

## 几种添加剂对煤灰渣流动性影响研究

刘小杰<sup>1</sup>, 兰臣臣<sup>2</sup>, 朱二涛<sup>1</sup>, 吕庆<sup>1</sup>, 张淑会<sup>1</sup>

(1. 华北理工大学 冶金与能源学院教育部现代冶金技术重点实验室, 河北 唐山 063009; 2. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

**摘要:**为实现竖式造气炉的正常运行,实现液态排渣,本文采用RTW熔体物性测定仪研究了添加剂CaO、MgO、CaF<sub>2</sub>和MnO<sub>2</sub>对灰渣黏度和熔化性温度的影响规律。结果表明:随CaO添加量的增加,灰渣黏度和熔化性温度都先降低后升高,CaO添加量为6%时,灰渣的流动性最好,适宜的CaO添加量为4%~6%;灰渣黏度和熔化性温度都随着CaF<sub>2</sub>添加量的增加而降低,综合考虑CaF<sub>2</sub>对造气炉的影响,认为适宜的CaF<sub>2</sub>添加量为4%左右;随着MgO添加量的增加,灰渣熔化性温度和黏度先降低后升高,在添加量为6%时,灰渣的流动性最好,适宜的MgO添加量为4%~6%;灰渣黏度和熔化性温度随着MnO<sub>2</sub>添加量的增加而降低,当MnO<sub>2</sub>添加量高于6%,其对灰渣流动性的改善幅度较小,适宜的MnO<sub>2</sub>添加量为4%~6%。四种添加剂中,MnO<sub>2</sub>对灰渣黏度的降低作用最显著,CaF<sub>2</sub>对降低熔化性温度的作用最显著。

**关键词:**灰渣; 添加剂; 黏度; 熔化性温度; 造气炉

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.05.007

中图分类号: TD989;TQ54 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2018) 05-0033-05

我国是一个“多煤、少油、缺气”的国家,目前在中国的能源消耗结构中,煤炭约占70%,而石油和天然气分别占19%和5%。我国能源资源的特点决定我国的能源结构仍然以煤为主。面对环境污染和石油、天然气的资源短缺,必须大力发展洁净煤技术。随着近几年高炉喷吹技术的进步,满足高炉喷吹要求的煤种逐渐减少,因此,寻求一种新的喷吹技术代替传统的高炉喷煤,减少环境污染,避免高炉喷煤对高炉冶炼产生不利的影响尤为迫切。吕庆<sup>[1]</sup>提出了竖式造气炉工艺,它通过造气炉对煤进行气化后喷入高炉,使高炉喷煤系统简化,同时提高了劣质煤的利用率,提高了高炉内CO和H<sub>2</sub>含量,有效解决了高炉由于喷煤所带来的问题,使得高炉顺行,CO<sub>2</sub>排放量降低,提高生产效率。

为保证竖式造气炉的连续、高效运行,造气

炉需实现液态排渣。液态排渣要求采用灰熔点较低的煤作为原料,为了能够使灰渣顺利从炉内排出,一般要求入炉煤具有较低的熔融温度(应低于1400℃)和黏度,即灰渣要有良好的流动性<sup>[2-3]</sup>。我国煤炭资源丰富,但大多数的煤种为高灰熔点煤,熔点高,流动性差。目前主要的研究多集中在通过改变配煤,以改变灰渣的化学成分,实现降低灰渣熔融温度<sup>[4]</sup>,但是改变配煤必然引起造气炉煤气成分的改变,无法为高炉最优化冶炼提供合适的煤气成分。课题组前期对煤气成分对高炉冶炼的影响做了大量的研究<sup>[5]</sup>,得到了喷吹煤气高炉的合适的煤气成分,同时通过计算得到合适的造气炉配煤比,并以添加添加剂的方式来降低灰渣的黏度,改善灰渣流动性。本文研究了添加剂CaO、MgO、CaF<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>对灰渣黏度和熔化性温度的影响规律,将为造气炉的液态排渣提

收稿日期: 2017-04-17

基金项目: 国家自然科学基金重点支持联合基金资助项目(U1360205); 河北省重点研发计划自筹项目(162176440)

作者简介: 刘小杰(1985-),男,博士,讲师,主要从事炼铁理论与工艺研究。

通讯作者: 吕庆(1954-),男,博士,教授,主要从事炼铁理论与工艺研究。

供理论指导。

## 1 试验方法

根据理论计算与生产实际情况，试验选取安塘烟煤、大沽口无烟煤和潞安瘦煤三种不同的煤种为原料，配比分别为 70.0%、7.5%、22.5%。将煤样在粉煤机中粉碎，再将其放入制样机中得到粒度小于 0.2 mm 的煤粉。称量适量的粉煤放入瓷舟中利用马弗炉进行焙烧，焙烧温度为  $815 \pm 10^\circ\text{C}$ ，焙烧 30 min 后，取出瓷舟，用铁丝轻微搅拌，再次放进炉内进行焙烧直至煤粉全部燃烧，收集煤灰，利用化学分析方法检测煤灰的化学成分。煤灰成分见表 1。

表 1 试验煤灰成分 / %  
Table 1 Composition of coal ash

CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Total
27.71	34.64	2.82	25.83	8.15	0.85	100.00

根据表 1，用 CaO、MgO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 纯化学试剂配制试验灰渣，TiO<sub>2</sub> 固定为 0.85%，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固定为 8.15%。在 900℃ 高温的条件下焙烧 6 h。为保证试验的准确性，按比例称量各化学试剂并充分混匀后，在 1500℃ 下预熔 30 min，每隔 10 min 搅拌一次，使其成分均匀。将预熔渣样冷却到室温取出备用。每次试验取 160g 预熔渣样，添加剂 CaO、CaF<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub> 和 MgO 的添加量都分别 0~8%。

采用 RTW 熔体物性测定仪检测灰渣的熔化性温度和黏度。黏度试验开始温度为 1500℃，灰渣黏度为 3 Pa·s 左右时结束，降温速度自动控制为 2℃/min。根据仪器记录的黏度数据得出灰渣的  $\eta-t$  曲线，并计算出灰渣的熔化性温度 (ts)。

## 2 添加剂对灰渣流动性的影响

### 2.1 CaO 对煤灰渣流动性的影响

不同 CaO 添加量的灰渣  $\eta-t$  曲线见图 1。由图 1 可知，该渣系属于长渣，随 CaO 添加量的增加，灰渣黏度降低。当 CaO 添加量增加到 8% 时，灰渣黏度略有增加。灰渣熔化性温度与 CaO 添加

量的关系见图 2，由图 2 可知，CaO 添加量为 0 时，灰渣熔化性温度为 1432℃，随着 CaO 添加量增加，熔化性温度降低，当 CaO 添加量为 6% 时，灰渣熔化性温度达到最低，为 1356℃，降低了 76℃。随着 CaO 添加量的继续增加，熔化性温度开始升高。由此可见，加入适量 CaO 可以降低灰渣的熔化性温度，适宜的 CaO 添加量为 4%~6%。

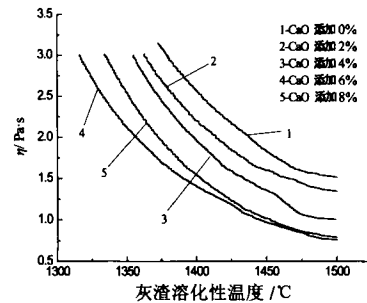


图 1 不同 CaO 添加量的灰渣  $\eta-t$  曲线

Fig. 1  $\eta-t$  curves of ash with different CaO addition amount

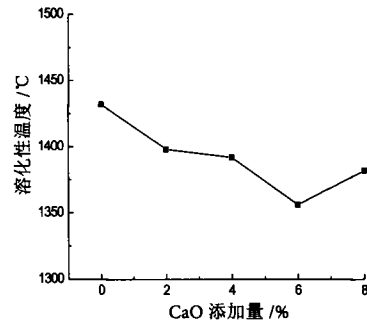


图 2 熔化性温度与 CaO 添加量的关系

Fig.2 Relationship between ts and CaO addition amount

根据熔渣结构理论，CaO 是碱性氧化物，灰渣中 CaO 含量增加，使渣中自由氧离子含量增加，自由氧离子与桥氧相互作用，破坏了灰渣的网络结构，使得灰渣的聚合度降低，导致灰渣黏度降低。当 CaO 含量过高时，渣中 CaO 完全使复杂的硅氧阴离子解体后，多余的 CaO 由于本身熔点高，易结晶形成固熔体，使灰渣黏度增大。CaO 含量提高后，由于灰渣中形成部分高熔点矿物，从而导致灰渣的熔化性温度有所提高<sup>[6-7]</sup>。

### 2.2 CaF<sub>2</sub> 对灰渣流动性的影响

不同 CaF<sub>2</sub> 添加量的灰渣  $\eta-t$  曲线见图 3。由图 3 可知，随着 CaF<sub>2</sub> 添加量的增加，灰渣黏度逐渐降低，CaF<sub>2</sub> 对降低灰渣的黏度有较明显的作用。

灰渣熔化性温度与  $\text{CaF}_2$  添加量的关系见图4。由图4可知，随着  $\text{CaF}_2$  添加量的增加，熔化性温度逐渐降低，且降低幅度较大。未加  $\text{CaF}_2$  时，熔化性温度为  $1432^\circ\text{C}$ ，当  $\text{CaF}_2$  添加量为8%时，熔化性温度为  $1328^\circ\text{C}$ ，降低了  $104^\circ\text{C}$ 。由此可见， $\text{CaF}_2$  的加入能够显著降低灰渣的熔化性温度。

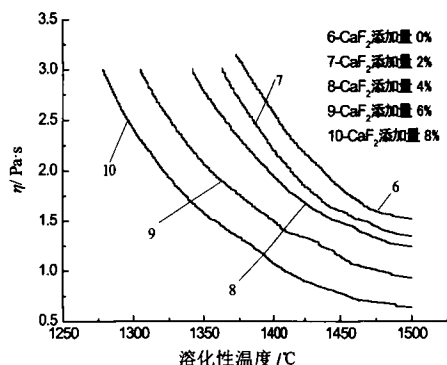


图3 不同  $\text{CaF}_2$  添加量的灰渣  $\eta-t$  曲线

Fig. 3  $\eta-t$  curves of ash with different  $\text{CaF}_2$  addition amount

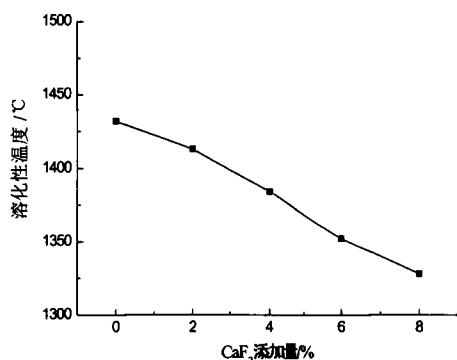


图4 熔化性温度与  $\text{CaF}_2$  添加量的关系

Fig. 4 Relationship between  $t_s$  and  $\text{CaF}_2$  addition amount

根据熔渣结构理论，熔渣的黏度主要决定于硅氧四面体网络的连接程度。在渣中加入  $\text{CaF}_2$  时， $\text{CaF}_2$  提供了二价阳离子  $\text{Ca}^{2+}$  和两个极强的负离子  $\text{F}^-$ ， $\text{F}^-$  的作用是取代离子结构中  $\text{O}^{2-}$  的位置，使离子结构发生断口，同时置换出了  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{O}^{2-}$  的自由离子去破坏另一个共有的四面体中的  $\text{O}^{2-}$ ，使得硅氧络离子解体，成为尺寸较小的结构单元，降低灰渣黏度；同时  $\text{CaF}_2$  能与高熔点氧化物，如  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  形成低熔点共晶体，提高灰渣的流动性，使黏度降低，所以  $\text{CaF}_2$  对降低灰渣黏度的作用尤其显著。与此同时，由于  $\text{CaF}_2$  的加入，灰渣内形成了一系列的低熔点化合物，因此在一定程度上可以降低炉渣的熔化性温度<sup>[8-9]</sup>。

### 2.3 $\text{MgO}$ 对灰渣流动性的影响

不同  $\text{MgO}$  添加量的灰渣  $\eta-t$  曲线见图5。由图5可知，随  $\text{MgO}$  添加量的增加，灰渣黏度先降低后增加。 $\text{MgO}$  添加量为6%时，在同一温度下灰渣黏度达到最小值。当  $\text{MgO}$  添加量继续增加至8%时，灰渣黏度升高。炉渣熔化性温度与  $\text{MgO}$  添加量的关系见图6，由图6可知，随  $\text{MgO}$  添加量的增加，灰渣的熔化性温度先降低后略有增加。未加入  $\text{MgO}$  时，熔化性温度为  $1423^\circ\text{C}$ ，当  $\text{MgO}$  添加量为2%时，熔化性温度降幅较大，为  $1396^\circ\text{C}$ ，当添加量增加到6%时，熔化性温度达到最低，为  $1364^\circ\text{C}$ ，继续增加  $\text{MgO}$ ，熔化性温度略有升高。 $\text{MgO}$  适宜的添加量为4%~6%。

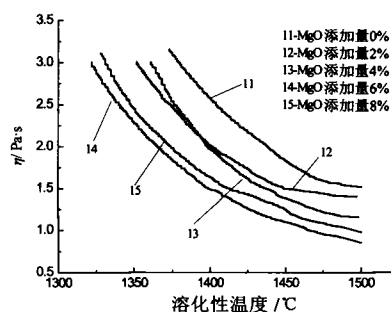


图5 不同  $\text{MgO}$  添加量的灰渣  $\eta-t$  曲线

Fig. 5  $\eta-t$  curves of ash with different  $\text{MgO}$  addition amount

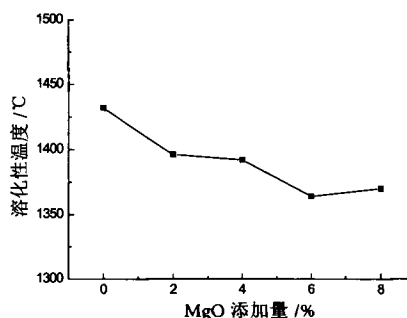


图6 熔化性温度与  $\text{MgO}$  添加量的关系

Fig. 6 Relationship between  $t_s$  and  $\text{MgO}$  addition amount

根据熔渣结构理论， $\text{MgO}$  能够降低灰渣黏度的原因是硅氧络离子的解体。当熔渣中加入1个二价的碱土金属氧化物分子  $\text{MgO}$  时，则消灭了2个相邻的  $\text{Si}^{4+}$  所共有的  $\text{O}^{2-}$ ，简化了  $\text{SiO}_4^{4-}$  空间网络的复杂程度，导致黏度下降。当炉渣中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  达到一定含量时，渣中的  $\text{MgO}$  能与  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、硅酸盐反应生成黄长石、钙镁橄榄石等低熔点化合物，降低灰渣熔化性温度，使黏度降低。

但继续增加灰渣中 MgO 含量，会提高灰渣熔化性温度，降低灰渣性能 [10-11]。

### 2.4 MnO<sub>2</sub> 对灰渣流动性的影响

不同 MnO<sub>2</sub> 添加量的灰渣  $\eta$ -t 曲线见图 7。由图 7 可知，随着 MnO<sub>2</sub> 添加量的增加，灰渣黏度不断降低。灰渣熔化性温度与 MnO<sub>2</sub> 添加量的关系见图 8，由图 8 可知，随着 MnO<sub>2</sub> 添加量的增加，灰渣熔化性温度逐渐降低。未加入 MnO<sub>2</sub> 时，灰渣熔化性温度较高，为 1432℃。当 MnO<sub>2</sub> 的添加量为 2% 时，熔化性温度为 1400℃，降低幅度较大。随着 MnO<sub>2</sub> 的添加量继续增加至 8%，熔化性温度降低至 1366℃。MnO<sub>2</sub> 的适宜添加量为 4%~6%。

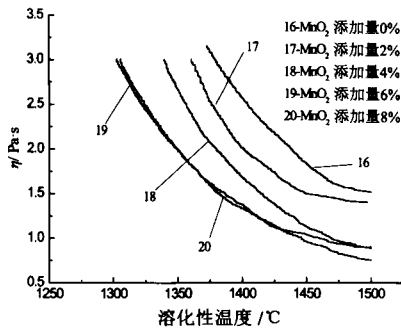


图 7 不同 MnO<sub>2</sub> 添加量的灰渣  $\eta$ -t 曲线  
Fig.7  $\eta$ -t curves of ash with different MnO<sub>2</sub> content

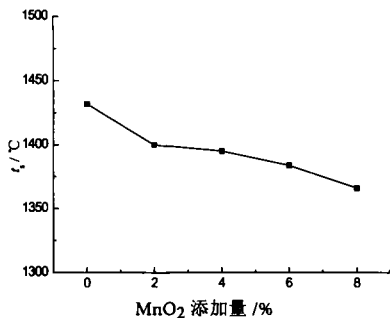


图 8 熔化性温度与 MnO<sub>2</sub> 含量的关系  
Fig.8 Relationship between t<sub>3</sub> and MnO<sub>2</sub> content

Mn 与 Fe 的外层电子排列相近，某些性质也相似，如液态下 Mn 与 Fe 及 MnO 与 FeO 完全互溶，MnO 和 FeO 在炉渣中的作用一致，有利于提高氧势，抑制 TiO<sub>2</sub> 还原，减少高熔点物质生成，从而降低炉渣的熔化性温度。根据炉渣离子结构理论，硅氧键被 MnO 分离出的 O<sup>2-</sup> 离子破坏，简化了灰渣离子团结构，从而导致炉渣黏度降低 [12-13]。

### 2.5 四种添加剂对灰渣流动性影响的比较分析

四种添加剂对黏度的影响对比见图 9。由图 9 可知，随着 MnO<sub>2</sub> 对灰渣黏度的降低作用最显著，降低幅度最大。四种添加剂对灰渣熔化性温度的影响对比见图 10，由图 10 可知，CaF<sub>2</sub> 对灰渣熔化性温度的降低作用最显著，达到 1384℃。其他三种添加剂对灰渣熔化性温度的降低作用差别不大。

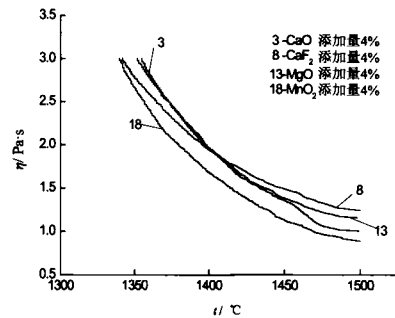


图 9 四种添加剂对黏度的影响对比  
Fig.9 Contrast chart of the influences of four additives on viscosity

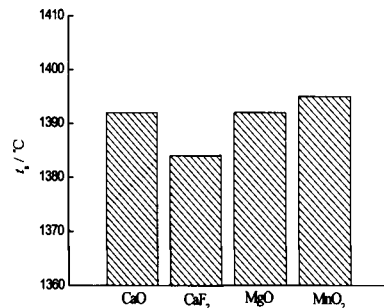


图 10 四种添加剂对熔化性温度的影响对比  
Fig.10 Contrast chart of the influences of four viscosity additives on t<sub>3</sub>

## 3 结论

(1) 随 CaO 添加量的增加，灰渣黏度先降低后升高，灰渣的熔化性温度也先降低后升高。当 CaO 添加量增加至 6% 时，灰渣黏度和熔化性温度都降至最低。综合考虑，适宜添加 CaO 的量为 4%~6%。

(2) 随着 CaF<sub>2</sub> 添加量的增加，灰渣黏度和熔化性温度都随之降低。综合考虑，CaF<sub>2</sub> 对灰渣的稀释效果和造气炉设备的影响，认为适宜添加 CaF<sub>2</sub> 的量为 4% 左右。

(3) 随着 MgO 添加量的增加，灰渣熔化性温度和黏度先降低后升高，在添加量为 6% 时，熔

化性温度和黏度达到最低。适宜添加 MgO 的量为 4%~6%。

(4) 随着 MnO<sub>2</sub> 添加量的增加，灰渣黏度和熔化性温度都降低，当 MnO<sub>2</sub> 添加量高于 6%，灰渣黏度和熔化性温度降低幅度明显变小。适宜添加 MnO<sub>2</sub> 的量为 4%~6%。

(5) 四种添加剂 MnO<sub>2</sub> 对灰渣黏度的降低作用最显著，CaF<sub>2</sub> 对灰渣熔化性温度的降低作用最显著。

### 参考文献：

- [1] 刘长江. 煤气化生产冶金煤气的试验研究 [D]. 唐山：河北理工大学，2008.
- [2] Li Han Xu, Qiu Xiao Sheng, Tang Yong Xin. Ash melting behavior by Fourier transform infrared spectroscopy[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2008,18(2):245-249.
- [3] Insoo Yea, Changkook Ryua, Ja Hyung Koob. Influence of critical viscosity and its temperature on the slag behavior on the wall of an entrained coal gasifier[J]. Applied Thermal Engineering, 2015,87(5):175-184.
- [4] Stanislav V. Vassilev, Kunihiro Kitano, Shohei Takeda, et al. Influence of mineral and chemical composition of coal ashes on their fusibility[J]. Fuel Processing Technology, 1995, 45(1):27-51.
- [5] 李建鹏, 李福民, 喇校帅, 等. 高炉煤气中氢含量对炉料还原的影响 [J]. 钢铁钒钛, 2016, 37(2):102-107.
- [6] 袁海平, 梁钦锋, 刘海峰, 等. CaCO<sub>3</sub> 对煤灰熔融特性和黏温特性影响的研究 [J]. 中国电机工程学报, 2012, 32(20):49-54.
- [7] Hurst HJ. Phase diagram approach to the fluxing effect of additions of CaCO<sub>3</sub> on Australian coal ashes[J]. Energy Fuels, 1996, 10(6) :1215-1219.
- [8] 岑明进, 陈令坤, 肖志新, 等. 萤石对改善高炉高铝渣性能的影响 [J]. 钢铁研究, 2012, 40(3):1-3.
- [9] 李晓红, 赵元秋, 郝志忠, 等. CaF<sub>2</sub> 对高炉炉渣性能影响的研究 [J]. 内蒙古科技大学学报, 2008, 27(1):19-22.
- [10] 茅沈栋, 杜屏. 降低 MgO 含量对高炉渣黏度和熔化性温度的影响 [J]. 钢铁研究学报, 2015, 27(9):33-38.
- [11] 范浩杰, 何柯佳, 刘俊杰, 等. 镁基助熔剂对高灰熔点煤灰熔融影响的机理 [J]. 动力工程学报, 2015, 32(1):19-23.
- [12] 曲彦平, 杜鹤桂. 含 MnO 高炉型钛渣表面黏度和体相黏度的测定 [J]. 四川冶金, 1997(1):22-24.
- [13] 刘然, 张欣媛, 张淑会, 等. 添加剂对高铝中钛型高炉渣黏度及熔化性温度的影响 [J]. 钢铁研究学报, 2014, 26(10):9-14.

## Investigation on Effect of Several Additives on the fluidity of slag

Liu Xiaojie<sup>1</sup>, Lan Chenchen<sup>2</sup>, Zhu Ertao<sup>1</sup>, Lü Qing<sup>1</sup>, Zhang Shuhui<sup>1</sup>

(1. College of Metallurgy & Energy, Ministry of Education Key Laboratory of Modern Metallurgy Technology, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China;

2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China)

**Abstract:** In order to realize the normal running of the gas furnace and slag removal with liquid, the effects of additives CaO, MgO, CaF<sub>2</sub> and MnO<sub>2</sub> on the viscosity and melting temperature of slag were studied by RTW melting point physical property tester. The results show that with the increase of CaO addition, the viscosity and melting temperature of slag decrease first and then increase. When the addition amount of CaO is 6%, the slag has the best fluidity, and the suitable CaO addition amount is 4%~6%; The viscosity and melting temperature of slag decrease with the increase of CaF<sub>2</sub> addition. Considering the influence of CaF<sub>2</sub> on the gas furnace, it is considered that the suitable addition amount of CaF<sub>2</sub> is about 4%. With the increase of MgO addition amount, the melting temperature and viscosity of slag decrease first and then increase. When the addition amount of MgO is 6%, the slag has the best fluidity. and the suitable addition amount of MgO is 4%~6%. The viscosity and melting temperature of slag decrease with the increase of MnO<sub>2</sub> addition. When the addition amount of MnO<sub>2</sub> is higher than 6%, the improvement of slag fluidity is small, and the suitable addition amount of MnO<sub>2</sub> is 4%~6%. Among the four additives, MnO<sub>2</sub> plays the most significant role in reducing ash viscosity, and CaF<sub>2</sub> plays the most significant role in lowering the melting temperature.

**Keywords:** Slag; Additives; Viscosity; Melting temperature; Gas furnace