

MCPS 现代化学进展丛书

煤的灰化学

Chemistry of Ash from Coal

李文 白进 / 著



科学出版社



中国科学院科学出版基金资助出版

现代化学进展丛书

煤的灰化学

李文 白进 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是一部煤科学领域关于煤中无机组分热转化行为(煤的灰化学)的学术专著,集中了作者团队多年来在该方向上的科研成果,并参考了国内外最新的文献。全书共分6章,第1章介绍煤及灰渣中矿物质的组成和表征;第2章阐述热转化过程中矿物质的演化行为;第3章主要包括煤灰组成对熔融和黏温特性的影响、预测方法及二者的关系,典型煤种熔渣流体性质及调控机理,以及煤灰组成对灰沉积和结渣性的影响和预测;第4章介绍矿物质和有机质的相互作用;第5章介绍飞灰和灰渣的形成机理、物理化学性质及其资源化利用的现状;第6章讨论煤性质与气化技术选择的关联性 & 煤种的调变方案。

本书可供煤化工领域的科技人员和相关设计人员参考使用,同时也可作为热能工程、化学工程、化学工艺师生的参考和教学用书。

图书在版编目(CIP)数据

煤的灰化学/李文,白进著. —北京:科学出版社,2013. 6
(现代化学进展丛书)
ISBN 978-7-03-037842-2

I. 煤… II. ①李… ②白… III. 煤-化学 IV. TQ53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 128392 号

责任编辑:顾英利 张 星 / 责任校对:胡小洁
责任印制:钱玉芬 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京佳信达欣艺术印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013年6月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2013年6月第一次印刷 印张:21 3/4 插页:2

字数:436 000

定价:98.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

序 言

中国是世界上少数几个以煤炭为主要能源的国家,是世界上最大的煤炭生产和消费国;且我国正处于工业化、城镇化快速推进阶段,今后相当长的时期内,能源需求和煤炭消费量仍将较快增长。2050 年前我国以煤炭为主体的能源结构不会改变,在可预见的未来煤炭仍将是我国重要的能源和化工原料。煤炭的清洁高效可持续开发利用直接关系到国家经济社会的科学和可持续发展,通过煤清洁高效转化是我国能源多元化、低碳化发展的必然趋势,也是实现煤炭与其他传统化石能源、可再生能源和清洁能源协调发展的必由之路。

煤的热转化,尤其是煤气化技术,是提高煤炭利用原子经济性,实现煤高效清洁利用的重要基础,也是发展现代煤化工的必经途径。大规模煤气化技术的发展趋势是通过高温和高压来实现单炉负荷的提高,从煤化学的角度来看,在这种条件下的气化反应后期,煤中有机质的反应性差异已经很小,煤中无机矿物质的演化行为成为决定煤气化过程运行参数和稳定性的关键。煤中矿物质在高温下的演化行为包括了一系列复杂的物理化学变化,涉及挥发、熔融、结晶、沉积等几个与气化炉稳定运行密切相关的过程;而对于液态排渣的气化炉,熔渣的流动性则是气化炉设计和运行的基础。因此高温下煤中矿物质行为和演化规律(灰化学)也就成为高温气化技术中煤种与气化炉匹配与否、气化炉操作窗口温度等问题的重要判据。由于气化技术的不同以及我国煤质的千差万别,对灰、灰渣及熔渣的特性要求也不尽相同,因此需要通过灰化学的研究解决不同煤与气化炉的适应性并建立选择和指导方法。中国具有世界上规模最大且不断发展的煤化工产业,因此,做好灰化学的基础研究对煤炭的清洁高效转化具有积极意义。

该书将作者及其团队多年来的研究结果进行了系统的总结,并借鉴了国际上最新的成果,以煤的热转化过程,尤其是煤气化为背景,首次系统地从煤中矿物质的种类、表征方法入手,以实验结果为基础,结合热力学分析,全面论述了矿物质在高温下的变化和相互作用,灰熔融性和流变特性,以及外来添加剂和配煤对矿物质行为的影响,并将煤的灰化学性质与气化技术的选择相关联,具有较高的学术水平和重要的实用价值,不仅丰富了煤科学理论,而且对气化炉的设计、稳定运行和气

化煤种的调变具有重要和直接的指导意义,为煤化工行业的教学、科研和工业界提供了有益的参考。

中国工程院院士 

2013 年 4 月 11 日

前 言

煤是有机质与无机矿物质组成的复合体,以往关于煤科学的研究及兴趣主要集中在煤中的有机组分。事实上,煤中无机矿物质的行为(灰化学)对煤的诸多利用和转化过程的影响明显且非常复杂,尤其是煤燃烧和气化过程。煤中的矿物质在高温热转化过程中都将转化为灰渣,体现出复杂的物理化学性质。虽然矿物质是煤的重要组成部分,但人们以前对其的认识局限在灰熔融性温度以下,对其在高温下的演化行为,尤其是流动性及流变特性未有系统研究。

煤气化是煤清洁、高效转化的重要龙头技术,大规模煤气化技术的发展方向是高温和高压,此时煤中有机质反应性的差异已经很小,影响煤气化过程稳定运行的关键是煤中无机矿物质的演化行为。另外,由于气化技术和所用煤质特性的不同,对灰、灰渣及熔渣的特性要求也不一致,这往往需要添加助熔剂/阻熔剂或配煤来实现气化炉的正常操作。但是由于缺乏对灰化学的深入认识,以往的添加物和配煤技术大都是靠经验或摸索,费时、费力,很少有理论指导。国内外诸多的煤气化技术往往是由于对煤灰或灰渣的特性没有全面掌握或控制,而造成气化炉无法长期稳定运行。

本书以上述应用背景为出发点,将作者科研团队多年来的相关研究结论进行了系统的总结,结合热力学分析,并借鉴部分国内外最新研究结果,完整描述了煤中矿物质从赋存状态到热转化产物的整个历程。本书内容共分6章,系统地论述了矿物质的表征及其在高温下的演化规律和与有机质的相互作用、灰熔融性和流变特性,以及外来添加剂和配煤对矿物质行为的影响,并将煤的灰化学性质与气化技术的选择进行了关联。

第1章介绍煤中矿物质的种类、热转化产物及相关的测定和表征方法。第2章阐述煤中矿物质和灰渣的关系,重点介绍热转化过程中矿物质的反应、挥发和演化行为。第3章是本书的重点,主要包括煤灰组成对熔融和黏温特性的影响、预测方法及二者的关系,典型煤种熔渣流体性质及调控机理,以及煤灰组成对灰沉积和结渣性的影响和预测。第4章介绍矿物质和有机质的相互作用,讨论矿物质对煤热转化过程的影响、灰渣中残碳的形成机理和影响因素以及热转化过程的碳热反应。第5章重点介绍飞灰和灰渣的形成机理、物理化学性质及其资源化利用的相关技术和现状。第6章讨论煤质和气化技术选择的关联性,以及依据灰化学理论、针对特定气化技术对所用煤种的调变方案。

本书的内容中所涉及的研究结果得到了如下项目的资助:

973 计划项目 大规模高效气流床煤气化技术的基础研究(2004CB217700);煤等含碳固体原料大规模高效清洁气化的基础研究(2010CB227000);褐煤洁净高效转化的催化与化学工程基础(2011CB201400)。

国家自然科学基金青年科学基金项目 高温条件下煤中矿物质的演化规律及其与有机质的相互作用(21006121)。

国家自然科学基金委员会与神华集团有限责任公司联合资助项目 煤直接液化残渣与低变质烟煤制备气化用水煤浆的基础研究(U1261209)。

科技部“国际科技合作重点项目计划”项目 煤中矿物质的演化、熔融对气化反应性的影响和提高气化效率的途径(2005DFA60220);褐煤高效清洁利用关键基础理论与技术的研究(2007DFC60110)。

壳牌(中国)国际合作项目 熔渣高温黏度测试的方法改进与优化。

煤转化国家重点实验室自主课题 灰渣流体性质的表征、预测和调控。

煤燃烧国家重点实验室开放课题 高温燃烧条件下矿物质演化和黏度变化规律的研究(FSKLCC0909)。

山西省青年科技研究基金项目 高灰、高硫煤的高温气化特性及矿物质对气化反应的影响(2010021008-2)。

中国科学院山西煤炭化学研究所杰出青年人才项目 熔融态下的灰化学和流体性质。

煤气化及能源化工教育部重点实验室开放课题 研磨过程煤中矿物质偏析对反应性的影响。

另外,要特别感谢壳牌(中国)有限公司给作者团队提供的高温黏度测定仪、大量的气化煤种、熔渣样品和长期友好的合作。同时也衷心感谢韩怡卓研究员在上述合作的前期所给予的积极促进和推动。正是这些支持,使得团队的学术思路和目标得以实现,作者在此对上述单位和资助表示衷心的感谢。

在构思和写作本书过程中,王辅臣教授、徐振刚研究员、王建国研究员、王洋研究员等许多专家、学者和煤化工企业的科技人员一直给予鼓励、指导和帮助,以及提供工业运行气化炉的数据和灰渣样品等,为完成和完善本书的内容提供了有益的素材。在此对他们表示诚挚的谢意。

在本书编写期间,作者所在团队的科研人员和许多研究生做了大量的文献收集、整理,图表绘制等工作。尉迟唯、王志刚和赵慧玲分别为水煤浆、灰渣形成机理和综合利用提供了内容,孔令学、李怀柱在数据处理和图文编辑过程中提供了重要的帮助,白宗庆、郭振兴、马志斌、寇佳伟和颜井冲等协助编辑整理了全书的文献,一并向他们表示感谢。同时向科学出版社相关同志为本书出版付出的辛勤劳动表示衷心的感谢。感谢中国科学院科学出版基金对本书的支持。

希望本书的出版能为气化炉的设计和及气化煤质的调变提供指导和借鉴,为丰富煤科学领域的灰化学相关内容做出一定的贡献。限于作者水平,难免有欠妥和遗漏之处,敬请广大读者批评指正。

作 者

2013年2月于中国科学院山西煤炭化学研究所

目 录

序言

前言

第 1 章 煤及灰渣中矿物质的组成和表征	1
1.1 煤中矿物质及其转化产物	1
1.1.1 煤中矿物质种类和组成	1
1.1.2 矿物质的热转化产物	4
1.2 矿物质的分析测定和表征	7
1.2.1 煤中矿物质含量的确定	7
1.2.2 光学显微镜	9
1.2.3 扫描电子显微镜	10
1.2.4 电子微探针分析	11
1.2.5 X 射线衍射	11
1.2.6 红外光谱	15
1.2.7 拉曼光谱	17
1.2.8 热分析	18
1.2.9 穆斯堡尔谱	20
1.2.10 核磁共振波谱	21
1.2.11 元素分析	22
1.2.12 热力学计算	23
参考文献	28
第 2 章 热转化过程中矿物质演化行为	34
2.1 煤中矿物质与灰渣的关系	34
2.2 热转化过程中矿物质的反应	35
2.2.1 典型矿物质的热分解	35
2.2.2 矿物质间的反应	38
2.2.3 气氛对矿物质反应的影响	39
2.2.4 矿物质反应的动力学	39
2.3 热转化过程中矿物质的挥发	40
2.3.1 碱金属和碱土金属的挥发	41
2.3.2 其他微量元素的挥发	42

2.4 典型煤中矿物质的演化行为·····	43
2.4.1 典型灰化学分类·····	43
2.4.2 典型煤灰的高温演化行为·····	45
参考文献·····	72
第3章 灰化学对熔渣性质的影响 ·····	74
3.1 煤灰组成与熔融性和流动性的关系·····	74
3.1.1 煤灰组成与熔融性的关系·····	74
3.1.2 煤灰组成与黏温特性的关系·····	90
3.2 煤灰熔融性与黏温特性的预测方法·····	120
3.2.1 煤灰熔融性的预测方法·····	121
3.2.2 黏温特性的预测方法·····	136
3.3 煤灰熔融性与黏度的关系·····	169
3.4 煤灰熔渣流体性质的调控·····	172
3.4.1 调控可选的助剂及对流动性的影响·····	173
3.4.2 配煤法调控流动性·····	182
3.4.3 典型组成煤灰熔渣流体性质的调控·····	183
3.5 流化床团聚机理和影响因素·····	193
3.5.1 团聚机理和影响因素·····	194
3.5.2 团聚的预测方法·····	197
3.6 煤灰沉积的影响因素和预测方法·····	200
3.6.1 煤灰沉积的类型·····	200
3.6.2 煤灰沉积的影响因素·····	202
3.6.3 煤灰沉积的预测方法·····	205
3.7 高温下熔渣的物理化学性质·····	214
3.7.1 熔渣密度·····	214
3.7.2 熔渣表面张力·····	216
3.7.3 熔渣的热力学性质·····	218
3.7.4 热导率和热扩散率·····	219
3.7.5 熔渣的流变性·····	219
参考文献·····	221
第4章 矿物质和有机质的相互作用 ·····	231
4.1 矿物质对煤热转化过程的影响·····	231
4.1.1 矿物质对热解反应性的影响·····	231
4.1.2 矿物质对直接液化反应性的影响·····	234
4.1.3 矿物质对燃烧反应性的影响·····	235

4.1.4	矿物质对气化反应性的影响	239
4.1.5	矿物质催化气化机理	244
4.1.6	矿物质对我国典型煤种高温气化反应性的影响	245
4.1.7	矿物质对热转化工艺的影响	255
4.2	残碳形成的影响因素	257
4.2.1	燃烧过程的残碳	257
4.2.2	气化过程的残碳	262
4.2.3	熔渣中的残碳	263
4.3	热转化过程的碳热反应	265
4.3.1	CaO 的碳热反应	265
4.3.2	Fe_3O_4 的碳热反应	266
4.3.3	SiO_2 的碳热反应	268
4.3.4	高岭石的碳热反应	269
4.3.5	碳热反应产物对黏温曲线的影响	269
	参考文献	271
第 5 章	飞灰和灰渣的形成、性质及利用	278
5.1	灰渣分类和物理化学性质	278
5.1.1	灰渣的分类	278
5.1.2	飞灰的性质	278
5.1.3	炉渣的性质	280
5.2	灰渣形成的机理	282
5.2.1	固定床	283
5.2.2	流化床	283
5.2.3	气流床	285
5.3	飞灰和灰渣的资源化利用	287
5.3.1	飞灰的利用	287
5.3.2	灰渣的利用	294
	参考文献	296
第 6 章	煤性质与气化技术的选择	301
6.1	典型煤气化工艺分类	301
6.1.1	固定床气化	301
6.1.2	流化床气化	302
6.1.3	气流床气化	303
6.1.4	不同气化工艺的比较与选择	303
6.2	不同气化技术对煤质的要求	306

6.2.1 基本性质	306
6.2.2 灰化学性质	308
6.3 灰化学性质调控与气化工艺适应性	319
6.3.1 灰化学调控适应气化工艺	319
6.3.2 调整气化工艺参数适应煤的性质	326
参考文献.....	327
索引.....	331
彩图	

| 第 1 章 |

煤及灰渣中矿物质的组成和表征

1.1 煤中矿物质及其转化产物

煤中矿物质是除水分以外所有无机物质的总称,主要成分一般有高岭石、黄铁矿和方解石等。煤中矿物质的转化产物是指煤中有机物完全燃烧或气化时,煤中矿物质以及其他无机组分在一定温度下经过一系列分解、化合后的灰或渣。灰渣是煤在经过一定的物理化学变化后,由氧化物和相应的盐类等无机物组成的,因此灰渣不能直接看成煤中的矿物质,但灰渣来自煤中的矿物质,反映了特定温度下煤中矿物质的变化,且灰渣的组成和性质与煤转化过程的联系更为紧密。了解煤中矿物质种类和性质,可为更好地认识煤中矿物质和转化产物以及它们对热转化过程的影响奠定基础^[1-5]。

1.1.1 煤中矿物质种类和组成

1.1.1.1 煤中矿物质种类

煤中约有 120 多种矿物质,其中含量较高的约有 30 种。按照来源不同,煤中矿物质可以分为三类:原生矿物质、次生矿物质和外来矿物质。原生矿物质是原始成煤植物含有的矿物质,其含量一般不超过 1%~2%。次生矿物是在成煤过程中进入煤层的矿物质,包括通过水力和风力搬运到泥炭沼泽中而沉积的碎屑矿物质和从胶体溶液中沉积出来的化学成因矿物,其含量在 10% 以下。这两类矿物质统称煤的内在矿物质,较难通过洗选脱除。外来矿物质是在采煤过程中混入煤中的底板、顶板和夹石层的矸石,其含量一般为 5%~10%,高的可达 20% 以上,这类矿物质较易通过洗选除去^[1,3]。

1.1.1.2 煤中矿物质组成

通过薄片鉴定、XRD(X-ray diffraction, X 射线衍射)、SEM(scanning electron

microscope, 扫描电子显微镜)、EMPA (electron microprobe analysis, 电子微探针分析)、FTIR (Fourier transform infrared spectrometer, 傅里叶变换红外光谱计) 等分析测试分析, 发现煤中矿物质主要有以下六类, 其中主要矿物质组成如表 1.1 所示。

(1) 黏土矿物。煤中最主要的矿物组成——黏土矿物类, 其平均含量约占与煤共生的矿物质总量的 60%~80%, 且主要为高岭石、伊利石和绢云母。

(2) 硫化物。煤中最常见的硫化物是黄铁矿、白铁矿和磁黄铁矿; 大多数煤层还含有少量的闪锌矿、方铅矿和黄铜矿。

(3) 磷酸盐。主要有磷灰石等。

表 1.1 煤中主要矿物质^[1-5]

矿物质种类	矿物质名称	英文名称	化学式
黏土矿物 (clay)	高岭石	kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	伊利石	illite	$\text{K}_{1.5}\text{Al}_4(\text{Si}_{6.5}\text{Al}_{1.5})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
	蒙皂石	smectite	$\text{Na}_{0.33}(\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	绢云母	sericite	$\text{K}\{\text{Al}_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH})_2\}$
	绿泥石	chlorite	$(\text{MgFeAl})_6(\text{AlSi})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
			KAlSi_3O_8
	长石	feldspar	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
			$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
	电气石	tourmaline	$\text{Na}(\text{MgFeMn})_3\text{Al}_6\text{B}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{OH})_4$
	方沸石	analcime	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
硫化物 (sulphide)	斜发沸石	clinoptilolite	$(\text{NaK})_6(\text{SiAl})_{36}\text{O}_{72} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
	片沸石	heulandite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	黄铁矿	pyrite	FeS_2
	白铁矿	marcasite	FeS_2
	磁黄铁矿	pyrrhotite	Fe_{1-x}S
	闪锌矿	sphalerite	ZnS
	方铅矿	galena	PbS
	辉锑矿	stibnite	Sb_2S_3
	针镍矿	millerite	NiS
	黄铜矿	chalcopyrite	CuFeS_2
磷酸盐 (phosphate)	磷灰石	apatite	$\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$
	纤磷钙铝石	crandallite	$\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	钼磷铝石	gorceixite	$\text{BaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	磷铝钙石	goyazite	$\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	独居石	monazite	$(\text{Ce, La, Th, Nd})\text{PO}_4$
	磷钇矿	xenotime	$(\text{Y, Er})\text{PO}_4$

续表

矿物质种类	矿物质名称	英文名称	化学式
碳酸盐 (carbonate)	方解石	calcite	CaCO_3
	文石	aragonite	CaCO_3
	白云石	dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
	铁白云石	ankerite	$(\text{Fe}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$
	菱铁矿	siderite	FeCO_3
	片钠铝石	dawsonite	$\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$
	菱锶矿	strontianite	SrCO_3
	碳酸钡石	witherite	BaCO_3
	钡霞石	alstonite	$\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$
硫酸盐 (sulphate)	石膏	gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	烧石膏	bassanite	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
	硬石膏	anhydrite	CaSO_4
	重晶石	barite	BaSO_4
	黄铜矿	chalcopyrite	CuFeS_2
	针绿钒	coquimbite	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
	白铁钒	rozenite	$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	水铁钒	szomolnokite	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	钠黄铁钒	natrojarosite	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
	无水芒硝	thenardite	Na_2SO_4
	钙芒硝	glauberite	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$
	六水泻盐	hexahydrite	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	铵明矾	tschermigite	$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
其他	硅酸盐	silicates	
	石英	quartz	SiO_2
	玉髓	chalcedony	SiO_2
	锐钛矿	anatase	TiO_2
	金红石	rutile	TiO_2
	软水铝石	boehmite	$\text{Al} \cdot \text{O} \cdot \text{OH}$
	赤铁矿	hematite	Fe_2O_3
	针铁矿	goethite	$\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$
	铬铅矿	crocoite	PbCrO_4
	铬铁矿	chromite	$(\text{Fe}, \text{Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$
	硒铅矿	clausthalite	PbSe
	锆石	zircon	ZrSiO_4

(4) 碳酸盐。碳酸盐矿物在煤化作用的第一阶段(成岩阶段)和第二阶段(变质阶段)都可形成。同生的矿物类型主要是菱铁矿和白云石,方解石和铁白云石在煤化作用的第二阶段更为常见,并沉积在裂隙中。

(5) 硫酸盐。硫酸盐通常为碱金属、碱土金属和铁的硫酸盐及复盐。

(6) 其他类。主要为氧化物和氢氧化物。氧化物中最常见的为石英;溶解的二氧化硅主要是长石和云母风化的结果,而其他的氧化物和氢氧化物,诸如赤铁矿、针铁矿和云母状针铁矿含量都很少。

1.1.1.3 煤中其他无机组分

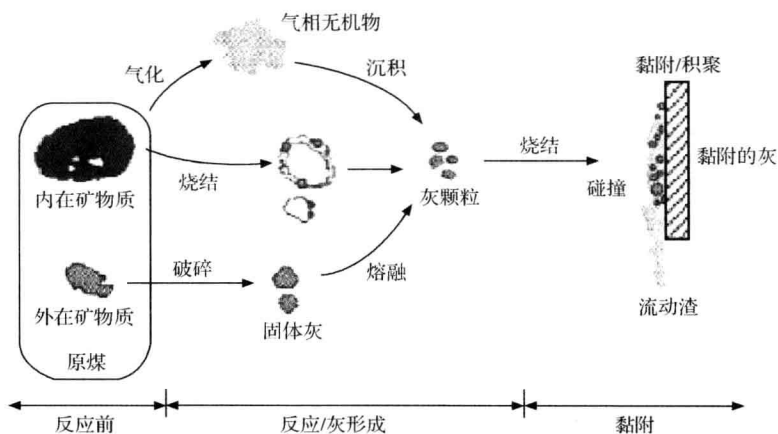
在低阶煤中部分无机物并非以矿物质形式存在,而是与煤中有机组分相结合。例如,煤孔道结构的水中可以溶解某些无机组分,也有部分无机组分以离子交换态的形式存在于有机化合物中,还有某些无机组分和有机组分相结合形成了螯合物或者其他的有机金属复合物。非矿物无机组分的形成和分布主要与成煤过程中的沉积效应有关。Kiss 等^[6]通过水、乙酸铵和盐酸浸出实验,研究了次烟煤中非矿物无机物的存在形态,指出钾、钠和硫可以溶解在煤的孔道水中,部分钙、镁和锰等以离子交换态存在,而铁、铝和少量钙、镁、锰与煤中有机组分形成了有机金属复合物。

煤中的微量元素也是煤中无机组分的重要组成部分,虽然微量元素所占的比例很小,但是其在煤热转化过程中的作用以及对后期灰渣的综合利用都有重要的影响。许多研究者都证实了不同的煤中矿物质与特定微量元素的含量密切相关。例如,砷、镉、硒、铊、汞、铅、锑和锌伴生于硫化物中,铷、铯、铬、锆、钍和其他一些元素与硅铝酸盐伴生,而煤中氯、硼、锆和镓有可能与煤中的有机质相结合^[7-9]。

1.1.2 矿物质的热转化产物

煤中矿物质和其他无机组分在经历了煤的热转化过程(热解、燃烧和气化等)后,发生破裂、团聚和熔融等过程,主要形成灰和渣,并有少量无机物在升温条件下蒸发,其过程可以通过图 1.1 来表示。

灰渣是对煤中矿物质转化产物的宏观描述,其组成也为无机物和矿物质。因此,灰渣的组成也可以用矿物质组成来进行描述。灰渣中的矿物质组成,同样可以通过 XRD 和 SEM 等分析手段来确定。当部分矿物质以非晶态存在时,仍可以利用 XRD 和 CCSEM(computer controlled scanning electron microscope,计算机控制扫描电子显微镜)等手段确定晶体和非晶体的比例。不同温度下灰渣中可能存在的矿物质在表 1.2 中列出。

图 1.1 气化和燃烧过程煤中矿物质的演化历程^[10]表 1.2 灰渣中常见的矿物质^[1,11-13]

矿物质名称	英文名称	化学式
石英	quartz	SiO ₂
方石英	cristobalite	SiO ₂
鳞石英	tridymite	SiO ₂
偏高岭石	metakaolin	Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂
莫来石	mullite	Al ₆ Si ₂ O ₁₃
钠长石	albite	NaAlSi ₃ O ₈
钙长石	anorthite	CaAl ₂ Si ₂ O ₈
透长石	sanidine	KAlSi ₃ O ₈
刚玉	corundum	Al ₂ O ₃
磁黄铁矿	pyrrhotite	Fe _{1-x} S
陨硫钙石	oldhamite	CaS
硬石膏	anhydrite	CaSO ₄
文石	aragonite	CaCO ₃
球文石	vaterite	CaCO ₃
熟石灰	portlandite	Ca(OH) ₂
石灰	lime	CaO
方镁石	periclase	MgO
方铁矿	wuestite	FeO
赤铁矿	hematite	Fe ₂ O ₃
磁赤铁矿	maghemite	Fe ₂ O ₃
磁铁矿	magnetite	Fe ₃ O ₄
尖晶石	spinel	Mg(Fe)Al ₂ O ₄

续表

矿物质名称	英文名称	化学式
镁铁矿	magnesioferrite	MgFe_2O_4
钙铁矿	calcium ferrite	CaFe_2O_4
黑钙铁矿	srebrodolskite	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$
钙铁铝石	brownmillerite	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$
硅灰石	wollastonite	CaSiO_3
钙铝黄长石	gehlenite	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$
镁硅钙石	merwinite	$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$
黄长石	melilite	$\text{Ca}_4\text{Al}_{12}\text{MgSi}_3\text{O}_{14}$
白磷钙石	whitlockite	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

石英具有很高的熔点(约 1800°C)和较为稳定的性质,可以在 1100°C 左右的高温下稳定存在。方石英和鳞石英是在高温下通过缓慢固相反应生成的,因此灰渣中有时可以发现石英、方石英和鳞石英共存的情况;当温度继续升高到 1300°C 时,石英逐渐和其他化合物反应生成硅酸盐类物质;石英的晶体和非晶体之间的转换受体系内碱金属和碱土金属含量的影响。

煤中的高岭石在热转化过程中的反应产物主要为硅铝酸盐,根据转化过程反应温度和反应阶段的不同,其产物分布可以用图 1.2 来进行描述。

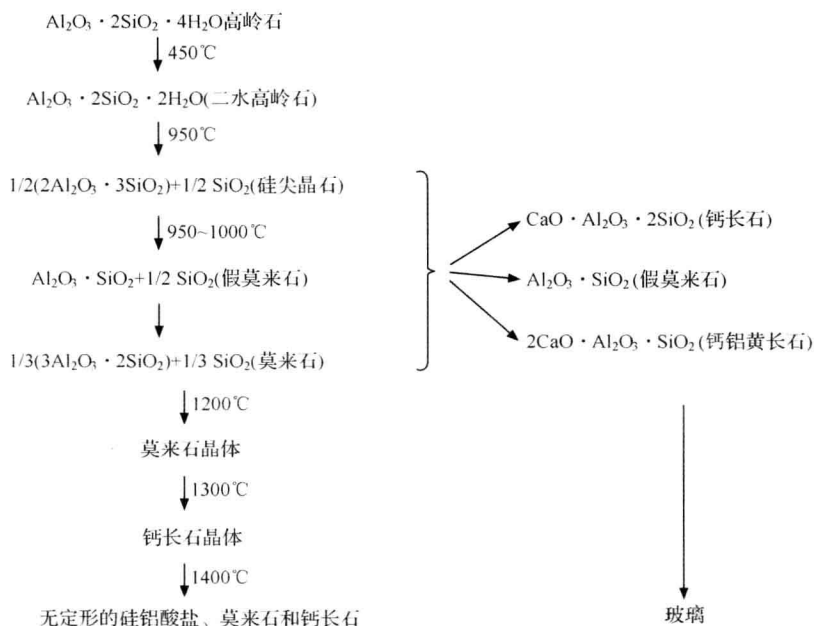


图 1.2 煤中高岭石在热转化过程中反应产物^[14,15]