

洗煤对高碱煤碱金属迁移及灰熔融特性的影响

代百乾, 乌晓江, 张忠孝
(上海理工大学, 上海 200093)

摘要: 针对燃用某高碱煤种遇到的强沾污、结渣难题, 对典型高碱煤种分别用去离子水、1 mol/L 硝酸和 1 mol/L 醋酸铵进行了洗煤, 并用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)、X 射线荧光仪(XRF)、和 X 射线衍射仪(XRD) 等分析测试仪器对不同溶剂洗煤前后煤中的碱金属元素、矿物质组成进行了分析与测试。研究表明: 3 种洗煤介质对煤中 Al 和 Si 几乎没有脱除效果。但去离子水对煤中 Na、K、S、Fe 的脱除率在 50% 左右; 硝酸和醋酸铵能对煤中 Ca 和 Na 的脱除率达到 90% 左右; 洗煤后煤灰的熔融温度虽然变化不大(DT 升高 11~42 °C), 但洗煤后由于 Na、S 等碱金属的脱除, 使得在灰的熔融过程中, 初始液相析出温度由原煤的 700 °C 升至 900 °C (硝酸) 和 1 100 °C (醋酸铵); 且初始液相析出的质量百分比也由 17wt% 降低至 5.38wt% (去离子水) / 5.09wt% (硝酸), 这对降低高碱煤的沾污程度起着至关重要的作用。

关键词: 高碱煤; 洗煤; 碱金属; 熔融特性; 迁移

中图分类号: TQ 文献标识码: A

引言

新疆准东、哈密等地区煤中原生矿物中含有大量的 Na、K、Ca 等碱金属元素, 其灰中的碱金属含量远高于现有已知动力用煤煤灰中碱金属的含量^[1~13]。由于 Na、K 等碱金属及其碱金属氧化物在煤燃烧过程中会发生升华、冷凝现象, 在高温下与 Ca、Al、Si 等反应生成低温共熔体, 易形成强粘结性的微米级富含碱金属颗粒, 在炉内难以清除。为了减少煤中 Na、K 等碱金属对炉内受热面沾污、结渣的影响, 采用廉价的溶剂将煤中 Na、K 等碱金属除去, 从而大幅度降低 Na、K 等碱金属对炉内煤灰熔融变化行为及其沾污、结渣特性的影响, 被认为是一种行之有效的办法^[3~5]。为此, 本研究选用去离子水、硝酸、醋酸铵 3 种溶剂对某高碱煤进行洗煤处理, 并采

用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)、X 射线荧光仪(XRF)、X 射线衍射仪(XRD) 以及煤灰熔融温度分析测试仪器对洗煤前后煤的碱金属元素组成、煤灰熔融温度、碱金属矿物质组成进行了测量与分析, 研究新疆某高钠煤煤中碱金属的存在形式及其对煤灰沾污、结渣行为的影响规律, 为选择合理的洗煤方案提供必要的实验数据和理论指导。

1 实验部分

1.1 实验煤样与煤质分析

实验选用某典型高碱煤为研究对象, 实验所用煤样的工业分析、元素分析以及灰熔融特性数据如表 1 所示。由煤样的煤质分析数据可知: 该煤种属高水份、低灰分、中高挥发分、中等热值、特低硫份煤种, 但煤灰中碱金属氧化物的含量明显偏高, 灰中碱性氧化物(Na_2O 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 MgO) 的含量达到 50% 以上, 而灰中酸性氧化物($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) 的含量却只有 11.6%, 是典型的强沾污结渣煤种。煤灰的变形温度(DT)、软化温度(ST)和流动温度(FT)分别为 1 258 °C、1 328 °C、1 354 °C, 属于低灰熔点煤种。

1.2 实验方法与实验工况

为了研究不同溶液洗煤前后煤中碱金属元素的变化规律及其对煤灰熔融特性的影响, 实验选用去离子水(H_2O)、硝酸(HNO_3 , 1 mol/l)、醋酸铵($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 1 mol/l) 3 种溶液作为洗煤溶液对高碱煤进行洗煤, 实验流程如图 1 所示。实验首先称量 100 g 空干基下的原煤煤样放入图 1 中所示的 2 L 锥形瓶中, 并向锥形瓶中到入 1 000 mL 洗煤溶液(去离子水或硝酸或醋酸铵)与原煤进行混合, 并将混合后的煤样溶液放在 MSH-20D 型磁力搅拌器上进行常温搅拌洗涤, 为防止煤浆溅出, 调整合适的

收稿日期: 2013-06-30; 修订日期: 2013-07-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(51276212); 上海高校青年教师培养资助计划(slg11024)

作者简介: 代百乾(1983-), 男, 湖北武汉人, 上海理工大学博士研究生。

转速并用帕拉胶膜封住瓶口; 经 2 h 充分搅拌、洗涤后, 将洗涤后的煤浆溶液放入过滤装置进行过滤 (过滤过程需 1~2 h), 并将过滤后的洗后煤样放入干燥箱内进行干燥 (干燥温度 105 °C, 干燥时间 10 h), 干燥后的煤样即为洗煤后的煤样。采用 XRF、ICP-OES、XRD、灰熔点测试等分析测试仪器对不同洗涤液洗煤前后煤样的元素组成、煤灰成分、煤灰熔融温度进行了分析测量^[6]。实验工况如表 2 所示。

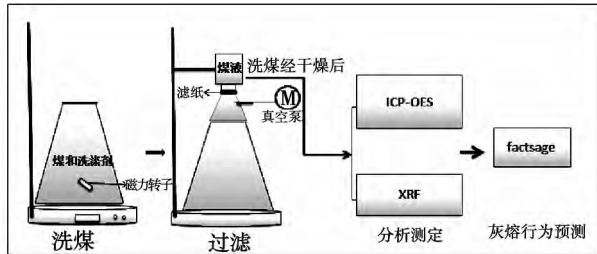


图 1 实验过程简图

Fig. 1 Sketch of the test process

表 1 煤质分析

Tab. 1 Analysis of the coal quality

工业分析 (wt%)	M _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	FC _{ad}
	19.1	5.0	30.77	64.2
元素分析 (wt%)	C _{ad}	H _{ad}	N _{ad}	S _{ad}
	74.5	2.9	0.42	0.37
灰成分 (wt%)	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
	6.39	18.4	5.7	5.9
灰熔点 (°C)	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
	24.63	0.53	37.44	1.29
灰熔点 (°C)	DT	ST	FT	
	1258	1328	1354	

表 2 实验工况

Tab. 2 Test condition

温度	压力	洗涤剂	洗涤时间
常温: 20°C	常压: 1 atm	去离子水	120 min
		硝酸: 1 mol/L	
		醋酸铵: 1 mol/L	

2 实验结果与分析

2.1 高碱煤原煤碱金属含量与组成

图 2 为以 100 g 空干基煤样为基准, 原煤中主

要元素的绝对质量, 由图 2 可知: 原煤中 Ca 元素的含量最多, 为每 100 g 空干基煤含 1.5 g 的 Ca, S 和 Na 分别为 0.51 g 和 0.28 g, Si, Al 的含量只有 0.17 g 和 0.22 g; 高碱原煤中 Si, Al, Na, Ca 的含量与已知常规动力煤种 (神华烟煤) 相比相差较大^[7]。为了进一步研究高碱煤中 Ca, S, Na 的存在形式, 对原煤进行了 XRD 分析测试, 从原煤的 XRD 分析测试图谱可知 (如图 3 所示): 高碱煤中的 Ca 主要以方解石 (CaCO₃) 和生石灰 (CaO) 的形式存在, Na 和 S 主要以 Na₂SO₄ 的形式存在, 在高碱原煤燃烧过程中易生成 CaSO₄、Na₂SO₄ 等低熔融矿物, 而导致锅炉炉内严重沾污、结渣^[8~9]。

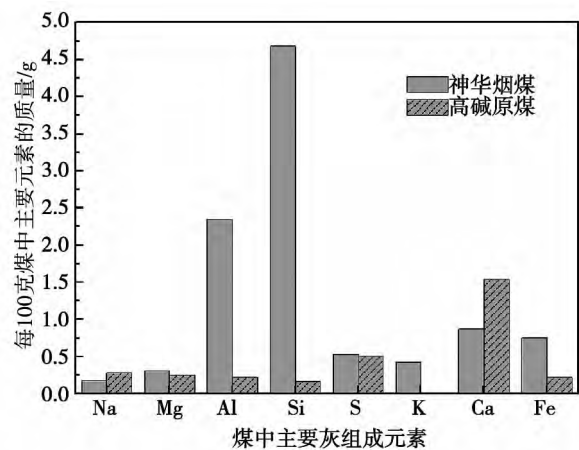


图 2 原煤中各主要元素的绝对量

Fig. 2 Absolute amount of the main elements of the raw coal

图 4 和表 3 为 3 种不同洗涤溶液 (去离子水、硝酸、醋酸铵) 对高碱煤中主要金属元素的脱除效果, 去离子水对原煤中 Ca、Mg 的脱除率在 30% 左右, 而对 Na、K 的脱除率则分别为 71.14% 和 52.69%。而相同条件下硝酸、醋酸铵对原煤中 Ca、Mg、Na、K 的脱除率比去离子水的脱除效率高, 硝酸对原煤中 Ca、Mg、Na、K 的脱除率分别为 91.29%、87.08%、97.44% 和 62.83%; 醋酸铵对原煤中 Ca、Mg、Na、K 的脱除率分别达到 58.57%、65.64%、95.31% 和 59.42%。由于高碱原煤中 Ca、Na、S 主要以 CaCO₃、CaO、Na₂SO₄ 的形式存在, CaO 与 H₂O 反应生成了 Ca(OH)₂, 同样微溶于水, 而 CaSO₄ 也难溶于水, 故此去离子水对原煤中 Ca 的脱除率不大; Na 以硫酸盐的形式存在, 易溶于水, 故此 Na 在去离子水中的脱除率在 70% 以上, Na 的矿物质易与硝酸和醋酸铵

反应,生成易溶的 NaNO_3 NaCOOH ,因此 Na 在硝酸和醋酸铵中的脱除率在 90% 以上。K 的矿物质与 Na 相当,易溶于水,易与硝酸和醋酸铵反应,故 K 在 3 种介质中的脱除率均在 50% 以上。3 种不同洗涤溶液(去离子水,硝酸,醋酸铵)对高碱原煤洗涤过程中发生的主要化学反应为:

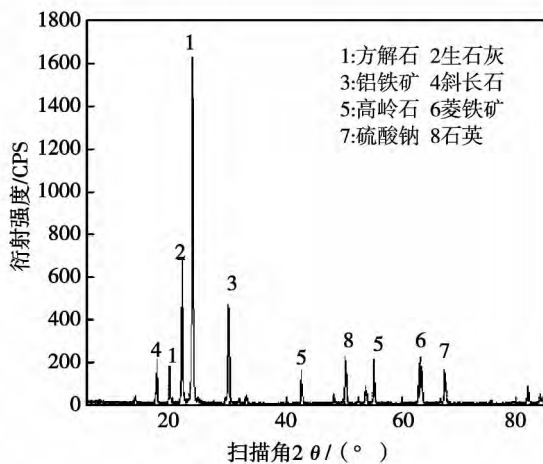
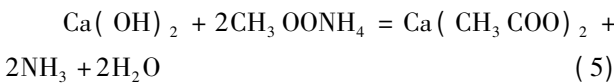
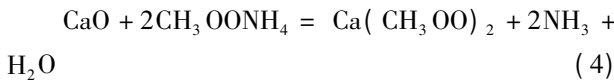
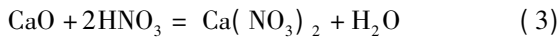
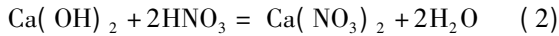
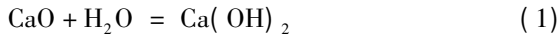
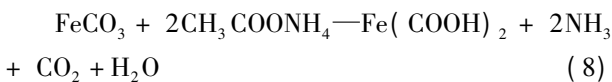
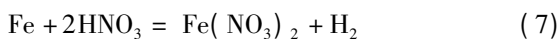
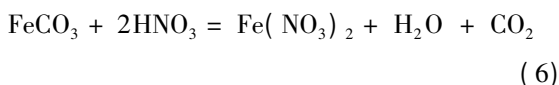


图 3 原煤的 X 射线衍射图谱

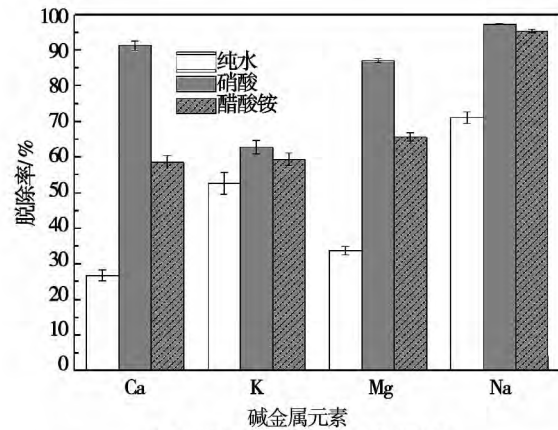
Fig. 3 XRD spectrum of the raw coal

对于非碱金属元素的脱除率如图 4 (b) 所示,在 3 种介质洗煤前后, Si 和 Al 的含量都不变,3 种介质对这两种元素没有脱除作用。Fe 在硝酸中的脱除率最高,达到 70%,而在水中几乎保持不变。S 在水中脱除率在 40%,而在硝酸和醋酸铵中脱除率在 20% 左右。这主要是因为 Fe、S 在硝酸和醋酸铵中发生如下化学反应:

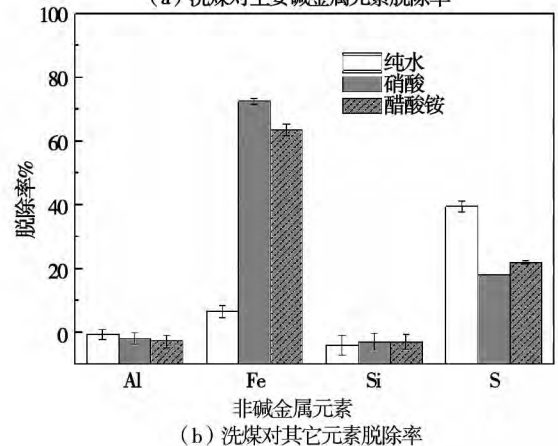


2.3 不同洗煤溶液对洗煤后煤灰熔融特性的影响

为了研究不同洗煤溶液对高碱原煤洗煤前后煤



(a) 洗煤对主要碱金属元素脱除率



(b) 洗煤对其它元素脱除率

图 4 3 种洗涤液对高碱煤主要元素的脱除率
Fig. 4 Wash-out rate of the main elements in coal with a high alkaline content by using three kinds of detergent

灰熔融特性的影响,实验按照国标(GB212-77)测定灰成分方法所规定的步骤和要求制成 815 ± 10 °C 的高碱原煤以及不同洗煤溶液洗煤后的灰样,采用灰熔融性温度测定仪,按照 GB/T219-1996 规定的方法测定混煤灰样在弱还原性气氛下的煤灰熔融温度;采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)对 4 种灰样的煤灰成分进行了分析测定,同时为了进一步研究 3 种不同洗涤溶液洗涤后煤灰的熔融变化行为,利用热力学计算软件(Factsage6.1)对上述 4 种灰样的熔融变化进行理论计算与分析预测。根据实验测得的洗煤前后煤灰成份对不同洗煤溶液洗煤后煤灰的熔融变化行为进行预测。表 4 为高碱原煤以及不同洗煤溶液洗涤后煤灰的成分变化及煤灰熔融温度。由表 4 可知:灰中碱酸比(B/A)由原煤的 5.4 降低至 0.31(去离子水:2.28,醋酸铵:1.79;硝酸:0.31),其中硝酸洗涤效果最为明显,其次为

醋酸铵和去离子水; 采用去离子水、醋酸铵和硝酸 3 种洗涤液洗后煤灰的变形温度 (DT) 分别升高 32、11 和 42 $^{\circ}C$ 。这是由于通过洗涤溶液的洗涤, 煤中的 Na、S、Fe、Ca 等碱金属元素易与硝酸、醋酸铵等溶液反应, 而生成易溶于水的盐溶液而随洗涤液一起从煤中脱离, 从而改变了煤灰的酸碱比, 进一步提高了煤灰的初始熔融温度与熔融特性, 在一定程度上减轻了灰的沾污结渣程度, 虽然洗后煤灰熔融温度提升不是很高 (DT 升高 11 ~ 42 $^{\circ}C$) 这主要与原煤中 CaO 含量偏高导致高碱原煤熔融温度偏高有关^[10]。图 5 为 4 种灰样在弱还原性气氛

下灰中液相成分的百分比随温度的变化关系。高碱原煤经洗涤后, 在煤灰的熔融过程中, 初始液相析出温度明显升高, 初始液相析出温度由 700 $^{\circ}C$ 升至 900 $^{\circ}C$ (硝酸)、1 100 $^{\circ}C$ (醋酸铵); 且初始液相析出的质量百分比也明显降低, 初始液相析出率由 17 wt% 降低至 5.38 wt% (去离子水) 5.09 wt% (硝酸)。虽然去离子水洗后煤灰初始液相析出温度没有发生变化, 但初始液相析出率明显减小由 17 wt% 降低至 5 wt% 左右, 这对降低高碱煤的沾污程度起着至关重要的作用。

表 3 3 种洗涤溶液对原煤主要金属元素的洗涤效果 (单位: mg, 脱除率: wt%)

Tab. 3 Washing effectiveness of the main metal elements in raw coal by using three kinds of detergent

溶剂	Ca			Na			K			Mg		
	原煤	洗煤	脱除率	原煤	洗煤	脱除率	原煤	洗煤	脱除率	原煤	洗煤	脱除率
水	1.54	1.13	26.81	0.27	0.08	71.14	0.014	0.007	52.7	0.25	0.167	33.87
硝酸	1.54	0.14	91.29	0.27	0.007	97.44	0.014	0.005	62.83	0.25	0.032	87.08
醋酸铵	1.54	0.64	58.57	0.27	0.013	95.31	0.014	0.006	59.42	0.25	0.087	65.64
溶剂	Si			Al			Fe			S		
	原煤	洗煤	脱除率	原煤	洗煤	脱除率	原煤	洗煤	脱除率	原煤	洗煤	脱除率
水	0.166	0.165	0.04	0.22	0.22	0.01	0.22	0.21	4.5	0.51	0.31	39.6
硝酸	0.166	0.165	0.04	0.22	0.217	0.17	0.22	0.06	72.5	0.51	0.42	18.19
醋酸铵	0.166	0.165	0.9	0.22	0.218	0.09	0.22	0.08	63.4	0.51	0.4	22.08

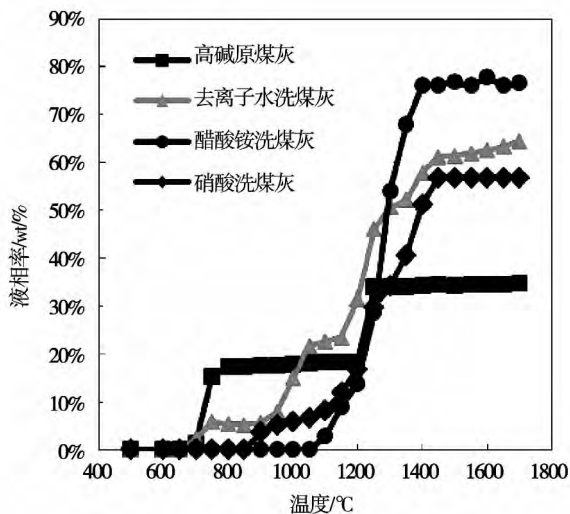


图 5 灰中液相成分的百分比随温度的变化关系
Fig. 5 Variation relationship of the percentage of the liquid phase component in ash with temperature

表 4 三种洗涤溶液洗涤后煤灰组成及煤灰熔融温度

Tab. 4 Coal ash composition and fusion temperature after washing by using three kinds of detergent

	高碱原煤	去离子洗煤	硝酸洗煤	醋酸铵洗煤	
煤 灰 成 分 /%	Na ₂ O	6.11	2.54	0.38	0.2
	MgO	17.82	6.54	2.19	14.24
	Al ₂ O ₃	5.75	9.79	17.47	10.58
	SiO ₂	5.95	11.54	26.60	17.32
	SO ₃	24.63	30.02	42.04	19.06
	K ₂ O	0.54	0.19	0.26	0.06
	CaO	37.45	37.102	7.53	30.12
煤 灰 熔 融 温 度	Fe ₂ O ₃	1.26	2.35	3.52	5.34
	DT	1258	1290	1300	1269
	ST	1328	1350	1340	1300
	FT	1354	1386	1390	1350

3 主要结论

(1) 新疆某高碱煤的熔融温度较高(1 258 ℃),但由于原煤中的 Na、Ca 含量远高于已知低灰熔点煤种(1 100 ℃),在煤灰的初始熔融过程中 Na₂SO₄、CaSO₄起到了关键性作用,致使当温度在 800 ~ 1 200 ℃ 温度区间时初始液相率约 17%,致使在燃用该煤种过程中发生严重的沾污、结渣现象。

(2) 采用 3 种洗涤溶剂,可将该高碱煤中大部分的 Ca、Mg、Na、K 洗去,从而改变煤灰的碱酸比,进一步改变煤灰的熔融变化行为。实验条件下,硝酸的脱除效果优于醋酸氨,醋酸氨的脱除效果优于去离子水;

(3) 高碱原煤经洗涤后,在煤灰的熔融过程中,初始液相析出温度由 700 ℃ 升至 900 ℃(硝酸)、1 100 ℃(醋酸铵),且初始液相析出的质量百分比也由 17% 降低至 5.38%(去离子水) 5.09%(硝酸),这对降低高碱煤的沾污程度起着至关重要的作用。

参考文献:

[1] 杨忠灿,刘家利,何红光. 新疆准东煤特性研究及其锅炉选型[J]. 热力发电, 2010, 39(8): 38-44.
YANG Can-zhong, LIU Jia-li, HE Hong-guang. Study of the characteristics of Zhundong-originated coal in Xinjiang Region and boiler type selection [J]. Thermal Power Generation, 2010, 39(8): 38-44.

[2] 甘昶春,胡隽秋. 新疆煤炭开发与煤化工产业科学发展研究[J]. 煤炭经济研究, 2010, 32(10): 13-26.
GAN Chang-chun, HU Juan-qiu. Study of the development of coal in Xinjiang Region and the scientific development of coal-based chemical industry [J]. Coal Economic Research, 2010, 32(10): 13-26.

[3] Beson S A, Holm P L. Comparison of inorganic constructer in three low rank coals, J Ind Eng Chem Prod Res Dev, 1985, 24(1), 145-149.

[4] 蔡 昕. 宁煤烯烃锅炉结渣原因分析及解决方案[J]. 能源工程, 2012(6): 65-68.
CAI Xi. Analysis of the causes and solutions to the slagging of Ningxia-originated coal-fired alkene boiler [J]. Energy Source Engineering, 2012(6): 65-68.

[5] 张守玉, 陈 川, 施大钟, 等. 高钠煤燃烧利用现状[J]. 中国电

机工程学报, 2013, 33(5) 1-12.

ZHANG Shou-yu, CHEN Chuan, SHI Da-zhong, et al. Current status of the combustion and utilization of coal with a high sodium content [J]. Proceeding of China Electric Mahinery Engineering, 2013, 33(5), 1-12.

[6] Low F, Zhang L, Talanta, 2012, 101, 346-352.

[7] 陈怀珍, 顾大钊, 薛 宁, 等. 神华煤与其他钱啊烟煤掺烧的结渣性研究[J]. 热力发电, 2007(10): 23-26.
CHEN Huai-zhen, GU Da-zhao, XUE Ning, et al. Study of the slagging characteristics of Shenhua-originated coal when diluted and mixed with other bituminous coals [J]. Thermal power generation, 2007(10): 23-26.

[8] 邱 忠, 梁进林. 循环流化床锅炉燃烧新疆准东五彩湾煤的对策探讨[J]. 应用能源技术, 2012(12): 16-19.
QIU Zhong, LIANG Jin-lin. Exploratory study of the countermeasures for a circulating fluidized bed boiler when burning Xinjiang Zhundong Wucuiwan-originated coal [J]. Applied Energy Technology, 2012(12): 16-19.

[9] 何金桥, 鄢晓忠, 陈冬林. 燃煤电站锅炉碳化硅质卫燃带表面结渣行为[J]. 动力工程学报, 2011, 31(9): 559-663.
HE Jin-qiao, YAN Xiao-dong, CHEN Dong-lin. Slagging behaviour on the surface of carborundum-based refractory belt in a coal-fired utility boiler [J]. Journal of Power Engineering, 2011, 31(9): 559-663.

[10] Liu Y, Gupta R, Wall T. Ash formation from excluded minerals including considerations of associations, impacts of Fuel Quality on Power Production, Snowbird, Utah, USA, 29 Oct-3 Nov 2006.

(陈 滨 编辑)

• 书 讯 •

《新书出版信息》

斯伯林格出版公司 2014 年出版新书如下:
2013 年铁路运输电气和信息技术国际会议论文集
木材的生物能
表面科学和催化作用的当前趋势
气候变化和美国森林
澳大利亚能源
欧盟排放控制的新趋势
二氧化碳的转化和利用
利用太阳能热

column ,lower the energy consumption and enhance the production capacity ,thus playing a better role in promoting the separation inside the gypsum cyclone and meriting a good adaptability to the pressure at the inlet. **Key words:** production capacity ,split flow ratio ,separation efficiency ,center rod ,gypsum cyclone

洗煤对高碱煤碱金属迁移及灰熔融特性的影响 = **Influence of Coal Washing on the Metal Migration and Ash Fusion Characteristics of Coal With a High Alkali Content** [刊 汉]DAI Bai-qian ,WU Xiao-jiang ,ZHANG Zhong-xiao (Shanghai University of Science and Technology ,Shanghai ,China ,Post Code: 200093) ,ZHANG Zhong-xiao (Energy Source Research Institute ,Shanghai Jiaotong University ,Shanghai ,China ,Post Code: 200240) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2014 29(1) . -76 ~80

In the light of such difficulties encountered in burning a coal rank with a high alkali content as excessively more fouling and slagging ,a typical coal rank was chosen to perform coal washing by using deionised water ,1 mol/L nitric acid and 1 mol/L ammonium acetate respectively and an ICP-OES (induction coupled plasma object emission spectrometer) ,XRF (X-ray fluorescence) and XRD (X-ray diffraction) meter etc. analyzer and instruments to conduct an analysis and testing of the alkali metal elements and mineral substance components of coal before and after coal washing by using various solvents. The research results show that the above-mentioned three kinds of solvents for coal washing have almost no removal effectiveness to Ca and Si in coal while the deionised water has an around 50% removal rate of Na ,K ,S and Fe in coal. The nitric acid and ammonia acetate can attain an about 90% removal rate of Ca and Na in coal. Albeit the fusion temperature of the coal ash after coal washing has no big change (a deformation temperature of the ash increases by 11 to 42 °C) . However ,due to the removal of Na and S etc. alkali metals after the coal washing ,the precipitation temperature of the initial liquid phase in the ash fusion process will increase from 700 °C ,if raw coal is used ,to 900 °C (nitric acid) and 1 100 °C (ammonium acetate) and the mass percentage of the initial liquid phase precipitated will also decrease from 17 wt/% to 5.38wt% (deionised water) / 5.09wt% (nitric acid) . This plays a vitally important role in reducing the fouling degree caused by burning coal with a high alkali content. **Key words:** coal with a high alkali content ,coal washing ,alkali metal ,fusion characteristics

铁基载氧体的还原特性研究 = **Study of the Reduction Characteristics of the Fe-based Oxygen Carriers** [刊 , 汉]XUAN Wei-wei ,ZHANG Jian-sheng (Department of Thermal Energy and Engineering ,Tsinghua University , Beijing ,China ,Post Code: 100084) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2014 29(1) . -81 ~85

Studied was the reduction reaction process of Fe_2O_3 and Al_2O_3 prepared by adopting the mechanical mixing method and using a thermogravimetric analyzer together with a mass spectrometer. During the reduction reaction ,three