不同灰化温度下生物质混煤灰的烧结特性研究

景妮洁[1]，祝红梅[1]，李和平[2]

(1.杭州电子科技大学自动化学院能量利用系统与自动化研究所，浙江杭州310018；2.杭州电子科技大学理学院能源研究所，浙江杭州310018)

摘要：选取晋城无烟煤和麦秆作为研究对象，利用压差法烧结温度测定装置测量不同灰化温度下煤和麦秆混合灰的烧结温度，再利用SEM－EDS以及XRD对灰样进行烧结特性分析。结果表明，不论灰化温度高低，随着麦秆的添加，煤和麦秆混合灰的烧结温度都呈现降低趋势，其降低幅度略有差别。灰化温度较低时，煤和麦秆混合灰的烧结温度低于灰化温度较高情况下混合灰的烧结温度。SEM－EDS分析表明，低温灰化得到的样品中出现较多不规则的纤维结构；较高温度下获得的灰样中出现较多致密的球状颗粒，这表明矿物质发生熔融形成球状颗粒。XRD分析表明，低温灰化烧结后的煤和麦秆混合灰样中因含有较多的含钾等碱金属系助融矿物质，导致混合灰样的烧结温度降低。然而，像钙长石等含钙矿物质本身具有较高的熔点，因此，在1100°C时混合灰样具有较高的烧结温度。

煤炭是中国的基础能源和战略原料，近年来，由于化石能源的不可再生特性，人们开始将目光转向可再生能源的利用[1]，而生物质能利用技术作为化石能源煤利用技术的有利补充，能够用于煤与生物质混烧、共气化等方面的研究。煤与生物质混烧技术有很多优势，比如低成本、减少CO_2的排放等[2, 3]。虽然煤和生物质混烧技术近些年越来越引起关注[4]，但由于生物质中碱金属含量较高，这也为生物质混煤燃烧带来了新的挑战，如严重的灰沉积、结渣和沾污等[5]。针对锅炉中煤灰的结渣问题，世界各国已经有较为系统的研究，但是由于生物质与煤各自特性的差异以及混烧过程中发生的一系列复杂反应，对于生物质与煤混烧的结渣问题，有必要进行深入的研究。

许多学者研究了煤和生物质混合灰的特性。Luan等[6]研究了生物质与煤混烧灰的组成和烧结温度，结果表明，随着生物质比例的增大，混烧灰的烧结温度降低，而且当生物质选用稻草时对烧结温度的影响比木屑更明显。Haykiri－Acma等[2]研究表明，在土耳其褐煤中添加5%和10%的榛子壳能够明显降低煤的烧结温度，而添加稻壳影响不明显。

Liu等[7]研究了水葫芦和煤混合浆的灰熔融特性，研究表明，随着水葫芦比例增大灰熔融温度呈现先降低后升高的趋势。Fang等[8]研究了烟煤和玉米秸秆混合灰的特性，结果表明，随着玉米秸秆添加量的增大混合灰熔融温度呈现先减小后增大的趋势。

虽然世界各国许多研究都对煤和生物质直接混烧[9-13]及灰的形成和沉积特性进行了研究[14-18]，但缺乏对煤和生物质混合灰的烧结特性系统的研究。灰烧结特性是电站燃煤锅炉中灰沾污和结渣初期过程中的关键环节，对于煤和生物质混合灰熔融机理的研究至关重要。

本研究利用压差法烧结温度测量装置，探索了不同灰化温度对煤和麦秆混合灰的烧结特性的影响，并结合扫描电子显微镜、X射线能谱以及X射线衍射光谱等分析手段，研究煤和麦秆混合灰样的形貌特征、元素组成和矿物特征，分析得出煤和麦秆混合灰的烧结机理，为煤与麦秆混烧提供基础数据及理论指导。

1实验部分

1.1实验样品制备

实验选取山西晋城煤(以下简称JC)和麦秆作为实验样品。将煤样研磨、筛分得到颗粒粒径低于100μm的煤粉，将麦

秆粉碎得到粒径小于0.8mm的麦秆样品，麦秆与煤的掺混比例为5%：95%、10%：0%和25%：75%。其样品的工业分析、元素分析以及灰成分分析见表1。根据GB/T212—2008测定灰分方法所规定的步骤和要求制备灰样，将马弗炉预热到540°C，放入灰样缓慢灰化，然后再将炉膛分别升温至815、950和1100°C，将样品加热1h，冷却后取出即为所需灰样。

表 1　样品的工业分析、元素分析和灰成分分析

Table 1　Proximate and ultimate analysis and ash compositions of Jincheng coal and straw

	Proximate analysis w_{ad}/%				Ultimate analysis w_{ad}/%				
	M	*V*	*A*	FC	C	H	O	N	S
Jincheng coal	2.23	8.46	20.1	69.21	65.81	3.25	6.72	0.94	0.95
Wheat straw	9.89	68.39	5.22	16.5	45.55	5.7	46.53	1.32	0.15

	Ash composition *w*/%										
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	TiO_2	P_2O_5	Cl
Jincheng coal	52.5	29	4.44	5.18	1.12	1.25	1.87	1.97	1.05	0.254	–
Wheat straw	30.09	1.67	1.01	4.8	5.09	13.24	32.6	3.45	0.15	7.72	1.97

1.2烧结温度测定

本研究利用压差法烧结温度测量方法测量灰样

的烧结温度，详见文献[19，20]。实验中将φ8mm×10mm的灰柱放入8mm×100mm的莫来石管中。K型热电偶插入灰柱中用于控制加热过程中的温度。莫来石管放入电加热炉中，升温速率8°C/min。

实验所用气氛为空气，流量为4cm ^{3} /min。灰柱的一端由压力变送器持续记录其压力，另一端在常压状态下。灰柱两端的压差随温度升高而升高。在烧结开始初期，灰柱内产生新的气体通道，导致灰柱两端的压差迅速降低。灰的烧结温度就定义为压差发生突然变化时刻对应的温度。压差法测量烧结温度精度高(±9°C)，耗时少，较敏感[19]。

1.3 SEM－EDS和XRD分析

为了理解不同灰化温度时烧结特性的变化原因，本研究利用SEM－EDS以及XRD来研究灰样的形态特征和矿物特征。利用场发射扫描电镜及X射线能量色散谱仪对烧结灰柱的形貌及灰中矿物颗粒粒径和矿物质的化学组成及可能存在的矿物质进行分析。场发射扫描电子显微镜(SEM)采用TESCAN－Vega－3－XM系统，X射线能量色散谱仪(EDS)采用Oxford系统。EDS分析结合FSEM分析操作的加速电压25kV。

采用X射线衍射分析仪进行烧结灰柱的矿物质转变分析。所用仪器是日本理学D/Max－2550PC全自动粉末X射线衍射仪(XRD)，功率为40kV×250mA，CuKα辐射(λ=0.154059nm)，5°-85°扫描，步宽:0.02°，扫描速率:10(°)/min。灰中各种矿物质对X射线的吸收或反射量是不同的，它不仅与矿物质含量有关，而且与矿物质本身结晶好坏、混合物中其他矿物的存在有关，但对于同一种矿物质其衍射强度的变化可近似反映其含量的变化[21-23]。

2结果与讨论

2.1不同灰化温度对烧结温度的影响

图1为不同灰化温度下煤与麦秆混合灰的烧结温度。

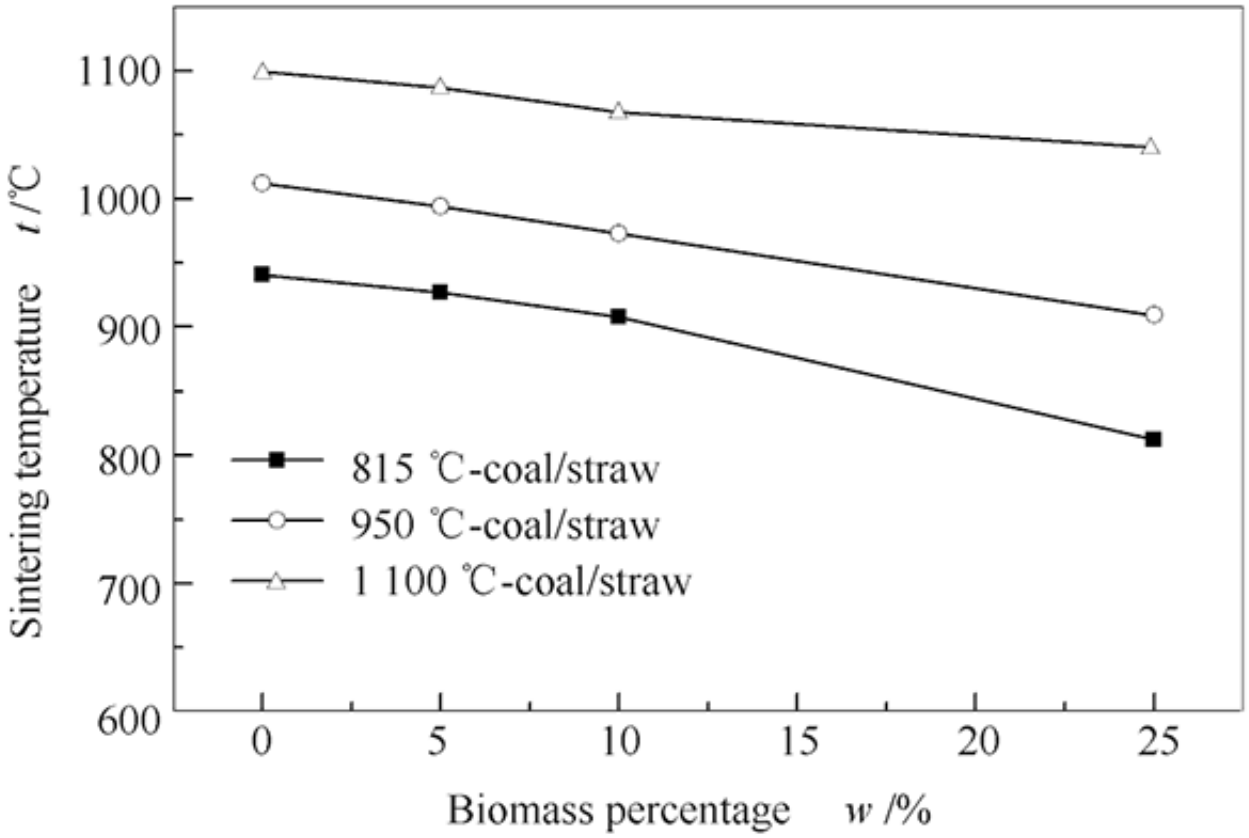

图 1　不同灰化温度下晋城煤与麦秆混合灰的烧结温度

Figure 1　Sintering temperatures of coal and biomass blend ashes at different ashing temperatures

由图1可知，不论灰化温度高低，随着麦秆的添加，混合灰的烧结温度都呈现降低趋势，不同的是降低幅度略有差别。这是由于麦秆中含有较多碱金属元素，碱金属元素的存在能降低灰的烧结温度。此外，在同一麦秆比例时，灰化温度较低时混合灰的烧结温度低于灰化温度较高条件下混合灰的烧结温度。这是由于低温灰化过程中麦秆中的K、Na和Cl等元素还未挥发，容易形成低熔点矿物质，如Na_2SO_4和KCl[15]等，从而降低灰的烧结温度。

2.2不同灰化温度下烧结灰样的SEM－EDS分析

图2为815°C下晋城煤和麦秆混合灰样的SEM照片及EDS分析。由图2可知，在815°C的灰化温度下，烧结后的晋城煤灰颗粒较小，有较多细小颗粒。而添加了麦秆的烧结后混合灰样中的颗粒团聚较多，有较多细小的碎屑黏附在较大的颗粒周围。

这说明添加了麦秆后的混合灰样烧结现象比较严重。同时从EDS图中可以看出，添加了麦秆的混合灰样与原煤灰样相比，元素中含有较少的Si、Al、Ca和Fe元素，而有较多的Na和K等碱金属元素，这些碱金属元素的存在会导致煤与麦秆混合灰样的烧结温度降低。图3为950°C的灰化温度下晋城煤和麦秆混合灰样的SEM照片。

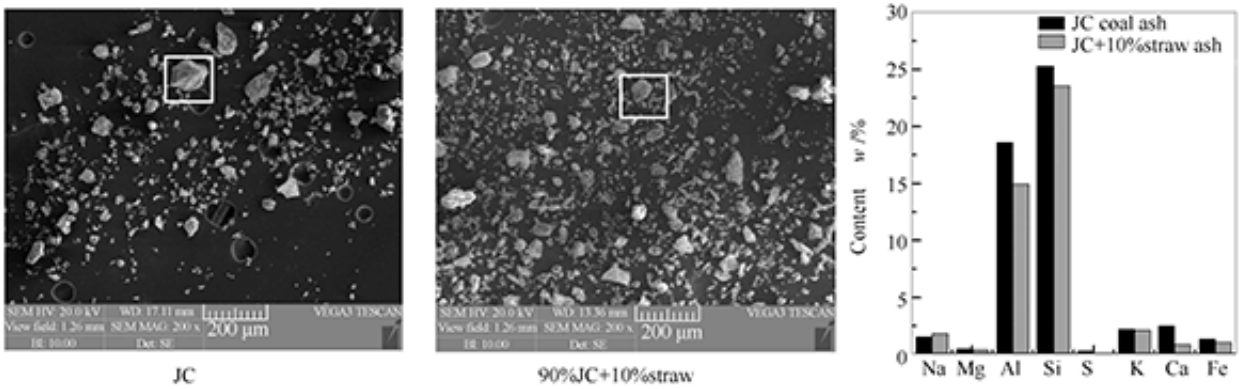

图 2　815 ℃下晋城煤和麦秆混合灰样的 SEM 照片及 EDS 分析

Figure 2　SEM images and EDS of the ashes of Jincheng (JC) coal and wheat straw at 815 ℃

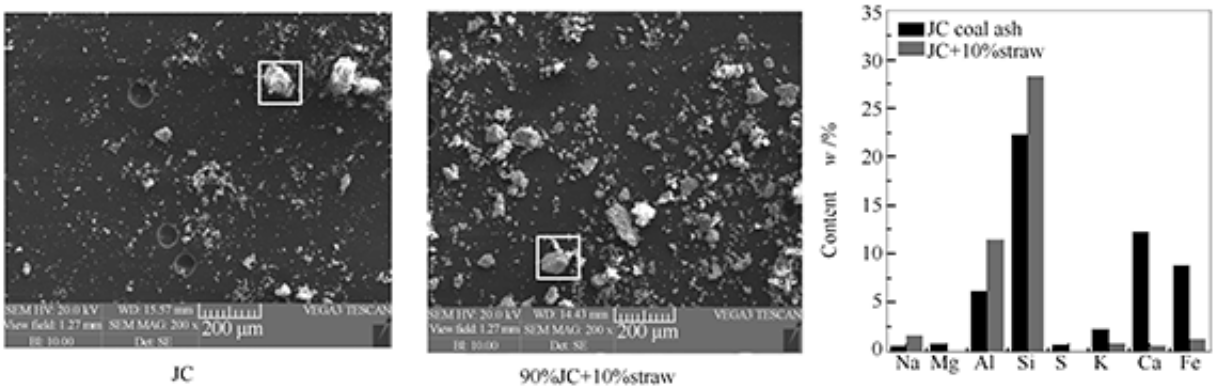

图 3　950 ℃下晋城煤和麦秆混合灰样的 SEM 照片及 EDS 分析

Figure 3　SEM images and EDS of the ashes of Jincheng (JC) coal and wheat straw at 950 ℃

由图3可以看出，添加了麦秆后的混合灰样中有较多颗粒发生了明显的团聚现象。与815°C下的SEM照片相比，950 °C下灰化烧结后的混合灰样颗粒较大，并且有明显的团聚现象。EDS结果表明，与815°C时灰样中的元素相比，原煤灰样中的Ca和Fe元素的含量明显较高。而添加了麦秆的混合灰样中Na、Si、Al含量较原煤灰中增多，而K、Ca和Fe元素含量减少，这可能是因为由K、Ca和Fe组成的矿物质发生低温共融导致灰中发生团聚现象。

图4为1100°C下晋城煤和麦秆混合灰样的SEM照片及EDS分析。由图4中的SEM照片可知，高温灰化后灰样中出现较多大的球形颗粒。这说明，高温灰化使得灰中出现较大程度的反应及矿物转变，灰发生熔融，导致形成高熔点的矿物质，从而出现较高的烧结温度，与图1所示结果一致。而添加麦秆后的烧结混合灰样中有较多细小的碎屑黏附在较大的颗粒周围，这说明添加了麦秆后的混合灰样烧结现象比较严重。此外EDS结果表明，高温灰化后的灰样烧结后包含较高含量的Fe元素，含铁的矿物质本身熔点较高。添加了麦秆后的灰样中包含较高的Si，而Ca、Fe和K都比原灰样中含量降低，说明添加了麦秆后混合灰中发生了熔融，这些矿物质可能熔融成玻璃体状，其元素无法检测到。

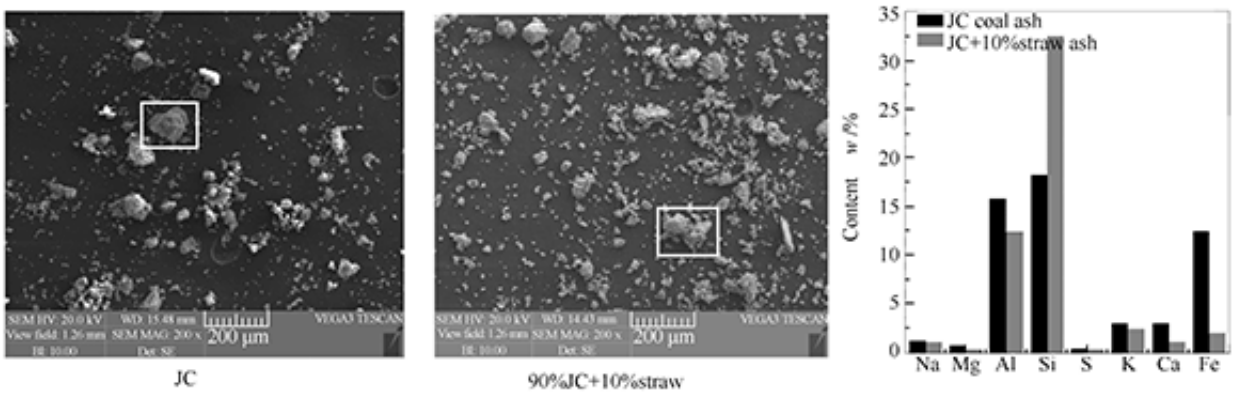

图 4　1 100 ℃下晋城煤和麦秆混合灰样的 SEM 照片及 EDS 分析

Figure 4　SEM images and EDS of the ashes of Jincheng (JC) coal and wheat straw at 1 100 ℃

因此，由SEM－EDS分析得出，低温灰化获得的灰样中含有较多不规则结构的颗粒。高温灰化过程中的灰颗粒较致密，且形状较规则，尤其能够看到较多球状的颗粒存在，这表明高温灰化样品中发生了熔融现象，并且灰中矿物质发生很大程度的转变。

此外，EDS分析可知，添加了麦秆的低温灰化的混合灰样中含有较多的K、Na元素，而较高灰化温度时麦秆中的Na、K元素挥发，Ca和Fe元素的含量本应升高，然而，Ca和Fe元素却比原灰样中含量降低，这说明混合灰样中发生了熔融现象。

2.3不同灰化温度下烧结灰样的XRD分析

图5为不同温度下的烧结后的晋城煤灰的XRD谱图。在815°C温度下灰化的晋城煤灰中的矿物质主要是石英(SiO_2)和钾云母($KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$)[24]。随着温度升高，在950°C时，钾云母消失，出现了莫来石($Al_6Si_2O_{13}$)的衍射峰。另外还出现了硬石膏($CaSO_4$)、钠长石($NaAlSi_3O_8$)以及透长石($(K, Na)(Si, Al)_4O_8$)。随着温度继续升高至1100°C时，硬石膏和钠长石以及透长石消失，出现了钙长石($CaAl_2Si_2O_8$)的衍射峰，这说明硬石膏发生了分解，同时发生了从钠长石及透长石向钙长石的转变。

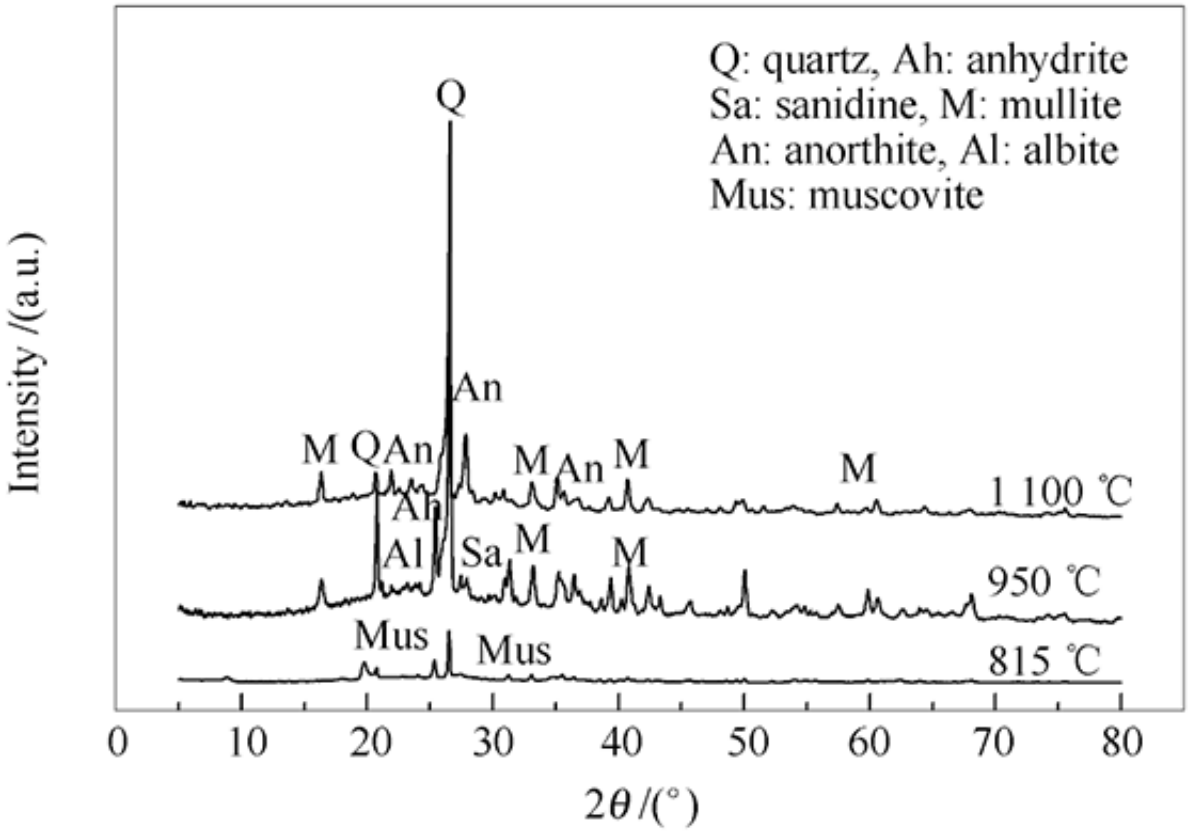

图 5　不同灰化温度下晋城煤灰的 XRD 谱图

Figure 5　XRD patterns of Jincheng coal ash under different ashing temperatures

图6为不同灰化温度下的烧结后的晋城煤与麦秆混合灰的XRD谱图。在815°C温度下，添加了10%麦秆的混合灰样中的矿物质同样主要是石英(SiO_2)和钾云母($KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$)。随着灰化温度升高至950°C时，钾云母消失，出现了莫来石($Al_6Si_2O_{13}$)、硬石膏($CaSO_4$)、顽辉石($MgSiO_3$)的衍射峰，这说明钾云母发生了分解反应，一部分分解产物与灰中钙镁化合物生成了硬石膏和顽辉石，一部分分解产物重新组合生成了莫来石。随着灰化温度继续升高至1100°C时，硬石膏和顽辉石消失，出现了钙长石($CaAl_2Si_2O_8$)的衍射峰，且莫来石的衍射峰增强。这说明硬石膏发生分解后，部分分解产物和灰中硅铝盐反应形成新的矿物质钙长石，另一部分形成莫来石，导致莫来石的衍射峰增强。

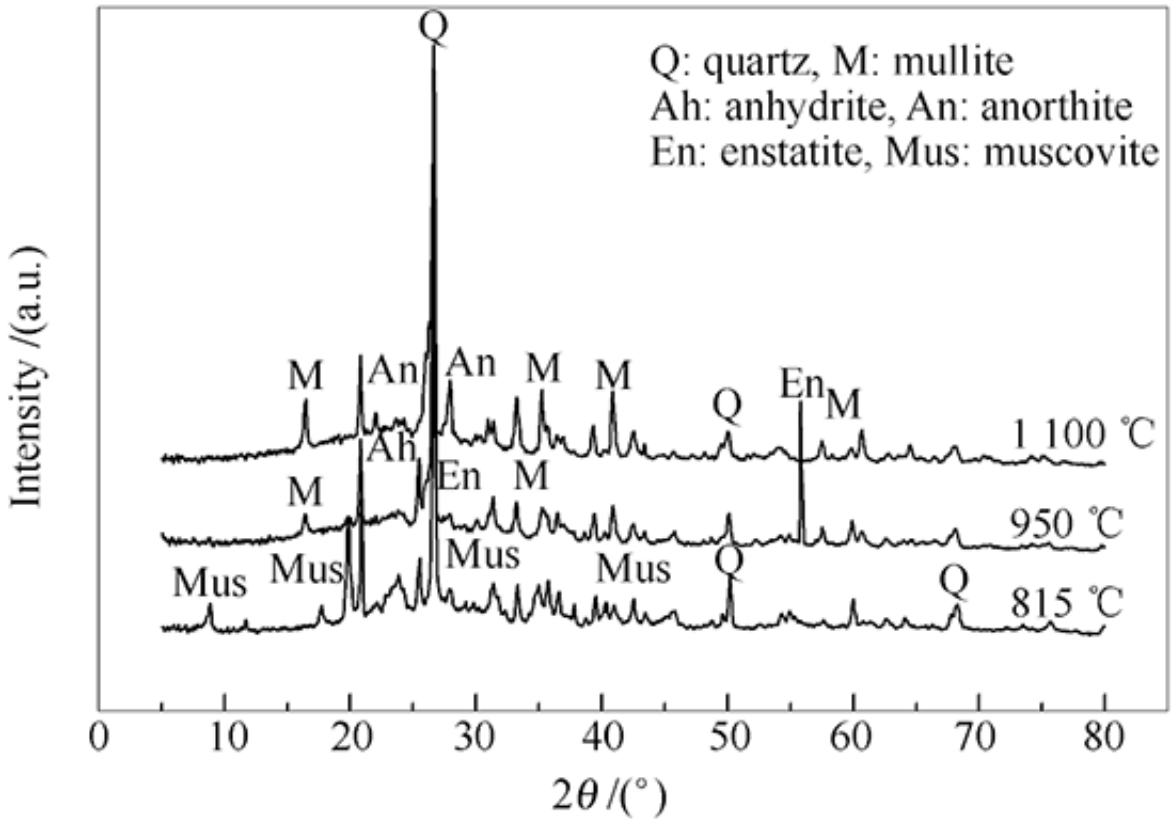

图 6　不同灰化温度下晋城煤与 10% 麦秆混合灰的 XRD 谱图

Figure 6　XRD patterns of ash from blends of Jincheng coal with 10% wheat straw under different ashing temperatures

XRD分析得出，低温灰化的灰样烧结后含有钾云母等碱金属系矿物质，而随着灰化温度的提高，950℃下灰化的灰样中矿物质主要是莫来石、顽辉石和长石类等矿物质，而高温灰化的灰样烧结后检测到钙长石的衍射峰。一般，钾云母作为助融矿物质，可以促使灰样发生熔融，而长石类矿物质易与其他矿物质发生低温共融，因此，低温灰化的烧结后的煤和麦秆混合灰样中因含有较多的含钾等碱金
属系助融矿物质[25]
，导致混合灰样的烧结温度降低。然而，像钙长石等含钙矿物质本身具有较高的熔点，因而在1100℃时具有较高的烧结温度。

3结论

不论灰化温度高低，随着麦秆的添加，混合灰的烧结温度都呈现降低趋势，但降低幅度略有差别。此外，灰化温度较低时混合灰的烧结温度低于灰化温度较高条件下混合灰的烧结温度。

SEM分析表明，低温灰化得到的样品中出现较多不规则的纤维结构形貌。而较高温度下获得的灰样中则出现较多致密的球状颗粒，这表明矿物质发生熔融形成球状颗粒。EDS分析可知，添加了麦秆的低温灰化的混合灰样中含有较多的K、Na元素，而较高灰化温度时麦秆中的Na、K元素挥发，Ca和Fe元素的含量没有升高反而降低，这说明灰中发生了熔融现象。

XRD分析表明，低温灰化的烧结后的煤和麦秆混合灰样中因含有较多的含钾等碱金属系助融矿物质，导致混合灰样的烧结温度降低。然而，像钙长石等含钙矿物质本身具有较高的熔点，因而，在1100°C时煤和麦秆混合灰样具有较高的烧结温度。

参考文献

[1]唐建业，陈雪莉，乔治，刘爱彬，王辅臣.添加秸秆类生物质对长平煤灰熔融特性的影响[J].化工学报，2014，65(12)：4948-4957.

[2]HAYKIRI－ACMA H，YAMAN S，KUCUKBAYRAK S.Effect of biomass on temperatures of sintering and initial deformation of lignite ash[J].Fuel，2010，89(10)：3063-3068.

[3]ZHENG Y J，JENSEN P A，JENSEN A D，SANDER B，JUNKER H.Ash transformation during co－firing coal and straw[J].Fuel，2007，86(7/8)：1008-1020.

[4]KAZAGIC A，SMAJEVIC I.The research here presented therefore represents a precondition for the adoption of clean coal technologies[J].Energy，2007，32：2006-2016.

[5]VASSILEV S V，BAXTER D，ANDERSEN L K，VASSILEVAC G.An overview of the chemical composition of biomass[J].Fuel，2010，89(5)：913-933.

[6]LUAN C，YOU C F，ZHANG D K.Composition and sintering characteristics of ashes from co－firing of coal and biomass in a laboratory－scale drop tube furnace[J].Energy，2014，69：562-570.

[7]LIU H F，XU M H，ZHANG Q，ZHAO H，LI W F.Effective utilization of water hyacinth resource by co－gasification with coal：rheological properties and ash fusion temperatures of hyacinth－coal slurry[J].Ind Eng Chem Res，2013，52(46)：16436-16443.

[8]FANG X，JIA L.Experimental study on ash fusion characteristics of biomass[J].Bioresour Technol，2012，104：769-774.

[9]SAMI M，ANNAMALAI K，WOOLDRIDGE M.Co－firing of coal and biomass fuel blends[J].Prog Energy Combust Sci，2001，27：171-214.

[10]DEMIRBAS A.Combustion characteristics of different biomass fuels[J].Prog Energy Combust Sci，2004，30(2)：219-230.

[11]KHAN A A，JONG W，JANSENS P J，SPLIETHOFF H.Biomass combustion in fluidized bed boilers：Potential problems and remedies[J].Fuel Process Technol，2009，90(1)：21-50.

[12]GAYAN P，ADANEZ J，LUIS F，DIEGO D，GARCI亿A－LABIANO F，CABANILLAS A，BAHILLO A，AHO M，VEIJONEN K.Circulating fluidised bed co－combustion of coal and biomass[J].Fuel，2004，83(3)：277-286.

[13]DEMIRBAS A.Sustainable cofiring of biomass with coal[J].Energy Convers Manage，2003，44(9)：1465-1479.

[14]KUPKA T，MANCINI M，IRMER M，WEBER R.Investigation of ash deposit formation during co－firing of coal with sewage sludge，saw－dust and refuse derived fuel[J].Fuel，2008，87(12)：2824-2837.

[15]LIN W G，DAM－JOHANSEN K，FRANDSEN F.Agglomeration in bio－fuel fired fluidized bed combustors[J].Chem Eng J，2003，96(1/3)：171-185.

[16]VAMVUKA D，KAKARAS E.Ash properties and environmental impact of various biomass and coal fuels and their blends[J].Fuel Process Technol，2011，92(3)：570-581.

[17]TEIXEIRA P，LOPES H，GULYURTLU I，LAPA N，ABELHA P.Evaluation of slagging and fouling tendency during biomass co－firing with coal in a fluidized bed[J].Biomass Bioenergy，2012，39：192-203.

[18]GOGEBAKAN Z，GOGEBAKAN G，SELCUK N，SELCUK E.Investigation of ash deposition in a pilot—scale fluidized bed combustor co—firing biomass with lignite[J].Bioresour Technol，2009，100(2)：1033-1036.

[19]JING N J，WANG Q H，LUO Z，CEN K F.Effect of different reaction atmospheres on the sintering temperature of Jincheng coal ash under pressurized conditions[J].Fuel，2011，90(8)：2645-2651.

[20]LI J B，ZHU M M，ZHANG Z Z，ZHANG，K，SHEN，G Q，ZHANG D K.Characterisation of ash deposits on a probe at different temperatures during combustion of a Zhundong lignite in a drop tube furnace[J].Fuel Process Technol，2016，144：155-163.

[21]VASSILEV S V，KITANOB K，SHOHEI T，TSURUE T.Influence of mineral and chemical composition of coal ashes on their fusibility[J].Fuel Process Technol，1995，45(1)：27-51.

[22]YANG J G，DENG F R，ZHAO H，CEN K.Mineral conversion and microstructure change in the melting process of Shenmu coal ash[J].Asia—Pac J Chem Eng，20010，2(10)：165-170.

[23]WU H W，BRYANT G，WALL T.The effect of pressure on ash formation during pulverized coal combustion[J].Energy Fuels，2000，14(4)：745-750.

[24]WU X J，ZHANG Z X，PIAO G L，HE X，CHEN Y S，KOBAYASHI N，MORI S，ITAYA Y.Behavior of mineral matters in Chinese coal ash melting during gasfication reaction char—CO2/H2O[J].Energy Fuels，2009，23：2420-2428.

[25]VUTHALURU H B，ZHANG D K.Effect of Ca-and Mg-bearing minerals on particle agglomeration defluidisation during fluidised—bed combustion of a South Australian lignite[J].Fuel Process Technol，2001，69(1)：13-27.

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/112298.html