

胶泥对三种高熔点煤灰熔融特性的影响因素

高巍¹, 王嘉伟²

(1. 山西铁道职业技术学院, 山西 太原 030013;
2. 山西大学 环境与资源学院, 山西 太原 030006)

摘要: 煤炭作为我国主要的能源, 在国民经济的发展中起着重要作用, 为便于工业化操作, 降低高灰熔点煤的温度是非常必要的。选择了熔点较低的胶泥, 按一定的配比加入三种高熔点煤(大同煤、准东煤和长平煤)中, 探究胶泥对高灰熔点煤灰熔融特性的影响。结果表明, 胶泥可以降低三种高熔点煤的灰熔点, 但三种煤灰熔融温度降低程度与胶泥的含量不呈线性关系。胶泥对三种煤灰熔融温度降低的效果呈现: 大同>准东>长平; 胶泥降低灰熔点主要因为胶泥中的碱性氧化物含量高, 酸性氧化物含量低, 易与氧结合, 相反碱性离子的离子势低, 降低多聚物的聚集, 从而降低了灰熔点。

关键词: 灰熔融特性; 胶泥; 影响

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.03.027

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2022)03-0154-04

能源是国家经济稳定和发展的基石。目前我国是世界上少数几个以煤炭为主要能源的国家之一, 煤炭生产和消费均占世界首位。在我国, 煤炭不仅是燃料动力的主要来源, 也是重要的化工原料和民用能源, 并已成为重要的出口创汇商品。“富煤贫油少气”的能源资源结构及我国经济发展的现状, 决定了我国能源供给在一个相当长的时间内仍然将以煤炭为主^[1]。因此, 寻求解决煤质特性和高效节能利用对确保我国国民经济和社会持续健康发展具有十分重要的战略意义^[2]。

目前大多数研究者普遍认为煤灰熔点由煤灰中残留的炭、二氧化硅、三氧化二铝、三氧化二铁、氧化钠和氧化钾的含量决定, 随着煤灰成分的差异有所不同^[3]。煤燃烧时无机物质发生了复杂的转化, 虽然在煤灰组成与结渣性之间并无明确的关系, 但在实践中发现, 灰渣中的某些化学元素能大大强化结渣现象^[4]。其中个别物质由于熔点低, 在低温下已熔化和蒸发, 然后冷凝在温度较低的炉膛壁上, 形成结渣的原生层。这些说明煤灰的结渣性不仅取决于煤灰中的各种化学成分的含量, 同时也在一定程度上取决于各物质自身的熔点温度。

煤灰的组成通常以氧化物的形式来表示, 主要分为碱性氧化物, 酸性氧化物, 酸性氧化物会提高煤的灰熔点, 含量越高, 熔点越高, 相反碱性氧化物会降低煤的灰熔点^[5-6]。国内外许多学者对降低高熔点煤的研究已经发明一些方法^[7-8], 但在使用过程中存在不足, 如添加工业助熔剂, 其成本较高; 目前我国煤化工较为发达, 工业废料占据了很大比重, 严重污染环境。因此选择含碱性氧化物含量高的工业废料胶泥来降低煤的灰熔点, 这不仅充分利用了工业废料, 还满足了国家关于绿色、环保和可持续发展理念。因此, 本论文选择将胶泥加入三种高熔点煤中, 探究其对灰熔融特性的影响。

1 原料与方法

1.1 原料

大同煤(DT)、准东煤(ZD)和长平煤(CP)均来自其产地, 胶泥、糊精, AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 高速万能粉碎机, FW-1000, 天津泰斯特仪器有限公司; X射线荧光仪, XRF-1800, 日本岛津; 智能灰熔点测试仪, ALHR-2, 常州市奥联科技有限公司。

收稿日期: 2020-03-20

基金项目: 固废资源化利用与生态修复技术开发, 山西大地环境投资控股有限公司资助(228023901039)

作者简介: 高巍(1987-), 女, 讲师, 硕士, 主要研究方向为煤质分析检验, 煤矸石制备沸石复合材料处理工业废水。

1.2 方法

1.2.1 工业分析

对DT、ZD和CP进行水分 (M_{ad})，灰分 (A_{ad})，挥发分 (V_{ad}) 和固定碳 (FC_{ad}) 工业分析。

1.2.2 灰化学成分分析

分别测定DT和ZD和CP的煤灰化学组成。

1.2.3 配比

将质量分数分别为6%、12%、18%、24%、30%的胶泥添加到DT和ZD和CP煤灰中。

1.2.4 灰熔点测试

分别对添加胶泥后的DT和ZD和CP煤灰进行灰熔点测定，记录其DT（变形温度）、ST（软化温度）、HT（半球温度）和FT（流动温度）。

2 分析与讨论

2.1 煤的工业分析

对DT、ZD和CP进行水分 (M_{ad})，灰分 (A_{ad})，挥发分 (V_{ad}) 和固定碳 (FC_{ad}) 工业分析，其结果见表1。由表1可知，CP煤的挥发分比DT和ZD的低，因此可判断为无烟煤。而DT和ZD的挥发分高，灰分低，可判断为烟煤。

表1 原煤的工业分析/%

样品	M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}
CP	2.47	15.75	6.10	75.37
DT	0.47	8.07	24.49	69.01
ZD	0.32	9.82	21.99	66.47

2.2 化学成分分析

采用XRF-1800智能灰熔点测试仪分别测定DT、ZD和CP的煤灰化学组成。其结果见表2。由表2可以发现DT、ZD和CP的煤灰熔融温度较高，属于高熔点煤 ($DT > 1410^{\circ}C$)，而胶泥的流动温度低。

采用日本岛津XRF-1800的X射线荧光仪对DT、ZD、CP和胶泥进行化学成分分析，其结果见表3。由表3可知，胶泥的碱性氧化物的含量>

表2 胶泥与原煤灰熔融温度/ $^{\circ}C$

样品	DT	ST	HT	FT
CP	>1500	>1500	>1500	>1500
DT	1410	>1410	>1410	>1410
ZD	1430	>1430	>1430	>1430
胶泥	1123	1130	1144	1221

24%，比DT、ZD、CP三种高灰熔点煤的碱性氧化物的含量高。同时DT、ZD、CP煤灰中的酸性氧化物含量 (SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2) 高达84.49%，81.83%，80.17%，其远远大于碱性氧化物 (Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O) 含量。一般情况下，酸性氧化物含量越高，煤灰熔融温度越高，而碱性氧化物含量越高，煤灰熔融温度越低。酸碱比、硅比越小，硅铝比越高煤灰熔融温度越低。因为三种煤的酸性氧化物 (SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2) 含量很高，其熔点高，同时因为酸碱比和硅比为：CP>DT>ZD>胶泥；硅铝比为：胶泥>DT>ZD>CP，所以三种煤的灰熔点大小为：CP>DT>ZD>胶泥。

2.3 胶泥对煤灰熔融特性的影响

2.3.1 对CP煤灰熔融特性的影响

实验研究了胶泥对CP煤灰熔融特性影响，其结果见图1。由图1可以看出，随着胶泥含量的增加，CP的灰熔融温度缓慢下降，降低结果不明显，当胶泥的添加量达到30%用量时，CP煤灰熔融温度出现明显的降低，此时FT仍在1450 $^{\circ}C$ ，表明，要想使其流动温度达到1380 $^{\circ}C$ ，胶泥含量应大于30%。从图1中还可以得出，温度下降与胶泥添加量不呈线性关系。

表4为胶泥和CP的主要的酸碱氧化物含量。由表4看出碱性氧化物的含量胶泥大于CP，酸性氧化物的含量胶泥小于CP。因此胶泥的熔点低于CP。先加入6%的胶泥时，CP的熔点降低的不明显，随着胶泥加入量的增加，CP中的碱性氧化物的含量相对增多，而酸性氧化物的含量相对减少，即酸碱比降低，因此CP的灰熔融特性降低。

2.3.2 对ZD煤灰熔融特性的影响

实验研究了胶泥对ZD煤灰熔融特性影响，其

表3 胶泥与原煤灰的化学组成分析/%

样品	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	SO_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	酸碱比	硅铝比	硅比
CP	49.48	33.45	1.17	2.57	4.78	3.36	0.97	1.12	1.10	0.42	7.34	1.78	84.14
DT	47.24	31.78	1.34	2.07	4.47	4.14	1.02	1.10	1.01	0.43	6.49	1.49	83.14
ZD	41.49	34.39	1.68	5.47	4.89	5.22	1.54	0.47	1.85	0.59	6.49	1.73	77.81
胶泥	45.49	15.75	0.84	0.12	6.79	9.45	2.66	2.07	0.99	0.37	2.48	2.89	70.46

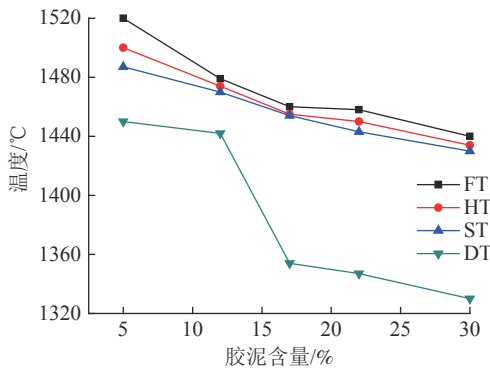


图1 胶泥对 CP 煤灰熔融特性影响
Fig.1 Effect of mortar on the fusion characteristics of CP coal ash

表4 胶泥与 CP 主要酸碱氧化物的总含量/%
Table 4 Total content of main acid-base oxides of cement and CP

样品	A	B
胶泥	19.17	60.43
CP	9.44	82.85

B= Al₂O₃、SiO₂、MgO; A= Fe₂O₃、CaO

结果见图2。由图2可以看出，随着胶泥含量的增加，ZD的灰熔融温度缓慢下降，降低结果不明显，当胶泥的添加量达到30%时，ZD煤灰熔融温度出现明显的降低，此时FT仍在1400℃以上，满足了汽化炉关于排渣技术中操作温度。从图中还可以得出，温度下降与胶泥添加量不呈线性关系。

表5是从酸碱比来分析胶泥与原煤灰的关系。由表5可以看出，胶泥中的碱性氧化物远远高于准东煤的含量。随着加入胶泥的含量增加，ZD煤灰中的碱性氧化物含量增加，即酸碱比减小，所以ZD煤的灰熔点降低。

胶泥中的Fe₂O₃含量对ZD的灰熔融特性影响较大，ZD煤灰中的矿物质主要为石英，赤铁矿还

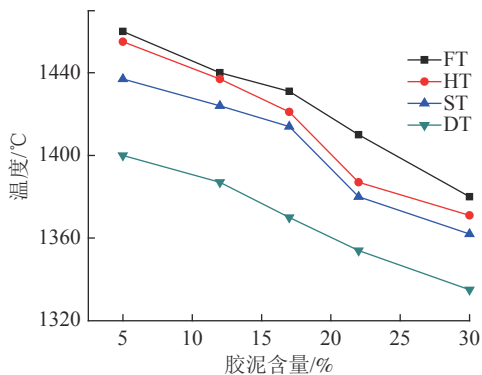


图2 胶泥对 ZD 煤灰熔融特性的影响
Fig.2 Effect of cement on the melting characteristics of ZD coal ash

表5 胶泥与原煤灰的主要酸碱氧化物的总含量/%
Table 5 Total content of main acid-base oxides of cement and raw coal ash

样品	A	B
胶泥	19.41	60.28
ZD	9.48	77.78

A=Al₂O₃、SiO₂ ; B= Fe₂O₃、CaO、MgO

有少量的硬石膏，随着温度的升高，硬石膏和石英在逐渐减少，同时生成了莫来石，Fe₂O₃在还原性气氛下生成了FeO，在高温下，FeO与ZD煤灰中的硅酸盐反应并生成铁橄榄石(Fe₂SiO₄)和铁尖晶石(Fe₂Al₂O₄)等低共熔，因此，加入胶泥后，因为Fe₂O₃的含量增高，所以胶泥能够降低ZD煤灰的熔融特性。胶泥中的MgO会与一些铝硅酸盐矿物质反应，生成钙镁橄榄石，镁铝石，镁橄榄石和堇青石等低共熔物，也会导致ZD煤灰熔点降低。

2.3.3 对DT煤灰熔融特性的影响

实验研究了胶泥对DT煤灰熔融特性影响，其结果见图3。由图3可知，随着胶泥含量的加入，DT灰熔融温度缓慢下降，降低结果不明显，这大概的原因是胶泥的加入使得DT煤灰的灰成分中的酸碱比下降，导致DT煤的灰熔融温度的下降。因为胶泥中的碱性氧化物含量高，Al₂O₃和碱性氧化物会生成各种低共熔物，降低Al-O的骨架作用，从而降低煤的灰熔点。Si-O键既有共价键也有离子键，而碱性氧化物中，碱金属离子与氧主要是离子键，离子键的键能比共价键的键能弱的多，因此当碱性氧化物含量高时，在高温下，会提供更多的氧原子，然后Si会把氧吸到自己周围，形成一种低聚物，从而降低灰熔点。当胶泥的加入量达到6%时，DT的FT温度已经降到1330℃，符合了煤气化技术中的操作温度。

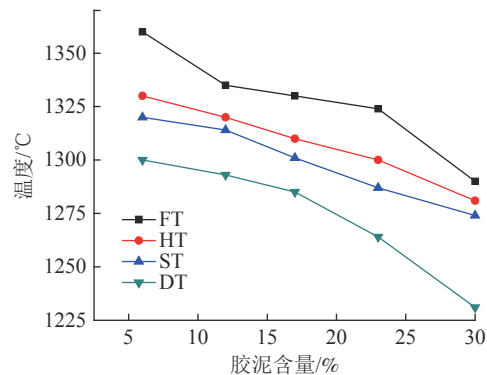


图3 胶泥对 DT 煤灰熔融特性的影响
Fig.3 Effect of cement on the melting characteristics of DT coal ash

3 结 论

大同煤、准东煤和长平煤三种高熔点煤的酸碱比高，胶泥的加入能够有效的降低高熔点煤的熔点。研究表明胶泥中主要的碱性氧化物为 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO ，因为胶泥的加入，碱性氧化物 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 的含量增加，会生成铁尖晶石、铁橄榄石等含铁低共熔物，生成钙长石和钙黄长石等含钙低共熔物，还会生成钙镁橄榄石、镁铝石、镁橄榄石等含镁低共熔物，所以胶泥能降低高灰熔点煤的熔点。三种煤的灰熔融特性的调控效果为 $\text{CP}>\text{DT}>\text{ZD}$ 。

参考文献：

- [1] 于志浩, 金晶, 张瑞璞, 等. 白云石添加剂对稻秆灰熔融特性及固钾能力的影响[J]. *燃料化学学报*, 2020(7):795-803.
YU Z H, JIN J, ZHANG R P, et al. Effect of dolomite additives on the melting characteristics of rice straw ash and potassium fixation[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2020(7):795-803.
- [2] Liang W, Wang G W, Ning X J, et al. Effect of CaO mineral change on coal ash melting characteristics[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2020, 93(2):642-648.
- [3] 王芳杰, 唐玉林, 夏国富, 等. 配煤煤灰熔融特性模拟研究[J]. *洁净煤技术*, 2019, 25(4):59-64.

WANG F J, TANG Y L, XIA G F, et al. Simulation study on ash fusion characteristics of coal blending[J]. *Clean Coal Technology*, 2019, 25(4):59-64.

[4] 陆宏权, 李寒旭, 马飞, 等. 钙基助熔剂对煤灰熔融性影响及熔融机理研究[J]. *煤炭科学技术*, 2011, 39(2):111-114.

LU H Q, LI H X, MA F, et al. Influence of calcium-based flux on coal ash melting and melting mechanism[J]. *Coal Science and Technology*, 2011, 39(2):111-114.

[5] James C, David R, James M Roberts. Petrology and minor element chemistry of combustion by-products from the co-combustion of coal, tire-derived fuel, and petroleum coke at a western Kentucky cyclone-fired unit[J]. *Fuel Processing Technology*, 2001, 74(2): 74-85.

[6] Fan C, Guo S M, Jin H. Study on coal gasification in supercritical water fluidized bed and exploration of complete gasification under mild temperature condition[J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 21(3):78-83.

[7] 赵瑞, 李寒旭, 钱宁波, 等. 铁钙比对煤灰熔融特性的影响[J]. *应用化工*, 2015, 44(1):4-7.

ZHAO R, LI H X, QIAN N B, et al. Effect of iron to calcium ratio on the fusion characteristics of coal ash[J]. *Applied Chemical Industry*, 2015, 44(1):4-7.

[8] 张文玲. 烧结法赤泥对晋城无烟煤灰熔融特性的影响[J]. *矿产综合利用*, 2018(6):111-115.

ZHANG W L. Effect of sintering red mud on the ash melting characteristics of Jincheng anthracite[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018(6):111-115.

Research on Influence Factors of Cement on the Melting Characteristics of High Melting Point Coal Ash

Gao Wei¹, Wang Jiawei²

(1. Shanxi Railway Vocational and Technical College, Taiyuan, Shanxi, China; 2. College of Environment and Resources, Shanxi University, Taiyuan, Shanxi, China)

Abstract: As the main energy source in our country, coal plays an important role in the development of the national economy. In order to facilitate industrial operation, it is necessary to reduce the temperature of coal with high ash melting point. The cement with a lower melting point was selected, and three high-melting coals (Datong, Zhundong, and Changping) were added according to a certain ratio to explore the effect of the cement on the ash melting characteristics of the high-ash-melting coal. The results show that the mortar can reduce the ash melting point of the three high-melting coals, but the degree of reduction in the melting temperature of the three coal ash is not linearly related to the content of the mortar. The effect of mortar on reducing the melting temperature of three kinds of coal ash is presented: Datong> Zhundong> Changping; the lower ash melting point of mortar is mainly due to the high content of alkaline oxides in the mortar and low content of acidic oxides, which are easy to combine with oxygen. On the contrary, alkali The ion potential of the sex ions is low, which reduces the aggregation of polymers, thereby lowering the ash melting point.

Keywords: Ash melting characteristics; Cement; Influence