焦炭低温灰的熔聚物中含铁相的研究*

李 哲 张振桴** 赫 伟 于 莉

（中国科学院地质研究所，北京）

关键词 穆斯堡尔效应、低温灰熔聚物、氧化还原

近年来开发的熔聚气化方法，其排除的灰渣以熔聚物形式存在. 温度和气氛对灰渣的形成过程有着重要影响[1]. 煤中的铁是变价元素，各种含铁物相是温度和氧化-还原气氛的灵敏标志，因而，了解熔聚物中含铁物相与温度和气氛条件之间的关系，对于成渣机理以及进而控制煤的气化过程提供可靠的依据.

本文对太钢焦的低温灰熔聚物以及从熔聚气化炉中排出的球渣进行了穆斯堡尔谱学和X射线衍射研究，确定了含铁相与温度和氧化或还原气氛的关系.

一、试 验 方 法

低温灰是在日本 yanaco 公司 LTA-154 型等离子体灰化仪中提取. 在＜150℃的灰化过程中，保留了原样品中原型矿物. 太钢焦低温灰的无机元素含量（%）Si 21.2，Al 17.4，Fe 7.8，Ca 2.1，Mg 0.6，Ti 1.2，K 0.4，Na 0.5，S 0.7. 太钢焦低温灰的熔聚物是太钢焦低温灰在空气中或在 $CO/CO_2 = 60/40$（%）还原气氛下于不同温度下加热半小时，然后快速冷却而得到的. 太钢、西山和东山三个渣球为熔聚气化炉（PDU 装置）排出的灰渣.

本文使用 MS-2 等加速度穆斯堡尔谱仪对样品进行室温穆斯堡尔谱测试，所使用的谱仪在以前文章中做过描述[2]. 对所测得的谱使用 Tellite 程序在 IBM 4341 计算机上拟合.

二、结果和讨论

图 1 示出了太钢焦低温灰及氧化和还原气氛下熔聚物的典型穆斯堡尔谱，表 1 和表 2 列出了它们以及太钢、西山和东山的渣球的穆斯堡尔参数和铁在各种矿物相中的分布.

太钢焦低温灰的穆斯堡尔谱包含两组六线谱和一个四极双峰. 磁场 $H = 331$ kOe 的六线谱是低温灰中金属铁形成的；根据穆斯堡尔参数和X射线分析，可以确定磁场 $H = 522.1$ kOe 的六线谱是赤铁矿形成的，而四极双峰可归属于玻璃相和莫莱石相中的 Fe^{3+} 离子. 在赤铁矿高速吸收峰附近，存在一个没有归属的峰，根据吸收峰的位置，可以看出它是由存在于低温灰中少量磁铁矿形成的. 金属铁在该低温灰中占总铁的 21%，其数量相当可观，而赤铁矿中铁占 30%，玻璃及莫莱石中 Fe^{3+} 占 49%，这反应了低温灰经历了还原和氧化两个过程.

由表 2 可以看出，氧化气氛下熔聚物的谱包含着赤铁矿和玻璃相的贡献，并且随着温度的升高，赤铁矿中铁的相对含量减少，玻璃相中 Fe^{3+} 含量增高，说明赤铁矿随温度升高而减少，

本文 1987 年 9 月 2 日收到.

* 国家自然科学基金部分资助项目.

** 中国科学院煤炭化学研究所，太原.

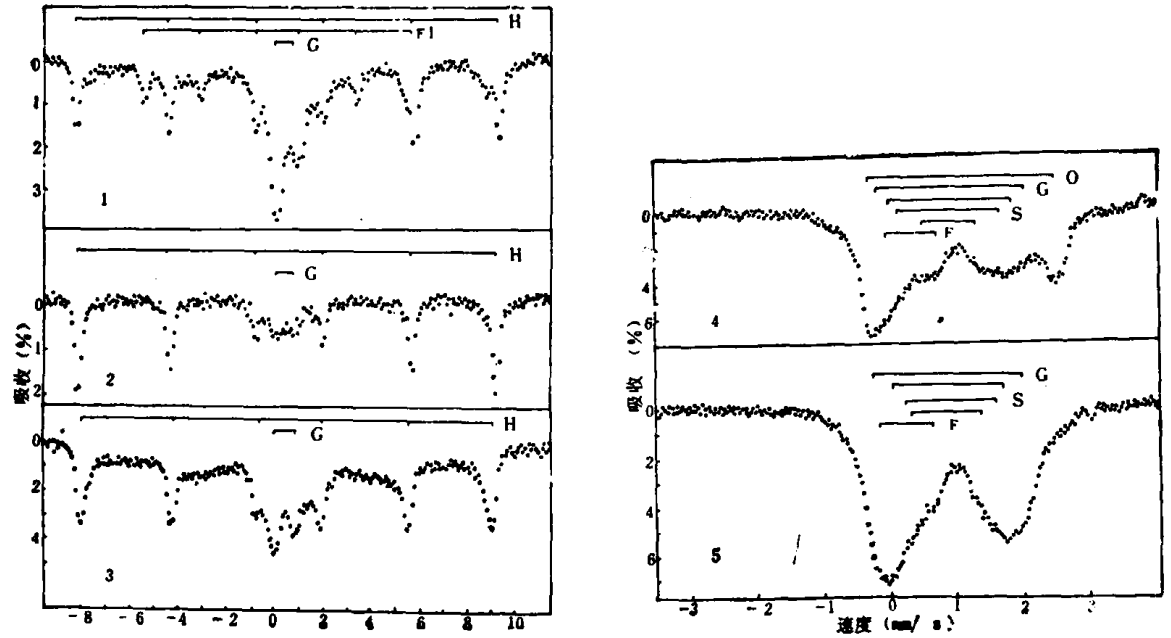


图 1　太钢焦低温灰和熔聚物的室温穆斯堡尔谱

(A) 低温灰 (1)；(B) 氧化气氛下的熔聚物：(2) 1000℃，(3) 1200℃；(C) 还原气氛下的熔聚物：(4) 1020℃，(5) 1060℃. H——赤铁矿；Fl——金属铁；G——玻璃；O——橄榄石；S——尖晶石；F——含 Fe^{3+} 矿物

表 1　低温灰和熔聚物以及渣球中矿物的穆斯堡尔参数

气氛条件	矿　物	I. S. (mm/s)*	Q. S(mm/s)	H(kOe)
低温灰	金属铁			331.8
	赤铁矿	0.43	−0.11	522.1
	含 Fe^{3+} 玻璃和莫来石	0.29	0.72	
氧化	赤铁矿	0.43—0.45	−0.15	511.7—518.7
	含 Fe^{3+} 玻璃	0.27—0.31	0.74—1.02	
还原和渣球	橄榄石	1.11—1.13	2.74—2.85	
	含 Fe^{2+} 玻璃	0.89—1.06	2.21—2.42	
	尖晶石	0.83—1.04	1.67—2.01	
		0.81—1.01	1.07—1.50	
		0.75—1.03	0.61—1.01	
	含 Fe^{3+} 矿物	0.11—0.46	0.53—0.79	

* I.S.(mm/s) 相对于 α-Fe.

而玻璃相随温度升高而增多.

此外，由图 1 和表 2 可以看出，1020℃ 和 1060℃ 还原气氛下的熔聚物，其穆斯堡尔谱分别由六个和五个四极双峰组成. 根据它们的穆斯堡尔参数和 X 射线分析结果，可以确定它们分别是由橄榄石、含 Fe^{2+} 玻璃、尖晶石及含 Fe^{3+} 矿物形成. 在 1060℃ 温度以上，橄榄石相消失.

表 2　铁在熔聚物和渣球中各种矿物相的分布

矿　物	氧化(℃)			还原(℃)			渣　球		
	1000	1100	1200	1020	1060	1100	太钢	西山	东山
赤铁矿	77	64	50	—	—	—	—	—	—
含 Fe^{3+} 玻璃	23	36	50	—	—	—	—	—	—
橄榄石	—	—	—	12	—	—	10	19	14
含 Fe^{2+} 玻璃	—	—	—	14	33	44	18	21	27
尖晶石	—	—	—	60	54	43	68	56	47
含 Fe^{3+} 矿物或玻璃	—	—	—	14	13	13	4	4	12

根据太钢焦的化学组分可以看出，太钢焦为 Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2 体系，因此高温下有可能形成尖晶石．X 射线衍射已经证实了它的存在．以往的研究表明，尖晶石中存在着次近邻效应[3]．与以往的研究对比，可以确定，还原熔聚物的穆斯堡尔谱中，其中心位移 IS = 0.74 — 1.04mm/s 和四极分裂 QS = 0.61 — 2.01mm/s 的多重四极双峰 S 就是由这种次近邻效应形成的．

随着温度的升高，玻璃相中 Fe^{2+} 含量明显增加，尖晶石相中 Fe^{2+} 含量明显减少，在高于 1060℃ 时，没有检测出橄榄石中 Fe，说明在 1020—1100℃ 温度范围内，橄榄石和部分尖晶石转变为玻璃相，这和 X 射线衍射的结果一致．

表 1 和表 2 列出了熔聚气化炉排出的太钢、西山及东山渣球的穆斯堡尔谱测试结果．三个渣球的谱由橄榄石、玻璃和尖晶石所形成的五个 Fe^{2+} 双峰和一个 Fe^{3+} 双峰组成．与氧化和还原气氛条件下得到的熔聚物穆斯堡尔结果相比较，可以看出，这三个渣球主要在还原气氛下形成的，其还原温度大约在 1020℃．

三、结　论

由上面的结果和讨论，可以得到下面几点结论：

(1) 太钢焦低温灰包含着金属铁、赤铁矿和含 Fe^{3+} 矿物相以及极少量磁铁矿，表明低温灰中存在零价铁、三价铁及极少量二价铁．这些物相及铁的多种价态的同时存在说明太钢焦经历了复杂的氧化-还原反应．

(2) 太钢焦低温灰的氧化气氛下所得到的熔聚物，只包含赤铁矿和含 Fe^{3+} 玻璃两种含铁物相．随着温度的升高，赤铁矿减少，玻璃相增加．

(3) 太钢焦低温灰的还原气氛下所得到的熔聚物，包含着橄榄石、含 Fe^{2+} 玻璃、尖晶石以及含 Fe^{3+} 矿物(或玻璃)等含铁物相．随着温度升高，尖晶石中铁的相对含量减少，玻璃相中 Fe^{2+} 的相对含量增高，在 1060℃ 以上没有检测出橄榄石中 Fe^{2+}．

(4) 由熔聚气化炉排出的太钢、西山及东山渣球是在还原气氛下形成的，其还原温度为 1020℃．

致谢：与叶大年教授和应育浦副教授进行了有益的讨论，特此致谢．

参　考　文　献

[1] 张振桴、邢树福、王琴，燃料化学学报，12(1984)，4:305．
[2] 李哲、郑学正、叶大年、赫伟，科学通报，30(1985)，15:1405．
[3] 李哲，Stevens, J. G.，中国科学，B 辑，1986，3:304．