

# 3种褐煤及其配煤煤灰流动性研究

申国鑫\*, 吴跃, 杨磊, 金政伟

(国家能源集团宁夏煤业有限责任公司煤炭化学工业技术研究院, 宁夏银川 750411)

**摘要:**以内蒙古3种褐煤为研究对象,通过灰熔点测试仪、高温黏度计表征了其流动性。3种煤样的灰熔点均能满足气流床气化技术的排渣需求,高温黏度曲线显示ZN与ZL渣呈现塑性渣特性,MD渣呈现玻璃体渣特性。MD渣黏度为25 Pa·s时的温度为1 525℃,不满足气流床气化技术的排渣需求。根据化学组成,将ZN、ZL与MD煤按 $m(\text{MD}):m(\text{ZN或ZL})=1:1$ 、 $1:3$ 配煤,能够改变3种煤的黏温特性,从而使3种褐煤能够满足气流床气化技术对流动性的需求。

**关键词:**褐煤;灰熔点;高温黏度;气流床气化炉

中图分类号:TQ013.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)S-0147-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.S.032

## Studies on ash fluidity of three kinds of lignite and their blending

SHEN Guo-xin\*, WU Yue, YANG Lei, JIN Zheng-wei

(Research Institute of Coal Chemical Industry Technology, Ningxia Coal Industry Co., Ltd.,  
China Energy Investment Corporation, Yinchuan 750411, China)

**Abstract:** Three kinds of lignite produced in Inner Mongolia province, China are taken as study objects, their fluidity is characterized by ash fusion temperature (AFT) tester and a high-temperature viscometer. AFT of all three kinds of lignite can meet the requirements of entrained-flow gasifying technology on slag emission. High-temperature viscosity curves show that ZN and ZL slags have the characteristics of plastic slag, and MD slag has the characteristics of glassy slag. The viscosity of MD slag is 25 Pa·s at 1,525℃, which cannot meet with the requirements of entrained-flow gasifying. According to the chemical compositions of ZN, ZL and MD lignite, their viscosity temperature characteristics can be changed if they are blended with the ratio of  $m(\text{MD}):m(\text{ZN or ZL})=1:1, 1:3$ , thus three kinds of lignite can meet the requirements of industrial entrained-flow gasifier.

**Key words:** lignite; ash fusion temperature; high-temperature viscosity; entrained-flow gasifier

褐煤是一种煤化程度较低的煤种,具有高水分、高挥发分、高灰分、低热值的特点<sup>[1]</sup>。我国已探明的褐煤约1 300亿t,占可采储量的13%<sup>[2]</sup>,褐煤直接燃烧会产生大量的有害气体及粉尘,会对环境造成恶劣的影响,因此褐煤的清洁利用势在必行。随着煤气化技术的蓬勃发展,尤其是干煤粉气流床气化技术具有氧耗低、有效气含量高和煤种适应范围广等优点,而褐煤因其具有高挥发分而应用于干煤粉气流床气化炉被认为是一种很好的选择<sup>[3]</sup>。

干煤粉气流床气化炉既要求能够顺利液态排渣,防止气化炉渣口堵渣,又要求在水冷壁上结渣,即采用“以渣抗渣”保护水冷壁。为实现液态排渣,通常要求煤灰流动温度(FT)小于1 400℃<sup>[4-5]</sup>,气化炉操作温度高于煤灰熔点50~100℃<sup>[6]</sup>,灰渣黏度在5~25 Pa·s<sup>[7]</sup>。但对于高灰熔点的煤,如灰熔点超过1 500℃,气化炉高温运行,不但会造成合成气中的有效气产率降低,还会缩短烧嘴、气化炉等设备的使用寿命。目前工业生产对高灰熔点煤较多采用

加入石灰石、铁矿石等助溶剂来降低灰熔点,这种方法既增加了生产成本,又会给后续灰渣处理、黑水处理等工序带来不利影响。

煤灰熔点能够表征煤灰在高温下能否熔融,但不能直观呈现高温灰渣的流动情况,因此还需掌握煤灰高温黏温特性,以保障水冷壁良好挂渣及灰渣顺利流过排渣口。本文通过对3种褐煤及其配煤灰熔点及高温黏温特性的研究,在不添加助熔剂的情况下改善褐煤的煤质特性,提出褐煤用于干煤粉气流床气化炉的配煤方案,拓宽我国褐煤的应用范围。

## 1 实验部分

### 1.1 材料

以MD、ZN、ZL矿所选褐煤为研究对象,采用镇江科瑞制样设备有限公司生产的KERS-180X150联合制样机组将煤样进行初步破碎,再用湖南欣荣机械设备有限公司生产的XR-31150A密封式制样

收稿日期:2020-05-07;修回日期:2020-07-27

基金项目:宁夏回族自治区重点研发计划基金项目(2019BDE02004)

作者简介:申国鑫(1991-),男,硕士,从事煤气化技术研究,通讯联系人,632008212@qq.com。

粉碎机将煤样制成粒度 $<0.1\text{ mm}$ 的样品。根据 3 种煤样灰分值,配成灰分在 15%~22%的混煤。

参照国标 GB/T 212—2008,在 815℃将煤样制成煤灰,并研磨至粒度在 0.05 mm 以下,采用长沙友欣仪器制造有限公司生产的全自动工业分析仪对煤样进行工业分析。参照国标 GB/T 476—2008,采用美国力可元素分析仪对煤进行元素分析。将制得的煤灰用高频熔样机制样,采用 Bruker 公司 X 射线荧光光谱仪对其进行化学组成分析。

## 1.2 方法

采用长沙友欣仪器制造有限公司生产的灰熔融点测试仪,测试温度 $<1\ 500\text{℃}$ 。参照国标 GB/T 219—2008,采用角锥法测定 4 个特征温度,即变形温度(DT)、软化温度(ST)、半球温度(HT)、流动温度(FT)。

采用美国 THETA 公司生产的高温黏度计进行黏度测试,测试温度范围 $\sim 1\ 700\text{℃}$ ,黏度范围 $1\sim 1\ 000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。取 100 g 左右的煤灰置于熔样刚玉管中,在高温马弗炉中升温至 1 550℃预熔样品,1 100℃以下以 10℃/min 升温,高于 1 100℃后以 6℃/min 升温。取预熔后的样品 40 g 左右置于测试

刚玉管中,装入高温黏度计,采用降温的方法记录样品高温下的黏度变化,降温速率 5℃/min。CO 和 CO<sub>2</sub> 提供弱还原性气氛, $V(\text{CO}_2):V(\text{CO})=80:60$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 煤质及灰成分分析

3 种褐煤的煤质分析和灰成分分析分别见表 1 和表 2。由表 1 知,不同矿褐煤空干基水分、挥发分、氢元素含量和氮元素含量接近,灰分和氧元素含量变化较大。由表 2 知,ZN 和 ZL 煤灰中 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量较接近,但是 CaO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分相差较大,其中 ZN 煤灰 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量较高,属于高铁低钙粉煤灰,ZL 煤灰 CaO 含量较高,属于高钙低铁粉煤灰<sup>[8-9]</sup>,两种煤灰酸碱比相差不大,在 2.0 左右。戴爱军<sup>[10]</sup>的研究表明,煤灰中酸碱比接近 1.7 时流动温度较低,预测 ZL 比 ZN 具有更低的流动温度。MD 煤灰中 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量较高,达到 80.1%,因此,其具有较高的酸碱比。一般认为,煤灰中的酸碱比高,其对应的流动温度也较高,从 3 种煤灰的化学组成推测,MD 煤灰的流动温度明显高于 ZN 和 ZL 煤灰。

表 1 原料煤的工业分析、元素分析及发热量

样品	工业分析/%				元素分析/%				发热量/ (MJ·kg <sup>-1</sup> ad)
	M	V	A	FC	C	H	O	N	
ZN	9.90	32.00	13.12	44.95	69.57	3.72	2.23	0.89	21.750
ZL	11.04	31.91	8.87	49.16	63.28	4.18	12.56	0.84	25.139
MD	10.20	29.30	23.50	36.68	53.10	3.48	8.24	0.65	19.352

表 2 原料煤灰的化学组成

样品	质量分数/%									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	R 酸碱比
ZN	47.4	18.7	9.05	17.23	0.762	2.61	2.13	1.50	0.631	2.17
ZL	44.4	16.2	21.55	6.93	0.850	4.74	1.28	3.54	0.847	1.80
MD	59.9	20.2	4.41	7.76	1.930	3.09	0.87	1.50	0.961	4.92
$m(\text{ZN}):m(\text{MD})=1:1$	54.8	20.1	5.97	10.54	1.530	3.92	1.34	1.40	0.885	3.64
$m(\text{ZL}):m(\text{MD})=1:1$	54.2	19.5	9.90	6.21	1.600	4.21	1.05	2.16	1.050	3.57
$m(\text{ZN}):m(\text{MD})=3:1$	51.5	19.8	7.13	12.81	1.200	3.74	1.64	1.6	0.697	2.95
$m(\text{ZL}):m(\text{MD})=3:1$	51.0	18.2	13.00	6.30	1.280	5.07	1.00	2.41	1.040	2.93

### 2.2 原煤的灰熔融性

从图 1 中可以看出,ZN 和 ZL 煤灰的 4 个特征温度较为接近,并且两种煤灰均具有较低的流动温度,MD 煤灰具有较高的流动温度,这与 2.1 的推测

一致,说明酸碱比高,流动温度也会升高。ZL 较 ZN 灰熔点低,原因有二:①ZL 较 ZN 具有更低的酸碱比;②ZL 中 CaO 含量较高,Vassilev 等<sup>[11]</sup>的研究发现,CaO 降低灰熔点的效果要优于 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。因此,基

于以上两种因素,ZL的灰熔点低于ZN。

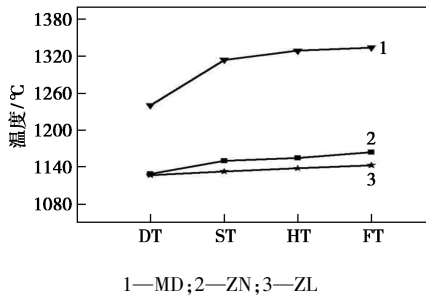


图1 煤灰的灰熔点测试

### 2.3 原煤的黏温特性

从图2中可以看出,MD属于玻璃体渣型,ZL和ZN属于塑性渣型。ZL和ZN渣型存在明显的临界黏度温度 $T_{cv}^{[12]}$ ,气化炉操作温度低于此温度,其黏度直线上涨。在气化炉开停车时,这种塑性渣不利于液态排渣气化炉的挂渣与排渣,严重时可能造成排渣口堵塞。因MD流动温度明显高于ZL和ZN,其黏温测试中黏度也明显高于ZL和ZN,MD煤灰在 $25 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 时的温度为 $1525^\circ\text{C}$ ,因此要求气化炉的操作温度要高于 $1525^\circ\text{C}$ ,温度过高不利于气化炉的运行。

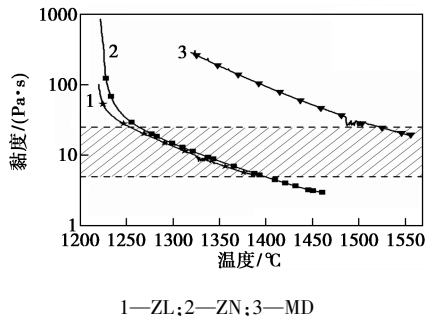


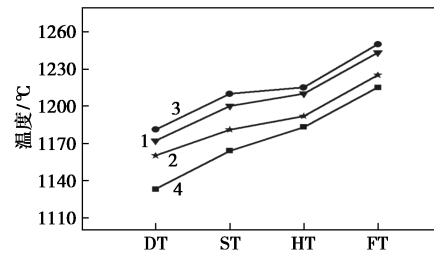
图2 煤灰的黏温测试

从ZL、ZN和MD的灰熔融性测试与黏温测试数据看出,虽然ZL、ZN和MD的流动温度均不高,能够满足液态排渣的气流床气化技术要求,但是通过其黏温特性曲线可以看出,MD渣在 $1500^\circ\text{C}$ 时的黏度仍然 $>25 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ,不利于高温状态下的液态排渣;而ZL和ZN灰虽然在 $5\sim 25 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 时有较宽的温度区间分布,并且 $25 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 下对应的温度也较低,但是二者存在明显的临界黏度温度,低于此温度,黏度上涨过快,若气化炉运行时因操作温度控制不当,会造成排渣口堵塞,导致被迫停车。

### 2.4 配煤对煤灰熔融性的影响

因ZL、ZN和MD的黏温特性曲线存在明显的差异,并且都不能运用于气流床气化炉,因此,按ZL

和MD、ZN和MD原煤质量比1:1、3:1进行配煤,流动性表征参照上面的实验方法,结果见图3。



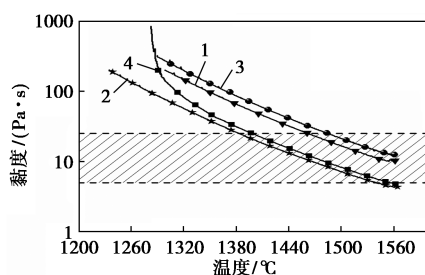
1— $m(\text{ZN}) : m(\text{MD}) = 1 : 1$ ; 2— $m(\text{ZN}) : m(\text{MD}) = 3 : 1$ ;  
3— $m(\text{ZL}) : m(\text{MD}) = 1 : 1$ ; 4— $m(\text{ZL}) : m(\text{MD}) = 3 : 1$

图3 配煤对灰熔融性的影响

与图1对比,配煤的灰熔点较ZN、ZL有所上升,较MD明显降低。同一种煤,随加入高灰熔点煤比例的增加,配煤后灰熔点提高。不同种煤加入相同比例高灰熔点煤形成配煤的灰熔点高低不定,ZN原煤灰熔点高于ZL,当ZL、ZN分别和MD形成1:1配煤时,ZN/MD灰熔点比ZL/MD低;当ZL、ZN分别和MD形成3:1配煤时,ZL/MD灰熔点比ZN/MD低。这是因为配煤后熔渣组分更复杂,高温熔渣在降温时,随着固相结晶析出会发生多种液、固两相反应,形成新的复合晶体,致使混煤灰熔点和配煤灰熔点不呈线性关系。 $m(\text{ZL}) : m(\text{MD}) = 1 : 1$ 时流动温度最高,为 $1250^\circ\text{C}$ ,能够满足液态排渣气流床气化技术对灰熔点的要求。

### 2.5 配煤对黏温特性的影响

从图4中可以看出,配煤之后, $m(\text{ZN}) : m(\text{MD}) = 1 : 1$ 、 $3 : 1$ 和 $m(\text{ZL}) : m(\text{MD}) = 1 : 1$ 渣型为玻璃体渣,其黏温曲线随温度变化较缓慢,有利于气化炉水冷壁挂渣;而 $m(\text{ZL}) : m(\text{MD}) = 3 : 1$ 仍然为塑性渣型。 $m(\text{ZN}) : m(\text{MD}) = 1 : 1$ 、 $3 : 1$ 和 $m(\text{ZL}) : m(\text{MD}) = 1 : 1$ 在 $25 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 的温度分别为 $1462$ 、 $1383$ 、 $1485^\circ\text{C}$ ,相比MD煤在 $25 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 的温度 $1525^\circ\text{C}$ 均有明显降低,能够满足煤粉气流床气化技术对煤质的要求。由表2可知,ZN/MD与ZL/MD在相同的配煤比例下具有相近的酸碱比,但图4中ZN/MD比ZL/MD具有更低的黏度,这可能是由于ZN/MD配煤中 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含量比ZL/MD高,在还原性气氛下生成更多的FeO,导致其具有更低的黏度<sup>[13]</sup>。由图3可知,ZL/MD(配比3:1)的灰熔点低于ZN/MD(配比3:1),但图4中ZL/MD(配比3:1)的黏温曲线高于ZN/MD(配比3:1)的黏温曲线,说明灰熔点低的煤其黏温曲线不一定低。



1— $m(\text{ZN}) : m(\text{MD}) = 1 : 1$ ; 2— $m(\text{ZN}) : m(\text{MD}) = 3 : 1$ ;  
3— $m(\text{ZL}) : m(\text{MD}) = 1 : 1$ ; 4— $m(\text{ZL}) : m(\text{MD}) = 3 : 1$

图 4 配煤对黏温特性的影响

### 3 结论

(1) 煤灰熔点和煤灰黏温特性是煤应用于气流床气化技术的两个重要指标,只有两个指标同时合适的煤才能应用于气流床气化炉。ZN 和 ZL 煤灰熔点低,但是黏温特性曲线存在临界黏度点,因此不适用于气流床气化炉。

(2) 通过配煤可以改变煤灰的灰熔点。配煤后的灰熔点与原煤灰熔点不呈线性关系。通过配煤,高灰熔点煤的灰熔点显著降低,可应用于干燥粉化炉。

(3) 煤灰熔点的高低与高温黏度的高低没有一致性。

(4) 采用合适配比,能够使不利于液态排渣的塑性渣型变成玻璃体渣,且配煤后能够有效降低高黏温特性煤灰的黏度,从而使不适用于气流床气

化炉的煤能够应用于气流床气化炉。

### 参考文献

- [1] 许祥静,刘军.煤炭气化工艺[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [2] 中国国家统计局.中国统计年鉴[R].北京:中华人民共和国国家统计局,2012.
- [3] 周夏.褐煤气化技术评述[J].煤化工,2009,37(6):1-4.
- [4] Collot A. Matching gasification technologies to coal properties[J]. International Journal of Coal Geology, 2006, 65(3-4): 191-212.
- [5] 乌晓江,张忠孝,朴桂林,等.煤粉加压气流床气化特性实验研究[J].工程热物理学报,2008,29(8):1431-1434.
- [6] Ninomiya Y, Sato A. Ash melting behavior under coal gasification conditions[J]. Energy Conversion and Management, 1997, 38(10-13): 1405-1412.
- [7] Vargas S, Frandsen F J, Dam-Johansen K. Rheological properties of high-temperature melts of coal ashes and other silicates[J]. Progress in Energy & Combustion Science, 2001, 27(3): 237-429.
- [8] Song W J, Tang L H, Zhu X D, et al. 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, et al. Prediction of Chinese coal ash fusion temperatures in Ar and H<sub>2</sub> atmospheres[J]. Energy & Fuels, 2009, 23(4): 1990-1997.
- [10] 戴爱军. 煤灰成分对灰熔融性影响研究[J]. 洁净煤技术, 2007, 13(5): 23-26.
- [11] Vassilev S V, Kitano K, Takeda S, et al. Influence of mineral and chemical composition of coal ashes on their fusibility[J]. Fuel Processing Technology, 1995, 45: 27-51.
- [12] 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.
- [13] Ge Z, Kong L, Bai J, et al. Effect of CaO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio on slag viscosity behavior under entrained flow gasification conditions[J]. Fuel, 2019, 258: 116-129. ■

(上接第 146 页)

- [2] 韩恺忻,邹小林,宋珊嘉,等.秸秆碳源对高硝氮含量水体脱氮效果实验研究[J].水处理技术,2019,45(2):105-110.
- [3] 赵凯,黄盼宁,鲍捷.固体缓释碳源辅助低碳氮比污水脱氮技术研究[J].辽宁化工,2015,44(8):1037-1039.
- [4] 刘华杰.强化脱氮技术在污水处理中的策略研究[J].环境与发展,2019,31(3):82-84.
- [5] 杨帆,王鹤立.缓释碳源复合材料的制备及其用于地下水硝酸盐污染修复的研究[J].水处理技术,2013,39(4):75-83.
- [6] Shen Z, Zhou Y, Liu J, et al. Enhanced removal of nitrate using starch/PCL blends as solid carbon source in a constructed wetland[J]. Bioresource Technology, 2015, 175: 239-244.
- [7] 裴廷权,杨小毛,刘欢,等.不同缓释碳源对低碳氮比污水反硝化的影响[J].工业水处理,2013,33(5):40-43.
- [8] 裴廷权,王波,刘欢.固体缓释碳源处理低碳氮比污水的脱氮及机理[J].环境工程学报,2014,8(6):2423-2428.
- [9] 张雯,尹琳,周念清.地下水氮污染原位修复缓释碳源材料的研发与物化-生境协同特性[J].环境科学,2018,39(9):4150-4160.
- [10] Wang J, Chu L. Biological nitrate removal from water and wastewater

by solid-phase denitrification process[J]. Biotechnology Advances, 2016, 34(6): 1103-1112.

- [11] 唐丹琦,王娟,郑天龙,等.聚乳酸/淀粉固体缓释碳源生物反硝化研究[J].环境科学,2014,35(6):2236-2240.
- [12] 朱振亚,白成玲,王磊,等.磺化氧化石墨烯/聚砜复合膜的制备及抗污染性能[J].复合材料学报,2019,36(11):2515-2521.
- [13] Wu C, Tang D, Wang Q, et al. Comparison of denitrification performances using PLA/starch with different mass ratios as carbon source[J]. Water Science and Technology, 2015, 71(7): 1019-1025.
- [14] Zhang Q, Ji F, Xu X. Effects of physicochemical properties of poly-ε-caprolactone on nitrate removal efficiency during solid-phase denitrification[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 283: 604-613.
- [15] Cao S, Du R, Li B, et al. Nitrite production from partial-denitrification process fed with low carbon/nitrogen (C/N) domestic wastewater: Performance, kinetics and microbial community[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 326: 1186-1196.
- [16] Shen Z, Wang J. Biological denitrification using cross-linked starch/PCL blends as solid carbon source and biofilm carrier[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(19): 8835-8838. ■