

煤燃烧过程中复杂气氛下的灰熔融特性

魏 博, 谭厚章, 王学斌, 杨 涛, 韩瑞午, 阮仁晖
(西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室, 西安 710049)

摘 要: 针对煤燃烧过程中复杂气氛下灰熔融特性, 开发了气氛可控的灰熔融特性测试平台, 研究了反应气氛对两种不同 Fe 含量的煤样灰熔融特性的影响; 在不同气氛的高温(1 100)条件下制取灰样, 并采用 XRD(X 射线衍射)分析, 获得不同气氛下矿物演变的规律. 结果表明, 在空气中 O₂ 转化为 CO₂ 的过程中, 灰熔点基本不变; 在 N₂、CO 和 CO₂ 体积分数分别为 80%、5% 和 15% 的弱还原性气氛时, 灰熔点大幅度降低, 高铁煤降低更为明显; 当气氛的还原性继续增强, 灰熔点反而上升. 在弱还原性气氛下含 Fe 矿物被还原, 形成了低熔点 Fe²⁺ 化合物, 是弱还原性气氛下灰熔点降低的主要原因, 而在强还原性气氛下 Fe²⁺ 化合物继续被还原为 Fe 单质, 使灰熔点上升.

关键词: 高铁煤; 还原性气氛; 灰熔融特性; 物相变化

中图分类号: TK16

文献标志码: A

文章编号: 1006-8740(2017)04-0320-05

Ash Fusion Characteristics Under Complex Atmosphere in Coal Combustion Process

Wei Bo, Tan Houzhang, Wang Xuebin, Yang Tao, Han Ruiwu, Ruan Renhui
(Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering of Ministry of Education,
Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Focusing on the ash fusion characteristics under complex atmosphere during coal combustion, an atmosphere-controllable ash fusion characteristics test system was developed. The effects of reacting atmospheres on ash fusion characteristics were studied. Then, the ashes which were prepared at high temperature (1 100) under different atmosphere were analyzed by XRD(X-Ray Diffraction) to determine the compounds. The results indicated that the ash fusion points remained unchanged in the transformation process of O₂ into CO₂. The ash fusion points declined significantly under the weak reducing atmosphere ($\varphi(\text{N}_2) : \varphi(\text{CO}) : \varphi(\text{CO}_2) = 80\% : 5\% : 15\%$). The variation of ash fusion point of high iron content coal was more obvious. The ash fusion points increased when the reducing atmosphere was enhanced. Under the weak reducing atmosphere, the ash fusion points were lowest because the Fe contained compounds were reduced to Fe²⁺ contained compounds with lower melting temperatures. However, the formed Fe²⁺ contained compounds were further reduced to elemental iron, thus increasing the ash fusion point.

Keywords: high iron coal; reducing atmosphere; ash fusion characteristics; minerals transformation

收稿日期: 2017-01-23.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51376147, 91544108, 51306142).

作者简介: 魏 博(1985—), 男, 博士研究生, weiboxju@163.com.

通讯作者: 谭厚章, 男, 博士, 教授, Tanhz@xjtu.edu.cn.

在煤颗粒燃烧过程中, 颗粒周围的气氛一直在发生变化. 煤颗粒燃烧过程中在挥发分燃烧时, 形成 CO_2 包裹在焦炭颗粒周围, 与焦炭表面的 C 发生还原反应生成 CO. 随着焦炭燃烧至燃尽, 颗粒表面 CO 含量逐渐降低, CO_2 含量逐渐升高. 在焦炭燃烧的同时, 焦炭中的不可燃成分在高温下可能发生熔融, 造成焦炭孔隙闭合, 阻碍氧气向焦炭内部扩散, 造成未燃尽碳含量升高^[1]. 另一方面, 我国电站锅炉大范围采用的空气分级低 NO_x 燃烧技术使炉内更大范围内保持在还原性气氛^[2]. 而针对气氛不同还原性强度下煤灰的熔融特性研究较少.

Hurt 等^[3]指出碳燃尽率大于 70% 时, 煤焦中的灰对燃烧的抑制作用是后火焰不可避免的关键问题. Feng 等^[4]在 800 °C 以下的低温条件下研究煤焦的气化行为, 发现低温下气化时, 煤焦中小孔比表面积变化很小, 中孔和大孔比表面积呈上升趋势. 这是由于在较低温度下, 不存在灰的熔融情况, 随着碳的燃烧反应不断进行, 孔隙不断被打开, 直到燃尽. 而朱子彬^[5-6]则验证了在高温下由于灰的熔融使煤焦中孔和小孔比表面积下降, 但大孔比表面积基本不变. 由此可见, 煤焦燃烧初期, 碳的燃烧与气化使煤

焦孔隙变大, 但燃烧引起的高温会使孔隙坍塌和闭合, 降低气体在煤焦中的扩散, 降低焦碳活性.

为了能精确获得煤焦的燃烧(气化)特性, 必须详细了解煤焦燃烧过程中灰的融化特性. 因此, 本文采用一种高铁煤和一种低铁煤作为研究对象, 研究不同气氛下两种煤的灰熔融特性, 并通过对不同气氛下制取的高温灰样进行测试, 以分析气氛对灰熔融特性的影响机制, 为解释煤焦颗粒燃烧过程中灰的熔融特性、建立更精确的燃烧模型提供参考.

1 实验对象与方法

1.1 煤质分析

实验采用一种高铁煤和一种低铁煤作为研究对象, 煤的工业分析与元素分析如表 1 所示, 灰成分(质量分数)分析如表 2 所示. 从表中可见, 两种煤的工业分析和元素分析数据相差不大. 从灰成分上看, 高铁煤的灰中 Na_2O 和 Fe_2O_3 质量分数分别为 4.44% 和 19.14%; 而低铁煤的灰中两种化合物质量分数分别仅有 1.34% 和 9.01%.

表 1 两种煤样的工业分析和元素分析

煤种	工业分析/%				元素分析/%				
	M_t	M_{ad}	A_{ar}	V_{daf}	$w_{C,ar}$	$w_{H,ar}$	$w_{N,ar}$	$w_{O,ar}$	$w_{S,ar}$
高铁煤	17.6	14.74	6.53	32.36	59.54	3.07	0.48	9.63	0.35
低铁煤	13.30	8.88	15.24	36.79	56.52	3.21	0.69	10.60	0.44

表 2 两种煤样的灰成分分析

煤种	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	SiO_2	SO_3	K_2O	Na_2O
高铁煤	19.14	13.32	12.72	5.02	0.65	31.05	11.65	0.63	4.44
低铁煤	9.01	17.33	13.36	5.04	0.71	44.90	6.47	1.26	1.34

1.2 灰样制备

采用球磨机将干燥后的两种煤样磨碎至 0.2 mm 以下备用. 由于高铁煤也属于高碱金属煤, 因此需要在低温下制灰后进行灰熔融特性实验, 以免因大量无机元素释放而影响实验结果^[7]. 将煤样放进马弗炉内, 在 30 min 内缓慢升温至 500 °C, 并保持 1 h 后将灰样取出.

1.3 灰熔融特性测试与不同气氛下高温灰样制备

不同气氛下两种煤的灰熔融特性测试在如图 1 所示的可控气氛灰熔融特性实验台中开展. 实验台包括温度控制系统、配气系统及灰锥摄像系统. 在实验时, 先将制好的灰样按 GB 219—2008 制成灰锥, 并送入反应器内, 保证灰锥所在位置与热电偶测温位置一致, 然后封闭反应器. 打开配气系统, 使反应器内保持所需反应气氛后开始升温. 升温速率设定为

900 °C 以前为 20 °C/min; 900 ~ 1 500 °C, 为 5 °C/min, 到达 1 500 °C 或灰锥达到流动温度后停止加热, 停止供气. 在加热过程中全程对灰锥进行摄像, 实验结束后, 依据灰锥的形貌确定其变形温度、软化温度、半球温度和流动温度.

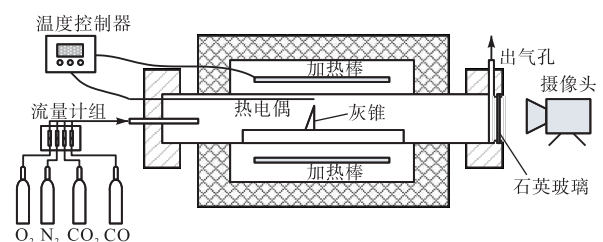


图 1 可控气氛的灰熔融特性实验台

高温灰样的实验也在图 1 所示的实验台中开展. 在实验过程中, 将制取的 500 °C 灰样放入反应器

内热电偶测温处后, 封闭反应器. 打开配气系统, 使反应器内保持所需反应气氛后开始升温. 升温速率设定为 10 /min, 至目标温度下, 保持 1 h 后关闭加热系统. 为了防止在高温下灰样取出后接触到空气而改变还原性气氛下形成的物质, 待反应器内温度降低至 300 以下后再停止供气, 待反应器内温度降低至室温后取出灰样进行分析.

1.4 实验工况

将 500 下制取的灰样在不同气氛下测试灰熔融特性. 由于实际燃烧过程中煤颗粒周围 N₂ 含量基本不变, 发生变化的主要是 CO、O₂ 和 CO₂, 而烟气中的 H₂O 一般不会影响灰的熔融特性. 因此实验过程中设定总气量为 500 mL/min, 4 种不同气体的比例按表 4 所示比例进行调整.

表 4 实验气氛设置

工况	$\varphi(\text{N}_2)/\%$	$\varphi(\text{CO})/\%$	$\varphi(\text{O}_2)/\%$	$\varphi(\text{CO}_2)/\%$
a	80	0	20	0
b	80	0	10	10
c	80	0	0	20
d	80	5	0	15
e	80	10	0	10
f	80	15	0	5
g	80	20	0	0

1.5 灰样分析

高温下不同气氛时制取的灰样采用 X 射线衍射仪(XRD)进行分析, 以获得灰样中元素成分与矿物组成的变化. XRD 采用日本理学 D/max2400 型 X 射线衍射仪(XRD), 其射线源采用 Cu-K α 射线, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描速度为 10 /min, 扫描范围为 10° ~ 80°. 将 XRD 图谱中的衍射峰与 Jade6.0 软件包中化合物进行比对, 以确定灰样中的化合物成分.

2 结果与讨论

2.1 反应气氛对灰熔融特性的影响

为了获得反应气氛对高铁煤、高铁煤两种煤样灰熔融特性的影响, 依据煤颗粒燃烧过程中焦炭颗粒周围气氛的变化, 定量控制灰熔融特性测试的反应气氛由氧化性逐渐变化为还原性, 对两种煤样开展研究, 结果如图 2 和图 3 所示.

由图 2 可见, 在氧化性气氛 $\varphi(\text{N}_2): \varphi(\text{O}_2) = 80 : 20$ 下, 高铁煤的软化温度达到 1 182 , 流动温度为 1 206 . 随着气氛还原性强度的增加, 高铁煤的灰熔融特征温度大致都是先减小、后增加的趋势, 在反应气氛为弱还原性气氛时 $\varphi(\text{N}_2): \varphi(\text{CO}): \varphi(\text{CO}_2) =$

80 : 5 : 15)时达到最低点, 与氧化性气氛相比, 软化温度降低超过 100 , 流动温度降低也超过 80 . 随着反应气氛还原性强度继续升高, 灰熔融温度开始逐渐升高.

由图 3 可见, 在氧化性气氛 $\varphi(\text{N}_2): \varphi(\text{O}_2) = 80 : 20$ 下, 4 个特征温度分别为 1 260 、1 281 、1 301 和 1 326 . 随着气氛还原性强度的增加, 高铁煤的灰熔融特征温度的变化趋势与高铁煤类似, 也是先减小、后增加的趋势, 在反应气氛为弱还原性气氛时($\varphi(\text{N}_2): \varphi(\text{CO}): \varphi(\text{CO}_2) = 80 : 5 : 15$)达到最低点, 但降低幅度较高铁煤稍小. 随着反应气氛还原性强度继续升高, 灰熔融温度也开始逐渐升高.

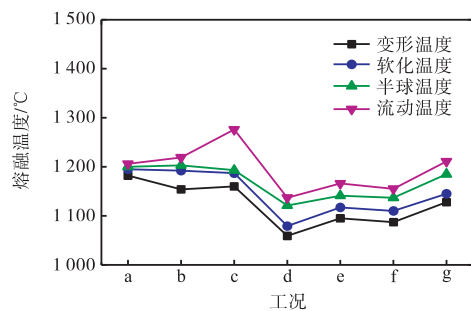


图 2 高铁煤 500 灰在不同气氛下熔融温度的比较

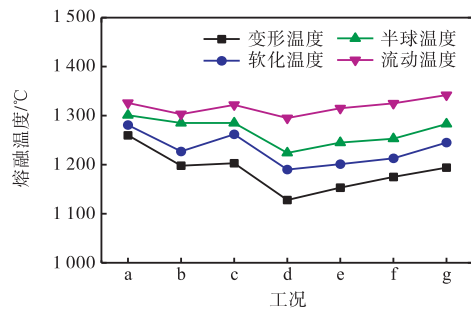


图 3 高铁煤 500 灰在不同气氛下熔融温度的比较

2.2 不同气氛下高温灰样形貌

由图 2 和图 3 的结果可见, 随着还原性气氛增强, 灰熔点呈先降低、后升高的趋势. 依据灰熔融特性的结果, 分别在 a、c、d 和 g 共计 4 个不同气氛的实验点制取 1 100 的灰样, 如图 4 所示.

从图 4 可见, 在工况 a 的氧化性气氛下, 高铁煤灰呈现出偏红色, 体积收缩, 但灰样仍然松散; 在工况 c 的 CO₂ 气氛下灰样呈现出土黄色, 体积也出现了收缩, 灰样也相对松散; 当在工况 d 的弱还原性气氛下, 灰样变为黑色, 从灰样的形貌看出, 灰样已经达到了流动温度; 而在工况 g 的强还原性气氛下, 灰样为褐色, 为烧结状态, 灰样熔融程度也高于工况 a 的氧化性气氛和工况 c 的气氛.

对于高铁煤来说, 在工况 a 的氧化性气氛下, 灰

样颜色形貌与高铁煤类似,为松散状态,但出现了体积的收缩;在 c 点的 CO_2 气氛下灰样与高铁煤在 a 点时灰样的颜色与形貌近似;当在 d 点的在弱还原性气氛下制取灰样时,灰样体积大幅收缩,呈棕褐色,但仍为固体;当在工况 g,在强还原性气氛下,灰样收缩程度大于工况 a 和工况 c 的氧化性气氛与 CO_2 气氛,但却小于弱还原性气氛。

坩埚中灰样的收缩程度表明了灰颗粒间的烧结程度。从两种煤样在不同气氛下 1100 下制取灰样的形貌上可见,在弱还原性气氛下烧结程度最严重,而强还原性气氛次之,氧化性气氛和 CO_2 气氛下灰样烧结程度近似。

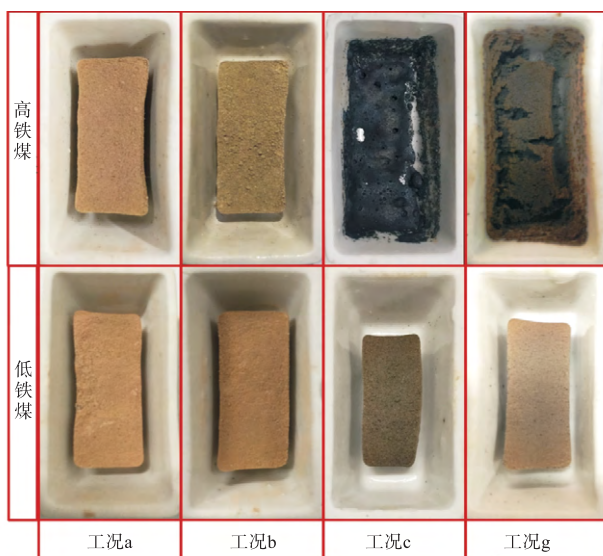


图 4 1100 不同气氛下灰样宏观形貌

2.3 不同气氛下高温灰样 XRD 分析

为了解释高铁煤和高铁煤煤样随着气氛还原性强度的增加、灰熔融特征温度出现先降低后升高的趋势的原因,将两种煤样在 CO_2 气氛、弱还原性气氛及强还原性气氛下制取 1100 的灰样,并对灰样进行 XRD 分析,以获得不同气氛下灰样的化合物组成及造成灰熔点发生变化的机理。两种煤样在不同气氛下制取的 1100 灰样 XRD 图谱如图 5 和 6 所示。

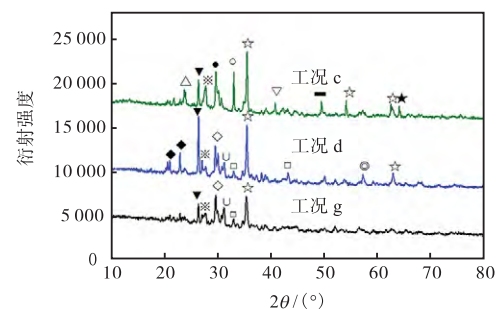
由图 5 可见,对于高铁煤,在 CO_2 气氛下灰中发现了衍射强度达到 10989 cps 的赤铁矿。同时,在 XRD 图谱中还发现了较明显的辉石、石英、天青石、斜长石、钙铁橄榄石、 Fe_2SiO_4 及 $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_8$ 等物质的衍射峰。

在弱还原性气氛下 1100 制灰时,由图 4 可见,高铁煤煤灰已经全部熔融,沾在坩埚底部,很难取出,为获得其物相组成,降低制灰温度至 1000。从灰样的 XRD 分析可见, CO_2 气氛制取灰

样的 XRD 图谱相比,灰中赤铁矿衍射峰降低。与此同时,石英含量大幅升高, CO_2 气氛下形成的辉石转变为透辉石,而天青石则转变为衍射强度更高的霞石。灰中检测到钙铁榴石和单硫铁矿。这两种物质铁为+2 价,熔点较低,尤其是单硫铁矿,熔点在 800 以下。

在强还原性气氛下,赤铁矿的衍射峰继续降低,检测到的其他化合物包括透辉石、石英、斜长石、单硫铁矿和钙长石几种。

通过对比不同气氛下制取高温灰样的 XRD 图谱及对应灰样的灰熔融特性可发现,在弱还原性气氛下, Fe_2O_3 中的 Fe^{3+} 被反应气氛中的 CO 还原,形成含量较高的 Fe^{2+} 化合物、熔点较低的斜长石与霞石,是造成灰熔点较低的主要原因;强还原性气氛中,不仅 Fe^{2+} 化合物衍射峰降低,而其他含铁化合物衍射峰强度也较小,说明存在部分铁的化合物在强还原性气氛下转变为了非晶体态,如单质 Fe 等^[8]。单质 Fe 熔点较 Fe^{2+} 化合物更高,因此,灰熔点上升。



▼—石英; △—天青石; ★— Fe_2SiO_4 ; ▽—硬石膏; ■—钙铁橄榄石; ●—辉石; ○— $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_8$; ☆—赤铁矿; ◇—透辉石; ◎—钙铁榴石; □—单硫铁矿; U—钙黄长石; ※—斜长石

图 5 高铁煤煤灰 1100 各气氛下 XRD 分析

低铁煤在 3 种不同气氛下分别制取 1100 灰样,并进行 XRD 分析,结果如图 6 所示。从图中可见,3 种不同气氛下灰样均含大量的石英、钙长石。这与低铁煤煤灰成分分析(质量分数)中 SiO_2 占 44.90%、 Al_2O_3 占 17.33%、 CaO 占 13.36% 相符。在 CO_2 气氛下,灰中检测到少量的赤铁矿(Fe_2O_3)。当气氛为弱还原性气氛时,灰中石英衍射峰降低,赤铁矿转变为瓦兹利石,且峰强度降低,钙长石转变为斜长石,衍射峰强度基本不变。瓦兹利石中 Fe 也是 Fe^{2+} ,这也说明在弱还原性气氛下,一部分 Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} ,并与 SiO_2 发生反应,生成了 Fe^{2+} 的硅酸盐。当气氛为较强还原性气氛时,灰中石英衍射峰反而升高,斜长石含量变化不明显,另外检测到了磁赤铁矿和 $\text{Fe}_{2.95}\text{Si}_{0.05}\text{O}_4$ 。由于低铁煤铁含量较低,因此,虽然在不同气氛下形成了不同价态铁的化合物,但对灰的

熔点影响较小。

从高铁煤和高铁煤两种煤在不同气氛下制取高温灰样的 XRD 图谱可见,在弱还原性气氛下,Fe³⁺可向 Fe²⁺转变^[9],从而形成更多含量的低熔点 Fe²⁺化合物;虽然高铁煤在弱还原性气氛下生成了熔点较低的霞石,但对比高铁煤来说,在 Na 含量较低的情况下,仍然发生了灰熔点大幅度降低的现象,因此,造成弱还原性气氛下熔点降低的原因主要在于形成了低熔点 Fe²⁺化合物,而与 Na 含量的变化无关。

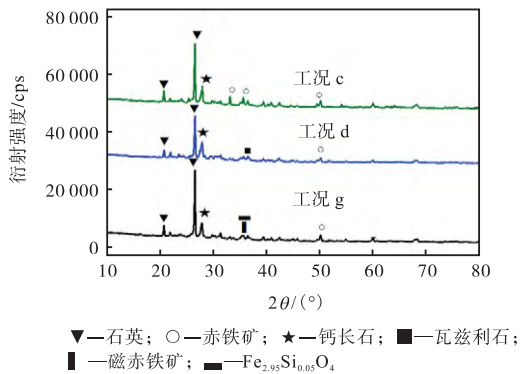


图 6 高铁煤煤灰 1100 各气氛下的 XRD 分析

3 结 论

(1) 煤焦燃烧过程中,煤焦颗粒周围从氧化性气氛逐渐转变为还原性气氛时,高铁煤与高铁煤均呈现出先降低、后升高的趋势,在弱还原性气氛下,灰熔点最低。弱还原性气氛对灰熔融特性的影响在高铁煤中更加明显。

(2) 在 CO₂ 气氛下,灰中含有大量的赤铁矿,导致熔点较高;而在弱还原性气氛下煤中形成大量的 Fe²⁺低熔点化合物,是灰熔点降低的主要原因;在强还原性气氛下,灰中 Fe²⁺化合物含量降低,出现无晶型铁的化合物或单质铁,使灰熔点反而升高。

参考文献:

- [1] Mehrabian R, Zahirovic S, Scharler R, et al. A CFD model for thermal conversion of thermally thick biomass particles[J]. *Fuel Processing Technology*, 2012, 95(11): 96-108.
- [2] 许岩韦, 王智化, 王学坚, 等. 燃尽风对超临界锅炉燃烧过程的影响[J]. *燃烧科学与技术*, 2016, 22(3): 247-251.
Xu Yanwei, Wang Zhihua, Wang Xuejian, et al. Effect of over-fired air on combustion process of supercritical boiler[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2016, 22(3): 247-251 (in Chinese).
- [3] Hurt R, Sun J-K, Lunden M. A kinetic model of carbon burnout in pulverized coal combustion[J]. *Combustion and Flame*, 1998, 113(1): 181-197.
- [4] Feng B, Bhatia S K. Variation of the pore structure of coal chars during gasification[J]. *Carbon*, 2003, 41(3): 507-523.
- [5] 朱子彬, 马智华, 林石英. 高温下煤焦化反应特性(II): 细孔构造对煤焦化反应的影响[J]. *化工学报*, 1994, 45(2): 155-161.
Zhu Zibin, Ma Zhihua, Lin Shiyong. Characteristics of coal char gasification at high temperature(II): The effect of pore structure on coal char gasification[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 1994, 45(2): 155-161 (in Chinese).
- [6] 朱子彬, 马智华, 林石英. 高温下煤焦化反应特性(I): 灰分熔融对煤焦化反应的影响[J]. *化工学报*, 1994, 45(2): 147-154.
Zhu Zibin, Ma Zhihua, Lin Shiyong. Characteristics of coal char gasification at high temperature(I): The effect of ash fusion on coal char gasification[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 1994, 45(2): 147-154 (in Chinese).
- [7] 范建勇, 周永刚, 李培, 等. 准东煤灰熔融温度表征结渣特性的试验研究[J]. *煤炭学报*, 2013, 38(S2): 478-482.
Fan Jianyong, Zhou Yonggang, Li Pei, et al. Research on Zhundong coal's ash melting temperature characterizing its slagging characteristics[J]. *Journal of China Coal Society*, 2013, 38(S2): 478-482 (in Chinese).
- [8] Xuan W, Whitty K J, Guan Q, et al. Influence of Fe₂O₃ and atmosphere on crystallization characteristics of synthetic coal slags [J]. *Energy & Fuels*, 2014, 29(1): 405-412.
- [9] 杨俊波, 范浩杰, 刘俊杰, 等. XAFS 法研究煤灰熔融过程中 Fe 元素形态的变化 [J]. *动力工程学报*, 2014, 34(6): 432-437.
Yang Junbo, Fan Haojie, Liu Junjie, et al. Study on morphology changes of element Fe during coal ash fusion based on XAFS methods [J]. *Journal of Chinese Society of Power Engineering*, 2014, 34(6): 432-437 (in Chinese).