

煤与小麦秸秆及污泥燃烧及成灰特性实验研究

张涛¹, 袁天霖², 杨琨¹, 王长安², 车得福²

(1. 上海发电设备成套设计研究院有限责任公司, 上海 200240;

2. 西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 西安 710049)

摘要: 通过热重分析法实验研究探讨了烟煤耦合不同含碳废弃物时的燃烧特征参数变化规律, 并进一步对掺混燃料的成灰特性进行了深入分析。实验结果表明: 当小麦秸秆掺混比低于 50% 时, 增加小麦秸秆掺混比例可以降低着火与燃尽温度, 改善烟煤的燃烧特性; 而当小麦秸秆掺混比增加超过 50% 时, 燃尽温度相比低秸秆掺混比例有较大幅度升高, 灰熔点有所上升, 灰中矿物质的赋存形态更加复杂, 从单一的 SiO_2 为主演变为以 Si 、 Al 、 Mg 、 K 等的氧化物为主。增加污泥的掺混比例, 样品中水含量有所提高, 燃尽温度与燃烧反应性指数降低, 灰样中块状颗粒所占比例提高, 聚团现象明显, Fe 、 Ca 、 Mg 元素占比明显上升, 矿物质成分从以 SiO_2 为主逐渐演变为以 Fe_2O_3 和复杂的铁盐为主, 碱性氧化物比例有所升高。

关键词: 含碳废弃物; 碳减排; 燃烧特性; 成灰特性

中图分类号: TK6

文献标志码: A

文章编号: 1006-8740(2024)06-0580-10

Co-Combustion and Ash Formation Characteristics of Coal, Wheat Straw and Sludge

Zhang Tao¹, Yuan Tianlin², Yang Kun¹, Wang Chang'an², Che Defu²

(1. Shanghai Power Equipment Research Institute Co., Ltd., Shanghai 200240, China;

2. State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: In this paper, thermogravimetric analysis was used to study the variation of characteristic parameters of bituminous coal blended with different carbon-containing wastes. Meanwhile, the ash formation characteristics of blended fuels were experimentally studied. The results show that the combustion characteristics of bituminous coal can be improved and the ignition and burnout temperature can be reduced by appropriately increasing the blending ratio of wheat straw. When the blending ratio increases beyond 50%, the burnout temperature of blended fuels increases significantly compared with that of the low straw blending ratio, and the melting point also increases. The minerals in the ash becomes more complex, evolving from being primarily composed of SiO_2 to being dominated by oxides of Si , Al , Mg , K and others. Increasing the blending ratio of sludge leads to a higher water content in the sample and reduced burnout temperature and combustion reactivity index. The lump particles in the ash sample of high sludge proportion are more easily observed, and the agglomeration phenomenon is obvious. The contents of Fe , Ca and Mg elements increase significantly when the sludge increases in the blended fuels, which means that the proportion of basic oxides increases, and that the main mineral changes from SiO_2 to Fe_2O_3 and complex iron salts.

收稿日期: 2024-02-01.

基金项目: 国家电投科技资助项目 (KYB12022HB01).

作者简介: 张涛 (1986—), 男, 博士, 高级工程师, ztaoxjtu@163.com.

通信作者: 王长安, 男, 博士, 教授, changanwang@mail.xjtu.edu.cn.

Keywords: carbon-containing wastes; carbon reduction; combustion characteristics; ash characteristics

农林生物质主要由木质素、纤维素和半纤维素组成,具有分布广、产量大、转化方式多种多样等特点^[1-2]。此外,生物质氮、硫元素及灰分含量少,燃烧尾气中 SO_x 、 NO_x 和粉尘排放量相比于化石燃料更低,是一种清洁燃料^[3]。目前生物质能占世界范围内一次能源消费总量的 12% ~ 15%^[4]。与此同时,我国脱水污泥年产量约 $2.5 \times 10^7 \text{ t}$ ^[5],如何经济高效处理这些含碳废弃物是当前研究的热点与难点。

农林生物质资源是一种清洁可再生的能源,据统计,目前中国可开发的生物质能源折合约 $5.4 \times 10^8 \text{ t}$ 标准煤^[6-7]。生物质掺烧可以替代部分煤炭^[8],同时煤炭的使用也减轻了生物质纯燃所带来的结焦问题^[3]。燃煤耦合发电可以提高生物质能源的利用效率,解决农林废弃物直接焚烧,污泥无序堆放、填埋的环保整治等问题,同时可以促进火电机组低碳排放技术的发展^[9]。焚烧城市污泥也具有减容、减量和无害化等优点^[10-11],因此将这些含碳废弃物与燃煤掺混后燃烧具有广阔的发展前景^[12]。

Wu 等^[13]研究表明,升温速率对燃煤耦合污泥的最大失重速率以及燃尽温度具有较大的影响。张媛等^[14]发现掺混小麦秸秆可以显著降低反应活化能。Dian 等^[15]研究结果表明,电厂棕榈壳生物质利用的最佳比例为 30%。薛则禹^[16]探讨了煤和生物质掺烧时的相互影响规律。Kon 等^[17]研究了不同生物质与褐煤以不同比例掺混时的燃烧过程及产物。增加生物质的比例, SO_2 和 CO_2 排放量有所增加。

生物质耦合燃煤发电可以实现燃料灵活利用,降低煤电耗煤量等目的。但生物质燃料往往挥发分较高、流动性较差、含水率较高,直接耦合燃烧可能会导致磨煤机堵磨、自燃等问题。而同时生物质燃料燃烧后生成的碱金属氧化物与 SO_3 易在受热面上反应生成易熔的复合硫酸盐,飞灰中的钾、氯等会引起受热面积灰速度加剧^[8]。生物质与煤混烧过程中,生物

质中 AAEMs 释放规律和赋存状态会对煤的燃烧过程产生一定影响,引起燃料中 Si、Al、S、Cl 元素和 AAEMs 在灰中以多种形态的化合物形式存在,从而灰成分发生改变,也相应地导致灰沉积过程不同。因此,对于生物质与煤燃烧特性及成灰特性有必要进行全面和深入的研究。

很多学者采用热重分析的方法对燃煤耦合含碳废弃物的燃烧特性及动力学特性进行研究^[18-20],但这些研究大多仅针对某一种含碳废弃物或特定的影响因素,对于燃煤同时耦合多种含碳废弃物的研究目前相对较少,不同生物质共同耦合对于燃烧特性的影响尚不明确。同时,燃煤耦合不同含碳废弃物的成灰特性仍需要进一步深入研究。本文实验选取典型烟煤、盐城污泥和小麦秸秆为样品,针对不同含碳废弃物及掺混比例进行热分析实验,研究不同影响因素对混样着火特性、燃尽特性的影响规律。同时,本文针对不同掺混比,探讨了燃煤耦合含碳废弃物掺烧的灰产率及成灰形态,利用 XRD 与 XRF 技术分析了灰样中的组分与矿物质成分,同时采用 SEM-EDS 技术对灰样的微观形貌进行了分析。本文对于燃烧特征参数的研究旨在为烟煤耦合不同含碳废弃物燃烧的组织与优化提供理论基础,了解混合燃料的成灰特性有助于对燃煤机组的积灰结渣问题进行深入探究。

1 实验方法

1.1 实验条件及样品理化特性分析

实验的研究对象为烟煤、小麦秸秆、污泥以及其掺混样品。样品粒径均小于 $250 \mu\text{m}$,经电热鼓风干燥箱干燥后储存于玻璃瓶中备用,实验样品收到基的工业分析和元素分析见表 1,其中氧元素含量采用差减法计算得出。

表 1 样品的工业分析与元素分析

Tab.1 Proximate and ultimate analyses of samples

样品	工业分析(质量分数)/%				元素分析(质量分数)/%				
	水分	灰分	挥发分	固定碳	w_C	w_H	w_O	w_N	w_S
烟煤	9.20	21.86	26.32	42.62	54.22	3.30	9.80	1.00	0.63
小麦秸秆	8.90	7.55	36.05	47.40	39.98	4.79	38.16	0.46	0.15
盐城污泥	61.00	24.54	14.23	0.23	97.20	1.13	3.49	0.61	2.03

1.2 实验系统及方法

本次热重实验在 Labsys Evo 同步热分析仪上进行,每次实验称量样品质量为 $(15 \pm 0.1) \text{ mg}$ 。升温速

率为 $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,气氛为 $21\% \text{ O}_2/79\% \text{ N}_2$,总气流量为 $40 \text{ mL}/\text{min}$ 。设置小麦秸秆(污泥)与烟煤掺混比例分别为 1:9、2:8、3:7、4:6、5:5,研究不同掺混比

例对其燃烧特性的影响. 此外增加一组秸秆、污泥与烟煤比例为 1 : 1 : 8 的工况, 研究同时耦合两种含碳废弃物对烟煤燃烧特性的影响.

1.3 燃烧特征参数定义

本实验定义在燃烧过程开始和结束时, 对应反应速率为 1%/min 时的温度为着火温度 T_i 和燃尽温度 T_b . 热重微分曲线 (DTG) 峰值点所对应的温度为最大燃烧速率 $((dm/dt)_{max})$ 温度 T_{max} , 差示扫描量热曲线 (DSC) 的峰值所对应的温度定义为 $T_{DSC,max}$. 图 1 为煤燃烧热重分析特征温度点的定义示意图.

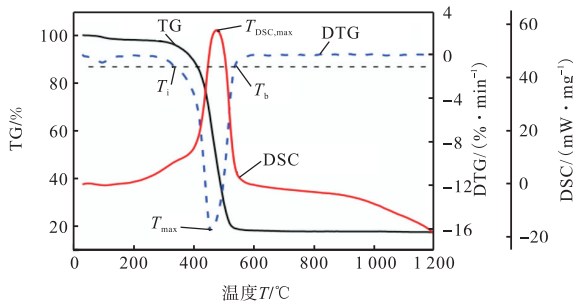


图 1 煤燃烧热重分析曲线及特征温度点定义

Fig.1 Coal combustion thermogravimetric analysis curve and characteristic temperature point definition

实验选用可燃质转化率 50% 时所对应的燃烧反应性指数 R' 与综合燃烧特性指数 S 来衡量掺混含碳废弃物对煤焦燃烧反应性的影响.

$$R' = -\frac{1}{m - m_\infty} \frac{dm}{dt} = \frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{dt} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad (2)$$

式中: m_0 为煤粉样品的初始质量, mg; m 为煤粉样品燃烧反应过程中的瞬时质量, mg; m_∞ 为煤粉样品反应后的最终质量, mg.

综合燃烧特性指数 S 能够综合反映煤粉颗粒的着火和燃尽性能, 其定义如式 (3) 所示.

$$S = \frac{\left(\frac{dm}{dt}\right)_{max} \left(\frac{dm}{dt}\right)_{mean}}{T_i^2 T_b} \quad (3)$$

式中: $(dm/dt)_{max}$ 为最大燃烧速率, %/min; $(dm/dt)_{mean}$ 为平均燃烧速率, %/min; T_i 为着火温度, °C; T_b 为燃尽温度, °C.

2 掺混比例对燃煤耦合含碳废弃物燃烧特性的影响

2.1 小麦秸秆掺混比例对燃烧特性的影响

不同比例小麦秸秆掺混样品燃烧的 TG 与 DTG

曲线如图 2 和图 3 所示. 样品在失水干燥阶段的失重行为较为接近, 此时小麦秸秆掺混比例的多少并没有显著影响燃料的燃烧特性. 在挥发分的析出与燃烧阶段, 随着掺混比的增加, 样品的失重曲线逐渐向低温区迁移, 这与小麦秸秆着火与燃尽均早于烟煤这一特征相符.

在燃尽阶段, 样品的剩余质量逐渐变少, 掺混比的增加会导致挥发分析出与燃尽阶段的峰向高温区偏移, 峰值有较明显的增长, 但同时会使燃尽阶段的峰值有所降低, 着火温度 T_i 略微降低, 燃尽温度 T_b 有较明显的降低. 值得注意的是, 当小麦秸秆与烟煤以 5 : 5 的比例掺烧时, 其 TG 曲线在 400 ~ 800 °C 区间的下降幅度要缓于其他 4 组掺烧工况, 燃尽温度 T_b 有较程度的升高, 这种现象可能是小麦秸秆和烟煤以 5 : 5 的比例掺烧时发生了交互作用, 由于生物质中 K_2O 、 Na_2O 等碱金属含量较高, 会在煤的燃烧过程中起到一定的催化作用. 随着生物质掺混比例的增加, 其不完全燃烧可能会产生较多的碳黑, 导致在煤挥发分析出之前黏附在煤颗粒的表面, 堵塞煤表面的孔隙, 不利于煤中挥发分的逸出和扩散^[21].

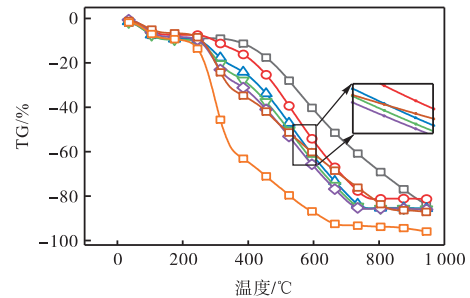


图 2 小麦秸秆与烟煤以不同掺混比例燃烧的 TG 曲线

Fig.2 TG curves of wheat straw and bituminous coal co-combustion at various blending ratios

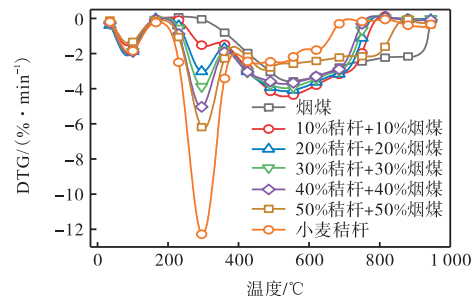


图 3 小麦秸秆与烟煤以不同掺混比例燃烧的 DTG 曲线

Fig.3 DTG curves of wheat straw and bituminous coal co-combustion at various blending ratios

小麦秸秆与烟煤不同掺混比例样品的燃烧特征参数如表 2 所示, 与纯烟煤燃烧相比, 随着小麦秸秆

掺混比例的增加,燃料的着火温度 T_i 有所降低,主燃烧区间的宽度 ($T_i \sim T_b$) 基本保持不变,平均失重速率有所提高,综合燃烧特性指数 S 有所提高. 小麦秸秆掺混比例在 40% 以内时,随着小麦秸秆掺混比例的增加,燃尽温度 T_b 有所降低,而小麦秸秆与烟煤以 5 : 5 的比例掺混的工况会导致燃尽温度有所回升. 可以看出适当提高小麦秸秆的掺混比例,可以改

善烟煤的着火和燃尽特性. 这主要是由于相对燃煤而言,生物质与煤混燃增加了燃料的挥发分含量,使其燃烧过程中局部挥发分增加,提高了局部挥发分与氧气体积分数的比值. 由于燃点为不同环境温度与挥发分等参量的函数,挥发分与氧气体积分数之比越大越易着火^[22],因此,掺烧该类生物质可降低混合燃料的着火温度,提高综合燃烧特性.

表 2 小麦秸秆与烟煤的掺混样品在空气燃烧气氛下的燃烧特征参数

Tab.2 Combustion characteristics of mixed samples of wheat straw and bituminous coal in O_2/N_2 atmosphere

样品	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_b/^\circ\text{C}$	$T_{DSC}/^\circ\text{C}$	$(dm/dt)_{\text{mean}}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$	$R/10^{-4}$	$S/10^{-7}$
烟煤	372	937	896	2.59	1.03	0.72
10% 小麦秸秆 + 90% 烟煤	269	766	723	2.98	1.23	2.39
20% 小麦秸秆 + 80% 烟煤	245	752	708	3.03	1.08	2.78
30% 小麦秸秆 + 70% 烟煤	239	743	699	3.07	1.00	2.87
40% 小麦秸秆 + 60% 烟煤	232	734	689	3.15	0.90	4.04
50% 小麦秸秆 + 50% 烟煤	229	832	748	2.69	0.76	3.86
小麦秸秆	212	662	630	3.91	2.37	16.17

注: T_{DSC} 为差示扫描量热曲线的峰值温度.

小麦秸秆与烟煤的不同掺混样品各阶段最大失重速率的变化情况如图 4 所示. 随着小麦秸秆掺混比例的增加,失水干燥阶段的最大失重速率 $(dm/dt)_{\text{max1}}$ 有所波动;挥发分的析出和燃烧阶段的最大失重速率 $(dm/dt)_{\text{max2}}$ 随小麦秸秆的掺混比例呈线性增加的关系;燃尽阶段的最大失重速率 $(dm/dt)_{\text{max3}}$ 呈现先上升后下降的趋势. 由图 5 可以看出,掺混样品燃烧时失水干燥阶段与挥发分析出燃烧阶段最大失重速率所对应的温度几乎不随小麦秸秆掺混比例的变化而变化,而在小麦秸秆与烟煤 5 : 5 混合时,燃尽阶段最大失重速率所对应的温度存在明显降低的趋势.

2.2 污泥掺混比例对混合燃料燃烧特性的影响

不同比例污泥掺混样品的 TG 与 DTG 曲线如图 6、图 7 所示. 随着污泥掺混比例的升高,掺混样品在干燥阶段的失重行为差异较大,样品的 TG 曲线向低

温区迁移,同时斜率有较大幅度的升高,说明污泥的引入提高了样品的水含量,增加了失水干燥阶段的比重;在挥发分的析出与燃烧阶段,样品的失重曲线向低温区迁移,斜率略微降低;燃尽阶段样品的剩余质

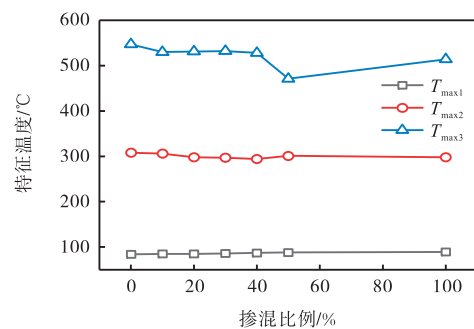


图 5 燃烧各阶段 T_{max} 随小麦秸秆掺混比例的变化
Fig.5 The variation curve of T_{max} with wheat straw blending ratio in each stage of combustion process

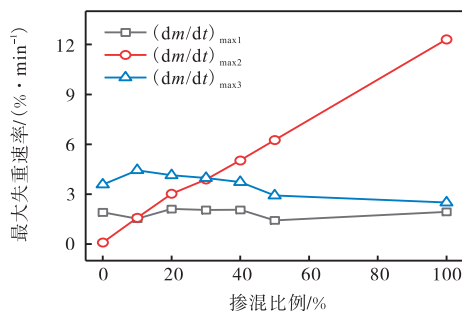


图 4 燃烧各阶段 $(dm/dt)_{\text{max}}$ 随小麦秸秆掺混比例变化
Fig.4 The variation curve of $(dm/dt)_{\text{max}}$ with wheat straw blending ratio in each stage of combustion process

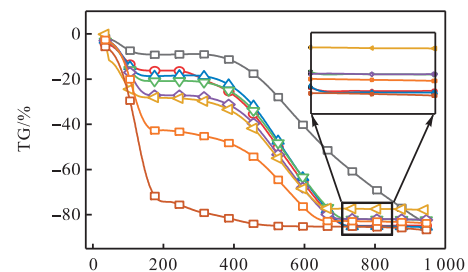


图 6 污泥与烟煤以不同掺混比例燃烧的 TG 曲线
Fig.6 TG curves of sludge and bituminous coal co-combustion at various blending ratios

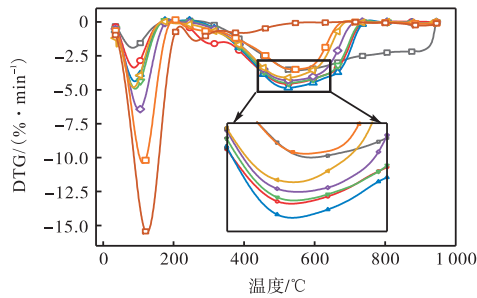


图7 污泥与烟煤以不同掺混比例燃烧的DTG曲线
 Fig.7 DTG curves of sludge and bituminous coal combustion at different mixing ratios

量增加。10%小麦秸秆+10%污泥+80%烟煤掺混工况的失重行为和污泥与烟煤1:9掺混工况类似,但该工况着火温度较低。

由DTG曲线可以看出,随着污泥掺混比例的升高,曲线中失水峰强度逐渐升高,最大失重速率有明显的提升,其所对应的最大失重温度也有所升高。在挥发分的析出与燃烧阶段,污泥掺混比例的增加会使最大失重速率降低。因此提高污泥的掺混比例,可以提高燃烧早期阶段的失重速率,但会降低挥发分析出与燃烧时的失重速率。

不同污泥掺混比例下样品的燃烧特征参数如表3所示,随着污泥掺混比例的增加,着火温度 T_i 基本不发生变化,燃尽温度 T_b 有所降低,主燃烧区间的宽度($T_i \sim T_b$)变窄,平均失重速率下降,燃烧反应性指数 R 降低,综合燃烧特性指数 S 有所波动。因此适当增加污泥的掺混比例,可以提前使烟煤燃尽,但会降低其平均失重速率与燃烧反应性。

表3 污泥不同掺混比例样品的燃烧特征参数

Tab.3 Combustion characteristics of sludge samples with different mixing ratios

样品	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_b/^\circ\text{C}$	$T_{DSC}/^\circ\text{C}$	$(dm/dt)_{\text{mean}}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$	$R/10^{-4}$	$S/10^{-7}$
烟煤	372	937	896	2.59	1.03	0.72
10% 污泥 + 90% 烟煤	346	716	670	3.56	1.30	2.02
20% 污泥 + 80% 烟煤	347	706	661	3.35	1.24	1.94
30% 污泥 + 70% 烟煤	350	684	637	3.18	1.08	2.45
40% 污泥 + 60% 烟煤	349	664	615	2.98	0.84	1.78
50% 污泥 + 50% 烟煤	361	646	591	2.53	0.12	3.12
10% 污泥 + 10% 小麦秸秆 + 80% 烟煤	267	710	568	3.11	1.24	2.80
污泥	242	292	402	1.24	4.60	11.25

污泥与烟煤的掺混样品各阶段特征温度及最大失重速率随掺混比例的变化情况如图8和图9所示。

可以看出,随着污泥掺混比例的增加,各阶段的最大失重温度 T_{max} 基本不变,着火温度 T_i 同样变化不明显,而燃尽温度 T_b 有所降低,说明增加污泥的掺混比例可以使掺混样品提前燃尽。随着污泥掺混比例的升高,失水阶段的失重速率明显升高,而挥发分析出燃烧和燃尽阶段的失重速率先升高,后降低。

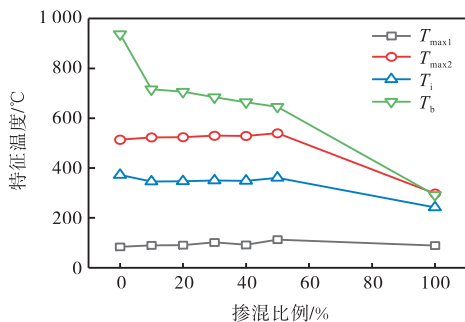


图8 特征温度随污泥掺混比例的变化曲线

Fig.8 Characteristic temperature curve with sludge blending ratio

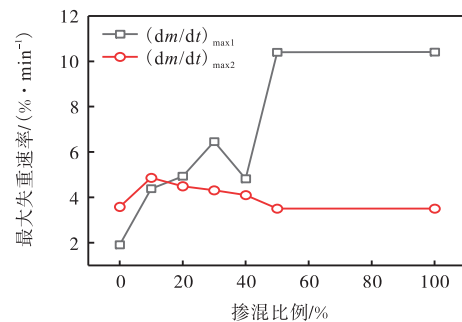


图9 最大失重速率随污泥掺混比例的变化曲线

Fig.9 The curve of maximum weight loss rate with sludge blending ratio

3 掺混比例对燃煤耦合含碳废弃物成灰特性的影响

3.1 样品灰成分分析

表4为煤、小麦秸秆以及污泥的灰成分分析数据,可以看出三者氧化物含量差异较大。煤灰中的氧化物以刚玉(Al_2O_3)和石英(SiO_2)为主,二者之和占到总氧化物比例的90%以上。小麦秸秆灰样中氧化

物以刚玉为主,约占总氧化物比例的 70%,同时还存在少量的刚玉、氧化钾、氧化镁、三氧化硫等.污泥灰样中最主要的氧化物为刚玉与石英,与煤灰不同,二者所占总氧化物的比例较低,仅约 50%.同时由于污泥脱水添加了 FeCl_3 ,因此灰样中存在较高含量的赤铁矿(Fe_2O_3).

表 4 煤、小麦秸秆以及污泥的灰成分分析数据

Tab.4 Ash component of coal, wheat straw and sludge

氧化物	烟煤质量 分数/%	小麦秸秆质量 分数/%	污泥质量 分数/%
Al_2O_3	52.200	5.770	26.900
SiO_2	41.800	69.300	18.800
SO_3	1.090	1.190	4.970
CaO	1.690	2.110	4.560
MgO	1.400	5.810	3.860
Fe_2O_3	0.788	0.477	21.600
TiO_2	0.521	0.052	0.960
K_2O	0.399	8.530	0.250
SrO	0.051	0.008	0.008
ZrO_2	0.029	0.002	0.002
MnO	0.009	0.072	0.077
Cr_2O_3	0.009	2.040	0.013
ZnO	0.005	0.014	0.028
CuO	0.003	0.003	0.011
NiO	0.002	0.009	0.004

3.2 小麦秸秆掺混比例对成灰特性的影响

本实验研究了掺混比例对燃煤耦合含碳废弃物成灰特性的影响,采用 SX2-2.5-10A 箱式马弗炉制取灰样,采用 X'pert Pro 型 X 射线衍射仪进行矿物质成分分析.850 °C 下小麦秸秆+烟煤掺烧灰的形态特征及灰分产率如图 10 所示.随着小麦秸秆掺混比例的增加,掺烧灰的颜色由白色逐渐变为灰色,再变为黑色.灰分的体积略有减少,黏结性有所上升,脆性逐渐增大,并出现结块现象.同时随着小麦秸秆掺混比例的增加,灰的质量逐渐降低,产率下降较为明显.

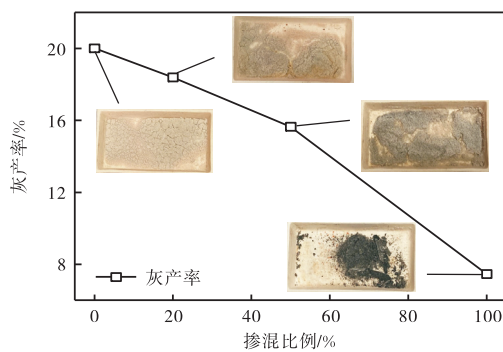
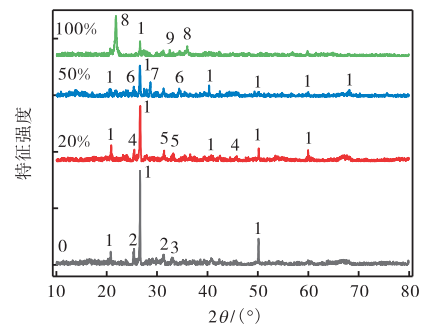


图 10 不同小麦秸秆掺混比例下灰样的形态及产率

Fig.10 The morphology and yield of ash sample under different blending ratio of wheat straw

采用 X 射线衍射技术研究不同小麦秸秆掺烧比

例下制取的掺烧灰样矿物质成分,分析谱图如图 11 所示,烟煤灰样中主要矿物质为石英(SiO_2)和硫酸钙(CaSO_4),同时还含有少量赤铁矿(Fe_2O_3).当小麦秸秆掺烧比例达到 20%时,灰样中 CaSO_4 与其他含硅的化合物如 SiO_2 等反应,生成耐高温的硅酸钙(CaSiO_3).灰样中 SiO_2 的特征峰强度有所降低,同时产生 $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.进一步增大小麦秸秆掺烧比例,灰样中矿物质形式更为复杂,灰中的钾盐主要以 $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$ 的形式存在,Al、Mg、Si 元素结合形成 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



1— SiO_2 ; 2— CaSO_4 ; 3— Fe_2O_3 ; 4— CaSiO_3 ; 5— $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4$;
6— $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$; 7— $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 8— MnPO_4 ;
9— Mn_2SnS_4

图 11 不同小麦秸秆掺烧比例下灰样 XRD 分析谱图

Fig.11 XRD analysis of ash samples at different blending ratio of wheat straw

灰样的熔融性主要取决于灰样的化学组成,一般来说 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 等碱性氧化物均起着降低灰熔融性温度的作用,其含量越高,一般灰熔点越低.同时灰样中 Fe_2O_3 含量较高时,灰熔点一般较低,而 SiO_2 含量较高时,灰熔点一般较高^[23].

不同小麦秸秆掺混比例下灰样氧化物成分占比如图 12 和图 13 所示.在灰的化学组分中, SiO_2 和 Al_2O_3 可以增加灰的黏度, Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 会降低灰的黏度.但是当 Fe_2O_3 含量较高而 SiO_2 含量较低时,在一定范围内 SiO_2 含量的增加反而会使灰的黏度降低. Na_2O 和 K_2O 一般只会降低灰的黏度.小麦秸秆灰样中矿物质以 Al_2O_3 和 SiO_2 为主,随着小麦秸秆掺混比例的增加,掺烧灰样中 Al_2O_3 的比例明显降低, SiO_2 的比例有所升高,同时 MgO 和 Fe_2O_3 占总氧化物的比例明显升高.硅铝比定义为灰样中 SiO_2 与 Al_2O_3 的比值, SiO_2 的熔点较高,但其对灰熔点的影响较为复杂,较高的硅铝比可能预示灰样中存在游离 SiO_2 .游离 SiO_2 与 CaO 、 MgO 、 FeO 反应形成易熔共晶,导致样品的灰熔点降低.一般将硅铝比小于 1.87 的燃料定义为轻微结渣燃料,1.87~2.65 定义为中等结渣燃料,大于 2.65 定义为严重结渣燃料.

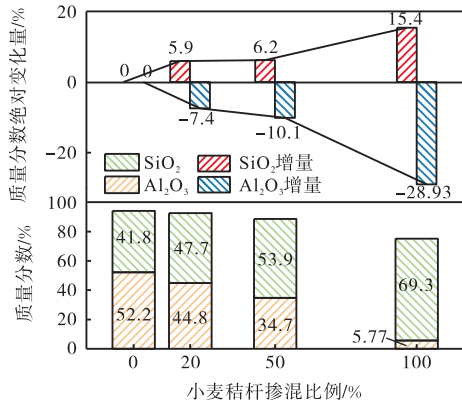


图 12 不同小麦秸秆掺烧比例下 Al₂O₃ 和 SiO₂ 变化
Fig.12 Changes of Al₂O₃ and SiO₂ under different blending ratios of wheat straw

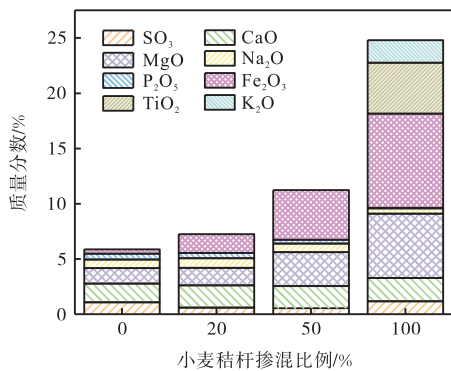


图 13 不同小麦秸秆掺烧比例下其他氧化物变化
Fig.13 Changes of other oxides under different blending ratios of wheat straw

图 14 为不同小麦秸秆掺烧比例下硅铝比(SiO₂和 Al₂O₃ 百分含量之比)变化,可以看出掺烧灰样中的硅铝比呈上升趋势,但少量掺混时硅铝比的上升幅度不大,掺混比例为 50%时仅有 1.55,而 100%的小麦秸秆灰样硅铝比高达 12.01,说明掺混少量小麦秸秆可以提高掺烧样品的灰熔点,同时不会引起明显积灰结渣现象。

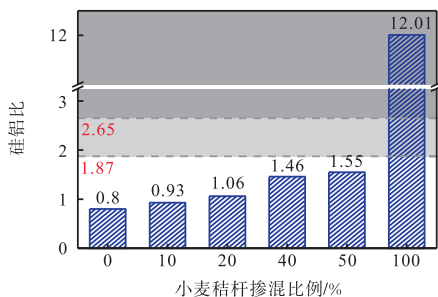


图 14 不同小麦秸秆掺烧比例下硅铝比变化
Fig.14 Changes of aluminium-silicon ratio at different blending ratios of wheat straw

3.3 污泥掺混比例对成灰特性的影响

850 °C 下不同掺混比例污泥 + 烟煤掺烧灰的形貌特征如图 15 所示。随着污泥掺混比例的增加,灰

样中块状灰所占的比例逐渐增加,粉末状煤灰的聚团现象逐渐明显。掺烧灰样的结块现象较为严重,研磨时块状灰质地较为坚硬,较难磨碎。随着污泥掺混比例的增加,灰的质量逐渐增加,相比于煤灰,污泥灰的体积较小,密度更大。

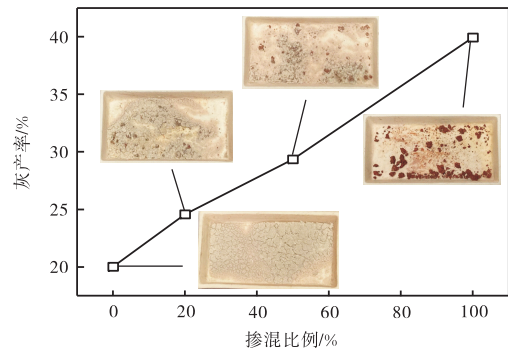
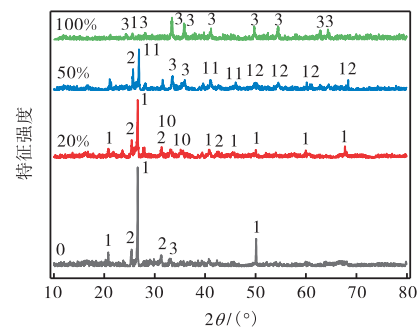


图 15 不同污泥掺混比例下灰样的形态及产率
Fig.15 Morphology and yield of ash sample under different sludge blending ratios

不同污泥掺混比例下掺烧灰样的组分分析如图 16 所示,由于污泥脱水添加了大量的 FeCl₃,燃烧后生成赤铁矿(Fe₂O₃),因此 XRD 分析谱图中显示污泥燃烧后灰中存在大量的赤铁矿(Fe₂O₃)和硫酸铁钾(KFe(SO₄)₂),当污泥掺烧比例为 20%时,灰样中以石英(SiO₂)为主,钙以 CaSO₄ 的形式存在于灰样中,Al₂O₃ 和 SiO₂ 结合生成耐高温的莫来石(3Al₂O₃ · 2SiO₂),提高了掺烧灰样的耐火性和熔融性。当掺烧比例达到 50%时,SiO₂ 含量明显降低,矿物质以钾盐和复杂的铁盐为主。



1—SiO₂; 2—CaSO₄; 3—Fe₂O₃; 10—3Al₂O₃ · 2SiO₂; 11—KNO₂; 12—(Fe_{0.86}Al_{0.14})₂O₃; 13—KFe(SO₄)₂

图 16 不同污泥掺混比例下灰样 XRD 分析谱图
Fig.16 XRD analysis of ash sample under different sludge blending ratios

使用 X 射线荧光光谱仪对不同污泥掺混比例下掺烧灰样的元素占比测试结果见表 5。污泥掺混比例在 50%以下时,灰样中的元素以 Si、Al 元素为主,占总元素比例的 70%以上。随着掺混比例的增加,Si、Al、K 元素占比略有降低,Ca、S、Mg 元素含量几乎

不发生变化, Fe 元素含量明显增多, 污泥掺混比例为 100% 时, Si、Al 元素占比有明显的下降, Ca、Fe、Mg 元素占比明显上升, 而 MgO、CaO、Fe₂O₃ 等氧化物易

与其他氧化物生成低熔点共熔体. 因此较高的污泥掺混比例会降低掺烧灰样的灰熔点, 从而导致换热表面或设备内壁的积灰、结渣甚至腐蚀等问题.

表 5 不同掺混比例掺烧灰样的主要元素占比分析

Tab.5 Analysis of the proportion of main elements in blended ash samples at different blending ratios %

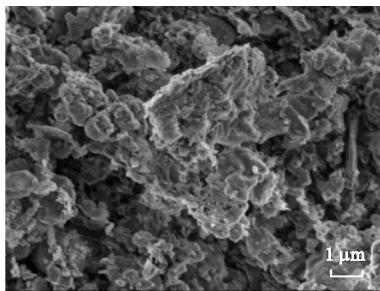
污泥掺混比/%	Si	Al	Ca	S	Fe	Mg	Ti	K
0	45.10	44.80	3.59	1.24	1.77	1.20	0.972	0.970
20	37.22	41.49	3.78	1.15	8.11	1.10	0.973	0.886
50	40.10	34.50	3.82	1.35	10.00	1.10	0.920	0.552
100	15.20	22.40	6.14	4.11	29.80	3.20	1.150	0.401

3.4 灰样的微观形貌与能谱分析

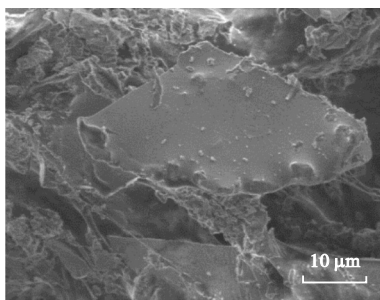
采用扫描电子显微镜(SEM)对 850 °C 下制取的各项灰样的微观形貌进行分析, 图 17 展示了不同放大倍数下各样品灰样的形貌. 可以看出烟煤灰样表面较为粗糙, 块状灰之间存在较为明显的分界. 在高倍镜下, 块状灰表面粗糙且棱角分明, 同时大小不均匀. 小麦秸秆灰样主要以颗粒较大的块状灰为主. 灰

表面较为光滑, 块状灰之间存在明显的分界. 灰断面齐平, 性质较脆, 在高倍镜下可以看到块状灰上附着有少量颗粒, 可能发生了部分熔融现象. 盐城污泥灰样主要由颗粒较大的块状灰和附着于其上的粉末状灰组成, 灰表面较为光滑, 边界较为圆润.

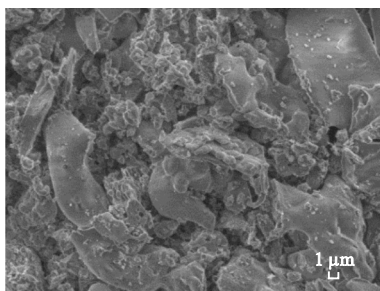
图 18 为等比例掺烧灰样 EDS 测点处的微观形貌, 表 6 为使用能谱分析(EDS)得到的相应区域的表面元素分析. 可以看出小麦秸秆与烟煤的等比例掺烧灰样中含有较高的 C、O 元素, 同时还存在 Si、Al、K、Ca 等元素, 说明灰样中化合物以 SiO₂ 和碳酸盐为主, 此外还存在 Al₂O₃、K₂O、CaO 等氧化物. 污泥与烟煤等比例掺烧灰样中 O 元素含量较为丰富, 其次还含有污泥脱水过程所引入的大量 Fe 元素, 此外还存在 Si、Al 等元素, 说明灰样中主要存在 Fe₂O₃、Al₂O₃、SiO₂ 等.



(a) 烟煤灰样(10 000 倍)



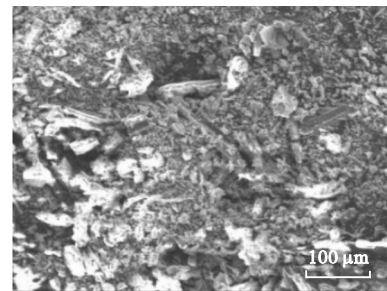
(b) 小麦秸秆灰样(2 000 倍)



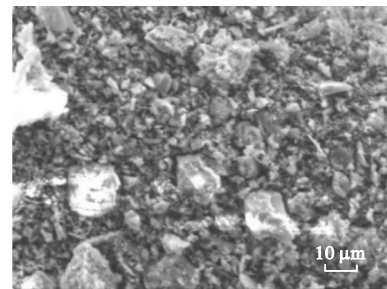
(c) 污泥灰样(3 000 倍)

图 17 纯样品燃烧灰样微观形貌

Fig. 17 The micro-morphology of the ash sample



(a) 小麦秸秆与烟煤(2 000 倍)



(b) 污泥与烟煤(1 000 倍)

图 18 等比例掺烧灰样 EDS 测点处的微观形貌

Fig.18 The micro-morphology of EDS measuring point of blended ash sample with equal proportion

表6 EDS测点处元素分析

Tab.6 Ultimate analysis at EDS measuring points

灰样	测点元素质量分数/%												
	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Fe	Cu
等比例小麦秸秆+烟煤	29.01	51.30	0.13	0.32	3.64	11.59	0.21	—	1.65	1.15	0.16	0.82	0.03
等比例污泥+烟煤	17.60	54.08	1.12	0.27	5.88	4.02	0.51	0.51	0.11	1.54	0.36	13.98	0.03

4 结 论

本实验研究了烟煤耦合小麦秸秆与污泥的燃烧特性,探讨了烟煤耦合小麦秸秆及污泥灰样成分与矿物质物相的分布等理化特性,主要结论如下:

(1) 增加小麦秸秆的掺混比例,样品失重速率增加,剩余质量变少.着火温度与燃尽温度降低.综合燃烧特性指数 S 从 2.39×10^{-7} 提高至 3.86×10^{-7} ,掺混比为 5:5 的工况燃烧中烟煤和秸秆可能发生了某种相互作用,导致燃尽温度升高.实验表明适当掺混秸秆有利于改善燃料的燃烧特性.

(2) 增加污泥的掺混比例,增大了样品燃烧时失水干燥阶段的比重,各阶段的最大失重温度与着火温度基本不变,而燃尽温度有所降低,燃烧反应性指数 R 明显降低,从 1.30×10^{-4} 降低到 0.12×10^{-4} .但综合燃烧特性指数 S 有所升高,从 2.02×10^{-7} 提高至 3.12×10^{-7} .

(3) 随着小麦秸秆掺混比例的增加,掺烧灰样颜色变深,体积和产率减少.灰样中 Al_2O_3 的比例明显降低,从 52.2%降低至 5.77%, SiO_2 的比例有所升高, MgO 、 Fe_2O_3 占氧化物的比例增加,掺混少量小麦秸秆可以提高掺烧样品的硅铝比与灰熔点,同时不会引起明显的积灰结渣现象.

(4) 随着污泥掺混比例的增加,密度较大的块状灰所占的比例提高,聚团现象逐渐明显.灰样中 Fe、Ca、Mg 元素占比明显上升,其中 Fe 含量升高超过 25%,矿物质成分从以 SiO_2 为主演变为以 Fe_2O_3 和复杂的铁盐为主,碱性氧化物比例升高.较高的污泥掺混比例会降低掺烧灰样的灰熔点,从而导致换热表面或设备内壁的积灰、结渣等问题.

参考文献:

[1] 费灵子,赵兵涛,刘建建.生物质与煤混燃 PM_{10} 排放特性及机理的现状与发展 [J]. 燃烧科学与技术, 2020, 26(6): 588-596.
Fei Lingzi, Zhao Bingtao, Liu Jianjian. Current status and development of emission characteristics and mechanism of PM_{10} from co-firing of biomass and coal

[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2020, 26(6): 588-596 (in Chinese).

[2] 侯宝鑫,张守玉,茆青,等.生物质炭化成型燃料直燃特性分析[J]. 燃烧科学与技术, 2016, 22(2): 173-178.

Hou Baoxin, Zhang Shouyu, Mao Qing, et al. Direct combustion characteristics of biomass carbonized forming fuel[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2016, 22(2): 173-178 (in Chinese).

[3] 郭慧娜,吴玉新,王学斌,等.燃煤机组耦合农林生物质发电技术现状及展望[J]. 洁净煤技术, 2022, 28(3): 12-22.

Guo Huina, Wu Yuxin, Wang Xuebin, et al. Current status of the agriculture and forest biomass co-firing in coal-fired power plants [J]. *Clean Coal Technology*, 2022, 28(3): 12-22 (in Chinese).

[4] Li C, Suzuki K. Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification-An overview[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2009, 13(3): 594-604.

[5] 唐子君,岑超平,方平.城市污水污泥与煤混烧的热重试验研究[J]. 动力工程学报, 2012, 32(11): 878-884, 897.

Tang Zijun, Cen Chaoping, Fang Ping. Thermogravimetric experiment on co-firing characteristics of coal with municipal sewage sludge[J]. *Journal of Chinese Society of Power Engineering*, 2012, 32(11): 878-884, 897 (in Chinese).

[6] 罗良飞,李芳芹,张林建,等.煤中掺混生物质混烧的热重分析及动力学特性 [J]. 科学技术与工程, 2018, 18(9): 239-243.

Luo Liangfei, Li Fangqin, Zhang Linjian, et al. Thermogravimetric analysis and kinetic characteristics of mixed biomass combustion in coal[J]. *Science Technology and Engineering*, 2018, 18(9): 239-243 (in Chinese).

[7] Wang Y-J, Bi Y-Y, Gao C-Y. The assessment and utilization of straw resources in China[J]. *Agricultural Sciences in China*, 2010, 9(12): 1807-1815.

[8] 郭宗涛,马心行,辛振华.工业煤粉锅炉与生物质燃料耦合燃烧分析[J]. 上海节能, 2023(1): 94-98.

- Guo Zongtao, Ma Xinxing, Xin Zhenhua. Analysis on coupling combustion of industrial pulverized coal boiler and biomass fuel[J]. *Shanghai Energy Conservation*, 2023(1): 94-98 (in Chinese).
- [9] 陈秀芳, 阎寒冰, 柳逢春. 燃煤耦合生物质发电在火电机组技术改造中的应用前景[J]. *化学工程与装备*, 2019(7): 255-257.
- Chen Xiufang, Yan Hanbing, Liu Fengchun. The application prospect of coal-fired coupled biomass power generation in the technical transformation of thermal power units[J]. *Chemical Engineering & Equipment*, 2019(7): 255-257 (in Chinese).
- [10] 章华熔. 燃煤耦合污泥掺烧对电除尘器性能的影响[J]. *节能与环保*, 2023(1): 61-63.
- Zhang Huarong. Influence of coal-fired coupled sludge blending on the performance of electrostatic precipitator [J]. *Energy Conservation & Environmental Protection*, 2023(1): 61-63 (in Chinese).
- [11] Chen Z, Zhang S, Chen Z, et al. An integrated process for hydrogen-rich gas production from cotton stalks: The simultaneous gasification of pyrolysis gases and char in an entrained flow bed reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 198: 586-592.
- [12] Manara P, Zabaniotou A. Towards sewage sludge based biofuels via thermochemical conversion: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16(5): 2566-2582.
- [13] Wu J, Wang B, Cheng F. Thermal and kinetic characteristics of combustion of coal sludge[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 129(3): 374-381.
- [14] 张 媛, 张海亮, 蒋雪冬, 等. 烟煤与生物质秸秆共气化反应动力学研究[J]. *西安交通大学学报*, 2011, 45(8): 123-128.
- Zhang Yuan, Zhang Hailiang, Jiang Xuedong, et al. Reactivity and kinetics of bitumite and wheat straw blends during co-gasification[J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2011, 45(8): 123-128 (in Chinese).
- [15] Dian J, Saksono H D, Nugroho A. CFD modeling to analyze palm shell co-firing percentage on ketapang CFB power plant[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2021, 1096(1): 012131.
- [16] 薛则禹. 流化床内煤和生物质混烧过程中碱金属、重金属的迁移特性及排放控制研究[D]. 南京: 东南大学能源与环境学院, 2021.
- Xue Zeyu. Investigation of Transfer Characteristics and Emission Control of Alkali Metals and Heavy Metals in Co-Combustion of Coal and Biomass in Fluidized Bed[D]. Nanjing: School of Energy and Environment, Southeast University, 2021 (in Chinese).
- [17] Kon O, Caner I. Evaluation of the use of lignite of Turkeys' with biomass as agricultural waste as fuel in terms of emissions[J]. *E3S Web of Conferences*, 2021, 294: 01006.
- [18] 刘 波, 时章明, 何金桥, 等. 生物质残余物燃烧特性热重分析[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2015, 46(3): 1118-1122.
- Liu Bo, Shi Zhangming, He Jinqiao, et al. Combustion characteristics of biomass residue based onthermo gravimetric analysis[J]. *Journal of Central South University(Science and Technology)*, 2015, 46(3): 1118-1122 (in Chinese).
- [19] 张少娜. 农林废弃物热解特性及动力学研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2021.
- Zhang Shaona. Pyrolysis Characteristics and Kinetics of Agricultural and Forestry Wastes[D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing), 2021.
- [20] Blasi C D. Kinetic and heat transfer control in the slow and flash pyrolysis of solids[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1996, 35(1): 37-46.
- [21] 王 健, 张守玉, 郭 熙, 等. 平朔煤和生物质共热解实验研究[J]. *燃料化学学报*, 2013, 41(1): 67-73.
- Wang Jian, Zhang Shouyu, Guo Xi, et al. Co-pyrolysis of Pingshuo coal and biomass[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2013, 41(1): 67-73 (in Chinese).
- [22] 周 义, 张守玉, 郎 森, 等. 煤粉炉掺烧生物质发电技术研究进展[J]. *洁净煤技术*, 2022, 28(6): 26-34.
- Zhou Yi, Zhang Shouyu, Lang Sen, et al. Research progress of biomass blending technology in pulverized coal furnace for power generation[J]. *Clean Coal Technology*, 2022, 28(6): 26-34 (in Chinese).
- [23] 王 萌, 周上坤, 熊小鹤, 等. 蛭石对准东煤灰物相演变及灰熔点的影响[J]. *燃烧科学与技术*, 2021, 27(2): 141-147.
- Wang Meng, Zhou Shangkun, Xiong Xiaohe, et al. Effect of vermiculite on the mineral evolution and ash melting temperature of Zhundong coal ash[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2021, 27(2): 141-147 (in Chinese).