

气化灰渣矿物学表征方法研究

邓云鹏 柳明月 袁小华 刘淑琴

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院 北京 100083)

摘要: 煤气化作为煤化工的龙头技术在推动煤化工可持续发展中具有重要作用,而灰渣的矿物学特征是反映煤气化工况,影响煤气化过程稳定运行的关键因素。阐述了传统气化灰渣矿物成分组成和结构形貌分析表征方法的工作原理和研究现状。分析了一些新发展表征技术在灰渣矿物表征分析中的应用,如高温 X 射线衍射可直接获得不同温度下矿物质的衍射图谱;穆斯堡尔谱不仅可对煤和灰渣中含铁矿物质进行定性、定量分析,还可确定矿物质中 Fe^{2+}/Fe^{3+} 、晶体结构参数、固溶体种类和含量;微区分析利用 SEM 与 X 射线能谱联用确定矿物质的微区成分。在气化灰渣矿物特性分析中,应根据灰渣矿物的组成特点选择适当的表征分析技术。

关键词: 气化灰渣;灰渣矿物学;表征方法;高温 X 衍射;穆斯堡尔谱;微区分析

中图分类号: TD849; X751 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2014)02-0055-05

Characterization methods of gasification ash mineralogy

DENG Yunpeng, LIU Mingyue, YUAN Xiaohua, LIU Shuqin

(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Coal gasification plays an irreplaceable role in promoting the sustainable development of coal chemical industry. The characteristics of ash have become the key factor to reflect the status and influence of the stable operation of coal gasification process. Introduce the current development and working principle of traditional characterization analysis of the composition, structure and morphology in gasification ash. Investigate the application of some new technologies, such as HTXRD, which can directly achieve the diffraction pattern of minerals at different temperature. Mössbauer spectroscopy can determine the iron materials in coal and ash through the qualitative and quantitative analysis, it also can test Fe^{2+}/Fe^{3+} , crystal structure parameters, solid solution types and content. Microanalysis can test the micro-constitution of minerals using SEM and X-ray. The choice of analysis technologies should depend on the composition features of ash.

Key words: gasification ash; ash mineralogy; characterization methods; HTXRD; Mössbauer spectroscopy; microanalysis

0 引言

作为现代煤化工标志性技术的煤炭气化,在煤炭的清洁、高效利用中发挥着举足轻重的作用。随着大规模煤气化技术的发展,反应温度和压力不断提高,煤中有机质反应性的差异越来越小,而煤中无机矿物质的演化行为成为影响煤气化过程稳定运行的关键因素^[1-7],因此对气化灰渣矿物特性及生成机理进行研究显得尤为重要。随着分析表征技术的发展,测定灰渣中矿物质种类和含量的方法较多。

笔者从灰渣矿物成分组成、结构形貌的分析表征方法入手,结合现有的多种先进分析技术以及传统的灰渣矿物学分析方法,对目前气化灰渣矿物学表征方法的发展现状进行总结,以期为煤气化灰渣矿物学特性的分析和表征提供科学依据。

1 灰渣成分组成分析

1.1 X 射线荧光光谱(XRF)

X 射线荧光分析(X-ray fluorescence)是利用 X 射线管产生高能入射 X 射线(一次射线)激发被

收稿日期:2013-11-20;责任编辑:白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.02.015

基金项目:国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目(2011AA050105)

作者简介:邓云鹏(1989—),男,贵州赫章人,硕士研究生,主要从事煤炭地下气化及煤化工相关方面研究。E-mail: 15101142344@126.com

引用格式:邓云鹏,柳明月,袁小华,等. 气化灰渣矿物学表征方法研究[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(2): 55-59.

DENG Yunpeng, LIU Mingyue, YUAN Xiaohua, et al. Characterization methods of gasification ash mineralogy[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(2): 55-59.

测样品,样品中的每一种元素在激发后会放射出不同的特征二次X射线,经探测系统和信号转换系统将收集到的信息转换成样品中元素的种类及含量,据此来测定样品中的物质成分。利用X射线荧光原理,理论上可测量元素周期表中所有元素^[8-9]。

与传统的煤灰成分分析方法如化学或原子吸收法、ICP法等相比,X射线荧光光谱法具有多元素同时测定,方法快速、准确,重现性好和精度高等优点^[10],越来越广泛地应用于灰渣成分组成的分析研究中。Aineto等^[11]用XRF方法测定了西班牙Puertollano IGCC电站的气化熔渣和飞灰组成,分析发现灰和渣的化学组成有所不同,渣的SiO₂、Na₂O和K₂O含量比飞灰有所减少,其余矿物含量则有所增加。IGCC电站气化熔渣和飞灰组成见表1。

表1 IGCC电站气化熔渣和飞灰组成 %

化学组成	熔渣	飞灰	化学组成	熔渣	飞灰
SiO ₂	55.12	56.47	CaO	6.04	3.64
Al ₂ O ₃	28.20	24.13	Na ₂ O	0.40	0.70
Fe ₂ O ₃	5.77	3.99	K ₂ O	2.38	4.05
MnO ₂	0.05	0.03	TiO ₂	0.76	0.54
MgO	0.93	0.68	LOI	0.34	5.78

注: LOI(lost on ignition) 烧失量

1.2 红外光谱

红外光谱(Infrared spectrum, IR)是利用分子中不同化学键或官能团对红外光发生不同频率的振动吸收,从而获得分子中化学键或官能团信息的一种分析方法。红外光谱在矿物质鉴别方面的应用远少于在有机物方面的应用,但合理应用红外光谱分析矿物质不仅可获得与其他方法相似的结构,还可获得XRD等手段无法获得的结构信息。由于除去了对红外分析有影响的有机质,红外光谱用于分析灰渣中矿物质时能够获得较好结果。煤和灰渣中常见的矿物质红外光谱特征峰^[12-13]见表2。

1.3 热分析

热分析(Thermal analysis)方法包括差热分析和热重分析,可用于分析矿物质的种类。热分析法基于升温过程中不同矿物质反应和相变过程的质量和热量变化,通常可辨别硫酸盐、硫化物、硅酸盐和碳酸盐。利用热分析法分析灰渣中矿物质时通常可获得以下信息:①150℃前吸热峰表明有吸附水存在;②600℃前放热峰代表黏土类矿物质的结晶水和羟基的脱除;③500~650℃吸热峰表明Ca(OH)₂脱羟基;④650~750℃吸热峰通常由方解石分解引起;

⑤1150~1250℃发生CaSO₄分解,反应吸热^[14-15]。

表2 标准矿物质的红外吸收特征峰

矿物种类	特征峰/cm ⁻¹
高岭石	3695、3665、3260、1640、1108、1025、1000、910、782、749、690、530、460、422、360、340、268
伊利石	3620、1640、1070、1015、920、820、750、460
钠蒙脱石	3625、3400、1640、1110、1025、915、835
方解石	1728、1420、871、842、710、310
白云石	1435、875、730、390、355、310
黄铁矿	411、391、340、284
石英	1160、1065、790、770、678、500、450、388、362、256
石膏	3605、3550、1615、1150、1110、1090、660、595、450

Aineto等^[11]对西班牙Puertollano IGCC电站产生的气化飞灰和炉渣进行差热分析,结果如图1所示。由图1可知,第一个吸热峰出现在540℃,主要是硫的氧化物;720℃出现巨大的吸热峰,属于铁系氧化物,以Fe₂O₃的形式存在;最后一个很宽的吸热峰出现在1000℃以后,是由莫来石(3Al₂O₃·2SiO₂)、铁尖晶石(FeO·Al₂O₃)和钙长石(CaO·Al₂O₃·2SiO₂)的热分解造成的。

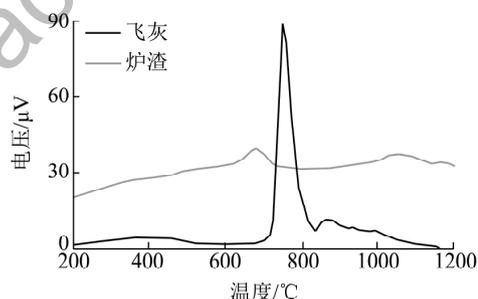


图1 IGCC飞灰、炉渣差热分析

1.4 穆斯堡尔谱

穆斯堡尔谱(Mössbauer spectroscopy)主要用于分析具有磁性特征材料的固态物相。每一种含铁相都有其对应的穆斯堡尔谱,可与已知相的穆斯堡尔标准谱比较而得到试样中的物相组成,这与X衍射图谱分析方法一致。穆斯堡尔谱是表征煤和灰渣中含铁矿物质的有效手段,此外,穆斯堡尔谱不仅可对含铁矿物质进行定性和定量分析,还可确定矿物质中Fe²⁺/Fe³⁺、晶体结构参数、固溶体种类和含量^[16-20]。杨南如等^[18]利用穆斯堡尔谱表征飞灰中含铁矿物质,利用最小二乘法拟合其分析结果^[4]。通过对吸收峰面积的测定估算出含铁相中铁的相对质量分数在30%左右,首次发现了煤灰含铁相中含有γ-Fe₂O₃、氧化铁超细微晶及顺磁固溶体。

此外, Bandyopadhyay^[20] 利用穆斯堡尔谱分析了煤中含铁矿物质的种类和含量, 结果与红外光谱表征结果相匹配; Montano 等^[21] 认为通过穆斯堡尔谱获得的煤中含铁矿物质含量与化学分析法非常接近, Gracia 等^[22] 还认为穆斯堡尔谱可替代化学法用于分析煤中黄铁矿含量。对于灰渣中矿物质, 穆斯堡尔谱不仅可用于定性和定量分析含铁矿物质, 更重要的是可用于确定其中铁的价态分布和灰渣所经历的化学环境^[4]。

2 灰渣结构形貌分析

2.1 X 射线衍射(XRD)

X 射线衍射(X-ray diffraction) 是研究物质微观结构的第一种方法, X 射线衍射应用范围非常广泛, 已应用到物理、化学、地球科学、材料科学及各种工程技术科学中, 成为一种重要的实验方法和结构分析手段^[23]。晶体物质由不同原子规则排列的晶胞组成, 这些规则排列的原子间距离与常用 X 射线的波长有相同数量级, 可作为天然衍射光栅。当 X 射线衍射仪发出的 X 射线照射到晶体物质上时, 不同原子的核外电子产生的相干波彼此干涉, 在某些特殊方向上产生 X 射线衍射。衍射线在空间分布的方位和强度与晶体结构密切相关, 不同晶体物质具有其特有的衍射图^[24-25]。据此对不同物质进行分析。X 射线衍射(XRD) 也是最早用于分析煤中矿物质的方法之一。XRD 主要用于分析煤低温灰化样品中矿物质组成, 可有效确定矿物质种类^[26-27]。Song 等^[28] 对灰和渣熔融流动性能进行研究, 利用 XRD 分析了灰和渣的特性, 结果如图 2 所示。由图 2 可知, 渣更多地以无定型或玻璃体的形式存在, 在灰样品中可检测到石英、硬石膏、方解石、黄铁矿和莫来石的存在。

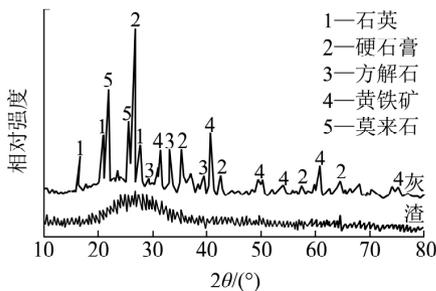


图 2 灰和渣的 XRD 图谱

此外, 近几年高温 X 射线衍射(High-temperature X-ray diffraction, HTXRD) 也逐渐用于研究高温下煤中矿物质的性质, 利用 HTXRD 可直接获得

不同温度下矿物质的衍射图谱, 为研究热转化过程中矿物质的变化规律提供便利^[4]。Dyk 等^[29] 利用 HTXRD 对 Sasol-Lurgi 固定床气化炉中矿物的迁移转化规律进行研究, 不同矿物 X 衍射图随温度变化如图 3 所示。由图 3 可知, 当温度升至 500~600 °C 时, 高岭石、白云石和碳酸盐矿物开始分解, 并在 800 °C 左右完全分解; 莫来石在 700 °C 后开始生成, 而钙长石的生成温度相对较高, 1000 °C 时才开始形成, 但随着温度的进一步升高, 莫来石和钙长石都在 1300 °C 后陆续发生分解。

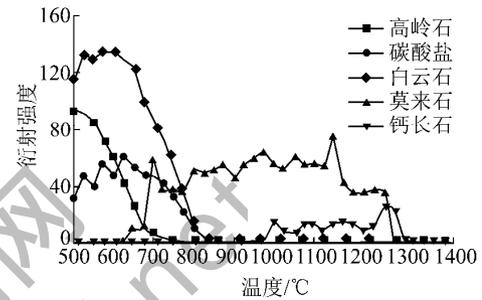


图 3 不同矿物 X 衍射图随温度变化

2.2 扫描电子显微镜(SEM)

扫描电镜(Scanning electron microscope) 是利用加速高压作用下电子枪发射的电子经过多级电磁透镜汇集成细小的电子束在试样表面进行扫描, 激发出各种信息(如反射电子、二次电子、X 射线、俄歇电子、阴极释光、内部电动势等), 通过对这些信息的接收、放大转换成视频信号得到一个反映样品表面状况的扫描图^[30-31]。

对灰渣进行扫描电镜分析时, 除了常规的微观形貌观测外, 还可通过与 X 射线能谱等附件联用, 来确定矿物的元素组成以便于获取更丰富的矿物微观信息。常与 SEM 分析方法联用的附件有: X 射线能谱(EDS)、电子探针(EM) 和 X 射线波谱(WDS) 等, 也称为“微区化学成分分析”(SEM-EDS/SEM-EM/SEM-WDS)。Barbara 等^[32] 利用 SEM-EDS 分析方法对飞灰特性进行研究, 飞灰中球形颗粒的 SEM 图 and 对应微区表面能谱如图 4 所示。

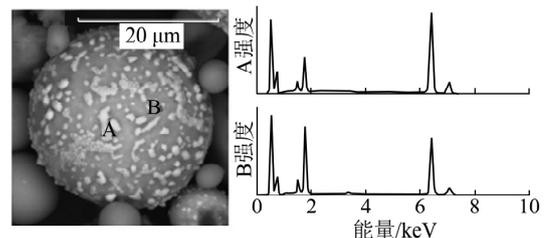


图 4 飞灰球形微粒 SEM 图及 EDS 图

由图4可知,飞灰微粒呈规则球状,表面分布不规则的白色附着物,球状飞灰微粒直径大于 $10\ \mu\text{m}$ 。从能谱分析可以看出灰粒为富含Al、Si和Fe等元素的混合物,球状微粒表面浅色区域(A)为含铁相,深色区域(B)为硅铝酸盐。

2.3 拉曼光谱

拉曼光谱(Raman spectra)分析法是基于印度科学家C. V. 拉曼(Raman)所发现的拉曼散射效应,对与入射光频率不同的散射光谱进行分析以得到分子振动、转动等方面信息,从而对分子结构研究的一种分析方法。拉曼光谱多用于硅酸盐和硅铝酸盐玻璃的分析研究,煤灰和渣的拉曼光谱通常难以获得精确的定量结果,但从总体上描述硅铝酸盐结构的变化。熔渣拉曼光谱如图5所示。由图5可知, $1000\ \text{cm}^{-1}$ 左右的 $\text{Si}-\text{O}_{\text{nb}}$ 对称伸缩振动, $500\ \text{cm}^{-1}$ 左右 $\text{Si}-\text{O}_{\text{br}}$ 或 $\text{Al}(\text{IV})-\text{O}_{\text{br}}$ 对称弯曲振动, $705\ \text{cm}^{-1}$ 谱峰是 $\text{Al}(\text{IV})-\text{O}_{\text{nb}}$ 四配位铝引起的对称伸缩振动, $718\ \text{cm}^{-1}$ 处微弱特征峰是 $\text{Al}(\text{IV})-\text{O}_{\text{nb}}$, $\text{Al}(\text{V})-\text{O}_{\text{nb}}$ 间非桥氧对称伸缩振动, $200\sim 300\ \text{cm}^{-1}$ 处为 $\text{Al}(\text{VI})$ 的弯曲振动^[33]。

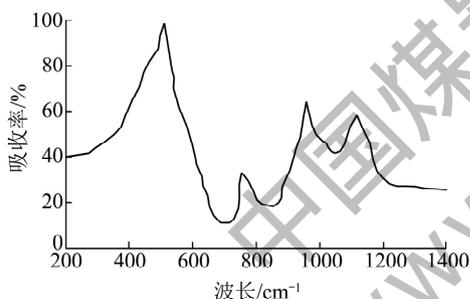


图5 熔渣的Raman光谱

2.4 光学显微镜

光学显微镜(Optical microscope)在表征灰渣矿物质时,可获得矿物质粒径、晶体结构、组成、光学特性、分布及微观结构等信息^[34-35]。灰渣中某些矿物质如硅铝酸盐、石英和菱铁矿等可通过光学显微镜确定,但很难获得定量结果,特别是对于熔融态的灰渣^[4]。Marcio等^[36]利用光学显微镜对气化灰中的矿物质进行分析,结果如图6所示。

由图6可知:a)为惰质组(i);b)为惰质组和各向异性碳的混合物;c)中间部分为玻璃体物质(g)和硅铝酸盐晶体(a-s),左下角为惰质组,右上角为惰质组和各向异性碳的混合物;d)中颗粒物为玻璃体物质和尖晶石的混合物(s)。

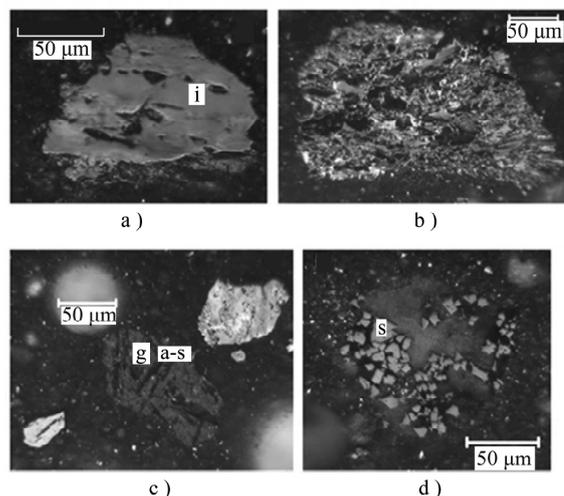


图6 气化灰中不同成分的光学显微镜图

3 结 语

气化灰渣矿物成分组成、结构形貌的传统分析表征方法主要有XRF、XRD和SEM等,此外,一些新发展的表征技术也逐渐应用到灰渣矿物的表征分析中,如高温X射线衍射可直接获得不同温度下矿物质的衍射图谱,为研究热转化过程中矿物质的变化规律提供便利;穆斯堡尔谱不仅可对煤和灰渣中含铁矿物质进行定性和定量分析,还可确定矿物质中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、晶体结构参数、固溶体种类和含量;微区分析利用SEM与X射线能谱联用来确定矿物的微区成分,从而获取更丰富的矿物微观信息。在气化灰渣矿物特性分析中,应根据灰渣中矿物的组成特点选择适当的表征分析技术。

参考文献:

- [1] 高聚忠. 煤气化技术的应用与发展[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(1): 65-71.
- [2] 王玉倩. 大型煤气化技术发展现状[J]. 煤炭加工与综合利用, 2013(4): 58-64.
- [3] 吴秀章. 中国煤炭转化的发展与机遇[J]. 洁净煤技术, 2008, 14(1): 5-8.
- [4] 李文白. 进的灰化学[M]. 北京: 科学出版社, 2013: 7-72.
- [5] 谢克昌. 煤的结构与反应性[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 289-332.
- [6] 郭树才. 煤化工工艺学[M]. 3版. 北京: 化学工业出版社, 2012: 137-238.
- [7] 朱海, 王海涛. 煤质特性对燃煤电厂炉型选择的影响[J]. 洁净煤技术, 2012, 18(6): 49-52.
- [8] 包良满, 张元勋, 金婵, 等. 燃煤小锅炉燃烧产物的SR-XRF和XANES分析[J]. 核技术, 2008, 31(9): 641-647.
- [9] 刘新斌, 申琴芳, 尚青龙, 等. X射线荧光光谱法测定炉渣中的主要成分[J]. 光谱实验室, 2005, 22(1): 58-61.

- [10] 宋 义, 郭 芬, 谷松海, 等. X 射线荧光光谱法同时测定煤灰中的 12 种成分[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(6): 1430 - 1434.
- [11] Aineto M, Acosta A, Ma J R, et al. Thermal expansion of slag and fly ash from coal gasification in IGCC power plant [J]. Fuel, 2006, 85(16): 2352 - 2358.
- [12] Karr Clarence. Analytical Methods for Coal and Coal Products [M]. New York: Academic Press, 1978: 278.
- [13] Starsinic M, Squires E, Davis A. Concerning the 1600 cm^{-1} region in the IR spectrum of coal [J]. Fuel, 1983, 62(6): 742 - 744.
- [14] Chadwick B L, Ashman R A, Campisi A, et al. Development of techniques for monitoring gas - phase sodium species formed during coal combustion and gasification [J]. International Journal of Coal Geology, 1996, 32(1/4): 241 - 253.
- [15] Schwenker R F, Garn P D. Thermal analysis [C] // Proceedings of the 2nd international conference of thermal analysis. Worcester Mass: Academic Press, 1969: 1377 - 1386.
- [16] Hill R, Rathbone R, Hower J C. Investigation of fly ash carbon by thermal analysis and optical microscopy [J]. Cement and Concrete Research, 1998(28): 1479 - 1488.
- [17] 戴正华, 方秋霞, 刘晓静. $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 磁铁矿样品 FeC_2O_4 的物相分析 [J]. 陕西师范大学学报: 自然科学版, 1998, 26(4): 115 - 116.
- [18] 杨南如, 夏元复, 陈 刚, 等. 用穆斯堡尔谱效应研究粉煤灰中含铁相 [J]. 燃料化学学报, 1984(4): 375 - 381.
- [19] Cranshaw T E, Dale B W, Longworth G O, et al. Mössbauer Spectroscopy and Its Applications [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1985: 119.
- [20] Bandyopadhyay D. Study of kinetics of iron minerals in coal by ^{57}Fe Mössbauer and FT - IR spectroscopy during natural burning [J]. Hyperfine Interactions, 2005, 163(1/4): 167 - 176.
- [21] Montano P A. Application of Mössbauer Spectroscopy to coal characterization and utilization [C] // Stevens J G, Shenoy G K. Mössbauer Spectroscopy and Its Chemical Applications. Washington D C: Am Chem Soc, 1981: 135 - 175.
- [22] Gracia M, Marco J F, Gancedo J R. Uses and perspectives of Mössbauer spectroscopy studies of iron minerals in coal [J]. Hyperfine Interactions, 1999, 122(1/2): 97 - 114.
- [23] 杨新萍. X 射线衍射技术的发展和应 [J]. 山西师范大学学报: 自然科学版, 2007, 21(1): 72 - 76.
- [24] 范 雄. 金属 X 射线学 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1998.
- [25] 田志宏, 张秀华, 田志广. X 射线衍射技术在材料分析中的应用 [J]. 工程与试验, 2009, 49(3): 40 - 42.
- [26] Wrad C R. Analysis and significance of mineral matter in coal seams [J]. International Journal of Coal Geology, 2002, 50(1/4): 135 - 168.
- [27] Vassilev S V, Tascon J M D. Methods for characterization of inorganic and mineral matter in coal [J]. Energy Fuels, 2003, 17(2): 271 - 281.
- [28] Song Wenjia, Tang Lihua, Zhu Xuedong, et al. Fusibility and flow properties of coal ash and slag [J]. Fuel, 2009, 88(2): 297 - 304.
- [29] van Dyk J C, Melzer S, Sobiecki A. Mineral matter transformation during Sasol - Lurgi fixed bed dry bottom gasification - utilization of HT - XRD and FactSage modeling [J]. Minerals Engineering, 2006, 19(10): 1126 - 1135.
- [30] Vassilev S V, Vassileva C G. Methods for characterization of composition of fly ashes from coal - fired power stations: A critical overview [J]. Energy Fuels, 2005, 19(3): 1084 - 1098.
- [31] 朱 琳. 扫描电子显微镜及其在材料科学中的应用 [J]. 吉林化工学院学报, 2007, 24(2): 81 - 84, 92.
- [32] Barbara G, Kutchko, Ann G Kim. Fly ash characterization by SEM - EDS [J]. Fuel, 2006, 85(17/18): 2537 - 2544.
- [33] Kong L, Bai J, Li W, et al. Effects of operation parameters on slag viscosity in continuous viscosity [C] // 3rd International symposium of gasification and its application. Vancouver [s. n.], 2012.
- [34] Huggins F E. Overview of analytical methods for inorganic constituents in coal [J]. International Journal of Coal Geology, 2002, 50(1/4): 169 - 214.
- [35] Goldstein J. Scanning Electron Microscopy and X - ray Microanalysis [M]. New York: Springer, 2003.
- [36] Marcio A, Kronbauer, Maria Izquierdo, et al. Geochemistry of ultra - fine and nano - compounds in coal gasification ashes: A synoptic view [J]. Science of the Total Environment, 2013, 456/457(7): 95 - 103.

(上接第 111 页)

参考文献:

- [1] 周大峰. 电磁除铁器对提高煤炭产品质量的作用 [J]. 煤炭加工与综合利用, 2003(4): 48 - 50.
- [2] 戴惠新, 郝先耀, 赵志强. 除铁器应用现状及其发展方向 [J]. 金属矿山, 2007(9): 90 - 93.
- [3] 周振鸿. 火电厂输煤系统的除铁和电磁除铁器的选配 [C] // 全国火力发电厂锅炉优化燃烧与辅机节能技术研讨会论文集. 北京: 中国电力出版社, 2008.
- [4] JB/T 7689—1995, 悬挂式电磁除铁器 [S].
- [5] JB/T 7689—2004, 悬挂式电磁除铁器 [S].
- [6] 刘 正. 除铁器在出口煤炭加工中的应用 [J]. 煤质技术, 2003(S): 25 - 26.
- [7] 郝先耀, 戴惠新. 除铁器的研制现状及发展趋势 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2006(2): 46 - 49.
- [8] 董万江, 张文辉. 除铁器技术的发展及其在选煤厂的应用 [J]. 选煤技术, 2010(6): 78 - 80.
- [9] 陈建生, 杨 刚. 除铁器现状及发展趋势 [J]. 矿山机械, 2004(9): 83 - 84.
- [10] 吉学斌. 几种常用除铁器在秦皇岛港使用的比较和建议 [J]. 煤质技术, 2002(2): 48 - 51.
- [11] 杨军伟, 李桂华, 李红旭. 煤炭矿山中大型除铁器的选型及应用 [J]. 洁净煤技术, 2011, 17(2): 18 - 20.
- [12] 宋郁珉. 港口超强电磁除铁器散热方式的选择 [J]. 港口装卸, 2012(6): 32 - 34.