



煤炭学报
Journal of China Coal Society
ISSN 0253-9993, CN 11-2190/TD

《煤炭学报》网络首发论文

题目： 湖泊底泥掺混对褐煤灰熔融特性的影响
作者： 郑欣昱, 陈嘉霖, 刘磊, 张飞, 苑鹏, 王随林, 黄中
DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2023.0486
网络首发日期: 2023-09-14
引用格式: 郑欣昱, 陈嘉霖, 刘磊, 张飞, 苑鹏, 王随林, 黄中. 湖泊底泥掺混对褐煤灰熔融特性的影响[J/OL]. 煤炭学报.
<https://doi.org/10.13225/j.cnki.jccs.2023.0486>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

DOI:10.13225/j.cnki.jccs.2023.0486

湖泊底泥掺混对褐煤灰熔融特性的影响

郑欣昱^{1,2}, 陈嘉霖³, 刘磊³, 张飞³, 苑鹏⁴, 王随林¹, 黄中^{2*}

(1.北京建筑大学 环境与能源工程学院, 北京 100044; 2.清华大学 能源与动力工程系 热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084; 3.云南省能源投资集团有限公司, 云南 昆明 650000; 4.云南能投红河发电有限公司, 云南 开远 661600)

摘要: 湖泊底泥作为固体废弃物可通过燃烧进行无害化处置, 灰熔融温度是影响锅炉结焦, 制约其安全稳定运行的重要因素, 确定湖泊底泥与煤掺混后的灰熔融温度对于实现湖泊底泥资源化利用具有重要意义。以云南小龙潭褐煤和滇池底泥为研究对象, 滇池底泥是一种含氮高且重金属元素富集的高水分固体废弃物, 云南滇池底泥留存量大, 主要是大量泥沙随着河水、雨水进入滇池所产生的, 是滇池的主要污染来源, 而小龙潭褐煤存在产量大, 煤质差, 运输成本高等问题, 严重影响了它的使用率, 如能因地制宜, 通过掺混燃烧解决当地底泥产量大、处理困难且不够高效等问题, 除了可以实现褐煤的高效利用, 还可以缓解当地的处置压力, 但目前基本没有对于褐煤与底泥掺烧的相关研究, 研究意义显著。通过灰熔融特性实验, 确定了 5%-15%掺混比例下灰的变形、软化、半球和流动温度, 确定了灰熔点变化规律。通过 XRD、XRF 和过 SEM-EDS 检测分析获得了矿物质成分、氧化物以及元素组成, 确认了灰中晶体结构及矿物组成并用 FactSage 进行热化学计算构建三元相图。结果表明, 在掺混 5%底泥时, 灰熔融特性温度出现陡降, 而后下降趋势趋于平缓, 酸碱比和硅铝比与下降趋势成正相关, Fe^{+2} , Fe^{+3} 和 Ca^{+2} 的氧化物对于灰熔点降低起到主要作用, 这些氧化物易与难熔矿物反应形成钙长石、钙铁辉石等助熔矿物质。在低温阶段主要起到促进熔融作用的是 Ca 氧化物, 到高温阶段 Fe 氧化物发生作用。

关键词: 灰熔融, 结焦, XRD, XRF, 扫描电镜, 循环流化床锅炉, 湖泊底泥

Effect of mixing lake bottom mud on the melting characteristics of lignite ash

ZHENG Xinyu^{1,2}, CHEN Jialin³, LIU Lei³, ZHANG Fei³, YUAN Peng⁴, WANG Suilin¹, HUANG Zhong^{2*}

(1. School of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China; 2. Key Laboratory of Thermal Science and Power Engineering, Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. Yunnan Energy Investment Group Co., Ltd., Kunming 650000, China; 4. Yunnan Energy Investment Honghe Power Generation Co., Ltd., Kaiyuan 661600, China)

Abstract: Lake sediment, as a solid waste, can be disposed of harmlessly through combustion. The ash melting temperature is an important factor affecting boiler coking and restricting its safe and stable operation. Determining the ash melting temperature after mixing lake sediment with coal is

of great significance for achieving the resource utilization of lake sediment. This article takes Yunnan Xiaolongtan lignite and Dianchi Lake sediment as the research objects. Dianchi Lake sediment is a high moisture solid waste with high nitrogen content and rich heavy metal elements. Yunnan Dianchi Lake sediment has a large residual stock, mainly generated by a large amount of sediment entering Dianchi Lake with river water and rainwater. It is the main source of pollution in Dianchi Lake. However, Xiaolongtan lignite has problems such as high production, poor coal quality, and high transportation costs, which seriously affect its utilization rate, if we can adapt to local conditions and solve the problems of high production, difficult treatment, and insufficient efficiency of local sediment through mixed combustion, in addition to achieving efficient utilization of lignite, it can also alleviate the local disposal pressure. However, there is currently little research on the blending of lignite with sediment, and the research significance is significant. Through experiments on ash melting characteristics, the deformation, softening, hemisphere, and flow temperature of ash at a 5%-15% mixing ratio were determined, and the variation law of ash melting point was determined. The mineral composition, oxide, and elemental composition were obtained through XRD, XRF, and SEM-EDS detection and analysis. The crystal structure and mineral composition in the ash were confirmed, and a ternary phase diagram was constructed using FactSage thermochemical calculations. The results show that when 5% sediment is mixed, the melting temperature of the ash decreases sharply, and then the downward trend tends to be gentle. The acid-base ratio and silicon aluminum ratio are positively correlated with the downward trend. The oxides of Fe^{+2} , Fe^{+3} , and Ca^{+2} play a main role in reducing the melting point of the ash, and these oxides are prone to react with refractory minerals to form fluxing minerals such as anorthite and calcium iron pyroxene. During the low temperature stage, Ca oxides mainly promote melting, while during the high temperature stage, Fe oxides act.

Keywords: Ash melting, coking, XRD, XRF, SEM-EDS, CFB boiler, lake sediment

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助 (2022ZFJH004); Supported by "the Fundamental Research Funds for the Central Universities (2022ZFJH004); 太原市“揭榜挂帅”项目——面向新能源高比例消纳的灵活性低碳发电技术开发

作者简介: 郑欣昱, 1998—, 女, 北京人, 硕士研究生, 主要研究方向为高水分固体废弃物的处置技术研究。E-mail: zhengxinyu0921@sina.com

通讯作者: 黄中, 1983—, 男, 陕西西安人, 工学博士、研究员, 主要研究方向为循环流化床锅炉技术开发与工程应用。E-mail: huangzhong@tsinghua.edu.cn

灰熔融温度是影响锅炉结焦, 制约其安全稳定运行的重要因素。以 CFB 锅炉为例, 当流化或操作不当致使局部床温高于灰熔点时, 很有可能造成大面积结焦影响锅炉的正常运行^[1], 故燃用较低灰熔点的煤时, 容易对锅炉效率及运行安全造成影响^[2]。灰熔点的高低与燃料特性有关, 通过掺混调节燃料组成可有效避免灰渣在炉内的团聚。近年来煤与固废的掺混利用引起广泛的关注, 为降低固废处置成本, 大量工程选择将固废送入锅炉与煤混燃, 国内也有很多学者开展了此类研究。例如, 大量学者^[3,4]开展了市政和工业污泥与烟煤、准东煤等不同煤种的掺混研究, 聚焦于掺混比例对燃烧性质的影响; 马辉^[5]等人开展了多种生物质与煤的掺混研究, 其对综合燃烧性能的改善各有优劣。底泥是一种含氮高且重金属元素富集的高水分固体废弃物, 以云南滇池底泥为例, 其留存量大, 理化特性接近于黏土^[6], 与常用作混燃的工业和市政污泥存在一定差异。通过掺烧不但能解决当地底泥产量大、处理困难的问题, 还能大幅降低处置成本。另外, 褐煤属于低阶煤且煤化程度低, 与其他煤种相比其热值低、灰熔点低, 直接作为能源物质利用效率低且极易结焦^[7], 且运输成本高, 严重影响了它的使用率, 如能因地制宜, 通过掺混燃烧解决当地底泥产量大、处理困难且不够高效等问题, 除了可以实现褐煤的高效利用, 还可以缓解当地的处置压力, 但目前基本没有对于褐煤掺混底泥的研究。综上, 本研究以云南小龙潭褐煤和滇池底泥为研究对象, 对其与褐煤掺混不同比例灰分的灰熔融特性进行实验研究。

相比于单一物质的灰熔融行为, 混合燃料的灰烬因为不同物质间的相互作用会使得其灰烬显示出更复杂的熔融行为, 一般通过计算矿物质酸碱比 (B/A), XRD 对比分析和 SEM 微观分析进行进一步研究。对于泥-煤混合灰熔融问题的研究, 部分学者通过分析不同温度下 XRD 图谱探寻矿物质成分变化, Zhou^[8]等人将城市污水污泥与煤按

10%-40%掺混分析不同温度下 XRD 差异, 得出赤铁矿含量是对其灰熔点影响的最主要因素, Xiao 等人^[9]通过 XRD 分析赤泥和煤不同掺混比例在不同温度下矿物质的差异, 发现随赤泥质量比增加, 高温下低熔点共晶物质和非晶态物质的数量增加, 致使灰熔点降低。有学者将 XRD 和 B/A 的理论计算结合综合分析, Zhao 等人^[10]将印染污泥按 5%-25%的比例与煤掺混, 计算 B/A 发现随比例增加灰熔点降低, 通过 XRD 分析发现, 掺混比例影响低熔点矿物的生成。更有学者加入 SEM 从微观上进一步确定矿物质成分, Zhang 等人^[11]将含油污泥与煤粉掺混, 通过 XRD 分析和 SEM 的观察, 得出掺混比例的增加使得酸性氧化物与 CaO 反应生成绿辉石是灰熔融温度降低的主要原因。

根据调研发现对于褐煤与底泥掺混对灰熔融温度影响的研究甚少, 为探究不同掺混比例下对灰熔融特性温度的影响, 本文通过灰熔融特性实验, 得到底泥按 5%, 10%和 15%掺混比例下灰烬的变形、软化、半球和流动四个特性温度, 确定了灰熔点变化规律。通过 XRD、XRF 和 SEM-EDS 检测分析获得了矿物质成分、氧化物以及元素组成, 并通过 FactSage 热化学计算进一步验证, 确认了灰中晶体结构及矿物组成。最终通过理论计算和实验观察得到灰熔融特性温度随掺混比例的变化规律以及结焦特性, 为实际工程应用提供参考。

1 实验与方法

1.1 试样与制备

实验样品底泥来自云南昆明滇池, 和褐煤来自云南红河州小龙潭, 各样品工业及元素分析详见表 1。褐煤和底泥在烘干机 105℃ 烘干 2h, 在破碎机先进行破碎, 反复研磨后放入振筛机, 筛成粒径小于 75 μm (200 目)的样品进行实验分析。由表 1 可知, 底泥灰分和挥发分高, 固定碳低与污泥的性质存在一定的差异。

表 1 滇池底泥 (已脱水处理) 和小龙潭褐煤工业及元素分析

Table 1 Dianchi Lake Sediment and Xiaolongtan Lignite Industry and Element Analysis

M _{ar}	A _{ar}	V _{ar}	FC _{ar}	C _{ar}	H _{ar}	O _{ar}	N _{ar}	S _{ar}	Q _{net,ar}
-----------------	-----------------	-----------------	------------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	---------------------

(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(MJ/kg)
6.70	66.30	25.10	1.80	12.74	2.22	11.07	0.66	0.31	4.74
20.15	17.90	31.80	30.15	43.22	4.95	10.80	0.95	2.04	17.11

将破碎后的褐煤、底泥按 5%、10%和 15%三个比例混合好, 比例为底泥占煤泥混合物总质量的比例。将褐煤、底泥和三个掺混比例的样品在坩埚里铺平。所有样品放入马弗炉中, 按照 30 分钟内升温到 500℃, 保持 30 分钟 500℃, 30 分钟升温到 815℃, 保持 120 分钟进行程序升温, 最终制备不同配比的混合灰。烧制前后样品如图 1 所示。



图 1 样品烧制前后比较图

Fig.1 Comparison of samples before and after firing

1.2 实验方法

1.2.1 灰的灰熔融特性试验

有实验研究表明^[12], 过高的掺烧比例会导致炉内结渣、燃烧不稳定、锅炉热效率大幅降低等问题, 出于减少锅炉内部积灰结渣的影响等因素^[8], 还有安全性和经济性方面的考虑, 本文选取 5%、10%、15%三个掺烧比例进行实验。

灰熔融实验的测定方法按照国家标准 GB/T219-2008 进行, 灰熔点测定采用 BYTHR-9F 微机灰熔融性测定仪, 测定仪内置摄像头可观测样品灰锥的熔融情况, 测量范围 0-1500℃。在实验中, 将灰分样品按模具制成三角形金字塔形状, 如图 2 所示, 在常规空气气氛下以一定的升温速率加热。由于温度较低时, 灰锥无明显变化, 达到 900℃后, 摄像机持续记录灰锥熔融状态并拍摄照片, 确定变形温度 DT、软化温度 ST、半球形温度 HT、流动温度 FT 四个不同的温度, 以 15%掺混比例为例, 四种特性温度示意图如图 3 所示。



图 2 样品灰锥示意图

Fig.2 Schematic diagram of sample gray cone

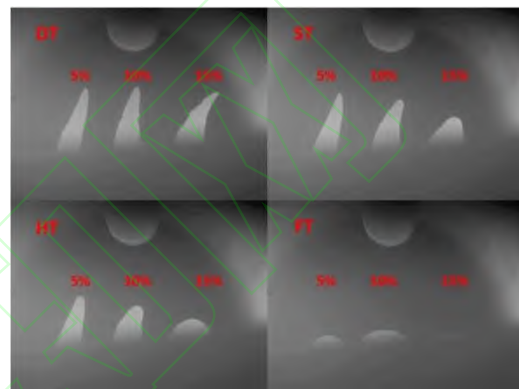


图 3 15%掺混比例四种特性温度示意图

Fig.3 Schematic diagram of four characteristic temperatures with a 15% mixing ratio

1.2.2 XRD 与 XRF

将制备灰进行 XRF 和 XRD 检测, XRD 检测仪器型号为 D/max-2550, 扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$, 物相定性分析连续扫描。XRF 检测仪器型号为 XRF-1800。

1.2.3 SEM-EDS

通过 SEM-EDS 对灰分结渣情况进行微观分析。仪器使用型号为 Quattro-S 的电子显微镜能谱仪来进行表征。分别对制备的 5 种灰样的表观形貌及结团情况进行观察, 并将掺混比例 5%-15%的煤泥混合物样品加热至 900℃冷却至室温观察其晶体结构。

1.2.4 热化学计算

矿物相的热化学计算由 FactSageTM 使用 6.3 版本执行。本文采用 FToxid 和 FactPS 的数据库^[13,16]。计算的输入数据是: 来自 XRF 检测得到的对应氧化物含量和由三种主要成分(75.56 wt% N₂, 23.15 wt% O₂ 和 1.29 wt% Ar)的平均比例组成的空气气氛。

FactSageTM 计算的温度为 815℃，压力为 1atm。依据主要的氧化物构建了 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 和 Fe₂O₃-SiO₂-Al₂O₃ 体系的三元相图。

2 结果与讨论

2.1 褐煤与底泥共燃对灰熔融特性的影响

测得各样品特性温度见表 2 并绘制灰熔点随掺混比例变化规律，如图 4 所示，纯煤灰掺混底泥后随掺混比例的增加，各特性温

度减小，各比例软化温度和半球温度变化趋势缓慢，数值较为接近，15%的掺烧下变形温度出现大幅度降低，流动温度整体降幅最为明显。掺混的样品软化温度和变形温度整体大于褐煤，褐煤燃用温度较低，局部床层温度超过灰渣的变形温度时，很容易因为局部烧结引起结焦^[17]。可见，少量掺混滇池底泥对于防止 CFB 锅炉结焦能够起到一定的积极作用。

表 2 不同掺混比例下灰熔融特性温度

Table 2 Ash Melting Characteristic Temperature under Different Mixing Proportions

掺混比例	变形温度 DT (°C)	软化温度 ST (°C)	半球温度 HT (°C)	流动温度 FT (°C)
褐煤	1269	1292	1381	1443
5%	1330	1338	1343	1374
10%	1322	1334	1339	1361
15%	1286	1329	1332	1346
底泥	1343	1397	1410	1452

所有样品的灰烬都表现出在 1300 到 1500℃ 之间的中等流动温度，这一区间的流动温度很可能是由铁氧体或是硫酸盐(硬石膏)的主要相熔点决定的，因为它们的熔点在通常在 1415-1450℃ 之间^[18]，该熔点处于实验检测到的流动温度的区间内。

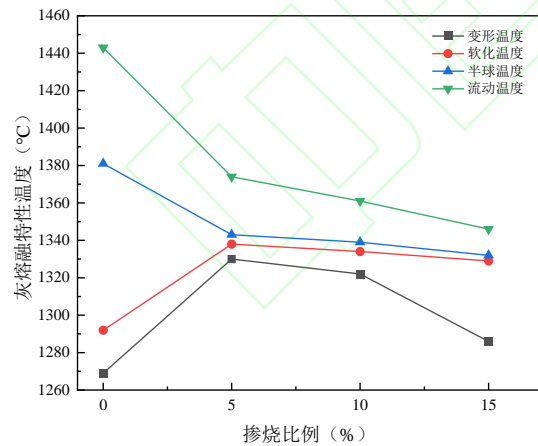


图 4 灰熔点随掺混比例变化规律

Fig.4 Variation of Ash Melting Point with Mixing

表 3 5 种样品 XRF 检测结果

Table 3 XRF Test Results of 5 Samples

样品	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	TiO ₂	ZrO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	SrO	MnO	NiO	Cr ₂ O ₃
褐煤	35.54%	29.14%	11.78%	1.31%	0.05%	8.84%	10.58%	0.91%	1.28%	0.12%	0.08%	0.06%	0.20%
5%	37.34%	26.26%	15.15%	1.34%	0.03%	6.93%	9.83%	1.57%	1.33%	0.07%	0.04%	0.01%	0.03%
10%	36.93%	26.90%	15.37%	1.37%	0.04%	7.05%	9.63%	1.36%	1.09%	0.08%	0.03%	0.01%	0.04%

2.2 酸碱比和硅铝比对灰熔融特性温度的影响

研究表明，酸碱比是影响灰熔融的最主要因素^[10,13,17]，本实验对酸碱氧化物进行研究。大量学者将酸碱比和硅铝比与灰熔融特性温度的变化相关联对其进行评价，通过检测得到 XRF 和 XRD 数据详见表 3，图 5。根据 XRF 的检测结果，褐煤和泥煤混合物中的酸性氧化物为 SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂ 和 SO₃，碱性氧化物为 Fe₂O₃、CaO、K₂O、MgO、SrO、MnO、Cr₂O₃ 和 NiO，可得到如下公式 (1) 和公式 (2)：酸碱比

$$\frac{B}{A} = \frac{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2 + ZrO_2 + SO_3}{Fe_2O_3 + CaO + K_2O + MgO + SrO + MnO + Cr_2O_3 + NiO} \quad (1)$$

$$\text{硅铝比 } GL = \frac{SiO_2}{Al_2O_3} \quad (2)$$

15%	35.94%	28.72%	15.03%	1.37%	0.04%	7.14%	9.28%	1.14%	1.10%	0.08%	0.03%	0.01%	0.03%
底泥	50.71%	19.76%	2.53%	1.75%	0.03%	6.72%	13.59%	3.16%	1.55%	0.01%	0.06%	0.01%	0.03%

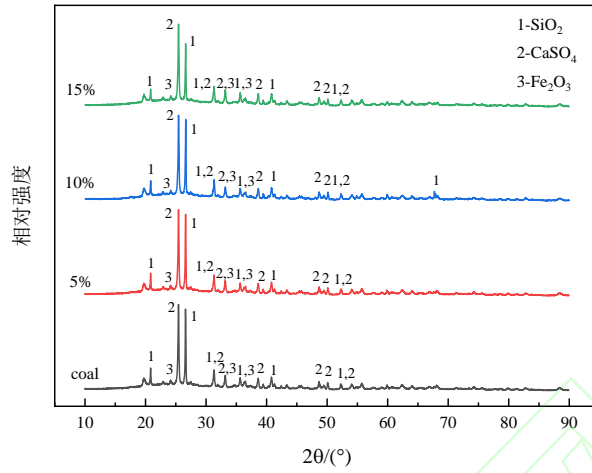


图 5 XRD 图谱

Fig.5 XRD pattern

不同掺混比例下酸碱比和硅铝比变化对应灰熔融特性温度变化见图 6, 7。如图所示, 随掺混比例的增加, 酸碱比在掺入 5% 的底泥后出现陡降, 而后缓慢减小, 硅铝比在掺入 5% 的底泥后出现陡增, 而后缓慢减小, 灰熔融四种特性温度与硅铝比和酸碱比呈正相关。纯煤灰的硅铝比低于掺混 5%, 但灰熔点高于掺混 5% 时的灰熔点, 说明褐煤与底泥掺混时, 矿物之间发生反应, 生成

助熔物质。

在纯煤灰到掺混 5% 煤泥灰之间, DT 和 ST 与 HT 和 FT 变化规律不同, DT 和 ST, 都在纯褐煤和掺混 5% 之间温度出现升高, 随掺混比例的增加, 虽然温度有所降低但都没有低于纯褐煤的温度。一般认为灰熔点为软化温度, 灰熔点越低越易结焦, 说明底泥的掺混对于结焦程度有所改善。

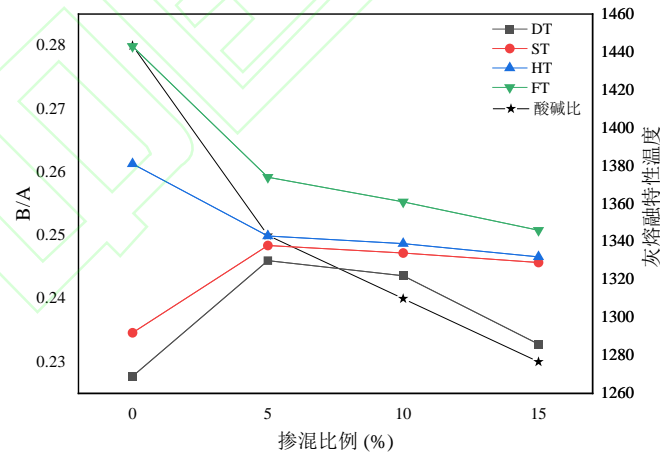


图 6 酸碱比和灰熔点随掺混比例变化规律

Fig.6 Changes in acid-base ratio and ash melting point with mixing ratio

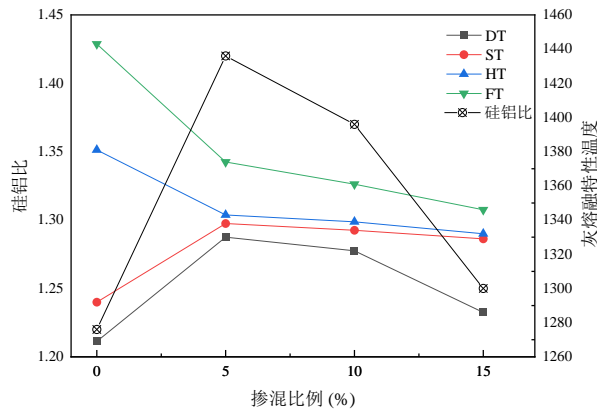


图7 硅铝比和灰熔点随掺混比例变化规律

Fig.7 Changes in Silicon Aluminum Ratio and Ash Melting Point with Mixing Ratio

2.3 煤粉和底泥中灰分的矿物成分分析

2.3.1 XRD 和 XRF 分析

结合检测结果5种样品主要成分元素组成无明显差异,均是 SiO_2 、 Al_2O_3 、 SO_3 和 Fe_2O_3 。底泥灰的 SiO_2 含量远多于煤和煤泥混合物,但随掺混比例的增加, SiO_2 含量减少,这与XRD结果相对应,底泥与褐煤的掺混矿物质间存在协同作用, Fe_2O_3 、 CaO 与 SiO_2 呈相同趋势, SiO_2 会与碱性氧化物发生反应,生成长石等助熔物质, CaO 也会与简单的氧化物结合生成大量的钙铁氧体和钙铝酸盐^[13]。另外, Fe_2O_3 (赤铁矿)是常见的助熔物质^[8],其在高温下可与 CaO 、 SiO_2 在反应生成钙铁辉石等矿物低温共熔体,随掺混比例的增加,赤铁矿含量增加但均未超过褐煤中的含量。

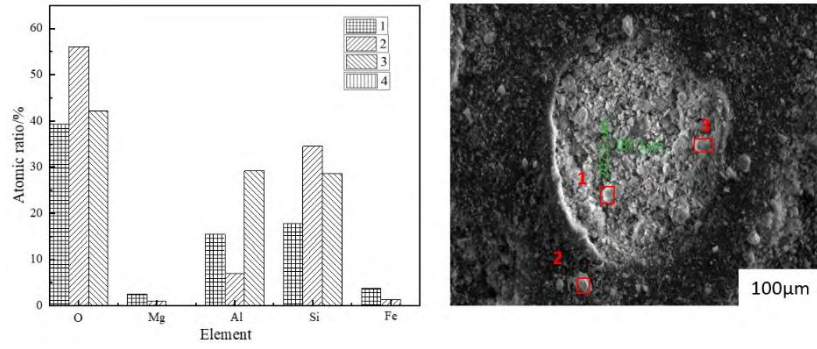
由章节2.2图5知,在 815°C 下,纯褐煤与掺混后的灰样衍射峰无明显差异,所含主要矿物质为石英(SiO_2),硬石膏(CaSO_4)和赤铁矿(Fe_2O_3),硬石膏(CaSO_4)的衍射强度基本无变化,石英(SiO_2)、赤铁矿(Fe_2O_3)的衍射强度随掺烧比例的增加而逐渐降低。褐煤灰中还可检测到伊利石的存在,结合XRF分析, K_2O 含量在0.2%-2%的高温灰中,主要以伊利石和钙长石的形式存在^[18],该物质主要影响灰分的变形温度,对整体熔

融特性影响较小。

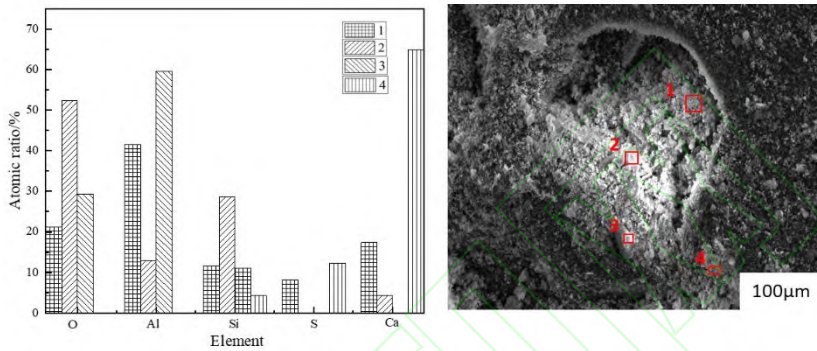
2.3.2 SEM-EDS 分析

通过SEM-EDS对灰分结渣情况进行微观分析,如图8所示在5%掺混下,存在结块聚集区域,面积约为 $207.2\mu\text{m} \times 187.3\mu\text{m}$,结块面积随掺烧比例的增加,结块数量明显减少,结块密集处的熔融程度加快,存在聚集性结块的区域面积明显减小,边缘变光滑,达到15%的掺混比例后,无聚集性结块出现,基本以分散结块为主,最大的结块长度为 $60.67\mu\text{m}$,这与灰熔融实验测定的不同掺烧比例下特性温度变化趋势基本一致。如图9所示为褐煤灰和底泥灰电镜扫描情况,底泥灰存在大量光滑球状结块,选取结块密集的区域观察,最大结块长度可达 $89.23\mu\text{m}$ 。

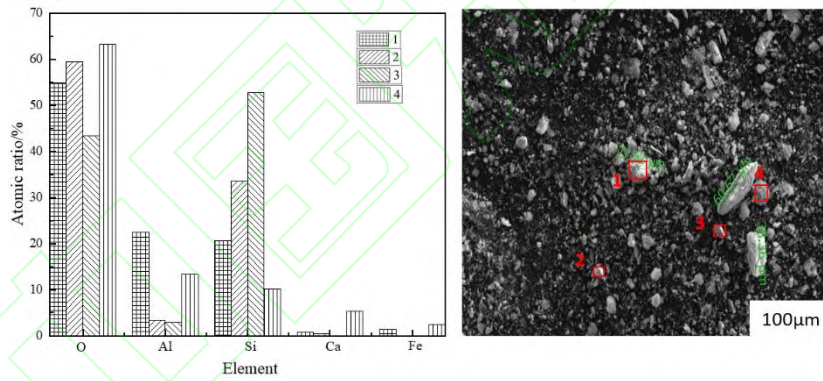
选定不同区域进行EDS能谱分析,如图8所示,掺烧比例为5%时,结块密集部分Al、Si比接近1:1,推测主要存在的矿物质为高岭石。掺烧比例为10%时,结块集中部分大面积熔融,图谱选定区域元素组成不存在明显规律,熔融区域钙元素占比最大。掺烧比例为15%时,无结块密集区域,结块体积和数量都明显减小,体积较大的结块硅铝比与5%时相似,小结块Al、Si比接近1:1,推测主要存在的矿物质为高岭石和过渡状态的莫来石。



a) 5%掺混比例下灰炬 SEM-EDS 分析



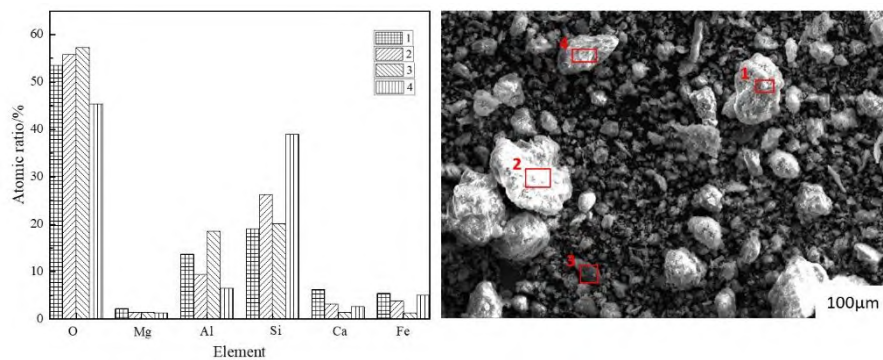
b) 10%掺混比例下灰炬 SEM-EDS 分析



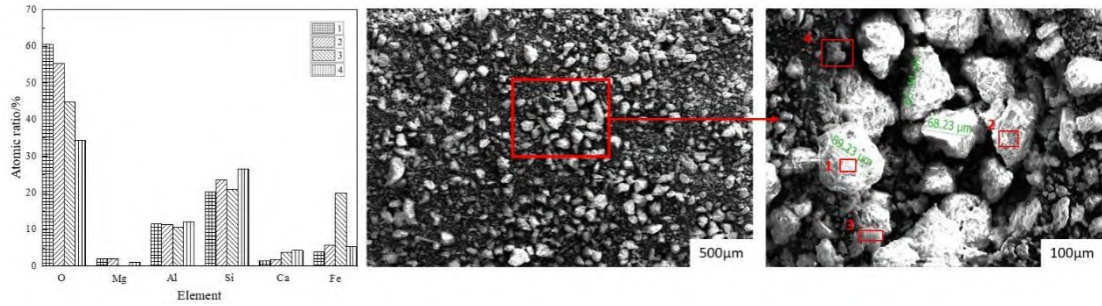
c) 15%掺混比例下灰炬 SEM-EDS 分析

图 8 5%、10%和 15%掺混比例下灰炬 SEM-EDS 分析

Fig.8 SEM-EDS analysis of ash at 5%, 10%, and 15% mixing ratios



a) 15%掺混比例下褐煤灰炬 SEM-EDS 分析

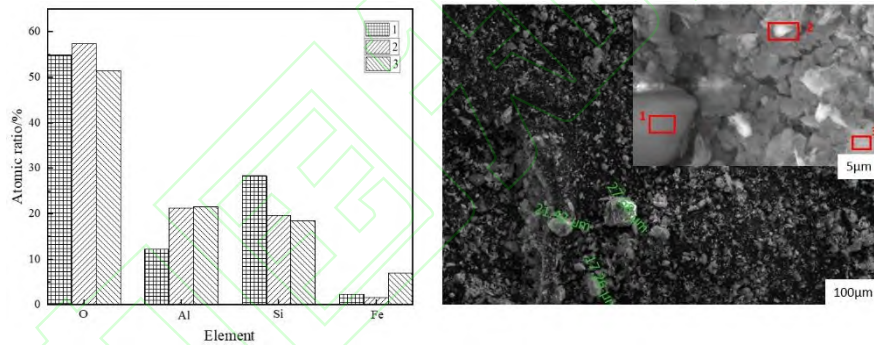


b) 15%掺混比例下底泥灰 SEM-EDS 分析
图 9 褐煤和底泥灰 SEM-EDS 分析

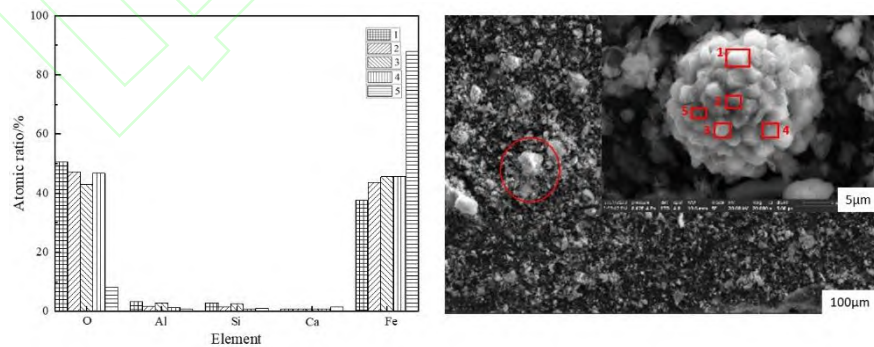
Fig.9 SEM-EDS Analysis of Lignite and Bottom Mud Ash

进一步对于熔融过程矿物质成分进行探究，将制备的灰分在马弗炉中加热至 900℃ 后自然冷却至室温使得矿物质晶体析出。如图 10 所示，5%掺混比下，无明显晶体结构产生，10%掺混比例下，出现大量长条状晶体结构，根据 EDS 能谱，表面主要元素有 O、Al、Si、Ca 推测为钙长石，钙长石为低熔点矿物，它的形成有效降低了灰熔点。15%

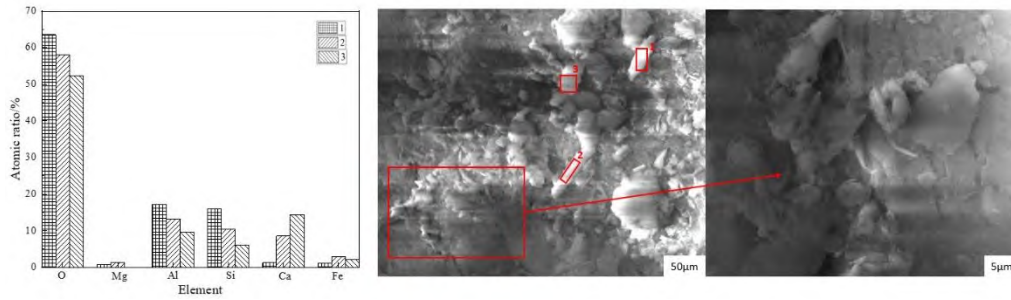
掺混比例下，除长条状晶体外，部分区域出现大量六角形鳞片状晶体结构，根据 EDS 能谱，表面主要元素为 O、Al、Si 推测为高岭石。另外，还存在一些不规则的片状结构，主要是由于无水物质和方解石造成的^[15]。整体来看，随掺混比例的增加，低熔点矿物含量明显增多，熔融面积更大，结块变小变少。



a) 5%掺混灰升温到 900℃冷却 SEM-EDS 分析



b) 10%掺混灰升温到 900℃冷却 SEM-EDS 分析



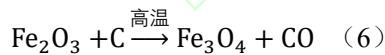
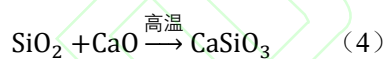
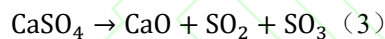
c) 15%掺混灰升温到 900℃冷却 SEM-EDS 分析

图 10 5%、10%和 15%掺混灰升温到 900℃冷却 SEM-EDS 分析

Fig.10 SEM-EDS analysis of 5%, 10%, and 15% mixed ash heated to 900 °C for cooling

2.3.3 熔融过程矿物质变化

对灰分进行成分分析，可以进一步发现熔点变化的原因。结合前文中 XRD、XRF 和 SEM-EDS 的结果。由章节 2.2 XRD 图谱显示，褐煤灰与掺混煤泥灰的主要矿物成分相似，主要由石英、硬石膏和赤铁矿组成。大量灰熔融实验表明^[20,21]，难熔的矿物质包括石英，偏高岭石和莫来石等，助熔矿物质包括石膏、长石、硅酸钙和赤铁矿它们会与难熔矿物反应形成新的低熔点矿物，促进熔融发生，另外钙和铁析出共晶和无定形物质，也会使得灰熔点降低。根据助熔矿物质的组成可见，酸性氧化物可以提高灰分的熔化温度，碱性氧化物可以降低灰分的熔化温度^[22]。结合实验数据分析，可以得到以下四个主要反应方程式：



氧化钙由硬石膏在 800℃左右分解得到公式 (3)，氧化钙会与二氧化硅反应生成助熔矿物质硅酸钙公式 (4)，在整个升温过程中，赤铁矿一直对钛铁矿起到还原作用，消耗赤铁矿，生成中间产物 $\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 公式(5)，直到终温 815℃也没有反应完成。随着温度的升高赤铁矿发生反应生成结构更稳定的磁铁矿 (Fe_3O_4) 公式(6)，磁铁矿含有 FeO，与其他价态相比，FeO 具有更强的助熔作用^[23]，容易与 SiO_2 等物质形成共晶化合物，熔

点降低。

一般认为半球温度为选为计算研究中最精确和最容易确定的温度点之一，因为在 HT 点，液体炉渣和剩余的固体矿物质通常以相当的数量存在^[24]。绘制常见助熔氧化物 (CaO 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 K_2O) 与不同样品灰焓半球温度变化规律，如图 11 所示， MgO 和 K_2O 含量少且基本无变化波动， CaO 和 Fe_2O_3 都存在减小的趋势，相比于纯煤灰的半球温度，赤铁矿和 CaO 含量明显降低， CaO 是常见的助熔物质，根据 XRF， CaO 随掺混比例的增加而减小，与灰熔点呈负相关，说明在 815℃下，赤铁矿起到更主要的助熔作用。可见，Ca 和 Fe 相关氧化物矿物质对于灰熔点的降低起到主要作用。

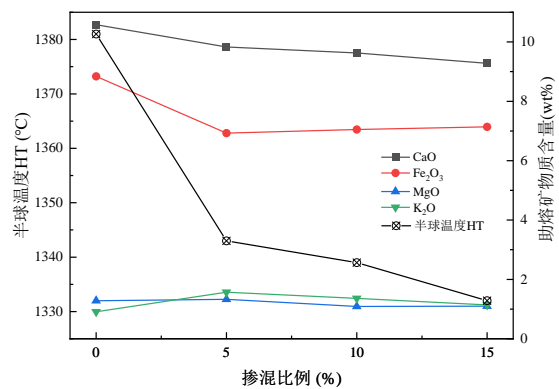


图 11 常见助熔氧化物含量与半球温度关系图

Fig.11 Relationship between the Content of Common Fusing Oxides and Hemisphere Temperature

Fe_2O_3 对 FeTiO_3 有还原作用，中间的过渡产物是 $\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ^[25]，随掺混比例的升高过渡产物衍射峰峰值降低，说明在 815℃下还原反应还在继续进行， $\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 是难熔矿物质， $\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 无明显变化，该矿物质为铁在

低温阶段的主要存在形式，在低温阶段主要起到促进熔融作用的是钙氧化物，到高温阶段铁氧化物发生作用。

根据氧化物和纯物质数据库，在平衡模块下绘制完成了 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系的三元相图等温截面图，如图 12, 13 所示。根据三元相图，在 815°C 下， CaO 会与 SiO_2 反应生成助熔物质硅酸钙，而 Fe_2O_3 在该温度下基本无反应发生，可证实上述结论，在低温阶段在低温阶段主要起到促进熔融作用的是钙氧化物，到高温阶段铁氧化物发生作用。

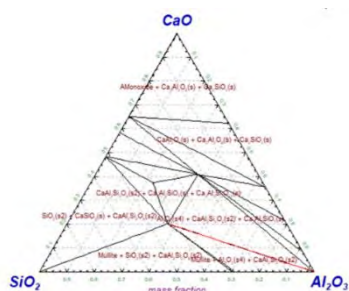


图 12 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三元相图

Fig.12 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Ternary Phase Diagram

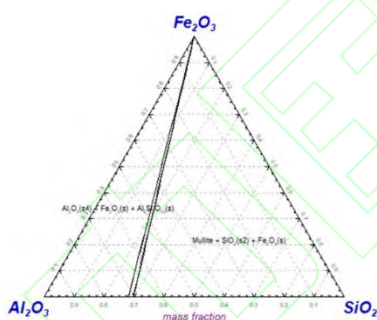


图 13 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三元相图

Fig.13 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Ternary Phase Diagram

3 结论

本文通过灰熔融特性实验，确定了底泥按 5%、10%和 15%掺混比例下灰烬的变形、软化、半球和流动四个特性温度，确定了灰熔点变化规律。通过 XRD、XRF 和 SEM-EDS 检测分析获得了矿物质成分、氧化物以及元素组成，并通过 FactSage 热化学计算进一步验证，确认了灰中晶体结构及矿物组成，结论具体如下：

(1)底泥与煤混合灰分的灰熔点(软化

温度)与掺混比例、酸碱比和硅铝比呈正相关，酸碱氧化物的含量影响灰熔点变化，增加酸性氧化物的含量可以提高灰熔点，增加碱性氧化物的含量可以降低灰熔点。

(2)掺混 5%、10%和 15%的底泥，灰熔点虽有所下降但均高于褐煤，说明底泥的掺混一定程度上改善褐煤的结焦程度，但掺混 15%时灰熔点接近褐煤，如在 CFB 锅炉进行掺烧，建议比例控制在 10%以下。

(3) Fe^{+2} 、 Fe^{+3} 和 Ca^{+2} 相关氧化物对于灰熔点的降低起到主要的作用， Fe 、 Ca 元素相关氧化物会与难熔矿物反应形成硅酸钙、钙长石、钙铁辉石等矿物低温共熔体。钙和铁同时会析出使得灰熔点降低的共晶和无定形物质，熔融反应整个过程中，在低温阶段主要起到促进熔融作用的是钙氧化物，到高温阶段铁氧化物发生作用。

参考文献

- [1] 郑传贵, 张立影. CFB 锅炉结焦分析及解决方案[J]. 科技创新与应用, 2014(29): 96.
Zheng Chuangui, Zhang Liying. Analysis and Solution of CFB Boiler Coking[J]. Technological Innovation and Application, 2014 (29): 96
- [2] BARTELS M, LIN W, NIJENHUIS J, et al. Agglomeration in fluidized beds at high temperatures: Mechanisms, detection and prevention[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2008, 34(5): 633-666. DOI:10.1016/j.pecc.2008.04.002.
- [3] 修浩然, 王云刚, 白彦渊, 等. 准东煤/市政污泥混燃燃烧特性及灰熔融行为分析[J]. 化工进展: 1-14. DOI:10.16085/j.issn.1000-6613.2022-1494.
Xiu Haoran, Wang Yungang, Bai Yanyuan, et al. Combustion characteristics and ash melting behavior of Zhundong coal/municipal sludge blended combustion [J]. Chemical Industry and Engineering Progress: 1-14.
- [4] 孟涛, 邢小林, 陈传恒, 等. 污泥-烟煤混合燃料燃烧特性与动力学研究[J]. 热力发电, 2021, 50(5): 87-93. DOI:10.19666/j.rldf.202008261.
Meng Tao, Xing Xiaolin, Chen Chuanheng, et al. Study on co-combustion characteristics and kinetics of mixing fuel of sludge and coal[J]. Thermal Power Generation, 2021, 50 (5): 87-93

- [5] 马辉, 汪海洋, 韩辉, 等. 多种生物质与煤掺混燃烧特性研究[J]. 热力发电, 2022, 51(1): 167-172. DOI:10.19666/j.rld.202109186.
- Ma Hui, Wang Chaoyang, Han Hui, et al Study on co-combustion characteristics of biomass mixed with coal[J]. Thermal Power Generation, 2022, 51(1): 167-172.
- [6] 段妮娜, 王磊磊, 朱勇, 等. 河湖底泥的来源、性质和处理处置技术——与污水厂污泥的比较[J]. 城市道桥与防洪, 2019(12): 166-170+19. DOI:10.16799/j.cnki.csdqyh.2019.12.045.
- Duan Nina, Wang Leilei, Zhu Yong, et al. The Source, Properties, and Treatment Technology of River and Lake Sediment: A Comparison with Sewage Plant Sludge[J]. Urban Roads and Bridges and Flood Control, 2019 (12): 166-170+19
- [7] 郝建秀, 丁志伟, 刘倩, 等. 褐煤解聚产物利用及分离研究进展[J]. 煤炭学报, 2022, 47(4): 1679-1691. DOI:10.13225/j.cnki.jccs.2021.0257.
- Hao Jianxiu, Ding Zhiwei, Liu Qian, et al. Research progress on utilization and separation of depolymerized products of lignite[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(4): 1679-1691.
- [8] ZHOU A, WANG X, MAGDZIARZ A, et al. Ash fusion and mineral evolution during the co-firing of coal and municipal sewage sludge in power plants[J]. Fuel, 2022, 310: 122416. DOI:10.1016/j.fuel.2021.122416.
- [9] XIAO H, LI F, LIU Q, et al. Modification of ash fusion behavior of coal with high ash fusion temperature by red mud addition[J]. Fuel, 2017, 192: 121-127. DOI:10.1016/j.fuel.2016.12.012.
- [10] ZHAO C yue, LI F hai, MA M jie, et al. Modification of ash fusion behavior of high ash fusion temperature (AFT) coal by textile dyeing sludge addition and its mechanism[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2022, 50(6): 703-713. DOI:10.1016/S1872-5813(21)60189-5.
- [11] ZHANG X, MA J, LIU L, et al. Melting solidification of oily sludge with coal fly ash: Fusion characteristics, phases transformation and metals leaching behavior[J]. Fuel, 2023, 332: 126240. DOI:10.1016/j.fuel.2022.126240.
- [12] 魏砾宏, 马婷婷, 杨天华, 等. 污泥/煤混烧灰的结渣特性及矿物质转变规律[J]. 中国电机工程学报, 2015, 35(18): 4697-4702. DOI:10.13334/j.0258-8013.psee.2015.18.016.
- Wei Conghong, Ma Tingting, Yang Tianhua, et al Slagging Characteristics and Minerals Conversion of Co-firing Ash of Coal and Sludge at High Temperature [J]. Proceedings of the CSEE, 2015, 35(18): 4697-4702.
- [13] REINMÖLLER M, SCHREINER M, GUHL S, et al. Formation and transformation of mineral phases in various fuels studied by different ashing methods[J]. Fuel, 2017, 202: 641-649. DOI:10.1016/j.fuel.2017.04.115.
- [14] BALE C W, BÉLISLE E, CHARTRAND P, et al. FactSage thermochemical software and databases — recent developments[J]. Calphad, 2009, 33(2): 295-311. DOI:10.1016/j.calphad.2008.09.009.
- [15] 蒯伟东. 预防循环流化床锅炉结焦的措施[J]. 今日制造与升级, 2022(1): 76-78.
- Lin Weidong Measures to prevent coking in circulating fluidized bed boilers[J]. Manufacture & Upgrading Today, 2022 (1): 76-78
- [16] 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(1): 27-51. DOI:10.1016/0378-3820(95)00032-3.
- [17] ZHOU H, MA W. An experimental study on the effects of adding biomass ashes on ash sintering behavior of Zhundong coal[J]. Applied Thermal Engineering, 2017, 126: 689-701. DOI:10.1016/j.applthermaleng.2017.07.199.
- [18] LIU B, HE Q, JIANG Z, et al. Relationship between coal ash composition and ash fusion temperatures[J]. Fuel, 2013, 105: 293-300. DOI:10.1016/j.fuel.2012.06.046.
- [19] DAL MAS F, ZENG X, HUANG Q, et al. Quantifying material flow of oily sludge in China and its implications[J]. Journal of Environmental Management, 2021, 287: 112115. DOI:10.1016/j.jenvman.2021.112115.
- [20] LI F, FANG Y. Ash Fusion Characteristics of a High Aluminum Coal and Its Modification[J]. Energy & Fuels, 2016, 30(4): 2925-2931. DOI:10.1021/acs.energyfuels.6b00285.
- [21] XUAN W, XIA D. In Situ Minerals Transformation Study of Low-Temperature Ash[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(1): 336-341. DOI:10.1021/acs.energyfuels.7b03314.
- [22] VAN DYK J C. Understanding the influence of acidic components (Si, Al, and Ti) on ash flow temperature of South African coal sources[J]. Minerals Engineering,

-
- 2006, 19(3): 280-286.
DOI:10.1016/j.mineng.2005.06.018.
- [23] 王东旭, 王洋, 李文艳, 等. 碱性氧化物对煤灰熔融特性影响的研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(S1): 167-174. DOI:10.16085/j.issn.1000-6613.2017-1318.
Wang Dongxu, Wang Yang, Li Wenyan, et al Research progress on the effect of alkaline oxides on coal ash fusibility[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(S1): 167-174.
- [24] REINMÖLLER M, KLINGER M, SCHREINER M, et al. Relationship between ash fusion temperatures of ashes from hard coal, brown coal, and biomass and mineral phases under different atmospheres: A combined FactSage™ computational and network theoretical approach[J]. Fuel, 2015, 151: 118-123. DOI:10.1016/j.fuel.2015.01.036.
- [25] 邢相栋, 刘依然, 巨建涛, 等. FeTiO₃-Fe₂O₃ 固溶体合成及其非等温碳热还原研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(9): 2775-2781.
Xing Xiangdong, Liu stillYiran, Ju Jiantao, et al Synthesis and Non-isothermal Carbothermic Reduction of FeTiO₃-Fe₂O₃ Solid Solution Systems[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(9): 2775-2781.

