

添加剂对准东煤灰熔融特性的影响

赵庆庆¹, 代纪邦², 金 晶¹, 程智海³, 钟程鹏¹

(1. 上海理工大学 能源与动力工程学院, 上海 200093;
2. 中国船舶重工集团公司第 711 研究所, 上海 201108; 3. 上海发电设备成套设计研究院, 上海 200240)

摘要: 以 4 种典型的准东煤为煤样, 利用 $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 三元系统相图分析了准东煤结渣倾向性的变化, 并采用灰熔融温度测试仪研究煤灰化学成分和灰熔融性的关系, 寻求提高准东煤灰熔融温度的方法. 结果表明, 根据三元相图的灰熔融性趋势, 预测添加适量的氧化物添加剂可以提高煤灰的熔融温度, 并通过试验进行验证. 发现神华煤分别添加 5% 的 CaO 和 5% 的 Al_2O_3 , 可以显著地提高煤灰熔融温度; SiO_2 对准东煤灰熔点的影响具有两面性. 研究结果为准东煤的实际工业应用提供了理论依据, 考虑到经济性, 电厂、工业锅炉可以添加石英砂、高矾土、石灰石的混合物, 使其更好地解决准东煤问题.

关键词: 准东煤; 化学成分; 灰熔融性; 三元相图; 添加剂
中图分类号: TK 16; TQ 511.1 **文献标志码:** A

Effects of Additives on Zhundong Coal Ash Melting Characteristics

ZHAO Qing-qing¹, DAI Ji-bang², JIN Jing¹, CEHNG Zhi-hai³, ZHONG Cheng-peng¹

(1. School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;
2. CSIC Shanghai Marine Diesel Research Institute, Shanghai 201108, China;
3. Shanghai Power Equipment Research Institute, Shanghai 200240, China)

Abstract: In order to improve Zhundong coal's ash melting point, four kinds of typical Zhundong coal were taken as coal samples. By using three-element phase diagram of $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, the variation of slagging tendency of Zhundong coal was analyzed, and the relationship between chemical composition and ash melting was investigated by using an ash melting point tester. The results show that, based on the ash melting trend in three-element phase diagram, the addition of right amount of oxide additives can improve the ash melting temperature. Experiments show that Shenhua coal with the addition of 5% of CaO and 5% of Al_2O_3 can significantly improve the ash melting temperature. The effect of SiO_2 on ash fusion temperature has dual character. The study provides theoretical basis for the practical industrial application of Zhundong coal. Considering from the aspects of economy, power plants and industrial boilers, a mixture of quartzsand, limestone, high alumina can be added to better address Zhundong coal issues.

收稿日期: 2013-10-25
基金项目: 上海市科委基础研究重点资助项目(14JC1404800); 上海理工大学国家级培育项目(13XGM09)
第一作者: 赵庆庆(1990-), 男, 硕士研究生. 研究方向: 清洁燃烧技术. E-mail: zqhl900415@163.com
通讯作者: 金 晶(1963-), 女, 教授. 研究方向: 清洁燃烧技术. E-mail: alicejin001@163.com

Key words: *Zhundong coal; chemical composition; ash melting; three-element phase diagram; additives*

新疆准东煤田是我国新发现的储量丰富的煤矿,预测储量达到3 900亿t,是我国最大的整装煤田.以我国现在煤炭年消耗量计算,准东煤田可供我国使用100年之久^[1].虽然准东煤储量巨大,露天煤矿开采及就地使用运输成本低,但根据对准东煤特性的应用发现,准东煤由于成煤时间及地理条件的影响,有很强的结渣沾污特性,导致锅炉结渣沾污严重,经常被迫停炉整修,不但锅炉效率下降,造成巨大的经济损失,而且形成极大的锅炉运行安全隐患.

众所周知,灰熔融温度是煤燃烧利用的一项重要指标,与煤的结渣沾污特性有很强的关联性.灰熔融温度与煤灰中的物质组成、矿物成分、周围气氛有很大的关系.刘勇晶等^[2]对神木西沟煤进行研究,得出提高灰熔融温度的最佳方法,即添加Al₂O₃,CaO和SiO₂.贾明生等^[3]论述表明,煤灰的化学组成和矿物质类别明显影响煤灰的熔融特性,添加耐溶剂可以控制煤的灰熔融性温度,Al₂O₃,CaO和SiO₂对灰熔融温度有显著的影响.刘文胜等^[4]对煤进行结渣特性试验,发现钙长石、莫来石、氧化硅对燃煤的结渣倾向性有显著影响.但针对准东煤灰成分综合因素对灰熔融温度影响的系统研究尚未见报道.本研究将三元相图的理论分析与添加剂对灰熔融温度变化的试验结果相结合,研究提高准东煤灰熔融温度的方法,为解决准东煤结渣沾污问题奠定基础.

以4种准东煤(神华、宜化、天隆、大成)为煤样,

根据煤灰成分,运用SiO₂-CaO-Al₂O₃三元系统相图,找到准东煤灰组成分布区域,分析准东煤结渣倾向性的变化.根据图形走势,为了将准东煤灰引导至更高熔点的矿物质区域,依次在煤中添加不同比例的Al₂O₃,CaO和SiO₂,并测得灰熔融温度的变化规律.试验获得最佳的添加剂配比,为实际工程中燃烧准东煤时添加高矾土、石英砂、石灰石的比例提供理论依据,从而寻求解决准东煤结渣沾污的有效途径.

1 试验方法及工况

1.1 试验方法

本试验中研究的典型准东煤为:神华煤、天隆煤、宜化煤、大成煤;添加剂为Al₂O₃,CaO,SiO₂(高纯度晶体粉末).4种准东煤的工业分析及发热量见表1,其灰成分见表2.采用友欣公司的灰熔融温度测试仪进行灰熔融特性研究.

表 1 准东煤的工业分析及发热量
Tab.1 Proximate analysis of Zhundong coal and its calorific value

样品	工业分析/%				Q _{net,ar} / (MJ·kg ⁻¹)
	M _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	FC _{ad}	
神华	6.13	4.23	28.92	60.72	20.935
天隆	7.14	4.09	29.83	58.94	22.028
宜化	6.70	5.10	29.88	58.32	22.910
大成	6.81	5.63	27.31	60.25	21.403

表 2 试验煤样灰成分
Tab.2 Ash composition of coal samples

样品	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	DT	ST	HT	FT
神华	26.96	7.71	7.66	22.85	9.01	3.90	0.51	20.15	1 152	1 201	1 211	1 220
天隆	14.67	4.63	10.06	33.26	8.24	4.05	0.56	23.68	1 153	1 175	1 292	1 305
宜化	9.02	4.70	7.71	43.94	10.26	6.33	1.10	15.59	1 195	1 238	1 243	1 246
大成	16.54	5.59	25.10	20.35	5.70	3.15	0.51	23.73	1 193	1 272	1 302	1 304

1.2 试验工况

首先分别测定4种准东煤的灰熔融温度(变形温度DT、软化温度ST、半球温度HT、流动温度FT),并依次按1%,3%,4%,5%的比例添加Al₂O₃,CaO,SiO₂,分别测得准东煤在不同比例添加剂时的灰熔融温度.

2 试验结果及分析

2.1 准东煤灰特性

我国主要煤种煤灰中Na含量为0.5%~2.5%,SO₃含量小于15%,Al含量为20%~35%,

Si 含量为 44%~56%。由表 2 分析得知,本研究中的多数准东煤中 Na 和 SO_3 含量较高,Al 和 Si 含量较低。Na 在炉内易于挥发,并与 SO_3 反应,生成硫酸钠,会导致煤灰具有很强的粘性,引起严重的沾污结焦以及高温腐蚀^[5-6]。 SO_3 含量高会导致煤灰反应活性强,煤灰吸附性强。Al 和 Si 含量比较低,通常会使准东煤的灰熔融温度变得较低。

2.2 应用三元相图分析煤灰结渣倾向性

图 1 为 $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 三元系统相图,图中 C 指 CaO;A 指 Al_2O_3 ;S 指 SiO_2 ;下标为单物质所含

元素的量,例如 C_2S 为 Ca_2SiO_4 。应用三元系统相图对 4 种准东煤进行分析,得到 4 种煤灰的物质分布区域。

$\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 三元系统相图中二元矿物质有:CS(熔点 1 544 °C)、 C_2S (熔点 2 130 °C)、 C_3S (熔点 2 150 °C)、CA(熔点 1 600 °C)、 CA_2 (熔点 1 762 °C)、 A_3S_2 (熔点,1 880 °C);三元化合物:钙长石 CAS_2 (熔点 1 553 °C)、钙黄长石 C_2AS (熔点 1 553 °C);纯组分物质:CaO(熔点 2 570 °C)、 Al_2O_3 (熔点 2 045 °C)、 SiO_2 (熔点 1 723 °C)^[7]。

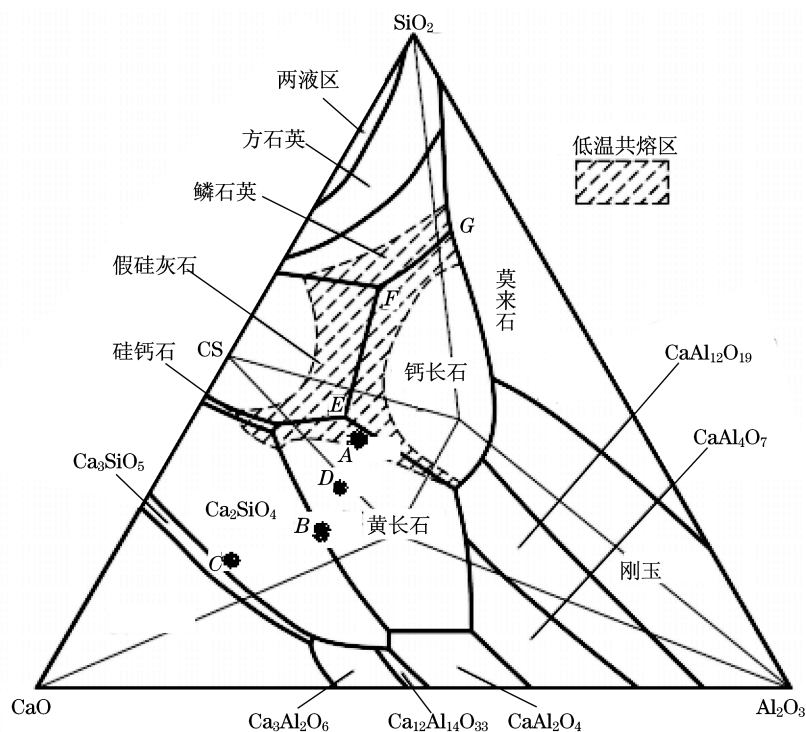


图 1 $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 三元系统相图

Fig.1 Three-element phase diagram of $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

图 1 中 A, B, C, D 4 点分别表示神华、天隆、宜化、大成煤灰组成分布点。可见,神华煤灰组成点位于低温共熔区、钙长石、钙黄长石区域内,其结渣性强。添加 SiO_2 会使煤灰继续停留在低温共熔区;添加 CaO, CaO 易与莫来石反应生成钙长石^[8],使灰熔融温度降低,但 CaO 较多时,将其向 C_2S 方向引导,可以远离低温共熔区,灰熔融温度升高;添加 Al_2O_3 ,煤灰会先经过低温共熔区,再进入刚玉区域,提高灰熔融温度。故神华煤添加剂应以 CaO 和 Al_2O_3 为主。

天隆煤灰组成点位于钙黄长石与硅酸钙区域。加入少量 SiO_2 ,生成硅酸钙,显著提高灰熔融温度, SiO_2 加入量较多时,则会使煤灰进入低温共熔区,

降低灰熔融温度;加入 Al_2O_3 ,煤灰会生成 CA_{12} 和 CA_4 等高熔点物质;添加 CaO,天隆煤本身含有 CaO 较多,则会向硅酸钙、方钙石方向发展,提高灰熔融温度。故天隆煤添加剂应以少量 SiO_2 , CaO 和 Al_2O_3 为主。

宜化煤灰组成点位于硅酸钙、 C_3S 和方钙石区域,故宜化煤灰熔融温度较高。添加 SiO_2 ,一部分会与 CaO 生成硅酸钙,一部分煤灰会向低温共熔区、钙黄长石区靠近,灰熔融温度会下降;添加 Al_2O_3 ,会生成钙黄长石和 CA_4 ,所以灰熔融温度会有波动性上升;添加 CaO,宜化煤含 CaO 较多,则会向方钙石方向发展,提高灰熔融温度。故宜化煤添加剂应以 CaO 和 Al_2O_3 为主。

大成煤灰组成点位于钙黄长石区域,靠近低温共熔区.添加 SiO_2 ,煤灰靠近低温共熔区,灰熔融温度下降;添加 Al_2O_3 ,煤灰进入刚玉区域,灰熔融温度上升;添加 CaO ,煤灰进入硅酸钙区域,灰熔融温度上升.故大成煤添加剂应以 CaO 和 Al_2O_3 为主.

煤灰是一个复杂的混合物,影响灰熔融温度变化的因素非常多,其中还有 Fe_2O_3 , MgO 和 Na_2O 的影响.准东煤含 Na 比较多,含 Fe_2O_3 也相对比较多,这样会导致准东煤的灰熔融温度比较低.此外,要合理地利用三元相图,对准东煤灰熔融性进行预测,在煤中合理地加入添加剂,以提高准东煤灰熔融温度,解决沾污结焦问题.

2.3 灰熔融特性分析

根据三元相图灰组成分布区域的分析,对神华、宜化、天隆、大成煤灰添加添加剂,并测得其灰熔融温度变化数据.灰熔融温度一般以软化温度 ST 的变化规律为主.

2.3.1 添加 SiO_2 对灰熔融温度的影响

添加 SiO_2 时,准东煤灰熔融温度变化情况如图 2 所示,其灰熔融温度呈现很强的不确定性,但随着 SiO_2 总量的增加,煤灰熔融温度呈现下降的趋势.从 SiO_2 特性分析可知, SiO_2 主要以非晶体形式存在,很难确定其对灰熔融特性的影响.但当 SiO_2 含量达到一定多时, SiO_2 会形成无定型玻璃态^[3],降低灰熔融温度.从化合物的角度分析, SiO_2 会与 Al_2O_3 在 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 时反应,生成莫来石(熔点 $1\ 810\ ^\circ\text{C}$),提高灰熔融温度.另一方面,一部分无定形态的 SiO_2 会与少量的 K , Ca , Na 等形成新的长石类矿物质,如钙长石、钾钠长石等,但是它们极不稳定,容易发生转化,温度高于 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 时,会发生熔融^[9-10].

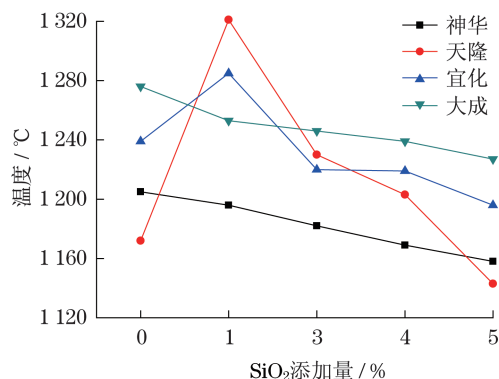


图 2 添加 SiO_2 时灰熔融温度的变化

Fig.2 Changing of ash melting temperature with adding SiO_2

分析准东煤灰熔融温度可知,神华、大成煤在添加 SiO_2 时,呈现灰熔融温度下降的趋势;天隆、宜化煤在 SiO_2 达到 1% 时,灰熔融温度达到最大值,而后呈现下降趋势,这与三元相图分析一致.根据试验数据分析可知,神华、大成煤不易添加 SiO_2 ,天隆、宜化煤添加 SiO_2 的最佳比例均为 1%.

2.3.2 添加 CaO 对灰熔融温度的影响

添加 CaO 时,准东煤灰熔融温度变化情况如图 3 所示,随着 CaO 含量的增加,灰熔融温度呈先降后升的趋势.

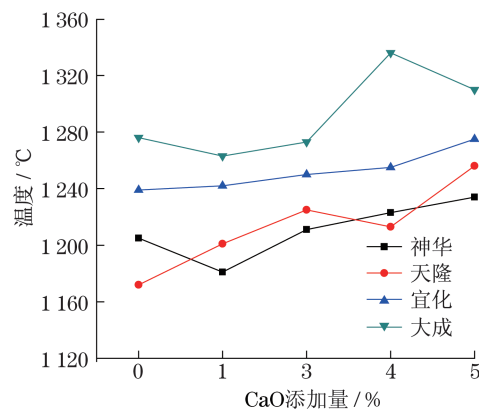
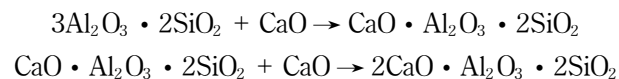


图 3 添加 CaO 时灰熔融温度的变化

Fig.3 Changing of ash melting temperature with adding CaO

由准东煤灰分析可知,其煤灰中 CaO 含量比较高,这具有两面性.加入少量 CaO 时,其与莫来石等高熔点的化合物生成低熔点的钙长石类易熔物,使熔点降低.主要反应如下^[11]:



随着 CaO 加入量的增加,灰熔融温度上升,是由于 CaO 本身具有很高的熔点, CaO 作为高熔融晶体提高整体灰熔融温度.当煤灰中 CaO 含量过高时, CaO 会与 SiO_2 发生反应,生成正硅酸钙(熔点 $2\ 130\ ^\circ\text{C}$).由于准东煤中 CaO 含量本身比较高,尤其宜化煤,故其熔点比较高. CaO 又易于与 SO_3 发生反应,生成硫酸钙等硫酸盐,形成有黏附特性的熔融体,黏附在受热面,并不断吸附煤灰,进一步加深了结焦沾污问题.

神华煤在添加 1% 的 CaO 时,灰熔融温度达到最低点,而后灰熔融温度上升,这与其煤灰中 SiO_2 和 Al_2O_3 的含量有很大关系.天隆、宜化、大成煤都体现了随着 CaO 含量的增加,灰熔融温度呈现上升趋势,这与 3 种煤的硅铝比、 Si 含量有关.根据试验

数据分析可知,神华、天隆、宜化、大成煤添加 CaO 的最佳比例依次为 5%,5%,5%,4%.

2.3.3 添加 Al_2O_3 对灰熔融温度的影响

由准东煤的灰成分分析可知,其 Al_2O_3 含量在 6%~7% 之间, Al_2O_3 在煤灰中起到骨架的作用,对灰熔融温度有很强的支撑作用.

准东煤添加 Al_2O_3 时的灰熔融温度变化情况如图 4 所示.分析数据可知,神华、宜化煤在添加 1% 的 Al_2O_3 时,灰熔融温度达到最低点,而后稳步上升.这一方面是由于加入少量 Al_2O_3 ,灰组分还在低温共熔区;另一方面,加入的 Al_2O_3 与一部分 SiO_2 , K, Na 等发生反应,生成低熔点的钙长石,导致灰熔融温度下降.但随着 Al_2O_3 含量的上升,其起到骨架作用,并生成莫来石等高熔点物质,对灰熔融温度有很强的支撑作用.天隆、大成煤都随着 Al_2O_3 含量的增加,灰熔融温度稳步上升.根据试验数据分析可知,神华、天隆、宜化、大成煤添加 Al_2O_3 的最佳比例依次为 5%,5%,5%,1%.

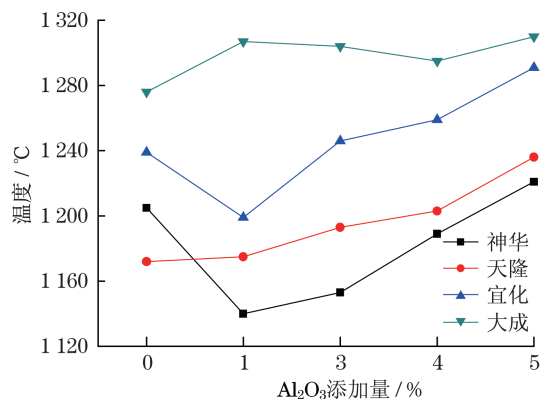


图 4 添加 Al_2O_3 时灰熔融温度的变化

Fig.4 Changing of ash melting temperature with adding Al_2O_3

3 结 论

a. 提高准东煤的灰熔融温度可以添加 SiO_2 , Al_2O_3 和 CaO,但是由以上试验分析可知,提高灰熔融温度需要按照一定的比例,具体要看煤灰中的各物质含量的比例系数,这样会更有利于莫来石的产

生,从而提高灰熔融温度.

b. 神华煤添加 5% 的 CaO 和 5% 的 Al_2O_3 ,可以显著地提高灰熔融温度,提高大约 80 °C,提高比例达到 6%.

c. 考虑到经济性,电厂、工业锅炉可以添加石英砂、高矾土、石灰石的混合物,比例依照准东煤中的矿物质含量确定,以更好地解决准东煤问题.

d. 准东煤的结焦沾污是综合性问题,灰熔融温度只是其中的一部分,要彻底解决该问题,还需从锅炉结构、燃烧状态等方向入手,才能更好地解决准东煤的结焦沾污问题.

参考文献:

- [1] 严陆光,夏训诚,吕绍勤,等.大力推进新疆大规模综合能源基地的发展[J].电力电能新技术,2011,30(1):1-7.
- [2] 刘勇晶,郭延红,刘胜华.煤灰成分对煤灰熔融特性的影响[J].煤炭转化,2013,36(1):68-71.
- [3] 贾明生,张乾熙.影响煤灰熔融性温度的控制因素[J].煤化工,2007,35(3):1-5.
- [4] 刘文胜,杨建国,翁善勇,等.配煤灰渣中矿物质在高温中转变的定量分析及其对结渣的影响[J].燃料化学学报,2012,40(1):15-20.
- [5] 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.
- [6] 杨忠灿,刘家利,姚伟.准东煤灰沾污指标研究[J].洁净煤技术,2013,19(2):81-84.
- [7] 刘文胜,赵虹,杨建国,等.三元相图在配煤结渣特性研究中的应用[J].热力发电,2009,38(10):5-10.
- [8] 李风海,贾建波,黄戒介,等.含钙矿物质对褐煤灰熔融特性的影响研究[J].煤炭转化,2012,35(4):7-10.
- [9] 李宝霞,张济宇.煤灰渣熔融特性的研究进展[J].现代化工,2005,25(5):25-28.
- [10] 张德祥,龙永华,高晋生,等.煤灰中矿物的化学组成与灰熔融性的关系[J].华东理工大学学报,2003,29(6):590-594.
- [11] 许志琴,于戈文,邓蜀平.助熔剂对高灰熔点煤影响的实验研究[J].煤炭转化,2005,28(3):22-25.

(编辑:董 伟)