

黑液对水煤浆灰熔融特性影响实验及分析

吕薇¹, 肖坤¹, 赵忠霞², 魏玺³, 李保兴¹, 王翠林¹

(1. 哈尔滨理工大学 机械动力工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150080; 2. 酒泉职业技术学院
新能源工程系, 甘肃 酒泉 735000; 3. 杭州莱德锅炉辅机有限公司, 浙江 杭州 310004)

摘要: 为了探求造纸黑液对水煤浆燃烧特性以及灰熔融特性的影响,从微观与宏观角度分别对某煤的水煤浆添加造纸黑液前、后的煤浆的灰熔融特性进行了对比分析. 灰的熔融特性试验结果表明,黑液煤浆灰渣的初始变形温度,软化温度,半球温度及流动温度皆比普通水煤浆灰渣的相应温度要低;通过 XRF 以及 X 射线衍射试验对比分析,发现黑液煤浆灰渣熔点较低的原因是灰样中含有大量低熔点的霞石以及无水芒硝等. 对黑液水煤浆灰熔融特性影响的实验研究,可为相关设计应用单位提供参考.

关键词: 黑液煤浆; 灰熔融特性; X 射线衍射

DOI: 10.15938/j.jhust.2015.01.017

中图分类号: TQ534.4 文献标志码: A 文章编号: 1007-2683(2015)01-0085-04

Influence and Analysis About the Properties of Ash Melting Characteristics of Black Liquor Coal Slurry

LV Wei¹, XIAO Kun¹, ZHAO Zhong-xia², WEI Xi³, LI Bao-xing¹, WANG Cui-lin¹

(1. School of Mechanical and Power Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China; 2. Jiuquan Vocational and Technical College, Jiuquan 735000, China; 3. Hangzhou Boiler Group Industrial Boiler Co. LTD, Hangzhou 310004, China)

Abstract: In order to explore the influence that pulp black liquor does to coal water slurry combustion characteristics and ash melting characteristics, we did comparative analysis of pulping raw coal, coal water slurry, the characteristics of coal black liquor slurry combustion and ash sintering characteristics from micro and macro angles individually. The experiment of melting characteristics of ash result shows that, the initial deformation temperature, softening temperature, hemisphere temperature and flow temperature of coal black liquor slurry ash are all lower than the corresponding temperature of common water coal slurry ash; through the comparative analysis of XRF and X ray diffraction test, we found out the cause of the lower melting point of black liquor coal slurry ash is that the ash sample contains a large amount of low-melting-point nepheline and anhydrous mirabilite, etc. The experimental study of the influence on the ash melting characteristics of black liquor coal water slurry, can provide reference for related design and application unit.

Key words: black liquor coal water slurry, ash melting characteristics, X-ray diffraction.

收稿日期: 2014-09-05

作者简介: 吕薇(1963—),女,教授,硕士研究生导师, E-mail: Ziyi2011@sina.com;

肖坤(1991—),男,本科;

赵忠霞(1987—),女,硕士研究生.

0 引言

本文旨在利用水煤浆技术治理造纸黑液以消除其对环境造成的污染. 造纸黑液中含有 Na 基化合物, 可以充当水煤浆制备过程中所需的添加剂, 这样不仅消耗了造纸黑液也节省了制浆成本^[1]. 黑液煤浆的燃烧效率可高达 95% 以上, 利用水煤浆技术来治理造纸黑液污染问题切实可行^[2]. 且其煤粉粒径均在 $75\ \mu\text{m}$ 以下, 能够在短时间内达到着火点且自稳燃烧. 同时, 黑液煤浆燃烧过程中的烟尘排放浓度符合国家标准^[3-4].

我国工业用煤, 在燃烧使用之前都会对其进行结渣特性研究, 表征煤质是否易于结渣的重要指标就是煤灰的熔融特性. 与普通水煤浆相较, 黑液煤浆作为一种新型易燃烧、强结渣的燃料^[7-9], 其特点是高碱性, 国内外缺乏对其沾污结渣特性的研究, 本文分别从灰熔点测试试验、X 光荧光分析试验以及 X 射线衍射试验对其进行灰熔融特性的研究.

1 熔融特征温度测试及结果分析

1.1 试验样品制备

本文制备黑液煤浆的造纸黑液选用江苏长丰造纸有限公司的草浆黑液, 该黑液成分分析数据如表 1 所示.

表 1 造纸厂黑液元素分析数据 (%)

C	H	O	N	S	Si	Na
38.56	4.03	40.82	1.05	0.47	0.45	14.42

本文所用制浆原煤的元素分析和工业分析如表 2 所示.

表 2 制浆原煤元素分析和工业分析 (%)

M_{ar}	V_{a}	A_{ar}	FC_{ar}	$Q_{\text{net, ar}}$ (kcal/kg)	C_{ar}	H_{ar}	O_{ar}	N_{ar}	S_{ar}
1.8	37.32	10.2	50	6 823	71	4.2	4.7	1.5	1.75

本文所用黑液煤浆为造纸黑液与制浆原煤掺混制备而成的, 试验所用黑液煤浆浆体浓度为 60.45%.

我国采用角锥法来测定煤灰的熔融特性. 根据温升过程当中, 煤灰灰锥状态的变化, 我国通常采用煤灰的特征温度来表征煤灰的熔融特性, 如图 1 所示.



图 1 灰锥的变形温度和特征温度

四个特征温度分别为: 1、变形温度 DT ; 2、软化温度 ST ; 3、半球温度 HT ; 4、流动温度 FT .

1.2 熔融特征温度测试

将黑液煤浆、普通水煤浆在马弗炉中进行实验, 稳定燃烧 2h 左右, 待烧尽的灰样完全冷却后, 观察所得灰样, 如图 2、图 3 所示.



图 2 黑液煤浆灰样



图 3 普通水煤浆灰样

1.3 结果与分析

对比观察图 2、图 3 发现黑液煤浆、普通水煤浆均有烧结现象, 但是黑液煤浆中含有大量碱金属 Na 导致其灰成分更加多样化, 灰颜色较深而且烧结现象也更加严重.

为了考察造纸黑液中的碱金属对水煤浆灰渣熔融温度以及沾污结渣特性的影响, 我们对黑液煤浆、普通水煤浆分别进行灰熔融特性实验.

本文测定煤灰熔融特性的方法采用三角锥法. 测试试验开始后, 在 $970\ ^\circ\text{C}$ 之前, 普通水煤浆、黑液煤浆灰锥均未发生变化, 随着温度的不断升高, 当温度达到 $1067\ ^\circ\text{C}$ 时, 黑液煤浆灰锥开始弯曲变形. 当温度升高到 $1121\ ^\circ\text{C}$ 时, 黑液煤浆灰锥锥尖变圆且高度仅为初始高度的一半, 此时达到灰的软化温度. 当温度升高到 $1208\ ^\circ\text{C}$ 的时候, 灰锥呈现近似半球状态, 此时达到半球温度. 当温度达到 $1260\ ^\circ\text{C}$ 的时候, 灰锥已经完全融化呈现流淌状态, 此时达到流动温度.

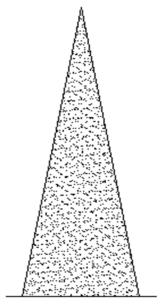


图 4 灰锥原样

当温度达到 1 260 ℃ 的时候黑液煤浆灰锥已经完全熔化,此温度条件下,普通水煤浆灰锥并未出现任何变化. 当温度达到 1 277 ℃ 时,普通水煤浆灰锥才开始发生弯曲变形,即达到变形温度 *DT*. 在 1 355 ℃ 时,灰锥锥尖弯曲变形幅度较大,锥尖触及到底部灰锥槽,即达到变形温度 *ST*. 温度升高到 1 362 ℃ 时,此时达到半球温度 *HT*. 当温度达到 1 389 ℃ 时,灰锥已经完全熔化,在灰锥槽底部呈现流动状态,即达到流动温度 *FT*. 整理并记录黑液煤浆、普通水煤浆灰样的熔融特征温度,见表 3.

表 3 普通水煤浆、黑液煤浆灰熔融特征温度 (℃)

样品	<i>DT</i>	<i>ST</i>	<i>HT</i>	<i>FT</i>
黑液煤浆	1 067	1 121	1 208	1 260
普通水煤浆	1 277	1 355	1 361	1 389

由表 3 可清晰的看出,黑液煤浆、普通水煤浆灰样 *DT* 和 *ST* 之间的温度间隔分别为 54 ℃、78 ℃,两者的温度间隔均在短渣温度范畴,一旦温度快速变化灰渣的粘度也会急剧变化,而且前者灰渣粘度较后者灰渣粘度变化更快些. 黑液煤浆灰熔融性的特征温度均低于普通水煤浆,普通水煤浆初始变形温度高于黑液煤浆的流动温度.

2 灰渣试验及结果分析

2.1 灰渣 XRF 试验及结果分析

为了探究究竟是钠的哪种复合化合物导致黑液煤浆灰熔点较低,本节将分别对黑液煤浆、普通水煤浆灰渣进行 X 光荧光分析以及 X 射线衍射分析. 黑液煤浆、普通水煤浆在相同条件下成灰灰样的 XRF 元素分析如表 4 所示.

从表 4 可以看出,黑液煤浆灰样中 Na 元素含量为 3. 512%,而普通水煤浆灰样中 Na 元素含量仅仅只有 0. 260%,差异较大. 黑液煤浆灰样中的 S 元素含量为 0. 089%,高于普通水煤浆灰样中 S 元素含量 2. 099%.

表 4 XRF 元素分析 (%)

元素	黑液煤浆	普通水煤浆
O	47. 199	48. 026
Na	3. 512	0. 260
Mg	0. 394	0. 414
Al	16. 801	17. 597
Si	18. 052	18. 707
P	0. 254	0. 248
S	3. 089	2. 099
Cl	0. 017	0. 011
K	0. 653	0. 668
Ca	5. 348	5. 416
Ti	0. 999	1. 152
Mn	0. 050	0. 046
Fe	3. 146	3. 737
Cu	0. 018	0. 019
Zn	0. 114	0. 118

黑液煤浆、普通水煤浆灰样中折算氧化物含量如表 5 所示.

表 5 灰样中折算氧化物含量 (%)

成分	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
黑液煤浆	3. 394	0. 655	31. 845	39. 859	0. 584	7. 754	0. 791	8. 230	1. 677	4. 529
普通水煤浆	0. 306	0. 695	33. 657	41. 785	0. 580	5. 351	0. 822	7. 752	1. 970	5. 495

从表 5 中可知,黑液煤浆灰样中折算 Na₂O 含量为 3. 394%,而普通水煤浆灰样中折算 Na₂O 含量为 0. 306%,其他折算氧化物成分含量差异不大.

2.2 灰渣 XRD 试验及结果分析

由黑液煤浆、普通水煤浆灰样熔融特性可以看出,黑液煤浆灰渣的熔点比普通水煤浆低很多,为更加确切的了解灰样中晶相组成成分,用 X 射线衍射仪分别对黑液煤浆、普通水煤浆灰渣的微观晶相组成进行了检测分析.

从图 5 黑液煤浆 XRD 谱图中可以看出霞石是其主要的结晶矿物质,存在相对较宽的衍射角,衍射角从 20° ~ 80° 范围内普遍存在. 在黑液煤浆灰渣中大量存在的还有无水芒硝以及 Na₂SO₄. 无水芒硝是黑液煤浆灰渣中最主要的矿物质,其衍射峰很强而且在很宽的衍射角范围内出现,从图 1 ~ 5 黑液煤浆 XRD 图谱上可以看出,无水芒硝衍射角宽度比霞石还要宽. 而且,我们还发现相同物质的衍射峰分布及其衍射强度也是不尽相同的,则说明在灰渣的形成过程中各矿物质彼此之间也会重新发生反应,形成新的矿物质.

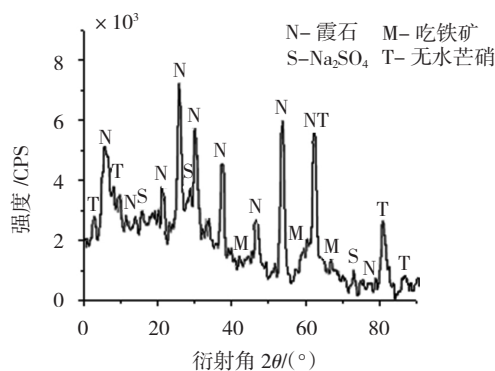


图5 黑液煤浆 XRD 谱图

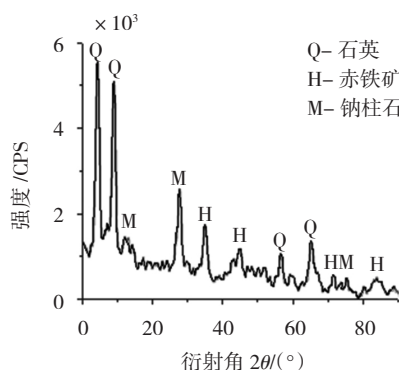


图6 普通水煤浆 XRD 谱图

从图6普通水煤浆XRD谱图中可以看出石英是其最主要的矿物质,衍射峰强,衍射角从 $0^{\circ} \sim 60^{\circ}$ 范围内普遍存在,赤铁矿以及钠柱石也在灰样中大量存在。

普通水煤浆灰渣中大量存在石英和赤铁矿,石英熔点为 1716°C ,赤铁矿的熔点为 1566°C 。但是高熔点的石英却没有在黑液煤浆灰渣的XRD谱线图中出现,熔点为 1566°C 的赤铁矿在黑液煤浆的灰渣中出现了,但是其在黑液煤浆灰渣中的含量不高,而且黑液煤浆中大量存在的霞石,熔点仅有 1100°C ,其衍射峰很强,衍射角范围很大,所以其在黑液煤浆灰渣中的含量较多。同时在高温烟气存在的条件下造纸黑液当中的 NaCl 、 NaOH 、 Na_2SO_4 等化合物极易挥发、升华,然后凝结在锅炉受热面上,造成初始灰污层。

3 结 语

本文通过对普通水煤浆以及黑液煤浆进行灰熔点特性试验对比,分别得到黑液煤浆和普通水煤浆灰熔融特征温度、灰的XRF元素分析、灰样中折算氧化物含量及黑液煤浆及普通水煤浆的XRD谱图等,通过对这些试验结果进行研究分析,得出结论:

1) 普通水煤浆灰熔点为 1355°C ,而黑液煤浆灰熔点仅为 1121°C ,黑液煤浆灰熔点更低;

2) 金属Na具有降低煤灰熔点的作用,黑液煤浆灰样中 Na_2O 含量是普通水煤浆的10倍,差距如此大的Na元素主要来自于造纸黑液,其是直接导致黑液煤浆灰样熔点低的原因。

3) 黑液煤浆灰粒中富含霞石以及无水芒硝这些低熔点的矿物质,在炉内高温条件下极易呈现熔融状态,并粘附沉积在锅炉受热面上。所以,霞石、无水芒硝是造成黑液煤浆燃烧过程中易出现沾污结渣现象的主要原因。

4) 造纸黑液造纸黑液制成的水煤浆其灰熔点低于普通水煤浆灰熔点,所以进行固态排渣水煤浆锅炉的设计时,要适当控制炉膛理论燃烧温度及炉膛出口的烟气温度(不同煤种及黑液成分不同,温度会有差异),本文针对的造纸黑液煤浆,其炉膛出口烟气温度最好控制在 1000°C 左右,以免后面受热面结渣,造成安全隐患。

造纸黑液对环境的破坏力是非常巨大的,虽然利用造纸黑液制造水煤浆可实现既能利用黑液中的可燃质、有机物等减少污染,实现节能减排,但是黑液水煤浆并不是合理解决黑液处理的最佳手段,因为除了结渣问题还有尾部受热面严重积灰问题,所以如何更好地处理利用造纸黑液,还有待于进一步研究。造纸黑液是资源,做好碱回收也很重要。但希望本课题的试验研究,能更促进我国更重视并有效处理造纸黑液污染,实现节能减排。

参 考 文 献:

- [1] 刘静雅,杜新,吕永康. 造纸黑液与褐煤制备水煤浆的试验研究[J]. 煤炭转化,2011,34(4):35-38.
- [2] 殷惠民,海颖,周北海. 黑液水煤浆技术在早造纸黑液处理中的应用[J]. 环境科学研究,2009,13(3):55-64.
- [3] 李志. 黑液水煤浆的燃烧试验研究[D]. 杭州:浙江大学,2010:23-30.
- [4] 饶魁. 黑液水煤浆的燃烧及其动力学分析研究[D]. 杭州:浙江大学,2009:13-20.
- [5] 朱瑞,黄定国,吴玉敏,等. 新型黑液水煤浆的燃烧特性及动力学分析[J]. 煤炭转化,2007(3):49-52.
- [6] 赵显桥. 黑液水煤浆沾污结渣机理及微观物化研究[D]. 杭州:浙江大学,2012:25-61.
- [7] 兰泽全. 煤和黑液水煤浆沾污结渣机理及灰沉积动态特性研究[D]. 杭州:浙江大学,2012:35-40.
- [8] 兰泽全,曹欣玉,赵显桥,等. 一种灰污热流计探针的研究及应用[J]. 中国电机工程学报,2012,24(5):216-220.

(编辑:关毅)