

循环流化床锅炉中飞灰颗粒孔隙结构的实验研究

金 燕, 刘娟娟, 乔晓磊, 冯翠英

(太原理工大学 电气与动力工程学院 山西 太原 030024)

摘 要: 实验研究借助氮吸附仪和扫描电子显微镜全面分析了循环流化床锅炉中飞灰颗粒的孔隙结构、吸附/脱附等温线、迟滞回线和孔分布等方面的特点和特性。飞灰的筛分实验和含碳量测定中,得到了循环流化床锅炉飞灰的含碳量在粒径 45~25 μm 之间出现峰值。氮吸附实验结果表明,不同粒径段飞灰的吸附等温线近似为第 II 类;飞灰的孔分布很宽,最可几孔径在 4 nm 左右,其中中孔所占比例最大,基本均达到 60% 以上,但未发现微孔的存在;中孔和大孔孔型主要为锥形孔、平行板狭缝孔和墨水瓶状孔。

关 键 词: 循环流化床锅炉; 飞灰; 氮吸附; 孔隙结构

中图分类号: TK227.3

文献标识码: A

引 言

循环流化床锅炉具有燃料适应性广、燃烧效率高、炉膛截面热负荷高、低 NO_x 排放、负荷调节灵活等诸多优点而得到广泛的应用发展^[1]。国内外学者从事循环流化床锅炉方面的研究也较多,主要涉及以下两方面:一如何提高锅炉的热效率,二提高锅炉长周期运行的安全稳定性。但由于我国现运行的循环流化床锅炉中,飞灰含碳量较炉渣中可燃物的含量高很多,是循环流化床锅炉机组各项热损失中较大的一项,严重制约了其快速发展。

针对上述问题,本研究利用分形理论,以某煤矸石电厂的循环流化床锅炉为研究对象,采取该锅炉除尘器后的飞灰为主要实验对象,结合等温吸附理论来研究、描述飞灰的微观特性,以期为提高循环流化床锅炉的热效率和进一步利用飞灰提供依据。

1 实验方法

飞灰具有丰富和复杂的孔隙结构特征,为了解飞灰的孔隙结构,实验中采用美国 Micromeritics 公司 1990 系列全自动快速比表面积及孔隙度分析仪,对经过筛分干燥后的飞灰颗粒进行等温吸附和脱附

实验。获得不同粒径段飞灰样品的吸附/脱附等温线、比表面积和孔隙结构参数等,其中飞灰的比表面积由 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 理论得到,绘制飞灰的孔分布曲线则依据 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 法。分别从吸附/脱附等温线、迟滞回线、孔径分布 3 个方面分析飞灰的吸附过程、孔结构和孔隙分布。采用 JEOL JSM-35C 型扫描电子显微镜,将筛分干燥后的飞灰先经过喷金处理,然后获取不同放大倍数下的扫描电子显微镜 (SEM) 照片,进而观察飞灰颗粒的表面结构特征,实验期间加速电压为 25.0 kV。

2 实验结果及讨论

2.1 粒度特性分析

飞灰筛分特性结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,90% 的飞灰集中在粒径小于 80 μm 范围内,而且粒径在 45~25 μm 时飞灰含碳量出现了峰值。这与其他研究者得到的结论,即飞灰残炭集中于粒径 50~25 μm 之间较吻合^[1]。在 45~25 μm 处质量份额和含碳量均达到最大值,与该粒径段的颗粒未能有效被分离器捕捉和在炉内停留时间相对较短有关。飞灰颗粒在粒径大于 150 μm 和小于 25 μm 时飞灰含碳量较低,这是因为大颗粒在炉内停留时间最长燃烧充分碳可以燃尽;而小颗粒主要是由于该粒径段的颗粒不参与炉内循环停留时间较短,不待燃尽既已飞出炉膛。

2.2 氮吸附分析

2.2.1 吸附/脱附等温线

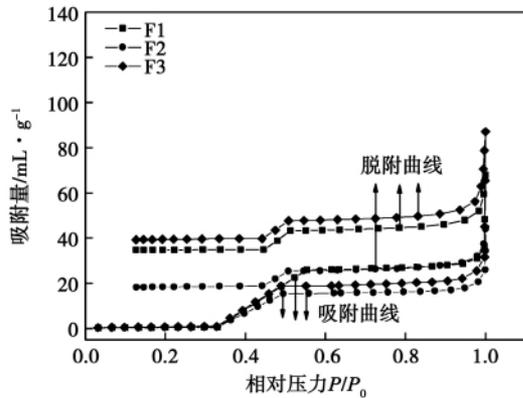
低温氮吸附实验主要包括吸附和脱附两个阶段,吸附阶段发生的主要行为是:单层吸附—多层吸附—毛细孔凝聚(小孔先,大孔后),而脱附阶段主要为解凝蒸发(大孔先,小孔后)。吸附/脱附曲线包含了该吸附剂丰富的孔结构信息^[2]。图 1(a)、图

收稿日期: 2011-01-07; 修订日期: 2011-08-26

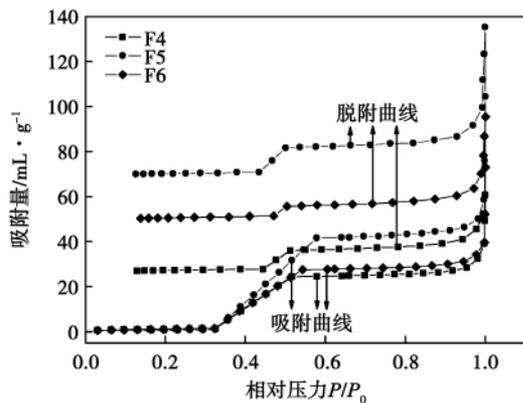
基金项目: 教育部高等学校博士学科点专项基金资助(20101402110011); 山西省留学人员科技活动项目择优资助经费基金资助(200912)

作者简介: 金 燕(1963-),女,北京人,太原理工大学教授,博士生导师。

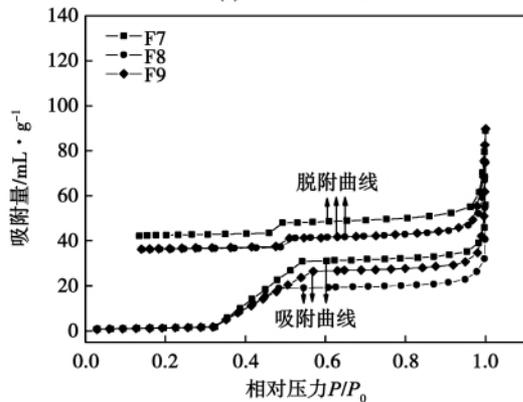
1(b)和图1(c)为不同粒径段飞灰样品的吸附/脱附等温线,从飞灰的吸附等温线看,基本上都属于第II类等温线^[3],即在飞灰颗粒表面上发生了多层吸附,飞灰颗粒上存在大于50Å的大孔,且孔径一直增加,相对氮吸附仪的测量范围没有尽头。脱附曲线的变化趋势为:开始直线下降,然后下降缓慢,在 $x = 0.51$ 左右吸附量又突然下降,最后变化又趋于缓和(如图1中各脱附曲线所示),其中 $x = P/P_0$ 。



(a) F1、F2、F3样品



(b) F4、F5、F6样品



(c) F7、F8、F9样品

图1 飞灰的N₂吸附/脱附等温线

Fig. 1 Nitrogen adsorption/desorption isotherms of the flying-ash

表1 飞灰的粒径及含碳量分布

Tab. 1 Distribution of particle diameters and carbon content of the flying-ash

样品编号	粒径范围/ μm	含碳量/%	质量份额/%
F1	>200	1.13	0.15
F2	200 ~ 150	1	0.46
F3	150 ~ 100	6.26	3.57
F4	100 ~ 80	9.94	5.99
F5	80 ~ 60	7.51	14.54
F6	60 ~ 50	9.06	14.61
F7	50 ~ 45	11.07	23.1
F8	45 ~ 25	11.66	26.68
F9	<25	6.5	10.9

为了直观理解飞灰氮吸附实验的吸附过程,结合图1中飞灰的吸附曲线将吸附实验过程分为4个阶段,以F8为例将各吸附阶段标示于图2中。

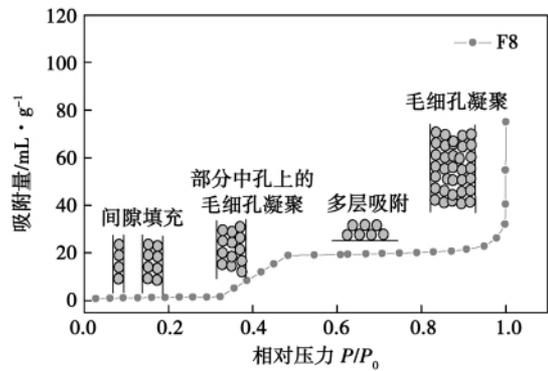


图2 飞灰的吸附行为

Fig. 2 Adsorption behavior of the flying-ash

(1) 间隙填充。在 $0.03 < x < 0.32$ 时颗粒间的空隙被顺序充填,因样品质量较少,颗粒间的空隙也较少,所以吸附曲线初始段上升较为平缓。

(2) 部分中孔上的毛细孔凝聚,在 $0.32 < x < 0.48$ 范围内小部分中孔出现了毛细孔凝聚现象,造成小范围的吸附量上升,在吸附曲线上表现出大而陡的上升趋势。

(3) 多层吸附,当 $0.48 < x < 0.95$ 时中孔和大孔内发生了多层吸附现象,吸附过程变缓,与第二个阶段形成一个明显的拐点。

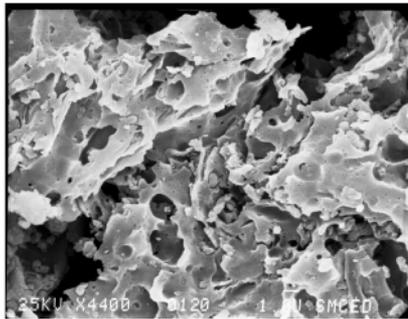
(4) 毛细孔凝聚,此时相对压力趋近于1,大量中孔和大孔发生毛细孔凝聚,致使氮吸附量急剧上升。因相对仪器测量范围孔径增加没有尽头,由毛细孔凝聚引起的氮吸附量的急剧增加也就没有尽

头,以致在吸附曲线上表现为吸附等温线急剧向上翘而不呈现饱和状态^[4-5]。

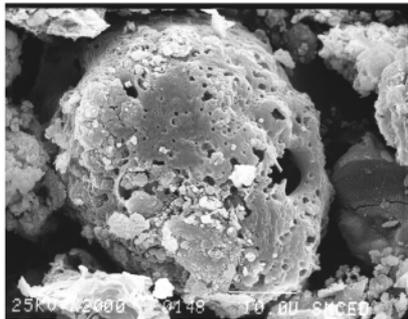
2.2.2 迟滞回线

对于具体的孔形,如果孔发生毛细凝聚和蒸发时的压力相同,吸附/脱附曲线重叠,反之,则分开。吸附和脱附曲线之间形成一个区域,称为迟滞回线(也称滞后环)。迟滞回线的形状反映了一定的孔结构情况,因此可以通过对迟滞回线的研究来分析飞灰的孔结构。依据孔径大小将飞灰颗粒上的孔分为 3 类:微孔($< 2 \text{ nm}$)、中孔($2 \sim 50 \text{ nm}$)和大孔($> 50 \text{ nm}$)。

(1) 在 $x > 0.98$ 时,吸附/脱附曲线基本重合,即对应的孔型不会产生迟滞回线,再根据此处对应的吸附曲线急剧上升,认为飞灰的大孔孔型主要为锥形孔。



(a) 平行板狭缝孔



(b) 墨水瓶状孔

图 3 飞灰的 SEM 照片

Fig.3 Photo of the flying-ash shot by using a SEM

(2) 在 $0.45 < x < 0.98$ 范围内,吸附曲线变化缓慢,而脱附曲线急剧下降之前有缓慢的下降,对应孔型形成迟滞回线,所以判定飞灰的中孔孔型主要为平行板狭缝孔和墨水瓶状孔,图 3(a) 即为平行板狭缝孔,图(b) 即为墨水瓶状孔。图 3(b) 中颗粒表面分布着大量孔,且有很多孔连通,从右表面处较大的孔可见颗粒内部是中空的,已成为一个灰壳,即颗粒内部体积比表面所呈现出来的要大许多,所以此

类颗粒上存在大量墨水瓶状孔^[5]。

(3) 在 $x < 0.45$ 范围内,脱附曲线变化平缓且与吸附曲线没有闭合,说明样品结构中含有的二次孔较多,并发生了毛细孔凝聚现象,滞后环越大表明其孔分布越宽^[6-7],所以飞灰的少部分中孔为二次孔,二次孔是飞灰在旋风分离器中仍存在着燃烧所形成的。

从图 1 可以看出,所有的迟滞回线形状基本一致,但形成的滞后环大小存在差别,说明不同粒径飞灰的孔型类似,其中 F5 的滞后环最大,F2 的滞后环最小,说明样品 F5 中含有的二次孔较多,F2 的较少,F5 的孔隙结构相对较为复杂丰富^[8]。再者,所有滞后环都是相对压力较低比相对压力较高时吸附/脱附曲线的分离程度大,说明 F5 含小孔径孔含量较其它孔径较高(从图 4 中也可得到相同的结论)。

2.2.3 孔分布

根据以上分析知飞灰颗粒存在大量二次孔,以致吸附/脱附曲线最终没有闭合,所以采用脱附数据绘制孔分布曲线能更好反映飞灰的真实孔隙。所有样品的孔分布曲线类似,此处仅列出 F8 的孔分布曲线图,如图 4 所示。从图 4 可知,飞灰的孔分布较宽,同吸附/脱附曲线所反映的情况一致,且样品的最可几孔径均在 4 nm 附近,即孔径为 4 nm 左右的孔在飞灰的孔构成中所占比例最大,对应的累积比孔容积曲线直线上升。另外,曲线上的拐点也说明墨水瓶状孔的瓶径在 4 nm 附近,此时墨水瓶状孔中的液氮全部蒸发出来,以致脱附曲线急剧下降。

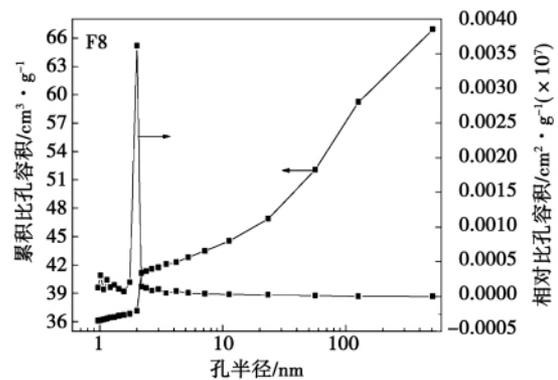


图 4 飞灰的孔分布曲线

Fig.4 Curves showing the pore distribution of the flying-ash

表 2 为飞灰的孔结构参数,可以看出飞灰的比孔体积同氮吸附量大致呈正相关关系,F2 对应的值

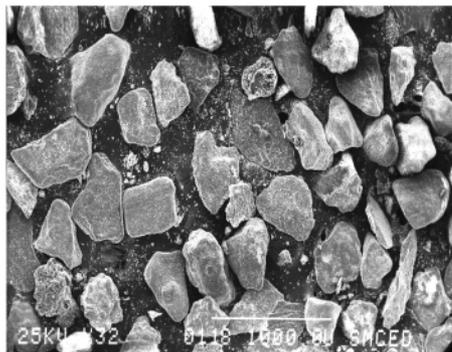
最小 ,F5 的最大。因为 F2 的含碳量最低 根据循环流化床锅炉燃料的特点 ,此粒径段飞灰中的颗粒绝大部分为不可燃的矽石类 结构比较密实 表面孔洞较少 如图 5(a) 所示 所以对应的比孔体积、氮吸附

量和 BET 比表面积都较小; F5 中颗粒类型比较多样化 既有燃烧较为充分的疏松颗粒 ,也有仅在颗粒表面进行剧烈燃烧后的颗粒 ,如图 5(b) 所示 ,孔隙较为丰富 ,所以 F5 的比孔容积最大。

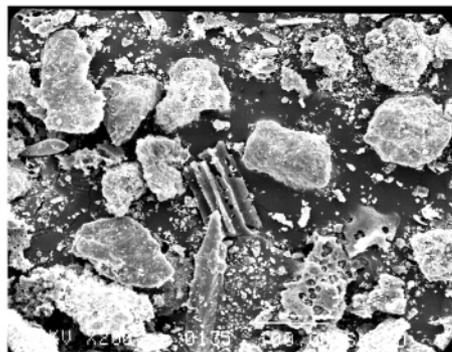
表 2 飞灰的孔结构参数

Tab. 2 Pore structural parameters of the flying-ash

样品	相对孔容 / %			比孔容积 / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$				氮吸附量 / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	BET 比表面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	最可几孔径 / nm
	微孔	中孔	大孔	微孔	中孔	大孔	合计			
F1	0	81.70	18.30	0	0.03638	0.00815	0.04453	68.06	1.5288	3.84
F2	0	83.19	16.81	0	0.02969	0.00600	0.03569	43.91	2.0785	3.9
F3	0	70.33	29.67	0	0.03677	0.01551	0.05228	87.04	2.8227	3.9
F4	0	81.03	18.97	0	0.03788	0.00887	0.04675	60.82	4.5737	3.66
F5	0	81.78	18.22	0	0.04991	0.01112	0.06103	135.17	2.2682	3.58
F6	0	64.21	35.79	0	0.02539	0.01415	0.03954	95.28	4.9795	3.86
F7	0	60.67	39.33	0	0.0272	0.01763	0.04483	89.06	5.4047	3.78
F8	0	60.92	39.08	0	0.02337	0.01499	0.03836	74.99	4.7252	4.02
F9	0	49.16	50.84	0	0.02363	0.02444	0.04807	89.73	5.4333	3.82



(a) F2



(b) F5

图 5 飞灰样品 F2 和 F5 的 SEM 照片
Fig. 5 Photos of the flying-ash sample F2 and F5 shot by using a SEM

BET 比表面积与粒径基本正相关 ,F1 的最小 , F9 的最大 ,因为粒径越小 堆积越松散 颗粒间空隙

越大 对应的比表面积越大。但 F8 较 F7 的要小很多 ,可能与 F8 含碳量较高有关 ,因为 F8 未充分燃烧 ,很大程度上限制了其颗粒孔洞结构的形成和发展 ,导致大孔容积较 F7 的低。另外 ,从表 2 也可看出 循环流化床锅炉飞灰的孔中未测到微孔 这可能同锅炉燃用煤种相关; 中孔所占比例较高 ,大部分在 60% 以上; 大孔含量同 BET 比表面积呈线性关系。在所有样品中 ,F8 的最可几孔径最大 ($d_g = 4.02 \text{ nm}$) ,如表 2 所示 这与 F8 的含碳量最大有关 ,因为含碳量大意味着颗粒中的碳未充分燃烧和燃尽 ,导致飞灰的孔隙结构未充分发展 ,孔洞结构相对简单 ,所以 F8 的最可几孔径最大。

3 结 论

(1) 飞灰颗粒在 45 ~ 25 μm 间的含碳量和质量份额均达到最大值 粒径大于 50 μm 的质量份额达到 39.32% ,应改善旋风分离器的分离效率。

(2) 飞灰的吸附等温线近似为第 II 类; 飞灰的孔径分布较宽 ,但未发现微孔的存在; 飞灰的大、中孔型分别为锥形孔、平行板狭缝孔和墨水瓶状孔。

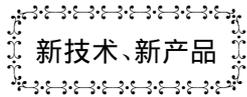
(3) 飞灰的最可几孔径均在 4 nm 附近 ,F8 的最大 ,同 F8 含碳量最大有关。飞灰的比孔体积同氮吸附量大致呈正相关关系 ,而 BET 比表面积与粒径基本正相关 ,大孔容积与 BET 比表面积呈线性关系。

(4) 采用氮吸附法测定循环流化床锅炉飞灰的大孔有局限性, 可通过压汞法弥补。

参考文献:

- [1] 汤根土, 吕俊复, 张建胜, 等. 循环流化床锅炉飞灰中碳的形成机理[J]. 动力工程, 2009, 29(1): 22-26.
TANG Gen-tu, LU Jun-fu, ZHANG Jian-sheng, et al. Mechanism governing the formation of carbon in flyash from a CFB boiler[J]. Power Engineering, 2009, 29(1): 22-26.
- [2] YAN Tong-zhi, LUO Shun-zhong, XU Yun-shu. Characterization of pore structure based on N₂ adsorption applied to porous materials [J]. Carbon, 2006: 17-22.
- [3] YAN Ji-min, ZHANG Qi-yuan, GAO Jing-cong. Adsorption and agglomeration. Surface and Pore of Solids [M]. (The second Edition), Beijing: Scientific Publishers, 1986.
- [4] 范云鹤, 李燕鸿, 马建标. 交联苯乙烯型多孔吸附剂的中孔性质研究[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(8): 1622-1626.
FAN Yun-ge, LI Yan-hong, MA Jian-biao. Study of the properties of the medium pores of a cross-linked styrene type porous adsorption agent [J]. Journal of Chemistry for Institution of Higher Education, 2002, 23(8): 1622-1626.
- [5] 陈 萍, 唐修义. 低温氮吸附法与煤中微孔隙特征的研究[J]. 煤炭学报, 2001, 26(5): 552-556.
CHEN Ping, TANG Xiu-yi. Study of the low temperature carbon adsorption methods and micro porosity characteristics of coal [J]. Journal of Coal, 2001, 26(5): 552-556.
- [6] 袁晓红, 姚 源, 唐永良. 活性炭吸附剂的孔结构表征[J]. 中国粉体技术, 2000, 6(专辑): 190-191.
YUAN Xiao-hong, YAO Yuan, TANG Yong-liang. Representation of the pore structure of active carbon adsorption agent [J]. China Powder Body Technology, 2000, 6(special edition): 190-191.
- [7] 王俊琪, 方梦祥, 骆仲泱, 等. 热解半焦孔隙特性研究[J]. 热力发电, 2008, 37(7): 6-9.
WANG Jun-qi, FANG Meng-xiang, LUO Zhong-yang, et al. Study of the porosity characteristics of pyrolytic semi-coke [J]. Thermal Power Generation, 2008, 37(7): 6-9.
- [8] 王俊琪. 煤的部分气化及半焦燃烧系统集成研究[D]. 浙江: 浙江大学, 2008.
WANG Jun-qi. Integration study of a partial coal gasification and semi-coke combustion system [D]. Zhenjiang: Zhejiang University, 2008.

(陈 滨 编辑)



全球能量存储在未来十年内增加 100 倍

全球能量存储预计将在下一个十年内增加 100 倍, 从今年的 121 MW 增加到 2021 年的 12 353 MW。新报告表明, 这种增长水平将相当于 1 220 亿美元的 10 年投资。

派克研究院的研究预计传统能量存储增长的屏障 - 不灵活的电市场结构、高资本成本和电网是不稳定的。

克服这些障碍的关键将是太阳能和风能一体化, 峰移和负荷水平以及输电和配电升级的延期。

派克研究院分析家 Anissa Deganba 说“传统地讲, 电网运行人员仅仅有权使用发电资产, 诸如天然气峰化电路, 靠增加动力来平衡电网的电流。能量存储给电网运行人员提供一种可选方法, 用于传统的电网管理, 提供各种技术, 共同适用于最多 17 种能量存储用途。”

《PEI Digest Week 》2011 年 46 期(春清供稿)

煤粉高温富氧无油点火的优化设计研究 = **Study of the Optimized Design of High Temperature Oxygen-enriched Oil-free Ignition of Pulverized Coal** [刊, 汉] LIU Guo-wei, ZHANG Yan, DONG Peng, BIE Ru-shan (College of Energy Science and Engineering, Harbin Engineering University, Harbin, China, Post Code: 150001) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2012 27(1) . -66 ~70

Designed was a pulverized coal high temperature oxygen-enriched oil-free ignition device. It utilizes the mixture of high temperature oxygen and high concentration pulverized coal to directly ignite the pulverized coal and to replace the oil gun, thus realizing an oil-free ignition of pulverized coal. Through a cold-state flow field measurement test, the device under discussion was structurally optimized. On this basis, a numerical simulation of the high temperature oxygen-enriched oil-free ignition of pulverized coal was performed. The research results show that when the device adopts a triangular flow guiding cone, the semi-angle of the spout flaring of the central tube is set at 15 degrees and that of the spout flaring of the high temperature oxygen passage is set at 25 degrees, the conditions in the flow field thus organized is relatively good. The temperature of the high temperature torch of the oxygen-enriched combustion formed by the device can be as high as 3000 K and above, and the average temperature of the flue gas can reach over 2000 K, thus effectively guaranteeing a successful ignition of the main burner. **Key words:** oil-free ignition, ignition device, high temperature oxygen, structural optimization, numerical simulation

循环流化床锅炉中飞灰颗粒孔隙结构的实验研究 = **Experimental Study of the Pore Structure of the Flying Ash Particles in a CFB Boiler** [刊, 汉] JIN Yan, LIU Juan-juan, QIAO Xiao-lei, FENG Cui-ying (College of Electrical and Power Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan, China, Post Code: 030024) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2012 27(1) . -71 ~75

The experimental study was conducted with the help of a nitrogen adsorption device and a scanning electronic microscope (SEM). The pore structure of the flying ash particles in a CFB boiler was comprehensively analyzed from the specific features and characteristics in the isothermal adsorption/desorption curves, hysteresis loop and pore distribution etc. various aspects. During the sifting test and carbon content determination, the flying ash carbon content of the boiler was obtained, of which the peak value appeared in the particle diameter in a range of 45 - 25 μm . The carbon adsorption test results show that the adsorption isotherms of the flying ash in various parts of the particle diameters are approximately the Category II, the pore distribution of the flying ash is very wide and the most possible radius is about 2 nm. Among them, the medium sized pores dominate, basically reaching 60% and above. However, no micro pores are found. The large and medium sized pores are mainly of cone, parallel plate slot and ink bottle-shaped type. **Key words:** CFB boiler, flying ash, nitrogen isothermal adsorption, pore structure