

Cl/S与Na相互作用对Shell气化炉合成气冷却器入口积灰机制的影响

蔡兴瑞¹, 王跃凤¹, 杜雨佳¹, 薛皓天¹, 贺冲¹, 卫月星¹, 李晓姣¹, 秦育红¹, 赵保明²

(1. 太原理工大学 环境科学与工程学院, 山西 太原 030024; 2. 山西易通环能科技集团有限公司, 山西 长治 047100)

摘要: Shell干粉煤加压气化是煤炭洁净高效利用的重要技术之一, 由碱金属化合物引起的合成气冷却器入口积灰结垢是导致气化炉非正常停工检修的主要原因。以添加不同含量的Na、Cl和S的Shell气化炉飞灰为原料, 利用自主设计的高温竖直炉中沉积探针模拟Shell气化炉合成气冷却器入口管路, 通过对积灰进行内、外分层研究, 探讨内外层积灰质量的变化, 并结合ICP-MS、IC、SEM-EDS和XRD等表征手段对内外层积灰的理化性质进行比较分析, 获得Na、Cl、S和Fe等不同元素之间的相互作用对积灰行为的影响。结果表明, 内层积灰质量随时间延长而增大, 含S化合物的添加会降低内外层积灰质量, 且外层积灰质量会随着时间延长而减小。Na更多以铝硅酸盐形式在外层积灰中存在, 促进积灰增长; Cl通常以碱金属氯化物的形式集中在初始黏性层; S的存在会减缓管路积灰; 当Cl和S共同存在时, Fe易与灰中的Si、Al和Na形成多种低温共熔物促进内、外层积灰熔融。Shell气化炉合成气冷却器入口积灰形成机制为: 飞灰颗粒组分在Na、Cl、Si和Al的共同作用下, 于内层形成碱金属氯化物和铝硅酸盐共晶; 同时Cl、S的存在促使Fe和Na迁移到这些共晶中, 形成Fe-O-Si、Fe-O-S和Fe-Na-O-Al-S共熔体。进而, 铝硅酸盐与多种低温共熔体相互熔融使灰颗粒尺寸增加, 促进积灰的进一步生长。

关键词: 积灰; 合成气冷却器; Shell气化炉; S; Cl; Na

中图分类号: TQ54 文献标志码: A 文章编号: 0253-9993(2024)05-2498-09

Effect of Cl/S and Na interaction on ash deposition mechanism at the inlet of Shell gasifier syngas cooler

CAI Xingrui¹, WANG Yuefeng¹, DU Yujia¹, XUE Haotian¹, HE Chong¹, WEI Yuexing¹, LI Xiaojiao¹, QIN Yuhong¹, ZHAO Baoming²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Shanxi Yitong Environmental Energy Technology Group Co., Ltd., Changzhi 047100, China)

Abstract: The Shell dry pulverized coal pressurized gasification is one of the important technologies for the clean and efficient utilization of coal. Ash deposition at the inlet of the syngas cooler caused by alkali metal compounds is the main reason for the unscheduled shutdown of the gasifier. The effect of Cl/S and Na interaction on ash deposition is studied by adding different contents of Na, Cl and S to the raw fly ash. The ash deposition experiment is conducted by using the deposition probe in the self-built high temperature vertical furnace. The ash deposition behavior is studied by separating it into inner layer and the outer layer. The mass changes of the inner and outer ash deposits are discussed. The physicochemic-

收稿日期: 2023-01-02 修回日期: 2023-03-21 责任编辑: 张晓宁 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2023.0008

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21975172, 22108190)

作者简介: 蔡兴瑞(1998—), 男, 山东聊城人, 硕士研究生。E-mail: 1664142595@qq.com

通讯作者: 秦育红(1972—), 女, 山西太原人, 教授, 博士生导师, 博士。E-mail: qinyuhong@tyut.edu.cn

引用格式: 蔡兴瑞, 王跃凤, 杜雨佳, 等. Cl/S与Na相互作用对Shell气化炉合成气冷却器入口积灰机制的影响[J].

煤炭学报, 2024, 49(5): 2498–2506.

CAI Xingrui, WANG Yuefeng, DU Yujia, et al. Effect of Cl/S and Na interaction on ash deposition mechanism at the inlet of Shell gasifier syngas cooler[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(5): 2498–2506.



移动阅读

al properties of the inner and outer ash deposits are compared and analyzed by means of ICP-MS, IC, SEM-EDS and XRD. The influence of the interaction among elements such as Cl, S and Fe on the ash deposition behavior is obtained. The results show that the mass of inner ash deposits increases with time. The addition of compounds containing S reduces the mass of both the inner and outer ash deposits. And the mass of outer ash deposits decreases with time. The Na in the form of aluminosilicate promotes the growth of ash deposit in the outer layer. The Cl is enriched in the initial viscous layer in the form of alkali metal chloride. The existence of S slows down the pipeline dust deposition. In the presence of Cl and S, the Fe reacts with Si, Al and Na and generates a variety of low temperature eutectic, promoting the melting of inner and outer ash deposition. The formation mechanism of ash deposit at the inlet of the Shell gasifier syngas cooler is as follows: firstly, under the interaction among the Na, Cl, Si and Al, the alkali metal chloride and aluminosilicate deposit in the inner layer. At the same time, the existence of Cl and S combine with Fe and Na to form Fe-O-Si, Fe-O-S and Fe-Na-O-Al-S eutectic. Then, the melting of aluminosilicate and various low temperature eutectic increase the size of ash particles and promote the further growth of ash deposition.

Key words: ash deposition; syngas cooler; Shell gasifier; S; Cl; Na

Shell干粉煤加压气化技术是当前世界上较先进的洁净煤气化技术,具有碳转化率高、煤种适应性强等优点,但在实际应用中普遍存在合成气冷却器入口及水冷壁的积灰问题^[1-2]。煤粉进入气化室,在1300~1500℃的高温下发生化学反应,生成合成气、炉渣和飞灰^[3-4]。合成气在气化炉顶锥形出口经与激冷气混合,温度降至900℃左右,其携带的部分炉渣在此温度下仍为液相,一部分液滴凝固成飞灰,在高温下具有很大的黏性,极易聚集在合成气冷却器入口管道表面积灰结垢^[4-5]。积灰结垢主要是由合成气中夹带的熔化或部分熔化的颗粒碰撞管壁或在金属受热面冷却凝固而成^[6-8],长时间积灰会堵塞合成气冷却器入口,降低传热效率,腐蚀管路,影响后续设备的安全稳定运行,严重时甚至导致机组非计划停工检修,给企业带来经济损失。

目前,对于Shell气化炉系统积灰问题的研究主要集中在工业锅炉中对积灰层取样进行分析研究。李寒旭等^[2]通过对比Shell气化炉飞灰与合成气冷却器积灰样,发现Fe、Na和S等元素的富集是飞灰发生黏附的主要影响因素。韩端午等^[1]研究Shell气化炉废锅分层积灰的特性,发现Fe和S的富集是初始灰层形成的主要原因;碱金属K和Na在沉积层中的总量不高,但在局部容易富集。一般认为初始沉积主要与气态碱金属及其化合物相关,碱金属氯化物以直接冷凝的方式在壁面沉积,或以异相冷凝的方式形成微纳米颗粒,再以热泳或布朗运动到达壁面^[9-10]。代正华等^[11]研究了气流床煤气化过程中Cl元素的迁移特性,结果表明从气化过程中释放出的Cl元素有15.42%分布在飞灰中,同时Cl的存在会显著影响碱金属在沉积物中的质量分数。张燕等^[10]在研究煤气化辐射式合成气冷却器中灰渣沉积层结构时发现,沉

积物外层中碱金属质量分数随着Cl质量分数的增加而增加,并出现碱金属氯化物晶体颗粒。LI等^[12]研究添加NH₄Cl和SO₂对煤燃烧过程沉积机理的影响,认为Cl的添加会显著增加初始沉积层的质量和沉积速率,而S的添加尽管会取代沉积物中的部分Cl,但不会显著改变沉积物的总沉积速率。NIU等^[13]研究表明,积灰层中存在Cl和S能显著引起金属管道表面的结渣腐蚀。此外,元素间的摩尔比会对沉积行为产生重要影响。氯碱比决定初始沉积层中碱金属的存在形式进而影响初始沉积层的形成^[14]。LI等^[12]研究表明,S/Cl摩尔比为1.76时,外层积灰速率明显减缓。邢万丽等^[15]研究发现,硫碱比是S和Cl对碱金属的竞争机制的主要影响因素,当S/K摩尔比在0.5~2.0时,气相中Cl对碱金属的迁移转化作用逐渐减弱,S对碱金属的影响开始变强。综上,合成气携带的飞灰颗粒中,K、Na、S和Cl等元素及其相互作用不仅影响初始沉积层的形成,且对后续的积灰过程和积灰控制有重要作用。然而,目前的研究集中于对单个元素的影响进行探究,尚缺乏几种元素之间相互作用的系统研究。

基于此,笔者以某Shell气化炉的飞灰为原料,通过定量添加含Na、Cl和S的化合物,在自行搭建的沉积探针装置上从积灰质量、积灰形貌和化学结构等方面探讨Na、Cl和S等元素之间的相互作用及其对积灰特性的影响机制,以期为控制Shell气化炉合成气入口的灰沉积问题提供理论指导。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用原料为山西某Shell气化炉合成气携带的飞灰,标记为Ash。将灰样破碎筛分过180目筛

($< 80 \mu\text{m}$), 然后在 105°C 烘箱中干燥 2 h。采用离子色谱仪 (IC, ICS-2100, Thermo Fisher 公司) 测定飞灰中 Cl^- 质量分数为 0.17%。利用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, iCAP-Q, Thermo Fisher 公司) 分析其化学组分 (表 1)。由表 1 可见, Si、Al、Ca 和 Fe 是该飞灰中主要的元素, 质量分数均大于 5%。相关研究^[1, 2, 10]指出, 在工业 Shell 气化炉冷却段 Fe 元素质量分数为 4%~12%, Na、Cl 和 S 元素质量分数分别为 4%~6%、0.2%~2.0% 和 5%~8%。考虑到所用飞灰中 Fe 元素质量分数在合理范围内, 而 Na、Cl 和 S 的元素质量分数均低于其在气化炉冷却段, 因此向灰中添加 Na_2CO_3 、 NH_4Cl 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 以探讨 Na、Cl、S 和 Fe 等元素在气化炉冷却段积灰中的相互作用。

表 1 飞灰样品灰成分分析

Table 1 Ash composition analysis

成分	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	SO_3	TiO_2	%
质量分数	51.55	18.97	8.95	6.69	2.40	2.25	2.46	1.31	4.15	1.06	

1.2 实验装置及方法

为了模拟 Shell 气化炉飞灰在合成气冷却器入口管路上的积灰结垢行为, 灰沉积实验在自行搭建的高温竖直炉中进行, 如图 1 所示。竖直炉内石英管反应器内径 46 mm、外径 50 mm、高 1 250 mm。沉积探针是由不锈钢制成的面积 0.0013 m^2 的半圆舟, 用以模拟合成气冷却器入口管路。探针连接热电偶控制单元, 实时监测探针表面温度变化, 并通过移动探针在反应器中的位置实现探针表面温度的改变, 同时使目标温度在 $10\text{~}20^\circ\text{C}$ 误差区间内可控。预实验表明,

用 Na_2CO_3 、 NH_4Cl 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的添加量分别为 0.345 7、0.150 8、0.825 0 g 时, 相对应元素 Na、Cl 和 S 的质量占比分别为 3%、2% 和 4%。实验采用的 Na_2CO_3 、 NH_4Cl 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 均为分析纯且小于 180 目 ($< 80 \mu\text{m}$) 的粉末。实验前, 将飞灰与添加剂粉末在玛瑙研钵中充分研磨混匀, 以保证样品的均一性。

为了分别研究 Shell 气化炉实际工况中低含量碱金属、高含量碱金属、碱金属氯化物和碱金属与 Cl、S 间相互作用对合成气冷却器入口管路积灰特性的影响, 制备了代表 4 种不同实验工况的样品。工况 A: Ash; 工况 B: Ash + Na_2CO_3 ; 工况 C: Ash + $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$; 工况 D: Ash + $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。

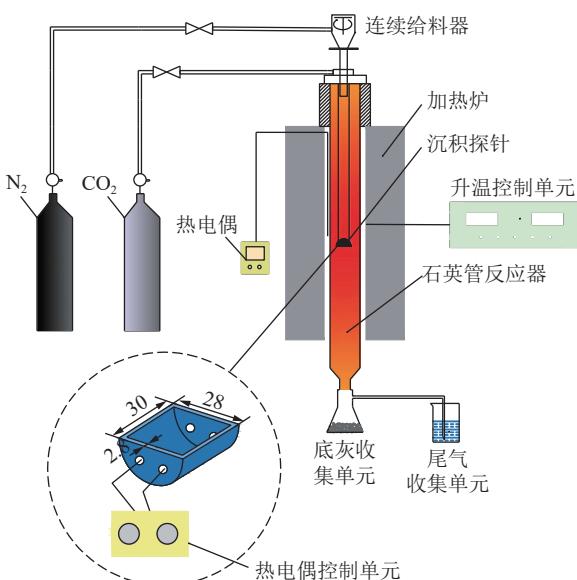


图 1 实验装置

Fig.1 Experimental setup

在 700 和 800°C 时, 灰沉积现象均不明显, 因此本实验设置的沉积温度为 900°C 。在每个实验工况下, 将反应炉以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至反应温度, 先通入流量为 $600 \text{ mL}/\text{min}$ 的 CO_2 吹扫 30 min 以排除反应器中的空气, 再以相同流量的 CO_2 为反应气体进行沉积实验。实验中以 $0.15 \text{ g}/\text{min}$ 的进料速率加入 5 g 灰样品。考虑到实际工业气化炉每 1 h 或 2 h 定期除灰^[16], 沉积反应时间分别设定为 1 h 和 2 h 。反应完成后取出沉积探针, 将沉积物淬冷并收集至干燥器内。为保证实验数据的有效性, 相同工况至少做 3 次实验。

沉积实验结束后, 探针收集的灰可分为内层灰和外层灰。内层灰与沉积探针表面紧密结合, 只能通过刮擦去除, 外层灰形成在内层灰之上, 通过手动摇晃沉积探针收集。内层灰和外层灰的质量通过恒重法判断, 内层灰质量差小于 0.0010 g , 外层灰质量差小于 0.0100 g 。沉积探针收集的内外层灰外观形貌如图 2 所示。

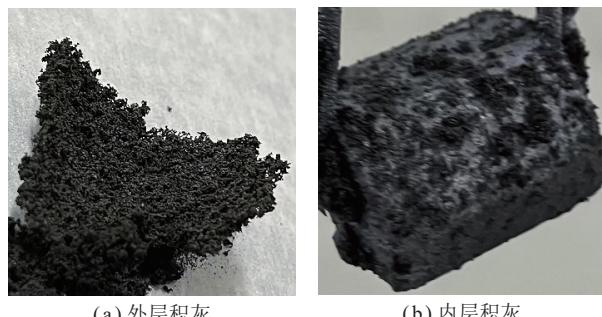


图 2 灰外观形貌

Fig.2 Appearance of ash

为了消除实验装置中重力作用对外层积灰和内层积灰质量的影响,在室温下,用相同的气体流速和进料速率进行灰的下落实验。由式(1)、(2)计算不同实验工况下内层和外层沉积灰的质量。

$$M_{\text{out}} = M_{1,\text{out}} - M_{0,\text{out}} \quad (1)$$

$$M_{\text{in}} = M_{1,\text{in}} - M_{0,\text{in}} \quad (2)$$

式中, M_{out} 、 M_{in} 分别为实验工况探针外层和内层积灰的质量, g; $M_{1,\text{out}}$ 、 $M_{1,\text{in}}$ 分别为 900 ℃下探针外层和内层积灰的质量, g; $M_{0,\text{out}}$ 、 $M_{0,\text{in}}$ 分别为室温下探针外层和内层积灰的质量, g。

1.3 分析方法

采用扫描电子显微镜耦合能谱分析(SEM-EDS, JEOL-JSM-7100F, 日本电子)对灰样品进行微观形貌以及微区化学组成分析。利用微波消解仪(M6, 上海屹尧仪器科技发展有限公司)对灰样品进行消解, 并采用 ICP-MS 分析内层和外层积灰中 Na 和 Fe 的质量分数; 采用离子色谱仪(IC, ICS-2100, Thermo Fisher 公司)测定积灰中 Cl 和 S 的质量分数; 采用 X 射线衍射仪(XRD, Aeris, 荷兰 Malvern Panalytical 公司)对 4 种工况的灰进行物相组成分析, 衍射条件为: Cu 靶, 角度范围 10°~90°, 扫描速度 4(°)/min。通过添加 20% 的 CaF₂ 对样品中无定形相含量进行校正, 通过仪器附带 Highscore 软件, 采用 K 值法对晶体相矿物质进行半定量分析, 并将其归一化, 得出样品各晶相和无定形相的含量占比。

2 结果与讨论

2.1 沉积时间对积灰质量的影响

为了比较沉积时间对积灰特性的影响, 采用式(1)和(2)计算在不同沉积时间和 4 种工况下单位面积 S 沉积探针上内层和外层沉积物的质量, 如图 3 所示。图 3(a)表明, 不同工况下内层积灰质量随着沉积时间延长而增加, 这是由高温下灰颗粒在探针表面不断黏结导致。KLEINHANS 等^[17]研究表明, 灰分颗粒的运动通常受到气体阻力、热吸附力和分子吸引力的影响, 在靠近换热表面的流动边界层内, 热吸附力和分子吸引力决定颗粒的运动, 惯性力较小的灰粒易黏附在热表面, 且在 900 ℃灰中低共熔混合物发生烧结易产生液相并逐渐形成黏性底层^[18], 随时间延长表面黏结的颗粒越多, 因此内层灰质量随时间而增加。

以相同积灰时间为基准, 比较不同工况对积灰行为的影响。由图 3(a)可知, 与原始工况 A 相比, 添加 Na₂CO₃ 后的工况 B 在 1 h 和 2 h 的积灰质量增加最

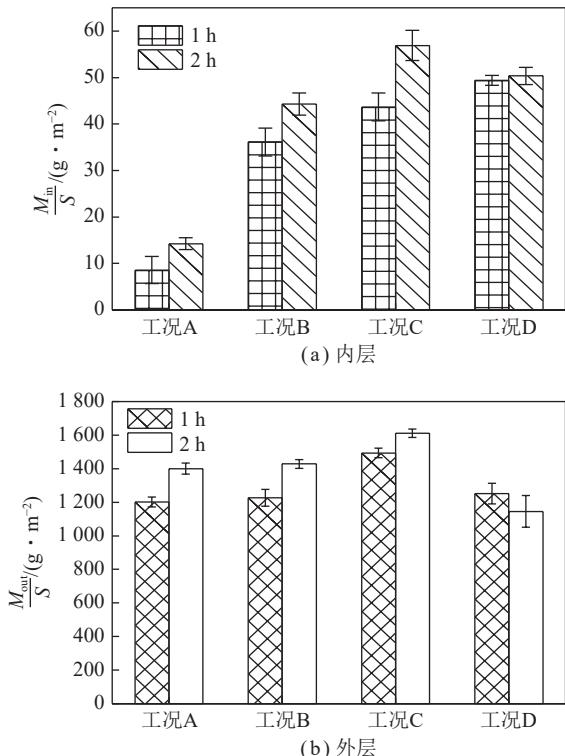


图 3 900 ℃ 不同沉积时间单位面积内层和外层积灰质量

Fig.3 Ash deposition mass of inside and outside under different cases and deposition time at 900 ℃

大, 分别增加 28 g/m² 和 30 g/m², 表明 Na 的存在促进了内层积灰。在工况 B 基础上, 添加 NH₄Cl 后的工况 C 积灰质量分别增加 8 g/m² 和 13 g/m², 表明 Cl 也能促进内层积灰的形成, 推测高温下易挥发的 Cl 和 Na 在探针内表面形成了低熔点的碱金属氯化物, 熔融的碱金属氯化物促进了亚微米颗粒在探针表面的黏结^[19], 增加积灰几率。但在工况 C 基础上, 添加 (NH₄)₂SO₄ 后的工况 D 在 2 h 的积灰质量与相同时间工况 C 相比下降 7 g/m², 推测随着沉积时间的延长, 在初始沉积层中发生了 S 取代部分 Cl 的化学反应^[12, 20]。

从图 3(b)可知, 除工况 D 外, 外层积灰质量也随时间的延长而增加。这主要是由于高温下反应器内悬浮灰颗粒的热运动使小于 10 μm 的颗粒随时间延长不断分布在外层灰的表面。同时随着外层积灰厚度增加, 灰表面温度升高, 有助于外层灰表面熔融黏结更多的灰颗粒。与工况 A 相比, 工况 B 外层积灰质量在 1 h 和 2 h 分别增加了 26 g/m² 和 28 g/m², 与工况 B 相比, 工况 C 外层积灰质量骤然增加, 分别增加 267 g/m² 和 182 g/m², 表明含 Cl 化合物的添加主要影响外层积灰质量。而工况 D 与工况 C 相比, 外层积灰质量在不同沉积时间骤然降低了 242 g/m² 和 465 g/m², 一方面, 随着时间延长可能发生沉积物的脱落^[9], 另一

方面表明硫酸盐的添加,可有效降低外层沉积物的质量,且随着沉积时间的延长,效果愈明显,这与工程实践相一致^[12, 21-22]。

2.2 元素相互作用对积灰特性的影响

为阐明积灰特性变化的原因,对沉积时间2 h下的积灰内外层样品中元素Na、Cl、S和Fe的分布、积

灰的微观形貌和物相组成的差异进行分析,得出不同元素相互作用下的积灰机理。

2.2.1 内外层积灰的元素组成特性

分别对内外层沉积灰中元素Na、Cl、S和Fe的质量分数及不同元素摩尔比进行分析,结果如图4所示。

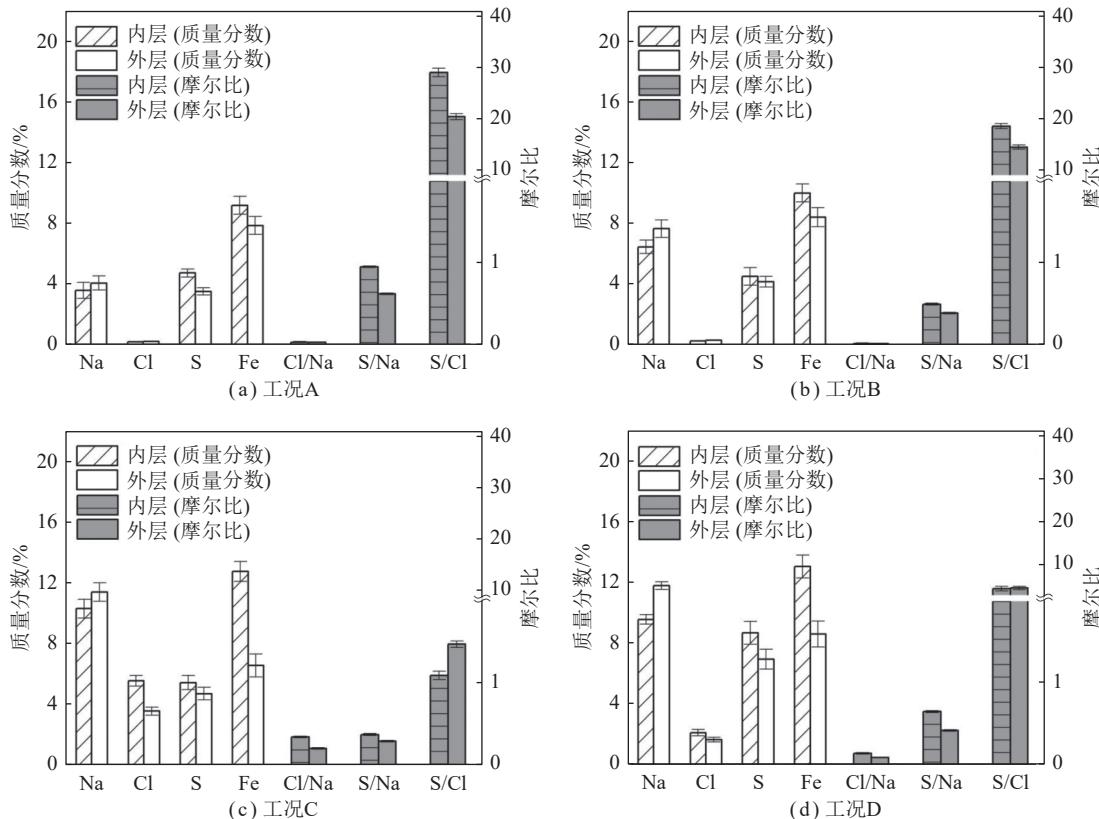


图4 不同工况内外层积灰(900 °C, 2 h)的Na、Cl、S和Fe质量分数及摩尔比

Fig.4 Na, Cl, S and Fe content and molar ratio of inside and outside deposition ash (900 °C, 2 h) under different cases

图4表明,4个工况内外层积灰中均有元素Na存在,且在外层积灰中元素Na质量分数大于内层,表明Na在外层积灰即灰层增长中起主要作用。与之相反,内层积灰中元素Cl、S和Fe质量分数高于外层积灰,说明碱金属氯化物与初始沉积层的凝结沉积有关,同时Fe和S也会选择性的黏附在积灰底层^[2]。

图4(a)显示,原始工况A内外层灰中Cl/Na摩尔比较S/Na低一个数量级,内层灰中S/Cl摩尔比约为29,外层灰中约为20,表明原灰中碱金属主要以硫酸盐形式或其他铝硅酸盐形式存在,其熔点相对碱金属氯化物较高,从而积灰较轻,这与图3中的沉积质量变化趋势一致。图4(b)表明,工况B中随着Na盐的加入,灰中Cl/Na和S/Na摩尔比均减小,且S/Na摩尔比在积灰内层中相对减小更多,表明Na盐在此情况下除与反应活性更强的Cl反应外,还易和部分S反应^[12,20,23],且更易和内层中的S反应,导致内外层中

S/Cl摩尔比均降低,且内层降低更多。S/Cl摩尔比大于4.0说明Cl诱导的腐蚀很少,碱金属主要以硫酸盐形式存在^[24]。与之相反,进一步添加氯化物后,工况C(图4(c))中Cl/Na摩尔比增长了一个数量级,且内层积灰增长速率大于外层,进一步证明碱金属的氯化物和初始沉积层相关;内外层S/Cl摩尔比分别为1.0和1.5,说明碱金属氯化物的存在增加了对换热器管路的腐蚀风险,Fe在内层中的质量分数增加,也同时说明积灰对管路的腐蚀。S/Na摩尔比在内外层积灰中同步继续降低,推测此时S和Fe也会发生反应,韩瑞午等^[1]研究表明,S与Fe相互作用也促进了初始沉积层的形成,进而使积灰加剧。含S化合物的添加(图4(d)),使Cl/Na摩尔比相比于工况C下降,而S/Na摩尔比上升,同时S/Cl摩尔比大于4,表明在内外层积灰中S取代了部分Cl与碱金属Na结合^[12],不仅可减轻对管路的腐蚀,且使积灰量下降(图3)。

2.2.2 内外层积灰的微观形貌

900 °C、2 h 不同工况下内外层积灰的微观形貌及特征区域的元素组成如图 5 所示。由图 5(a)可知, 原始工况 A 在实验条件下, 大部分的内层灰颗粒均保持分散状态, 且棱角分明, 无明显的熔融现象, 灰的粒径大部分集中在小于几百微米。添加 Na 盐后, 内层灰颗粒发生团聚, 颗粒之间的空隙减小, 颗粒粒径比工况 A 增大。工况 C 内层积灰发生烧结, 少量熔融、团聚和结块, 灰团聚体尺寸明显增加。工况 D 中内层积灰进一步烧结聚合成一个整体, 且有大量孔洞和裂隙存在。典型微区的选择原则是聚合的颗粒, 表面平整且尽可能使微区面积中元素分析具有代表性。内

层积灰中 Fe 元素的质量分数在微区 1、2、3、5 处均大于 10%, 微区 3 和 5 高达 23%, 进一步说明在内层沉积物形成过程中 Fe 元素有不可或缺的作用。微区 2 中主要元素为 Si、Al、Na 和 Fe, 表明在内层积灰中 Na 盐的加入不仅生成了硫酸钠盐, 还生成了铝硅酸钠。微区 3 和 4 的元素分析说明内层积灰初始黏性层主要由碱金属氯化物和铝硅酸钠的熔融导致。微区 5 的元素分析表明, 添加含 S 化合物后, 内层灰中 Fe 和 S 元素大量富集, 推测内层积灰的熔融与 FeO 和 FeS 等物质形成的 Fe-O-S 低共熔混合物有关, 其共熔温度约为 904 °C^[22], 与其他学者研究结果一致^[1]。由此得出内层熔融的灰团聚体是由 Si 和 Al 形成的骨架,

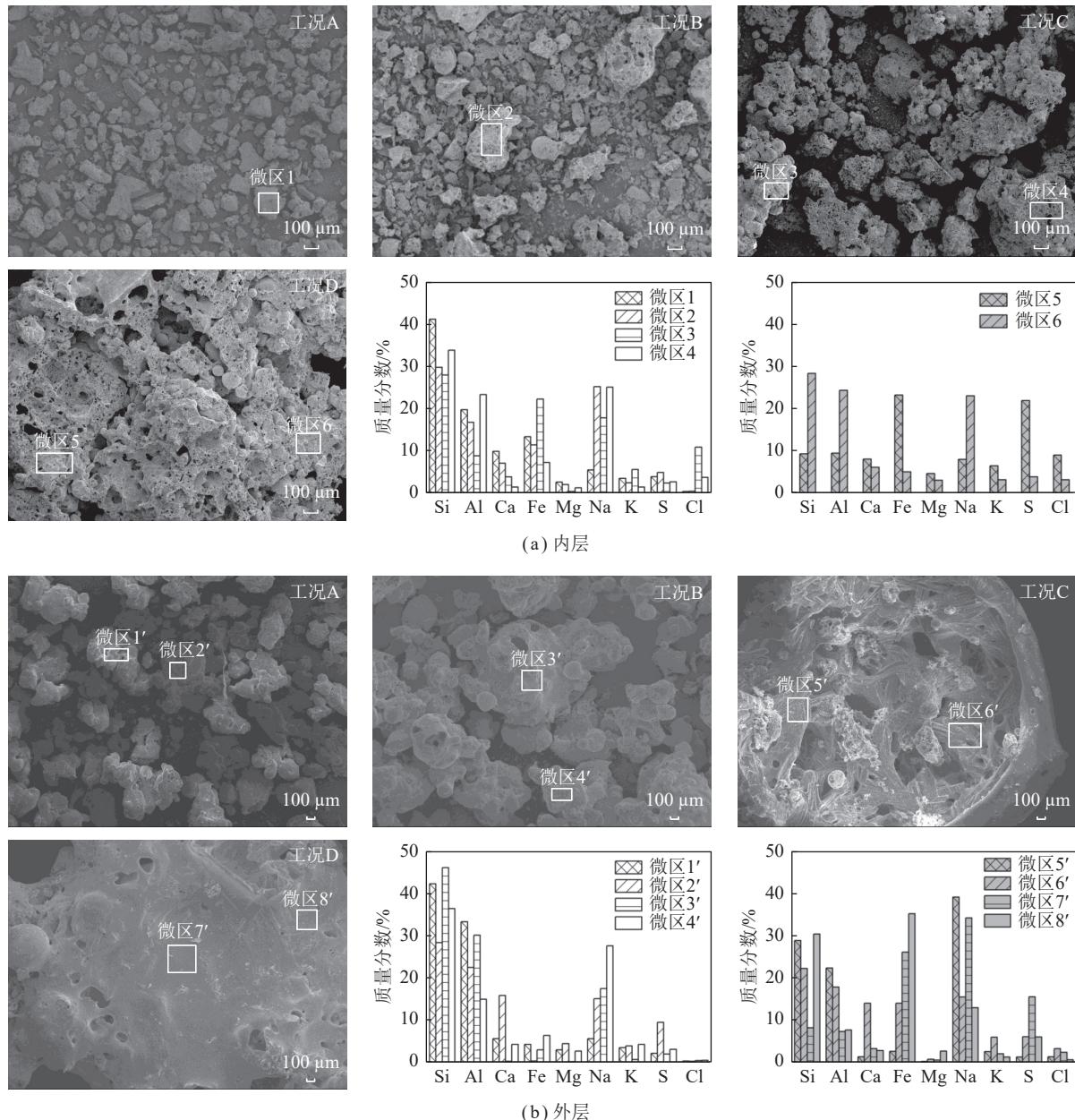


图 5 不同工况内层、外层积灰形貌 (900 °C, 2 h) 及特征区域元素组成

Fig.5 Morphology and elemental analyses of specific zone for the inside and outside ash (900 °C, 2 h) under different cases

其表面黏附含有碱金属的细小颗粒,高温下Cl析出与灰中的碱金属结合生成碱金属化合物,形成黏性层,黏附在大颗粒表面,进而形成烧结的孔隙结构。

由图5(b)可知,与内层积灰相比,不同工况下的外层积灰的团聚及熔融现象均更严重。其原因是内层积灰形成后,随着灰层厚度的增加,沉积物表面的温度升高,灰熔融现象进一步加剧,形成更紧密的熔融外层积灰。外层灰的元素分析进一步证明了Na元素更多富集于积灰外层,而Cl和S在积灰内层较多,Fe元素随着外加阴离子的增多,不仅在内层形成低共熔混合物,在外层中的含量也增多,也会形成低共熔物,导致积灰熔融,灰层颗粒表面有明显的条纹状物质,推测有新晶相形成,元素分析表明,条纹状物质主要包括一个富含Si、Al和Na元素的微区5'和一个富含Si、Al、Ca、Fe和Na元素的微区6',说明灰中的硅铝成分会与Na和Fe结合生成低熔点的铝硅酸盐和含铁的硅酸盐熔体,促进了外层积灰的增长。工况D在添加含S化合物后,灰外层表面因液相的生成流动而光滑,孔洞也减少。微区7'富集了大量的Na、S和Fe元素,推测是S替代了部分Cl与碱金属Na结合,生成了新的低熔点共晶,这在一定程度上减少了熔融温度更低的碱金属氯化物的生成,减轻了外部积灰。区域8'处Si、Fe和Na元素富集,表明外层积灰中可能出现了铁的化合物。因此,外层积灰的增长主要归因于Na、Fe和S元素与灰中Si和Al反应形成的各种低温共熔物在内层灰表面上的熔融烧结。

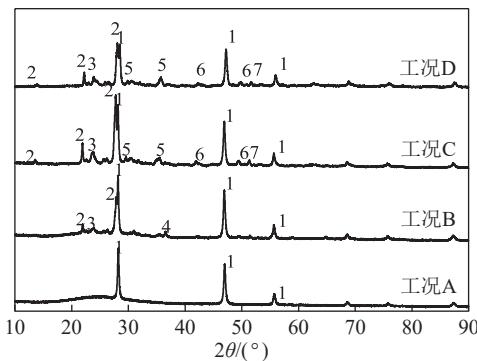
2.2.3 外层积灰的物相组成

图6为不同工况下收集的外层灰的XRD分析,同时对矿物含量进行了半定量分析,以进一步探索矿物转化对外层积灰特性的影响,结果见表2。

由图6可知,原始工况A的外层积灰为无定形结构。添加Na₂CO₃后的工况B外层积灰中出现钠长石(Na(Si₃Al)O₈)、硅铝铁钠石(Na₆FeAl₄Si₈O₂₆)和铁铝尖晶石(FeAl₂O₄),其熔融温度在1 000~1 100 °C,积灰过程中主要矿物反应如下:



与工况B相比,添加NH₄Cl后的工况C外层灰中同样存在明显的钠长石和硅铝铁钠石的衍射峰,证实了图5(b)中条纹状物质为钠的铝硅酸盐和含铁的硅酸盐熔体。此外LI等^[22]也研究证明NaCl可与Si和Al反应,形成Na-Al-Si-O共晶。由表2可知,与工



1—氟化钙 (CaF₂); 2—钠长石 (Na(Si₃Al)O₈); 3—硅铝铁钠石 (Na₆FeAl₄Si₈O₂₆); 4—铁铝尖晶石 (FeAl₂O₄); 5—铁橄榄石 (Fe₂SiO₄); 6—磁黄铁矿 (FeS); 7—绿泥石 (Fe₆Al₃NaS₂O₃₈)

图6 不同工况外层积灰(900 °C, 2 h)XRD谱图

Fig.6 XRD spectrum of outside ash (900 °C, 2 h) under different cases

表2 不同工况主要可测矿物质组分及其质量分数(900 °C)

Table 2 Main measurable mineral components and contents under different working conditions (900 °C)

工况	主要矿物及其质量分数/%
A	无定形物相(100)
B	无定形物相(83.33), 钠长石(14.58), 硅铝铁钠石(0.83), 铁铝尖晶石(1.25)
C	无定形物相(69.44), 钠长石(23.33), 硅铝铁钠石(3.89), 铁橄榄石(1.67), 磁黄铁矿(1.11), 绿泥石(0.56)
D	无定形物相(75.00), 钠长石(15.69), 硅铝铁钠石(2.45), 铁橄榄石(2.45), 磁黄铁矿(1.96), 绿泥石(1.47)

况B相比,添加NH₄Cl后的工况C中铁铝尖晶石(熔融温度1 100 °C)消失,转变为相对低熔融温度的铁橄榄石(熔融温度1 065 °C),同时伴随钠长石含量增加以及磁黄铁矿和绿泥石的结晶。低熔点共晶的生成和熔融相的增加导致工况C外层出现严重积灰。添加(NH₄)₂SO₄后的工况D矿物种类与工况C相同,磁黄铁矿(FeS)和绿泥石(Fe₆Al₃NaS₂O₃₈)含量增加(表2),进一步表明Cl和S的添加促进了Fe更多参与到积灰增长的反应中,形成了2FeO·SiO₂(Fe-O-Si)、FeO+FeS(Fe-O-S)和Na₂S+FeS+Al₂O₃(Fe-Na-O-Al-S)等低温共熔体,致使外层积灰熔融光滑。

2.3 Na/Cl/S/Fe相互作用下的积灰机制

不同元素间的相互作用是引起受热面内外层积灰机制不同的根本原因。煤中的部分Na在高温下以气态形式存在,经受热面低温冷凝并聚结成低熔点的气溶胶,其会黏附在微米级的灰粒上,通过热迁移在受热面形成积灰内层^[25]。Na倾向于以共晶或氯化物的形式存在于内层灰中,如Na-Ca-Al-Si-O共晶或NaCl^[22]。同时低熔点共晶或氯化物与灰融合,在高温下充当黏性涂层,不断黏附较大的灰颗粒,形成外层

积灰。随着温度降低, Na 易被硅铝酸盐或硫氧化物捕获, 以钠长石和硫酸钠的形式存在于外层灰中^[26]。积灰过程中, Fe 与 S 生成 FeS 或 Fe-O-S 低温共熔体直接黏附在内表面, 促进了内层积灰。同时 Fe 易在 Cl 存在时参与反应, 促进受热面的积灰腐蚀。氯化腐蚀生成的含铁氯化物熔点相对较低且蒸汽压较高, 在高温环境下以蒸汽的形式挥发到气相。尽管积灰 XRD 中未检测到含铁氯化物, 但积灰元素分析结果表明, 当 Cl 存在时 Fe 易在灰中富集。

合成气冷却器入口管路处 Na、Cl、S 和 Fe 相互作用下的积灰机制如图 7 所示, 当合成气激冷到 900 ℃

时, 其携带的部分亚微米灰颗粒沉积在合成气冷却器的入口管路, 在灰中 Na、Si、Al 和 Cl 共同作用下, 于内层形成碱金属氯化物和铝硅酸盐低温共晶。同时 Cl 和 S 的存在将更多的 Fe 和 Na 转移到这些共晶中, Fe-O-Si、Fe-O-S 和 Fe-Na-O-Al-S 等低温共熔体也同时形成。铝硅酸盐和各低温共熔体相互融合, 形成更大的熔融灰颗粒, 加速积灰。因此建议增加气化炉顶部激冷气与高温合成气的混合比, 降低激冷后合成气的温度, 使合成气迅速冷却, 减少合成气冷却器入口管路表面低熔点共晶的形成, 从而减缓严重的积灰问题。

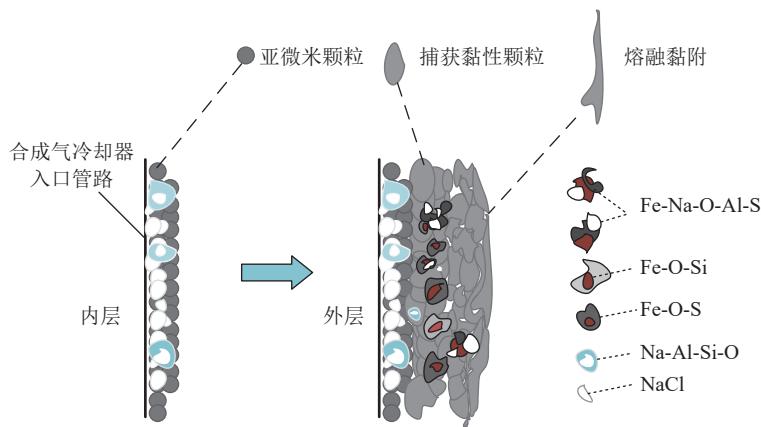


图 7 合成气冷却器入口管路的积灰示意

Fig.7 Schematic diagram of ash deposition on inlet pipeline of syngas cooler

3 结 论

(1) 内层积灰质量随沉积时间延长而增大。添加含 S 化合物后外层积灰质量随时间延长而减小。Na 和 Cl 元素共存促进积灰质量增加, 低熔点的碱金属氯化物是促进内层积灰的主要原因, 且 NaCl 与灰中 Si 和 Al 反应生成 Na-Al-Si-O 共晶使外层积灰质量增加最快。添加含 S 化合物后, 发生 S 取代 Cl 的化学反应, 减缓了内外层积灰且外层积灰质量下降最多。

(2) Na 在内外层积灰中都存在且对外层积灰影响最大; Cl 和 S 主要影响初始沉积层的形成, 归因于 Fe 易在 Cl 和 S 存在下参与化学反应, 一方面生成 FeS 聚集在积灰内层, 另一方面形成 Fe-O-Si、Fe-O-S 和 Fe-Na-O-Al-S 等低温共熔体促进外层积灰。

(3) 内层积灰主要由碱金属氯化物和铝硅酸盐的熔融导致, 伴随着 FeS 的选择性黏附; 外层积灰归因于 Na、S、Fe、Si 和 Al 元素形成的低温共熔物在内层灰表面上不断熔融烧结。

(4) 建议加大激冷气含量, 降低激冷气与高温合成气混合后的温度, 减少低温共熔物的产生, 从而减轻合成气冷却器入口的积灰问题。

参考文献(References):

- [1] 韩瑞午, 谭厚章, 魏博, 等. Shell 炉合成气冷却器分层积灰特性[J]. 化工学报, 2017, 68(5): 2148–2154.
HAN Ruiwu, TAN Houzhang, WEI Bo, et al. Characteristics of layered ash deposition in Shell coal gasification syngas cooler[J]. CI-ESC Journal, 2017, 68(5): 2148–2154.
- [2] 李寒旭, 梅乐, 纪明俊, 等. 褐煤 shell 气化飞灰黏附影响因素的研究[J]. 燃料化学学报, 2015, 43(12): 1409–1413.
LI Hanxu, MEI Le, JI Mingjun, et al. Influencing factors on fly ash adhesion features in Shell lignite gasifier[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, 43(12): 1409–1413.
- [3] WANG H, CHENG L, PU J, et al. Melting characteristics of coal ash and properties of fly ash to understand the slag formation in the shell gasifier[J]. ACS Omega, 2021, 6: 16066–16075.
- [4] 吕崇福, 孙颖. Shell 气化炉合成气冷却器入口堵灰的原因分析及改进[J]. 煤化工, 2018, 46(6): 37–40.
LÜ Chongfu, SUN Ying. Cause analysis and improvement for the syngas cooler inlet blockage in Shell gasifier[J]. Coal Chemical Industry, 2018, 46(6): 37–40.
- [5] JEONG H J, HWANG I S, PARK S S, et al. Investigation on co-gasification of coal and biomass in shell gasifier by using a validated gasification model[J]. Fuel, 2017, 196: 371–377.
- [6] SONG G, QI X, SONG W, et al. Slagging and fouling of zhundong

- coal at different air equivalence ratios in circulating fluidized bed[J]. *Fuel*, 2017, 205: 46–59.
- [7] LI F, LI M, ZHAO H, et al. Experimental investigation of ash deposition behaviour modification of straws by lignite addition[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 125: 134–144.
- [8] NAMKUNG H, XU L H, LIN K, et al. Relationship between chemical components and coal ash deposition through the DTF experiments using real-time weight measurement system[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 158: 206–217.
- [9] ZBOGAR A, FRANDSEN F, JENSEN P A, et al. Shedding of ash deposits[J]. *Progress in Energy & Combustion Science*, 2009, 35(1): 31–56.
- [10] 张燕, 乐恺, 张欣茹, 等. 煤气化 RSC 中灰渣沉积层结构、组成及传热分析[J]. 煤炭学报, 2021, 46(12): 4045–4053.
ZHANG Yan, LE Kai, ZHANG Xinru, et al. Deposit layer of the radiation syngas cooler in coal gasification process: Structure, composition, and heat transfer characteristics[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(12): 4045–4053.
- [11] 代正华, 胡敏, 李超, 等. 气流床煤气化过程中氯元素的迁移特性[J]. 煤炭学报, 2013, 38(11): 2048–2053.
DAI Zhenghua, HU Min, LI Chao, et al. Chlorine migration in entrained-flow coal gasification process[J]. *Journal of China Coal Society*, 2013, 38(11): 2048–2053.
- [12] LI X, WANG Y, ALLGURÉN T, et al. The roles of added chlorine and sulfur on ash deposition mechanisms during solid fuel combustion[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2021, 38(3): 4309–4316.
- [13] NIU Y, TAN H, HUI S E. Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate melt-induced slagging (ash fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2016, 52: 51–61.
- [14] 齐晓宾. 高碱低阶煤热化学转化过程中的结渣沾污特性研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2018: 38–47.
QI Xiaobin. Study on slagging and fouling characteristics of high-alkali low-rank coal during thermochemical conversion process[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Science, 2018: 38–47.
- [15] 邢万丽. 生物质与煤混燃过程中硫与氯对碱金属迁移转化的竞争机制[D]. 沈阳: 沈阳航空航天大学, 2011: 42–51.
XING Wanli. The competitive mechanism of sulfur and chlorine on the migration and transformation of alkali during biomass and coal co-combustion[D]. Shenyang: Shenyang Aerospace University, 2011: 42–51.
- [16] 牛玉奇, 段志广, 沈小炎. Shell 气化炉合成气冷却器积灰原因及应对策略[J]. *化肥设计*, 2009, 47(4): 22–25.
NIU Yuqi, DUAN Zhiguang, SHEN Xiaoyan. Causes and countermeasures of ash deposition in syngas cooler of Shell gasifier[J]. *Chemical Fertilizer Design*, 2009, 47(4): 22–25.
- [17] KLEINHANS U, WIELAND C, FRANDSEN F. J, et al. Ash formation and deposition in coal and biomass fired combustion systems: Progress and challenges in the field of ash particle sticking and rebound behavior[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2018, 68: 65–168.
- [18] QIN Y, FENG M, ZHAO Z, et al. Effect of biomass ash addition on coal ash fusion process under CO₂ atmosphere[J]. *Fuel*, 2018, 231: 417–426.
- [19] FAN Y, LYU Q, ZHU Z, et al. The impact of additives upon the slagging and fouling during Zhundong coal gasification[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2020, 93(4): 1651–1665.
- [20] YU S, ZHANG C, YUAN C, et al. Investigation on the influence of sulfur and chlorine on the initial deposition/fouling characteristics of a high-alkali coal[J]. *Fuel Processing Technology*, 2020, 198: 106234.
- [21] SHU X, LI J, ZHU M, et al. An experimental investigation into bed particle agglomeration and ash deposition during circulating fluidized bed gasification of zhundong lignite[J]. *Journal of The Energy Institute*, 2021, 96: 192–204.
- [22] LI G, XU S, ZHAO X, et al. Investigation of chemical composition and morphology of ash deposition in syngas cooler of an industrialized two-stage entrained-flow coal gasifier[J]. *Energy*, 2020, 194: 116901.
- [23] ZHANG H, YU C, LUO Z, et al. Investigation of ash deposition dynamic process in an industrial biomass CFB boiler burning high alkali and chlorine fuel[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(36): 21420–21426.
- [24] WANG Y, GUO S, CAO F, et al. Leaching mechanisms of ash-forming elements during water washing of corn straw[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2022, 10: 132859.
- [25] YU S, ZHANG C, YUAN C, et al. Investigation on the influence of sulfur and chlorine on the initial deposition/fouling characteristics of a high-alkali coal[J]. *Fuel Processing Technology*, 2020, 198: 226–234.
- [26] WANG C, ZHAO L, HAN T, et al. Release and transformation behaviors of sodium, calcium, and iron during oxy-fuel combustion of Zhundong coals[J]. *Energy Fuel*, 2018, 32(2): 1242–1254.