5月

2018年

Vol. 24 No. 3

May 2018

准东粉煤不均匀熔融规律研究

张 衡1,张鹏启2,王祖威2,杨琪琪2,王月伦2,张 洪2

(1. 秦皇岛出入境检验检疫局 煤炭检测技术中心,河北 秦皇岛 066003;2. 中国矿业大学 化工学院,江苏 徐州 221116)

摘 要:针对准东煤燃烧过程中存在的结渣问题,采用浮沉法将准东原煤分成不同密度子样,测定了各密度级别灰样的化学组成、矿物组成、煤灰熔融温度和烧结温度,探索准东煤灰微观不均匀熔融规律,揭示准东燃烧结渣机理。结果表明,准东煤粉主要分布在 $1.40 \sim 1.50~\text{g/cm}^3$ 。煤粉密度从< $1.50~\text{g/cm}^3$ 升至> $1.60~\text{g/cm}^3$ 时,煤灰中 SiO₂ 含量从 28.82% 提高至 60.27%, CaO 含量从 29.91% 降至 3.96%, Fe₂O₃ 含量则从 5.85% 提高至 12.68%, MgO 含量从 9.09% 降至 1.92%; 软化温度从 1.297~C 降至 1.127~C ,烧结温度则从 551~C 升高至>1.000~C 。不同密度煤粉颗粒中化学组成和矿物组成的分化导致灰熔融性的不均匀分布,而其灰成分的特殊性导致了熔融温度和烧结温度变化趋势的差异。

关键词:准东煤;结渣;灰熔融性;不均匀熔融

中图分类号:TQ534

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2018)03-0091-05

Heterogeneous ash melting behavior of pulverized Zhundong coal

ZHANG Heng¹, ZHANG Pengqi², WANG Zuwei², YANG Qiqi², WANG Yuelun², ZHANG Hong²

- $(1.\ Coal\ Testing\ Technology\ Center, Qinhuang dao\ Entry-Exit\ Inspection\ and\ Quarantine\ Bureau\ , Qinhuang dao\ 066003\ , China\ ;$
 - 2. School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: To solve the slagging problem during coal combustion, Zhundong coal was separated into different density fractions by float-sink test. Chemical composition, mineral composition, coal ash fusion temperature and sintering temperature were measured to explore microscopic heterogeneous ash melting behavior and slagging mechanism. Results show that the density fractions are mainly concentrating in range of 1. 40−1. 50 g/cm³. Obvious changes of SiO₂, CaO, Fe₂O₃ and MgO are found in the ranges of 28. 82% −60. 27%, 29. 91% −3. 96%, 5. 85% −12. 68% and 9. 09% −1. 92%, respectively, as the density of raw coal increases from less than 1. 50 g/cm³ to above 1.60 g/cm³. The softening temperatures correspondingly decrease from 1.297 °C to 1.127 °C, while the sintering temperatures raise from 551 °C to above 1.000 °C. Mechanism analysis shows that the variation of chemical composition and minerals are the fundamental reason for heterogeneous melting behavior, while special composition of Zhundong coal leads to the different trends of melting and sintering.

Key words: Zhundong coal; slagging; ash melting behaviors; heterogeneous melting behavior

0 引 盲

准东煤田是我国最大的煤田之一,煤炭储量高达3900亿t。准东煤不仅埋藏浅,易开采,而且灰分低(10%以下)、反应性好、污染小,是优质动力煤^[1]。但准东煤在燃烧过程中普遍存在炉内燃烧

器区结渣严重及过热器沾污堵塞等问题,严重制约 了准东煤的使用及推广^[2]。

近年来,关于准东煤燃烧结渣行为及机理研究较多。陈新蔚等^[3]从煤岩学和煤化学方面研究总结了准东煤田的煤质特征和分布规律;刘家利^[2]、王云刚等^[4]研究了准东煤灰熔融性及其与煤灰成

收稿日期;2018-02-26;责任编辑:白娅娜 **DOI**:10.13226/j.issn.1006-6772.2018.03.017

ZHANG Heng, ZHANG Pengqi, WANG Zuwei, et al. Heterogeneous ash melting behavior of pulverized Zhundong coal [J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(3):91-95.

基金项目:国家自然科学基金-山西煤基低碳联合基金资助项目(U1510106)

作者简介: 涨 衡(1960—),男,河北迁安人,工程师,主要从事煤炭检验和煤炭加工利用方面工作。E-mail:13780357728@163.com。通讯作者: 张洪(1965—),男,教授,博士生导师,博士。E-mail:hzhang@cumt.edu.cn

引用格式:张衡,张鹏启,王祖威,等. 准东粉煤不均匀熔融规律研究[J]. 洁净煤技术,2018,24(3):91-95.

分的相关性,说明部分准东煤灰熔融性主要与煤灰 中碱性氧化物含量高有关:魏博等[5]使用一维沉降 炉研究准东煤燃烧过程中 Na、Ca、Fe 三种元素对结 渣行为的影响,发现1000℃时钠的硅酸盐、硅铝酸 盐及 CaSO4 是造成熔融的主要原因, Fe 的存在促进 低温共融物的形成;王礼鹏等[6]采集了燃用准东煤 约75%的新疆某电厂锅炉各部位灰渣样,发现钠元 素主要存在于烧结灰块中,灰渣主要成分是 CaSO。、 钠长石、钠铁硫酸盐和钠钙铝硅酸盐。但刘家 利^[2]、周永刚等^[7]均发现准东煤的平均软化温度 ST 高于国内典型褐煤或某些低灰熔融性烟煤,预测结 渣倾向不强,但仍在锅炉燃烧过程中表现出比褐煤 锅炉和低灰熔融性烟煤锅炉更严重的结渣性。周永 刚等[7]发现沉降炉试验得到结渣棒的灰渣外形特 征与其在锅炉燃烧中结渣倾向相关性较好,远优于 灰熔融性测定结果。

煤灰熔融性是预测煤灰结渣特性的主要依据之一。煤灰熔融性是用原煤灰化样品测定,实际上假定原煤煤粉中矿物质均匀分布在有机质中。Wigley等^[8]、Gupta等^[9]、张洪等^[10-11]研究发现矿物质在煤中分布并不均匀,煤粉颗粒可分为纯有机质、含内在矿物的有机质和纯矿物质3种类型,不同颗粒中矿物质成分可能发生变化,进而影响各颗粒的煤灰熔融性,而煤灰整体熔融性可能取决于熔融温度最低的那部分颗粒。本文以准东煤为原料,通过有机浮沉分离法获得矿物含量不同的煤粉颗粒样品,对这些样品的灰成分和熔融特性进行研究,探索煤灰熔融性测定新方法。

1 材料和试验方法

1.1 样品制备

选取新疆准东煤田五彩湾矿区原煤(ZD)为原料,经过锤式破碎机粉碎并粉磨至小于0.2 mm,其工业分析和元素分析结果见表1。

表 1 准东原煤的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of Zhundong raw coal

工业分析/%				元素分析/%					
$M_{\rm ad}$	$A_{\rm ad}$	V_{ad}	FC_{ad}	C_{daf}	$\mathrm{H}_{\mathrm{daf}}$	N_{daf}	${ m O}_{ m daf}$	$S_{t,d}$	
14. 84	8. 02	24. 84	52. 30	80. 15	3. 38	0. 73	14. 95	0. 73	

1.2 煤粉样品的浮沉分离

采用有机重液法对煤粉按密度进行浮沉分离。

参照 GB/T 478—2008《煤炭浮沉试验方法》使用分析纯三溴甲烷、四氯化碳及苯分别配制出密度为1.30、1.40、1.50、1.60、1.70 和1.80 g/cm³的有机溶液,对煤粉样品进行浮沉,得到准东煤粉密度分布,并对产率较低的密度级别进行合并,供进一步试验。

1.3 煤样的灰化

参照 GB/T 1574—2007《煤灰成分分析方法》使 煤粉样品在 815 ℃灰化 1 h,用于化学成分、灰熔融 性和烧结温度等试验。

为研究煤样中矿物组成,对原煤及分选得到的煤粉样品进行 XRD 分析,结果发现有机物干扰很大,不同样品之间的矿物成分含量失去了可比性。本试验将各样品在 450 ℃下灰化 10 h 用于矿物组成研究,以尽可能在灰化去除有机质的同时保留无机矿物。

1.4 煤灰性质分析

1)化学组成和矿物组成分析

将各煤样 815 ℃灰化得到煤灰,粉磨至 74 μm 以下,采用 XRF 分析测定煤灰样品的化学组成,仪器型号为德国布鲁克 S8 Tiger;采用 XRD 分析测定415 ℃低温灰化煤灰矿物组成,仪器为德国布鲁克 D8 Advance,测定条件 Cu 靶,扫描范围 3°~70°,扫描速度 10(°)/min。保持测定灰量、压片方式等条件相同,以保证测定结果具有半定量性可比性。

2) 煤灰熔融性(AFT) 测定

煤灰熔融性(AFT)试验是国内外常用的表征煤灰熔融性的方法。按照 GB/T 219—2008《煤灰熔融性的测定方法》使用灰熔点测定仪测定不同密度标准煤灰样品在弱还原气氛下的熔融温度。将煤灰样品粉磨至 74 μm 以下,与糊精混合后使用模具制成三角锥样品,放入灰熔点测定仪中。试验过程中,温度每升高 2 ℃拍摄照片并记录相应温度,根据照片中灰锥的形状来判定变形温度(DT)、软化温度(ST)、半球温度(HT)及流动温度(FT)。本试验通过封碳法实现弱还原性气氛。

3) 煤灰烧结温度测定

烧结炉结构如图 1 所示。烧结是指相邻的粉状颗粒在过量表面自由能的作用下黏结,烧结温度是指煤灰颗粒开始相互黏结形成新的气体通道对应的温度。参照 Alotoom 等[12] 搭建试验台(图 1)测量样品的烧结温度。以一定速度流入石英管的气体,经过灰柱时两端会产生压降。根据达西定律,其他条件不变时,该压降与气体黏度成正比。随着炉体温

度不断升高,气体黏度随之增大,压降表现出随温度增大而升高的趋势。发生烧结时,煤灰颗粒相互融化黏结,形成新的气体通道,灰柱两端压差表现出降低趋势,该转折点对应的温度定义为烧结温度。

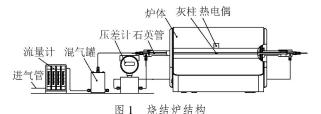


Fig. 1 Schematic diagram of sintering furnace

2 试验结果与讨论

2.1 准东粉煤中矿物质分布状态

采用浮沉法对准东煤粉进行分离,密度组成如图2所示。由图2可以看出,准东粉煤密度为1.40~

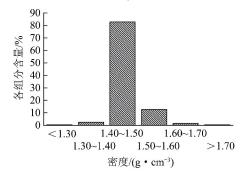


图 2 准东粉煤密度组成

Fig. 2 Density composition of Zhundong pulverized coal

1.50 g/cm³ 组分占 80% 以上,密度 1.50 ~ 1.60 g/cm³ 组分约占 10%,而密度小于 1.40 g/cm³ 和高于 1.60 g/cm³的组分含量均小于 5%。基于密度分布和灰分,最终将样品合并为<1.50、1.50 ~ 1.60、>1.60 g/cm³ 三个密度级,分别命名为 ZD1、ZD2 和 ZD3,灰分见表 2。由表 2 可知, ZD1 的灰分最低,可看作纯有机质颗粒; ZD2 灰分为 14.80%,是含内在矿物的煤粉颗粒; ZD3 灰分最高达83.43%,是独立存在的外在矿物。

表 2 准东原煤及不同密度样品灰分

Table 2 Ash of Zhundong coal and its density fractions

样品	产率/%	灰分/%
ZD	100	8. 02
ZD1	85. 57	3. 92
ZD2	12. 60	14. 80
ZD3	1.83	83. 43

2.2 准东煤粉化学组成和矿物组成

准东原煤及不同密度煤粉样品灰成分见表 3。可知,ZD原煤煤灰高钠、高钙、高硫、低硅,具有典型的准东煤灰成分特点^[2,5];原煤煤粉经分选得到不同矿物含量的煤粉颗粒,其灰成分发生显著不均匀分布。随着密度升高,煤灰中SiO₂含量从 28.82%升高到 60.27%,CaO含量从 29.91%降至 3.96%,Fe₂O₃含量从 5.85%升高至 12.68%,MgO含量从 9.09%降至 1.92%;其他成分也都发生分化。

表 3 准东原煤及不同密度样品煤灰化学组成

Table 3 Ash chemical compositions of Zhundong coal and its density fractions

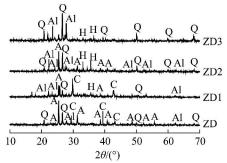
样品 —		灰成分含量/%								
	K ₂ O	Na ₂ O	SiO_2	$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	$\mathrm{Fe_2O_3}$	CaO	MgO	SO_3	${ m TiO_2}$	P_2O_5
ZD	0. 67	3. 77	38. 71	10. 55	8. 32	17. 90	5. 58	11. 40	0. 64	0. 20
ZD1	0. 26	0.70	28. 82	12. 01	5. 85	29. 91	9. 09	9. 34	0.65	0. 25
ZD2	1. 12	2. 88	56. 93	11. 96	12. 14	6. 22	2. 24	3. 93	0.61	0.19
ZD3	1. 26	2. 80	60. 27	11. 54	12. 68	3. 96	1. 92	4. 76	0. 84	0. 19

准东粉煤及不同密度样品 415 ℃煤灰 XRD 谱图如图 3 所示。可知,低温灰化后的准东原煤及不同密度样品煤灰主要由石英、方解石、硬石膏、赤铁矿和钠长石等矿物组成。对比 3 个子样可以发现,随着密度升高,石英衍射峰急剧增强,方解石衍射峰快速下降,与煤灰中 SiO_2 和 CaO 含量剧烈变化规律相符;钠长石($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$)和赤铁矿的峰也明显增加,与 Na_2O 、 Fe_2O_3 变化相符;而硬石膏

(CaSO₄)峰不断下降,与灰成分 SO₃ 变化相符。煤灰矿物组成与化学组成表现出良好的对应关系。

2.3 准东煤粉熔融温度变化规律

准东煤属于较低变质程度的煤种,张洪等[10-11] 发现,低变质程度煤中矿物质和有机质更易分离。准东煤粉由纯有机质为主的煤粉子样 ZD1、有机质-无机矿物结合体 ZD2 和以外在矿物为主的 ZD3 组成,其化学组成和矿物组成都发生了剧烈分化。



Q—石英 A—硬石膏 H—赤铁矿 C—方解石 Al—钠长石 图 3 准东原煤及不同密度样品矿物组成

Fig. 3 Ash mineral composition of Zhundong coal and its density fractions

对准东原煤及 3 个不同密度子样的标准煤灰进行煤灰熔融性试验,结果如图 4 所示。可知,准东煤粉煤灰熔融性发生了显著分化。随着密度升高,煤灰各熔融温度都呈下降趋势。以软化温度 ST 作为评价煤灰熔融性的指标,原煤为 1 142 $^{\circ}$ C,ZD1 为 1 297 $^{\circ}$ C,而 ZD2、ZD3 分别为 1 136 和 1 127 $^{\circ}$ C。ZD1 子样灰熔融性明显高于其他子样,ZD3 熔融温度最低,因此,煤灰整体熔融性应取决于熔融温度较低的组分 ZD3。

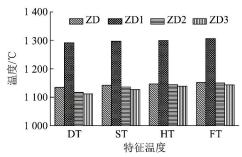


图 4 准东原煤及不同密度样品煤灰熔融温度

Fig. 4 Ash fusion temperatures of Zhundong coal and its density fractions

国内外对煤灰熔融性和煤灰化学成分关系进行了大量研究,一般将煤灰中化学成分分为酸性氧化物和碱性氧化物。前者定义为 A,包括 SiO_2 、 Al_2O_3 和 TiO_2 ;后者定义为 B,包括 Fe_2O_3 、CaO、MgO、 Na_2O 、 K_2O 。通常认为 A/B 值越高,煤灰的熔融温度越高,A/B 值越低,灰熔融温度越低。但由于准东煤灰成分的特殊性,导致其灰成分对灰熔融性的影响规律有别于已有研究结果。

CaO 单体熔融温度高达 2 590 ℃,常规煤灰中 SiO₂ 含量高,CaO 会与 SiO₂ 、Al₂O₃、Fe₂O₃ 等形成复合共熔物,降低煤灰熔融温度^[13-14]。本文 ZD1 样品中 SiO₂ 含量很低,而 CaO 含量高达 29.91%,此

时 CaO 或以独立状态存在,或形成熔点超过 2 130 ℃的硅酸钙(CaSiO₃),因此灰熔融温度随 CaO 含量的增加而不断升高^[14-15]。这是 ZD1 子样灰熔融性明显高于其他子样的原因。

2.4 准东煤粉烧结温度变化规律

烧结温度反映煤灰低温下在换热设备上的黏结、附着能力。原煤及不同密度子样烧结温度试验结果如图 5 所示。可知,准东原煤煤粉中不同煤粉颗粒煤灰烧结温度发生显著分化。随密度升高,烧结温度增加,其中<1.50 g/cm³ 密度样品 ZD1 的烧结温度比原煤低 226 ℃,因此准东煤燃烧时表现出来的整体烧结温度取决于 ZD1。

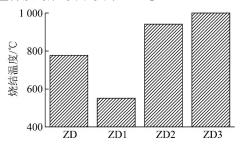


图 5 准东原煤及不同密度样品烧结温度

Fig. 5 Sintering temperatures of Zhundong coal and its density fractions

张鹏启等^[16]对晋城粉煤进行研究,发现晋城低密度样品表现出最高的烧结温度。准东煤是高钠煤,煤中钠可以水可溶钠和水不溶钠2种形态存在^[17],水可溶钠主要以氯化钠、硫酸钠等形式存在,其熔点分别为801和884℃,而不可溶钠主要以钠长石形式存在,其熔点为1100℃。ZD1煤样以纯有机质为主,无机矿物质吸附在有机质中,其中钠必然以可溶性钠盐为主,其多元化合物会在较低温度下熔融,从而表现出极低的烧结温度;随着煤粉密度升高,其中有机质含量快速降低,可溶钠盐含量降低,而不可溶钠盐含量升高,这是随着密度提高,各子样烧结温度升高的原因。

3 结 论

1)准东粉煤由不同颗粒组成,其中纯有机质颗粒占85.57%,含内在矿物的有机质颗粒占到12.60%,而以外在矿物为主的颗粒占1.83%。

2)不同矿物含量的煤粉颗粒,其灰成分发生显著不均匀分布。随密度升高,煤灰中 SiO_2 含量从28.82%提高至60.27%,CaO含量从29.91%降至3.96%,Fe,O₃含量则从5.85%提高至

- 12. 68% , MgO 含量从 9. 09% 降至 1. 92% ; 其他成分 也都发生了分化。
- 3)准东煤粉颗粒煤灰熔融性和烧结温度发生显著分化,随密度升高,煤灰软化温度从 1 297 ℃降至 1 127 ℃,烧结温度从 551 ℃升高至>1 000 ℃。
- 4)准东煤成煤时间较短,其灰成分的特殊性导致其灰成分对灰熔融性的影响规律有别于已有的研究结果。
- 5)在实际粉煤燃烧过程中,粉煤中不同密度颗粒的化学组成、矿物组成发生不均匀分布,造成不均匀熔融。若不同密度颗粒之间灰熔融特性差别不大,则原煤熔融性可代表煤灰整体熔融特性,这时原煤熔融性预测与实际情况一致;若不同密度组分间的熔融特性差别较大,则最易熔融的部分决定整体的熔融特性,这时原煤熔融性预测与实际情况不一致。因此,深入研究煤灰不均匀熔融规律,探索更科学的煤灰熔融性评价方法,可以更好地预测和解决煤灰结渣难题。

参考文献(References):

- [1] 张守玉,陈川,施大钟,等.高钠煤燃烧利用现状[J].中国电机工程学报,2013,33(5);1-12.
 - ZHANG Shouyu, CHEN Chuan, SHI Dazhong, et al. Situation of combustion utilization of high sodium coal [J]. Proceedings of the CSEE, 2013, 33(5):1-12.
- [2] 刘家利. 准东煤灰熔融性与灰成分相关性分析[J]. 洁净煤技术,2015,21(5):99-102.
 LIU Jiali. Correlation analysis of ash fusibility and ash composition

of Zhundong coal [J]. Clean Coal Technology , 2015 , 21 (5) : 99 – 102

- [3] 陈新蔚,庄新国,周继兵,等. 准东煤田煤质特征及分布规律 [J]. 新疆地质,2013(1):89-93.

 CHEN Xinwei,ZHUANG Xinguo,ZHOU Jibing, et al. Coal quality and its distribution of the Eastern Junggar Coalfield in Junggar Basin,Xinjiang[J]. Xinjiang Geology,2013(1):89-93.
- [4] 王云刚,赵钦新,马海东,等. 准东煤灰熔融特性试验研究[J]. 动力工程学报,2013,33(11):841-846. WANG Yungang,ZHAO Qinxin, MA Haidong, et al. Experimental study on ash fusion characteristics of Zhundong coal[J]. Chinese

Journal of Power Engineering, 2013, 33 (11):841-846.

WEI Bo, TAN Houzhang, WANG Xuebin, et al. Effect of Na/Ca/ Fe on slagging behavior of Zhundong coal during combustion

- process[J]. Chinese Journal of Power Engineering, 2017, 37(9): 685–690.
- [6] 王礼鹏,赵永椿,张军营,等. 准东煤沾污结渣特性研究[J]. 工程热物理学报,2015,36(6):1381-1385.

 WANG Lipeng,ZHAO Yongchun,ZHANG Junying, et al. Research on the slagging and fouling characteristics of Zhundong coal[J].

 Journal of Engineering Thermophysics,2015,36(6):1381-1385.
- [7] 周永刚,范建勇,李培,等. 高碱金属准东煤结渣特性试验[J]. 浙江大学学报(工学版),2014,48(11);2061-2065.

 ZHOU Yonggang,FANG Jianyong,LI Pei, et al. Slagging characteristics of high alkalis Zhundong coal[J]. Journal of Zhejiang University(Engineering Science),2014,48(11);2061-2065.
- [8] WIGLEY F, WILLIAMSON J, GIBB W H. The distribution of mineral matter in pulverised coal particles in relation to burnout behaviour [J]. Fuel, 1997, 76(13); 1283–1288.
- [9] GUPTA S K, WALL T F, CREELMAN R A, et al. Ash fusion temperatures and the transformations of coal ash particles to slag[J].
 Fuel Processing Technology, 1998, 56 (1/2); 33-43.
- [10] ZHANG H, MO Y, SUN M, et al. Determination of the mineral distribution in pulverized coal using densitometry and laser particle sizing [J]. Energy & Fuels, 2005, 19(6):2261-2267.
- [11] 张洪,范佳鑫, 胡光洲, 等. 矿物在煤粉中的分布规律研究 [J]. 工程热物理学报,2008,29(7):1231-1235.

 ZHANG Hong, FAN Jiaxin, HU Guangzhou, et al. Study on the distribution of minerals in pulverized coals [J]. Journal of Engineering Thermophysics,2008,29(7):1231-1235.
- [12] ALOTOOM 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, 1999, 14(1):41.
- [13] SONG W J, TANG L H, ZHU X D, et al. Effect of coal ash composition on ash fusion temperatures [J]. Energy & Fuels, 2010, 24 (1):182-189.
- [14] 李文. 煤的灰化学[M]. 北京:科学出版社,2013.
- [15] 修洪雨,黄镇宇,张堃,等. CaO 对煤灰主要成分熔融特性的影响[J]. 电站系统工程,2005,21(2);20-22.

 XIU Hongyu, HUANG Zhenyu, ZHANG Kun, et al. Calcium oxide's influence on melting characteristic of main materials
- [16] 张鹏启,杨琪琪,屠卡滨,等.晋城粉煤煤灰不均匀熔融规律研究[J]. 燃料化学学报,2018,46(1);8-14.

 ZHANG Pengqi, YANG Qiqi, TU Kabin, et al. Research on the uneven ash melting behavior of pulverized Jincheng coal [J].

 Journal of Fuel Chemistry and Technology,2018,46(1);8-14.

in coal ash[J]. Power System Engineering, 2005, 21(2):20-22.

王文慧,贾宝玉,姚洪,等. 准东煤热解过程中钠的迁移规律研究[J]. 工程热物理学报,2015,36(12):2733-2737. WANG Wenhui,JIA Baoyu,YAO Hong,et al. An investigation of sodium transformation in Zhundong coal during pyrolysis[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2015, 36(12):2733-2737.