

水洗对五彩湾煤燃烧产生 NO_x 影响的实验研究

潘天志¹, 孙淑凤¹, 魏小林^{2*}

(1. 北京科技大学 机械工程学院, 北京 100083; 2. 中国科学院力学研究所高温气体动力学国家重点实验室, 北京 100190)

[摘要]通过对五彩湾煤水洗滤液中阴离子的成分分析出水溶性 Na 的具体赋存形式, 并在此基础上研究了不同水洗时间下的煤在不同温度下燃烧产生 NO_x 的情况。水洗五彩湾 18 h 可以脱除煤中接近 80% 的 Na, 五彩湾煤中水溶性 Na 是以 NaCl、NaHCO₃、Na₂SO₄ 的形式存在。400 条件下, 水洗后的煤比原煤产生的 NO_x 峰值浓度减少了约一半; 600 条件下, 煤燃烧产生 NO_x 的峰值浓度随着水洗时间呈先减少后增加的趋势; 1000 条件下, 从煤粉水洗 12 h 开始, 产生的 NO_x 量呈递增趋势。在较低温度下燃烧时, 水洗会使燃尽时间大幅增加, 随着温度的增加, 水洗对煤燃尽时间的影响逐渐变小。

[关键词]准东煤; 水洗; 碱金属; NO_x; 赋存形态

[中图分类号]TK16

[文献标识码]A

[文章编号]1007-1865(2016)01-0029-04

Experimental Investigation for Effect of Water Washing on NO_x release during Wucaiwan coal combustion

Pan Tianzhi¹, Sun Shufeng¹, Wei Xiaolin^{2*}

(1. School of Mechanical Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083;

2. State Key Laboratory of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Analyzing the occurrence of a specific form of water-soluble Na from Wucaiwan coal washing filtrate anion component, and on this basis, to study the situation of NO_x from coal combustion under different washing time and temperatures. Nearly 80% of Na can be removed by washing Wucaiwan coal for 18 h. The water-soluble Na of wucaiwan coal exists as NaCl, NaHCO₃ and Na₂SO₄. At 400 condition, the peak concentration of NO_x decreased by about half after washing. At 600 condition, the peak concentration of NO_x produced by coal combustion was an increasing trend to reduce as the washing time increased. At 1000 conditions, the amount of NO_x showed an increasing trend after the coal was washed for 12h. When burning at a lower temperature, the burning time increased substantially when the coal was washed, and with increasing temperature, the impact becomes smaller.

Keywords: ZhunDong coal; water washing; alkali metal; NO_x; forms

随着经济发展, 能源消耗量增多, 能源枯竭、环境污染问题随之而来。准东煤田的发现缓解了我国能源枯竭的情况, 预测煤炭储量 3.9×10¹¹ T, 是中国乃至世界上最大的整装煤田^[1]。准东煤的灰含量很低(10%以下), 着火点低, 燃尽性好, 燃烧稳定性强^[2], 但是准东煤中碱金属含量很高, 煤中的碱金属容易导致电厂出现结渣, 玷污, 积灰和腐蚀等问题, 严重影响锅炉的正常运行^[3], 研究表明, 钾和钠的存在可以显著降低煤粉燃烧过程中 NO_x 的排放^[4]。特别是近几年, 雾霾天气的影响越来越广, 对人们的身体健康造成了严重危害, 雾霾产生的一个重要原因是燃煤产生的大量 NO_x, 因此准东煤中的碱金属对其燃烧产生 NO_x 的影响也必然受到广泛的关注。

翁青松, 车得福等^[1]在准东煤中碱金属赋存形态的研究中将准东煤中的钠分为水溶性钠、醋酸铵溶钠、盐酸溶钠以及硅铝酸钠四种, 在紫金煤、天池能源煤、五彩湾煤 3 种典型的准东煤中, 水溶性钠含量占钠总量的 70%~90%。在燃烧过程中, 钠从煤中释放出来分为两个阶段, 燃烧初期钠在不同形式之间发生转换, 燃烧中后期, 钠从煤中释放出来。这与刘敬, 岑可法等^[5]的研究结论相似。Escobar, Eijk 等^[6,7]在对整体煤气化联合循环发电系统及增压流化床系统研究时发现, 高温烟气中碱金属蒸汽含量超过规定值 0.024 mg/m³, 会形成低温共熔体引起床料聚团、结块、反流态化, 导致燃气轮机叶片的高温腐蚀, 严重影响安全运行。此外, Nasir 等^[8]对不同煤种的洗性做了研究, 发现可以对燃料进行提质预处理、添加剂和吸附剂脱除等方法脱除燃料中有害矿物质和污染元素。Cuvilas, Sakanishi 等^[9,10]分别研究了水、NaOH、H₂SO₄ 预处理对生物质燃烧特性的影响和对煤中矿物质脱除的影响。付子文等^[11]在研究水洗对准东煤特性影响时发现, 水洗对比表面积和微孔体积有较大影响, 而对孔隙率影响较小, 准东煤中的钠的脱除量在温度较高环境下与水洗时间呈正相关。显然, 准东煤中的碱金属已经成为研究的焦点, 碱金属对燃烧产生 NO_x 又具有一定的影响, 预处理的方式可以从根本上改善燃料的特性。因此本文在研究准东煤中水溶性钠具体赋存形态的基础上, 重点研究了水洗时间对准东煤燃烧产生 NO_x 的影响。

1 实验

1.1 实验样品

选取五彩湾煤(WCW)一种典型的准东煤为研究煤种, 工业、元素分析以及元素含量分析见表 1、表 2。

[收稿日期] 2015-10-20

[作者简介] 潘天志(1990-), 男, 北京科技大学硕士研究生, 动力工程及工程热物理专业。*为通讯作者。

表 1 五彩湾煤的工业分析与元素分析

Tab.1 Industrial analysis and elemental analysis of Wucaiwan coal

	空气干燥基	干燥基	干燥无灰基	收到基
全水/%				25.7
分析水/%	14.8			
灰分/%	7.93	9.31		6.92
挥发分/%	24.22	28.43	31.34	21.12
固定碳/%	53.05	62.27	68.66	46.26
高位发热量/(MJ·kg ⁻¹)	22.58	26.51	29.23	19.70
低位发热量/(MJ·kg ⁻¹)	21.72			18.65
全硫/%	0.75	0.88	0.97	0.65
碳/%	60.46	70.96	78.25	52.73
氢/%	2.53	2.97	3.27	2.21
氮/%	0.64	0.75	0.83	0.56
氧/%	12.89	15.13	16.68	11.24
氯/%	0.006	0.007		0.005

表 2 五彩湾煤中各元素含量

Tab.2 Element contents in Wucaiwan coal

元素/(mg·g ⁻¹)	
Ca	11.578
K	0.02395
Na	3.338
P	0.03469

1.2 实验设备

实验设备主要由德国 rbr 益康 ecom-j2kn 便携式多功能烟气分析仪、立式管式炉、等离子体发射光谱(ICP-OES IRIS Intrepid XSP)、离子色谱仪(DIONEX ICS-3000)、不锈钢冷却管、流量计、三通接口、三通阀门、软管、风机等组成。实验台系统图见图 1。

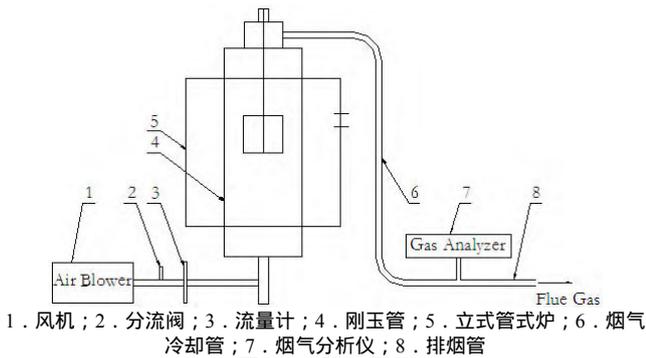


图1 实验台图示
Fig.1 Experimental device illustrated

1.3 实验方案

1.3.1 水洗时间对隄东煤钠元素的脱除及溶液中阴离子分析

称量 10 g 煤样，加入 500 mL 去离子水，在 60 °C 恒温水浴中恒温 2 h, 6 h, 12 h, 18 h, 24 h，用 25 μm 的滤头将溶液过滤后使用 ICP-OES(Na、K、Ca)，离子色谱法(Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻)，滴

定法(CO₃²⁻、OH⁻、HCO₃⁻)结合的方法测出溶液中各元素的含量以及阴离子的组成，并分析水溶性 Na 的组成形式。

1.3.2 水洗对隄东煤燃烧产生 NO_x 的影响

称量 10 g 煤粉，加入 500 mL 去离子水，在 60 °C 恒温水浴中恒温 2 h, 6 h, 12 h, 18 h, 24 h，之后过滤并在 60 °C 恒温箱中至恒重，打开烟气分析仪，用特定气体标定烟气分析仪零点，称量 2.5 g 煤粉分别放入 400 °C, 600 °C, 800 °C, 1000 °C 的立式管式炉内燃烧，测量不同水洗条件、不同温度下燃烧产生的 NO_x 量，分析对比不同水洗情况以及温度对煤粉燃烧产生 NO_x 量的影响。

2 实验结果与分析

2.1 水洗时间对五彩湾煤钠元素的脱除及溶液中阴离子分析

原煤中的 Na 含量 3.338 mg/g，转换成滤液中的摩尔浓度为 2.9 mmol/mL，表 3 为各水洗滤液中离子的摩尔浓度以及每个试验点上正负离子价位，图 2 为根据表 3 所作图。从图 2 中可以看出，60 °C 下水洗 2 h 的滤液中含有约 50 % 的 Na；2 h 到 6 h 之间，Na 脱除量较大；而 6 h 到 12 h 之间，脱除量没有明显变化；18 h 已经脱除了约 80 % 的 Na，18 h 到 24 h 没有更多的 Na 析出。由于原煤中 K 的含量很少，因此水洗时间对 K 元素的影响非常小。不同水洗过程中 Ca 的变化量也很小，这可能是由于析出的一些可溶性 Ca 以及以离子形式存在的 Ca。

表 3 水洗滤液中各离子摩尔浓度
Tab.3 Each ion molar concentration of the filtrate

mmol/mL	Na ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	正离子	负离子
2 h	1.37	0.12	0.44	0.2	0.5	1.61	1.64
6 h	1.86	0.132	0.51	0.5	0.65	2.124	2.31
12 h	1.9	0.154	0.47	0.6	0.72	2.208	2.51
18 h	2.29	0.163	0.58	0.4	0.9	2.616	2.78
24 h	2.28	0.144	0.59	0.4	0.812	2.568	2.614

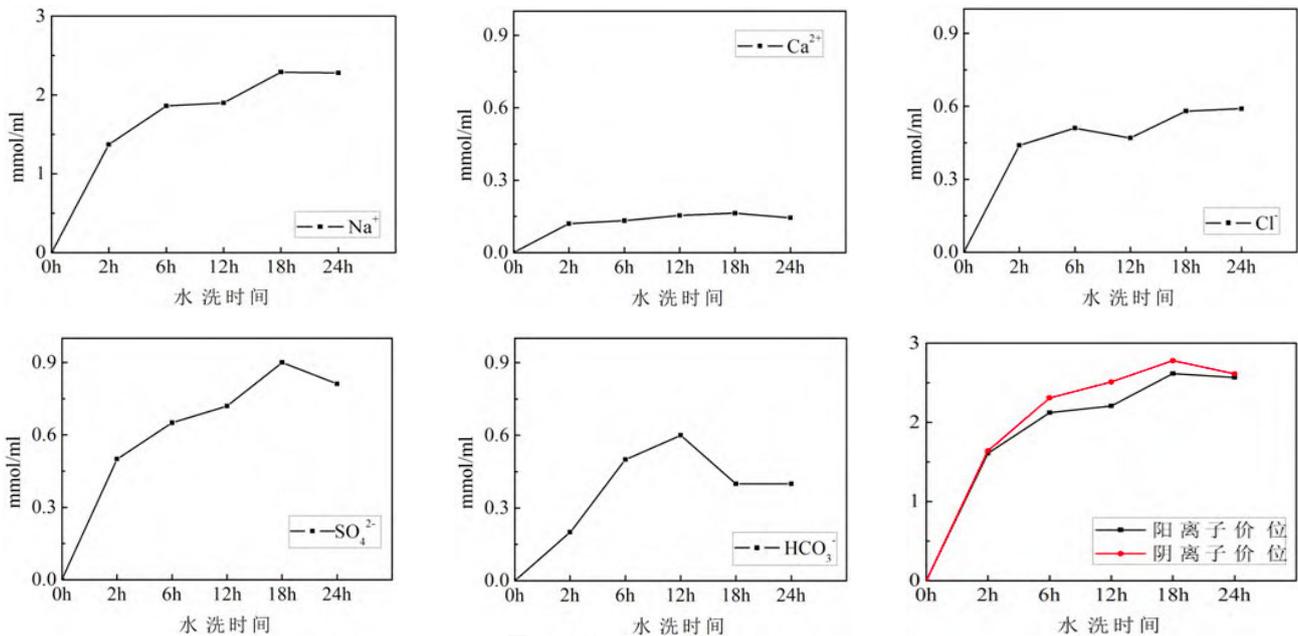


图 2 滤液中各离子摩尔浓度
Fig.2 Each ion molar concentration of the filtrate

在 OH⁻ 和 CO₃²⁻、HCO₃⁻ 的滴定实验中，滴入酚酞指示剂后滤液未显红色，说明滤液中 OH⁻ 和 CO₃²⁻ 的含量非常少以至于指示剂未显色。从图 2 中可以看出，在每个实验点上，正负离子价位配比较好，这说明了五彩湾煤中水溶性钠是以 NaCl、Na₂SO₄、NaHCO₃ 形式存在，其中 60 % 为 Na₂SO₄，20 % 为 NaCl，20 % 为 NaHCO₃。75 % 左右的 NaCl 都在水洗 2 小时内析出，Na₂SO₄ 在水洗 2 小时内析出了 50 % 左右，其余在 2 到 18 小时之间匀速析出，大部分 NaHCO₃ 在水洗 2 小时到 12 小时内析出。

2.2 水洗对五彩湾煤燃烧产生 NO_x 的影响

图 3 为不同水洗条件下的煤粉按不同水洗时间分布的 NO_x 曲线。由(a)可以看出，水洗后的煤粉在 400 °C 燃烧时间延长了近一倍，NO_x 释放的峰值从 120 ppm 降低到了 55 ppm 左右，且这种现

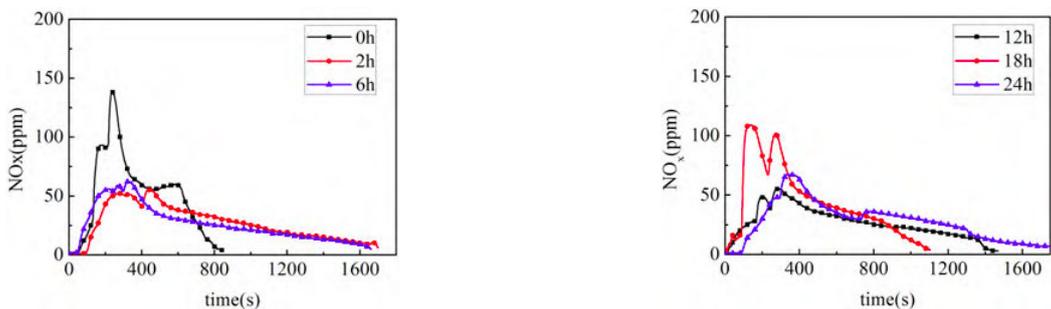
象并不受水洗时间的影响，达到峰值的时间与原煤接近。水洗后燃尽时间的延长是由于 60 °C 水洗后会使得煤粉的比表面积降低，这样会使煤粉的燃烧特性变差。随着水洗时间的延长，煤粉中钠元素含量的变化对煤粉燃烧产生的 NO_x 量并没有太大的影响，可能是由于燃烧温度较低时，煤中钠的释放率较低。

由(b)可以看出，煤燃烧释放的 NO_x 峰值浓度随水洗时间的增加呈先减少后增加的趋势，水洗 12 h 的试验点达到 NO_x 峰值浓度最低值，从原煤的 170 ppm 左右降低到 110 ppm 左右，当水洗时间达到 24 h 时，NO_x 峰值浓度升高到 220 ppm 左右。从燃尽时间来看，水洗后煤的燃尽时间比原煤延长了 300 秒左右，而这种现象不受水洗时间的影响。

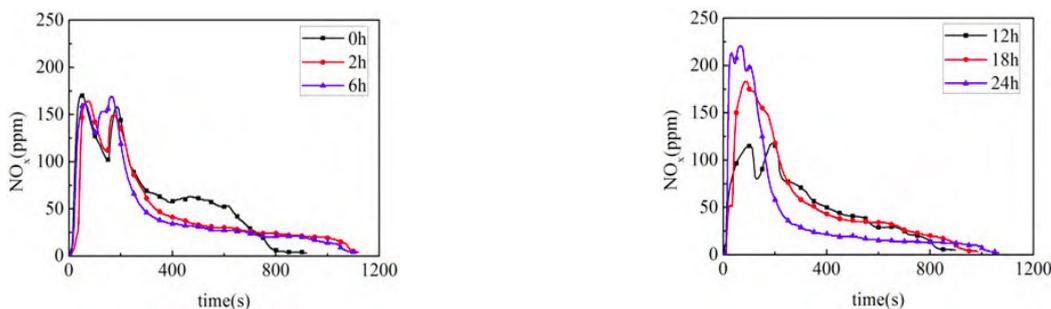
由(c)可以看出，不同水洗时间的煤在 800 °C 下燃烧，NO_x 释

放的峰值浓度趋势和 600 下相似, 各个实验点上的值都比 600 的高。从燃尽时间来看, 水洗后煤的燃尽时间比原煤延长

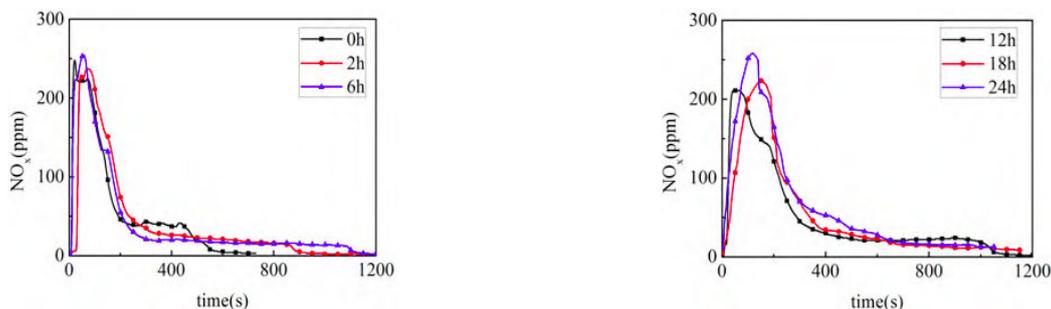
了 300 秒左右, 且与水洗时间无关。



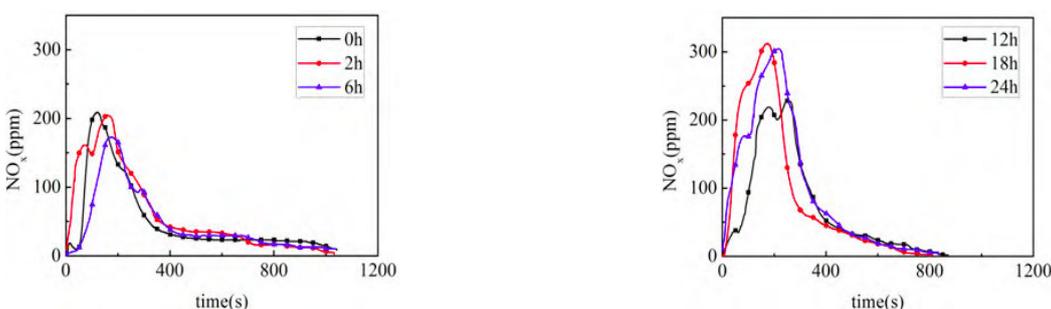
(a)400 下不同水洗时间煤粉燃烧的 NO_x 曲线



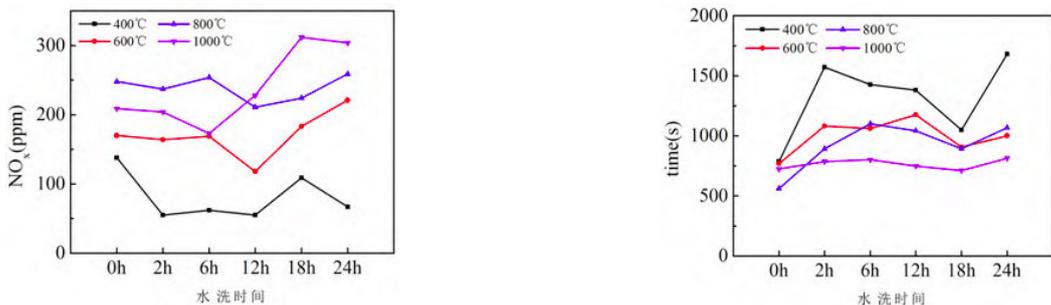
(b)600 下不同水洗时间煤粉燃烧的 NO_x 曲线



(c)800 下不同水洗时间煤粉燃烧的 NO_x 曲线



(d)1000 下不同水洗时间煤粉燃烧的 NO_x 曲线



(e)不同水洗条件的煤粉在不同温度下产生 NO_x 的峰值及燃尽时间

图3 不同水洗条件煤粉燃烧的 NO_x 曲线

Fig.3 NO_x release curve of coal combustion at different water conditions

由(d)可以看出,五彩湾煤在 1000 °C 下燃烧产生的 NO_x 峰值最低点 180 ppm 出现在水洗 6 h 的实验点上,水洗 18 h 时达到了 310 ppm 左右。从燃尽时间上看,水洗后煤的燃尽时间与原煤几乎相同。综合图 3 可以看出,在较低温度下,水洗会使五彩湾煤的燃尽特性变差,随着燃烧温度的升高,这种影响随之变小。在每一个燃烧温度下,都有一个抑制 NO_x 产生最佳的钠含量,这个最佳值在温度较低时较小,随着燃烧温度增大而增加。这些现象

还与不同温度下钠的释放率有关。

图 4 为不同水洗条件下的煤粉按燃烧温度对比的 NO_x 曲线。通过图 4 可以看出,在原煤、水洗 2 h、水洗 6 h 的煤燃烧时,随着燃烧温度的上升,NO_x 峰值浓度呈先增加后减少的趋势,燃烧温度到 800 °C 时达到最大峰值。水洗 12 h、18 h、24 h 的煤燃烧时,NO_x 的峰值浓度随温度的升高而上升。

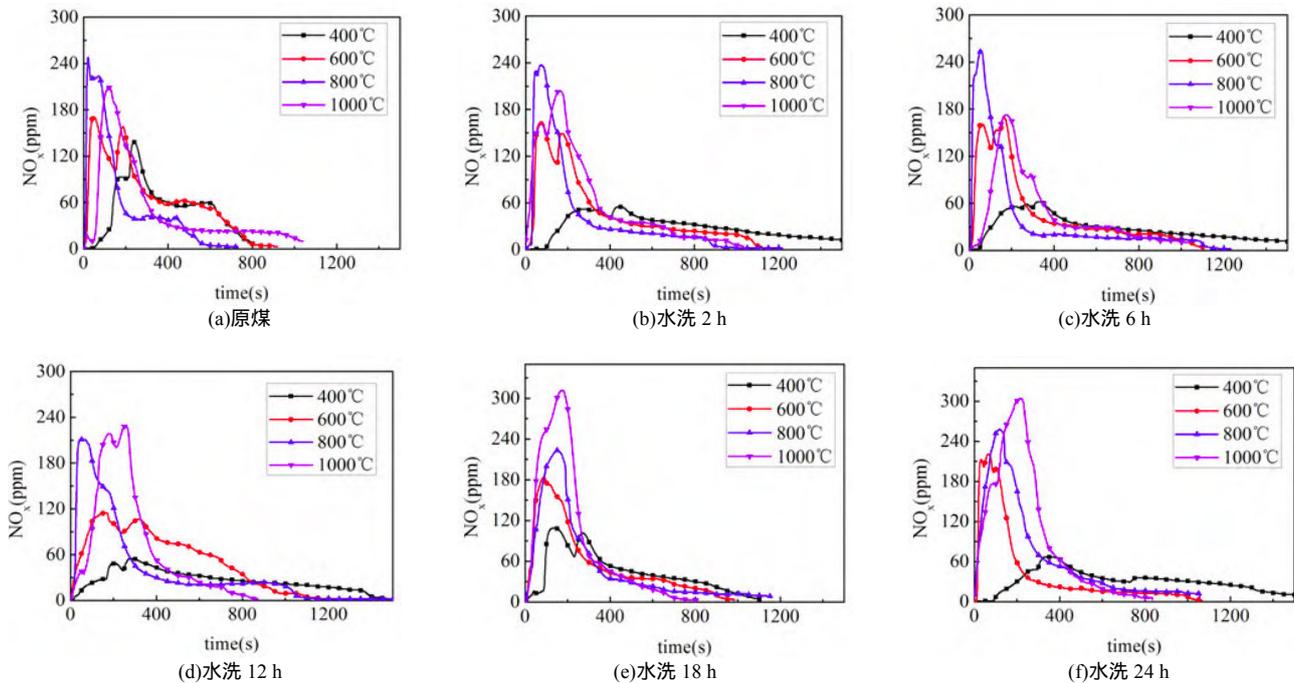


图 4 煤粉在不同温度燃烧的 NO_x 释放曲线

Fig.4 NO_x release curve of coal combustion at different temperatures

在煤燃烧中产生的 NO_x, 大部分为热力型 NO_x, 会随着燃烧温度的增加而增多,而在五彩湾煤中钠较多时,在 1000 °C 下燃烧产生的 NO_x 比 800 °C 的少,这是由于在较高温度下,抑制 NO_x 产生钠的最佳值较高,而温度较高时钠的释放率也较高。

4 结论

(1)60 °C 下水洗准东煤 18 h 可以脱除约 80% 的 Na, 前段水洗的时间脱除 Na 的效率较高,后段时间脱除效率较低;五彩湾煤中水溶性钠可能是以 NaCl、NaHCO₃、Na₂SO₄ 的形式存在,60% 约为 Na₂SO₄,20% 约为 NaCl,其余为 NaHCO₃ 及钠原子;NaCl 在水洗前 2 小时内析出较多,Na₂SO₄ 在水洗前 2 小时析出 50% 左右,其余的在 2 到 18 小时之间匀速析出,NaHCO₃ 大多在水洗 2 到 12 小时之间析出。

(2)燃烧温度较低时,抑制 NO_x 产生的钠的最佳值较小,而煤燃烧时钠的释放率也较低,因此水洗时间对产生 NO_x 的量影响不大;燃烧温度较高时,抑制 NO_x 产生的钠的最佳值较大,而钠的释放率也较高,因此水洗时间对燃烧产生的 NO_x 量影响较大。

(3)当在较低温度下燃烧时,水洗会使煤的燃尽时间延长,且与水洗时间无关,且这种影响会随燃烧温度的升高而减小。

参考文献

[1]翁青松,王长安,车得福,等.准东煤碱金属赋存形态及对燃烧特性的影响[J].燃烧科学与技术,2014,20(3):216-221.
[2]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].热力发电,2010,39(8):38-44.

[3]岑可法.锅炉和热交换器的积灰、结渣、磨损、和腐蚀的防止原理与计算[M].北京:科学出版社,1994:15-33.
[4]亢虹,孙淑凤,郭啸峰,等.煤与生物质燃烧中氯化物和碱金属化合物的释放模型及对 NO 释放的影响[J].过程工程学报,2014,14(4):617-623.
[5]刘敬,王智化,项飞鹏,等.准东煤中碱金属的赋存形式及其在燃烧过程中的迁移规律实验研究[J].燃料化学学报,2014,42(3):316-322.
[6]ESCOBAR I, OLESCHKO H, WOLF K J, et al. Alkali removal from hot flue gas by solid sorbents in pressurized pulverized coal combustion[J]. powder Technology, 2008, 180(1): 51-56.
[7]EJYK P J, KOSMINSKI A, ASHMAN P J. Control of agglomeration and defluidization during fluidized-bed combustion of south Australian low-rank coals[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(1): 118-129.
[8]NASIR S, KUCERIK J, MAHMOOD Z. A study on the wash ability of the Azad Kashmir coalfield[J]. Fuel Process Technology, 2012(99): 75-81.
[9]CUVILAS C A, YANG W H. Spruce pretreatment for thermal application: water, alkaline, and diluted acid hydrolysis[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(10): 6426-6431.
[10]SAKANISHI A, AKASHI E, NAKAZATO T, et al. Characterization of eluted metal components from coal during pretreatment and solvent extraction[J]. Fuel, 2004, 83(6): 739-743.
[11]付子文,王长安,翁青松,等.水洗对准东煤煤质特性影响的实验研究[J].西安交通大学学报,2014,48(3):54-60.

(本文文献格式:潘天志,孙淑凤,魏小林.水洗对五彩湾煤燃烧产生 NO_x 影响的实验研究[J].广东化工,2016,43(1):29-32)