

神华宁煤集团气化用煤煤灰特性研究^{*}

房俊卓¹⁾ 徐崇福²⁾ 胡奇林³⁾

摘 要 分别用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和热重分析仪(TG-DSC)对神华宁煤集团水煤浆用煤煤灰物相组成、形貌特征和灰熔性特征进行分析.结果表明,原料煤煤灰由方解石、石膏、石英、赤铁矿和金红石组成,而洗精煤煤灰由主要由方解石、石膏和石英三种矿物组成.洗精煤煤灰灰熔温度高于原料煤灰 45 ℃,主要是由于原料煤灰中含有赤铁矿等成分所致.

关键词 煤灰,物相,灰熔点

中图分类号 TQ531

0 引 言

煤灰是煤经过燃烧后剩余的残渣,主要来源于煤中的矿物质.煤中矿物质一般是由各种硅酸盐矿物、碳酸盐矿物和硫酸盐矿物等组成.根据矿物质的来源可分为原生矿物、次生矿物和外来矿物.原生矿物质是由成煤植物本身含有的矿物质形成,参与煤的分子结构,其含量较少.次生矿物是指在成煤过程中,由外界进入成煤沼泽中的矿物质混入到煤层中并以煤矸石形式出现,如煤中的高岭土、方解石及黄铁矿等.外来矿物质是指在采煤过程中,从煤层顶板和底板等围岩中混入煤中的矿物质.^[1]不同煤种所转化的煤灰特性不完全相同,煤灰的不同特性会直接影响煤一系列应用性质.^[2,3]神华宁夏煤业集团水煤浆气化炉采用液态排渣方式,煤灰灰溶特性对气化炉安全经济运行关系密切.因此,研究神华宁煤集团气化用煤煤灰特性具有重要现实意义.

1 实验部分

1.1 实验材料

原料煤(YLM)和洗精煤(XJM),神华宁煤集团提供.

1.2 实验仪器

X 射线衍射仪(D/marx2200 PC),日本理学公司制造;扫描电子显微镜(KYKY-2800B),北京中科科仪技术发展有限责任公司制造;热重分析仪

(Setaram Setsys Evo),法国塞特拉姆公司制造.

1.3 实验方法

X 射线衍射分析(XRD):将样品用玛瑙研钵研细至没有颗粒感,然后装样压片,放入样品台.射线源采用 Cu 靶(K α 1),管电压 40 kV,管电流 30 mA,步长 0.02°/step,扫描速度 8°/min.定性分析采用 Jade6.5 分析软件,对谱图依次进行平滑、扣背底及扣除 K α 2 等操作.

形貌分析(SEM):取少量样品用导电胶黏附于样品杯上,置于离子溅射仪中镀金膜.将处理后的样品放入样品室,在 25 kV 加速电压下观察形貌.

热重及量热分析(TG, DSC):称量适量样品装入刚玉坩埚,置于热天平,参比坩埚为空.分段升温,升温速率 5 ℃/min~10 ℃/min,同时测量 TG 和 DSC 曲线.炉体保护气为高纯 Ar 气,载气为高纯 He 气.测量结果采用 Calisto 1.05 分析软件进行分析处理.

样品制备:煤样破碎过 50 目筛,然后置于烘箱中于 50 ℃干燥 24 h;煤灰样由煤样在马弗炉中于 500 ℃灰化 24 h 而成.

2 结果与讨论

2.1 XRD 物相分析

原料煤(YLM)为煤矿直接开采出来的原始煤样,洗精煤(XJM)为原料煤经过洗选而成.原料煤灰分 XRD 图谱见第 10 页图 1.经 Jade6.5 分析软件

^{*} 宁夏煤化工工程实验室支撑项目.

1) 硕士,副教授;2) 博士,教授,宁夏大学能源化工重点实验室,750021 银川;3) 教授,江苏工业学院化工系,213000 江苏常州

收稿日期:2009-07-24;修回日期:2009-09-10

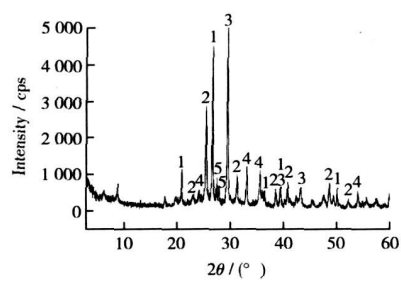


图 1 原料煤煤灰 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectrum of ash from YLM

1——SiO₂; 2——CaSO₄; 3——CaCO₃;
4——Fe₂O₃; 5——TiO₂

定性分析可知, 原料煤灰分所含矿物依次为石英、无水石膏、方解石、赤铁矿和金红石, 并以石英、无水石膏和方解石为主. 洗精煤灰分 XRD 图谱见图 2. 灰

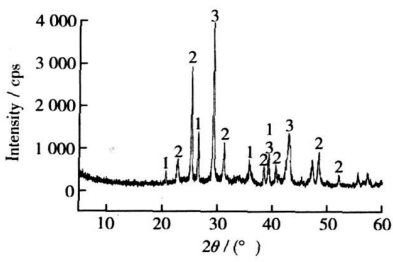


图 2 洗精煤煤灰 XRD 图谱

Fig. 2 XRD spectrum of ash from XJM

1——SiO₂; 2——CaSO₄; 3——CaCO₃

分物相主要为石英、无水石膏和方解石. 煤灰样是煤样经 500 ℃灰化 24 h 所得. 由于煤样生成环境为富含水分, 因此煤样中的石膏应为二水石膏(CaSO₄ · 2H₂O).

用绝热法对两种煤灰进行 XRD 定量分析, 结果见表 1. 由表 1 可知, 与原料煤灰相比洗精煤灰中

表 1 原料煤和洗精煤 XRD 物相定量分析结果(%)

Table 1 XRD quantitative analysis result of ash(%)

Sample	Ash	CaSO ₄	SiO ₂	CaCO ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
Ash of YLM	12.00	0.311	0.244	0.332	0.068	0.045
Ash of XJM	5.17	0.508	0.105	0.387	0.000	0.000

明显地缺少赤铁矿和金红石两种矿物成分, 而且石英的含量显著减少. 由于洗精煤是由原料煤经洗选而来, 因此原料煤中的赤铁矿、锐钛矿及部分石英成分可能是在洗选过程中被除去了.

2.2 SEM 形貌分析

原料煤灰分 SEM 照片见图 3a 和图 3b. 由图 3a 可见, 煤灰颗粒大小不均, 最大颗粒可达 50 μm, 最小者小于 0.5 μm. 由于原料煤为原始煤样, 未经洗

选, 其灰分形貌保留了开采和运输过程中的某些信息, 如煤层中的矿物、煤层围岩混入的矿物以及运输过程中混入的某些外来矿物等. 由图 3b 可知, 长柱状矿物从其形貌判断为石膏, 显然属于外来矿物. 洗精煤灰 SEM 照片见图 3c 和图 3d. 由图 3c 和 3d 可见, 洗精煤灰分颗粒大小均匀, 呈不规则卷曲状. 洗精煤颗粒中没有较大不规则结晶状物质, 说明洗精煤灰分主要来源于煤层的内在灰分, 即主要由原生矿物和次生矿物构成, 不存在外来矿物. 原料煤灰中的外来矿物部分已在洗煤过程中被除去.

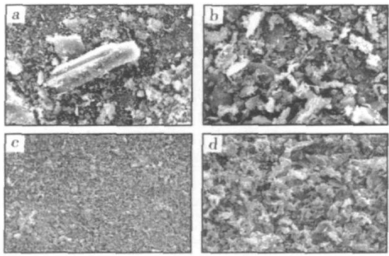


图 3 原料煤与洗精煤煤灰 SEM 照片

Fig. 3 SEM photo of ash from YLM and XJM

a, b——Ash of YLM; c, d——Ash of XJM

2.3 TG 和 DSC 分析

由于煤灰是煤中各种矿物质的集合体, 不可能有一个固定的熔化温度, 而只能有一个熔融的温度范围, 称为煤灰的熔融性, 习惯上叫做煤灰熔点.^[4]当煤灰受热到一定温度时, 一部分矿物质开始熔融, 而另一部分仍保持固态, 因此形成一种有流动性的软化状态. 随着温度增高, 液态部分增多, 黏度下降, 而流动性逐渐增大. 在实验过程中, 在设定的条件下加热, 使煤灰软化到一定状态, 采用该温度表示煤灰的熔融性(灰熔点).^[5,6]

原料煤煤灰与洗精煤煤灰 TG-DSC 曲线分别见第 11 页图 4. 由图 4a 中 TG 曲线可见, 有两个显著的失重台阶, 对应于 DSC 曲线上 678.5 ℃和 984.2 ℃两个吸热峰, 它们分别是 CaCO₃ 和 CaSO₄ 的分解温度. DSC 上第三个吸热峰对应温度为 1 192.4 ℃, 相当于原料煤灰的熔化温度. 由图 4b 中 TG 曲线上同样可见两个明显的失重台阶, 分别对应于 CaCO₃ 和 CaSO₄ 的分解, 但 CaSO₄ 分解的吸热峰不明显, 这可能是由于有新的固熔体生成所致.^[7]DSC 曲线上 1 237.4 ℃所对应的吸热峰对应于洗精煤煤灰的熔化过程.

由煤灰的 TG-DSC 分析可知, 洗精煤灰熔温度比原料煤煤灰灰熔温度高出 45 ℃. 这是由于煤灰的

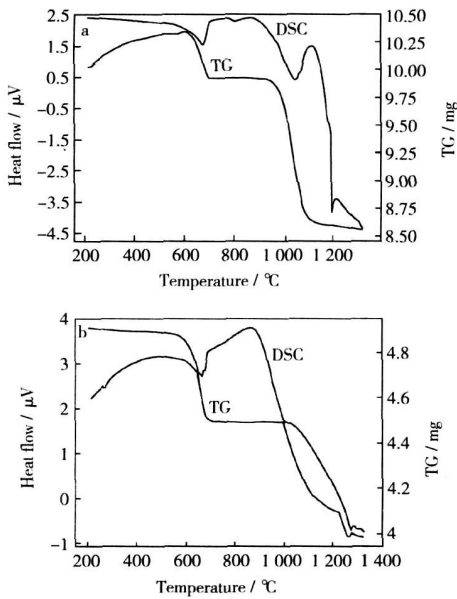


图 4 原料煤和洗精煤煤灰的 TG-DSC 曲线

Fig. 4 TG-DSC of ash from YLM and XJM

a—Ash of YLM; b—Ash of XJM

熔融性主要取决于煤灰的化学组成。煤灰中 Al_2O_3

含量高, 其灰熔点就高; Fe_2O_3 含量高其灰熔点一般较低; 二氧化硅的含量与煤灰熔点的关系一般不明显。^[8] 由此可见, 原料煤灰熔点较低是由原料煤灰含较多的 Fe_2O_3 成分所致。

3 结 论

1) 原料煤灰物相由石英、石膏、方解石、赤铁矿和金红石组成, 以石英、石膏和方解石为主; 洗精煤物相由石英、石膏和方解石组成, 以石膏和方解石为主。

2) 结合 SEM 形貌分析, 石膏和方解石属煤内生矿物, 不易洗选; 赤铁矿和金红石属外来矿物, 可通过洗煤方法除去; 石英则同时来源于内生矿物、外生矿物和外来矿物, 洗选只能除去部分外生矿物和外来矿物成因的石英, 不能完全除去内生矿物成因的石英。

3) 原料煤灰熔点高于洗精煤的灰熔点, 主要是因为原料煤中含有赤铁矿和较多的石英。因此, 可通过配煤或添加添加剂的方法实现控制气化用煤灰熔性的目的。

参 考 文 献

- [1] 钟蕴英, 关梦媛, 崔开仁等. 煤化学[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1988: 158-159.
- [2] 林建英, 任 军, 田承圣等. 几种中国典型动力用煤显微组分的结构特性[J]. 煤炭转化, 2005(1): 21-24.
- [3] 杨建国, 邓芙蓉, 赵 虹等. 煤灰熔融过程中的矿物演变及其对灰熔点的影响[J]. 中国电机工程学报, 2006(17): 122-126.
- [4] 俞海森, 曹欣玉, 张鹤声等. 若干典型煤灰样烧结熔融特性研究[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2008(5): 664-667.
- [5] 马艳芳, 李侃社. 影响煤灰熔融性温度的控制因素[J]. 煤化工, 2007(3): 1-5.
- [6] 米娟层, 安金兰. 煤灰成分测定国家标准(GB/T 1574-1995)中存在问题的修改建议[J]. 煤质技术, 2007(3/4): 44-46.
- [7] 焦发存, 李 慧, 邓蜀平等. 配煤对煤灰熔融特性影响的实验研究[J]. 煤炭转化, 2006(1): 11-14.
- [8] 袁善录, 戴爱军. 配煤对灰熔点和煤成浆性能的影响[J]. 煤炭转化, 2008(1): 30-32.

STUDY ON ASH CHARACTERISTICS OF COAL FROM SHENHUA-NINGMEI GROUP

Fang Junzhuo Xu Chongfu and Hu Qilin*

(Key Laboratory of Energy Sources and Chemical Engineering, Ningxia University, 750021 Yinchuan, Ningxia; * School of Chemical and Engineering, Jiangsu Technological College, 213000 Changzhou, Jiangsu)

ABSTRACT Coal-ash is the remains of coal after burning completely. The research was mainly emphasised on the mineral components, character of external appearance and melting point of coal-ash from Shenhua-ningmei group by means of XRD, SEM and TG-DSC. The result showed that the coal-ash of YLM is composed of calcite, gypsum, quartz, haematite and rutile while ash of XJM is mainly composed of calcite, gypsum and quartz. The ash-melting point of XJM is about 45 °C higher than that of YLM, which is largely because of haematite and rutile in the ash of YLM.

KEY WORDS coal-ash, mineral phase, ash-melting point