

DOI: 10.11949/0438-1157.20190140

多元煤灰灰熔点及晶体组成特性研究

苗苗, 孔皓, 张缦, 吴玉新, 杨海瑞, 张建胜

(清华大学能源与动力工程系, 电力系统及发电设备控制和仿真国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 煤在高温下的灰熔点是气化炉安全高效运行的重要参数, 利用灰熔点仪对由 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO 按不同比例组成的氧化物组分进行灰熔点测定, 选取 Si/Al 、 Si+Al 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 CaO 五个关键变量以验证其变化对煤灰熔融特性的影响, 变量变化范围涵盖国内大部分煤灰的范围。采用 Factsage 软件预测了煤灰组分的全液相温度并与灰熔点进行比较。结果表明, 随着 CaO 、 Fe_2O_3 、 Si/Al 含量的增加, 煤灰的灰熔点逐渐降低; 随着 MgO 、 Si+Al 含量的增加, 煤灰的灰熔点逐渐升高, 由 Factsage 计算出的全液相温度总是高于灰熔点 200°C 左右。利用 Factsage 获得各个渣系随温度变化析出晶体的固相比例, 并对模拟结果进行了实验验证, 探究了两者产生差异的原因及不同氧化物组成对各个渣系固相比例所产生的影响。结论为进一步分析多元氧化物体系熔融状态产物及特点奠定了基础, 并对气化炉优化设计运行具有重要意义。

关键词: 相变; 结晶; 煤燃烧; 数值模拟; 灰熔点; Factsage

中图分类号: TQ 54

文献标志码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):

文章编号: 0438-1157 (2019) 08-2909-10



Ash fusion temperature and crystal composition of multi-component coal ash

MIAO Miao, KONG Hao, ZHANG Man, WU Yuxin, YANG Hairui, ZHANG Jiansheng

(Department of Energy and Power Engineering, State Key Laboratory of Control and Simulation of Power System and Generation Equipment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The ash fusion temperature of coal at high temperature is an important parameter for the efficient and safe operation of coal gasifiers. The equipment of ash fusion temperature was used to measure the ash fusion temperatures of the oxide components composed of SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , and CaO with different proportions. Five variables composed of Si/Al , Si+Al , Fe_2O_3 , MgO , and CaO were selected to verify the effect of the change on the coal ash fusing characteristics and the range of variables cover most domestic coal ash. Factsage was used to calculate the liquidus temperature of coal ash components, and to obtain the solid phase ratios of each crystal in each slag system and the simulation results are verified by experiments. With the contents of CaO , Fe_2O_3 and Si/Al increase, the ash fusion temperature gradually decreases while with the content increasing of Si+Al and MgO , the ash fusion temperature of the coal ash gradually increases. The ash fusion temperature varied with the contents of the oxide components and was closely related to the corresponding liquidus temperature, which was always higher than the ash fusion temperature about 200°C . Factsage was also used to predict the crystal compositions of the slag system at different temperatures. It could be concluded that there was no necessary relationship between the transformation of different slag systems with the change of a certain variable, and further analysis was needed for the

收稿日期: 2019-02-21 修回日期: 2019-03-26

通信作者: 张建胜(1972—),男,博士,教授, Zhang-jsh@tsinghua.edu.cn

第一作者: 苗苗(1995—),女,博士研究生, miaom18@mails.tsinghua.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(U1810126)

引用本文: 苗苗, 孔皓, 张缦, 吴玉新, 杨海瑞, 张建胜. 多元煤灰灰熔点及晶体组成特性研究[J]. 化工学报, 2019, 70(8): 2909–2918

Citation: MIAO Miao, KONG Hao, ZHANG Man, WU Yuxin, YANG Hairui, ZHANG Jiansheng. Ash fusion temperature and crystal composition of multi-component coal ash[J]. CIESC Journal, 2019, 70(8): 2909–2918

slag system dominated by a specific factor. In the crystal phase experiment, after the slag was fused, quenching could be performed quickly to maintain the original crystal form at the high temperature. When X-ray diffraction analysis was completed, the precipitation ratios of different crystals at various temperatures could be obtained, which was in good agreement with the simulation results. The differences between the simulation and experimental results were also explored. The effects of different oxide compositions on the slag solidification ratios were investigated. The conclusion of this paper lays a foundation for further analysis of the product and characteristics of the molten state of multi-oxide system, and is of great significance for the optimization design operation of gasifier.

Key words: phase change; crystallization; coal combustion; numerical simulation; ash fusion temperature; Factsage

引 言

中国是以煤炭为主要能源的国家,尽管太阳能、风能、生物质能等新兴能源得到越来越广泛的应用,但煤炭仍然是我国重要的能源与化工原料^[1]。长期以来,我国煤炭资源的利用主要是粗放型^[2],随着环保要求的不断提高,对传统发电方式和现代煤化工产业的安全高效运行提出了越来越高的要求^[3],而煤气化是现代煤化工发展的先导和基础^[4],是我国清洁能源产业化的必然选择。因此,开发和利用清洁高效的煤气化技术,对于优化能源结构、提高能源的有效利用、实现能源的可持续发展具有重要意义^[5]。

气流床气化技术具有煤适应性广、高温高压气化、原料消耗低、碳转化率高、液渣排放和环境友好等优点,已成为当今气化技术大规模发展的方向^[6],但是运行中受热面的结渣问题,成为影响其长期稳定运行的瓶颈。结渣不仅与燃料自身的性质相关,同时也与设备以及运行条件密切相关^[7]。煤中矿物灰在高温气化过程中成为液态渣,在重力作用下沿气化炉壁以熔融状态排出。其中,灰的黏温特性直接决定着气化炉的运行温度,并影响着排渣寿命、耐火砖和熔融灰中固体含量^[8],从而影响整个装置的稳定性能。一般以煤灰的熔融温度为依据来判断某一煤种是否适合气化,同时确定气化炉的最高工作温度。在影响结渣的各种燃料特性中,煤灰的熔融特性是最重要的参数之一,是影响气化炉运行的关键因素,因此研究煤灰的灰熔点和高温下结晶相的组成具有十分重要的意义^[9]。

煤灰是矿物质的复杂混合物,主要由 Al, Ca, Fe, Si, Mg 以及其他次要和微量元素组成。高温下煤灰的熔融行为主要受煤灰化学成分及其相互作用的影响^[10]。目前,已有研究主要探究了灰熔融温度与化学成分之间的相关联系,不同学者对于变量

的选取包括 Si/Al、Si+Al、CaO、Fe₂O₃、MgO、Na₂O、K₂O 等^[11-15]。

通常 SiO₂、Al₂O₃ 等酸性氧化物具有提高煤灰熔融温度的效应,Fe₂O₃、CaO 和 MgO 等碱性氧化物具有降低煤灰熔融温度的效应,但当 CaO 和 MgO 的含量超过一定比例时,反而会使得煤灰的灰熔点升高,由于煤灰的复杂性和多样性,学者们针对煤灰熔融特性的研究结论并不统一^[16-26]。本文通过由影响煤灰特性的五种关键组分出发配灰获得模拟灰渣,灰渣中每个变量的变化范围都基本涵盖国内大多数煤渣的变化范围,同时使得每种关键组分对灰渣熔融特性的影响在实验和模拟结果中都得以体现。

灰熔点与全液相温度存在着密切的联系,使用 Factsage 软件可以计算矿物相组成和全液相温度^[27-29],同时灰的组成成分不仅会影响灰的熔融特性,还会影响高温下矿物之间的相互转变,因此,研究煤灰的组成成分对煤灰的熔融特性及结晶相组成的影响十分必要。

本文重点研究不同金属氧化物体系对灰熔点及晶体组成的影响。实验方面,利用灰熔点仪测量不同金属氧化物渣系的灰熔点,淬冷-X 射线衍射相结合测定不同氧化物体系的晶体组成;理论方面,利用 FactPS 和 FToxid 数据库,采用平衡模块模拟全液相温度及晶体组成。

1 实验材料和方法

1.1 材料

本文使用五种氧化组分进行配灰,分别为 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO 和 CaO,选取 Si/Al、Si+Al、Fe₂O₃、MgO、CaO 五个关键变量以验证其变化对煤灰熔融特性的影响,其变化范围为:Si/Al(1%~4.5%)、Si+Al(40%~70%)、Fe₂O₃(5%~19.1%)、MgO(6.85%~20%)、CaO(5%~20.84%)。实验基于对照原则,采

取一组氧化物组分作为标准,在每个氧化物体系中形成对照,标准灰的选择不应具有特殊性且实验条件下可熔融,标准灰组分及配比如表1所示。配灰时采用电子天平,按照不同比例进行配制,配比完成后使用玛瑙研钵将灰研磨至200 μm 以下,用纯度较高的乙醇在烧杯内进行充分混合,混合完成后放入真空干燥箱,干燥十余小时后装入密封袋备用。

表1 标准灰组分

Table 1 Standard ash component/% (mass)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO
38.37	14.84	19.10	6.85	20.84

灰系组分涵盖大部分国内灰渣的变化范围,标准灰的煤灰比例是我国煤灰种类中较为常见的类型,不具有特殊性,其灰熔点较低,熔融范围为1190~1220 $^{\circ}\text{C}$,实验条件为1500 $^{\circ}\text{C}$,所以标准灰在实验条件下可完全熔融。配比结果如表2所示。

表2 灰系组分

Table 2 Ash components

变量	样品 编号	$\text{SiO}_2/\%$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\%$	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\%$	$\text{MgO}/\%$	$\text{CaO}/\%$	Si/Al	($\text{Si}+\text{Al})/\%$
Si/Al	1.1	26.61	26.6	19.1	6.85	20.84	1	53.21
	1.2	38.37	14.84	19.1	6.85	20.84	2.59	53.21
	1.3	41.39	11.83	19.1	6.85	20.84	3.5	53.21
	1.4	43.54	9.68	19.1	6.85	20.84	4.5	53.21
Si+Al	2.1	28.84	11.16	24.49	8.79	26.73	2.59	40
	2.2	38.37	14.84	19.1	6.85	20.84	2.59	53.21
	2.3	43.27	16.73	16.32	5.86	17.82	2.59	60
	2.4	50.48	19.52	12.24	4.39	13.36	2.59	70
Fe_2O_3	4.1	45.06	17.43	5	8.05	24.47	2.59	50.55
	4.2	42.68	16.51	10	7.62	23.18	2.59	47.89
	4.3	40.31	15.59	15	7.2	21.9	2.59	45.23
	4.4	38.37	14.84	19.1	6.85	20.84	2.59	53.21
MgO	5.1	38.37	14.84	19.1	6.85	20.84	2.59	53.21
	5.2	37.07	14.31	18.48	10	20.14	2.59	51.38
	5.3	35.01	13.52	17.45	15	19.02	2.59	48.53
	5.4	32.95	12.72	16.48	20	17.9	2.59	45.67
CaO	3.1	46.05	17.81	22.92	8.22	5	2.59	63.86
	3.2	43.63	16.78	21.71	7.79	10	2.59	60.5
	3.3	41.2	15.94	20.5	7.36	15	2.59	57.14
	3.4	38.37	14.84	19.1	6.85	20.84	2.59	53.21

1.2 Factsage 软件介绍

Factsage 软件由一系列信息、计算和操作模块组成,能够配比不同化合物、访问经验数据库,通过运行各种模块,可以执行各种各样的热化学计算,

并生成表格、图形和数字等。Factsage 软件是一个基于最小吉布斯函数原理的热力学平衡计算软件,它有一个非常大的化学反应和热力学数据库,不仅包括三十年积累的 CRCT 数据库,还拥有很多其他国际知名数据库^[30]。

Factsage 计算功能非常强大。首先,Factsage 可以在各种约束条件下计算多元多相平衡,并以表格或图形形式输出结果。例如,工业系统中的硫/金属/渣/气/固平衡可以通过 Factsage 非常精确地计算出来;通过选择不同的轴变量,可以得到通用的 N 元相截面;计算平衡或非平衡凝固过程、计算复杂的热平衡等。此外,Factsage 还可以进行相图、电位-pH 图、优势区域的计算和绘制、热力学优化和映射等,由于以上优点,Factsage 得到了更广泛的应用。

本文主要应用其中的平衡模块,平衡模块是 Factsage 的吉布斯能量最小化的主要模块,通过基于 ChemApp 算法的 Gibbs 最小化,在较大范围的可能约束条件下计算具有各种多相多组分条件的平衡模式,以表格和图形的格式输出。利用 FactPS 和 FToxid 数据库,FactPS 是一个纯材料数据库,FToxid 包含 20 种元素的纯氧化物和氧化物溶液,包含多个针对二元或三元计算优化的子系统。

平衡模块主要流程依次为:选定 FactPS 和 FToxid 两个数据库;在反应物模块设定氧化物的质量分数及类型;设定生成物质的状态,一般设置为固态和液态;选定数据库中更加具体的几个数据库,分别为 SLAGA、SPINA、MEO-A、MEL-A、CORU;设置压力、1000~1500 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内每隔 100 $^{\circ}\text{C}$ 模拟一次晶体生成情况(包括固液相及比例);计算指定灰系全液相温度。

1.3 灰熔点测定方法及装置

采用中华人民共和国国家标准 GB/T 219—2008 测定煤灰灰熔点。将灰制成一定形状的灰锥,在灰熔点仪的还原性气氛炉膛里以一定的升温速率进行加热,直至灰锥完全熔融,期间摄像机进行间隔拍照以测定灰锥熔融的四个温度,即变形温度(deformation temperature, DT)、软化温度(spherical temperature, ST)、半球温度(hemisphere temperature, HT)、流动温度(flow temperature, FT)。为模拟气化炉中的气氛,本实验在弱还原气氛中测量煤灰熔点,煤灰熔融的主要指标为软化温度,在此温度下,煤灰中的大部分矿物将被玻璃化,因此通常所说的灰熔点即是指软化温度。

李汉卿等^[31]利用灰熔点测定仪对准东煤灰熔融行为和微观理化特性的影响开展相关研究,本文同样采用多气氛灰熔点仪对灰熔点进行测量,灰熔点仪采用计算机连续摄像技术,可以实时展示炉膛内灰锥的熔融状态,并进行记录。该设备可将样品加热至 1500℃,根据不同设定条件进行程序升温(一般设定为 900℃),既可以采用氧化气氛,也可以采用还原气氛。灰熔点仪主要部件由热电偶、碳硅管及电极片、刚玉套管、保温材料、观察孔等组成,热电偶可以及时检测炉内温度,并将其传送至显示屏供实验员读取,计算机采集系统使用 shortcut to cabolite 软件对图像和数据收集。

1.4 结晶相测定方法及装置

对煤灰结晶相进行测定时采用淬冷-X 射线衍射技术(XRD),X 射线衍射可以检测煤灰中矿物晶体的相组成,是研究煤灰中矿物反应行为的常用方法^[32]。李德侠等^[33]采用 Factsage 软件计算煤灰高温熔融过程的物相变化规律,并结合 XRD 分析了煤灰的熔融特性和黏温特性改变的机理,Factsage 数值计算结果与实验结果吻合良好,表明化学热力学反应平衡分析方法是研究灰渣熔融特性的一种有效手段。

X 射线衍射仪是根据煤灰中各种矿物不同的 X 射线衍射量进行测量的,其衍射强度的变化反映了晶体含量的变化^[34]。为了探索不同灰样的相变规律,需要将灰样置于淬冷炉中,将灰样加热至所需的温度,本实验中将灰样加热至 1000℃,当温度保持不变后,样品被迅速取出并在冰水中淬冷。淬冷可以避免在自然冷却过程中晶体的转变从而保持在这个温度下的晶体类型,这种方法经常用于相变及相图研究中^[35]。将晶体取出后经过干燥,磨成细粉,进行 XRD 物相检测分析。

淬冷炉是进行淬冷的仪器,可获得 1500℃的高温,需要经过一段漫长的预熔状态,当温度到达 1500℃后方可进入保温状态。由于淬冷炉炉体升温较慢,且为保持陶瓷管的使用寿命,一般采用分段进行加热,升温时间约为 5 h,保温 30 min 后以 10℃/min 的速度降温至指定温度,进行水淬,安全性较好。

淬冷时,只需移开中部挡板及坩埚三角架,使得灰样迅速落入淬冷水之中,时间极短,从而获得淬冷后的样品,样品取出后进行精细研磨,之后取样进行 X 射线衍射实验,得出晶体类型,从而确定晶

体在高温下的状态。

2 实验结果与讨论

2.1 灰熔点实验结果分析

灰熔点实验可以获得不同氧化物组成对各个灰渣体系灰熔点所产生的影响。硅铝比是影响灰渣流动性的关键参数,本文实验涵盖了典型的中国煤灰样品硅铝比的范围,从 1 变化至 4.5。在保持硅铝和为标准灰中比例 53.21% 的情况下,维持其他组分之间的比例保持不变,编号 1.2 的渣系为标准灰组分。如表 3 所示,随着硅铝比增加,灰渣的变形温度、软化温度、半球温度和流动温度整体都呈现下降的趋势,煤灰样品逐渐进入到较低灰熔点的组成区域。

表 3 不同 Si/Al 的实验结果

样品 编号	Si/Al	灰熔融 范围/℃	变形 温度/℃	软化 温度/℃	半球 温度/℃	流动 温度/℃
1.1	1	1200 ~ 1225	1200	1220	1223	1225
1.2	2.59	1190 ~ 1220	1190	1215	1218	1220
1.3	3.5	1190 ~ 1220	1190	1210	1216	1220
1.4	4.5	1175 ~ 1215	1175	1195	1200	1215

表 4 给出了不同硅铝和的实验测量结果,随着硅铝和增加,煤灰的变形温度、软化温度、半球温度和流动温度整体呈现出升高的趋势,从低熔点区域过渡到较高熔点区域,且硅铝和含量越多,温度升高的幅度越大。其原因是,SiO₂和 Al₂O₃属于硅铝酸盐网络的构建元素,具有较高的熔点(2050℃),高温下极容易与 SiO₂反应生成莫来石及其他硅铝酸盐,形成支撑煤灰的骨架^[36]。

表 4 不同 Si+Al 的实验结果

样品 编号	(Si+ Al)/%	灰熔融 范围/℃	变形 温度/℃	软化 温度/℃	半球 温度/℃	流动 温度/℃
2.1	40	1194 ~ 1220	1194	1214	1217	1220
2.2	53.21	1190 ~ 1220	1190	1215	1218	1220
2.3	60	1203 ~ 1240	1203	1222	1228	1240
2.4	70	1230 ~ 1289	1230	1277	1283	1289

作为常用助熔成分,Fe₂O₃助熔的效果与环境气氛有关,处在还原性气氛下的助熔效果比处在氧化性气氛下的助熔效果要显著。本实验中模拟气化炉中的还原性气氛,来观察各种温度的变化。我国

煤灰的组分中,其含量多在5%~15%之间变化,实验选取 Fe_2O_3 的含量从5%变化至19.1%。由表5可知,随着 Fe_2O_3 含量增加,在弱还原性气氛下,煤灰的变形温度、软化温度、半球温度和流动温度整体呈现出降低的趋势。

表5 不同 Fe_2O_3 含量的实验结果Table 5 Experimental results of different Fe_2O_3 contents

样品 编号	Fe_2O_3 含 量/%	灰熔融 范围/℃	变形 温度/℃	软化 温度/℃	半球 温度/℃	流动 温度/℃
4.1	5	1262 ~ 1288	1262	1277	1280	1288
4.2	10	1224 ~ 1264	1224	1257	1262	1264
4.3	15	1194 ~ 1236	1194	1230	1233	1236
4.4	19.1	1190 ~ 1220	1190	1215	1218	1220

MgO 在煤灰中的含量很少,一般在10%左右,本文的 MgO 含量从6.85%变化至20%。表6显示了不同 MgO 含量对灰熔点影响的实验测量结果,随着 MgO 含量增加,煤灰的变形温度、软化温度、半球温度和流动温度整体呈现出升高的趋势。

表6 不同 MgO 含量的实验结果Table 6 Experimental results of different MgO contents

样品 编号	MgO 含 量/%	灰熔融 范围/℃	变形 温度/℃	软化 温度/℃	半球 温度/℃	流动 温度/℃
5.1	6.85	1190 ~ 1220	1190	1215	1218	1220
5.2	10	1196 ~ 1225	1196	1218	1222	1225
5.3	15	1207 ~ 1248	1207	1230	1237	1248
5.4	20	1231 ~ 1279	1231	1259	1262	1274

CaO 是一种常用的助熔剂,常用来降低煤灰的灰熔点。 CaO 在煤灰中的含量变化比较大,本文实验主要研究低含量 CaO 对煤灰灰熔点的影响,所以选取 CaO 含量从5%变化至20.84%。由表7可知,随着 CaO 含量增加,煤灰的变形温度、软化温度、半球温度和流动温度整体呈现降低的趋势,从高熔点区域过渡到较低熔点区域,在本实验条件下, CaO 表现出良好的助熔性,与修洪雨等^[22]获得的结论相一致,但 CaO 本身属于一种高熔点氧化物,具体的表现作用与煤灰中 CaO 的含量以及煤灰中的其他组成成分相关,含有较高含量 CaO 的煤灰样品可能由于其高熔点的作用使得灰熔点有所提高。

2.2 灰组分的影响分析

灰熔点随氧化物组分含量的变化,与其相应的全液相温度密切相关,氧化物组分的全液相温度始终高于灰熔点。同时,在所配比的实验渣系中,随着 CaO 、 Fe_2O_3 、 Si/Al 含量的增加,煤灰的灰熔点逐渐

表7 不同 CaO 含量的实验结果Table 7 Experimental results of different CaO contents

样品 编号	CaO 含 量/%	灰熔融 范围/℃	变形 温度/℃	软化 温度/℃	半球 温度/℃	流动 温度/℃
3.1	5	1224 ~ 1269	1224	1249	1262	1269
3.2	10	1198 ~ 1223	1200	1219	1219	1223
3.3	15	1192 ~ 1226	1192	1217	1219	1226
3.4	20.84	1190 ~ 1220	1190	1215	1218	1220

降低;随着 MgO 、 Si+Al 含量的增加,煤灰的灰熔点逐渐升高。

适量 SiO_2 可以降低灰熔点, Al_2O_3 与其高温下产物可以提高灰熔点, SiO_2 和 Al_2O_3 协同作用可以构建煤灰骨架,煤灰中富含的 SiO_2 和 Al_2O_3 主要以玻璃体的形式存在于煤灰中,玻璃体的存在是导致煤灰熔融温度偏高的主要原因^[37]。

通常在氧化气氛或者惰性气氛中,铁元素以三价铁的形式存在;而在还原性气氛中,铁元素以二价铁或者金属铁的形式存在,二价铁有良好的助熔性。弱还原性气氛下, Fe_2O_3 中部分三价铁被还原成二价铁,从而与煤灰中未饱和的 O^{2-} 连接破坏网格结构,降低煤灰的灰熔点。同时,二价铁容易与 SiO_2 、 Al_2O_3 形成低温共熔体,使得灰熔点进一步降低,可以明显改善煤灰的熔融性^[38]。吴萍萍等^[39]和王泉海等^[40]在研究煤灰的熔融温度时也提出存在低温共熔区的概念。

MgO 在较低含量时表现为降低灰熔点,即助熔剂,随着 MgO 含量增加,低共熔温度的透辉石含量增加,高共熔温度的钙铁榴石含量降低;而在本实验中随着 MgO 含量继续增加,透辉石和钙铁榴石的含量不再变化,过量的氧化镁生成了高熔点的镁橄榄石,因此升高了灰熔点,本文中 MgO 含量均大于6%,处于 MgO 增高灰熔点的区域内,故并未观察到 MgO 降低灰熔点的作用,与Song等^[23]的结果相一致。 CaO 属于碱性氧化物,在本实验中当 CaO 含量小于30%时,可以生成低温共熔体,降低煤灰灰熔点,故常用作助熔剂。

2.3 Factsage对结晶相模拟及验证

2.3.1 Factsage对结晶相的模拟结果分析 利用Factsage软件平衡模块计算不同温度下灰渣体系结晶相比例的变化,灰渣体系结晶相比例随硅铝比的变化结果如图1所示,随着硅铝比增加,渣系的全液相温度逐渐向低温方向移动,硅铝比为1时,主要产物包括黄长石、尖晶石、刚玉、钙长石(由下至上);

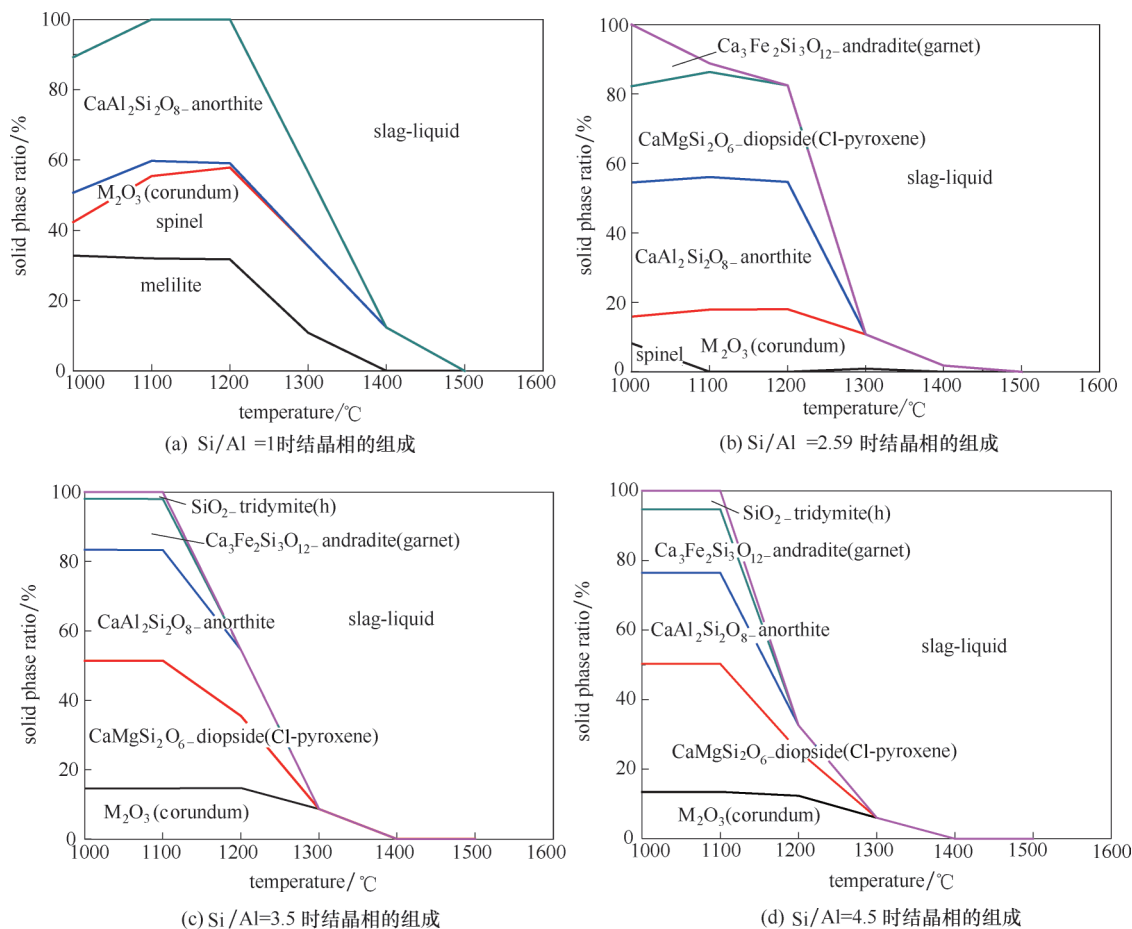


图 1 Si/Al 对结晶相的影响

Fig.1 Effect of Si/Al on crystalline phase

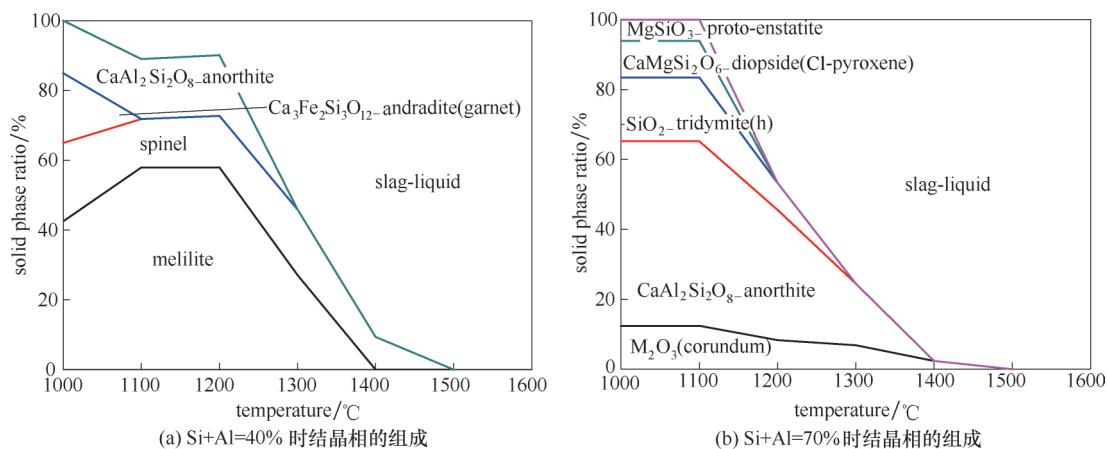


图 2 Si+Al 对结晶相的影响

Fig.2 Effect of Si+Al on crystalline phase

硅铝比为 2.59 时,主要产物包括尖晶石、刚玉、透辉石、钙长石、钙铁榴石(由下至上);硅铝比为 3.5 时,主要产物包括刚玉、透辉石、钙长石、钙铁榴石、二氧化硅(由下至上);硅铝比为 4.5 时,主要产物包括刚玉、透辉石、钙长石、钙铁榴石、二氧化硅(由下至上)。

对图 1 分析可知,随着硅铝比增加,铝的相对含

量降低,故以铝为结构骨架的尖晶石和黄长石的比例逐渐降低至消失,钙长石的比例也逐渐降低;硅的相对含量升高,故以硅为结构骨架的钙铁榴石、透辉石含量升高,甚至有二氧化硅晶体析出。

在不同温度下灰渣体系结晶相比比例随硅铝和的变化结果如图 2 所示,此处选取差别最大的 Si+Al

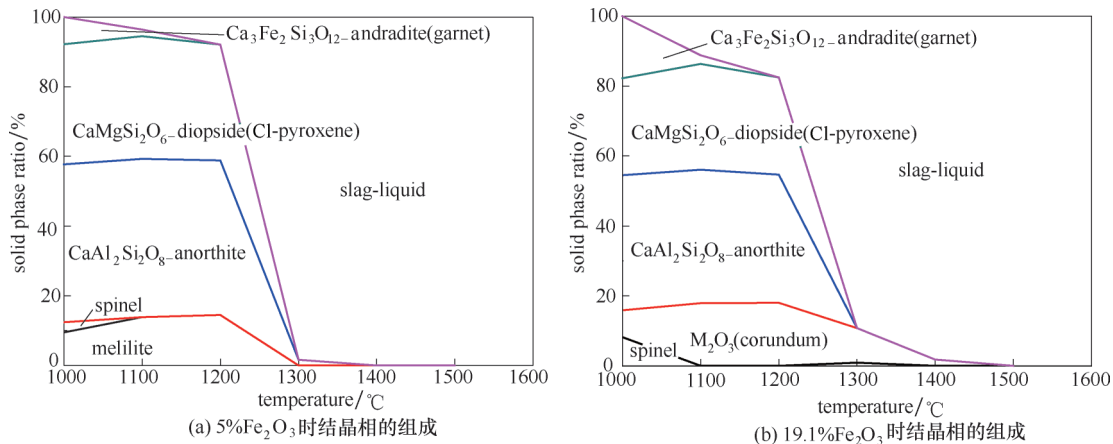
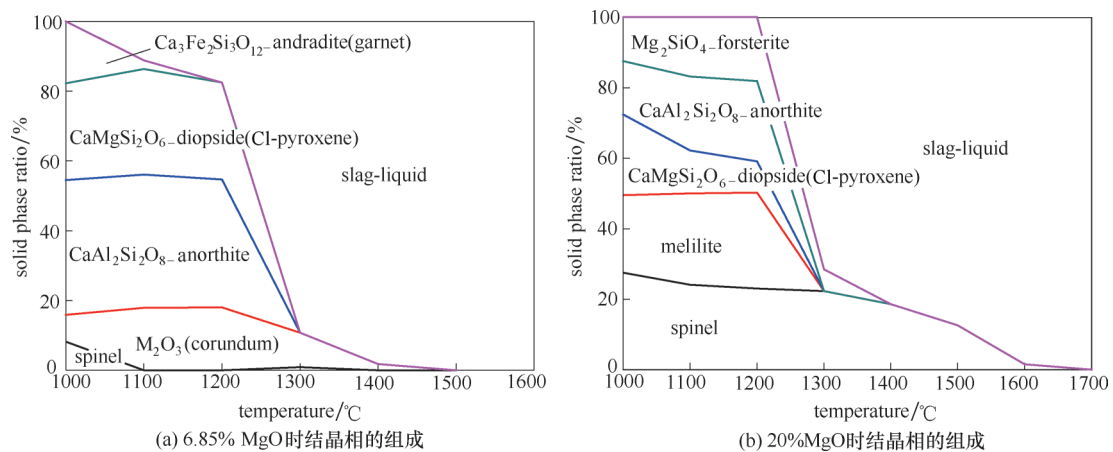
图3 Fe₂O₃对结晶相的影响Fig.3 Effect of Fe₂O₃ on crystalline phase

图4 MgO对结晶相的影响

Fig.4 Effect of MgO on crystalline phase

为40%和70%进行比较,以硅铝为主要构架的钙长石所占比例均较高,随着硅铝和含量的增加,钙铁榴石、黄长石、尖晶石的比例逐渐降低,透辉石、二氧化硅晶体和刚玉的析出量增加,有以硅为晶体骨架的原顽火辉石生成。

在不同温度下灰渣体系结晶相比比例随Fe₂O₃的变化结果如图3所示,此处选取差别最大的5%Fe₂O₃和19.1%Fe₂O₃进行比较,其中主要产物都是透辉石、钙长石、钙铁榴石、尖晶石,但随着Fe₂O₃含量增加,黄长石的含量逐渐降低至消失,刚玉、钙铁榴石含量逐渐升高,尖晶石略有上升,也就是说Fe₂O₃含量的增加促进了钙铁榴石、刚玉和尖晶石的生成。

在不同温度下灰渣体系结晶相比比例随MgO的变化结果如图4所示,此处选取差别最大的6.85%MgO和20%MgO进行比较,对图4进行分析可以得到,主要产物为钙长石和透辉石,随着MgO

含量的增加,钙镁尖晶石、钙镁黄长石和镁橄榄石的含量逐渐增加,钙铁榴石含量逐渐降低,刚玉消失。

在不同温度下灰渣体系结晶相比比例随CaO的变化结果如图5所示,此处选取差别最大的5%CaO和20.84%CaO进行比较,其主要产物为钙长石,随着CaO含量增加,堇青石、原顽火辉石和二氧化硅产生量逐渐降低,尖晶石、透辉石、钙铁榴石含量升高,刚玉含量基本保持不变。

2.3.2 结晶相的实验结果分析 2.3.1节利用Factsage软件对不同渣系在不同温度下获得的产物进行了模拟预测,本节抽取两组渣系进行实验,从而对模拟结果进行验证,并分析其存在差异的原因。

当硅铝比为1时,计算得到不同温度下的主要产物包括黄长石、尖晶石、刚玉、钙长石,如图6所示,实验中,将晶体在1000℃进行淬冷进行定性分

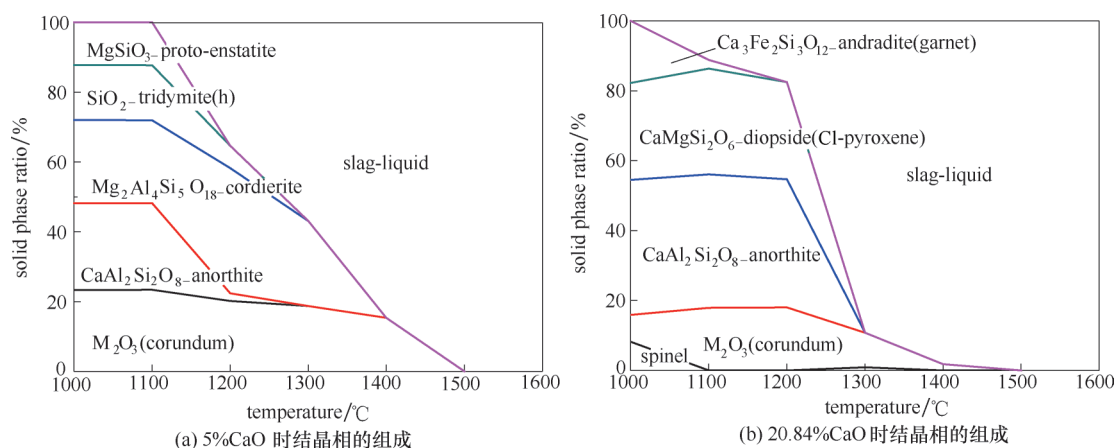


图 5 CaO 对结晶相的影响

Fig.5 Effect of CaO on crystalline phase

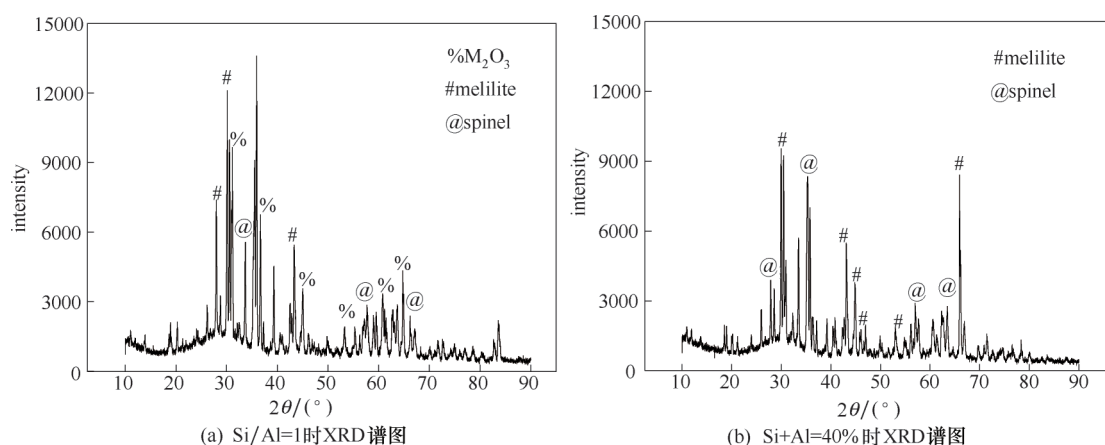


图 6 两组渣系的 XRD 谱图

Fig.6 XRD patterns of two groups of slag systems

析后所获得主要产物有刚玉、钙铝黄长石、尖晶石,未明显获得钙长石晶体,可能是由于实验保温未完全达到平衡状态,导致钙长石晶体未被检测出。硅铝和含量为 40% 时,计算主要产物包括黄长石、尖晶石、钙铁榴石、钙长石(由下至上),而实验淬冷后进行 XRD 分析可得主要产物尖晶石和黄长石,可能由于实验中钙铁榴石、钙长石相对于尖晶石和钙长石更难析出或者处于微晶状态,故实验中观测并不明显。

3 结 论

本文利用灰熔点仪对包括标准灰在内的共五个系列的渣系进行实验,并利用 Factsage 软件的平衡模块计算了全液相温度。实验结果和模拟结果显示,灰熔点与其相应的全液相温度密切相关。通过 Factsage 软件对不同温度下结晶相进行预测,获得了各个温度下结晶相的组成,并对其变化趋势进

行了分析,在抽取两个渣系进行淬冷-XRD 实验后,分析了实验结果与模拟结果的异同。主要结论如下。

(1) 实验测定了各个渣系灰熔点的变化趋势,随着 CaO 、 Fe_2O_3 、 Si/Al 含量的增加,煤灰的灰熔点从高熔点区逐渐过渡到低熔点区;随着 MgO 、 Si+Al 含量的增加,煤灰的灰熔点从低熔点区逐渐过渡到高熔点区。

(2) 在灰熔点实验中,所获规律与 Factsage 软件预测结果一致,全液相温度总是高于灰熔点 200°C 左右。灰熔点随氧化物组分含量的变化,与其相应的全液相温度密切相关,全液相温度和灰熔点表现出平行的趋势。

(3) 利用 Factsage 软件获得了各个温度下固相晶体比例的组成,探究了在不同温度下不同氧化物组成对各个渣系固相组成所产生的影响。计算分析表明,在 CaO 作为变量的渣系中,钙铁榴石、尖晶石、透辉石逐步取代原顽火辉石、二氧化硅、堇青石

导致灰熔点逐步降低; Fe_2O_3 对灰熔点的降低作用源于刚玉对黄长石的取代; Si/Al 对灰熔点的降低作用源于透辉石、钙铁榴石、二氧化硅对尖晶石、黄长石的取代。在 MgO 作为变量的渣系中,钙镁尖晶石、钙镁黄长石和镁橄榄石逐步取代钙铁榴石、刚玉导致灰熔点逐步升高; Si/Al 对灰熔点的升高作用源于透辉石、二氧化硅、刚玉、原顽火辉石对黄长石、尖晶石、钙铁榴石的取代。

(4)淬冷-XRD实验结果与Factsage模拟结果吻合较好,两者存在差异可能是由于实验未完全达到平衡状态导致部分晶体无法析出或者析出量较少难以检测到。

参考文献

- [1] Crompton P, Wu Y R. Energy consumption in china: past trends and future directions [J]. *Energy Econ.*, 2005, **27**(1): 195-208.
- [2] 钱伯章. 中国煤气化技术市场简况[J]. *化肥工业*, 2008, (4): 66-67.
Qian B Z. China coal gasification technology market profile [J]. *Chemical Fertilizer Industry*, 2008, (4): 66-67.
- [3] 许洁. 典型煤灰与混合灰熔融特性及黏温特性研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2015.
Xu J. Study on the fusibility and viscosity-temperature characteristics of typical coal ash and blended ash [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2015.
- [4] 王辅臣. 大规模高效气流床煤气化技术基础研究进展[J]. *中国基础科学*, 2008, **10**(3): 4-13.
Wang F C. Progress on the large-scale and high-efficiency entrained flow coal gasification technology [J]. *China Basic Science*, 2008, **10**(3): 4-13.
- [5] Chen W Y, Xu R N. Clean coal technology development in China [J]. *Energy Policy*, 2010, **38**(5): 2123-2130.
- [6] 许洁, 刘霞, 张庆, 等. 高钙山鑫煤灰熔融及黏温特性分析[J]. *中国电机工程学报*, 2013, (20): 46-51.
Xu J, Liu X, Zhang Q, et al. Research on ash fusibility and viscosity-temperature characteristics of high-calcium Shanxin coal ash [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2013, (20): 46-51.
- [7] 张杰, 冯玉朝, 张志辉. 锅炉结渣原因分析及预防措施[J]. *锅炉技术*, 2008, **39**(5): 57-59.
Zhang J, Feng Y Z, Zhang Z H. Boiler slagging reason analysis and prevention measures [J]. *Boiler Technology*, 2008, **39**(5): 57-59.
- [8] 王大川. 高硅铝含量煤灰熔融及黏温特性改善研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2017.
Wang D C. Study on improvement of fusion and viscosity properties of high aluminosilicate coal ash [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2017.
- [9] 玄伟伟. 非牛顿煤灰熔渣结晶过程及动力学实验研究[D]. 北京: 清华大学, 2015.
Xuan W W. Experimental study on crystallization process and kinetics of non-Newton coal ash slag [D]. Beijing: Tsinghua University, 2015.
- [10] Vassilev S V, Kitano K, Takeda S, et al. Influence of mineral and chemical composition of coal ashes on their fusibility[J]. *Fuel Processing Technology*, 1995, **45**(1): 27-51.
- [11] 王洋, 李慧, 王东旭, 等. 煤灰熔融特性与灰成分之间关系的矿物变化研究[J]. *燃料化学学报*, 2016, (9): 1034-1042.
Wang Y, Li H, Wang D X, et al. Relationship between coal ash fusibility and ash composition in terms of mineral changes [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2016, (9): 1034-1042.
- [12] Shi W, Kong L, Bai J, et al. Effect of $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ on fusion behaviors of coal ash at high temperatures[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, **181**: 18-24.
- [13] Liu Z, Zhang T, Zhang J, et al. Ash fusion characteristics of bamboo, wood and coal[J]. *Energy*, 2018, **161**: 517-522.
- [14] Liu B, He Q, Jiang Z, et al. Relationship between coal ash composition and ash fusion temperatures[J]. *Fuel*, 2013, **105**: 293-300.
- [15] Yan T, Bai J, Kong L, et al. Effect of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ on fusion behavior of coal ash at high temperature[J]. *Fuel*, 2017, **193**: 275-283.
- [16] 刘超, 张玉柱, 康月. Factsage 计算 MgO 含量对高炉渣黏度的影响[J]. *河北联合大学学报(自然科学版)*, 2014, (4): 25-29.
Liu C, Zhang Y Z, Kang Y. Factsage calculation of the influence of MgO on the viscosity of BF slag [J]. *Journal of Hebei United University(Natural Science Edition)*, 2014, (4): 25-29.
- [17] 张堃. 煤灰中成分的高温结渣特性及机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
Zhang K. Study on the slagging characteristics and mechanism of main components in coal ash at high temperature [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2005.
- [18] van Dyk J C. Understanding the influence of acidic components (Si, Al, and Ti) on ash flow temperature of South African coal sources[J]. *Minerals Engineering*, 2006, **19**(3): 280-286.
- [19] 李平, 梁钦锋, 刘霞, 等. 酸碱比值与助熔剂对煤灰熔融流动温度影响的研究[J]. *大氮肥*, 2010, (2): 107-111.
Li P, Liang Q F, Liu X, et al. Study of effect on fusion flow temperature of coal-ash by pH ratio and flux [J]. *Large Scale Nitrogenous Fertilizer Industry*, 2010, (2): 107-111.
- [20] 许志琴, 于戈文, 邓蜀平, 等. 助熔剂对高灰熔点煤影响的实验研究[J]. *煤炭转化*, 2005, (3): 22-25.
Xu Z Q, Yu G W, Deng S P, et al. Experimental studies on the effect of fusion agents on high ash melting coals [J]. *Coal Conversion*, 2005, (3): 22-25.
- [21] 戴爱军. 煤灰成分对灰熔融性影响研究[J]. *洁净煤技术*, 2007, (5): 23-26.
Dai A J. Research on influence of ash components in coal ash on ash fusibility [J]. *Clean Coal Technology*, 2007, (5): 23-26.
- [22] 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, (2): 20-22.
Xiu H Y, Huang Z Y, Zhang K, et al. Calcium oxide's influence on melting characteristic of main materials in coal ash [J]. *Power System Engineering*, 2005, (2): 20-22.
- [23] 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.
- [24] 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, (3): 1-5.
Jia M S, Zhang Q X. Key factors affecting fusion temperature of

- coal ash [J]. Coal Chemical Industry, 2007, (3): 1–5.
- [25] Sasi T, Mighani M, Örs E, et al. Prediction of ash fusion behavior from coal ash composition for entrained-flow gasification[J]. Fuel Processing Technology, 2018, **176**: 64–75.
- [26] 郑常昊, 王倩, 张建胜. 气化中煤灰熔点和黏度预测模型[J]. 燃料化学学报, 2016, **44**(5): 521–527.
- Zheng C H, Wang Q, Zhang J S. Prediction model of ash fusion temperature and viscosity in coal gasification [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2016, **44**(5): 521–527.
- [27] Huggins F E, Kosmack D A, Huffman G P. Correlation between ash-fusion temperatures and ternary equilibrium phase diagrams [J]. Fuel, 1981, **60**: 577–584.
- [28] Zhao Y, Zhang Y, Bao S, et al. Calculation of mineral phase and liquid phase formation temperature during roasting of vanadium-bearing stone coal using FactSage software [J]. International Journal of Mineral Processing, 2013, **124**: 150–153.
- [29] 宋文佳. 高温煤气化炉中煤灰熔融、流动和流变行为特性研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
- Song W J. Fusibility, flow characteristics and rheological properties of coal ash in the ultra-high temperature gasifier [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2011.
- [30] Bale C W, Chartrand P, Degterov S A, et al. FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016 [J]. Calphad, 2016, **54**: 35–53.
- [31] 李汉卿, 王长安, 朱晨钊, 等. O_2/CO_2 气氛对准东煤灰熔融行为和微观理化特性的影响[J]. 化工学报, 2018, **69**(6): 2632–2638.
- Li H Q, Wang C A, Zhu C Z, et al. Influence of oxy-fuel atmosphere on melting behavior and microscopic physicochemical properties of Zhundong coal ash [J]. CIESC Journal, 2018, **69**(6): 2632–2638.
- [32] 曹战民, 宋晓艳, 乔芝郁. 热力学模拟计算软件FactSage 及其应用[J]. 稀有金属, 2008, (2): 216–219.
- Cao Z M, Song X Y, Qiao Z Y. Thermodynamic modeling software FactSage and its application [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2008, (2): 216–219.
- [33] 李德侠, 周志杰, 郭庆华, 等. 榆林煤灰熔融特性及黏温特性[J]. 化工学报, 2012, **63**(1): 9–17.
- Li D X, Zhou Z J, Guo Q H, et al. Ash fusion and viscosity-temperature characteristics of Yulin coal[J]. CIESC Journal, 2012, **63**(1): 9–17.
- [34] 袁宝泉. 煤灰熔融特性的影响因素及其调控的实验研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2014.
- Yuan B Q. Study on influential factors of coal ash fusion temperature and its controlling countermeasures [D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2014.
- [35] 黄勇, 祖国文. 相图与相变(固体材料物理化学丛书) [M]. 北京: 清华大学出版社, 1987.
- Huang Y, Zu G W. Phase Diagrams and Phase Transitions (Series of Physical Chemistry of Solid Materials) [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1987.
- [36] 龚树生, 陈丽梅. 由煤灰成分推算其熔融性的多元线性回归式研究[J]. 煤质技术, 1998, (5): 23–26.
- Gong S S, Chen L M. Multivariate linear regression study on the fusibility of coal ash from coal ash component [J]. Coal Quality Technology, 1998, (5): 23–26.
- [37] 芦涛, 张雷, 张晔, 等. 煤灰中矿物质组成对煤灰熔融温度的影响[J]. 燃料化学学报, 2010, (1): 23–28.
- Lu T, Zhang L, Zhang Y, et al. Effect of mineral composition on coal ash fusion temperature [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2010, (1): 23–28.
- [38] 李继炳, 沈本贤, 李寒旭, 等. 铁基助熔剂对皖北刘桥二矿煤的灰熔融特性影响研究[J]. 燃料化学学报, 2009, (3): 262–265.
- Li J B, Shen B X, Li H X, et al. Effect of ferrum-based flux on the melting characteristics of coal ash from coal blends using the Liuqiao No.2 coal mine in Wanbei [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2009, (3): 262–265.
- [39] 吴萍萍, 张泽武, 陈建定. 成纤性粉煤灰的低熔区组成及分布[J]. 化工学报, 2017, **68**(5): 1767–1772.
- Wu P P, Zhang Z W, Chen J D. Compositions and distribution of fly ash in low-melting zone [J]. CIESC Journal, 2017, **68**(5): 1767–1772.
- [40] 王泉海, 邱建荣, 李帆, 等. 混煤燃烧过程中矿物质的形态变化及相变[J]. 化工学报, 2000, **51**(6): 840–843.
- Wang Q H, Qiu J R, Li F, et al. Conformation change and phase transformation of minerals during coal blends combustion [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 2000, **51**(6): 840–843.