

文章编号: 0253-2409(2016)09-1034-09

## 煤灰熔融特性与灰成分之间关系的矿物变化研究

王洋<sup>1</sup>, 李慧<sup>1</sup>, 王东旭<sup>2</sup>, 董长青<sup>1,\*</sup>, 陆强<sup>1</sup>, 李文艳<sup>2</sup>

(1. 华北电力大学 生物质发电成套设备国家工程实验室, 北京 102206;

2. 华北电力大学 能源动力与机械工程学院, 北京 102206)

**摘要:** 通过在一种真实煤灰中添加不同的氧化物或直接用氧化物配制合成灰, 探究了不同灰成分对灰熔融特性的影响规律。利用 FactSage 7.0 对不同灰分的熔融过程进行了热力学模拟, 通过熔融过程中的矿物质变化为各种灰成分对熔融特性的影响规律提供理论依据。结果表明, 氧化钠对灰熔点的降低作用源于钠长石和霞石对钙长石的取代; 氧化镁含量的增加对灰熔点起先降低后升高的作用, 当氧化镁含量超过一定时, 产生的镁橄榄石能够升高灰熔点; 硫对灰熔点的升高作用源于镁橄榄石和硫酸钙对透辉石的取代; 氧化钙含量的增加对灰熔点起到先降低后升高的作用, 当氧化钙含量超过一定时, 硅从熔点较低的矿物质迁移到熔点较高的矿物质中, 升高了灰熔点。在与硅氧单元体结合的过程中, 氧化钠优先于氧化钙; 与氧化钙和硅氧单元体结合的氧化物的优先级为: 氧化铝>氧化镁>氧化铁。

**关键词:** 灰熔融特性; 矿物变化; 热力学模拟

**中图分类号:** TQ536.4      **文献标识码:** A

## Relationship between coal ash fusibility and ash composition in terms of mineral changes

WANG Yang<sup>1</sup>, LI Hui<sup>1</sup>, WANG Dong-xu<sup>2</sup>, DONG Chang-qing<sup>1,\*</sup>, LU Qiang<sup>1</sup>, LI Wen-yan<sup>2</sup>

(1. National Engineering Laboratory for Biomass Power Generation Equipment,

North China Electric Power University, Beijing 102206, China;

2. School of Energy, Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

**Abstract:** Coal ash and synthetic ash samples were used to detect effect of different ash components on ash fusion temperatures (AFTs). Thermodynamic database FactSage 7.0 was applied to simulate the melting process of ashes with different compositions, in order to provide theoretical basis for effect of ash components on ash fusibility. The reducing effect of Na<sub>2</sub>O on AFTs is due to the replacement of anorthite by albite and nepheline. The increasing content of MgO can initially lower and then raise the AFTs. When MgO exceeds certain content, forsterite is generated and raise the AFTs. The raising effect of sulfur on AFTs is due to the replacement of diopside by forsterite and calcium sulfate. The increasing content of CaO can also initially lower and then raise the AFTs. When CaO exceeds certain level, Si migrates from minerals with low melting points to those with higher melting points, thus raising the AFTs. Na<sub>2</sub>O is prior to CaO when being bound with silica-oxygen units to form minerals. The priority order of the oxides when being bound with CaO and silica-oxygen units is: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>MgO> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Key words:** ash fusibility; mineral conversion; thermodynamic simulation

近年来,随着经济和电力工业的迅猛发展,中国对煤炭的需求一直居高不下。尽管风能、太阳能、生物质能等可再生能源得到了越来越广泛的应用,煤炭仍将是很长时间以内中国的主要能源<sup>[1]</sup>。随着环保要求和对火电厂经济、安全运行等要求的日益严格,清洁和高效成为了煤炭转化和利用过程中的

关键词<sup>[2]</sup>。其中,锅炉尾部受热面的结渣、堵塞等问题,始终是影响煤炭清洁、高效利用的一大难题。近年来,逐渐成为研究热点的IGCC系统以及中国最大整装煤田新疆准东煤的利用过程中,都存在着较为严重的结渣、堵塞等问题<sup>[3,4]</sup>。造成结渣、堵塞等问题的原因是多样的,有设备和运行因素的原因,

Received: 2016-04-15; Revised: 2016-06-05.

\* Corresponding author. E-mail: cqdongl@163.com.

The project was supported by National Nature Science Foundation of China (51276062), the Major State Basic Research Development Program of China (973 program, 2015CB251501) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (2015ZZD02).

国家自然科学基金(51276062), 国家重点基础研究发展规划(973计划, 2015CB251501)和中央高校基本科研业务费专项资金(2015ZZD02)项目资助

也有燃料特性的原因<sup>[5]</sup>。燃料特性中,影响结渣、堵塞的因素也包括灰的熔融特性、流动特性和流变特性等,其中,灰的熔融特性是最重要的因素之一<sup>[6]</sup>。因此,深入研究灰的熔融特性,对结渣、堵塞等问题的理解有重要意义。

世界各国学者对灰的熔融特性进行了广泛而深入的研究<sup>[7-16]</sup>。研究认为,灰的熔融特性与灰的成分、矿物组成及熔融过程中的矿物变化密切相关。煤灰的主要成分为 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O 和 TiO<sub>2</sub> 等氧化物。不同种类煤灰的成分差异较大。以准东煤为例,其灰成分中具有的其他煤种不同的特点,可能是其易造成结渣问题的

主要原因。表1为不同准东煤的灰成分分析,从表1中可以得到准东煤灰成分的一些特性:氧化钠含量较高;氧化镁含量较高;硫的含量较高(煤灰中的硫不以三氧化硫的形式存在,表1中为折算含量);部分准东煤灰中二氧化硅和氧化铝的含量很低,氧化钙的含量较高。特殊的灰成分特性,影响了准东煤的灰熔融特性。另外,灰的各种成分在灰分中大多以矿物质的形式存在,不同的矿物组成对灰的熔融特性有着不同影响;熔融过程中矿物质间会发生多种反应进而改变灰的矿物组成,这些矿物变化也能够影响灰的熔融特性。

表1 准东煤的灰成分分析

Table 1 Ash composition of several Zhundong coals

Coal	Composition w/%								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>
Hubei Yihua	9.02	4.7	7.7	43.94	10.26	6.33	1.11	0.31	15.58
Shenhua	26.97	7.72	7.66	22.86	9	3.91	0.51	0.43	20.15
Tianchi energy	14.68	4.63	10.07	33.27	8.23	4.05	0.56	0.12	23.68
Zhonglian coal	41.18	16.87	7.19	12.1	2.73	3.82	1.01	0.7	13.52
Guoneng	49.44	13.26	8.14	8.54	7.07	5.06	1.49	0.92	5.38

研究采用一种真实煤灰,根据其他煤灰(如准东煤)的一些成分特点,通过添加氧化物配制了几种不同成分的合成灰,并测试其灰熔融温度,用来研究不同灰成分对于灰熔融特性的影响规律。同时,利用 FactSage 7.0 提供的热力学数据库对不同成分的灰进行了热力学模拟和反应平衡的计算,从矿物

组成和矿物变化的角度为灰成分对灰熔融特性的影响提供了理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 煤灰与合成灰的配制

研究对象为真实煤灰和由真实煤灰添加氧化物混合而来的合成灰,具体见表2。

表2 实验所用真实煤灰和合成灰的灰成分分析

Table 2 Composition of the real coal ash and synthetic ashes in experiments

Coal	Composition w/%								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	others
Ash 1	47.8	14.3	8.0	15.8	3.2	0.5	1.7	6.8	1.9
Ash 2	53.2	16.5	5.4	10.6	2.1	3.1	3.0	4.5	1.6
Ash 3	45.4	13.6	7.6	15.0	3.0	5.5	1.6	6.5	1.8
Ash 4	42.6	12.8	7.0	14.1	9.0	5.2	1.5	6.1	1.7
Ash 5	39.5	11.8	6.5	13.1	8.3	4.8	1.4	13.0	1.6
Ash 6	30.3	9.1	6.5	25.0	8.3	4.8	1.4	13.0	1.6
Ash 7	13.4	4.0	6.5	47.0	8.3	4.8	1.4	13.0	1.6
Albite	64.03	20.94	0.06	0.15	0.02	8.35	5.51	0.01	0.93

灰分1为真实煤灰,选自山西西山(XS)。根据中国国标 GB/T212—2008,煤灰的制备方法为:在常温下将煤经60 min 升温至500℃后停留30 min,然后以10℃/min 的升温速率升温至815℃,停留

1 h。灰分2由灰分1和质量为其50%的钠长石混合而成。灰分3由灰分1添加氧化钠(由碳酸钠提供)混合而成,氧化钠的含量达到5.5%,其他氧化物的相对含量保持不变。灰分4由灰分3添加氧化

镁混合而成,氧化镁的含量达到9.0%,其他氧化物的相对含量保持不变。灰分5为纯合成灰,其成分与灰分4相比,三氧化硫(由硫酸钙提供)的折算含量达到13.0%,其他氧化物的相对含量保持不变。灰分6和灰分7为纯合成灰,在保持灰分5中硅铝比和其他氧化物含量保持不变的基础上,分别将氧化钙的含量提高至25.0%和47.0%,相应的,氧化硅和氧化铝的含量分别降至30.3%和9.1%、13.4%和4.0%。通过以上灰成分的设置,有步骤地模拟了几种不同特点的煤灰成分:高氧化钠含量;高氧化镁含量;高硫含量;中、高氧化钙含量。

## 1.2 灰熔点的测定

采用5E-AF11型智能灰熔融测试仪对各组灰分进行灰熔融温度(AFT)的检测。煤在工业锅炉中燃烧,一般都形成以 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 和 $\text{O}_2$ 为主的弱还原性气氛。因此,根据中国国标GB/T219—2008,实验采用封碳法测试灰在弱还原性气氛中的熔融温度,具体方法是在坩埚舟中放入石墨和活性炭,并不需要通入还原性气体。灰的熔融温度用初始变形温度(IDT)、软化温度(ST)、半球温度(HT)和流动温度(FT)四个特征温度来表征。

## 1.3 热化学分析和反应平衡计算

灰的熔融过程是一个高温反应过程,灰的熔融特性与熔融过程中矿物质的行为、矿物质间的化学反应密切相关。为了更好地解释灰成分对灰熔融特性的影响作用,采用了热力学数据库FactSage 7.0对不同成分灰的升温过程进行了热力学模拟和反应平衡的计算。

根据所用煤灰和合成灰的成分,采用FactPS和FToxid两个数据库进行计算,组分的输入见表2。由于熔融测试中的弱还原性气氛由隔离在坩埚中的石墨和活性炭提供,因此,在计算中不加入气体和其他物质。设置温度为变量,研究了几种灰分从600℃升温到1600℃的过程中矿物质的变化,温度间隔为100℃;设置某种氧化物的含量为变量,研究了几种氧化物在特定温度下对灰中矿物质的影响作用,步长为0.5%或1%。根据计算结果,分析了灰中不同元素在矿物质中的赋存形式随温度和含量变化而变化的规律,并与实验中得到的不同成分煤灰的熔融特性建立了联系。

## 2 结果与讨论

### 2.1 灰熔点的变化

几种灰样品的熔融温度及变化趋势见图1。由

图1可知,从灰分1到灰分2,随着钠长石的添加,灰的熔融温度有小幅升高。从灰分1到灰分3,随灰中氧化钠含量的增加,灰的熔融温度明显降低。从灰分3到灰分4以及灰分4到灰分5,随灰中氧化镁和硫含量的增加,灰的熔融温度分别升高。从灰分5到灰分6以及灰分6到灰分7,随灰中氧化钙含量的增加以及氧化硅、氧化铝含量的降低,灰的熔融温度经历了先降低后升高的过程。

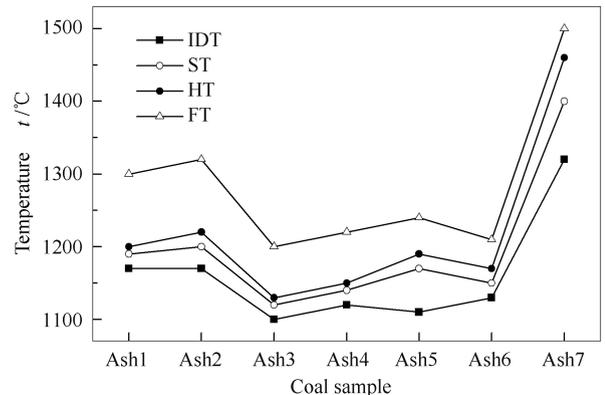


图1 灰分1-7的熔融温度及变化趋势

Figure 1 AFTs of ash sample 1-7 and their changing tendency

### 2.2 西山煤灰熔融过程中的矿物质和液渣变化

利用FactSage 7.0热力学数据库模拟了山西西山煤灰(灰分1)随温度升高过程中矿物质的变化,具体见图2。

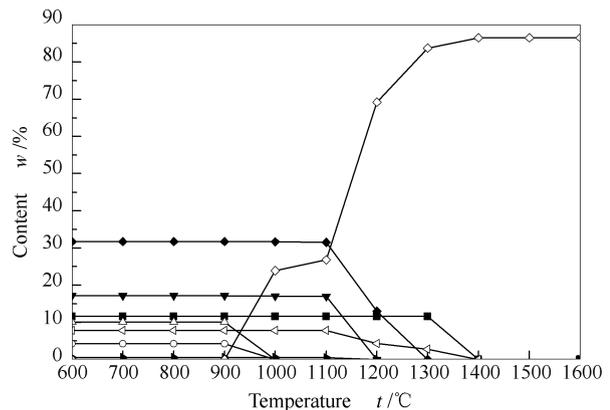


图2 灰分1随温度升高过程中矿物质的变化

Figure 2 Mineral changes of ash 1 with the rising temperature

■:  $\text{CaSO}_4$ ; ○:  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ; △:  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ;  
▼:  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ; ◆:  $\text{CaAlSi}_2\text{O}_8$ ; ◁:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  
▶:  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ; ◇: slag

由图2可知,在灰分1的熔融过程中,钠主要以钠长石( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )的形式存在,且由于钠的含量较低,钠长石的含量也较低。钠长石的熔点约为

1 100 ℃, 由于与其他矿物质形成共熔体的原因, 降低了其熔融温度, 使其在 900 ℃ 左右开始熔融, 1 000 ℃ 时几乎全部消失。钾主要以钾长石 ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) 的形式存在, 其起始熔融温度与钠长石相同, 因此, 在灰熔融过程中, 钠长石与钾长石可能形成共熔体, 降低了它们的熔融温度。钙的含量比钠和钾的含量高, 其在矿物质中的存在形式也更加多样, 主要以硫酸钙、钙长石 ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )、钙铁榴石 ( $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ) 和透辉石 ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) 的形式存在。钙长石、钙铁榴石和透辉石的起始熔融温度均为 1 100 ℃ 左右, 因此, 也可能形成共熔体, 其中, 钙长石的含量最高, 钙铁榴石的含量最低。游离的氧化铁以赤铁矿的形式存在。

图 3 为灰分 1 随温度升高过程中液渣组成的变化。液渣的生成大致可以分为三个阶段: 第一阶段为 900–1 000 ℃, 是液渣初始生成的阶段, 液渣的主要成分为  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{NaAlO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  和  $\text{KAlO}_2$ , 来自于钠长石与钾长石含碱金属矿物质的熔融; 第二阶段为 1 000–1 300 ℃, 是液渣大量生成的阶段, 液渣的主要成分为  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{FeO}$ , 来自于钙长石、钙铁榴石和透辉石等含钙矿物质的熔融分解; 第三阶段为 1 300 ℃ 以上, 液渣含量逐渐趋于不变, 组成的变化也仅有部分  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  转化为  $\text{FeO}$ , 熔融过程逐渐完成。由以上分析可知, 随着温度的升高, 灰中含碱金属矿物质先于含钙矿物质的熔融。

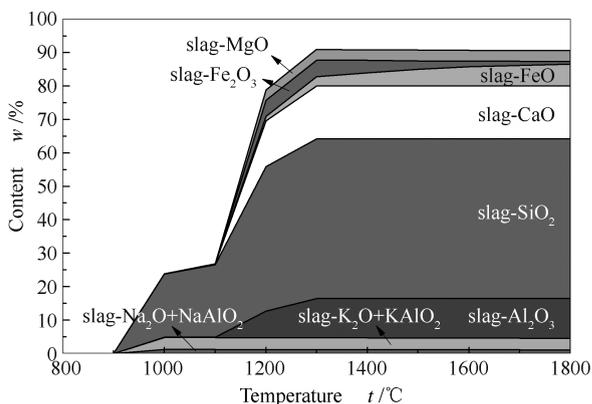


图 3 灰分 1 随温度升高过程中液渣组成的变化

Figure 3 Slag composition changes of ash 1 with the rising temperature

### 2.3 灰中 $\text{Na}_2\text{O}$ 含量对熔融特性的影响

图 4 为灰分 3 随温度升高过程中矿物质的变化。随着氧化钠含量增加到 5.5%, 钠的存在形式由钠长石变成了钠长石和霞石。随着温度的升高,

钾长石转化为白榴石 ( $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ )。钠长石、霞石和白榴石的共熔温度约为 900 ℃, 也是液渣开始生成的温度。虽然液渣开始生成的温度与灰分 1 相同, 但由于灰中氧化钠含量的增加, 导致在 900 ℃ 时形成共熔体的矿物质含量增加, 因此, 灰分 3 比灰分 1 熔融得更快。1 000 ℃ 时, 灰分 3 中液渣的质量分数达到了 50%, 而灰分 1 中只有不到 25%, 从侧面说明了这一点。在钙的几种赋存形式当中, 与灰分 1 相比, 钙长石的含量降低, 钙铁榴石的含量升高, 透辉石的含量保持不变, 且起始熔融温度从灰分 1 中的 1 100 ℃ 降到了 1 000 ℃。以上分析均为灰分 3 比灰分 1 的熔融温度显著降低的原因。

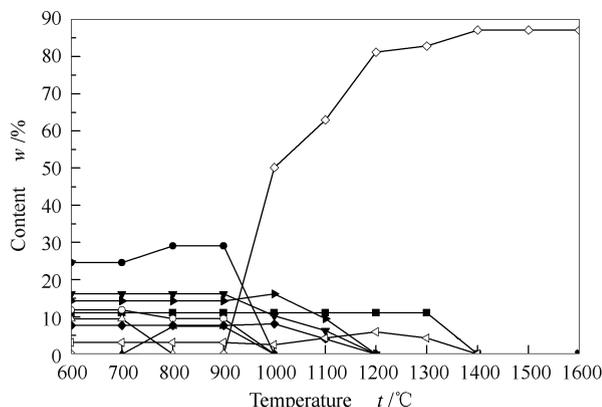


图 4 灰分 3 随温度升高过程中矿物质的变化  
Figure 4 Mineral changes of ash 3 with the rising temperature

■:  $\text{CaSO}_4$ ; ○:  $\text{NaAlSiO}_4$ ; ●:  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ;  
▲:  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ; △:  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ; ▼:  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ;  
◆:  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ; <:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; ►:  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ; ◇: slag

为了更为直观地描述氧化钠含量的增加对于灰熔融特性的影响, 利用 FactSage 7.0 计算了在 900 ℃ 下, 由灰分 1 到灰分 3 的变化过程中, 矿物质的种类与含量随氧化钠含量增加的变化情况, 具体见图 5, 图 5 中横坐标为氧化钠的含量。由图 5 可知, 含钠矿物质中, 钠长石的含量先随氧化钠含量的增加而增加, 当氧化钠的含量到达 4.0% 时, 钠长石的含量开始降低; 当氧化钠的含量增加到 3.5% 时, 钠长石的增加速率已经开始降低, 与此同时, 霞石开始产生, 并于钠长石的含量到达 4.0% 后开始快速升高。含钾矿物质中, 钾长石的含量于氧化钠含量为 3.0% 时开始降低, 同时生成了白榴石, 当氧化钠的含量升至 4.0% 时, 钾长石全部转化为白榴石。含钙矿物质中, 随氧化钠含量的增加, 透辉石的含量不变, 钙长石的含量逐渐降低, 钙铁榴石的含量逐渐升高。石英的含量逐渐降低, 当氧化钠的含量为

3.5%时降至为0,赤铁矿的含量逐渐降低。

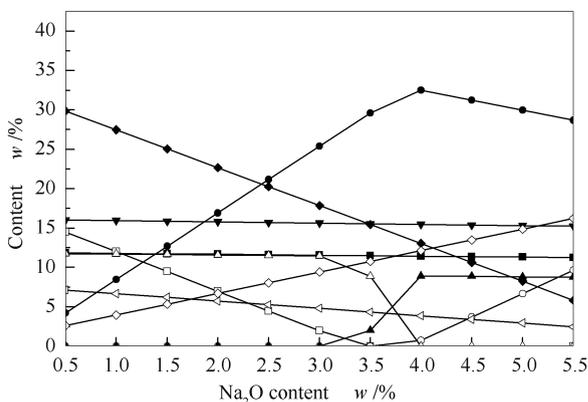
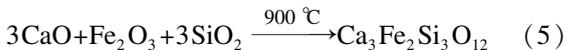
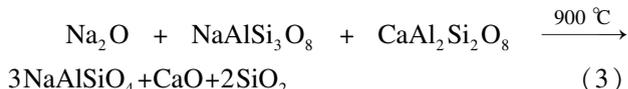
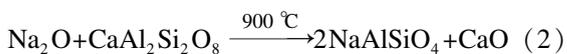
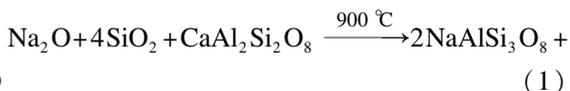


图5 900 °C下灰分中矿物质随氧化钠含量增加的变化  
Figure 5 Mineral changes with the increasing content of Na<sub>2</sub>O at 900 °C

■: CaSO<sub>4</sub>; □: SiO<sub>2</sub>; ○: NaAlSiO<sub>4</sub>; ●: NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>;  
▲: KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>; △: KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>; ▼: CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>;  
◆: CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>; ◁: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ◇: Ca<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>

由图5中矿物质的变化趋势及各反应物与生成物的质量比可以得出,在900 °C下,随着氧化钠含量的增加,灰分中的矿物质发生了如下反应:



反应(1)发生在氧化钠的含量低于3.5%时,此时游离的二氧化硅还没有消耗完,氧化钠取代钙长石中的氧化钙,生成钠长石,反应的吉布斯自由能为-264 kJ/mol。当氧化钠的含量为3.5%~4.0%时,由于游离的二氧化硅已经消耗完,发生了反应(2),生成了霞石,反应的吉布斯自由能为-224 kJ/mol;同时,由于反应(4)的发生,钾长石分解为白榴石,并产生二氧化硅,使得反应(1)能够继续发生,但由于部分氧化钠用于生成霞石,使得钠长石的生成速率有所降低。当氧化钠的含量大于4%时,钾长石已经全部分解为白榴石,反应(1)因为没有二氧化硅而不能继续,反应(3)发生,其吉布斯自由能为-205 kJ/mol。根据吉布斯自由能最小原理,由于反应(1)的吉布斯自由能小于反应(2)和(3),因此,反应(1)具有更高的优先级。反应(1)、(2)和(3)中

产生的氧化钙与赤铁矿和二氧化硅反应,使得钙铁榴石的含量增加,为反应(5)。反应(1)~(5)合理地解释了灰分1和灰分3中矿物质的变化和熔点的变化:由于氧化钠含量的增加,增加了共熔温度低的钠长石和霞石的含量,降低了共熔温度高的钙长石的含量,因此,降低了灰分3的熔点。Wang等<sup>[17]</sup>和陈晓东等<sup>[18]</sup>研究了灰分中氧化钠的含量对灰熔融特性的影响规律,并得到了相似的结论。

根据以上分析,氧化钠降低灰熔点的原因之一是生成了钠长石和霞石,因此,在灰分中直接添加了钠长石,得到灰分2,并对其进行了灰熔点测试。但实验中使用的钠长石是工业应用的混合物,并不是单一的矿物质,由表2可知,其成分中的二氧化硅和氧化铝明显高于其所含氧化钠含量在钠长石中对应的含量,也高于灰分1中二氧化硅和氧化铝的含量。因此,虽然灰分2中氧化钠的含量高于灰分1,但其二氧化硅和氧化铝的含量也高于灰分1。对该钠长石进行了XRD分析,结果表明其中除了钠长石外,还含有钾长石以及大量的石英、刚玉等矿物质。二氧化硅和氧化铝都是能在一定范围内升高灰熔点的物质,与灰分1相比,灰分2中升高灰熔点的作用大于降低灰熔点的作用,因此,灰分2的熔点比灰分1的更高。

## 2.4 灰中MgO含量对熔融特性的影响

图6为灰分4随温度升高过程中矿物质的变化。

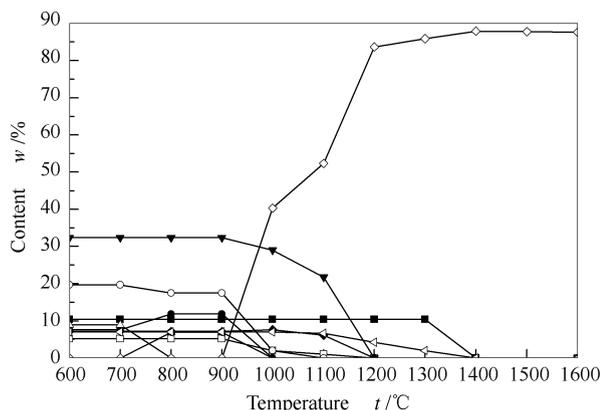


图6 灰分4随温度升高过程中矿物质的变化  
Figure 6 Mineral changes of ash 4 with the rising temperature

■: CaSO<sub>4</sub>; □: Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>; ○: NaAlSiO<sub>4</sub>; ●: NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>;  
▲: KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>; △: KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>; ▼: CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>;  
◆: CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>; ◁: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ◇: slag

由图6可知,随着氧化镁的含量增加到了9%,含钠矿物质中钠长石的含量下降,霞石的含量升高。

含钾矿物质与灰分3中一样,随温度升高钾长石分解为白榴石和二氧化硅。含钙矿物质中,与灰分3相比,钙长石的含量保持不变,透辉石含量增加,钙铁榴石消失。同时生成了镁橄榄石(Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)。液渣的生成温度也为900℃,但生成速率却比灰分3慢,1000℃时液渣含量只有40%,侧面反映了灰分4的熔融温度比灰分3略高。

图7描述了在900℃下,由灰分3到灰分4的变化过程中,矿物质的种类与含量随氧化镁含量增加的变化。含钠矿物质中,随氧化钠含量的增加,钠长石含量逐渐降低,霞石含量逐渐升高。由图7可知,含钙矿物质中,随氧化镁含量的增加,钙长石的含量保持不变,透辉石的含量逐渐增加,钙铁榴石的含量逐渐降低;当氧化镁的含量达到6%时,钙铁榴石消失,透辉石和赤铁矿的含量也不再变化,氧化镁的增加导致了镁橄榄石的产生和升高。

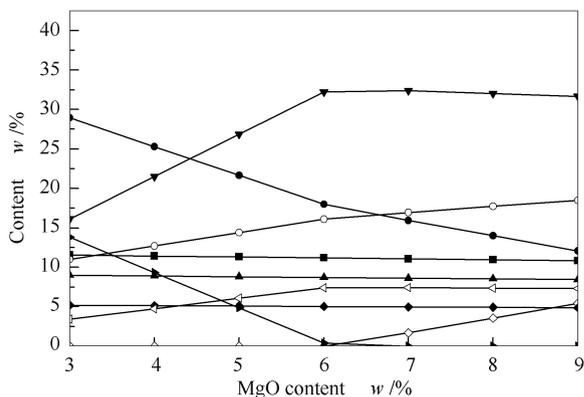
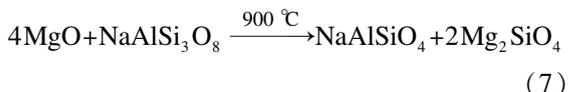
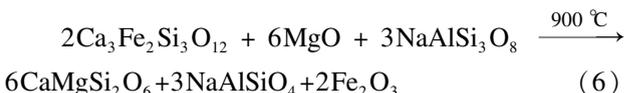


图7 900℃下灰分中矿物质随氧化镁含量增加的变化

Figure 7 Mineral changes with the increasing content of MgO at 900℃

- : CaSO<sub>4</sub>; ◇: Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>; ○: NaAlSiO<sub>4</sub>;
- : NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>; ▲: KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>; ▼: CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>;
- ◆: CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>; ◁: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ▶: Ca<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>

由图7中矿物质的变化趋势及各反应物与生成物的质量比可以得出,在900℃下,随着氧化镁含量的增加,灰分中的矿物质发生了如下反应:



反应(6)发生在氧化镁的含量小于6%时,氧化镁分别从钙铁榴石和钠长石中夺取氧化钙和二氧化硅,转化为透辉石,同时生成三氧化二铁和霞石。反应(7)发生在氧化镁的含量大于6%时,由于钙铁榴

石的消失,氧化镁与钠长石反应生成霞石和镁橄榄石。反应(6)的吉布斯自由能(-30.4 kJ/mol)小于反应(7)的吉布斯自由能(-25.5 kJ/mol),因此,反应(6)优先发生,符合吉布斯自由能最小原理。

有研究认为,氧化镁对灰熔融特性的主要作用为助熔,即降低灰熔点。这样的观点有其依据,随着氧化镁含量的增加,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,因此,能够起到助熔的作用。然而,随着氧化镁含量继续增加,如本例中,当氧化镁的含量大于6%时,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。高峰等<sup>[19]</sup>和 Song等<sup>[20]</sup>的研究也证明了这个结论,在他们的实验中,随氧化镁含量的增加,灰熔点有一个先降低后上升的趋势。因此,研究中灰分4比灰分3的熔点略高的结果可以得到合理的解释。

### 2.5 灰中硫含量对熔融特性的影响

图8为灰分5随温度升高过程中矿物质的变化。图9为900℃下,由灰分4到灰分5时,随着硫含量的增加,灰分中矿物质种类和含量的变化。由图8和图9可知,随着灰分中硫含量的增加,含钠矿物质中钠长石的含量上升,霞石的含量下降,其共熔温度仍为900℃。含钾矿物质与灰分4中一样,随温度升高钾长石分解为白榴石和二氧化硅。含钙矿物质中,硫酸钙的含量上升,钙长石的含量不变,透辉石的含量降低。镁橄榄石的含量上升,赤铁矿的含量不变,仍然没有钙铁榴石。液渣的开始生成温度仍为900℃左右,与灰分4相比,灰分5中液渣的生成速率有前快后慢的特点,1000℃时液渣的含量约为46%,高于灰分4中的40%,1200℃时的液渣含量约为70%,低于灰分4中的83%。这也解释了灰分5的熔融温度中,初始变形温度低于灰分4,半球温度和流动温度高于灰分4这一特点。从矿物质变化的角度来看,由于霞石向钠长石的转化,使得低共熔温度矿物质的含量增加,因而液渣的开始生成速率较快,而高熔点的镁橄榄石含量的增加,使得温度较高时液渣的生成速率较慢。

由图8和图9中矿物质的变化趋势及各反应物与生成物的质量比可以得出,在900℃下,随着硫含量的增加,灰分中的矿物质发生了如下反应:反应(8)中,硫夺走透辉石中的氧化钙生成硫酸钙和镁橄榄石,并产生二氧化硅;反应(9)中,反应(8)产生的二氧化硅与霞石结合生成钠长石。

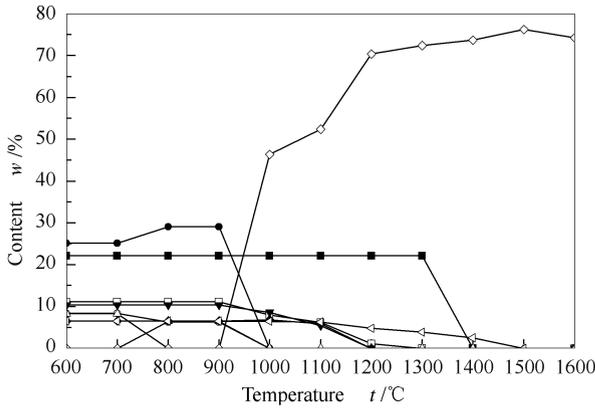


图8 灰分5矿物质随温度升高的变化  
Figure 8 Mineral changes of ash 5 with the rising temperature

■: CaSO<sub>4</sub>; □: Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>; ○: NaAlSiO<sub>4</sub>;  
●: NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>; ▲: KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>; △: KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>;  
▼: CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>; ◁: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ◆: CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>; ◇: slag

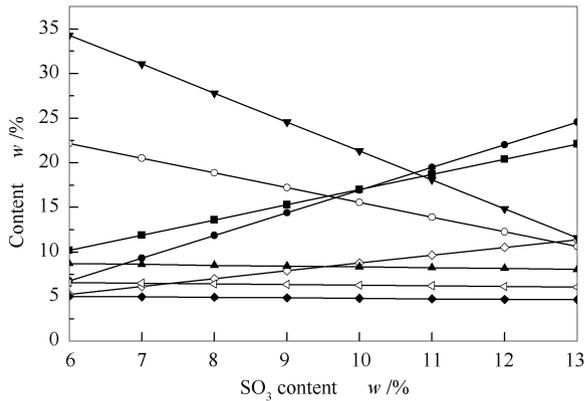
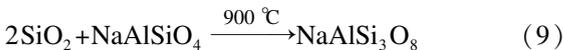
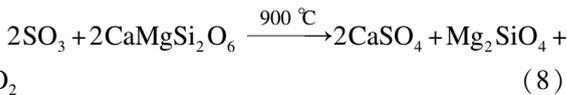


图9 900 °C下灰分中矿物质随硫含量增加的变化  
Figure 9 Mineral changes with the increasing content of SO<sub>3</sub> at 900 °C

■: CaSO<sub>4</sub>; ◇: Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>; ○: NaAlSiO<sub>4</sub>;  
●: NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>; ▲: KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>; ▼: CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>;  
◆: CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>; ◁: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



## 2.6 灰中CaO含量对熔融特性的影响

灰分5、6与7三种灰样中,除二氧化硅、氧化铝和氧化钙之外其他的氧化物含量都相同。保持硅铝比不变,氧化钙的含量从灰分5中的13.1%分别增长到灰分6中的25%和灰分7中的47%;相应地,二氧化硅的含量从灰分5中的39.5%降到灰分6中的30.3%和灰分7中的13.4%。图10和图11分别为灰分6和灰分7随温度升高过程中矿物质的变化。

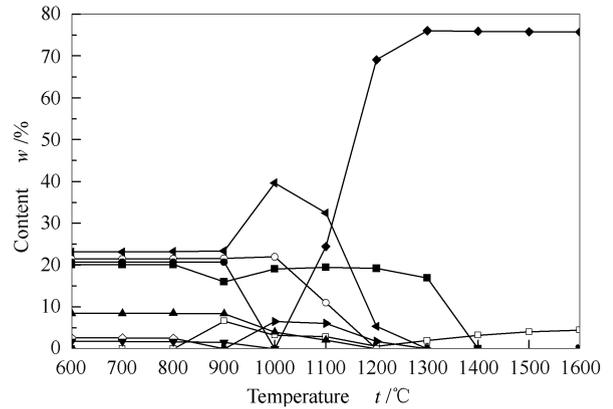


图10 灰分6矿物质随温度升高的变化  
Figure 10 Mineral changes of ash 6 with the rising temperature

◇: K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; ■: CaSO<sub>4</sub>; □: K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>;  
▲: Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>; ○: NaAlSiO<sub>4</sub>; ▼: Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Al<sub>16</sub>O<sub>28</sub>;  
◀: Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; ▶: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ●: Ca<sub>3</sub>FeSi<sub>3</sub>O<sub>12</sub>; ◆: slag

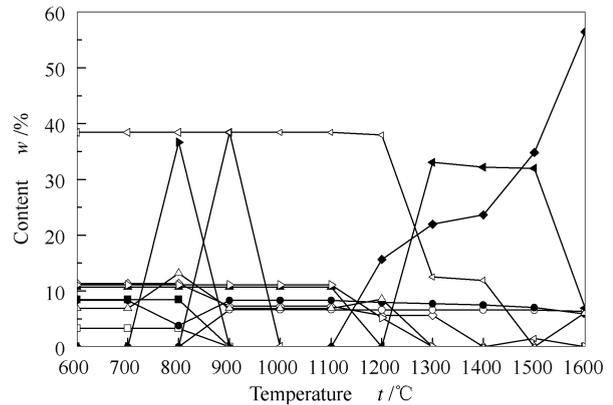


图11 灰分7矿物质随温度升高的变化  
Figure 11 Mineral changes of ash 7 with the rising temperature

□: K<sub>3</sub>Na(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; ■: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; ◇: CaSO<sub>4</sub>;  
○: K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; ●: MgO; △: CaO;  
▲: Na<sub>2</sub>Ca<sub>8</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>18</sub>; ◁: Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>; ▶: Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>;  
▶: Ca<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>; ▷: Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; ◆: slag

由图10和图11可知,在灰分6中,液渣的开始生成温度为1000°C,高于煤灰5中的900°C,但液渣的生成速率却较快。因此,虽然初始变形温度相比灰分5有所升高,其他熔融温度却有所降低。灰分7中,液渣的开始生成温度为1100°C,且液渣的生成速率也较慢,因此,灰分7的熔融温度比灰分5和6有一个较大的升高。由于随着氧化钙含量的增加产生了多种复杂的矿物质,因此,很难通过准确地总结矿物反应来探究氧化钙含量的增加对灰熔融特性的影响。同时,由于在此过程中二氧化硅的含量逐渐降低,且二氧化硅在矿物质的形成中起着构建网络的关键作用,因此,可以通过硅在矿物质中的迁

移来从另外的角度探究氧化钙含量的增加对灰熔融特性的影响作用。

灰分5中,硅的主要存在形式为钠长石、霞石、钾长石、白榴石等钠钾矿物质,透辉石和钙长石等钙硅比为2的含钙矿物质,以及镁橄榄石。灰分6中,硅的主要存在形式中,含钾矿物质全部消失,含钠矿物质只有钠硅比为1的霞石,含钙矿物质中为钙硅比为1的镁黄长石( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ )和钙铁榴石,以及镁橄榄石。较高熔点矿物质的减少以及一些低熔点物质(如钾硫酸钙)的生成,降低了灰分6的熔点。灰分7中,硅全部存在于含钙矿物质中,包括原硅酸钙( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ )、硅酸三钙( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ )、铁酸二钙( $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ )和镁硅钙石( $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ )。其中,原硅酸钙和硅酸三钙等均为难熔物质,显著提高了灰分7的熔点。Song等<sup>[20]</sup>研究了氧化钙含量对灰熔融特性的影响,他们发现,氧化钙对灰熔点的作用有一个先降低后升高的趋势,且当氧化钙的含量达到35%时,对灰熔点的降低作用达到最大。这也与研究中的实验结果相吻合。对于不同成分的灰,氧化钙含量对灰熔点作用的临界点可能不同,但原理相似,其影响灰熔点的原因,不仅来自于氧化钙的含量本身,还来自于由氧化钙含量变化引起的二氧化硅等其他成分的含量变化,以及不同成分在矿物质中赋存形式的变化。

### 3 结论

增加灰中氧化钠的含量能够有效降低灰熔点,

原因是低共熔温度的含钠矿物质(钠长石、霞石)对高共熔温度的含钙矿物质(钙长石)的取代。

增加灰中氧化镁的含量对灰熔点的影响结果不同,透辉石的增加有助于降低灰熔点;镁橄榄石的增加有助于提高灰熔点;透辉石的生成优先于镁橄榄石。因此,总体来说,增加灰中氧化镁的含量对灰熔点有先降低后升高的影响,降低与升高的临界点与灰成分相关。

增加灰中硫的含量能够整体上提高灰的熔点,原因在于镁橄榄石的产生,但是钠长石含量的升高可能降低其初始变形温度。

增加灰中氧化钙的含量也能够给灰熔点带来先降低后升高的影响,其原因不仅来自氧化钙含量的变化,同样来自于由氧化钙含量变化引起的二氧化硅等其他成分的含量变化,以及不同成分在矿物质中赋存形式的变化。比如随着氧化钙含量的增加,二氧化硅的相对含量减少,且硅在矿物质中的赋存形式也发生了变化。

由反应(1)–(9)可知,在与硅氧单元体结合生成网格状立体矿物质的过程中,氧化钠优先于氧化钙,且含钠矿物质的熔点更低;在含钙矿物质当中,易与氧化钙和硅氧单元体结合生成网格状立体矿物质的氧化物的优先级为:氧化铝>氧化镁>氧化铁;当灰中二氧化硅含量很低时,更易与氧化钙反应生成原硅酸钙、硅酸三钙等高熔点的二元系含钙硅酸盐。

### 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] CHEN W Y, XU R N. Clean coal technology development in China[J]. Energy Policy, 2010, 38(5): 2123–2130.
- [3] AINETOM, ACOSTAA, RINCONJ M, ROMERO M. Thermal expansion of slag and fly ash from coal gasification in IGCC power plant[J]. Fuel, 2006, 85(16): 2352–2358.
- [4] 张利孟,董信光,刘科,谭厚章,王学斌,魏博. 高岭土对淮东煤结渣特性及矿物质演变的影响[J]. 燃料化学学报, 2015, 43(10): 1176–1181.  
(ZHANG Li-meng, DONG Xin-guang, LIU Ke, TAN Hou-zhang, WANG Xue-bin, WEI Bo. Effect of kaolin on ash slagging and mineral conversion of Zhundong coal[J]. J Fuel Chem Technol, 2015, 43(10): 1176–1181.)
- [5] 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 Jie, FENG Yu-zhao, ZHANG Zhi-hui. Boiler slagging reason analysis and prevention measures[J]. Boiler Technol, 2008, 39(5): 57–59.)
- [6] 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 Wen-jia. Fusibility, flow characteristics and rheological properties of coal ash in the ultra-high temperature gasifier[D]. Shanghai: East China University Science and Technology, 2011.)
- [7] 马岩,黄镇宇,唐慧儒,王智化,周俊虎,岑可法. 淮东煤灰化过程中的矿物演变及矿物添加剂对其灰熔融特性的影响[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(1): 20–25.  
(MA Yan, HUANG Zhen-yu, TANG Hui-ru, WANG Zhi-hua, ZHOU Jun-hu, CEN Ke-fa. Mineral conversion of Zhundong coal during ashing process and the effect of mineral additives on its ahs fusion characteristics[J]. J Fuel Chem Technol, 2014, 42(1): 20–25.)
- [8] SONG W J, TANG L H, ZHU X D, WU Y Q, RONG Y Q, ZHU Z B, KOYAMA S. Fusibility and flow properties of coal ash and slag[J]. Fuel, 2009, 88(2): 297–304.
- [9] SONG W J, TANG L H, ZHU X D, WU Y Q, ZHU Z B, KOYAMA S. Prediction of Chinese coal ash fusion temperatures in Ar and H<sub>2</sub> atmospheres[J]. Energy Fuels, 2009, 23(4): 1990–1997.

- [10] 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.
- [11] SEGGIANI M. Empirical correlations of the ash fusion temperatures and temperature of critical viscosity for coal and biomass ashes[J]. *Fuel*, 1999, **78**(9): 1121–1125.
- [12] 王云刚, 赵钦新, 马海东, 姜薇薇. 准东煤灰熔融特性试验研究[J]. *动力工程学报*, 2013, **33**(11): 841–846.  
(WANG Yun-gang, ZHAO Qin-xin, MA Hai-dong, JIANG Wei-wei. Experimental study on ash fusion characteristics of Zhundong coal[J]. *J Chin Soc Power Eng*, 2013, **33**(11): 841–846.)
- [13] 杨光, 张彦威, 寇希文, 周志军, 王智化, 周俊虎, 岑可法. 燃用准东煤电站锅炉灰沉积形成过程中的矿物演变与热力学模拟[J]. *燃料化学学报*, 2015, **43**(10): 1182–1187.  
(YANG Guang, ZHANG Yan-wei, KOU Xi-wen, ZHOU Zhi-jun, WANG Zhi-hua, ZHOU Jun-hu, CEN Ke-fa. Mineral conversion and thermodynamic simulation of ash deposition during Zhundong coal combustion in boiler of thermal power plant[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2015, **43**(10): 1182–1187.)
- [14] 马永静. 矿物学角度研究添加剂对煤灰熔融性的作用及其机理[D]. 太原: 太原理工大学, 2012.  
(MA Yong-jing. Study the effect of additives on the fusibility of coal ash and its mechanism from a mineralogical point of view[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2012.)
- [15] 芦涛, 张雷, 张晔, 丰芸, 李含旭. 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, **38**(1): 23–28.  
(LU Tao, ZHANG Lei, ZHANG Ye, FENG Yun, LI Han-xu. Effect of mineral composition on coal ash fusion temperature[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2010, **38**(1): 23–28.)
- [16] LI F, QIU J R, ZHENG C G, HU Y. The fusion characteristics and mineral species of blended coal ash[J]. *J Eng Thermophys*, 1998, **19**: 112–116.
- [17] WANG Y, XIANG Y, WANG D X, DONG C Q, YANG Y P, XIAO X B, LU Q, ZHAO Y. Effect of sodium oxides in ash composition on ash fusibility[J]. *Energy Fuels*, 2016, **30**(2): 1437–1444.
- [18] 陈晓东, 孔令学, 白进, 白宗庆, 李文. 高温气化条件下 $\text{Na}_2\text{O}$ 对煤灰中矿物质演化行为的影响[J]. *燃料化学学报*, 2016, **44**(3): 263–272.  
(CHEN Xiao-dong, KONG Ling-xue, BAI Jin, BAI Zong-qing, LI Wen. Effect of  $\text{Na}_2\text{O}$  on mineral transformation of coal ash under high temperature gasification condition[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2016, **44**(3): 263–272.)
- [19] 高峰, 马永静.  $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Na}^+$ 对高熔点煤灰熔融性的影响[J]. *燃料化学学报*, 2012, **40**(10): 1161–1166.  
(GAO Feng, MA Yong-jing. Study on the effect of  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Na}^+$  on the fusibility of coal ash with high ash fusion point[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2012, **40**(10): 1161–1166.)
- [20] SONG W J, TANG L H, ZHU X D, WU Y Q, ZHU Z B, KOYAMA S. Effect of coal ash composition on ash fusion temperatures[J]. *Energy Fuels*, 2009, **24**(1): 182–189.