

文章编号: 0253-2409(2016)09-1043-08

低温共熔物对煤灰熔融温度影响的研究

程相龙¹, 王永刚^{1,*}, 张 荣², 毕继诚²

(1. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083;

2. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001)

摘 要: 以中国中西部地区 59 个典型煤样为研究对象, 研究了熔融温度与煤灰中常见低温共熔物和除低温共熔物以外的化学组分的关系, 分析了软化温度高于等于 1 500 °C 时煤灰的化学组成。提出将低温共熔物等引入回归分析中, 合理对煤灰化学组分进行分组, 拟合得到了预测煤灰熔融温度的计算式, 计算式兼顾了矿物组成和化学组成对熔融温度的影响, 对 108 种煤样进行预测, 90% 预测值误差小于 5%, 在 1 300–1 400 °C, 预测值误差小于 2.4%。同时, 提出了判断煤灰软化温度不低于 1 500 °C 的充分必要条件: $0.9 \leq \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1.8$ 且 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \geq 78\%$, 167 种煤样中 154 种煤样可以用该判据进行准确判断, 准确性为 92.2%。

关键词: 低温共熔; 熔融温度; 化学组成; 矿物组成

中图分类号: TQ533

文献标识码: A

Effect of low temperature eutectics on coal ash fusion temperatures

CHENG Xiang-long¹, WANG Yong-gang^{1,*}, ZHANG Rong², BI Ji-cheng²

(1. School of Chemical and Environmental Engineering,

China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China;

2. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry,

Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

Abstract: Coal ash fusion temperature is important for large-scale gasifier/boiler designers and operators. There has been a big error for fusion temperature calculated by chemical composition of coal ash because the ash is composed of minerals actually, which has a strong impact on fusion temperature. A new calculation method, based on chemical composition and low temperature eutectics of minerals being considered, is proposed, according to 59 typical coal samples from the central and western regions in China. The most predictive values are not far from preciseness with a mean error lower than 5%, when the calculation is employed to 108 coal samples. Meanwhile, a roughly sufficient judgment to identify the ash fusion temperature greater than 1 500 °C is suggested by formula, which is $0.9 \leq \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1.8$ and $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \geq 78\%$ with accuracy of 92.2% among 167 coal samples.

Key words: low temperature eutectic; ash fusion temperature; chemical composition; mineral composition

煤灰熔融温度, 是煤炭燃烧、气化过程中选择排渣方式、设计反应器炉体、确定操作条件的重要指标。因此, 熔融温度的预测具有重要意义, 研究者从定性到定量对熔融温度进行了预测。Lowry^[1]、Ghosh^[2]、Hidero 等^[3] 分别提出了定性预测煤灰熔融难易的参数, 如 Lowry^[1] 以参数 K 来界定难熔煤灰和易熔煤灰, K 值用式(1)计算。为了定量预测煤灰熔融温度, 研究者提出了多元回归法和三元相图法。多元回归法是指将煤灰熔融温度与其化学组成进行线性或非线性拟合, 得到经验关系式。世界各国的研究者, 通过直接拟合或向煤灰中添加氧化

物或碳酸盐等化学品改变煤灰的化学成分进而间接拟合得到了不同的拟合关系式, 如式(2)^[4]。三元相图法指以灰分中三种氧化物为正三角形三个顶点的熔融相图, 如 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 、 $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 。一些研究者提出了复合三元相图, 如碱性氧化物-酸性助熔氧化物-酸性非助熔氧化物^[5,6]。研究者也提出了其他一些预测方法, 以进一步提高实用性和准确性^[7-9]。

$$K = \frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO}} \quad (1)$$

$$ST = 1\,530 - 2.12\text{SiO}_2 + 4.15\text{Al}_2\text{O}_3 - 8.35\text{FeO} -$$

Received: 2016-03-24; Revised: 2016-06-03.

* Corresponding author. Tel: 010-62339882, E-mail: wyg1960@126.com.

The project was supported by the 12th Five-Year Plan of National Science and Technology Support (2012BAA04B02)

“十二五”国家科技支撑计划重点项目(2012BAA04B02)资助

10. 29CaO-5. 17MgO-4. 62 (100-SiO₂-Al₂O₃-CaO-Fe₂O₃-MgO) (2)

实际上,煤灰中的氧化物大部分以矿物形式而不是以游离的形态存在,同时某一化学组分对熔融温度的影响受其他组分及其含量的影响比较大,用线性或非线性拟合的方法得到的预测结果误差较大^[10-12]。简单三元相图有完备的液相线和共熔点,考虑了部分氧化物的矿物形态,但是没有考虑其他氧化物对熔融温度的影响,预测结果不理想^[13-15]。复合三元相图缺乏绘制相线所需的大量实验数据,并且各研究者得出的结论也不一致,尚不具备定量预测功能^[5]。

从化学组成上看,SiO₂、Al₂O₃、CaO、FeO 是组成煤灰的主要氧化物,其含量之和占煤灰的 70% - 90%。它们以各种矿物形式赋存在煤灰中,在煤灰高温熔融时可以形成低温共熔物。分析 SiO₂-Al₂O₃-CaO 三元相图可以发现,这三种氧化物形成的钙长石 CaAl₂Si₂O₈、钙黄长石 Ca₂Al₂SiO₇、硅灰石 Ca₃(Si₃O₉)等矿物分别在 1 170 ℃和 1 265 ℃发生低温共熔,形成低温共熔物。分析 SiO₂-Al₂O₃-FeO 三元相图可以发现,铁橄榄石 Fe₂SiO₄、铁铝榴石 Fe₃Al₂(SiO₄)₃、铁尖晶石 FeAl₂O₄等在 1 083 ℃发生低温共熔。这些低温共熔物明显降低了煤灰熔融温度,起到明显的助熔作用。白进等^[16]分析了不同高温下煤灰中矿物的演变,发现在 1 400 ℃下,煤灰主要组成是钙长石、假硅灰石、石英、莫来石和大量的非晶态物质。根据 XRD 数据确定钙长石、假硅灰石、莫来石发生了明显的低温共熔现象。代百乾

等^[17]利用 X 射线衍射仪和扫描电镜能谱仪研究了高温气化条件下煤灰熔融行为,指出钙长石与钙黄长石的低温共熔作用在降低煤灰熔融温度过程中起到了关键作用。杨建国等^[18]利用热分析方法和 XRD 分析,对低熔融温度的神木煤和高熔融温度的淮南煤煤灰在加热过程中矿物质的热行为及其演变进行了对比研究,发现钙黄长石和钙长石低温共熔是神木煤煤灰熔融温度低的主要原因。李帆等^[19]把 CaO 和 FeO 按不同比例掺入煤灰中,研究了混合灰样的熔融特性,也发现了低温共熔现象,经过 XRD 数据分析,发现低温共熔时的矿物组成与三元相图一致。

为考虑煤灰中主要矿物组分低温共熔对熔融温度的影响,研究以中国中西部地区 59 个不同煤种煤样为研究对象,分析了煤灰中主要矿物熔融过程的低温共熔点,研究了常见低温共熔物和非低温共熔物组分对熔融温度的影响;同时,考虑到目前中国高灰熔点煤炭占煤炭产量的 50% 以上,且比例逐年增加,分析了软化温度高于 1 500 ℃煤灰的化学组成特点,旨在找到一种准确预测煤灰熔融温度的方法,为高灰熔点煤的利用奠定理论基础。

1 实验部分

59 个煤样分别来自河南义马 (YM)、安徽淮南 (HN)、青海木里 (ML)、新疆北屯/大黄山 (BD),在煤炭科学研究总院北京煤化工分院按照 GB / T219—2008 和 GB/T1574—2007 进行熔融温度测定和灰成分分析,煤灰化学组成分布见表 1。其中,有 29 种煤样的煤灰软化温度低于 1 500 ℃。

表 1 煤样的煤灰化学组成
Table 1 Chemical composition range of coal ash

Coal source	Coal rank	Chemical composition range w/%				
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	FeO	KNaO
YM	long-flame coal; meager lean coal; anthracite	16-56	9-39	2-32	2-42	1.2-4.6
HN	coking coal; gas coal	39-52	29-45	1-10	2-13	0.7-2.5
ML	coking coal; non-caking coal	27-47	14-21	8-16	5-15	1.1-1.9
BD	gas coal, lignite, etc.	16-50	6-30	4-31	3-28	1.2-5.9

2 结果与讨论

2.1 低温共熔物对煤灰熔融温度的影响

在低温共熔点,多种矿物参与了共熔,其成分各异,难以逐一分析各种矿物对共熔过程和熔融温度的影响。假定各种矿物共熔时形成组成单一的虚拟共熔物,其组成是三元相图低温共熔点处的三种氧化物含量之比。由相图可以得到,SiO₂、Al₂O₃、CaO

三种氧化物的矿物在 1 170 ℃和 1 265 ℃低温共熔时其组成分别为 4.3 : 1 : 1.6、2.09 : 1 : 1.91,共熔物记为 LTECa1、LTECa2。SiO₂、Al₂O₃、FeO 三种氧化物的矿物在 1 083 ℃低温共熔时其组成为 2.66 : 1 : 3.24,共熔物记为 LTEFe。按照以上化学计量比,以煤灰中三种氧化物相对含量最小的为基准,分别计算煤灰中 LTECa1、LTECa2、LTEFe 的含量。三

种低温共熔物的含量与煤灰熔融温度(变形温度 DT 和软化温度 ST)的关系见图 1、图 2 和图 3。由图 1、图 2 和图 3 可知,忽略个别极其偏离的点外(用方框标注,可能由于分析或其他原因导致),随着低温共熔物含量的增加,煤灰熔融温度具有明显的降低趋势,也说明了低温共熔物的助熔作用。煤灰中 FeO 的含量较高时,达到 11% - 16%, SiO₂、Al₂O₃、FeO 三种氧化物的矿物低温共熔点较低,对熔融温度的影响更加显著。

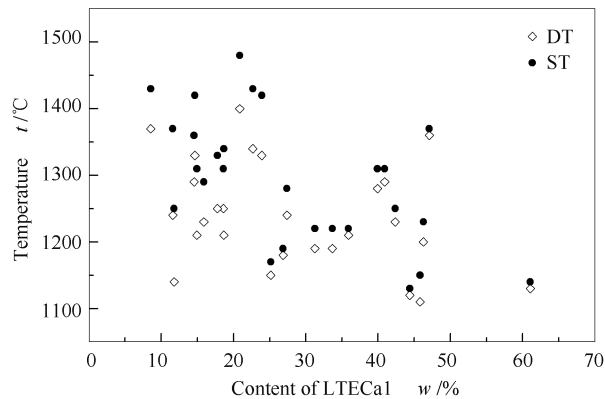


图 1 共熔物 LTECa1 含量对煤灰熔融温度的影响
Figure 1 Effect of low temperature eutectic
LTECa1 on coal ash fusion temperature
LTECa1: low temperature eutectic
SiO₂:Al₂O₃:CaO=4.3:1:1.6

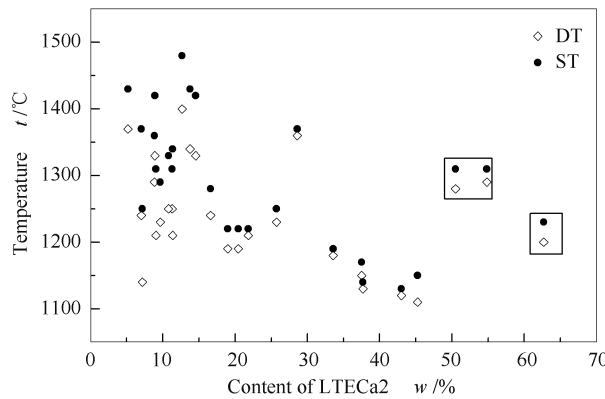


图 2 共熔物 LTECa2 含量对煤灰熔融温度的影响
Figure 2 Effect of low temperature eutectic
LTECa2 on coal ash fusion temperature
LTECa2: low temperature eutectic
SiO₂:Al₂O₃:CaO=2.1:1:1.9

为了进一步说明低温共熔体的物相及其对煤灰熔融温度的影响,以榆林煤/杞县煤两种低熔融温度煤(DT 分别为 1 100 ℃和 1 146 ℃)和义马煤/渑池煤两种高熔融温度煤(DT 分别为 1 290 ℃和 1 405 ℃)为原料,按照 GB/T212—2001 测定灰分方

法(缓慢灰化法)所规定的步骤制得 800 ℃灰样,然后在高温灰熔点仪中按照 GB/T219—2008 测定灰熔点的方法(空气气氛)将灰样加热到变形温度 DT,迅速取出在入水中急冷。将干燥后的灰样研磨成规定细度粉末在 X'Pert PRO 型 XRD 粉末衍射仪中进行物相分析,具体见图 4。

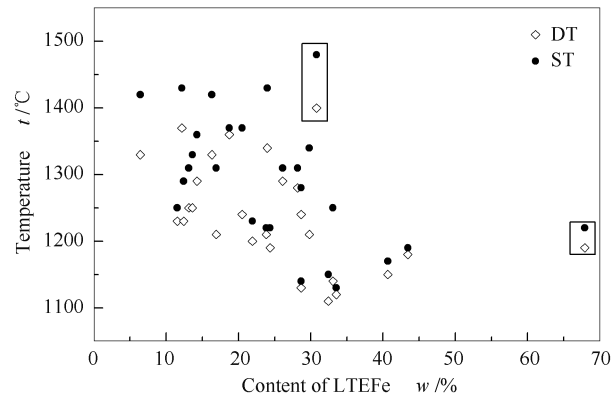


图 3 共熔物 LTEFe 含量对煤灰熔融温度的影响
Figure 3 Effect of low temperature eutectic
LTEFe on coal ash fusion temperature
LTECa1: low temperature eutectic
SiO₂:Al₂O₃:CaO=2.7:1:3.2

由图 4 可知,在变形温度下,榆林煤灰灰样中主要含有赤铁矿、钙黄长石、硅钙石、硅灰石、硫酸钙,而杞县煤灰灰样中除这些矿物外还含有钙长石、透长石、铁钾氧化物等。根据 SiO₂-Al₂O₃-CaO 三元相图,钙黄长石、硅钙石、硅灰石、钙长石可以形成低温共熔物,降低煤灰熔融温度。在变形温度下,义马煤灰样主要含有二氧化硅和硅线石等高温难熔矿物,渑池煤灰样主要含有二氧化硅和莫来石等高温难熔矿物,不能形成低温共熔物,导致煤灰熔融温度较高。这进一步说明了低温共熔物的形成可以降低煤灰熔融温度。

2.2 非低温共熔物组分对煤灰熔融温度的影响
非低温共熔物组分包括形成低温共熔物以外的 SiO₂、Al₂O₃、CaO、FeO、MgO、Na₂O、K₂O 组分。非低温共熔物组分的 CaO 含量较少,可以作为助熔组分,因为 CaO 含量与煤灰熔融温度呈开口向上抛物线关系,表现出助熔的不确定性,当其含量较低时煤灰熔融温度随 CaO 的升高而降低,当其含量较高时煤灰熔融温度随 CaO 的增高而增高,临界点与样品中 CaO 的含量和其他组分有关^[20,21]。事实上,研究所用煤样煤灰中 CaO 的含量多在 14% 以下,含量较低,多表现为助熔作用。Gray^[5]尝试把“CaO+ MgO + KNaO 等”作为碱性氧化物,绘制碱性氧化物-酸

性助熔氧化物-酸性非助熔氧化物三元相图,研究新西兰煤灰的熔融特性。实验将 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 形成低温共熔物后剩余的 CaO 与 MgO 、 Na_2O 、 K_2O 一

同作为助熔氧化物,研究它们含量之和与煤灰熔融温度(变形温度 DT 和软化温度 ST)的关系,具体见图 5 和图 6。

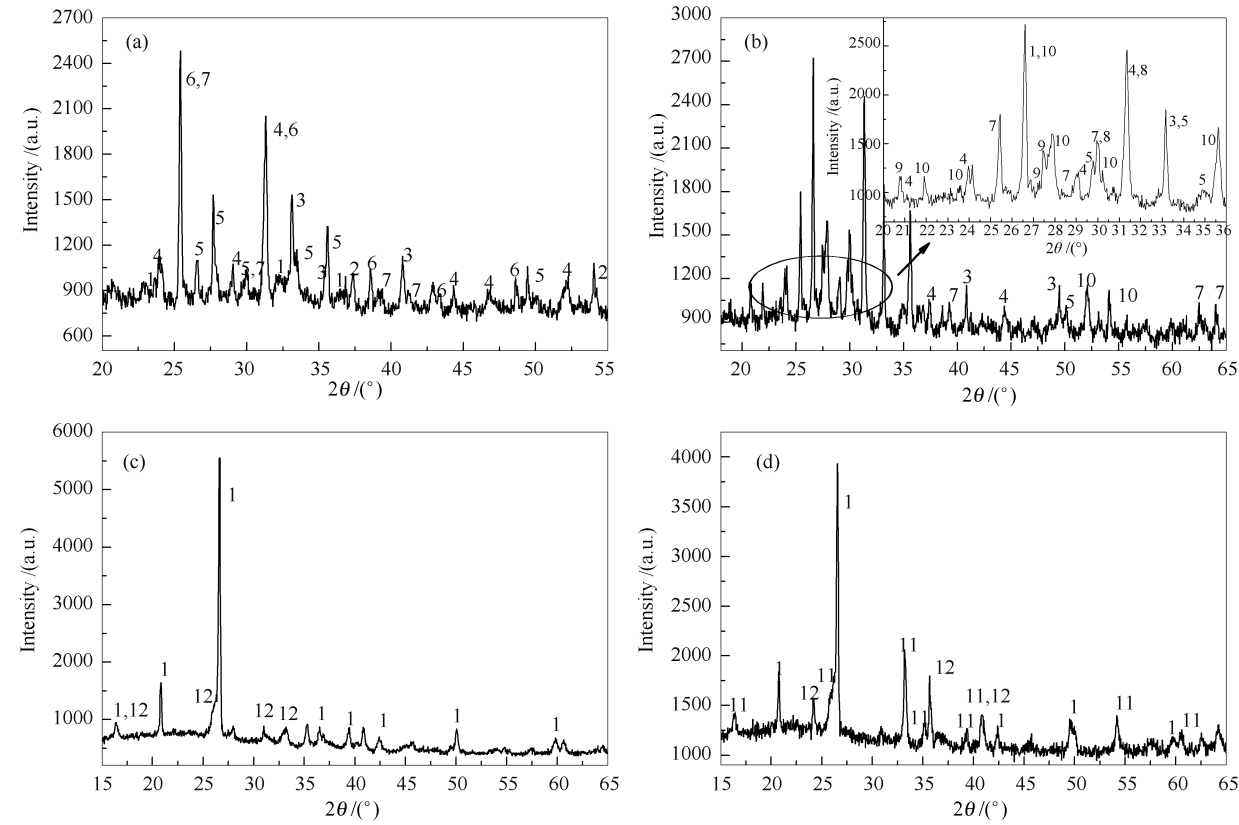


图 4 不同灰样在变形温度下的 XRD 衍射谱图

Figure 4 XRD patterns of different ashes at deformation temperatures

1: silicon oxide; 2: lime; 3: iron (III) oxide; 4: gehlenite; 5: rankinite; 6: calcium sulphate; 7: wollastonite; 8: potassium iron oxide; 9: sanidine; 10: anorthite; 11: mullite; 12: sillimanite
(a): Yulin ash; (b): Qixian ash; (c): Yima ash; (d): Mianchi ash

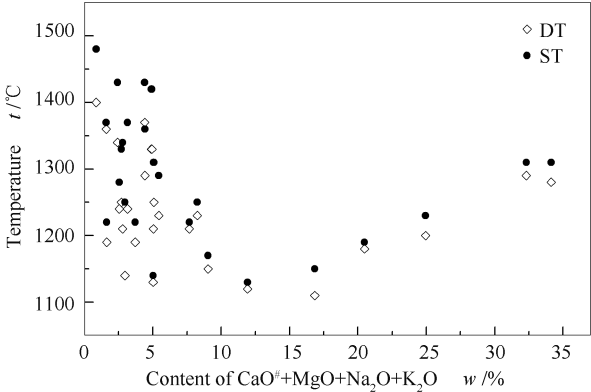


图 5 形成 LTECa1 时 $\text{CaO}^\# + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 对煤灰熔融温度的影响

Figure 5 Effect of $\text{CaO}^\# + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ of low temperature eutectic LTECa1 on coal ash fusion temperature
 $\text{CaO}^\#$: the rest CaO after composing low temperature eutectic LTECa1

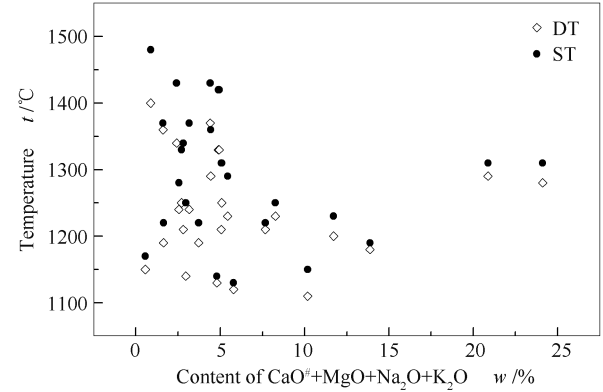


图 6 形成 LTECa2 时 $\text{CaO}^\# + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 含量对煤灰熔融温度的影响

Figure 6 Effect of $\text{CaO}^\# + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ of low temperature eutectic LTECa2 on coal ash fusion temperature
 $\text{CaO}^\#$: the rest CaO after composing low temperature eutectic LTECa2

由图 5 和图 6 可知,随着四种氧化物含量之和的增加,煤灰熔融温度先减小后增加,呈现良好的抛物线关系。

FeO 与 SiO₂、Al₂O₃ 形成低温共熔物时,化学计量比为 2.66:1:3.24,一般情况下,煤灰中 FeO 相对含量较小,没有剩余。在研究所测试的煤样中仅有两个煤样煤灰的 FeO 与 SiO₂、Al₂O₃ 形成低温共熔物后尚有剩余。姚星—^[20] 在研究中国煤灰的熔融性时,认为“CaO+ FeO+MgO+K₂O+Na₂O”应为三元相图一个顶点,他用不同氧化物混合物制成人造灰样,发现(CaO+ Fe₂O₃+MgO+K₂O+Na₂O)–SiO₂–Al₂O₃相图系统可以较好地表示煤灰成分与熔融温度间的关系。Vorres^[22] 认为,煤灰熔融性与离子化合价与离子半径比有关,提出了“离子势”的概念,相对 Si⁴⁺、Al³⁺ 而言, Mg²⁺、Fe²⁺、Ca²⁺、Na⁺ 和 K⁺ 的离子势较低,为氧的给予体,能够终止多聚物的积聚并降低其黏度。因此,研究将剩余的 FeO 与 MgO、Na₂O、K₂O、CaO 一同作为助熔氧化物,研究它们含量之和与煤灰熔融温度(变形温度 DT 和软化温度 ST)的关系,具体见图 7。由图 7 可知,随着五种氧化物含量之和的增加,煤灰熔融温度先减小后增加,呈现良好的抛物线关系。

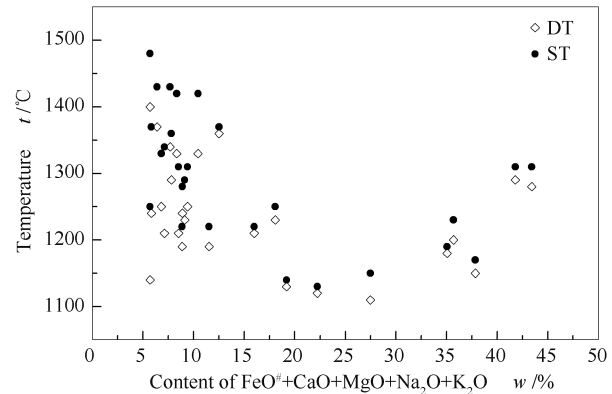


图 7 形成 LTEFe 时 FeO^{*}+CaO+MgO+Na₂O+K₂O 含量对煤灰熔融温度的影响
Figure 7 Effect of FeO^{*}+CaO+MgO+Na₂O+K₂O of low temperature eutectic LTEFe on coal ash fusion temperature
FeO^{*}: the rest FeO after composing low temperature eutectic LTEFe

2.3 煤灰熔融温度的预测

2.3.1 软化温度低于 1 500 ℃

在测试的灰样中,共有 29 种灰样的软化温度低于 1 500 ℃。根据以上分析,考虑低温共熔物和非低温共熔物组分对煤灰熔融温度的影响,将煤灰中的化学组分合理分类,进而拟合得出回归式,以便定量预测软化温度低于 1 500 ℃煤灰熔融温度。煤灰中氧化物形成不同低温共熔物时化学组成分类见表 2。

表 2 煤灰中氧化物形成不同低温共熔物时化学组成分类

Table 2 New classification of chemical composition of coal ash at different low temperature eutectics

LTE [*]	Variable 1	Variable 2	Variable 3	Variable 4	Variable 5
SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :CaO 4.3:1:1.6	LTECa1	the residue of SiO ₂	the residue of Al ₂ O ₃	FeO	CaO+ MgO+ K ₂ O+Na ₂ O
SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :CaO 2.09:1:1.91	LTECa2	the residue of SiO ₂	the residue of Al ₂ O ₃	FeO	CaO+ MgO+ K ₂ O+Na ₂ O
SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :FeO 2.66:1:3.24	LTEFe	the residue of SiO ₂	the residue of Al ₂ O ₃		CaO+Fe ₂ O ₃ +MgO +K ₂ O+Na ₂ O

LTE^{*}: different low temperature eutectics

其中,“Variable 1”是指低温共熔物在煤灰中的百分含量,按照三元相图中低温共熔点的组成和煤灰组成计算获得,具体计算过程见 2.1。

剩余 SiO₂ 和剩余 Al₂O₃,即 SiO₂、Al₂O₃ 形成低温共熔物后的剩余量,对煤灰熔融性的影响不一致,应分别作为单独变量拟合。河源成二和 Zingen 都认为 Al₂O₃ 和 SiO₂ 对煤灰熔融性的影响一致,拟合时将(SiO₂+ Al₂O₃)作为虚拟单组分,得到的关系式预测结果误差较大^[20]。Sdariye 等^[23] 在研究土耳其 24 个地区褐煤的熔融性时,也尝试将(SiO₂+Al₂O₃)作为虚拟单组分,结果发现煤灰的

熔融温度与(SiO₂+Al₂O₃)并不是线性关系。姚星—^[20] 认为,Al₂O₃ 和 SiO₂ 对煤灰熔融性的影响不一致,分别将 Al₂O₃ 和 SiO₂ 作为单组分进行拟合,拟合得到的公式具有较好的预测性。因此,剩余 SiO₂ 和 Al₂O₃ 应分别作为单独变量拟合。

SiO₂、Al₂O₃、CaO 形成低温共熔物时,FeO 作为单独变量拟合。FeO 在煤灰中始终起降低熔融温度的作用,助熔作用与气氛相关,在弱还原性气氛下助熔效果最显著。多数研究者在研究其含量与熔融温度的关系时,将其作为单组分进行数据的拟合^[4,24]。但是, SiO₂、Al₂O₃、FeO 形成低温共熔物

时,化学计量比为 2.66:1:3.24,一般情况下煤灰中 FeO 相对含量较小,没有剩余,若有剩余,本研究将剩余量合并到助熔组分中^[25]。

CaO、MgO、K₂O、Na₂O 是助熔组分,其含量和作为单独变量拟合。Sdariye 等^[23]研究了土耳其 24 个地区褐煤的灰的化学组成与煤灰熔融性温度之间的关系,将 CaO+MgO+K₂O+Na₂O 作为虚拟单一组分,得到较好的预测结果。Gray^[5]研究新西兰煤灰的熔融特性时,也尝试把“CaO+ MgO+K₂O+Na₂O”

作为虚拟单一组分,绘制复合三元相图。

根据以上分类,用最小二乘法对数据进行多元拟合,其中,变量 1 和变量 5 对熔融温度影响较大,且变量 5 明显与熔融温度呈抛物线关系,因此,均取二次曲线关系。拟合表达式为式(3),拟合得到各变量的系数见表 3。

DT/ST= a (variable1) + b (variable1)² + cvariable2 +
dvariable3 + evariable4 + f (variable5) + g
(variable5)² + cons. (3)

表 3 煤灰中氧化物形成不同低温共熔物时各变量系数值
Table 3 Fitting values of variable coefficients in formula (3) at different low temperature eutectics

LTE *	F. T. *	a	b	c	d	e	f	g	cons.
SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :CaO	DT	-1.47	-0.051	-5.30	3.37	-6.74	-17.02	0.46	1 551
4.3:1:1.6	ST	-2.85	-0.025	-3.06	4.26	-5.46	-16.80	0.50	1 525
SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :CaO	DT	-0.75	0.000	-2.52	6.50	-3.86	-12.56	0.73	1 295
2.09:1:1.91	ST	-5.70	0.067	-1.50	6.10	-3.27	-15.52	0.86	1 388
SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :FeO	DT	-6.81	0.027	-4.58	3.04	0.00	-19.01	0.36	1 627
2.66:1:3.24	ST	-4.50	0.007	-3.03	3.86	0.00	-26.80	0.51	1 648

LTE*: different low temperature eutectics; F. T. *: coal ash fusion temperature

用 SiO₂:Al₂O₃:CaO=4.3:1:1.6 时得到的回归式预测本研究 and 文献^[11,14,17,21,24,26]报道的共 108 个煤样的软化温度,同时与常用的回归式(2)的预测值进行比较,具体见图 8。由图 8 可知,研究回归式预测值与实验值较为吻合,比式(2)预测值更靠近对角线,误差更小,90% 预测值的相对误差小于 5.0%,尤其在 1 300–1 400 ℃,预测值的相对误差小于 2.4%。

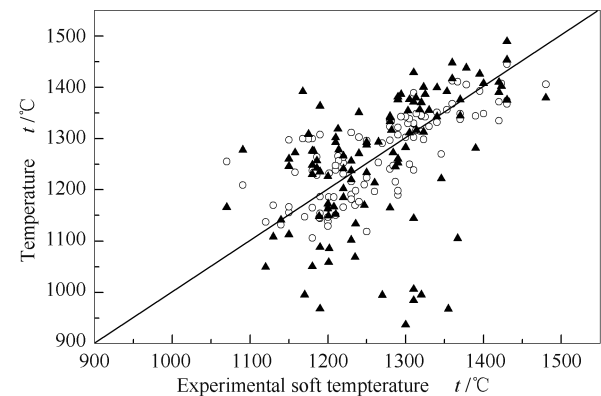


图 8 预测值与实验值的比较

Figure 8 Comparison of predicted values
from author with that from Chen
about coal ash soft temperature
○: author; ▲: chen

2.3.2 软化温度高于等于 1 500 ℃

在测试的灰样中,共有 30 种灰样的软化温度高

于 1 500 ℃,占样品总数的 51%。实际上,随着中国煤炭资源的大量开采,煤炭劣质化的问题日益显著,其中,高灰熔点劣质煤日益增多。据统计,目前,中国动力用煤中流动温度高于 1 400 ℃高灰熔点煤炭分别占中国煤炭储量和产量的 57% 和 55% 左右^[27–30]。在山西省,流动温度高于 1 400 ℃高灰熔点煤占山西煤炭资源总量的 95%^[30]。分析发现,这些高灰熔点煤的灰样中 SiO₂、Al₂O₃ 的含量较高,结合 SiO₂-Al₂O₃-CaO 和 SiO₂-Al₂O₃-FeO 三元相图,可以看出高含量的 SiO₂、Al₂O₃ 主要形成莫来石等难熔矿物,其熔点 1850 ℃。由图 4 可知,煤灰中大量的莫来石、二氧化硅等难熔矿物导致义马煤和渑池煤煤灰熔融温度较高。杨建国等^[18]利用热分析方法和 XRD 研究了高熔融温度的淮南煤在高温熔融时矿物演变,发现灰中大量生成的莫来石明显提高了熔融温度。

影响煤灰熔融温度的主要因素是 SiO₂/Al₂O₃ 的比值和助熔组分的含量^[25],在 SiO₂+Al₂O₃ 的值较大时,CaO 表现为助熔作用,其余组分也为助熔组分,因此,可以用 SiO₂+Al₂O₃ 的值反映全部助熔组分的含量。软化温度高于 1 500 ℃的 30 个灰样的 SiO₂/Al₂O₃ 值和 SiO₂+Al₂O₃ 值见图 9。由图 9 可知,SiO₂/Al₂O₃ 值集中在 0.9–1.8, SiO₂+Al₂O₃ 值大部分不小于 78%。这可以作为初步判断软化温度高于等于 1 500 ℃的判据。

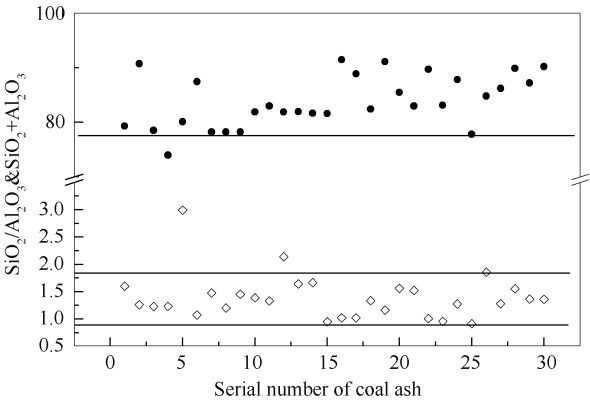


图 9 软化温度高于 1 500 °C 煤灰的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ 值

Figure 9 Values of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ & $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ for the ash with soft temperature higher than 1 500 °C
◇: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; ●: $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$

将 $0.9 \leq \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1.8$ 且 $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 78\%$ 作为判断煤灰软化温度不低于 1 500 °C 的充分必要条件,即充要判据,可以描述为:“如果 $0.9 \leq \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1.8$ 且 $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 78\%$,则 $\text{ST} \geq 1\,500\text{ °C}$;如果 $\text{ST} < 1\,500\text{ °C}$,则 $0.9 \leq \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1.8$ 且 $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 78\%$ 不成立”;或者,“如果 $0.9 \leq \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1.8$ 且 $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 78\%$,则 $\text{ST} \geq 1\,500\text{ °C}$;如果 $\text{ST} \geq 1\,500\text{ °C}$,则 $0.9 \leq \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1.8$ 且 $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 78\%$ ”。用以上判据预测本研究文献^[11,14,17,21,24,26,31-33]报道的共 167 种煤样的软化温度,具体见图 10。虚线区域表示 $0.9 \leq \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1.8$ 且 $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 78\%$ 对应的区域,由图 10 可知,软化温度高于等于 1 500 °C 的 50 种煤样中有六种煤样没有“落在”虚线区域,软化温度低于 1 500 °C 的 117 种煤样中有七种煤样“落

参考文献

[1] LOWRY H H. Chemistry of Coal Utilization (Vol. 1) [M]. New York: Wiley, 1945.
[2] GHOSH S K. Understanding thermal coal ash behavior[J]. Min Eng, 1985, 2: 158-162.
[3] HIDERO U, SHOHEI T, TAKASHI T, SABURO I, SOGO S. Studies of the fusibility of coal ash[J]. Fuel, 1986, 65(2): 1505-1510.
[4] 陈文敏, 姜宁. 利用煤灰成份计算我国煤灰熔融性温度[J]. 煤炭加工与综合利用, 1995, (3): 13-17.
(CHEN Wen-min, JIANG Ning. Predicting coal ash fusion temperature of Chinese coal based on the chemical composition[J]. Coal Process Compr Util, 1995, (3): 13-17.)
[5] GRAY V R. Prediction of Ash fusion temperature from ash composition for some New Zealand coals[J]. Fuel, 1987, 66(9): 1230-1239.
[6] SONG W J, TANG L H, ZHU X D. Fusibility and flow properties of coal ash and slag[J]. Fuel, 2009, 88(2): 297-304.
[7] MARKUS R, MATHIAS K, MARCUS S, HEINER G. Relationship between ash fusion temperatures of ashes from hard coal, brown coal, and biomass and mineral phases under different atmospheres; A combined FactSage™ computational and network theoretical approach[J]. Fuel, 2015, 151: 118-123.
[8] LIU Y. P, WU M G, QIAN J X. Predicting coal ash fusion temperature based on its chemical composition using ACO-BP Neural Network [J]. Thermochim Acta, 2007, 454: 64-68.
[9] CHAKRAVARTY S, ASHOK M, AMIT B, RUCHIRA T, MANDAL G K, RAVIATHUL B M, MAMTA S. Composition, mineral matter characteristics and ash fusion behavior of some Indian coals[J]. Fuel, 2015, 150: 96-101.
[10] VASSILEV S V, KITANO K, TAKEDA S. Influence of mineral and chemical composition of coal ashes on their fusibility[J]. Fuel Process Technol, 1995, 4(5): 27-32.
[11] 张龙, 黄镇宇, 沈铭科, 王智化, 周俊虎. 不同的灰熔点调控方式对煤灰熔融特性的影响[J]. 燃料化学学报, 2015, 43(2): 145-152.

在”虚线区域。总体来看,167 种煤样中共有 154 种煤样可以用该判据进行准确判断,因此,该判据准确性为 92.2%。

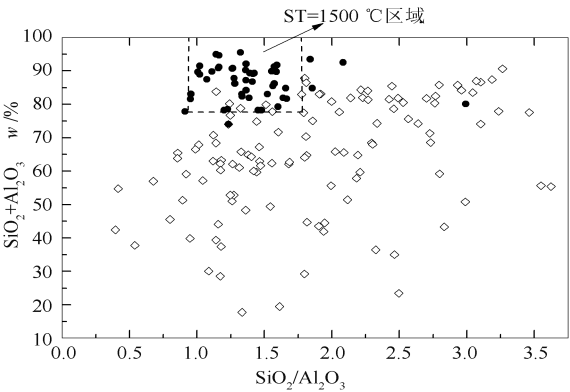


图 10 煤样的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ 值分布
Figure 10 Values of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ & $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ for 167 coal samples
◇: $\text{ST} < 1\,500\text{ °C}$; ●: $\text{ST} = 1\,500\text{ °C}$

3 结 论

低温共熔物可以显著降低煤灰熔融温度,将低温共熔物等引入回归分析中,合理对形成低温共熔物后剩余化学组分进行分组,拟合得到了能准确预测煤灰熔融温度的回归式,对 108 个煤样进行预测,90% 预测值误差小于 5%,在 1 300-1 400 °C,预测值的误差小于 2.4%。

分析了煤灰软化温度不低于 1 500 °C 时化学组成的特点,发现 $0.9 \leq \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1.8$ 且 $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 78\%$ 可以作为判断煤灰软化温度不低于 1 500 °C 的充分必要条件。167 种煤样中 154 种煤样可以用该判据进行准确判断,准确性为 92.2%。

- (ZHANG Long, HUANG Zhen-yu, SHEN Ming-ke, WANG Zhi-hua, ZHOU Jun-hu. Effect of different regulative methods on coal ash fusion characteristics[J]. J Fuel Chem Technol, 2015, **43**(2): 145–152.)
- [12] 许洁, 刘霞, 张庆, 赵锋, 郭庆华, 于广锁, 王辅臣. 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, **33**(20): 46–51. (XU Jie, LIU Xia, ZHANG Qing, ZHAO Feng, GUO Qing-hua, YU Guang-suo, WANG Fu-chen. Research on ash fusibility and viscosity temperature characteristics of high-calcium Shanxin coal ash[J]. Proc CSEE, 2013, **33**(20): 46–51.)
- [13] 魏砾宏, 马婷婷, 李润东, 杨天华, 李延吉, 文丽娜. 灰中酸性成分对灰熔融温度的影响[J]. 燃料化学学报, 2014, **42**(10): 1206–1211. (WEI Li-hong, MA Ting-ting, LI Run-dong, YANG Tian-hua, LI Yan-ji, WEN Li-na. Effect of acidic compositions on ash fusion temperatures[J]. J Fuel Chem Technol, 2014, **42**(10): 1206–1211.)
- [14] 陈龙, 张忠孝, 乌晓江, 陈国艳. 用三元相图对煤灰熔点预报研究[J]. 电站系统工程, 2007, **23**(1): 22–24. (CHEN Long, ZHANG Zhong-xiao, WU Xiao-jiang, CHEN Guo-yan. An experiment study on ash fusibility under weak deoxidation atmosphere and oxidation atmosphere[J]. Power System Eng, 2007, **23**(1): 22–24.)
- [15] 毛燕东, 金亚丹, 李克忠, 毕继诚, 李金来, 辛峰. 煤催化气化条件下不同煤种煤灰烧结行为研究[J]. 燃料化学学报, 2015, **43**(4): 403–409. (MAO Yan-dong, JIN Ya-dan, LI Ke-zhong, BI Ji-cheng, LI Jin-lai, XIN Feng. Sintering behavior of different coal ashes in catalytic coal gasification process[J]. J Fuel Chem Technol, 2015, **43**(4): 403–409.)
- [16] 白进, 李文, 李保庆. 高温弱还原气氛下煤中矿物质变化研究[J]. 燃料化学学报, 2006, **34**(3): 292–297. (BAI Jin, LI Wen, LI Bao-qing. Mineral behavior in coal under reducing atmosphere at high temperature[J]. J Fuel Chem Technol, 2006, **34**(3): 292–297.)
- [17] 代百乾, 乌晓江, 陈玉爽, 张忠孝. 煤灰熔融行为及其矿物质作用机制的量化研究[J]. 动力工程学报, 2014, **34**(1): 70–76. (DAI Bai-qian, WU Xiao-jiang, CHEN Yu-shuang, ZHANG Zhong-xiao. Experimental study and quantum chemistry calculation on coal ash fusion behavior and related mineral evolution mechanism[J]. J Chin Soc Power Eng, 2014, **34**(1): 70–76.)
- [18] 杨建国, 邓芙蓉, 赵红, 岑可法. 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, **26**(17): 122–126. (YANG Jian-guo, DENG Fu-rong, ZHAO Hong, CEN Ke-fa. Mineral conversion of coal ash in fusing process and the influence to ash fusion point[J]. Chin Soc Elec Eng, 2006, **26**(17): 122–126.)
- [19] 李帆, 邱建荣, 郑楚光. 煤中矿物质对灰熔融温度影响的三元相图分析[J]. 华中理工大学学报, 1996, **24**(10): 96–99. (LI Fan, QIU Jian-rong, ZHENG Chu-guang. The effect of mineral matter in coal on the ash melting point with ternary phase diagram[J]. J Huazhong Univ Sci Technol, 1996, **24**(10): 96–99.)
- [20] 姚星一. 煤灰熔点与化学成分的关系[J]. 燃料化学学报, 1965, **6**(2): 151–161. (YAO Xing-yi. Research on the relation between chemical composition and ash fusion temperatures[J]. J Fuel Chem Technol, 1965, **6**(2): 151–161.)
- [21] LIU B, HE Q H, JIANG Z H, XU R F, HU B X. Relationship between coal ash composition and ash fusion temperatures[J]. Fuel, 2013, **105**: 293–300.
- [22] VORRES K S. Effect of composition on melting behavior of coal ash[J]. J Eng Gas Turbines Power, 1979, **101**(4): 497–499.
- [23] SDARIYE K, AYSEGUL E M, HANZADE H A, HALUK G, KEMAL U. Investigation of the relation between chemical composition and ash fusion temperatures for some Turkish lignites[J]. Fuel Sci Technol Int, 1993, **11**(9): 1231–1249.
- [24] 姚星一, 王文森. 灰熔点计算公式的研究[J]. 燃料化学学报, 1959, **4**(3): 216–223. (YAO Xing-yi, WANG Wen-sen. Research on the formula of coal ash fusion temperature[J]. J Fuel Chem Technol, 1959, **4**(3): 216–223.)
- [25] HUGGINS F E, KOSMACK D A, HUFFMAN G P. Correlation between ash fusion temperatures and ternary equilibrium phase diagrams[J]. Fuel, 1981, **60**(7): 577–584.
- [26] SADRIYE K, AYSEGÜL E H, HANZADE H A, GÜNER H, KEMAL U. Investigation of the relation between chemical composition and ash fusion temperatures for some Turkish lignites[J]. Pet Sci Technol, 1993, **9**(11): 1231–1249.
- [27] 乌晓江, 张忠孝, 徐雪元, 刘建斌, 张建文. 高灰熔点煤气化特性及灰渣熔融特性的研究[J]. 动力工程学报, 2011, **31**(7): 557–562. (WU Xiao-jiang, ZHANG Zhong-xiao, XU Xue-yuan, LIU Jian-bin, ZHANG Jian-wen. Experimental study on gasification and ash fusion characteristics of coal with high ash fusion temperature[J]. J Chin Soc Power Eng, 2011, **31**(7): 557–562.)
- [28] 乌晓江, 张忠孝, 朴桂林, 小林信介, 森滋腾, 板谷義纪. 高灰熔点煤高温下煤焦 CO₂/水蒸气气化反应特性的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2007, **27**(32): 24–28. (WU Xiao-jiang, ZHANG Zhong-xiao, PIAO Gui-lin, KOBAYASHI Nobusuke, MORI Shigekatsu, ITATYA Yoshinori. Experimental study on gasification reaction characteristics of Chinese high ash fusion temperature coal with CO₂ and steam at elevated temperature[J]. Chin Soc Elec Eng, 2007, **27**(32): 24–28.)
- [29] 王毅. 晋城矿区“三高”劣质煤资源开发与利用探讨[J]. 煤化工, 2011, **39**(5): 1–4. (WANG Yi. The development and utilization of low rank coal with high ash/sulfur contents and high AFT from the Jincheng mining area[J]. Coal Chem Ind, 2011, **39**(5): 1–4.)
- [30] 张敏, 王红林, 赵霄鹏, 杨丽超. 适应山西及我国高灰熔点劣质煤气化技术的开发[J]. 现代化工, 2015, (12): 119–121. (ZHANG Min, WANG Hong-lin, ZHAO Xiao-peng, YANG Li-chao. Development of large-scale gasification technology for inferior coal in Shanxi and China with high ash melting point[J]. Mod Chem Ind, 2015, (12): 119–121.)
- [31] 李小敏. 流化床气化条件下煤灰低熔点共融物形成特性[D]. 杭州: 浙江大学, 2007. (LI Xiao-min. Coal ash low temperature molten matrix formation characteristics under fluidized gasification[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2007.)
- [32] 高娜, 刘胜华, 刘勇晶, 郭延红. 碱性氧化物对煤灰熔融特性的影响及机理研究[J]. 煤炭转化, 2014, (3): 42–45. (GAO Na, LIU Sheng-hua, LIU Yong-jing, GUO Yan-hong. Effect of alkali oxides on ash melting characteristic[J]. Coal Convers, 2014, (3): 42–45.)
- [33] VASSILEVA C G, VASSILEV S V. Behaviour of inorganic matter during heating of Bulgarian coals. 2. Subbituminous and bituminous coals[J]. Fuel Process Technol, 2006, **87**(12): 1095–1116.