

# 小龙潭褐煤灰熔融特性影响因素的研究

李风海<sup>1,2</sup>, 黄戒介<sup>1</sup>, 房倚天<sup>1</sup>, 王洋<sup>1</sup>

(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:**为优化流化床的工艺条件,研究了粒径大小、气氛、残炭含量对小龙潭褐煤灰熔融特性的影响。采用化学分析法和 X 射线衍射法(XRD)从煤灰化学组成和矿物质演变的角度分析引起灰熔点变化的原因。结果表明:灰熔点随颗粒的增大先增大再减少是由煤灰中总碱量的变化引起的;测试气氛导致灰熔点差异是由于在弱还原气氛下方铁矿与钙长石反应生成了铁尖晶石、铁橄榄石等低熔点物质的缘故;残炭含量不同导致灰熔点的变化是因为  $Fe_3C$  的生成、灰锥内局部还原性气氛以及残炭的“骨架”作用引起的。

**关键词:**褐煤;灰熔融特性;影响因素

中图分类号:TQ536.9

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2010)06-0049-05

据中国第3次煤炭资源预测,中国褐煤预测资源量为1903亿t,占煤炭预测资源量的41.18%<sup>[1]</sup>。褐煤高水分、低热值、易于风化和自燃等特性限制了褐煤的利用。气化技术是煤炭化工合成、煤炭直接/间接液化、IGCC技术、燃料电池等洁净煤利用技术的先导性技术和核心技术<sup>[2]</sup>。流化床气化已成为具有发展前景的褐煤转化技术。

煤灰熔融特性是气化用煤的重要特性,对预测煤灰的结渣、判断煤灰渣型以及对排渣方式的确定具有重要意义。丰芸<sup>[3]</sup>等认为高岭石类矿物含量越高,煤灰熔点越高;方解石和黄铁矿含量越高,煤灰熔点越低。戴爱军<sup>[4]</sup>等探讨了煤灰主要成分及煤灰中酸碱比对灰熔融性的影响,并回归出了酸碱比与灰熔融性的关系式,预测结果与实测值具有较好的一致性。李继炳<sup>[5]</sup>等研究了镁基助熔剂对皖北高熔点煤灰熔点的影响。Bryant<sup>[6]</sup>等在研究混煤的熔融特性时发现,混煤的灰熔点变化与原煤的配比不具备线性关系。目前对改变煤灰熔融温度的

方法已有了一些报道<sup>[7-8]</sup>。

笔者针对褐煤灰熔点低,在流化床气化时操作温度通常保持在800℃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。粒径大小、气氛和残炭含量(转化率)是流化床操作的重要工艺条件,通过研究这些因素对褐煤灰熔点的影响,旨在通过优化灰熔融流化床的工艺操作条件提高褐煤灰熔点,为开发褐煤加压高温灰熔聚流化床气化工艺提供理论基础。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

原料煤为小龙潭褐煤,由中科院山西煤炭化学研究所煤气化中试基地提供。其性质分析见表1,将小龙潭褐煤粉碎至0.198mm以下,记作XLT(此煤样为通用煤样);将小龙潭褐煤用粉碎机粉碎,用2.794mm、0.840mm、0.198mm筛子筛分,得到0~0.198mm、0.198~0.840mm和0.840~2.794mm3种颗粒,分别记作XLT(-0.198mm)、

收稿日期:2010-09-10

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,主要进行煤气化技术的基础研究。E-mail: qifh74@163.com

XLT(0.198~0.840 mm)和XLT(0.840~2.794 mm)。

表1 小龙潭褐煤的各种性质分析

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/%								
$P_2O_5$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	CaO	MgO	$SO_3$	$K_2O$	$Na_2O$	$TiO_2$
0.28	17.56	8.95	21.64	1.79	13.16	0.99	0.94	1.14
灰熔点/℃								
DT		ST		HT		FT		
1096		1158		1169		1189		

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。

### 1.2 弱还原性气氛的设定

采用封碳法把质量比为7:4的活性炭与石墨的混合物填充到HR-5A型灰熔点测定仪的刚玉舟中,营造灰熔点测定中的弱还原性气氛。

### 1.3 灰样的制备及高温热处理

灰样的制备:依据GB/T 1574—2007,将原煤样品放进马弗炉内,在30 min内升温至500℃,保持30 min,然后升温至815℃,保持2 h。为防止晶相转变和分离,取出后立即放入蒸馏水中快速冷却<sup>[9]</sup>。冷却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。

灰样的高温热处理:把质量比7:4的活性炭与石墨的混合物和装有约1 g小龙潭煤灰的小瓷舟放入刚玉舟内,并把刚玉舟推入微机灰熔融测试仪中,以5℃/min的升温速率升至所需的热处理温度(815~1250℃)后,取出立即放入蒸馏水中快速冷却,并放入真空干燥箱在105℃干燥36 h,将干燥的样品密封,即为热处理的灰样。

不同残炭含量煤灰的制备:在已知质量的8个小灰皿中分别加入2 g左右的小龙潭褐煤,放入马弗炉中,达到815℃后每隔10 min取出一个并充分搅拌使其均匀。分别取出少量煤灰称量,放入已编号并称重的小灰皿中,并放入马弗炉继续灼烧2 h,冷却后分别称量,计算不同灰样的残炭含量。根据结果配制不同残炭含量的煤灰,并用leco-sc-444

定碳定硫测定仪对煤灰的残炭含量进行测定。

### 1.4 灰熔点的测定

灰熔点的测定依据GB/T 219—2008。将制备的三角灰锥放入灰熔点测试仪。在900℃之前以15℃/min的速率升温,然后以5℃/min的速率升温,根据灰锥的变形情况记录相应的温度:变形温度(DT)、软化温度(ST)、半球温度(HT)和流动温度(FT)。

### 1.5 样品的XRD分析

采用日本理学的RIGAKUD/max-rB衍射仪;衍射条件:Cu靶,管电流100 mA,管电压40 kV, $K\alpha_1=0.15408$  nm。把高温热处理后的灰样用玛瑙研钵研碎至粒径小于0.074 mm后,放入X射线衍射仪中进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粒径大小的影响

3种不同粒径的小龙潭褐煤的灰熔点如图1所示,小龙潭褐煤的灰熔点随粒径的增大先减少后增大。不同粒径的小龙潭褐煤的灰成分见表2。

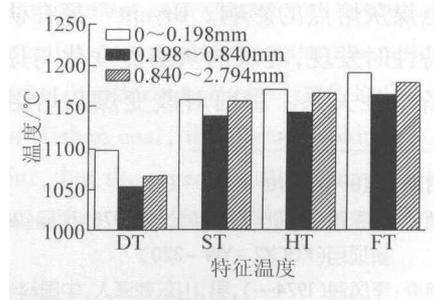


图1 不同粒径小龙潭褐煤的灰熔点

表2 不同粒径的小龙潭褐煤灰成分

灰样品	灰成分/%									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
XLT(-0.198 mm)	33.14	17.56	8.95	21.64	1.79	13.16	0.99	0.94	1.14	0.28
XLT(0.198~0.840 mm)	33.54	16.06	9.12	22.47	0.30	14.69	1.04	0.72	1.14	0.18
XLT(0.840~2.794 mm)	33.62	16.41	9.43	22.52	1.10	13.24	1.05	0.67	1.19	0.23

从离子势的角度看,离子势高的酸性成分易于形成多聚体而使灰熔点升高;而离子势低的碱性组分易导致多聚物的解离而使灰熔点降低。研究表明,灰熔点与碱性组分的量具有良好的相关性,使灰熔点降低的氧化物,按作用大小排序为:SO<sub>3</sub> > CaO > MgO > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Na<sub>2</sub>O<sup>[10]</sup>,因而,SO<sub>3</sub>可看作碱性氧化物。用B表示SO<sub>3</sub>、CaO、MgO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>O和K<sub>2</sub>O的总量,其结果见表3。

表3 不同粒径的小龙潭褐煤的煤灰碱性组分总量

灰样品	粒径/mm		
	0~0.198	0.198~0.840	0.840~2.794
B质量分数/%	47.47	48.34	47.91

由表3可以看出,3种不同粒径小龙潭褐煤灰总的碱性组分的量由大到小的顺序为:XLT(0.198~0.840 mm) > XLT(0.840~2.794 mm) > XLT(-0.198 mm),从而引起不同颗粒大小的小龙潭褐煤的灰熔点随颗粒的增大先增加再减少。矿物质在煤中赋存形态和性质的不同导致粉碎时不同粒径大小的煤粒中矿物质种类和含量的差异。

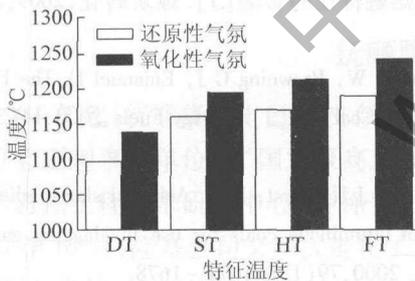


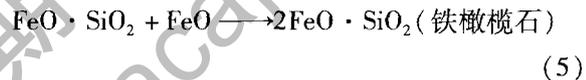
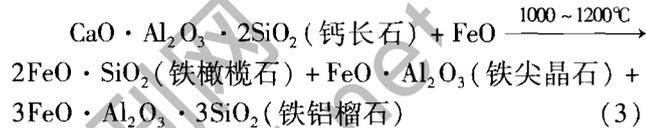
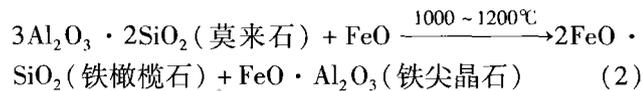
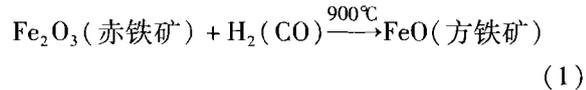
图2 不同气氛下小龙潭褐煤的灰熔点

## 2.2 气氛的影响

小龙潭褐煤在不同气氛下的灰熔点变化如图2所示,氧化性气氛(空气)下的灰熔融温度比弱还原性气氛下高60℃左右。这主要与煤灰中的铁在不同气氛下呈现不同价态有关。在氧化性气氛中,铁呈三价,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的熔点为1565℃;在还原性气氛中,铁呈金属状态,Fe的熔点为1535℃;而弱还原气氛中,铁呈

二价,FeO熔点为1420℃,故在弱还原性气氛下所测煤灰熔融性数据最低<sup>[11]</sup>。

在弱还原气氛下,一般铁在灰熔融过程中主要发生如下反应<sup>[12]</sup>:



小龙潭褐煤在不同热处理温度(815~1250℃)下的XRD分析如图3所示。

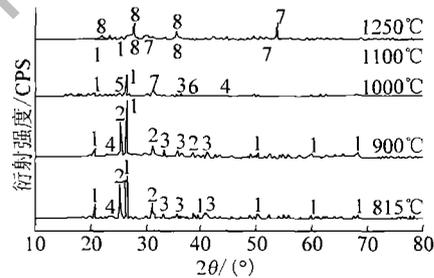


图3 弱还原气氛下小龙潭褐煤在不同热处理温度下的XRD谱

1—石英石(SiO<sub>2</sub>);2—石膏(CaSO<sub>4</sub>);3—赤铁矿(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>);4—莫来石(3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>);5—铁橄榄石(Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>);6—铁尖晶石(FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>);7—钙黄长石(2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>);8—钙长石(CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)

由图3可知,煤灰中的赤铁矿(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)在900℃前分解成方铁矿(FeO)。在1000℃时出现了铁橄榄石(2FeO·SiO<sub>2</sub>)和铁尖晶石(FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),1100℃出现莫来石(3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>)和钙长石(CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>)。由此可以推断在弱还原气氛下,铁在灰熔融过程中发生了(1)、(2)和(3)反应,也可能发生了(4)和(5)反应,生成了低温熔融的铁尖晶石、铁橄榄

石和铁铝榴石,从而导致其灰熔点比氧化性气氛下低。

### 2.3 残炭含量的影响

不同残炭含量的小龙潭煤灰在弱还原性和氧化性气氛下的灰熔点如图4所示。

由图4可以看出,在弱还原性气氛下,小龙潭褐煤的灰熔点随残炭含量增加先增加再减少,随后继续增加。在残炭质量分数为3%时小龙潭褐煤灰软化温度提高100℃左右,5%左右时灰熔点(AFT)出现较低值,然后随残炭含量的增加而逐渐增加。在

残炭质量分数为1%~3%时,因生成了 $Fe_3C$ 造成了灰熔点的增加。残炭质量分数为在3%~5%时,残炭在灰内形成了局部的还原性气氛,导致了灰熔点的下降;碳含量再增加时,因残炭的“骨架”作用导致灰锥变形温度升高<sup>[13]</sup>,引起了灰熔点的升高。在氧化性气氛下,残炭质量分数在10%之前的变化趋势与还原性气氛基本一致,在残炭质量分数大于10%时,由于碳与空气中的氧气发生反应,造成了随残炭含量的增加而灰熔点变化不明显,碳质量分数超过15%时,还出现了略微下降的趋势。

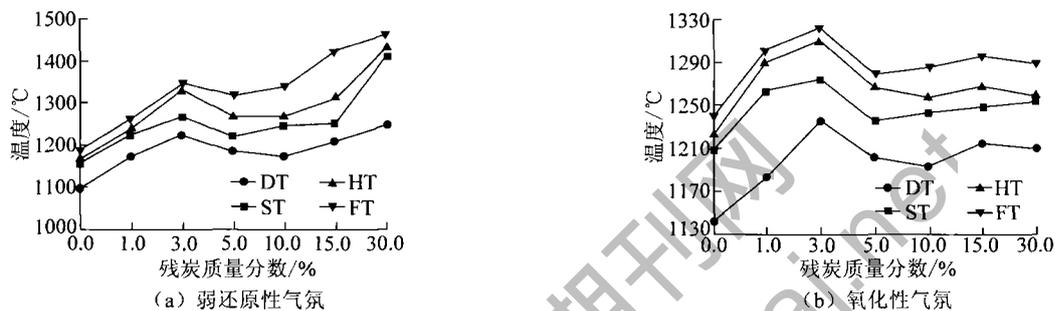


图4 不同残炭含量小龙潭煤灰的灰熔点

## 3 结 论

(1) 小龙潭褐煤的灰熔点随颗粒的增大先降低后上升,这是由灰成分中总碱量的增加引起的。

(2) 由于弱还原气氛下的方铁矿与钙长石反应生成了铁尖晶石、铁橄榄石和铁铝榴石等低熔点物质,导致氧化性气氛下小龙潭褐煤的灰熔点比弱还原性气氛下高60℃左右。

(3) 弱还原性气氛下,因为 $Fe_3C$ 的生成引起残炭质量分数为1%~3%时灰熔点增加;由于灰锥内局部还原性气氛的形成引起在残炭质量分数为3%~5%时灰熔点下降;残炭含量继续增加,因残炭的“骨架”作用而使灰熔点升高。而在氧化性气氛下,残炭质量分数为大于10%时,由于残炭与氧气反应造成灰熔点变化不明显。

### 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] 赵振新,朱书全,马名杰,等. 中国褐煤的综合优化利用[J]. 洁净煤技术,2008,14(1):28-31.  
 [3] 丰芸,李寒旭,丁立明. 利用XRD分析高温下淮南煤灰

矿物质变化[J]. 安徽建筑工业学院学报(自然科学版),2008,16(5):53-57.

- [4] 戴爱军. 煤灰成分对灰熔融性影响研究[J]. 洁净煤技术,2007,13(5):23-26.  
 [5] 李继炳,沈本贤,赵基钢,等. 镁基助熔剂对刘桥二矿混煤灰熔融特性的影响[J]. 煤炭转化,2009,32(2):37-40.  
 [6] Bryant G W, Browning G J, Emanuel H. The Fusibility of Blended Coal Ash[J]. Energy Fuels,2000,14(3-4):316-325.  
 [7] Patterson J H, Hurst, H J. Ash and slag qualities of Australian bituminous coals for use in slagging gasifiers [J], Fuel, 2000,79(13):1671-1678.  
 [8] van Dyk J C, Waanders F B. Manipulation of gasification coal feed in order to increase the ash fusion temperature of the coal enabling the gasifiers to operate at higher temperature [J]. Fuel,2007,86(17-18):2728-2735.  
 [9] Bai Jin, Li Wen, Li Baoqing. Characterization of low-temperature coal ash behaviors at high temperatures under reducing atmosphere [J]. Fuel, 2008,87(4-5):583-591.  
 [10] Sadriye K, Aysegul E M, Hanzade H A. Investigation of the relation between chemical composition and ash fusion temperatures for some Turkish lignites [J]. Fuel Science

- and Technology International, 1993, 11(9):1231-1249.
- [11] Saimir A L, Hajri H, Rolanda D, et al. Correlation between ash fusion temperatures and chemical composition in Albanian coal ashes [J]. Fuel, 2002, 81(17):2257-2261.
- [12] Xu Xiaojiang, Zhang Zhongxiao, Piao Guilin, et al. Behavior of mineral matters in Chinese coal ash melting during char  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  gasification reaction [J]. Energy Fuels, 2009, 23(5):2420-2428.
- [13] 陈冬霞, 唐黎华, 周亚明, 等. 灰中焦对煤灰熔融特性的影响[J]. 燃料化学学报, 2007, 35(2):36-40.

## Research on the effect of the fusion characteristics of Xiaolongtan lignite ashes

LI Feng-hai<sup>1,2</sup>, HUANG Jie-jie<sup>1</sup>, FANG Yi-tian<sup>1</sup>, WANG Yang<sup>1</sup>

(1. Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract:** In order to optimize the operating conditions of lignite fluid-bed gasification, the influence of particle size, atmosphere condition and residual carbon content on the fusion characteristics of Xiaolongtan lignite ashes are investigated. The issues that lead to the variation of ash fusion temperature (AFT) are analyzed from the aspects of ash composition and mineral transformation using chemical analyses and XRD measurement. Results show that the change of AFT caused by particle sizes is due to the variation of total alkali content in ashes; the modification of AFT in different atmospheres results from the generation of low melting point fayalite and hercynite under weak reducing atmosphere, which come from the reactions between the wustite and anorthite; the difference of AFT caused by residual carbon content is the result of the formation of  $\text{Fe}_3\text{C}$ , reducing atmosphere and the "skeleton" of residual carbon within the ashes cone.

**Key words:** lignite; ash fusion characteristics; influencing factors

### 信息检索

### 抚顺隆基荣获“中国驰名商标”

从1993年起,抚顺隆基电磁科技有限公司先后获得“中国重型机械工业协会理事单位”,“中国重机协会洗选分会副理事长单位”,“国家级高新技术企业”,“国家火炬计划承担单位”,“行业标准起草单位”,“行业唯一的磁选工程技术研究中心”等称号。

2010年10月,隆基公司又一次走在了行业的前端,“隆基”被认定为中国驰名商标,将受到法律特殊保护,成为行业内的一面旗帜。

中国驰名商标是指经过有权机关(国家工商总局商标局、商标评审委员会或人民法院)依照法律程序认定为“驰名商标”的商标,在中国为相关公众广为知晓并享有较高声誉,依法受到优于普通注册商标的特别保护,成为行业内的一面旗帜。

隆基获得中国驰名商标,是全体隆基人17 a坚持“铸就名牌产品,打造百年基业”精神的完美体现。隆基会以此为契机,不断超越自我,为国内外广大客户提供“可靠、增值、便利”的高品质产品及服务。

(李增勇供稿)