

小龙潭褐煤灰烧结温度影响因素的研究

李风海^{1,2}, 黄戒介¹, 房倚天¹, 王 洋¹

(1. 中国科学院 山西煤炭化学研究所, 山西 太原 030001;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要: 煤灰的烧结温度对流化床气化炉的设计和运行产生重要影响。利用自建的压差法煤灰烧结温度测量装置, 探讨了气氛和压力对小龙潭褐煤灰烧结温度的影响。结果表明, 小龙潭褐煤灰在 N_2, O_2, CO_2 气氛下的烧结温度几乎相同, 在还原性气氛 (H_2, CO) 下的烧结温度低于氧化性气氛 (O_2, CO_2), 而在 CO 气氛下的烧结温度高于 H_2 气氛, 混合气氛 ($V(H_2):V(CO_2)=1:1$) 的烧结温度介于 CO_2 和 H_2 气氛之间, 略高于 CO 气氛下的烧结温度。小龙潭灰的烧结温度随压力的增大而减少, 在低压下变化较少, $0.7\sim 1.0\text{ MPa}$ 时烧结温度随压力增大降低明显, 之后随压力增大烧结温度降低又趋于缓慢。

关键词: 褐煤; 烧结温度; 压差法; 影响因素

中图分类号: TQ533.2; TD849

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2011)03-0057-04

中国褐煤资源丰富, 预测资源量达 1903 亿 t, 占煤炭预测资源量的 41.18%^[1-2]。然而, 褐煤高水分、低热值、易风化和易自燃等特性限制了褐煤的高效洁净利用^[3]。流化床燃烧或气化由于具有煤种适应性强、碎煤进料、操作条件温和、污染物排放量少且易于控制等特点, 已成为褐煤高效清洁利用的重要途径。煤灰的烧结特性对流化床燃烧和气化系统设计、运行具有较大的影响^[4-5]。近年来流化床条件下煤灰烧结行为成为了研究的焦点。Al-Otoom 等对测定煤灰烧结温度的方法进行了综述^[6], 并采用压差法测定了煤灰的烧结动力学^[7], 对加压流化床燃烧床煤灰、灰熔聚块的烧结温度进行了研究^[8]。王勤辉等研究了气氛^[9]和煤灰成分^[4]对烧结温度的影响, 当流化床操作温度高于煤灰烧结温度时, 煤中矿物质具有熔化团聚结渣的趋向^[10]。

褐煤灰熔点低, 在流化床气化时操作温度通常

保持在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 升高温度易导致煤灰烧结而出现失流态化现象, 甚至会结渣而使整个系统停车^[2]。笔者利用自制的煤灰加压烧结仪, 探讨了气氛和压力对褐煤灰烧结温度的影响, 旨在优化灰熔聚流化床的工艺操作条件, 提高褐煤灰烧结温度, 为开发褐煤加压高温灰熔聚流化床气化工工艺提供理论基础。

1 实验部分

1.1 实验原料

原料煤为小龙潭褐煤, 煤样由中科院山西煤炭化学研究所煤气化中试基地提供, 性质分析见表 1。将小龙潭褐煤粉碎至 0.198 mm 以下, 从表 1 可以看出, 小龙潭褐煤具有较高的挥发分和氧含量, 碳含量低。煤灰中 CaO 和 SO_3 含量高, 而 Al_2O_3 和 SiO_2 含量低, 灰熔点低。

收稿日期: 2011-03-09

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2006JQ11131); 国家高技术研究发展(863)项目(2008AA050302); 中国科学院知识创新项目(KGCX2-YW-320)

作者简介: 李风海(1974—), 男, 山东菏泽人, 中国科学院山西煤炭化学研究所博士生, 主要进行煤气化技术的基础研究。E-mail: qfhh74@163.com

表 1 小龙潭褐煤性质分析

工业分析/%			元素分析/%					$Q_{gr,v,d}/(MJ \cdot kg^{-1})$					
M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	$\omega(C_{ad})$	$\omega(H_{ad})$	$\omega(O_{ad})$	$\omega(N_{ad})$	$\omega(S_{t,ad})$						
11.64	8.95	35.56	56.65	3.36	17.21	1.12	1.07	25.71					
灰成分/%										灰熔点/℃			
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	DT	ST	HT	FT
33.41	17.56	8.95	21.64	1.79	13.16	0.99	0.94	1.14	0.28	1096	1158	1169	1189

1.2 灰柱的制备

1.2.1 灰样的制备

依据 GB/T 212—2008《煤的工业分析方法》，将原煤样品放入马弗炉内，在 30 min 内升温至 500 ℃，保持 30 min，然后升温至 815 ℃，保持 2 h。冷却后煤灰放入真空干燥箱，在 105 ℃干燥 36 h，将干燥的样品密封，即得灰样。

1.2.2 灰柱的制备

在方舟内 1.0 g 煤灰样品中加入少量的阿拉伯树胶溶液定型，然后加入到 $\phi 8$ mm 压片机圆形模具中，在压片机上维持对灰柱压应力 0.8 MPa 压制 10 min，制成尺寸为 $\phi 8$ mm \times 8 mm 的灰柱。

1.3 烧结温度的测定

1.3.1 实验原理

系统表面能降低是烧结过程进行的基本动力^[7]。随着气化的进行，压力流化床内的床料温度和床层压差不断增大至稳定状态。过了一段时间，由于烧结使流态化作用停止，气体从阻力最小的通道通过导致压差下降^[8]。压差法的理论基础是达西定律，即

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu \eta}{B_0} \quad (1)$$

式中： ΔP 为灰柱两端的压差， B_0 为可渗透系数， η 为气体粘度， μ 为气体流速， L 为灰柱长度。

由式(1)可知，在 μ 、 B_0 和 L 保持不变的情况下， ΔP 随 η 增大而增大，而气体粘度随温度升高而升高，因而压差随温度升高而升高。当烧结发生时，灰柱由于封闭孔的收缩、开放孔的增大而形成新的气体通道，压差随温度变化曲线上压差转折点所对应的温度即为烧结温度。

1.3.2 实验设备及测定

实验装置如图 1 所示。装置由石英反应管、硅

碳管炉、压力罐、压差测定和数据采集分析系统组成。

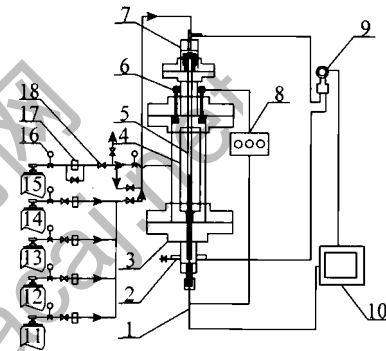


图 1 加压烧结炉及流程示意

- 1—热偶；2—进气管；3—压力罐；4—硅碳管炉；
- 5—石英管；6—接线柱；7—法兰；8—控温仪；9—压差仪；
- 10—计算机处理系统；11—CO₂；12—O₂；13—H₂；14—CO；
- 15—N₂；16—压力表；17—质量流量计；18—连通阀

将待测灰柱转移到 $\phi 8$ mm 的有孔石英管右侧，如图 2 所示。打开封闭法兰，将石英管放入硅碳管炉内，封闭反应器，置换出反应器内的空气并给压力罐及反应器充压，调节定压阀使系统压力稳定在反应压力下；然后以 10 mL/min 的速度通入气氛气体，使气氛气体的压力略高于压力罐系统压力，以排除反应管内的 N₂。随后以 10 ℃/min 升温速率进行程序升温，同时开启压差转换器，获取压差随温度变化的曲线，测得烧结温度。

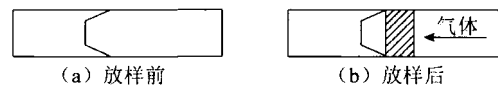


图 2 放样前后的有环石英管

2 结果与讨论

2.1 气氛对煤灰烧结温度的影响

N₂ 气氛下小龙潭煤灰柱两端压差随温度变化

如图3所示。在达到烧结温度前,压差随温度变化而近似于线性变化,与理论符合较好。在低于烧结温度十几度温差范围内,压差几乎不随温度变化,这是由于气体粘性随温度升高而增大引起的压差增加量和开放孔增大引起的压差减少量暂时达到了动态平衡,使压差保持不变^[7]。达到烧结温度后,压差缓慢下降,说明煤灰烧结并不是瞬间完成的,而是一个持续的过程。

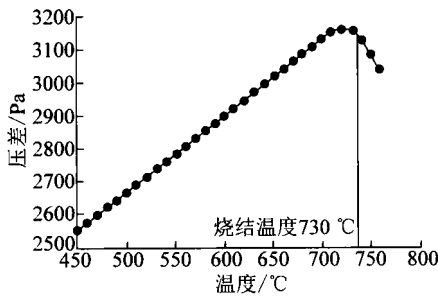


图3 N₂气氛下压差随温度变化

富氧水蒸气煤流化床气化合成气的组成见表2^[11]。H₂在还原性气体中含量是最高的,而CO₂在氧化性气体中含量是最高的。此外,体积分数各为50%的H₂和CO₂能有效模拟小龙潭褐煤灰熔聚流化床气化过程中煤灰矿物质的转化^[3]。因而选用V(H₂):V(CO₂)=1:1的混合气氛来模拟流化床气氛。小龙潭煤灰在N₂,O₂,CO₂,CO,H₂和混合气氛(V(H₂):V(CO₂)=1:1)下的烧结温度如图4所示。

表2 煤流化床气化合成气的组成范围 %

合成气的组成	气化剂 CO ₂ +H ₂ O(水蒸气)
H ₂	40.0±4.5
CO	38.0±3.0
CO ₂	19.0±2.5
CH ₄	2.0±0.5
N ₂	1.0±0.5

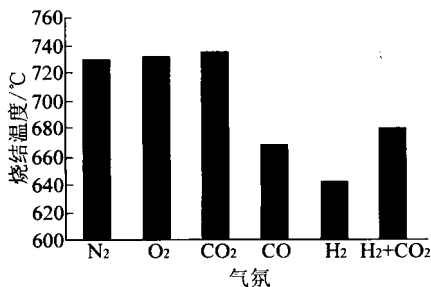
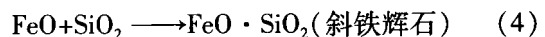
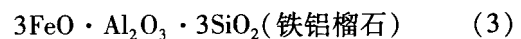
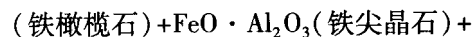
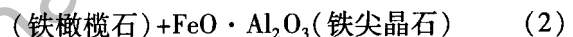
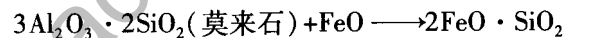


图4 不同气氛下小龙潭煤灰的烧结温度

由图4可以看出,小龙潭煤灰在N₂下的烧结温度与O₂和CO₂下的烧结温度大致相同;在H₂和CO下的烧结温度低于O₂和CO₂气氛下的烧结温度;O₂气氛下的烧结温度与CO₂气氛下的烧结温度变化不大^[9]。混合气氛(V(H₂):V(CO₂)=1:1)的烧结温度介于CO₂和H₂气氛之间,略高于CO气氛下的烧结温度。氧化性气氛(CO₂)比还原性气氛(H₂)高出近90 °C。这种差异是由于煤灰中的铁离子在不同气氛下产生的价态变化所致。在还原性气氛中,Fe₂O₃在高温下被还原成FeO。FeO中的Fe²⁺具有较低的离子极性,易与熔体中未饱和的O²⁻相结合而破坏网络结构而使熔体粘度下降^[12],而Fe₂O₃中的Fe³⁺的强离子极性可增加熔体的结晶倾向而提高塑性粘度^[12]。此外,还原性气氛下,FeO容易与煤灰中的其他矿物质作用生成铁橄榄石、铁尖晶石、铁铝榴石、斜铁辉石等易产生低温共熔现象的矿物质,从而使煤灰的烧结温度降低。主要反应如下^[13]:



一般而言,具有适当配比的Fe₂O₃,Na₂O,SO₃煤灰在H₂气氛下,Fe₂O₃和SO₃可能会被H₂还原成FeS,而与Na₂S一起形成熔点只有640 °C的低熔点共熔体系Na₂S-FeS^[14]。因而H₂气氛下煤灰烧结温度低于CO气氛下煤灰烧结温度。

2.2 压力对烧结温度的影响

图5为在CO₂气氛中不同压力下小龙潭灰柱两端压差随温度的变化。由图5可以看出,不同压力下小龙潭煤灰柱两端压差随温度变化已不再是平行关系。随着压力的升高,压差随温度升高的比值略有增加。气体的粘度随温度升高而增大,随压强增加而增加的很少。一般在常态下,可以忽略压强对粘度的影响,但是在高压下,压强对粘度的影响变大,不能忽略,因此导致在高压下灰柱两端压差随温度升高的比值有所增加。

小龙潭煤灰在不同气氛下的烧结温度随压力的变化如图6所示。小龙潭煤灰的烧结温度随压力

的增大而减少。在低压范围(0~0.7 MPa)下,煤灰烧结温度受压力影响的变化较少,0.7~1.0 MPa时烧结温度随压力变化大,之后随压力增大烧结温度变化减少。低压范围下的结果与 Al-Otoom 等的研究结果比较一致^[8],但高压对煤灰烧结温度影响的研究几乎没有报道。压力阻碍了煤灰矿物质的分解,随着压力的升高,煤灰中一些易形成低熔点共融物的低温矿物质降低了煤灰的烧结温度^[15]。

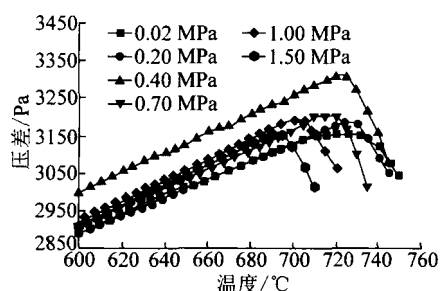


图5 小龙潭煤灰不同压力下压差随温度的变化

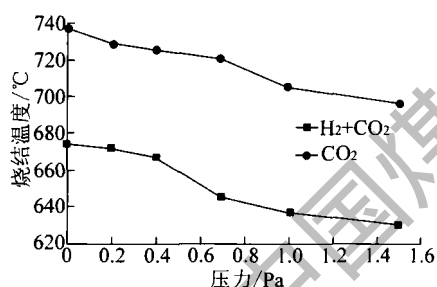


图6 不同气氛下小龙潭煤灰烧结温度随压力的变化

3 结 论

(1) 小龙潭煤灰在 N_2 , O_2 , CO_2 气氛下的烧结温度几乎相同;在还原性气氛(H_2 , CO)下的烧结温度低于氧化性气氛(O_2 , CO_2); CO 气氛下的烧结温度高于 H_2 气氛下的烧结温度;混合气氛($V(H_2):V(CO_2)=1:1$)烧结温度介于 CO_2 和 H_2 气氛之间,略高于 CO 气氛下的烧结温度。

(2) 小龙潭灰的烧结温度随压力的增大而减少,在低压下变化较少,0.7~1.0 MPa 时烧结温度随压力变化大,之后随压力增大烧结温度变化减少。

参考文献:

[1] 高俊荣,陶秀祥,侯彤,等.褐煤干燥脱水技术的研究进展[J]. 洁净煤技术,2008,14(6):73-76.

[2] 李凤海,黄戒介,房倚天,等.小龙潭褐煤灰熔融特性影响因素的研究[J]. 洁净煤技术,2010,16(6):49-53.

[3] Li Fenghai, Huang Jiejie, Fang Yitian, et al. Formation mechanism of slag during fluid-bed gasification of lignite [J]. Energy Fuels, 2011, 25(1):273-280.

[4] 王勤辉,景妮洁,络仲泱,等.灰成分影响煤灰烧结温度的实验研究[J]. 煤炭学报,2010,35(6):1015-1020.

[5] Ishom F, Harada T, Aoyagi T, et al. Problem in PFBC boiler (1): characterization of agglomerate recovered in commercial PFBC boiler [J]. Fuel, 2002, 81(11):1445-1451.

[6] Al-Otoom A Y, Bryant G W, Elliott L K, et al. Experimental options for determining the temperature for the onset of sintering of coal ash [J]. Energy Fuels, 2000, 14(1):227-233.

[7] Al-Otoom A Y, Elliott L K, Wall T F, et al. Measurement of the sintering kinetics of coal ash [J]. Energy Fuels, 2000, 14(5):994-1001.

[8] Al-Otoom A Y, Elliott L K, Moghtaderi B, et al. The sintering temperature of ash, agglomeration, and defluidisation in a bench scale PFBC [J]. Fuel, 2005, 84(1):109-114.

[9] 王勤辉,捷涛,李小敏,等.反应气氛对不同煤灰烧结温度的影响[J]. 燃料化学学报,2010,38(1):17-22.

[10] Yates J G. Effects of temperature and pressure on gas-solid fluidization [J]. Chemical Engineering Science, 1996, 51(2):167-205.

[11] 李仲来.煤气化综述[J]. 小氮肥设计技术,2002,23(3):7-17.

[12] 龚德生.煤灰的高温粘度模型[J]. 热力发电,1989,18(1):32-37.

[13] Xu Xiaojiang, Zhang Zhongxiao, Piao Guilin, et al. Behavior of mineral matters in Chinese coal ash melting during char CO_2/H_2O gasification reaction [J]. Energy Fuels, 2009, 23(5):2420-2428.

[14] Steck L V, Slavin M, Ralston O C. The system sodium sulfide-ferrous sulfide [J]. Journal of the American Chemical Society, 1929, 51(11):3241-3246.

[15] Jing N, Wang Q, Luo Z, et al. Experiments on the effects of the pressure on the mineral transformation of coal ash under different reaction atmosphere [J]. Frontiers of Chemical Engineering in China, 2010, 4(4):394-399.

(下转第 11 页)

使用 HMDS 磁选机 36"×117" 共 5 台,目前磁选机运转状况良好,回收率高达 99.5%。沈阳红阳三矿是一座年入洗量为 500 万 t 的选煤厂,使用 48"×117" 共 5 台,于 2007 年底投入使用,回收率为 99.6%。

4 结 语

HMDS 高效煤用重介磁选机是目前国内回收重介质最高效的磁选设备,具有回收率高,使用寿命长,适应性强,安装调试方便等优点。生产实践证明:入料矿浆中重介质质量浓度为 87~130 kg/m³ 时,重介质回收率大于 99.7%;质量浓度为 130~

260 kg/m³ 时,重介质回收率大于 99.8%;质量浓度大于 260 kg/m³ 时,重介质回收率大于 99.9%。因此, HMDS 高效煤用重介磁选机是重介选煤厂的理性选择,具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 欧泽深,张文军. 重介质选煤技术[M]. 徐州:中国矿业大学出版社,2006.
- [2] 刘燕华,徐春江,丁勇,等. 煤用磁选机的应用及评述[J]. 选煤技术,2007(4):143-145.
- [3] 谢广元. 选矿学[M]. 徐州:中国矿业大学出版社,2001:310-363.

Application of HMDS efficient dense medium magnetic separator used on coal flotation

YANG Jun-wei¹, LI Gui-hua¹, WANG Zhan-shan²

(1. Schenck Process GmbH, Tianjin 300385, China; 2. Longji Magnet Co., Ltd., Fushun 113122, China)

Abstract: Introduce the mechanism and structural features of the HMDS efficient dense medium magnetic separator. Emphasize the magnetic system composition of this magnetic separator. Taking NdFeB and strontium ferrite as magnetic system not only enlarge the scavenging magnetic field but also resolve the problem of discharging. Analyze the practical effect of this magnetic separator in dense medium coal preparation process. The results show that this magnetic separator has the advantage of high recovery, long service life, strong adaptability and easy to install.

Key words: HMDS; dense medium magnetic separator; magnetic system; magnetic field intensity

(上接第 60 页)

Research on the influencing factors of sintering temperature of Xiaolongtan lignite ashes

LI Feng-hai^{1,2}, HUANG Jie-jie¹, FANG Yi-tian¹, WANG Yang¹

(1. Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The sintering temperature of coal ashes plays great important role in the design and operation of fluidized bed gasifier. The sintering temperatures (Ts) of Xiaolongtan lignite (XLT) ashes under different atmospheres and pressures were tested using self-made differential pressure measuring devices, and obtained the effects of atmosphere and pressure on Ts. The results show that the Ts of XLT ashes are almost the same under N₂, O₂, and CO₂ atmosphere, the Ts under H₂ and CO atmosphere are lower than those of under O₂ and CO₂ atmosphere, the Ts under CO atmosphere is higher than that of under H₂, the Ts under mixture atmosphere (H₂:CO₂ = 1:1, volume ratio) lies between those of CO₂ and H₂, and are slightly higher than that of under CO. The Ts of XLT ashes decrease with the pressure increase, it changes slightly under low pressure, it changes clearly under 0.7~1.0 MPa, and it changes slightly again with the pressure increase further.

Key words: lignite; sintering temperature; pressure-drop technique; effecting factors