

煤灰渣熔融特性的研究进展

李宝霞^{1,2}, 张济宇¹

(1. 福州大学化学工程技术研究所, 福建 福州 350002; 2. 青岛大学化工学院, 山东 青岛 266071)

摘要: 煤灰的熔融特性不仅与煤灰的化学组成有关, 还与灰成分的矿物形态有关, 其中酸性氧化物可提高煤灰熔融温度, 碱性氧化物却呈现降低煤灰熔融温度与助熔剂的作用。煤灰熔融温度与相平衡性质的良好相关性, 可利用三元相图来预测和解释。据此通过添加不同助剂与煤灰中氧化物相互作用生成高熔点或低熔点物质的方法可改变煤灰熔融特性, 以适应不同排渣方式和气化工艺的选择; 同时将经碱盐催化气化后的煤灰添加适当助剂煅烧后可使其中形成玻璃网络的氧化物(如 SiO_2) 与修饰中间氧化物(Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等)和修饰网络氧化物(Na_2O 、 CaO 、 MgO 等)相互作用形成新的稳定硅酸盐复合物, 实现了含碱灰渣的煅烧脱碱无害化。

关键词: 煤灰渣; 熔融性; 添加剂; 碱性氧化物; 酸性氧化物

中图分类号: TQ53

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)05-0022-05

Research progress of coal ash fusibility

LI Bao-xia^{1,2}, ZHANG Ji-yu¹

(1. Institute of Chemical Engineering and Technology, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China;

2. Institute of Chemical Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: Coal-ash fusibility exhibits corresponding relations to its chemical composition and mineral composition, in which acidic oxides can increase the ash fusion temperature, but the basic oxides play a role in helping fusion and can reduce the ash fusion point. Since the ash fusion temperature always depends on the final multi-phase equilibrium of coal-ash composed of various element compositions, the ternary phase equilibrium diagram could often be used to predict and explain the variations of ash fusion temperature. The above important results show not only adding different additives into the coal-ash changes its ash fusibility, which has been effectively applied to select a suitable way in discharging ash-slag and for coal gasification process, but also adding appropriate additives into the alkaline coal-ash, yielded from coal catalytic gasification, forms a stable silicate compound, which resulted from the interaction among the vitreous lattice oxides (e.g. SiO_2), the modified median lattice oxides (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , etc.) and modified meshwork oxides (Na_2O , CaO , MgO , etc.) under a certain calcinations temperature, which has been successfully adopted for the harmless treatment for the alkaline coal-ash.

Key words: coal-ash; fusibility; additives; basic oxides; acidic oxides

煤的气化是洁净煤利用技术的主要手段之一, 而煤的催化气化可明显降低反应温度, 提高反应速率, 改变煤气组成与增加煤气产率, 特别是碱性氧化物的高催化活性已得到广泛的应用^[1-7]; 但是在催化气化过程中, 这些碱性物质会附着灰渣一起排出炉外, 形成新的二次污染源, 严重制约煤炭催化气化的实际工业化进程。显然, 这些含碱灰渣的排放, 以及改性、加工和合理利用就成为急切关注的新焦点。要对含碱灰渣给予科学的利用, 必须先要了解灰渣的成分、特性、高温下的形态变化, 以及与碱的相互作用行为等基本要素, 为此, 笔者以环境友好的绿色化工观点, 从煤灰化学组成、煤灰熔融特性、煤灰熔

融相图、碱性助剂的作用等方面进行了综合分析, 进而指出了实现含碱灰渣无害化的原理、条件、工艺以及煅烧脱碱的适宜方式。

1 煤灰成分与煤灰熔融特性的关系

煤灰是一种极为复杂的无机混合物, 通常都是以氧化物的形式来表示煤灰的组成。化学分析结果表明, 煤灰由 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 和 SO_2 等氧化物构成。其中, SiO_2 、 Al_2O_3 和 TiO_2 为酸性氧化物, 而 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 和 K_2O 为碱性氧化物。酸性氧化物具有提高煤灰熔融温度的作用, 其含量越多, 熔融温度就越高; 相反, 碱

收稿日期: 2004-11-01; 修回日期: 2005-03-02

基金项目: 国家自然科学基金(20376014)和福建省科技厅重点资助项目(HG99-01)

作者简介: 李宝霞(1971-), 女, 博士生, 副教授; 张济宇(1940-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 从事化学工程应用基础和绿色化工过程开发研究, 通讯联系人, 0591-87893524, jyzhang@fzu.edu.cn。

性氧化物却有降低煤灰熔融温度的作用,其含量越多,熔融温度就越低^[8-9]。酸性与碱性氧化物的相互匹配与比例增减,煤灰熔融的还原或氧化气氛等因素,常引起熔融温度的复杂变化与不同的规律性。

采用 Vorres^[10]的“离子势”观点可以很好地解释碱性氧化物的助熔机理。由于酸性氧化物中酸性离子具有高的离子势(离子化合价/离子半径),碱性离子的离子势较低,离子势高的酸性阳离子易与氧结合形成复杂离子或多聚物,而碱性阳离子则为氧的给予体,能够终止多聚物集聚,降低其黏度,表现出助熔效果。

Vassilev 和 Kunihiro^[11]对世界各地的 43 种高温灰样(815℃ ± 10℃,灰化 1 h)进行了研究,指出在氧化气氛中,使灰熔点提高的氧化物排序为:TiO₂ > Al₂O₃ > SiO₂ > K₂O;使灰熔点降低的氧化物排序为:SO₃ > CaO > MgO > Fe₂O₃ ≥ Na₂O。

刘新兵和陈亮^[12]对我国主要煤灰进行了研究,指出碱金属氧化物以游离形式存在时能显著降低煤灰熔点,但多数煤灰中的 K₂O 是以伊利石的组成部分而存在,伊利石在受热熔化时无 K₂O 析出,故对煤灰的助熔作用大大减小;当煤灰中碱性氧化物的质量分数为 40% ~ 50% 时,煤灰中酸性与碱性氧化

物间发生固相反应,生成低熔点共熔体,可使灰熔点最低;质量分数小于 40% 时,灰熔点随酸性氧化物含量的增加而提高;质量分数大于 50% 时,灰熔点随碱性氧化物含量的增加而提高,但对应关系较差。

国内外许多学者经过大量的研究,提出了许多基于灰成分来预测灰熔点的方法:姚星一和王文森^[13]根据我国煤的特点,提出了双温度坐标法计算灰熔点;Winegarter 和 Rhodes^[14]利用大量的美国煤样分析数据,通过回归分析得到预测灰熔点的不同方程式;Gray^[15]研究了新西兰煤灰的组成和灰熔点的关系;平户端惠和二宫善彦^[16]根据煤灰中主要化学成分 Al₂O₃、SiO₂、Fe₂O₃ 和 CaO 与灰熔点的关系,建立了能较准确预测煤灰熔点的多元回归方程。

随着许多先进的测试仪器的出现,人们进一步研究了矿物形态对煤灰熔融性的影响。煤灰的矿物组成实质上主要是由各种酸性和碱性氧化物以不同的比例相结合而成。这些矿物组成对煤灰熔融性的影响可通过考察煤灰在受热过程中的行为,用 X 射线衍射法、差热分析法、热重分析法、Mossbauer 谱仪法、扫描电镜法、高温显微镜观察法等来确定。

Unuma 等^[17]指出:煤灰熔融温度的显著差别取决于石英、高岭石和长石的相对含量,随着高岭石含

(上接第 21 页)

- [3] Kovalenko A S, Korchev A S, Chernenko J V, *et al.* [J]. *Adsorption Science and Technology*, 1999, 17(4): 245 - 254.
- [4] Tanev P T, Chibwe M, Pinnavaia T J. [J]. *Nature*, 1994, 368: 321 - 323.
- [5] Zhang Wen-zhong, Fröba M, Wang Jia-liang, *et al.* [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118(38): 9164 - 9171.
- [6] Gontier S, Tuel A. [J]. *Zeolites*, 1995, 15(7): 601 - 610.
- [7] Kang K K, Park C H, Ahn W S. [J]. *Catalysis Letters*, 1999, 59(1): 45 - 49.
- [8] Belhekar A, Agashe M, Soni H, *et al.* [J]. *Bulletin of the Chemical Society Japan*, 2000, 73(11): 2605 - 2608.
- [9] Shan Z, Jansen J C, Marchese I, *et al.* [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 48(1 - 3): 181 - 187.
- [10] Zheng Jin-yu, Pang Jie-bin, Qiu Kun-yuan, *et al.* [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 49(1 - 3): 189 - 195.
- [11] Yang Ru, Yu Hong-yan, Li Min. [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2003, 22(16): 1131 - 1135.
- [12] Yusuf M M, Imai H, Hirashima H. [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2003, 28(1): 97 - 104.
- [13] 乐英红, 马臻, 华伟明, 等. [J]. *化学学报*, 2000, 58(7): 777 - 780.
- [14] Maschmeyer T, Rey F, Sankar G, *et al.* [J]. *Nature*, 1995, 378: 159 - 162.
- [15] He Jing, Ma Hui, Guo Zong-ying, *et al.* [J]. *Topics in Catalysis*, 2003, 22(1 - 2): 41 - 51.
- [16] 马辉, 何静, Evans D G, 等. [J]. *催化学报*, 2002, 23(5): 473 - 476.
- [17] 郑珊, 高康, 郭景坤. [J]. *无机材料学报*, 2001, 16(6): 1235 - 1238; 2002, 17(2): 332 - 336.
- [18] Zheng Shan, Gao Lian. [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 78(2): 512 - 517.
- [19] Corma A, Domine M, Gaona J A, *et al.* [J]. *Chemical Communications*, 1998, (20): 2211 - 2212.
- [20] Bu J, Rhee H K. [J]. *Catalysis Letters*, 2000, 66(4): 245 - 249.
- [21] Uphade B S, Yamada Y, Akita T, *et al.* [J]. *Applied Catalysis A*, 2001, 215(1 - 2): 137 - 148.
- [22] Klimova T, Rodríguez F, Martínez M, *et al.* [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 44 - 45: 357 - 365.
- [23] Stathatos E, Lianos P, Falaras P, *et al.* [J]. *Langmuir*, 2000, 16(5): 2398 - 2400.
- [24] Miyaji T, Wu P, Tatsumi T. [J]. *Catalysis Today*, 2001, 71(1 - 2): 169 - 176.
- [25] Kan Qiu-bin, Bi Ying-li, Ying Zi-ying, *et al.* [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 44 - 45: 609 - 617.
- [26] Zhang J L, Minagawa M, Masaya M, *et al.* [J]. *Catalysis Letters*, 2000, 66(4): 241 - 243.
- [27] Ikeue K, Nozaki S, Ogawa M, *et al.* [J]. *Catalysis Today*, 2002, 74(3 - 4): 241 - 248.
- [28] Liang Jin-sheng, Feng Yan-wen, Liang Guang-chuan, *et al.* [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2003, 22(21): 1503 - 1506. ■

量增加,煤灰熔融温度逐渐提高;对高岭石含量相同的煤灰而言,熔融温度随长石含量的增加而降低。

川井隆夫和柴田次进^[18]也得出类似的结论,他们还指出硬石膏(CaSO₄)的存在会降低高岭石的熔融温度,这主要是因为硬石膏和高岭石发生反应形成低温共熔混合物。

Vassilev 和 Kunihiro^[11]指出:煤中主要结晶矿物(质量分数 > 5%)是石英、高岭石、伊利石、长石、方解石、黄铁矿和石膏;次要矿物(质量分数为 1% ~ 5%)是方石英、蒙脱石、赤铁矿、菱铁矿、白云石、氯化物和重晶石等。通常,富含石英、高岭石、伊利石的煤,其灰熔融温度较高;而蒙脱石、斜长石、方解石、菱铁矿和石膏含量高的煤,其灰熔融温度较低。为此,煤灰中的矿物可分为耐熔矿物(主要为石英、偏高岭石、莫来石和金红石)和助熔矿物(主要为石膏、酸性斜长石、硅酸钙和赤铁矿)两大类,其质量分数在 20% ~ 55% 变化时对煤灰熔融温度成线性递增(或递减)关系,而后迅速变缓。

2 添加剂对煤灰熔融性的影响

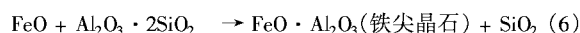
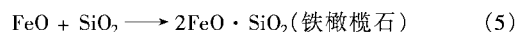
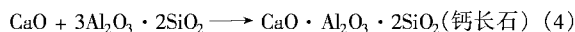
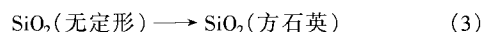
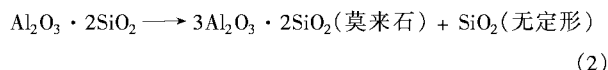
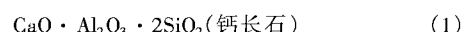
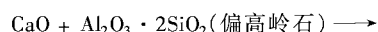
煤灰熔融特性取决于煤中的矿物组成与其氧化物的成分和配比。当选用不同物质(或氧化物)为添加剂掺入煤后,通过煅烧熔融手段可改变煤灰的化学组成,以实现控制煤灰熔融特性的目的。上述研究业已表明,煤灰中掺入酸性氧化物(即耐熔剂)可提高灰熔点,反之掺入碱性氧化物(也即助熔剂)可降低煤灰的熔融温度。

2.1 耐熔剂的作用与反应

高岭石中主要成分之一是酸性氧化物 Al₂O₃ 的晶体物质,具有牢固的晶体结构,熔点很高(2 050℃),在煤灰熔化过程中起“骨架”作用;Al₂O₃ 含量越高,“骨架”的成分越多,熔点就越高。但由于 Al₂O₃ 晶体具有固定熔点,当温度达到相关铝酸盐类物质的熔点时,该晶体即开始熔化并很快呈流体状,因此 Al₂O₃ 含量越高,软化温度和熔化温度的温差就越小。王泉清和曾蒲军^[8]研究了在弱还原气氛中,高岭石对神木大柳塔煤灰熔融性的影响,指出使用 Al₂O₃ 与 SiO₂ 质量比较高的高岭石,能显著提高煤灰熔融温度,当高岭石的添加量为 27% ~ 32% (质量分数)时,软化温度可达 1 300℃。

Al₂O₃ 晶体需要其他“熔剂”来促成熔化。X 射线衍射分析结果表明,添加高岭石的煤灰混合物在高温下软化熔融时,主要生成钙长石、方石英、铁橄榄石、铁尖晶石和莫来石等,结合 CaO-Al₂O₃-SiO₂

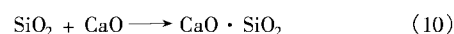
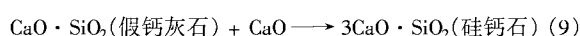
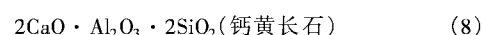
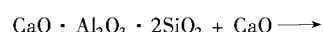
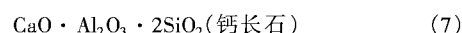
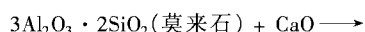
熔融相图,可发生以下反应:



2.2 助熔剂的作用与反应

碱性氧化物的助熔作用已为许多研究者所证实^[9,19-20]。在对重庆中梁山无烟煤煤灰添加 CaO 或石灰石测定该灰样熔点变化的研究中发现^[19-20]:添加 CaO 后灰熔点呈下降趋势,煤灰中 CaO 质量分数达到 10% ~ 30% 时灰熔点最低;当 CaO 质量分数超过 40% 时,灰熔点反而又急剧上升;这些与 Huggins 等^[21]和我国学者姚星一^[9]的研究结果一致。姚星一指出:CaO 对煤灰的助熔作用与 CaO 含量以及煤灰中的 SiO₂ 与 Al₂O₃ 质量比有关,就我国煤而言,若煤灰中 SiO₂ 与 Al₂O₃ 质量比小于 3, CaO 质量分数为 30% ~ 35% 时,可使煤灰的熔融温度最低,质量分数超过 30% ~ 35% 时,再增加 CaO,煤灰的熔融温度却又开始提高;若煤灰中 SiO₂ 与 Al₂O₃ 质量比大于 3, SiO₂ 质量分数大于 50%, CaO 质量分数为 20% ~ 25% 时,煤灰熔融温度最低,而后增加 CaO 含量,煤灰熔融温度又开始提高^[9]。同样,添加石灰石与添加 CaO 有相似的灰熔点变化规律,将石灰石量折算成相等的 CaO 量并与灰熔点变化作图,得出石灰石与 CaO 具有一致的助熔行为,明确表明石灰石中起助熔作用的成分是 CaO^[19]。

根据 X 射线衍射分析结果,在煤灰中添加 CaO 进行软化熔融时,主要生成了钙长石、钙黄长石、铝酸钙、硅钙石等几种矿物质,同时发生共熔,在高温下添加 CaO 时煤灰主要发生以下反应^[22]:

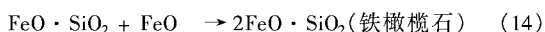
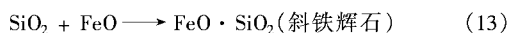
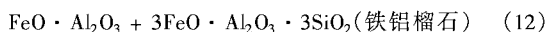
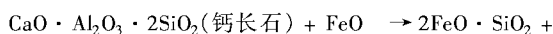
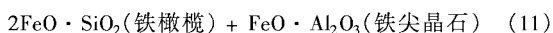
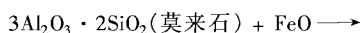


另外,煤中的钙大都以石灰、碳酸钙、石膏和硅酸盐等形式存在。石灰一般在 540℃ 时分解,碳酸钙在 800℃ 左右时分解,而石膏与硅酸盐在实验室燃烧条件下(825℃)并不分解。在一般煤灰中,固定

硫(指煤灰中以硫的化合物形式存在的硫,以 SO_3 计)质量分数都在 5% 以下,但在有些褐煤中,固定硫质量分数可高达 30% 以上,同时 CaO 含量也都比较高,因此可以认为这类褐煤的煤灰中有较大量的 CaSO_4 存在。根据在煤灰中添加 CaSO_4 和当量 CaO 的试验结果^[9], CaSO_4 含量增加后,一般均能使熔点降低,但不如增加 CaO 的效果显著。

试验表明, Fe_2O_3 的助熔效果与煤灰所处的气氛性质有关^[10]。在弱还原气氛中, Fe_2O_3 以 FeO 的形态存在,与其他价态的铁相比, FeO 具有最强的助熔效果。如果煤灰中的 CaO 、碱金属氧化物等助熔组分含量较高,且硅/铝比值较高(SiO_2 与 Al_2O_3 质量比 > 3.0),那么在 Fe_2O_3 含量较低时,就能使煤灰熔融温度很低;对于硅/铝比较值低(SiO_2 与 Al_2O_3 质量比 < 3.0),且 CaO 、碱金属氧化物等组分的含量亦较低的煤灰,则在 Fe_2O_3 含量较高时,才能使其熔融温度最低。

李帆等^[23]对重庆中梁山无烟煤煤灰的熔融研究表明,在弱还原气氛下煤灰中添加 Fe_2O_3 后,灰熔点呈下降趋势,煤灰中 Fe_2O_3 质量分数在 25% 以上时灰熔点趋于一定值,这是因为在弱还原气氛下, Fe_2O_3 被还原成活性较高的 FeO ,极易与灰样中的硅酸盐物质反应,生成铁橄榄石等含 Fe^{2+} 的化合物,与 Huggins 等^[21]的研究结果一致。根据 X 射线衍射分析结果,这一混合灰样在软化熔融温度时生成的矿物质为铁橄榄石、铁尖晶石、铁铝榴石、斜铁辉石等,这些矿物间产生低温共熔现象,添加 Fe_2O_3 的煤灰在还原气氛条件下的反应为:



在一些煤灰中加入不同数量的 MgO 进行的试验结果表明, MgO 含量增加时,灰熔点逐渐降低,至 MgO 质量分数为 13% ~ 17% 时熔点最低,超过这个含量熔点开始增高,但由于在煤灰中 MgO 含量很少,实际上可以认为它在煤灰中只起降低熔点的作用。

2.3 添加 SiO_2 助熔的不确定性

煤灰的任一矿物组成中几乎都含有 SiO_2 。由于煤灰中 SiO_2 主要以非晶体的状态存在,很容易与其他一些金属和非金属氧化物形成玻璃体物质。玻璃

体物质具有无定形结构,没有固定的熔点,它随着温度的升高而变软,并开始流动,随后完全变成液体。 SiO_2 含量越高,形成的玻璃体成分越多,所以煤灰的熔化温度与软化温度之差也随着 SiO_2 含量的增加而增加。

姚星一^[9]在煤灰中添加 SiO_2 的试验中发现, SiO_2 质量分数为 45% ~ 60% 时, SiO_2 增加则熔点逐渐降低,当 SiO_2 质量分数超过 60% 时, SiO_2 含量的改变对灰熔点的影响无一定规律。这主要是由于 SiO_2 是网络形成体氧化物,而煤灰中还有许多其他氧化物,这些氧化物可分为修饰中间氧化物(Al_2O_3 及 Cd 、 Pb 、 Zn 的氧化物)和修饰网络氧化物(Na_2O 、 CaO 及 K 、 Li 、 Mg 、 Ba 的氧化物)。其中修饰中间氧化物随着不同情况分别起到形成网络和修饰网络这两种作用。修饰网络氧化物能进入网架结构内部使网络发生改变,可以使中间氧化物全部或部分由六配位变为四配位,从而起到补网作用。由于这 3 类氧化物间的相互作用使得 SiO_2 表现出助熔的不确定性。

3 煤灰熔融性与三元相图的关系

Huggins 等^[21]就煤灰熔融温度对相平衡性质的依赖关系进行了研究,发现煤灰熔融温度与相平衡性质有良好的相关性。Vincent 采用新西兰煤灰、李帆等^[22-23]采用重庆中梁山煤灰也对煤灰熔融温度与三元相图的关系进行了研究,结果表明根据煤灰在三元相图中的组成点可以推测其熔融温度。所谓的三元相图是指以碱性氧化物、酸性助熔氧化物和酸性非助熔氧化物为定点的正三角形相图。

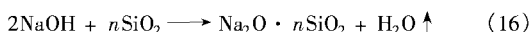
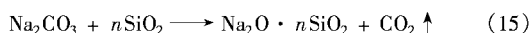
李帆等的实验表明: CaO 添加量(质量分数)为 24.32% (熔点最低的 CaO 添加比例)的混合灰样在软化温度(熔点 1160°C)下检测出的生成矿物(钙长石、钙黄长石、铝酸-钙、硅钙石)与 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元系统相图中共熔温度在 $1170 \sim 1265^\circ\text{C}$ 的矿物质基本一致; Fe_2O_3 添加量(质量分数)为 22.79% (熔点最低的 Fe_2O_3 添加比例)的混合灰样在还原气氛、软化温度(熔点 1150°C)下检测出的生成矿物(铁橄榄石、铁尖晶石、铁铝榴石、斜铁辉石)与 $\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元系统相图中共熔温度在 1083°C 处的矿物质基本符合。由此可见,根据煤灰的组成利用相图可以推测煤灰熔融温度,从而进一步预测各种矿物或添加剂对煤灰熔融性的影响。

4 助剂与煤灰共熔物的特性

黄文沂等^[24]研究了对福建低活性劣质无烟煤

采用碱性催化剂进行催化气化后灰渣煅烧生成物的特性,指出碱性钠盐催化剂会与煤灰中的各种矿物质组分,即 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 等氧化物,在适宜的煅烧温度条件下(850~900℃)发生共熔生成新的复杂硅酸盐复合物,表现出较好的耐水性与耐腐蚀性。事实上,煤催化气化后残留在煤灰中的碱性催化剂就是该煤灰在进一步煅烧过程中的助剂,其含量的大小直接影响着共熔过程和生成物的性质与结构。对福建低活性无烟煤煤灰进行组成分析可知,该煤灰中 50% 以上为 SiO_2 。

煤灰煅烧过程中 SiO_2 的活性决定了生成硅酸盐复合物的难易程度, SiO_2 由 α -石英转变为 α -鳞石英的晶变温度为 870℃, α -鳞石英具有比 α -石英更高的反应活性,而且在这一温度下,残留于煤灰中的碱性钠盐早已处于熔融状态(如 Na_2CO_3 熔点为 852℃, NaOH 熔点为 318.4℃),于是熔融状态碱性钠盐更加速了硅酸盐的熔制反应,即玻璃固化(玻化)反应^[20-22]的进行。对 Na_2CO_3 或 NaOH 而言,在高温下可与各种形态的二氧化硅反应生成不同模数的硅酸钠,即



玻化反应的核心在于必须要有以构成网架的“形成玻璃网络的氧化物”(SiO_2 等氧化物)和 3 价(4 价)的阳离子为中心,在其周围再由氧原子(架桥原子)结合起来形成不规则空间网络的玻璃体内部结构,而 SiO_2 正是煤灰中所具有的。硅酸盐玻璃即是以 Si 原子为中心同 4 个氧原子构成的正四面体为基础而形成三维方向不规则的网络结构。

玻化过程中,若加入能进入网架结构内部的“修饰网络氧化物”,如 Na_2O 、 CaO 、 MgO 等金属氧化物,将会使玻璃性质发生变化,而这正是碱性催化剂加入煤灰所具有的;若加入同时能发生“形成网络”与“修饰网络”两种作用的“修饰中间氧化物”,如 Al_2O_3 等金属氧化物,就会进入玻璃的网络结构内,而表现出形成网络(骨架)离子及修饰网络离子的中间性质,使得该类硅酸盐的耐水性得到改善,趋于更难溶解,而 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等也是煤灰中所具有的。研究表明,当硅酸钠复盐中碱土金属氧化物 CaO 、 MgO (RO)与金属氧化物 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 (R_2O_3)质量分数超过 5% 后,该盐在水中的溶解就处于停顿状态^[25-27]。如果含碱灰渣中具有“形成网络氧化物” SiO_2 、“修饰网络氧化物” Na_2O 、 CaO 、 MgO 等与“修饰中间氧化物” Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等,那么在煅烧玻化过程中,碱性钠盐

与其中的 SiO_2 、 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等氧化物形成了稳定的硅酸盐复合物而被固定在难溶的玻璃体中,生成 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (钠霞石)、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (钙黄长石)等耐水性与耐腐蚀性的铝硅酸盐矿物质及多种硅酸复盐,从而实现了催化气化含碱灰渣煅烧脱碱与无公害生成物(无二次污染)的第一步,以供进一步用作建筑材料或制取硅肥。

5 结语

(1) 煤灰的化学组成和矿物质类别明显影响着煤灰的熔融特性,其中酸性氧化物具有提高煤灰熔融温度与耐熔剂的作用,而碱性氧化物却呈现降低煤灰熔融温度与助熔剂的作用。酸性氧化物与碱性氧化物的相互匹配与比例增减,煤灰熔融的还原或氧化气氛等因素,常引起熔融温度的复杂变化与不同的规律性。

(2) 煤灰主要成分为 SiO_2 , SiO_2 很容易与其他金属或非金属氧化物形成一种无定形的玻璃体物质而没有固定的熔点,它随着温度的升高而变软,并开始流动,随后完全变成液体,常引起煤灰熔点变化的无规律性。

(3) 煤灰的多元化学组成与矿物组成在加热过程中的行为对煤灰熔融性有重要影响,结合多元组分的有关相平衡关系能得到煤灰完全成为液体时的最低温度(液化温度)、煤灰完全为固体时的最高温度(固化温度),以及在中间温度时固相和液相的组成,因此结合有关多元组分的相平衡图来研究,可更准确、可靠地预测和解释煤灰的熔融特性,以便确定煤灰的适宜煅烧温度。

(4) 碱盐催化气化后的碱性煤灰在适宜的煅烧温度条件下,其中“形成玻璃网络的氧化物” SiO_2 活化并使“修饰中间氧化物” Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等进入玻璃的网络结构内,同时与“修饰网络氧化物” Na_2O 、 CaO 、 MgO 等形成稳定的硅酸盐复合物而被固定在难溶的玻璃体中,表现出良好的耐水性与耐腐蚀性,实现了催化气化含碱灰渣煅烧脱碱与无公害化的目的。

参考文献

- [1] 蒋昌盛. 燃用福建无烟煤的循环流化床锅炉之设计问题[A]. 洁净煤技术国际研讨会论文集[C]. 福建厦门, 1997. 195-200.
- [2] 张济宇.[J]. 煤炭转化, 1999, 22(2): 28-32.
- [3] Johnson J L.[J]. Catal Rev-Sci Eng, 1976, 14(1): 131-152.
- [4] Wen W Y.[J]. Catal Rev-Sci Eng, 1980, 22(1): 1-28.

(下转第 28 页)

1.1 填充床反应器

1.1.1 同心圆式反应器

在填充床自热反应器中,放热反应在一通道的催化床层中进行,吸热反应在另一通道中进行。热量通过两通道的公共壁面进行传递。

Ma 等^[8]研究了在两段固定床反应器、同轴管式反应器 I、同轴管式反应器 II、同心球式反应器 I、同心球式反应器 II 等 5 种不同的反应器中进行的甲醇自热重整反应制氢。这 5 种反应器具有相同的横截面形状——同心圆式,所不同的是反应器的空间形状和流体经过反应器不同腔体的先后顺序不同,其中 I 型是指氧化催化剂填充在中心柱体或球体中,而重整催化剂填充在柱体或球体的环隙夹缝中;在 II 型中氧化和重整催化剂的填充空间位置正好相反。

在同轴圆柱形反应器和双层单管反应器中,最佳水醇摩尔比为 3~4;而在球形反应器中在同样的反应效果下,水醇摩尔比小于 1。氧化剂置于内球、重整催化剂置于同心外球的反应器,具有较好的反应热效率(80%)和产氢率(达 $125 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$),而同轴圆柱形反应器的性能较差,其热效率小于 10%,氢气产率为 $19.5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ 。这 5 种反应器存在如下的顺序(按照反应热效率和氢气产率排列):同心球式反应器 I > 同心球式反应器 II > 两段固定床反应器 > 同轴管式反应器 II > 同轴管式反应器 I。

由于在这 5 种类型反应器中,传热是控制步骤,因此反应器中的温度梯度越小,则反应速率越快,反应热效率和氢气产率就越高。通过对 5 种不同反应

器的能量恒算方程进行比较,也可以得出如上的顺序。

1.1.2 板式反应器

板式反应器可以灵活拆卸、组装,通过几个相同的此类反应器组合就可以获得更大规模的反应装置,这样就克服了同心圆式反应器扩大规模的局限性。

中国科学院大连化学物理研究所也开展了大量的相关研究。潘立卫和王树东^[9]在板式反应器中进行了甲醇的自热重整制氢研究。该反应器由 9 个腔组成,重整腔温度保持在 $450 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ 。当甲醇的气体空速为 4000 h^{-1} 时,产生的氢混合物气量为 $3 \sim 5 \text{ m}^3/\text{h}$ 。重整气中 H_2 的体积分数达 $44.0\% \sim 50.0\%$, CO 体积分数为 $10\% \sim 12\%$, 1 kg 甲醇的氢气产率为 1.5 m^3 。系统处于常压,此板式反应器能满足 $1 \sim 3 \text{ kW}$ 的质子交换膜燃料电池(PEMFC)的设计要求。同时还考察了氧醇比、水醇比对这一过程及反应器床层温度分布的影响。实验发现该反应器具有较好的温度耦合效果。

由此可以看出,在填充床反应器中,放热反应和吸热反应均发生在不同通道的催化剂上。这种反应器有相对低的径向传热系数,并且靠近壁的区域还存在附加热阻。这些因素阻碍了催化剂的有效利用。

在固定床反应器中,热传递速率主要依赖于颗粒之间的对流传热,而当颗粒质量流速增加时,沿管壁的热传导系数会以颗粒床层有效传热系数的 0.5 次幂线性增加,然而,由于压力降增加,因此不能仅仅通过这种方式来提高传热速率。为了减小不必要的径向催化剂的过热,必须减小通道的尺寸,或者用

(上接第 26 页)

[5] 苏阿寇,逢进,邵毅.[J].煤炭学报,1981,(4):21-27.
 [6] 刘国海,徐振刚,苏阿寇,等.[J].煤炭学报,1985,(3):77-88.
 [7] Miura K, Aimi M, Naito T, et al. [J]. Fuel, 1986, 65(3):407-411.
 [8] 王泉清,曾蒲军.[J].煤化工,1997,20(2):32-36.
 [9] 姚星一.[J].燃料化学学报,1965,6(2):151-161.
 [10] Vorres K S. [J]. Trans ASME J Eng Power, 1979, 101:497-503.
 [11] Vassilev S V, Kunihiro K. [J]. Fuel Processing Technology, 1995, 45(1):4-27.
 [12] 刘新兵,陈堃.[J].煤化工,1995,(2):48-52.
 [13] 姚星一,王文森.[J].燃料学报,1959,4(3):216-223.
 [14] Winegartner E C, Rhoades B T. [J]. Trans ASME J Eng Power, 1975, 97(3):395-401.
 [15] Gray V R. [J]. Fuel, 1987, 66(9):1230-1239.
 [16] 平户端惠,二宫善彦.[J].燃料协会志,1988,68(5):393-401.
 [17] Unuma H, Takeda S, Tsurue T, et al. [J]. Fuel, 1986, 65(11):1505-1510.

[18] 川井隆夫,柴田次进.[J].水曜会志,1985,30(5):325-332.
 [19] 高福焯,李帆.[J].煤气与热力,1988,8(2):3-9.
 [20] 高福焯,李帆.[J].燃料化学学报,1989,17(2):175-182.
 [21] Huggins F E, Kosmack D A, Huffman G P. [J]. Fuel, 1981, 60(7):577-584.
 [22] 李帆,邱建容,郑楚光.[J].华中理工大学学报,1996,24(10):96-99.
 [23] 李帆,邱建容,郑楚光.[J].华中理工大学学报,1997,25(4):41-43.
 [24] 黄文沂,张济宇,林驹.[J].燃料化学学报,2001,29(6):537-542.
 [25] 李国鼎,金子奇.固体废物处理与资源化[M].北京:清华大学出版社,1990.208-210.
 [26] 饶东生.硅酸盐物理化学[M].北京:冶金工业出版社,1991.128-132.
 [27] 戴志成,刘洪章,李添松.硅化物的生产与应用[M].成都:成都科学出版社,1994.15-25. ■