

废液水煤浆和精煤水煤浆煤灰熔融特性试验研究

孙粉梅, 赵 翔, 解永刚, 徐慧芳

(浙江大学 热能工程研究所 能源洁净利用与环境工程教育部重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘 要: 对取自 2 台水煤浆锅炉 3 对各具代表性灰的熔融温度和熔融过程动态特性进行了深入研究。发现废液水煤浆中因含有 Na_2SO_4 、 NaOH 以及 NaCl 等无机成份, 其煤灰熔融特性与精煤水煤浆和制浆原煤相比, 更具独特性。

关 键 词: 废液水煤浆; 精煤水煤浆; 熔融温度; 熔融特性

中图分类号: TQ534. 4 文献标识码: A

1 前 言

煤灰熔融特性是煤质特性中对结渣影响较大的因素之一, 对动力用煤而言, 它关系着炉膛出口烟温和排渣方式的选择及燃煤结渣特性的判断。近年来, 不少电站锅炉和工业锅炉因经济效益和环保的要求, 进行了改烧水煤浆的工程。因此, 为了扩大水煤浆的制浆来源、降低制浆成本以及拓宽水煤浆的应用领域, 实现环保和节能的要求, 对不同水煤浆灰熔融特性的研究显得尤为重要。

2 试验样品和试验方法

测定煤灰熔融性的方法为三角锥法, 实验装置为 5E-AF II 智能灰熔点测试仪。试验过程中采用封碳法以保持炉内为弱还原性气氛。

试样分别采用山东新汶矿业集团 4 t/h 燃煤链条锅炉改烧水煤浆后燃用的精煤水煤浆和江苏淮化集团 20 t/h 燃煤链条锅炉改烧水煤浆后燃用的废液水煤浆。由于废液中的有机物恰好具备水煤浆分散剂的基本分子结构特征; 而废液中的无机物成份主要为 Na_2SO_4 、 NaOH 以及 NaCl 等又符合水煤浆稳定剂的基本要求。因此, 淮化废液水煤浆为一种特殊的水煤浆, 其煤灰熔融特性较特别。对废液烘干后的黑色晶状物(脱水温度 $< 60\text{ }^\circ\text{C}$)进行了焙烧, 然后对烧渣进行 X 射线衍射分析, 结果如表 1 所示。

经检测, 高浓有机废液呈碱性, 废液 pH 值为 11 ~ 12, 废水黑色烘干晶状物焙烧渣溶于水, 水溶液呈碱性, 进一步说明废水中含有碱性水溶性物质。

表 1 废液黑色烘干晶状物焙烧渣的 X 射线衍射分析

	原子/ %	化合物/ %
Na	43. 61	35. 35
Si	2. 15	2. 13
S	44. 08	49. 82
Cl	10. 16	12. 70

3 试验结果与分析

3.1 灰的熔融温度特性

对取自新汶和淮化不同部位的几个不同灰样及淮化制浆原煤灰样作熔融特性测试, 测得各种灰的 4 个特征温度如表 2 ~ 表 4 所示。

表 2 新汶精煤水煤浆及淮化废液水煤浆和制浆原煤灰样熔融特征温度测试结果

水煤浆灰	弱还原气氛下灰样特征温度/ $^\circ\text{C}$			
	DT	ST	HT	FT
新汶精煤水煤浆	1 365	$> 1\ 500$	$> 1\ 500$	$> 1\ 500$
淮化废液水煤浆	1 222	1 266	1 271	1 276
淮化制浆原煤	1 266	1 412	1 417	1 422

表 3 炉底灰样熔融特征温度测试结果

炉底灰	弱还原气氛下灰样特征温度/ $^\circ\text{C}$			
	DT	ST	HT	FT
新汶	1 377	1 432	1 435	1 450
淮化	1 203	1 224	1 241	1 252

收稿日期: 2003-08-26; 修订日期: 2003-11-04

作者简介: 孙粉梅(1976-), 女, 山西代县人, 浙江大学在读研究生。

表 4 除尘器灰样熔融特征温度测试结果

除尘灰	弱还原气氛下灰样特征温度/℃			
	DT	ST	HT	FT
新汶	1 449	1 499	> 1 500	> 1 500
淮化	1 210	1 237	1 271	1 276

由表 2~表 4 可以看出:

水煤浆灰熔融温度淮化比新汶低很多, 其原因是淮化与新汶灰相比(见表 5), Al_2O_3 和 TiO_2 分别低 10.80% 和 1.21%, 虽然助熔性氧化物 Fe_2O_3 和 MgO 含量新汶均高于淮化, 但是淮化的 Na_2O 含量比新汶高 5.45%, 这致使二者熔融温度差别很大。这主要是因为淮化制浆原煤添加废液后使得碱金属 Na_2O 的含量由原来的 0.06% 上升至 9.30%, 而 Al_2O_3 和 TiO_2 分别比制浆原煤低 11.19% 和 1.82%, 因此该废液中的无机成份对淮化水煤浆灰熔融温度的影响很大。这种差别也同时体现在炉底灰和除尘灰里。这是因为在 800~1 000 °C 时, 许多含钠的成份能和硅酸盐发生反应。因此含钠的成份会参与煤矿物成份的玻璃化过程, 在加热时生成易熔的共晶体。

表 5 新汶精煤水煤浆和淮化废液水煤浆样品灰成份分析结果

灰样	Fe_2O_3	MgO	CaO	TiO_2	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O
新 水煤浆	7.27	1.55	3.23	2.01	31.20	47.64	3.85	1.86
炉底灰	7.74	0.80	3.26	1.23	32.92	49.02	2.64	0.11
汶 除尘灰	8.24	1.37	3.81	1.27	31.11	45.93	3.47	1.79
淮 水煤浆	4.53	1.30	4.48	0.80	21.40	30.75	9.30	1.47
制浆原煤	5.95	1.53	4.83	2.62	32.59	41.13	0.06	1.90
化 炉底灰	6.53	1.49	6.25	1.69	23.94	36.10	16.52	1.74
除尘灰	6.99	1.28	5.86	1.77	25.10	36.83	11.60	0.95

3.2 灰熔融过程动态特性

在试验过程中对煤灰熔融过程动态特性进行了深入研究, 仔细观察了灰锥高度随温度变化的规律, 并作出了各灰锥高度随温度变化的熔融动态特性曲线。因灰锥在 900 °C 以前高度不会发生变化, 所以从 900 °C 开始作图, 如图 1~图 3 所示。

对煤灰熔融温度特性的研究, 通常是建立在其化学成份的基础上。根据煤灰化学成份中金属离子的离子势, 可将氧化物分成两大类, 即碱性氧化物 (Fe_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O) 和酸性氧化物 (SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2)。 Al_2O_3 在煤灰熔融时起“骨架”作用, 和

TiO_2 一样能明显提高熔融温度, 其含量越高熔融温度则越高; SiO_2 与熔融温度似乎无明显关系, 有时起助熔作用, 有时则起提高熔融温度作用; 当 Fe_2O_3 和 CaO 含量高时, SiO_2 含量增加, 熔融温度降低; 当 Al_2O_3 含量高时, SiO_2 含量增加, 熔融温度升高, 碱金属氧化物以游离形式存在时能显著降低煤灰熔融温度, 但多数煤灰中的 K_2O 是作为伊利石的组成部分而存在的, 而伊利石受热直到熔化仍无 K_2O 析出, 故对煤灰的助熔作用大大减小。这也说明元素的矿物形态对煤灰熔融性有重要影响。通常, 富含石英、高龄石和伊利石的煤, 灰熔融温度较高; 而蒙脱石、斜长石、方解石、菱铁矿和石膏含量高的煤, 灰熔融温度较低。

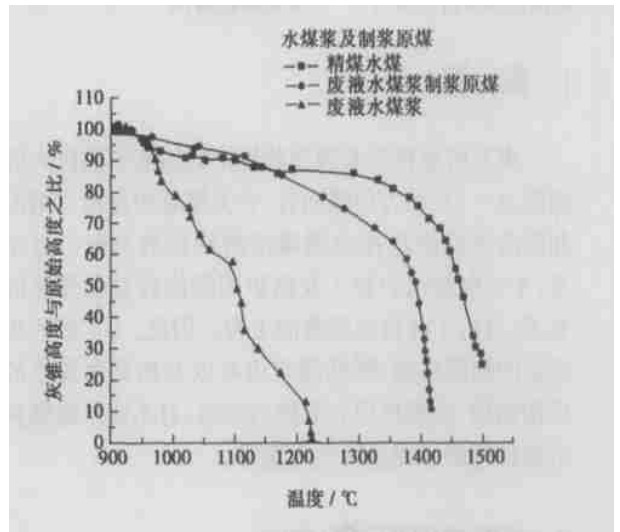


图 1 水煤浆和制浆原煤灰熔融过程动态特性曲线

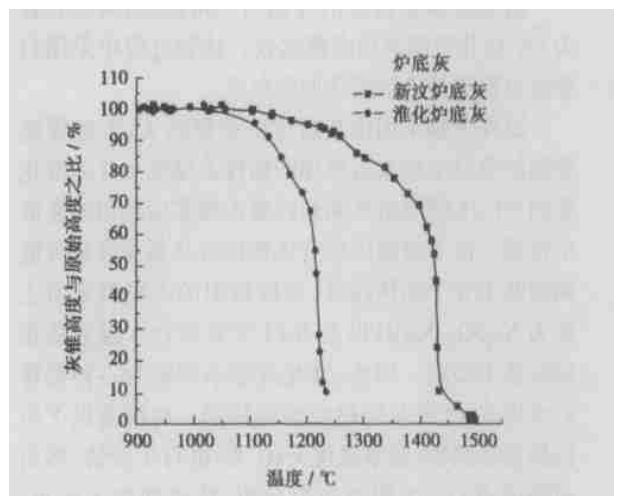


图 2 炉底灰熔融过程动态特性曲线

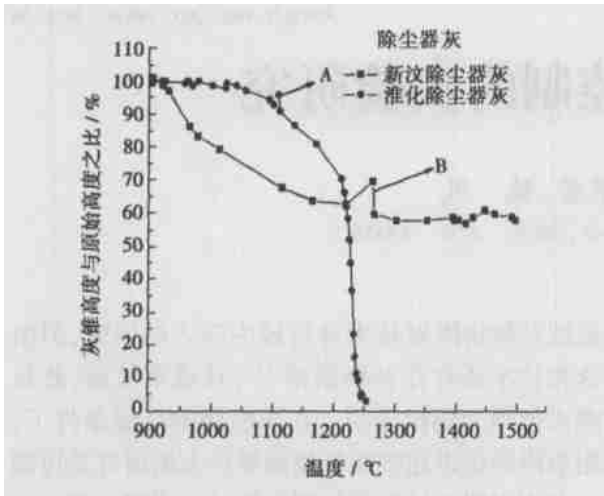


图 3 除尘器灰熔融过程动态特性曲线

灰的熔融动态特性曲线与熔融温度一样,也是表示灰在高温下的一种特性。与熔融温度相比,能更全面和直观地反映灰样随升温过程的连续变化情况。从图 1 可知两种煤灰的动态熔融过程明显不同。

(1) 灰渣在熔融过程中,都具有收缩、膨胀和流动的特性。从热力学考虑,950 °C 以前,灰样中一般只会出现极少量的可溶性物质,故不会引起灰样外形的显著变化。对于熔融温度相差较大的新汶精煤水煤浆和淮化废液水煤浆灰,新汶发生膨胀的温度范围是 1 017 ~ 1 105 °C,发生剧烈收缩的起始温度分别是新汶 1 333 °C,淮化 990 °C,淮化制浆原煤 1 135 °C。由图 1 可知,与制浆原煤相比,淮化水煤浆灰的剧烈收缩温度大大提前,且收缩速率比新汶水煤浆和制浆原煤快得多。

(2) 对于熔融温度相差较大的新汶和淮化炉底灰,发生剧烈收缩的起始温度分别是:淮化 1 075 °C,新汶 1 248 °C。发生膨胀的温度范围分别是:新汶 953 ~ 1 083 °C,淮化 950 ~ 1 061 °C,发生剧烈收缩的温度淮化比新汶提前 170 °C 左右。煤灰发生收缩主要是由于升温过程中,灰中钾、钠的硅、铝酸盐及少量长石的熔化,灰中液相量不断增加,可以认为此时灰样内部正在进行液相烧结,其结果是使灰样内部固体颗粒之间因毛细管压力作用而相互靠拢,大

量气孔、空隙被排除或压缩减小,灰样本身则形成紧密堆积。随着温度的不断升高,液相烧结加剧进行,因而灰锥急剧收缩,高度减小非常迅速。

(3) 对于熔融温度相差较大的 2 种除尘灰,发生剧烈收缩的起始温度分别是:淮化 1 052 °C,新汶 923 °C。从图 3 知,两种除尘灰的煤灰熔融过程动态特性曲线上均有小部分膨胀区域(图 3 中 A 区和 B 区),这是由于在灰锥急剧收缩的过程中,随着温度的升高,少量低熔点的物质会气化挥发,在灰样内部形成气泡,也使灰样膨胀。

4 结 论

(1) 煤灰成份中碱金属氧化物以游离形式存在时,会明显降低煤灰的熔融温度。淮化废液水煤浆中因含有游离的 Na_2SO_4 、 NaOH 以及 NaCl 等化合物,在煤灰成份中表现为高含量的 Na_2O (9.30%), Na_2O 含量远大于制浆原煤的 0.06%,加剧了炉内低温共熔体的形成,从而使得其煤灰熔融温度与精煤水煤浆和制浆原煤相比,大幅度下降。

(2) 从分析的结果可知:废液水煤浆的灰熔点较低,与精煤水煤浆相比更容易结渣。因此在设计和运行过程中应予以高度重视,并采取有效的措施来加以预防或减轻结渣。

(3) 利用废液制造水煤浆,不仅解决了废液对环境的污染,又替代了水煤浆添加剂的使用,真正做到了“物尽其用,变废为宝”,实现了环保与节能的要求。因此利用水煤浆技术处理废液具有很大的推广价值。

参考文献:

- [1] 李帆, 邱建荣, 郑楚光, 等. 混煤煤灰熔融特性及矿物质形态的研究[J]. 工程热物理学报, 1998, 19(1): 112-116.
- [2] 兰泽全, 曹欣玉. 水煤浆混合灰熔融特性试验研究[J]. 热力发电, 2003(4): 13-16.
- [3] 王泉清, 曾蒲君. 煤灰熔融性的研究现状与分析[J]. 煤炭转化, 1997, 20(2): 32-37.
- [4] 岑可法, 樊建人, 池作和, 等. 锅炉和热交换器的积灰、结渣、磨损和腐蚀的防止原理与计算[M]. 北京: 科学出版社, 1994.

S element is present there exists at the same time the Na element. After a comprehensive consideration of various factors it is concluded that the entry of Na element of a modified desulfurization agent into the crystal structure of sulfidation product can lead to a vacancy defect in the sulfidation product layer. This is the root cause of solid-state ion diffusion in the product layer being made possible to happen. Meanwhile, a concept of “potential” of SO₂ is introduced to explain the cause of the formation of directional ion diffusion flow in the sulfidation product layer. **Key words:** modified desulfurization agent, SEM product layer, ion diffusion

废液水煤浆和精煤水煤浆煤灰熔融特性试验研究 = Experimental Study of the Coal-ash Fusion Characteristics of Waste-liquid Coal Water Slurry (CWS) and Refined Coal CWS [刊, 汉] / SUN Fen-mei, ZHAO Xiang, XIE Yong-gang, et al (Education Ministry Key Laboratory of Energy Clean Utilization and Environmental Engineering under the Institute of Thermal Power Engineering of Zhejiang University, Hangzhou, China, Post Code: 310027) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(5). — 471 ~ 473

An in-depth study was conducted concerning the fusion temperature and fusion process dynamic characteristics of three representative pairs of ash samples taken from two units of coal water slurry (CWS)-fired boilers. It was discovered that due to the presence of inorganic constituents, such as Na₂SO₄, NaOH and NaCl, etc in waste liquid CWS the latter's coal ash fusion characteristics are distinguished by some uniqueness as compared with refined coal CWS and raw coal slurries. **Key words:** waste-liquid coal water slurry, refined coal water slurry, fusion temperature, fusion characteristics

煤燃烧超细颗粒物控制的实验研究 = Experimental Research on Submicron-sized Particulate Control during the Combustion of Pulverized Coal [刊, 汉] / ZHOU Ying-biao, WANG Chun-mei, ZHANG Jun-ying, et al (National Key Laboratory on Coal Combustion under the Huazhong University of Science & Technology, Wuhan, China, Post Code: 430074) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(5). — 474 ~ 477

The control of the formation of submicron-sized particulates during the combustion of pulverized coal by using a sorbent is of major theoretical and practical significance. Titanium sorbent was mainly used to regulate and control the combustion of Xiaolongtan brown coal. An experimental investigation was carried out at three temperatures (850, 1100 and 1125 °C) in a drop-tube furnace reactor to identify the influence of additives on the distribution of submicron-sized particulates along with an in-depth study and discussion of the particulate morphology and function mechanism. The results of the study have shown that the injection of additives can effectively suppress the formation of submicron-sized particulates and within a certain range of temperatures the effectiveness of a proper sorbent can be brought to a maximum value as verified by the experiments. **Key words:** pulverized coal combustion, submicron-sized particulate, sorbent, temperature

煤燃烧过程中痕量元素 As、Cd、Cr 释放特性实验研究 = Experimental Investigation of the Release Characteristics of Trace Elements As, Cd and Cr During the Combustion of Coal [刊, 汉] / XU Lu-si, CHEN Jun-feng, ZENG Han-cai (National Key Laboratory on Coal Combustion under the Huazhong University of Science & Technology, Wuhan, China, Post Code: 430074) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(5). — 478 ~ 482

With As, Cd and Cr serving as representative elements the release mechanism of trace heavy metals was mainly studied during the heating process of coal. The study is of great significance, because the volatility of these elements will directly affect their emission to the atmosphere. Tests have shown that the release of trace elements is related not only to their physical and chemical properties, but also to such factors as their concentration in coal as well as their acquired morphology and combustion conditions, etc. The element As mainly exists in the form of a sulfide and has a relatively low fusion and boiling point, thus exhibiting the greatest tendency to volatilize. On the other hand, Cr mainly assumes the form of an inorganic matter with a high fusion and boiling point, thus making it the most difficult to volatilize. The element Cd