

含钙和含铁矿物对粉煤气化堵渣的影响机理

李寒旭¹,毛立睿¹,陶然¹,胡侠¹,华桂义²

(1. 安徽理工大学 化学工程学院,安徽 淮南 232001;2. 中安联合煤化有限责任公司,安徽 淮南 232001)

摘要:为了研究粉煤气化的堵渣机理,选取气流床粉煤气化过程中产生的工业渣样(正常渣样和非正常渣样)和在不同还原性气氛与温度下烧制的试验渣样,利用X-射线荧光光谱(XRF)、X-射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜和能谱仪(SEM-EDX)等研究渣样的灰成分、晶体矿物组成、微观形貌和微区化学组成等性质,结果表明:非正常渣中钙长石的生成和铁的析出是导致堵渣的主要原因;熔渣析铁的主要原因是还原性气氛下,赤铁矿被还原的中间产物FeO、FeS_x转变的中间产物FeS形成Fe-O-S共熔体;气化炉操作温度的波动易导致钙长石晶体生成,而钙长石的大量析出与铁质矿物的富集和单质铁的析出存在内在联系。

关键词:含钙矿物;含铁矿物;粉煤气化;非正常渣;钙长石;熔渣析铁

中图分类号:TQ54

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2019)01-0103-06

Effect mechanism of calcium-bearing and iron-bearing minerals on slag blockage of pulverized coal gasification

LI Hanxu¹, MAO Lirui¹, TAO Ran¹, HU Xia¹, HUA Guiyi²

(1. School of Chemical Engineering, Anhui University of Science & Technology, Huainan 232001, China;

2. Zhongan United Coal Chemical Co., Ltd., Huainan 232001, China)

Abstract: In order to study the mechanism of slag blockage of pulverized coal gasification, the industrial slag samples (normal slag samples and unnormal slag samples) taken from coal gasification unit and the XZ coal ash slag samples (experimental slag samples) obtained from bench scale tube furnace in different temperature and reducing atmosphere were investigated. The ash chemical composition, crystal mineral composition, microscopic morphology and chemical composition of the micro-zone of slag samples were studied by X-ray Fluorescence (XRF), X-ray diffractometer (XRD) and Scanning Electronic Microscopy combined with energy Dispersive X-ray Spectrometer (SEM-EDX) respectively. The results show that the main reasons of slag blockage of coal gasification is the formation of anorthite and iron precipitation in slag samples. The iron precipitation in slag under reducing atmosphere is caused by the formation Fe-O-S eutectic, which is converted by FeO, FeS_x and FeS. The temperature fluctuations of gasifier operation is likely to lead to the formation of anorthite, and the massive formation of anorthite in slag is intrinsically linked to the enrichment of iron minerals and the precipitation of elemental iron.

Key words: calcium-bearing minerals; iron-bearing minerals; pulverized coal gasification; unnormal slag; anorthite; iron precipitation in slag

0 引 言

粉煤加压气化技术具有煤种适应性广、污染少、气化效率高等优点,已经成为一项非常重要的气化技术并得到广泛应用。但粉煤气化装置在实际运行过程中不稳定,常因堵渣等问题停车,无法长周期安全稳定运行,给企业带来巨大的经济损失^[1-2]。

目前,针对非正常渣样的研究主要集中在煤中矿物的赋存形态、迁移转化等领域。Bai等^[3]在还原性气氛下对煤灰进行加热处理,结果表明,温度达到1 300℃时,钙黄长石和镁黄长石是灰渣的主要晶体矿物;当温度达到1 400℃时,铝酸盐类晶体转变成无定形物质,晶体相主要是铁系矿物。陶然等^[4]研究了铁钙比(Fe₂O₃/CaO)对煤灰中耐熔矿物

收稿日期:2018-12-12;责任编辑:张晓宁 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.18121210

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21376006);安徽省科技重大专项资助项目(15czz02045)

作者简介:李寒旭(1963—),男,安徽泗县人,教授,博士生导师,主要从事洁净煤技术方面的研究。E-mail:lhxtx@163.com

引用格式:李寒旭,毛立睿,陶然,等.含钙和含铁矿物对粉煤气化堵渣的影响机理[J].洁净煤技术,2019,25(1):103-108.

LI Hanxu, MAO Lirui, TAO Ran, et al. Effect mechanism of calcium-bearing and iron-bearing minerals on slag blockage of pulverized coal gasification[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(1): 103-108.



移动阅读

生成的抑制机理,指出煤灰中铁质矿物和钙质矿物含量对耐熔矿物的生成有很大影响。李意等^[5]分析了神华煤中的含铁成分,发现燃烧过程中黄铁矿及菱铁矿的破碎可导致 Fe_2O_3 的富集。熊金钰^[6]、李寒旭等^[7]研究发现,含钙矿物的转化和析铁有内在联系。但国内外针对粉煤气化过程非正常渣中含钙、含铁矿物对气化炉堵渣的影响报道甚少,因此,探究含铁和含钙矿物对粉煤气化堵渣机理的影响,对于保证气流床粉煤气化的长周期安全稳定运行具有重要的理论意义和实际意义。

本文主要采用工业渣样(正常渣样和非正常渣样)和在还原性气氛与不同温度下烧制的试验渣样

进行试验,利用XRF、XRD、SEM-EDX等分析仪器对含钙、含铁矿物对气化炉堵渣的影响进行研究。

1 试验样品和方法

1.1 渣样和煤样

选取铁含量较高的XZ煤为研究对象,探究铁的富集和析出机理,XZ煤样的工业分析和化学分析及灰化学组成见表1、2。试验选取工业渣样均取自粉煤气化炉,分为正常渣样(气化炉正常运行时的渣样,以A1、A2、A3、A4表示)和非正常渣样(停车时的渣样,以B1、B2、B4、B4表示),工业渣样的灰化学组成分析结果见表3。

表1 XZ煤样的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of XZ coal sample

工业分析				元素分析				
M_{ad}	A_d	V_{daf}	FC_{ad}	C_{ad}	H_{ad}	N_{ad}	O_{ad}	S_{ad}
3.97	24.48	7.46	65.07	64.26	2.51	0.73	2.55	2.48

表2 XZ煤样的灰化学组成及灰熔融温度

Table 2 Ash chemical composition and ash melting temperature of XZ coal sample

灰化学组成/%						灰熔融温度/°C		
SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	TiO_2	DT	HT	FT
46.12	25.34	4.78	0.53	15.38	2.11	1 275	1 313	1 357

表3 工业渣样的灰化学组成

Table 3 Ash chemical composition of industrial slag samples

渣样	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2
A1	43.26	20.69	7.99	14.02	1.10	1.30
A2	49.42	22.38	4.08	10.93	1.39	2.38
A3	48.07	22.92	4.60	10.77	1.42	2.69
A4	46.79	20.59	9.62	12.33	0.80	2.35
B1	34.82	42.78	2.64	15.98	0.70	0.96
B2	44.16	30.05	0.39	20.38	0.95	0.62
B3	1.97	0.01	78.83	2.70	0.38	1.04
B4	1.79	0.01	62.51	2.82	0.31	1.15

从表3可知,正常渣的灰化学组成较稳定。非正常渣可分为两类:一类钙含量高,另一类铁含量高。B1、B2渣样灰成分主要以 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、CaO四种氧化物形式存在,且CaO含量明显高于正常渣,B3、B4渣样的灰成分主要含有 Fe_2O_3 ,其含量可高达78.83%,推测非正常渣的形成伴随着钙质矿物和铁质矿物的富集。

1.2 渣样的制备及分析表征

工业渣样的制备:将选取的工业渣样用破碎机

破碎后,将渣样研磨制得分析样品。

试验渣样的制备:将原煤烧制成煤灰,将灰样放入高温管式炉中,为更好地模拟粉煤气化炉中的气氛,通入流量比 $V(CO):V(N_2)=160:40$ 的还原性气氛,升温至所需温度后,保温30 min,立即取出并放入去离子水中淬冷,干燥12 h后研磨制得试验样品。

晶体矿物与非晶体矿物定量相分析:在利用Jade 6.0软件对晶体矿物进行定性分析的基础上,

采用K值法进行半定量分析计算;利用Maud软件全谱拟合方法进行非晶体矿物的定量分析。

样品的灰化学组成由ARL-9800型X射线荧光光谱仪(XRF)测定,测试条件为:X射线管功率:4.2 kW、60 kV(Max)、140 mA(Max);样品的矿物组成由MSAL XD-3型多晶X-射线粉末衍射仪(XRD)分析,测试条件为:Cu靶,36 kV,40 mA;样品的表观形貌及微区化学组成采用日本电子JSM-6490LV扫描电子显微镜(SEM-EDX)进行分析,测试条件为:加速电压为0.5~30 kV,放大倍率为5~300 000。

2 工业渣样分析

2.1 正常渣与非正常渣的对比

2.1.1 晶体矿物分析

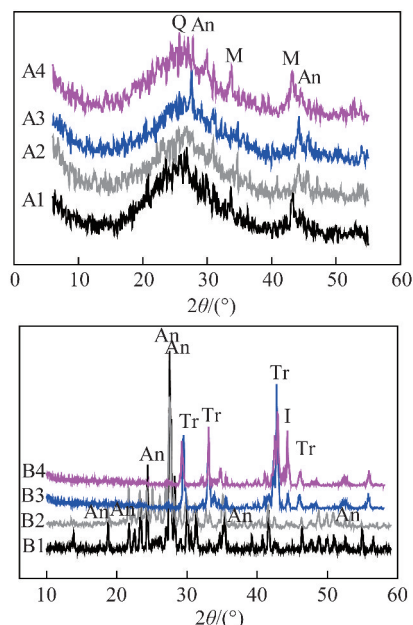
对典型的正常渣样和非正常渣样进行晶体矿物组成分析,结果如图1所示。

从图1可以看出,正常渣矿物组成较稳定,衍射峰型较宽泛,说明灰渣中存在大量的非晶态物质;非正常渣的衍射峰型较尖细,B1、B2渣样中主要晶体矿物为钙长石,B3、B4渣样中主要的晶体矿物为陨硫铁和单质铁。

2.1.2 表观形貌及微区化学组成

选取部分正常渣样、非正常渣样进行表观形貌及微区化学组成的分析,图2为正常渣样A1和非正常渣样B1、B3的表观形貌,表4为3种渣样分别对应的3个测试点的主要微区化学组成。

结合图2、表4可知,A1渣样表面平滑,形状不规则,主要化学组成为O、Al、Si、Ca、Fe,其原子比近似为64:10:16:5:2,结合矿物组成分析,正常渣外表面主要成分为硅铝酸盐,结合晶体矿物组成



Q—石英; An—钙长石; M—莫来石; Tr—陨硫铁; I—单质铁

图1 正常渣和非正常渣的XRD谱图

Fig. 1 X-ray diffraction spectrum of normal slag and abnormal slag

分析可知,正常渣主要为含铁与含钙矿物形成的低温共熔体。而非正常渣主要分为2类:一类如B1渣,渣样表面比较粗糙,呈熔融状,渣块表面黏附细小渣块,渣样的主要组成元素为O、Al、Si、Ca,原子比近似为65:10:15:6,主要成分是钙质硅铝酸盐。结合晶体矿物组成分析可知,此类渣样表面主要为钙长石。另一类如B3渣,渣样表面比正常渣样粗糙并附有大量的细小颗粒,主要组成元素为O、S、Fe,原子比比近似为5:1:3,因Fe-O-S熔体结构具有很强的黏附沉积性质,推测此类渣样表面均形成Fe-O-S结构,因而此类渣样可能是因铁质矿物富集迁移而产生。

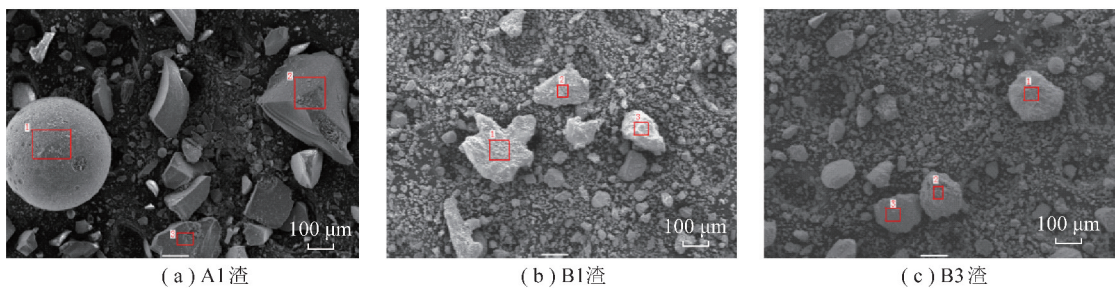


图2 正常渣与非正常渣表观形貌

Fig. 2 SEM-EDX analysis result of normal slag & abnormal slag

在实际工业装置中,钙质矿物和铁质矿物的富集析出与渣块的形成关系密切,对比正常渣的矿物组成,其中铁质矿物的迁移转化及富集对渣块的形成影响更大,因此需进一步研究含铁渣样的析出。

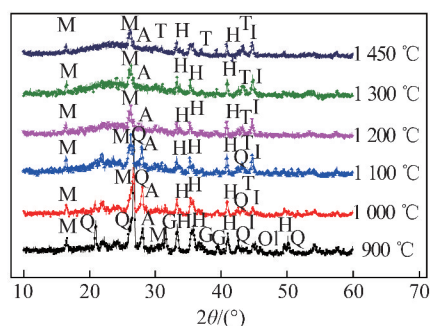
2.2 熔渣析铁机理

含铁矿物在气化过程中转变成含 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 的玻璃体和铁质晶体矿物,还原性气氛下XZ煤灰中含铁矿物在高温下的转化行为如图3、表5所示。

表4 正常渣与非正常渣微区化学组成

Table 4 Micro-area chemical composition of normal slag & abnormal slag

渣样	测试点	C	O	Si	Al	Ca	Ti	Fe	S	At%
A1	1	—	68.67	14.38	8.84	4.34	0.41	2.69	—	
	2	—	62.38	14.94	8.20	6.04	0.38	4.96	—	
	3	1.48	62.54	15.48	8.52	6.75	0.59	4.14	—	
B1	1	—	64.10	16.64	10.78	6.32	0.57	0.50	—	
	2	—	63.81	15.46	10.64	7.73	0.60	1.08	—	
	3	—	67.18	15.30	9.71	4.28	0.34	1.70	—	
B3	1	—	52.07	—	—	—	—	35.64	12.30	
	2	—	56.44	—	—	—	—	31.86	11.05	
	3	—	55.09	—	—	—	—	33.96	10.95	



Q—石英; A—钙长石; H—赤铁矿; T—陨硫铁;
OI—硫化钙; M—莫来石; G—钙黄长石; I—铁

图3 不同温度下XZ煤灰渣样的XRD谱图

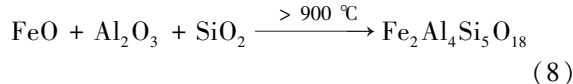
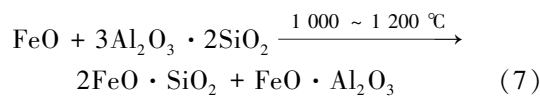
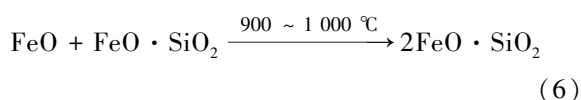
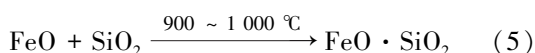
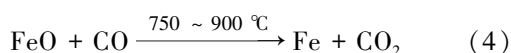
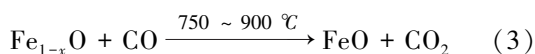
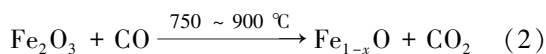
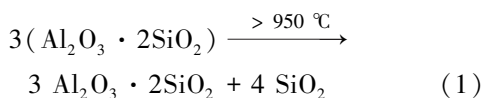
Fig. 3 XRD patterns of slag from XZ raw coal at different temperatures

结合图3、表5可知,在还原性气氛下,赤铁矿的衍射峰强度随温度的升高而降低,1 000 °C时,生成陨硫铁和单质铁,其衍射峰强度随温度的升高呈先增强后减弱的趋势。Xiong等^[8]指出,煤中的铁元素主要以硫化物态存在,在灰化过程中转化为赤铁矿,在高岭石矿物分解后,掺杂在硅铝酸盐矿物中的铁离子暴露并逐步被还原,通过不同的反应路径析出单质铁。因此,煤灰中的赤铁矿在还原性气氛下被还原,生成的FeO与SiO₂和Al₂O₃反应,形成含Fe²⁺的矿物,同时赤铁矿也能与石英发生反应,生成低熔点矿物,因此随着温度升高,石英含量逐渐降低。结合文献[9-15],推测升温过程中XZ煤灰中含铁矿物可能发生了如下变化:

表5 不同温度下XZ煤灰渣样的主要矿物组成

Table 5 Mineral composition of slag from XZ raw coal at different temperatures

温度/°C	石英	钙长石	单质铁	赤铁矿	莫来石	非晶体	%
900	40.41	10.91	—	9.30	4.08	19.51	
1 000	12.97	24.69	0.56	4.61	6.89	47.37	
1 100	7.57	24.34	1.02	3.48	9.13	50.25	
1 200	2.13	26.95	1.65	2.03	9.24	55.40	
1 300	0.36	27.61	1.88	1.95	6.98	61.73	
1 450	—	28.45	1.96	1.80	6.94	60.85	



2.3 堵渣机理探讨

通过对工业正常渣与非正常渣的灰化学组成、晶体矿物组成、表观形貌及微区化学组成分析,以及熔渣析铁机理的研究发现,煤中含钙和含铁矿物在粉煤气化过程中,发生复杂的化学反应,具体转化过程如图4所示。

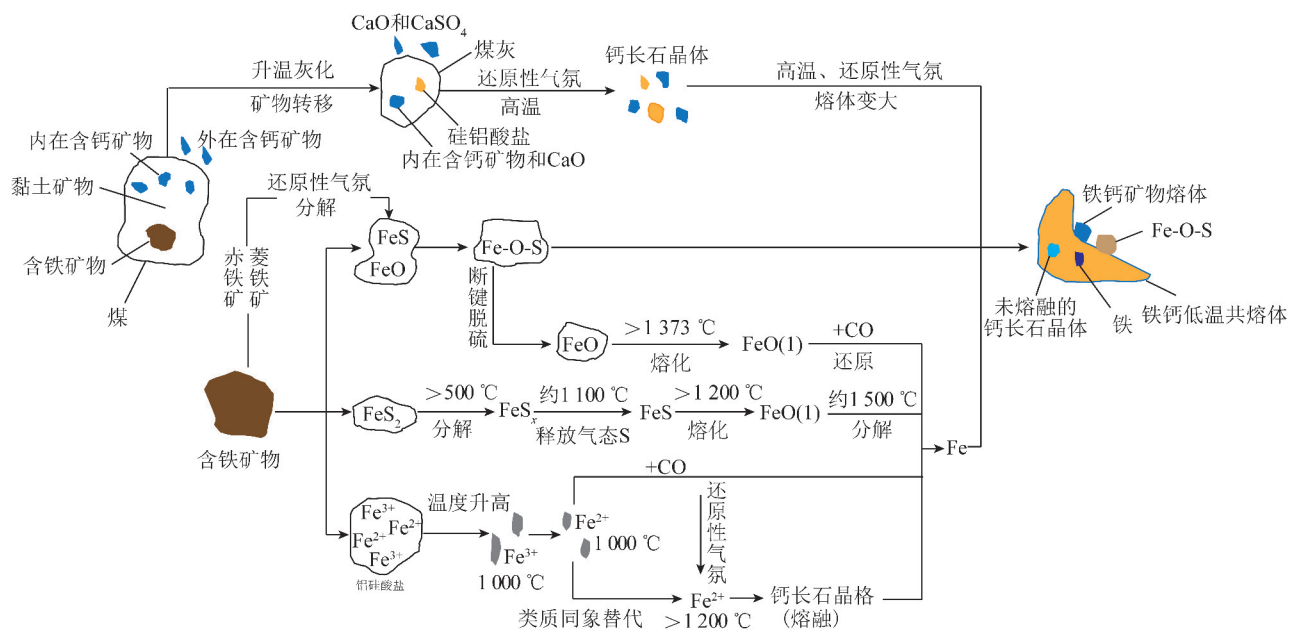


图4 渣中铁钙矿物转化及析出模式示意

Fig. 4 Schematic diagram of transformation process and precipitation pattern of calcium-bearing and iron-bearing minerals

煤中含钙矿物的存在形式较分散,灰化后煤中含钙矿物主要转变成硬石膏和石灰等晶体矿物,随温度升高,还原性气氛下钙质矿物与 SiO_2 和 Al_2O_3 反应。由于气化炉操作的不稳定性,炉内温度不恒定,降温易导致钙长石晶体生成^[16],随气化的进行,钙长石晶体逐渐长大,最终以晶体的形式析出。

在还原性气氛下,灰中的赤铁矿被还原的中间产物 FeO 与 FeS_x 转变的中间产物 FeS 形成 Fe-O-S 共熔体,共熔体在高温下断键、脱硫,重新生成方铁矿。当温度超过方铁矿的熔点后,方铁矿熔化成液态,易被还原生成单质铁。另外渣中少量铝硅酸盐矿物中的 Fe^{3+} 在高温下逐渐暴露在还原性气氛中,直接被 CO 或 H_2 还原,或 Fe^{2+} 与钙长石类质同象替换后继续被还原,生成单质铁,在熔渣表面析出。

综上所述,在还原性气氛下,随温度的升高,钙长石和单质铁含量均逐渐增加,因此可推测钙长石的析出与铁质矿物的富集存在内在联系。高价态铁质矿物被还原生成低价态铁质矿物, CaO 、 CaSO_4 与硅铝酸盐易结合生成钙长石,由于钙长石晶体的生成,低价态铁质矿物富集并逐渐生成富铁低温共熔体,在高温下,钙质矿物与铁质矿物熔体形成共熔体,同时温度的波动易导致钙长石晶体大量析出,熔体中再次富集了铁质矿物^[17]。

3 结 论

1) 正常渣样中主要为非晶态熔体,化学组成稳定;非正常渣样分为 2 类,均含有大量晶体矿物,一

类含有钙长石晶体,另一类渣中含有铁单质。非正常渣中钙长石晶体的生成和铁单质的析出是导致气流床气化堵渣的主要原因。

2) 熔渣析铁的主要原因是在还原性气氛下,赤铁矿被还原的中间产物 FeO 、 FeS_x 转变的中间产物 FeS 形成 Fe-O-S 共熔体,共熔体在高温下断键、脱硫、熔融,被还原生成单质铁。

3) 由于粉煤气化温度波动较大,温度的波动易导致钙长石晶体的生成,随着气化过程的进行,钙长石晶体逐渐增多、长大,并从熔体分离导致熔体中含铁矿物的富集和单质铁从熔体的析出。

参考文献 (References):

- [1] 张宗飞,汤连英,章卫星,等.壳牌煤气化装置的运行现状与展望[J].化肥设计,2010,48(3):8-10.
ZHANG Zongfei, TANG Lianying, ZHANG Weixing, et al. Present operation state and prospect of shell coal gasification plant[J]. Chemical Fertilizer Design, 2010, 48(3):8-10.
- [2] 徐国壮,周红军,周广林,等. Shell 粉煤气化装置主要运行问题的分析[J].煤化工,2010(3):15-19.
XU Guozhuang, ZHOU Hongjun, ZHOU Guanglin, et al. The analysis of the main operation problems exist in the shell coal gasification process (SCGP) plants[J]. Coal Chemical Industry, 2010(3):15-19.
- [3] BAI J, LI W, LI B Q. Characterization of low-temperature coal ash behaviors at high temperatures under reducing atmosphere[J]. Fuel, 2008, 87(4/5):583-591.
- [4] 陶然,李寒旭,胡洋,等.铁钙比对煤灰中耐熔矿物生成的抑制机理研究[J].硅酸盐通报,2017,36(11):3810-3816.
TAO Ran, LI Hanxu, HU Yang, et al. Inhibition mechanism of the

- ratio of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ on formation of refractory mineral in coal ash [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2017, 36 (11): 3810-3816.
- [5] 李意, 盛昌栋. 神华煤中含铁矿物质及其在煤粉燃烧过程中的转化[J]. 动力工程, 2008, 28(2): 259-264.
LI Yi, SHENG Changdong. Iron-bearing minerals of Shenhua coals and their conversion during pulverized coal combustion [J]. Journal of Power Engineering, 2008, 28(2): 259-264.
- [6] 熊金钰. 高硫煤气化熔渣析铁机理研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2015.
- [7] 李寒旭, 李金知, 张冬梅, 等. 还原性气氛下熔渣中铁的富集及析出机理研究[J]. 中国矿业大学学报, 2015, 44(1): 144-150.
LI Hanxu, LI Jinzhi, ZHANG Dongmei, et al. Study of enrichment & iron precipitation in molten slag under reducing atmosphere [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2015, 44(1): 144-150.
- [8] XIONG Jinyu, LI Hanxu, DONG Zhongbing, et al. Occurrence of ferrum in ZX coal and its transformation in reducing atmosphere [J]. Journal of the Energy Institute, 2017, 90(6): 941-950.
- [9] MATJIE R H, FRENCH D, WARD C R, et al. Behavior of coal mineral matter in sintering and slagging of ash during the gasification process [J]. Fuel Processing Technology, 2011, 92(8): 1426-1433.
- [10] WU X J, ZHANG Z X, CHEN Y S, et al. Main mineral melting behavior and mineral reaction mechanism at molecular level of blended coal ash under gasification condition [J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(11): 1591-1600.
- [11] 黄镇宇, 李燕, 赵京, 等. 不同灰成分的低熔点煤灰熔融性调控机理研究[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(9): 1038-1043.
HUANG Zhenyu, LI Yan, ZHAO Jing, et al. Ash fusion regulation mechanism of coal with low melting point and different ash compositions [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, 40(9): 1038-1043.
- [12] 张兆麟. Fe_2O_3 被 CO 还原反应的探讨 [J]. 化学教育, 2002(2): 43-45.
ZHANG Zhaolin. Discussion on reduction reaction of Fe_2O_3 by CO [J]. Chemistry Education, 2002(2): 43-45.
- [13] TOMECZEK J, PALUGNIOK H. Kinetics of mineral matter transformation during coal combustion [J]. Fuel, 2002, 81(5): 1251-1258.
- [14] CHEN Y, SHAH N, HUGGINS F E, et al. Investigation of primary fine particulate matter from coal combustion by computer-controlled scanning electron microscopy [J]. Fuel Processing Technology, 2004, 85(6/7): 743-761.
- [15] 白进, 李文, 白宗庆, 等. 兖州煤中矿物质在高温下的变化 [J]. 中国矿业大学学报, 2008, 37(3): 369-372.
BAI Jin, LI Wen, BAI Zongqing, et al. Transformation of mineral matters in Yanzhou coal ash at high temperature [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2008, 37(3): 369-372.
- [16] SONG Wenjia, TANG Lihua, ZHU Xuedong, et al. Flow properties and rheology of slag from coal gasification [J]. Fuel, 2009, 89: 1709-1715.
- [17] 李寒旭, 辛宇, 张冬梅, 等. 还原性气氛下熔渣析铁的影响因素 [J]. 煤炭学报, 2014, 39(7): 1372-1378.
LI Hanxu, XIN Yu, ZHANG Dongmei, et al. Influencing factors of iron precipitation of slag under reducing conditions [J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(7): 1372-1378.