

配煤对煤灰熔融性及黏温特性的影响

刘 硕¹, 周安宁², 杨伏生², 井云环³

(1. 陕西国防工业职业技术学院, 陕西 西安 710300; 2. 西安科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710054; 3. 神华宁夏煤业集团煤化工公司, 宁夏 银川 750011)

摘要:宁东地区煤种灰熔融温度和灰黏度均较低,是影响宁东煤化工基地大型气流床气化技术长周期稳定运行的关键因素,用 X 射线衍射分析(XRD)、Factsage 软件、灰熔融温度测定仪和高温黏度测定仪探讨煤灰高温灰化过程中的矿物演变,研究配煤对宁东煤矿区配煤灰熔融特性及黏温特性的影响规律。结果表明,配煤比例与灰熔融特性、灰黏温特性均呈非线性关系。石槽村样煤(SM)与麦垛山煤样(MK)质量比为 2:8 时,配煤的灰熔融温度为 1 300 ℃,灰黏度 5 Pa·s,基本满足德士古气化炉用煤的煤质要求,该配煤比例下高温灰的矿物组成主要是石英。可见通过配煤可以有效改善煤灰熔融及黏温特性。

关键词:配煤;灰熔融特性;灰黏温特性;宁东煤

中图分类号:TQ544 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2017)03-0089-05

Effect of coal blending on ash-fusion and viscosity-temperature characteristics

Liu Shuo¹, Zhou Anning², Yang Fusheng², Jing Yunhuan³

(1. Shaanxi Institute of Technology, Xi'an 710300, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 3. Shenhua Ningxia Coal Group Coal Chemical Company, Yinchuan 750011, China)

Abstract: The extremely low fusion temperature and low viscosity of coal ash were the critical factors influencing on the long-period stable operation of large-scale entrained-flow gasifiers in Ningdong coal chemical industries, therefore the effect of coal blending on ash-fusion and viscosity-temperature characteristics were systematically investigated by XRD, Factsage, ash-melting tester and high temperature rotary viscometer, respectively. Results show that the coal blending ratio is nonlinear with ash-fusion and viscosity-temperature characteristics. The blending of SM coal and MK coal with a ratio of 2:8 achieving the ash-fusion temperature of 1 300 ℃ and viscosity 5 Pa·s basically satisfies the operational requirements of Texaco gasifier. The main mineral with high melting point in the blended coal ash is quartz. It can be concluded that the blending of coals can effectively improve the ash-fusion and viscosity-temperature characteristics.

Key words: coal blending; ash-melting characteristics; ash viscosity-temperature characteristics; Ningdong coal

0 引 言

煤灰的结渣特性与气化炉长周期稳定运行密切相关。煤灰的结渣特性主要由其流动特性决定,而煤灰流动特性主要包括灰熔融特性及黏温特性,两者都是气化用煤的重要指标。改善煤灰熔融特性的

方法主要有配煤、添加助熔剂或氧化物、矿物质等。将 2 种或 2 种以上灰熔融性相差较大的煤按不同比例进行配煤,以改变煤灰中矿物质组成,达到改善配煤灰熔融特性使之达到气化炉用煤要求^[1-3]。对高灰熔融性煤,通过添加助熔剂,以降低气化用煤的灰熔融温度^[4-6]。添加不同氧化物和矿物质对煤的灰

收稿日期:2016-09-05;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2017.03.018

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51174279);神华宁夏煤集团有限责任公司科技创新项目(2014095)

作者简介:刘 硕(1990—),男,陕西榆林人,助教,硕士,从事煤的灰化学方面的研究。E-mail:billiushuo@139.com。通讯作者:周安宁,教授,博士生导师。E-mail:psu564@139.com

引用格式:刘硕,周安宁,杨伏生,等.配煤对煤灰熔融性及黏温特性的影响[J].洁净煤技术,2017,23(3):89-93.

Liu Shuo, Zhou Anning, Yang Fusheng, et al. Effect of coal blending on ash-fusion and viscosity-temperature characteristics[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(3):89-93.

熔融温度的影响有明显差异^[7-9]。改善煤灰黏温特性的方法主要是配煤、添加氧化物和矿物质。Song等^[10]研究添加 MgO 对黏温特性的影响,结果表明,随温度降低, MgO 煤灰样品的黏度升高,温度低于临界黏度温度时黏度突然增加,临界黏度温度呈现先降后升的趋势,其对灰渣黏度的影响趋势类似于 CaO。马岩^[11]研究发现,加入高岭土添加剂后, SiO₂/Al₂O₃ 质量比为 0.5~2.0,煤样的灰熔融性随着 SiO₂/Al₂O₃ 质量比的降低而升高,添加高岭土能明显改善煤的灰黏温特性。神华宁煤集团煤化工公司目前已建成投产 25 万 t/a 甲醇,50 万 t/a 煤制烯烃厂,其煤气化生产工艺主要采用德士古水煤浆气化工艺和西门子 GSP 干粉煤气化技术^[12]。采用德士古废锅流程气化技术时,气化炉为熔融态液相排渣,要求操作温度在 1 300 °C 下黏度为 5~25 Pa·s^[13-14]。GSP 干煤粉气化炉采用以渣抗渣的水冷壁结构,通常要求煤灰渣在 1 300~1 500 °C 下黏度为 10~50 Pa·s^[15]。由于宁东地区煤种灰熔融温度和灰黏度均较低,导致德士古气化炉耐火砖使

用寿命缩短,GSP 气化炉的水冷壁固态渣层变薄,不能达到以渣抗渣的效果,还会因流动速度过快而造成排渣困难或结渣,严重影响了气化炉的长周期安全稳定运行。宁东矿区煤炭资源储量巨大,但由于宁东煤灰熔融性和灰黏度均较低,为使其满足气化炉排渣要求,需要改善其灰熔融性及黏温特性。笔者以宁东煤化工基地的重要气化用原料煤宁东石槽村煤(SM)与麦垛山煤(MK)为研究对象,利用 XRD、Factsage 软件、灰熔融温度测定仪和高温黏度计,探讨煤灰高温灰化过程中的矿物演变,研究配煤对煤灰熔融性及黏温特性的影响规律,为宁煤煤化工气化用煤的稳定供给提供理论和方法指导。

1 试验

1.1 试验煤样

试验煤样采自宁夏宁东石槽村煤矿和麦垛山煤矿,筛分制样后在球磨机上磨至 0.2 mm 以下,对煤样进行工业分析、元素分析及灰成分分析,测试结果见表 1 和表 2。

表 1 煤样的元素分析和工业分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of coal samples

煤样	工业分析/%				元素分析/%				
	<i>M</i> _{ad}	<i>A</i> _{ad}	<i>V</i> _{daf}	<i>FC</i> _{ad}	<i>C</i> _{ad}	<i>H</i> _{ad}	<i>N</i> _{ad}	<i>O</i> _{ad}	<i>S</i> _{ad}
SM	8.84	6.93	35.09	54.67	50.17	4.09	0.45	44.29	1.00
MK	10.83	12.59	35.93	51.58	55.80	3.19	0.10	40.12	0.79

表 2 煤灰成分分析

Table 2 Chemical composition of coal ash

煤样	质量分数/%								
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
SM	41.79	4.41	10.24	29.19	4.01	0.42	4.01	1.19	1.32
MK	36.74	5.66	20.96	19.44	0.93	0.87	7.72	1.17	1.04

1.2 试验仪器及设备

试验用仪器及设备主要有 SX-5-12 马弗炉、CTR1500 灰熔融温度测定仪、K1050X 低温灰化仪、D/Max2550VB+/PCX 射线衍射仪、RV DV-III 高温旋转黏度计、SK-G06163K 高温管式炉。

1.3 配煤灰样的制备及灰熔融性测定

以石槽村煤样为原煤,按 0、20%、40%、60%、80%、100% 比例掺配麦垛山煤样,采用 GB/T 212—2008《煤的工业分析方法》制备不同比例的煤灰样,

将制备的掺混灰样按照 GB/T 219—2008《煤灰熔融性的测定方法》测定灰熔融温度,在 CRT-1500 型可视化灰熔融温度测定仪上进行,煤样的灰熔融温度见表 3。

1.4 灰黏度的测定

采用美国 Theta 公司生产的 RV DV-III 型高温旋转黏度计测定还原性气氛下灰样的黏度。按照 GB/T 1574—2007《煤灰成分分析方法》于马弗炉中制备煤灰后,称取约 80 g 灰样放入刚玉坩埚内在高

温炉中预熔,得到测定黏度需要的渣样。先将预熔制得的 40 g 左右渣样放入测试坩埚中,然后将坩埚放置于氧化铝支架,放入高温炉中。为接近工业实际气氛,通入 CO 和 CO₂ 气体,其体积比为 6 : 4。按照升温程序将煤灰加热至预定温度,确保煤灰完全熔融,然后将转子全部浸入液态煤灰中,恒温 40 min 后进行测定。

表 3 煤样的灰熔融温度

Table 3 Ash fusion properties of coal

样品	变形温度	软化温度	半球温度	流动温度
	DT/℃	ST/℃	HT/℃	FT/℃
SM	1 119	1 129	1 135	1 145
MK	1 230	1 239	1 255	1 280

1.5 XRD 及三元相图分析

研究样品的矿物组成和相态结构是在日本理学公司生产的 D/Max2550VB+/PC 型 X 射线衍射仪上进行。试验条件为 Cu 靶,波长 0.154 6 nm,扫描速率为 2(°)/min,扫描的 2θ 范围为 10° ~ 80°,衍射仪功率 40 kV×30 mA。

利用 Factsage 6.2 中 Phase Diagram 模块可得到三元相图,煤灰中氧化物 CaO、SiO₂ 和 Al₂O₃ 占大部分,因此在煤灰研究中,通常选用这 3 种氧化物做出煤灰的 SiO₂-Al₂O₃-CaO 三元相图,同时忽略其他含量很低的氧化物。模拟具体工况为:压强 1 MPa,温度 800 ~ 2 600 ℃。

2 结果与讨论

2.1 配煤对灰熔融性的影响

不同配煤比例对煤灰熔融温度的影响如图 1 所示。由图 1 可知,随着 MK 添加量的增加,各灰熔融温度呈现先升高后降低又升高的趋势,MK 添加量为 0 ~ 40% 时呈上升趋势;添加量为 60% 时,各灰熔融温度均有不同程度下降;添加量为 80% 时达到最高点,最后稍有下降,最高点的灰熔融温度是 1 285 ℃。由此得出,配煤可以有效改善煤灰熔融特性,配煤的灰熔融性与煤的配比呈非线性关系。

2.2 配煤对煤灰黏温特性的影响

将麦垛山煤样与石槽村煤样配煤(MK-SM),研究配煤对灰黏度的影响,其黏温曲线如图 2 所示。

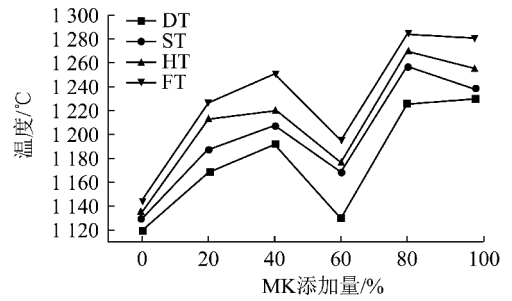


图 1 不同配煤比例下的灰熔融温度

Fig. 1 Ash-fusion temperature in different blending ratio

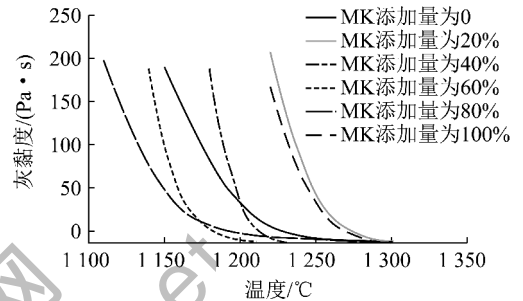


图 2 MK-SM 配煤的灰黏温曲线

Fig. 2 Viscosity-temperature curves of MK-SM blending

由图 2 可知,随着 MK 添加量的增加,灰黏度随配比变化呈现出先升高后降低再升高的趋势,添加量为 20% 时出现最高点,添加量为 60% 时出现最低点,配比与灰黏度无线性关系。配煤的灰黏温曲线均为玻璃渣或近玻璃渣,较易实现液态排渣。

由于德士古气化炉要求操作温度 1 300 ℃ 下灰黏度为 5 ~ 25 Pa·s,所以选取 T_5 与 T_{25} 分别表示灰黏度为 5 Pa·s 和 25 Pa·s 时对应的温度,分析不同比例配煤的适宜操作范围,如图 3 所示。

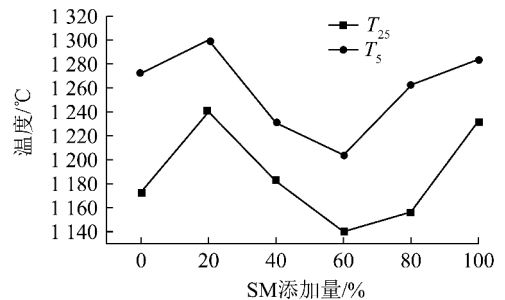


图 3 配煤的适宜操作范围

Fig. 3 Feasible rang of blending coal for operating

由图 3 可知,麦垛山煤样与石槽村煤样配比为 8 : 2 时,即麦垛山煤样为 80%,石槽村煤样为 20%,在 1 300 ℃ 操作温度下的灰黏度为 5 Pa·s,基本符合液态排渣的要求,可见配煤明显改善了其灰黏温特性,是一种较为有效的方法。

2.3 配煤灰渣矿物组成及相图

2.3.1 XRD 分析

1 100 °C 麦垛山煤样与石槽村煤样不同配比煤灰的 XRD 谱图如图 4 所示。由图 4 可知,相同温度下,2 种煤样不同配比下的矿物质组成有较大差异,这是导致配煤灰熔融温度随配比呈非线性相关的主要原因。在其他因素一定的条件下,温度 1 100 °C 时,仅改变 2 种煤样的配比,由于麦垛山煤样与石槽村煤样的原煤灰中矿物质组成有较大差异,所以当 SM、MK 质量比为 2 : 8 时,煤灰中仅含有石英,且衍射峰也较高,在此配煤方案下的灰熔融温度符合气化炉要求,是灰熔融温度最高的配煤方案,其主要原因是石英具有高灰熔融温特性。当 SM、MK 质量比为 4 : 6 和 6 : 4 时,煤灰中均只有钙长石和钙黄长石,这 2 种矿物质均易与其他氧化物生成低温共熔物,因此配煤的灰熔融温度较低。

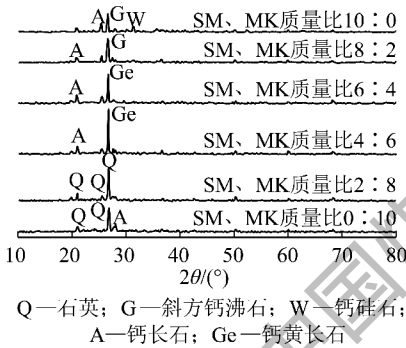


图 4 配煤在 1 100 °C 灰渣的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of blending coal ashes at 1 100 °C

2.3.2 三元相图分析

麦垛山煤样与石槽村煤样在三元相图中的位置如图 5 所示。由图 5 可知,麦垛山煤样所在区域为二铝酸钙 ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$), 石槽村煤样所在区域为钙黄长石 ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)。其中二铝酸钙是水泥的重要组成成分,具有高灰熔融性,这也是导致麦垛山煤样灰熔融温度较高的原因,而钙黄长石虽然灰熔融温度较高 (1 590 °C),但易与其他氧化物生成低温共熔物,故而煤灰熔融温度较低。2 种煤配比,麦垛山煤样比例达到 60% 时,其在三元相图中穿过了二铝酸钙和钙黄长石初晶区的分界线,而在此情况下灰熔融温度急剧下降,其原因是分界线上的液相温度很低,这种现象被称为共熔现象。麦垛山煤样的比例达到 80% 时,灰熔融温度又大幅升高,这是由于配煤已经进入二铝酸钙区域,因此提高

了配煤的灰熔融温度。由此可知,模拟的三元相图分析结果与试验结果基本一致。

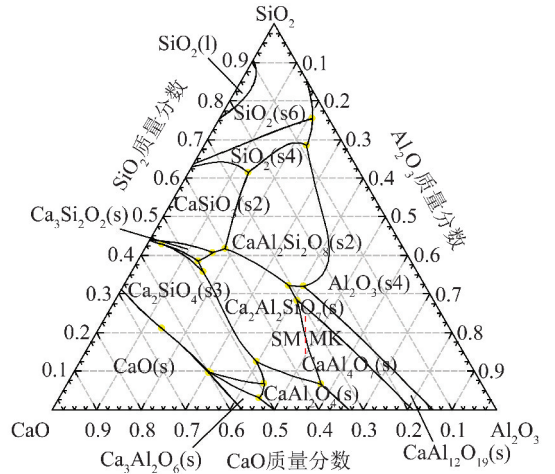


图 5 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 三元相图 (配煤)

Fig. 5 The ternary phase diagram of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ (blending coal)

3 结 论

1) 麦垛山煤样与石槽村煤样配煤,随麦垛山煤样含量增加,其灰熔融性与灰黏度呈先升高后降低再升高的趋势趋势。麦垛山煤样、石槽村煤样配比为 8 : 2 时出现最高点,明显改善配煤的灰熔融性及黏温特性,该配煤的灰流动特性也基本符合德士古气化炉的要求。

2) 通过利用 XRD 和三元相图法分析了麦垛山煤样与石槽村煤样在 1 100 °C 不同配比下的矿物质组成,由 XRD 检测出不同配比下配煤灰的矿物质有较大差异。麦垛山煤样与石槽村煤样配比为 8 : 2 时配煤的煤灰主要含有石英,导致配煤的灰熔融温度较高;麦垛山煤样与石槽村煤样配比为 4 : 6 或 6 : 4 时,配煤灰样中含有钙长石和钙黄长石,两者共同生成低温共融物,导致配煤的灰熔融温度出现较大幅度下降。该结果也与三元相图分析结果基本一致。

参考文献 (References) :

[1] 刘胜华,高娜,郭延红,等. 配煤对煤灰熔融特性的影响[J]. 煤炭转化,2013,37(7):46-49.
Liu Shenghua, Gao Na, Guo Yanhong, et al. Experimental study on effect of coal blending on ash melting characteristic[J]. Coal Conversion, 2013, 37(7): 46-49.
[2] 陈玉爽,张忠孝,乌晓江,等. 配煤对煤灰熔融特性影响的实验与量化研究[J]. 燃料化学学报,2009,37(5):521-526.

- Chen Yushuang, Zhang Zhongxiao, Wu Xiaojiang, et al. Quantum chemistry calculation and experimental study on coal ash fusion characteristics of blend coal [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2009, 37(5): 521-526.
- [3] 禹立坚, 黄镇宇, 程军, 等. 配煤燃烧过程中煤灰熔融性研究 [J]. *燃料化学学报*, 2009, 37(2): 139-144.
- Yu Lijian, Huang Zhenyu, Cheng Jun, et al. Study on the coal ash fusibility during blending coal combustion [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2009, 37(2): 139-144.
- [4] 姚润生, 李小红, 左永飞, 等. 钠基助熔剂对灵石煤灰熔融特性温度的影响 [J]. *煤炭学报*, 2011, 36(6): 1027-1031.
- Yao Runsheng, Li Xiaohong, Zuo Yongfei, et al. Effect of sodium based flux on the ash melting characteristics temperature of Lingshi coal [J]. *Journal of China Coal Society*, 2011, 36(6): 1027-1031.
- [5] 魏雅娟, 李寒旭. 高温弱还原性气氛下 MgO 的助熔机理 [J]. *安徽理工大学学报(自然科学版)*, 2008, 28(4): 74-77.
- Wei Yajuan, Li Hanxu. Melting behavior of flux MgO in high temperature and less reductive atmosphere [J]. *Journal of Anhui University of Science and Technology (Natural Science)*, 2008, 28(4): 74-77.
- [6] 李继炳, 沈本贤, 赵基钢, 等. 助熔剂对皖北刘桥二矿煤灰熔融特性的影响 [J]. *煤炭学报*, 2010, 35(1): 140-144.
- Li Jibing, Shen Benxian, Zhao Jigang, et al. Effect of flux on the melting characteristics of coal ash for the Liuqiao No.2 coal mine [J]. *Journal of China Coal Society*, 2010, 35(1): 140-144.
- [7] 马岩, 黄镇宇, 唐慧儒, 等. 准东煤灰化过程中的矿物演变及矿物添加剂对其灰熔融特性的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2014, 42(1): 20-25.
- Ma Yan, Huang Zhenyu, Tang Huiru, et al. Mineral conversion of Zhundong coal during ashing process and the effect of mineral additives on its ash fusion characteristics [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2014, 42(1): 20-25.
- [8] Dyk J C V. Understanding the influence of acidic components (Si, Al, and Ti) on ash flow temperature of South African coal sources [J]. *Minerals Engineering*, 2006, 19(3): 280-286.
- [9] Bai Jin, Li Wen, Li Chunzhu, et al. Influences of mineral matter on high temperature gasification of coal char [J]. *Journal of Fuel Chemistry & Technology*, 2009, 37(2): 134-138.
- [10] Song Wenjia, Sun Yimin, Wu Yongqiang, et al. Measurement and simulation of flow properties of coal ash slag in coal gasification [J]. *AIChE Journal*, 2011, 57(3): 801-818.
- [11] 马岩. 矿物添加剂成分对褐煤高温熔融特性及黏温特性的影响 [D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [12] 井云环, 吴跃, 张劲松. 神华宁夏煤化工基地 3 种煤气化技术对比 [J]. *煤炭科学技术*, 2013, 41(S1): 390-395.
- Jing Yunhuan, Wu Yue, Zhang Jinsong. Comparison on three kinds of coal gasification technologies in coal chemical industry base of Shenghua Ningxia coal group [J]. *Coal Science and Technology*, 2013, 41(S1): 390-395.
- [13] 张继臻, 马运志, 杨军. Texaco 装置对煤质选择适应的实例分析 [J]. *煤化工*, 2002(6): 34-39.
- Zhang Jizhen, Ma Yunzhi, Yang Jun. Example of adaptability of coal quality selectivity on operation of Texaco gasification [J]. *Coal Chemical Industry*, 2002(6): 34-39.
- [14] 张继臻, 王延坤. Texaco 煤气化渣中可燃物高的原因分析及应对措施 [J]. *煤化工*, 2007(5): 17-24.
- Zhang Jizhen, Wang Yankun. Causes of high combustibles in the slag from Texaco coal gasification and the countermeasures [J]. *Coal Chemical Industry*, 2007(5): 17-24.
- [15] Hoy H R, Roberts A G, Wilkins D M. Behavior of mineral matter in slagging gasification processes [J]. *Journal of the Institution of Gas Engineers*, 1965, 5(2): 444-469.