca 含量较高。当炉膛温度为 1000°C 时，如图 2(d)，在灰中除 Na 含量能观察到较明显的变化外，其他元素含量变化均较小，这是由于炉膛温度较低，部分含 Na 化合物在低温下仍能气化，而其他元素基本上没有被气化。

在为了更加清晰地观察灰在燃烧过程中 Na、S 沿烟气温度降低而发生的变化，将 Na、S 分别与含量基本不变的 Al 做比，结果如图 3 和图 4 所示。从图 3 中可见，Na 与 Al 的含量比值在 1200°C 时仅有 0.2 左右，这部分 Na 以硅铝酸盐的形式在灰颗粒中，较难气化，随着烟气温度降低，Na 与 Al 的含量比值逐渐升高，这是由于除与硅铝结合的 Na 外，其他 Na 的化合物都比较容易气化，含 Na 的化合物在烟气中凝结、团聚，黏附在灰颗粒表面，造成 Na 含量逐渐升高。从图 4 中可见，在高温下燃烧时 (炉膛温度高于 1150°C)，S 在烟气温度高于 1150°C 时含量很低，这说明高温下硫酸盐基本上全部分解，随着烟气温度降低，灰中 S 含量逐渐升高，这说明硫酸盐分解后产生的 SO_2 在温度降低时与无机元素结合，重新生成硫酸盐；在炉膛温度为 1000°C 时，S

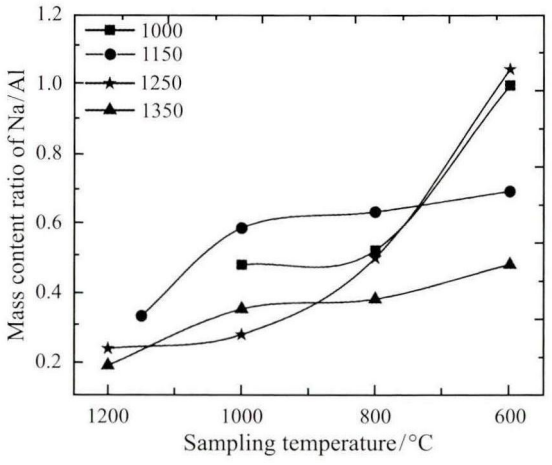

图 3　Na 质量分数与 Al 质量分数比值随烟气温度降低的变化

Fig. 3　Mass content ratio of Na and Al variation with gas temperature

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

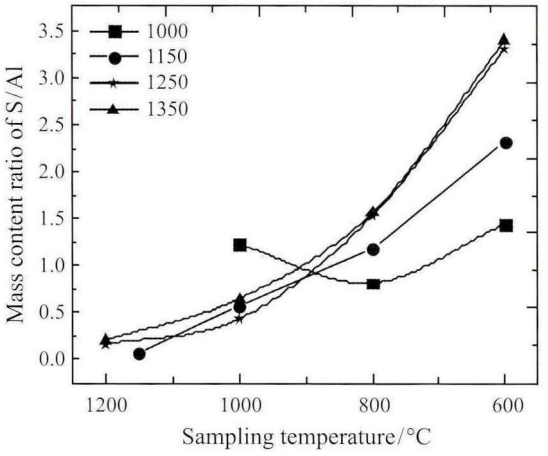

图 4 S 质量分数与 Al 质量分数比值随烟气温度降低的变化
Fig. 4 Mass content ratio of S and Al variation with gas temperature

含量在烟气温度为 1000°C 时较高，且随烟气温度降低变化不显著，这是由于炉膛温度较低，硫酸盐并未分解，没有 SO_2 释放到烟气中。

而代百乾等[9]在燃用新疆准东高碱煤的某 300 MW 亚临界锅炉不同高温对流受热面上的积灰进行采样与分析，在 800~1100°C 烟气温度范围内灰样颗粒表面发现大量的 $CaSO_4$ 微米级颗粒。这说明在此温度燃烧过程中产生的 $CaSO_4$ 在此温度区间内析出凝结。

2.2 气相无机元素凝结过程

图 5 是沉降炉在 1250°C 下燃烧时，不同烟气温度处灰的微观形貌，可看出 1200°C 时灰基本都熔融在一起；1000°C 时，灰颗粒均呈灰色，表面光滑，部分灰颗粒已经开始凝固，灰颗粒之间只有部分熔融在一起；800°C 时，灰已经完全凝固，呈现出独立的圆球型，表面上有白色的小点；600°C 时，有絮状颗粒黏附在灰球表面，同时，灰颗粒间也有大量的絮状小颗粒存在。

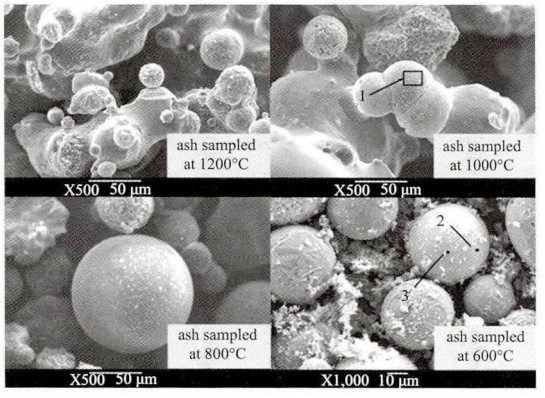

图 5 炉膛温度 1250°C 下收集灰样的微观形貌
Fig. 5 Microstructure of collected ash when furnace temperature is 1250°C

烟气温度为 1000°C 时灰表面、600°C 时灰颗粒基面及黏附在灰颗粒表面絮状物的元素分布如图 6 所示。1000°C 时灰中主要以 Si、Ca、Al、Mg 为主，存在少量的 Na 和 Fe，此时灰中物质主要以硅铝酸盐的形式存在；600°C 时灰颗粒基面上 Si、Ca 含量低于高温灰颗粒，而 Na、Fe、Al、S 含量略高于高温灰，这说明有部分 Na、Fe 的化合物随着烟气温度降低，在灰颗粒表面凝结；低温灰表面沉积物中 S 含量远高于灰颗粒基面，而 Si、Al 含量都低于灰颗粒基面，这说明硫酸盐由于温度降低发生团聚凝结后，黏附在灰颗粒表面。灰球基面与沉积的絮状物中都存在一定量的 Na、K、Mg、Ca，说明在高温燃烧过程中，一部分 AAMEs 与灰中硅铝发生化学反应形成硅铝酸盐，而另一部分 AAMEs 在高温下分解、气化，发生均相反应生成硫酸盐后由于温度降低，发生团聚，在灰颗粒表面沉积，或直接在灰表面沉积。

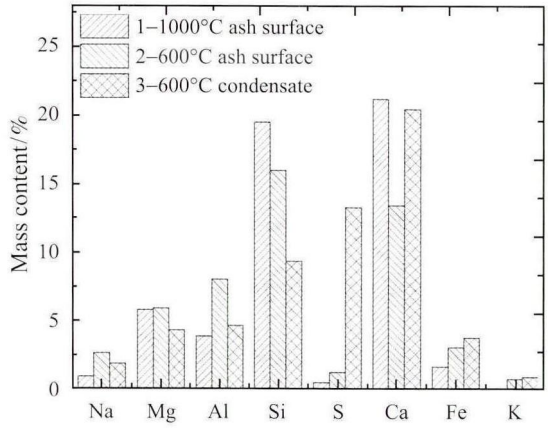

图 6 炉膛温度为 1250°C 时所收集灰样不同位置的成分
Fig. 6 Element composition of different position on ash particles when furnace temperature is 1250°C

2.3 微细颗粒物释放特性

五彩湾煤在沉降炉中 1350°C 燃烧时，采用 DLPI 在烟气温度为 600°C 时取出的细颗粒物质量粒径分布如图 7 所示，从图 7 中可看出，烟气温度为 600°C 时烟气中细颗粒物呈典型双模态分布，在平均粒径为 0.091 μm 与 6.65 μm 两级上可得到两个明显的峰值，分别为 25 mg/m^3 和 250 mg/m^3(标准工况，余同)。图 8 是 DLPI 收集到细颗粒物第 3 级(平均粒径为 0.091 μm) 与第 10 级 (平均粒径为 2.381 μm) 所收集颗粒物的成分分布。通过观察两种不同粒径细颗粒物成分可见，在第 3 级收集到的颗粒物中 Na、Mg、K、Ca、Cl、和 S 等容易气化的元素含量相对较高，而 Si、Al 含量较少，第 10 级颗粒物中则相反。这说明第 3 级颗粒物主要由气相无机元素

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

凝结析出而来，而第 10 级颗粒物则主要由煤燃烧过程中煤粉颗粒破碎产生较小的不易气化的硅铝酸盐组成。

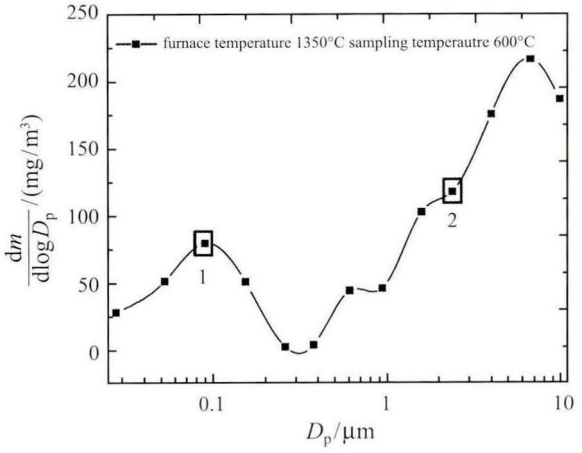

图 7　细颗粒物粒径分布

Fig. 7　Diameter size distribution of fine particles

2.4　准东煤燃烧过程中无机元素迁徙与受热面沾污行为机理

基于沉降炉实验的结果，可推测准东煤中 Na、Ca、S 在燃烧过程中的迁移机制，如图 9 所示。煤中本身存在一部分以硅铝酸盐形式的 Na、Ca，气化温度较高，其余水溶性 Na、酸溶性 Na 由于焦炭燃烧过程产生的高温环境，均以单质态、氧化态及氯化物等形式释放到烟气中，以 $CaSO_4$ 形式存在的 Ca，在高温下硫酸盐分解，以单质态与氧化态的形式释放至烟气中，同时释放 SO_2，此时，灰颗粒由于高温而形成熔融态；在高温烟气中，气相 Na、Ca 组分易与烟气中 SO_2 发生反应，重新转化为硫酸盐蒸汽，同时，一部分气相 Na、Ca 组分与灰颗粒表面硅铝发生反应，生成硅铝酸盐；随着烟气温度逐渐降低，Na、Ca 的硫酸盐蒸汽冷凝析出，一部分直接在灰颗粒表面凝结，此时灰颗粒表面形成大量白色小点，另一部分发生团聚后，黏附在灰颗粒表面，或灰颗粒之间，形成絮状物；其他 Na、Ca 硫酸盐以微细颗粒物的形式释放到烟所中。

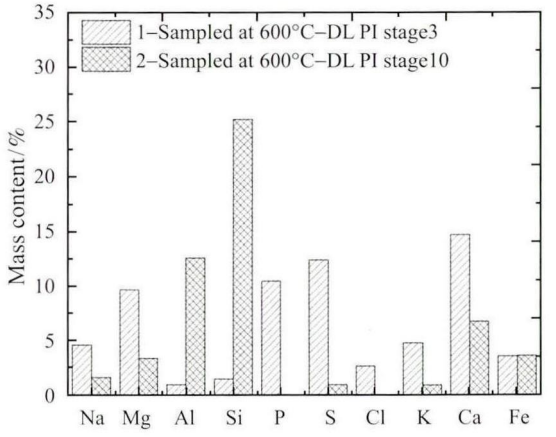

图 8　第 3 级与第 10 级收集的颗粒物成分分布

Fig. 8　Element composition of fine particles in stage3 and stage10

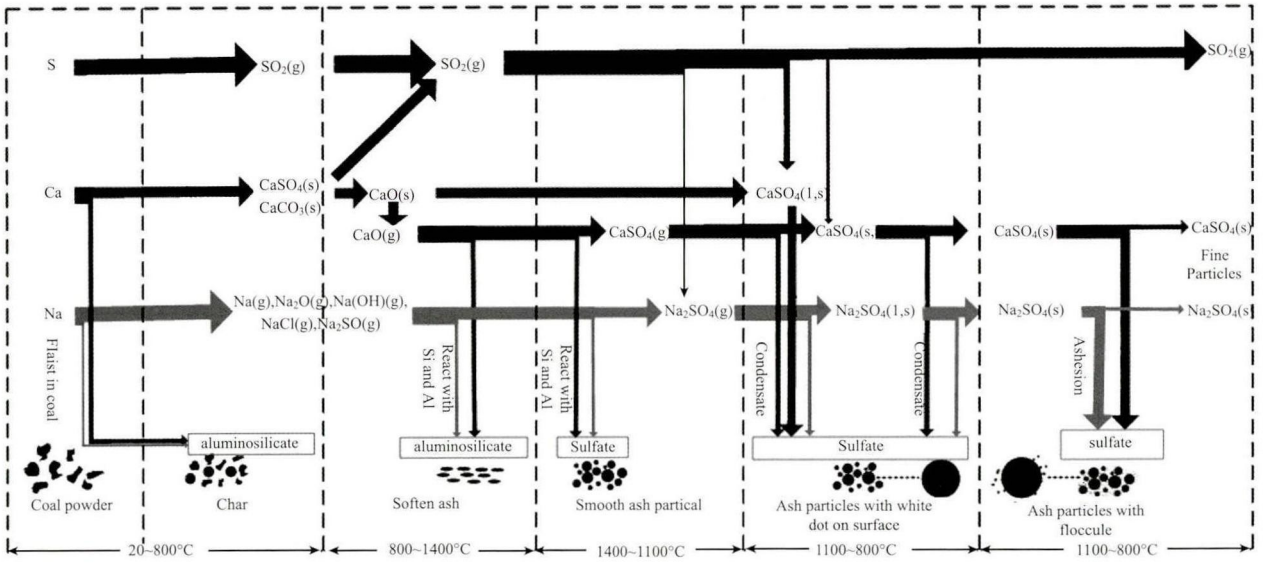

图 9　S/Ca/Na 在准东煤燃烧过程中的迁徙机制

Fig. 9　The transformation mechanism of S/Ca/Na during Zhundong coal combustion

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

3 结 论

本文在一维沉降炉实验系统中模拟实际锅炉燃烧准东煤的过程，在不同烟气温度处收集灰样与微细颗粒物并进行分析，获得以下结论：

1) 准东煤中所含 Na、Ca 化合物在燃烧过程中可分为两部分，一部分与硅铝结合形成硅铝酸盐，一部分发生气化，进入到烟气中。

2) Na、Ca 化合物进入烟气中与 SO_2 发生化学反应形成气相 Na_2SO_4 与 $CaSO_4$，随着烟气温度降低，从烟气中析出，在灰颗粒表面凝结或团聚成微小颗粒黏附在灰颗粒表面，是造成准东煤严重结渣的主要原因。

3) 收集的细颗粒物粒径分布与成分指出小于 100 nm 的细颗粒物主要由凝结析出的硫酸盐、氯化物等组成，而大于 1 μm 的细颗粒物主要由煤燃烧过程中煤粉颗粒破碎产生的细小硅铝酸盐颗粒组成。

参 考 文 献

[1] Vassilev S V, Kitano K, Takeda S, et al. Influence of Mineral and Chemical Composition of Coal Ashes on Their Fusibility [J]. Fuel Processing Technology, 1995, 45(1): 27–51

[2] Wang Changan, Jin Xi, Wang Yikun, et al. Release and Transformation of Sodium during Pyrolysis of Zhundong Coals [J]. Energy & Fuels, 2014, 29(1): 78–85

[3] Xu Jingying, Yu Dunxi, Fan Bin, et al. Characterization of Ash Particles from Co-combustion with a Zhundong Coal for Understanding Ash Deposition Behavior [J]. Energy & Fuels, 2013, 28(1): 678–684

[4] Wang Xuebin. Existence and Release of Sodium in Zhundong Coal: Effects of Treating Temperature and Silica Additives [J]. International Journal of Oil Gas and Coal Technology, 2014

[5] Li Guangyu, Wang Changan, Yan Yu, et al. Release and Transformation of Sodium during Combustion of Zhundong Coals [J]. Journal of the Energy Institute, 2016, 89(1): 48–56

[6] Li Gengda, Li Shuiqing, Huang Qian, et al. Fine Particulate Formation and ash Deposition during Pulverized Coal Combustion of High-sodium Lignite in a Down-fired Furnace [J]. Fuel, 2015, 143: 430–437

[7] Xu Linlin, Liu Jie, Kang Yong, et al. Safely Burning High Alkali Coal with Kaolin Additive in a Pulverized Fuel Boiler [J]. Energy & Fuels, 2014, 28(9): 5640–5648

[8] Yuan Ye, Li Shuiqing, Yao Qiang. Dynamic Behavior of Sodium Release from Pulverized Coal Combustion by Phase-selective Laser-induced Breakdown Spectroscopy [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2015, 35(2): 2339–2346

[9] 代百乾, 乌晓江, 张忠孝. 高碱煤燃烧过程中灰中主要元素的迁移规律 [J]. 动力工程学报, 2014, 34(6): 438–442
Dai Baiqian, Wu Xiaojiang, Zhang Zhongxiao. Transition Behavior of Main Elements in Fly Ash During High Alkali Coal Combustion [J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2014, 34(6): 438–442.

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net