

冷轧摩擦铁粉对河南九里山煤灰熔融性的影响

王 航¹,袁春伟²,赵基钢²,孔令涛³

(1. 中国昆仑工程有限公司,北京 100037;2. 华东理工大学 石油加工研究所,上海 200237;

3. 新疆大学 煤炭清洁转化与化工过程自治区重点实验室,新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要:为实现冷轧磁过滤产物废弃物的资源化利用,结合大型煤气化气化炉液态排渣要求,考察了以冷轧磁过滤产物回收的摩擦铁粉的基本物化性质,研究了摩擦铁粉作为助熔剂对河南九里山煤(RC)灰熔融性的影响,通过X射线衍射研究了煤灰的矿物组成变化,并分析助熔机理过程。结果表明,冷轧摩擦铁粉的颗粒尺寸为0.6~16 μm,远小于煤粒度(200 μm),铁含量(以氧化物中的金属含量计)超过98%,可作为高熔点煤的铁基助熔剂使用。RC煤灰在高温下生成莫来石时,其灰熔融温度高达1 510 ℃,添加2%的摩擦铁粉为助熔剂可使RC煤灰熔融温度降至1 340 ℃,原因在于添加2.0%摩擦铁粉的煤灰以赤铁矿和石英为主,在弱还原性气氛下,含铁氧化物易被还原成FeO,FeO在高温下与煤灰反应生成铁橄榄石和铁尖晶石等低温共熔化合物,可降低煤灰熔融温度。

关键词:冷轧摩擦铁粉;煤灰熔融温度;助熔机理;煤气化;煤灰

中图分类号:TQ534

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2018)02-0079-04

Effect of iron powder by cold rolled friction as flux on the melting characteristics of coal ash from Jiulishan Coal Mine in Henan province

WANG Hang¹, YUAN Chunwei², ZHAO Jigang², KONG Lingtao³

(1. China Kunlun Contracting & Engineering Corporation, Beijing 100037, China;

2. Petroleum Processing Research Center, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

3. Key Laboratory of Coal Clean Conversion & Chemical Engineering Process, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: In order to utilize the wastes of magnetic filtration products in cold rolling by combining with the requirements of liquid slagging in large scale coal gasification furnace, the properties of iron powder from the magnetic filtration products in cold rolling emulsion were characterized. The effect of iron powder as flux on coal ash melting characteristics from Jiulishan coal mine in Henan province (RC) was investigated. Results show that the particles size distribution of iron powder is between 0.6 μm and 16 μm, and the iron content is more than 98% (metal content based on metals oxide). Mullite formed under high temperature leads to a high coal ash melting temperature with 1 510 ℃, and the coal ash melting temperature will be decreased to 1 340 ℃ with addition of 2% flux of iron powder. The low temperature eutectic mixtures, such as fayalite and hercynite, are easily generated from ferrum compounds under high temperature, which will remarkably decrease coal ash melting temperature.

Key words: iron powder by cold rolled friction; coal ash melting temperature; fluxing mechanism; coal gasification; coal ash

0 引 言

冷轧带钢具有厚度小、精度高、性能好、品种多、用途广等优点,冷轧工艺被各国广泛采用^[1]。为保

证冷轧过程轧辊与钢板的轧制,需用冷轧乳化液润滑保护表面并移热,在此摩擦过程中不可避免产生了大量细铁粉颗粒,过量的摩擦铁粉需去除,否则会影

收稿日期:2017-08-15;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2018.02.015

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21476079)

作者简介:王 航(1982—),男,辽宁新金人,工程师,从事化工过程的研究与设计工作。通讯作者:赵基钢。zjg@ecust.edu.cn

引用格式:王航,袁春伟,赵基钢,等.冷轧摩擦铁粉对河南九里山煤灰熔融性的影响[J].洁净煤技术,2018,24(2):79-82.

WANG Hang, YUAN Chunwei, ZHAO Jigang, et al. Effect of iron powder by cold rolled friction as flux on the melting characteristics of coal ash from Jiulishan Coal Mine in Henan province[J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(2): 79-82.

粉时不可避免地带出有用的冷轧乳化油,为保证冷轧过程顺利进行需定期补充新鲜冷轧乳化液。因此,在冷轧钢生产过程中不可避免产生大量冷轧磁过滤产物(主要成分为铁粉与冷轧乳化油)。磁过滤产物过去主要采用填埋和焚烧的处理方式,导致有效资源的极大浪费,造成环境污染^[2-4]。

我国煤炭资源丰富,大规模煤气化技术作为清洁煤技术已广泛用于制气与合成化学品等领域。当今气流床作为先进的气化技术均采用液态排渣。由于我国煤炭总产量的一半以上为1400℃以上的高灰熔融性煤^[5],高于液态排渣的温度要求,因此首要问题是如何降低煤灰熔融温度以达到液态排渣要求。目前一般采取加入配煤^[6-7]、助熔剂^[7-8]或配煤与助熔剂相结合^[8-9]的方法降低煤的灰熔融温度。刘象等^[10]考察Fe₂O₃对高灰熔融温度LNC煤矿物组成、微观形貌等的影响,认为Fe₂O₃的引入抑制了莫来石的生成,从而使煤灰在较低温度下即发生熔融;Shen等^[11]研究了熔岩对煤灰特性的影响,结果表明熔盐与准东煤灰的相互作用降低了熔融体系的热扩散系数,降低了灰熔融温度;Li等^[12]研究了钙

基、铁基等助熔剂对煤灰熔融温度的影响,证实助熔剂可显著降低皖北刘二桥煤灰熔融温度,从而达到煤气化炉的使用要求;杨建国等^[13]通过研究煤灰熔融过程中的矿物演变及其对灰熔融温度的影响,认为大量生成的莫来石使煤灰的熔点很高。但鲜见冷轧钢产生的磁过滤产物用于助熔高灰熔融性煤的报道。为实现冷轧磁过滤产物废弃物的资源化利用,结合大型煤气化炉液态排渣要求,分析了某钢厂磁过滤产物分离出的摩擦铁粉的性质,并以摩擦铁粉为助熔剂,研究对河南九里山煤灰熔融性的影响,最后采用X射线衍射研究了煤灰的矿物组成变化,并分析助熔机理,为煤的清洁化利用拓宽原料来源,同时为钢厂冷轧磁过滤产物废弃物的资源化利用提供技术与理论支撑。

1 试验

1.1 试验原料

原料煤(RC)来自河南九里山煤矿,性质分析见表1;所用助熔剂为某钢厂磁过滤产物分离出的摩擦铁粉,性质见表2。

表1 原煤样性质分析

Table 1 Properties of raw coal sample

工业分析/%				元素分析/%				Q _{b,ad} /		
M _{ad}	A _{ad}	V _{daf}	FC _{daf}	C _{ad}	H _{ad}	S _{1,ad}	N _{ad}	(MJ·kg ⁻¹)		
1.76	10.64	7.19	81.30	93.07	3.07	0.44	1.02	34.25		
灰成分含量/%					灰熔融温度/℃					
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	SO ₃	DT	ST	FT
41.90	40.40	4.29	4.28	0.61	0.93	2.65	2.41	1438	1498	1520

表2 冷轧摩擦铁粉的组成及含量

Table 2 Chemical composition and content of iron powder by cold rolled friction

组成	含量/%	组成	含量/%
Fe ₂ O ₃	98.68	As ₂ O ₃	0.05
CaO	0.39	P ₂ O ₅	0.05
MnO	0.30	ZnO	0.04
MoO ₃	0.14	CuO	0.03
Al ₂ O ₃	0.10	SO ₃	0.03
SiO ₂	0.08	NiO	0.02
Cr ₂ O ₃	0.07	TiO ₂	0.01

1.2 灰样的制备及高温热处理

将磨细的原煤(粒径<0.2 mm)与一定比例的

摩擦铁粉混合均匀,将混好的样品放入瓷舟并置入马弗炉中,于850℃灰化一定时间后取出快速冷却,而后放入真空干燥箱于105℃下干燥36h后密封待用,即制得灰样^[8-10]。在氮气氛围下,将灰样置于高温管式炉中,由室温以5℃/min升温速率加热至预设热处理温度(850~1350℃)后,取出冷却,接着放入真空干燥箱于105℃下干燥36h后密封待用,即为灰样的高温热处理过程^[8-10]。

1.3 样品分析

摩擦铁粉的形貌采用JSM-6301F场发射扫描电子显微镜分析;粒度及分布采用英国马尔文仪器有限公司MS-2000型激光粒度分析仪测定;化学组成及含量采用日本岛津公司的XRF-1800X射线荧

光光谱仪测定。煤灰的矿物组成采用日本理光机电公司的 Rigaku D/max 2550VB/PC X 射线衍射仪测定,管电压为 40 kV,管电流为 100 mA,Cu 靶。

2 试验结果与讨论

2.1 冷轧摩擦铁粉性质

矿石作为煤助熔剂时,需将其机械粉碎成细颗粒(小于 0.2 mm),故冷轧摩擦铁粉的粒度、组成及含量对煤灰熔融性有重要影响。摩擦铁粉的扫描电镜如图 1 所示,粒度分布如图 2 所示。由图 1 可知,摩擦铁粉的形状为不规则状,粒度较小,绝大部分在 10 μm 以下,与图 2 的粒度分布结果(颗粒尺寸为 0.6 ~ 16 μm)相吻合,远小于煤样粒度(小于 0.2 mm),故其作为助熔剂时无需进一步粉碎。由表 2 可知,摩擦铁粉中主要含铁元素,氧化物的含量高达 98% 以上,可以作为高熔点煤的铁基助熔剂使用。

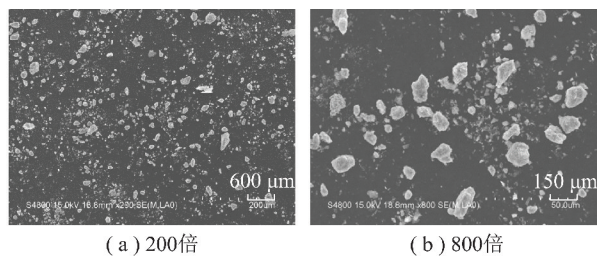


图 1 摩擦铁粉的 SEM 分析

Fig. 1 SEM images of iron powder by cold rolled friction

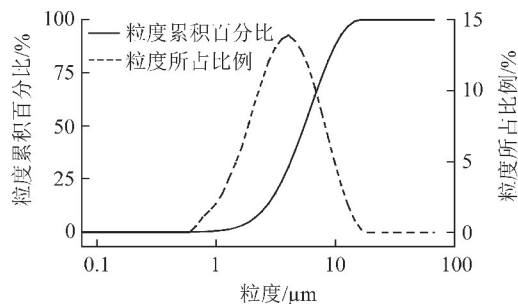


图 2 摩擦铁粉的粒度分布

Fig. 2 Particles size distribution of iron powder by cold rolled friction

2.2 摩擦铁粉对煤灰熔融性的影响

以摩擦铁粉为助熔剂,考察其添加量(以原煤灰量为基准)对 RC 煤灰熔融温度的影响,结果如图 3 所示。可知,RC 煤灰熔融温度很高(煤灰流动温度高达 1 510 $^{\circ}\text{C}$),助熔剂添加量为 2% 时,煤灰熔融特征温度明显下降,幅度达到约 200 $^{\circ}\text{C}$;继续增加助熔剂添加量,煤灰样的变形温度、软化温度和流动温度

基本无明显变化。说明摩擦铁粉可明显降低河南九里山煤的灰熔融性,当摩擦铁粉添加量为 2% 时,河南九里山煤灰流动温度由 1 510 $^{\circ}\text{C}$ 降至 1 340 $^{\circ}\text{C}$,可满足气流床液态排渣要求。

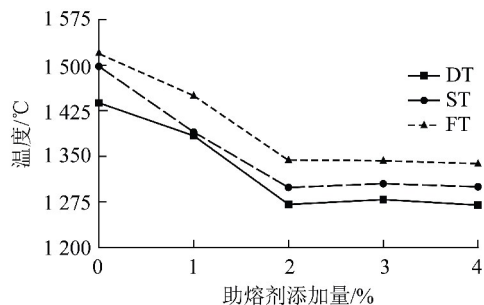


图 3 摩擦铁粉添加量对 RC 煤灰熔融温度的影响

Fig. 3 Effect of iron powder content on ash melting temperature of RC coal

2.3 添加助熔剂前后 RC 煤灰的 XRD 分析

不同热处理温度的 RC 原煤灰的 XRD 分析如图 4 所示。RC 原煤灰在热处理条件下的特征衍射峰与皖北刘桥二矿煤灰类似^[9-10]。虽然煤灰中高岭石等黏土矿物转变生成石英与莫来石,莫来石极易与 CaO 反应生成钙长石,与赤铁矿还原成的 FeO 生成铁尖晶石 ($\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_4$) 与铁橄榄石 (Fe_2SiO_4) 等低温共熔化合物,但由于高岭石居多,故高温下 RC 煤灰中矿物以莫来石为主,导致灰熔融温度高。

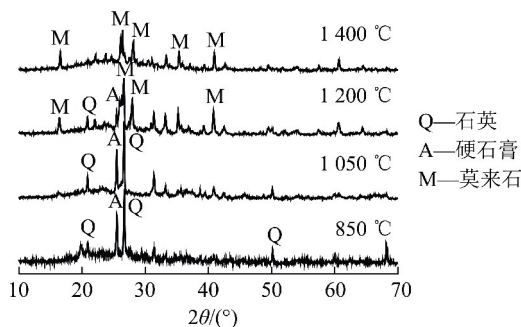


图 4 RC 原煤灰在不同热处理温度下的 XRD 分析

Fig. 4 XRD of RC raw coal ash at different heat-treatment temperature

摩擦铁粉添加量为 2% 时,不同热处理温度下 RC 煤灰的 XRD 分析如图 5 所示。可知,添加 2.0% 摩擦铁粉的煤灰除有少量硬石膏外,矿物中以赤铁矿与石英为主,这与皖北刘桥二矿煤添加铁基助熔剂类似^[8,12],即在弱还原性气氛下,含铁氧化物易被还原成 FeO,FeO 在高温下与煤灰反应生成铁橄榄石 (Fe_2SiO_4) 和铁尖晶石 ($\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_4$) 等低温共熔化合物,可降低煤灰熔融温度。

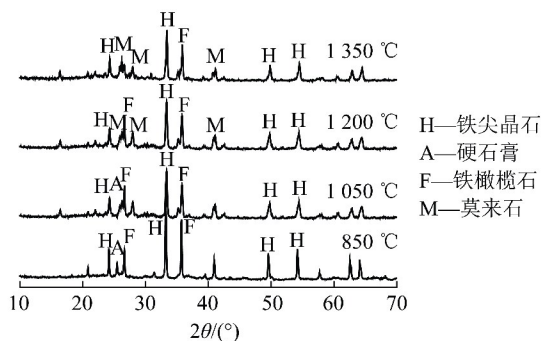


图5 添加摩擦铁粉的RC煤灰在不同热处理温度下的XRD分析

Fig. 5 XRD of RC coal ash with iron powder at different heat-treatment temperature

3 结 论

1) 冷轧磁过滤产物中分离所得的摩擦铁粉为不规则状, 粒度较小为 $0.6 \sim 16 \mu\text{m}$, 远小于样品煤的粒度 (小于 $200 \mu\text{m}$), 主要为铁元素 (氧化物含量 98% 以上), 可作为高熔点煤的铁基助熔剂使用。

2) 添加摩擦铁粉可明显降低 RC 煤的灰熔融温度, 即摩擦铁粉可作为助熔剂; 当摩擦铁粉添加量为 2% 时, RC 煤灰流动温度由 $1510 \text{ }^\circ\text{C}$ 降至 $1340 \text{ }^\circ\text{C}$, 可满足气流床液态排渣要求。

3) 煤灰 XRD 分析表明, RC 煤在高温下生成莫来石是其灰熔融温度较高的主要原因, 添加摩擦铁粉可降低 RC 煤的灰熔融温度, 主要原因在于添加 2.0% 摩擦铁粉的煤灰除有少量硬石膏外, 矿物中以赤铁矿和石英为主, 在弱还原性气氛下, 含铁氧化物易被还原成 FeO, FeO 在高温下与煤灰反应生成铁橄榄石 (Fe_2SiO_4) 和铁尖晶石 ($\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_4$) 等低温共熔化合物, 可降低煤灰熔融温度。

参考文献 (References):

[1] 傅作宝. 冷轧薄钢板生产[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 1-10.

[2] 潘世华, 石磊, 朱建英. DMS20 辊冷轧机组废油泥的固液分离与资源回收研究[J]. 宝钢技术, 2015(5): 18-22.
PAN Shihua, SHI Lei, ZHU Jianying. Solid-liquid phase separation and resource recycle study on waste oil sludge of DMS20 cold-rolling unit[J]. Baosteel Technology, 2015(5): 18-22.

[3] LIU Bo, ZHANG Shen'gen, TIAN Jianjun, et al. Recycle of valuable products from oily cold rolling mill sludge[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2013, 20(10): 941-946.

[4] LIU Bo, ZHANG Shen'gen, TIAN Jianjun, et al. New technology for recycling materials from oily cold rolling mill sludge[J]. Interna-

tional Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2013, 20(12): 1141-1147.

- [5] 王鹏, 徐春霞. 典型高灰熔融性煤焦水蒸气气化特性研究[J]. 洁净煤技术, 2016, 22(3): 34-39.
WANG Peng, XU Chunxia. Influence of steam on gasification characteristics of typical high ash fusion coal char[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(3): 34-39.
- [6] 曹祥, 李寒旭, 刘峤, 等. 三元配煤矿物因子对煤灰熔融特性影响及熔融机理[J]. 煤炭学报, 2013, 38(2): 314-319.
CAO Xiang, LI Hanxu, LIU Jiao, et al. Study on mineral factor of ternary-component blended coal on coal ash fusibility and its fusion mechanism[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(2): 314-319.
- [7] 李继炳, 沈本贤, 赵基钢, 等. 钙基助熔剂对皖北刘桥二矿混煤的灰熔融特性影响研究[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2009, 35(4): 511-515.
LI Jibing, SHEN Benxian, ZHAO Jigang, et al. Effect of calcium-based flux on the melting characteristics of coal ash from coal blends using Liuqiao No. 2 coal mine in Northern Anhui[J]. Journal of East China University of Science & Technology (Natural Science Edition), 2009, 35(4): 511-515.
- [8] LI Jibing, SHEN Benxian, LI Hanxu, et al. Effect of ferrum-based flux on the melting characteristics of coal ash from coal blends using the Liuqiao No. 2 coal mine in Wanbei[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2009, 37(3): 262-265.
- [9] 李继炳, 沈本贤, 赵基钢, 等. 镁基助熔剂对皖北刘桥二矿混煤的灰熔融特性影响研究[J]. 煤炭转化, 2009, 32(2): 37-40.
LI Jibing, SHEN Benxian, ZHAO Jigang, et al. Effect of calcium-based flux on the melting characteristics of coal ash from coal blends using Liuqiao No. 2 coal mine[J]. Coal Conversion, 2009, 32(2): 37-40.
- [10] 刘象, 辛宇, 陶然, 等. 弱还原性气氛下 Fe_2O_3 对高灰熔点煤矿物变化行为影响的研究[J]. 应用化工, 2016, 45(4): 641-644, 648.
LIU Xiang, XIN Yu, TAO Ran, et al. Effect of Fe_2O_3 on high melting coal ash mineral behavior under reducing atmosphere[J]. Applied Chemical Industry, 2016, 45(4): 641-644, 648.
- [11] SHEN Junhao, HU Hongyun, XU Mian, et al. Interactions between molten salts and ash components during Zhundong coal gasification in eutectic carbonates[J]. Fuel, 2017, 207: 365-372.
- [12] LI Jibing, SHEN Benxian, LI Hanxu, et al. The effect of flux on the melting characteristics of coal ash from the from the Liuqiao No. 2 coal mine in North Anhui province[J]. Energy Sources, 2012, 34(5): 413-419.
- [13] 杨建国, 邓芙蓉, 赵虹. 煤灰熔融过程中的矿物演变及其对灰熔点的影响[J]. 中国电机工程学报, 2006, 26(17): 122-126.
YANG Jianguo, DENG Furong, ZHAO Hong, et al. Mineral conversion of coal-ash in fusing process and the influence to ash fusion point[J]. Proceedings of the CSEE, 2006, 26(17): 122-126.