DOI: 10. 3969/j. issn. 1674-1951. 2020. 07. 002

# 灰化方式对煤基固体混合燃料灰分 理化特性的影响

Effects of ashing method on ash physicochemical characteristics of coal-based solid fuel blends

毛崎森,王长安\*,冯芹芹,赵林,袁茂博,刘成昌,车得福 MAO Qisen,WANG Chang'an\*,FENG Qinqin,ZHAO Lin, YUAN Maobo,LIU Chengchang,CHE Defu

(西安交通大学能源与动力工程学院,西安710049)

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

摘 要: 灰化方式和温度对固体燃料灰成分有显著影响,而目前关于灰化方式对气化残炭及其与烟煤混合燃料灰分特性的研究较少。探究不同的灰化方式和成灰温度对煤基固体混合燃料灰分理化特性的影响,重点对比传统高温制灰方式(815 °C)与低温等离子灰化方法(<200 °C)对煤基固体混合燃料灰理化特性的影响与反应机理。试验结果表明: 除水煤浆气化残炭的低温灰外,其余各样品的低温灰均在400~600 °C出现了较大的失重峰,这是低温灰中未完全氧化有机物的燃烧过程。高温灰和低温灰中成分的主要差异体现在 Ca元素上,高温灰中的 Ca主要以CaSO<sub>4</sub>形式存在,而低温灰中的 Ca则以 CaS, CaCO<sub>3</sub>等多种形态存在。Fe元素在低温灰中存在形式为 FeS<sub>2</sub>,在高温灰中则以主要以 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的形式存在。评估掺混燃烧的灰样特性时,要考虑到不同燃料中矿物质的交互作用。研究工作有助于加深对固体燃料掺烧过程灰行为的认识,促进气化残炭的大规模、高效、安全利用。

关键词:掺混燃烧:灰化方式:元素分布:晶体物相:低温等离子灰化:枣泉烟煤:气化残炭

中图分类号:TK 16 文献标志码:A 文章编号:1674-1951(2020)07 - 0011 - 09

Abstract: Ashing method and temperature have significant influences on the ash compositions of solid fuel. However, there are few studies on the ash characteristics of residual carbon and its blends with bituminous coal affected by ashing method. In the exploration on the influence of different ashing methods and temperatures on the ash physicochemical characteristics of coal-based solid fuel blends, the focus laid on the impact of the traditional ash preparation method (815  $^{\circ}$ C) and the low-temperature plasma ashing method (<200  $^{\circ}$ C) on physicochemical characteristics and reaction mechanisms of the ash generated from coal-based solid-fuel blends. The experimental results show that low-temperature ash of all samples, except residual carbon of coal – water – slurry gasification, has a large weight loss peak in 400–600  $^{\circ}$ C, which is due to the combustion process of the incomplete oxidized organic matter in the low-temperature ash. The main difference between high-temperature ash and low-temperature ash is their formations of Ca element. The Ca in high-temperature ash mainly exists in the form of CaSO<sub>4</sub>, while that in low-temperature ash is of various forms, such as CaS and CaCO<sub>3</sub>. Iron element exists as FeS<sub>2</sub> in low-temperature ash, while mainly exists in the form of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in high-temperature ash. The interaction of minerals in different fuels should be taken into account when ash samples characteristics of the blends after co-combustion are evaluated. The research is conductive to deepen the understanding of the ashing behaviors in the blending and burning process of solid fuels, and promote the large-scale, efficient and secure utilization of gasification residual carbon.

**Keywords**: blending and burning; ashing method; element distribution; crystal phase; low-temperature plasma ashing; Zaoquan bituminous coal; residual carbon

# 0 引言

气化残炭是煤在气化过程中产生的废弃物,其

收稿日期:2020-05-14;修回日期:2020-06-19 基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFB0602003) 中含有一定的可燃组分,可以通过燃烧的方式将这部分劣质燃料进行利用,同时也避免抛弃这部分废弃物引起的环境污染问题<sup>[1]</sup>。煤燃烧过程中灰组分的变化情况以及灰的理化特性对锅炉受热面的积灰、结渣、沾污以及磨损等问题有着显著的影响<sup>[2-3]</sup>,

因此,对煤灰特性开展了广泛研究。付子文等[4]选 取了新疆准东煤和对照煤种研究煤灰理化特性随 制灰温度的变化规律,发现了成灰温度对灰的成 分、熔融特性、灰分量以及挥发特性均有着直接的 影响。王辉等[5]在可视化飞灰沉积试验台上,也探 究了成灰温度对准东煤煤灰特性的影响。秦珂等[6] 选取了不同的燃烧温度和燃烧气氛将高钙煤在刚 玉管反应器内进行完全燃烧,选取燃烧后的煤灰进 行研究,发现了氧气浓度和燃烧温度对灰颗粒尺寸 和孔隙结构的影响。除了常规燃烧时的煤灰特性 研究,化学链燃烧中的煤成灰特性[7]和富氧燃烧中 煤灰的理化特性也得到广泛研究[8-10]。马修卫等[11] 和任俊斌等[12]探究了生物质和烟煤混合灰的熔融 特性。但当前对气化残炭和烟煤掺混燃烧生成的 灰分特性的研究较少,将气化残炭这种劣质燃料与 烟煤在电站锅炉中进行掺混燃烧可以有效改善其 燃烧特性,并且这种掺烧被视为煤炭梯级利用的重 要组成部分[13-15]。

低温等离子体制灰是一种新型的制灰方式,可以使分离出来的矿物质保持基本形态<sup>[16]</sup>。常规高温制灰(815℃)在氧化有机物的同时,也会造成灰分中部分矿物质的分解、碱金属的挥发。而通过低温等离子体灰化可将矿物从有机物分离出来。低温等离子体灰化在100~150℃的低温下进行时,可以在不改变矿物的情况下氧化煤中的有机组分<sup>[17]</sup>,因此,低温等离子体灰化仪的使用越来越广泛。赵锋等<sup>[18]</sup>通过低温灰化仪制取了神府煤的低温灰,并探究了低温灰的熔融特性。柏静儒等<sup>[19]</sup>先对内蒙古油页岩进行低温灰化,然后将灰化产物在热分析仪上进行了热失重试验研究,对比了不同灰化时间下油页岩产物的热失重特性。

与普通煤样相比,气化残炭的挥发分含量特别低,属于超低挥发分碳基燃料。气化残炭由于经历了气化反应过程,其燃烧反应活性很低、挥发分含量低、灰分含量高,燃烧特性和矿物质组分与常规煤样存在明显差异。气化残炭在常规燃煤电站锅炉中与烟煤进行掺烧,会与烟煤中的矿物质组分发生相互作用,从而影响燃烧生成的灰的成分和性质,进而可能造成锅炉中积灰、结渣情况发生变化。不同灰化方式对气化残炭与烟煤掺烧形成的灰分理化特性的研究目前较少,对不同灰化方式下灰分理化特性的认识尚不完善。因此本文将通过低温等离子体灰化和常规高温制灰2种灰化方式将煤基固体混合燃料制成不同的灰样,通过X射线衍射仪(X-ray Diffracmeter, XRD)、X射线荧光分析仪(X-ray Fluorescence Spectrometer, XRF)、X射线光电子

能 谱 分 析 仪 (X-ray Photo-electronic Spectroscopy, XPS)和热重分析仪等对灰样的理化特性进行分析。本文中的理化特性分析主要关注灰中的成分变化,这将丰富我们对气化残炭这种低挥发分燃料的认识,促进气化残炭的规模化利用。

## 1 试验样品

#### 1.1 试验样品

试验研究对象为枣泉烟煤(Zaoquan Bituminous Coal,记为ZQ)、流化床气化残炭(Residual Carbon of Fluidized Bed Gasification,记为RC)以及水煤浆气化残炭(Residual Carbon of Coal-Water-Slurry Gasification,记为WC)。燃料样品经过研磨、筛分至粒径<91 $\mu$ m的样品,在105℃下干燥处理3.0 h后放入干燥皿中备用,其工业分析与元素分析见表1( $Q_{\text{net,ad}}$ 为空气干燥基低位发热量),其中C,H,N,S等元素的质量分数是直接测得的,O元素的质量分数是由差减法计算得到的。

#### 表1 燃料的工业分析与元素分析

Tab. 1 Proximate analysis and ultimate analysis of fuels

煤样	工业分析/%				0 /	元素分析/%				
	w	w	w	w	$(kJ \cdot g^{-1})$	w	w	$w \\ (\mathrm{O}_{\mathrm{ad}})$	$w \\ (\mathrm{N}_{\mathrm{ad}})$	$w \\ (\mathrm{S}_{\mathrm{ad}})$
ZQ	7.98	11.18	28.32	52.52	22.50	62.37	3.14	14.38	0.65	0.30
RC	1.91	26.67	2.78	68.64	24.44	68.39	0.62	0.58	0.88	0.95
WC	2.76	55.68	2.16	39.40	11.53	40.70	0.26	0.04	0.30	0.26

# 1.2 灰样制备

选取 ZQ, RC, WC, ZQ+RC(质量比1:1), ZQ+WC(质量比1:1)等5种燃料进行灰化。上述煤样均采用以下2种方式进行灰化。

- (1)等离子体低温制灰,制灰设备采用英国EMITECH公司生产的K1050X等离子灰化仪。将上述5种样品各称取1.50g置于瓷舟中,放入灰化仪,设定灰化功率为100W、温度小于200℃、腔室内频率为13.56MHz、灰化的时间间隔为2.5h,每次灰化后记录质量,当相邻2次的质量变化小于0.01g时,则认为灰化完成。
- (2)高温制灰,灰化温度为815 ℃,制灰设备为 马弗炉,制灰方法参考我国煤制灰标准(GB/T 212— 2008《煤的工业分析方法》)。

#### 1.3 灰样分析

首先对所选取的 5 种燃料的高、低温灰的产率进行对比研究;然后采用 S4PIONEER 型 XRF 对灰样进行灰成分分析, XRF 的角度准确度为  $0.0001^{\circ}$ , 角度重现性为  $0.0001^{\circ}$ , 温控精度为  $\pm 0.1^{\circ}$  采用

Bruker AXS 公司生产的 D8ADVANCE 型 XRD 测定 灰中矿物质的物相分布,得出物质的分析谱图, XRD 的角度准确度为  $0.000\,1^\circ$ ,角度重现性为  $0.000\,1^\circ$ ,温控精度为 $\pm 0.1\,^\circ$ ;采用 XPS 得出物质的价态, XPS 成像空间分辨率  $<1\,^\circ$  μm;用 Labsys Evo 同步热分析仪研究高温灰和低温灰在程序升温下的失重特性,灰样的失重气氛为  $21\%0_2/79\%N_2$ 。样品质量为 $(10\pm0.2)$  mg,总气流量设定为  $40\,^\circ$  mL/min,温度范围设定为  $30\sim1\,^\circ$  400  $^\circ$ ,升温速率 $\beta$  为  $20\,^\circ$  C/min,其温控精度为 $\pm0.1\,^\circ$ ,天平分辨率为  $0.02\,^\circ$  μg。

结合热重分析结果和其他测试共同讨论升温 下的物质变化。

# 2 结果与讨论

#### 2.1 灰分产率及质量变化

表 2 为上述 5 种燃料样品(ZQ, RC, WC, ZQ+

RC,ZQ+WC)的灰产率。

表2中WC的高、低温灰产率均远高于其他2种单一燃料的灰分产率,说明WC中能燃烧或分解的有机质远低于其他2种煤样。RC的高温灰与低温灰产率相接近,说明RC中高温易分解和易挥发的矿物质含量较低。由于RC是低阶煤气化时形成的副产物(气化温度为700~800℃),推测其易分解和易挥发的矿物质在高温气化制备过程中便已经分解,制备完成的RC中含有的大部分矿物质都不易分解。

在低温灰制备过程中,ZQ的灰化时间最长,达到了35.0 h; WC的灰化时间最短,为12.5 h,ZQ+WC的灰化时间介于2种单一燃料灰化时间之间,如图1所示。所有掺混的样品制备低温灰的失重速率都处于2种单一燃料的失重速率之间,其失重速率近似于2种单一样品的线性叠加。

表2 试验样品的高、低温灰分产率对比

Tab. 2 Comparison of high and low temperature ash yields of experimental samples 样品 低温灰产率 高温灰产率 高/低温灰产率绝对变化量 高/低温灰产率相对变化率 ΖQ 23.03 11.60 11.43 49.63 RC26.28 26.70 -0.42-1.60WC 83.05 44.18 1.94 1.61 ZQ+RC 23.94 18.59 5.35 22.35 ZQ+WC 50.55 29.10 4.30 8.51

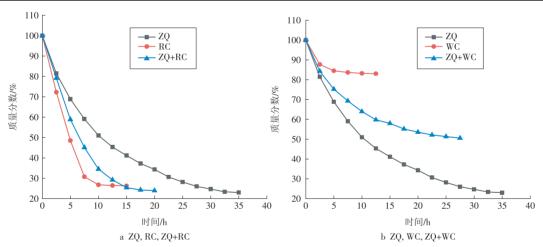


图1 低温灰制备过程中样品质量分数随着氧化时间的变化

Fig. 1 Change of samples' mass fractions with the oxidation time during the production of low temperature ash

#### 2.2 灰样的组分分析

#### 2.2.1 灰化方式对灰中氧化物分布的影响

图 2 为 ZQ, RC 及其掺混样品灰分中的氧化物分布。图 3 为 ZQ, WC 及其掺混样品灰分中的氧化物分布。

如图3所示,WC的高温灰(HA)中SO,质量分数 比低温灰(LA)中的高,S元素在煤中以有机硫、硫化 物和硫酸盐等形式存在。而WC的高温灰中的S元 素质量分数比低温灰中的要高,说明煤灰中残留的S元素变多,煤灰中发生了固硫反应。ZQ和WC混合燃料的样品呈现相同的变化规律,可以推测WC的加入对燃烧时控制SO<sub>2</sub>的排放有帮助。WC低温灰的CaO质量分数低于高温灰的,SiO<sub>2</sub>质量分数高于高温灰的。

图 2 中 RC 和图 3 中 WC 的灰样中, Fe 元素质量 分数远高于 ZQ 高、低温灰中的 Fe 元素。结合灰样

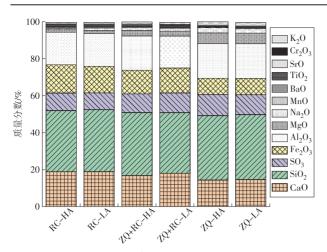


图 2 ZQ,RC及其掺混样品灰分中的氧化物分布 Fig. 2 Oxide distributions in the ash of ZQ,RC and their blends

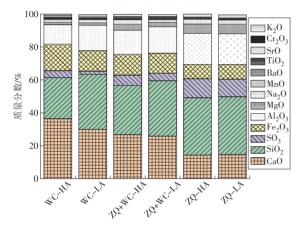


图 3 ZQ,WC及其掺混样品灰分中的氧化物分布 Fig. 3 Oxide distributions in the ash of ZQ,WC and their blends

颜色和 XPS测试结果进行分析,低温灰中 Fe 元素的价态为二价,而 RC 高温灰为黄褐色,由此可见其中含有大量的三价 Fe。WC 高温灰为灰色中带有一定的黄褐色,且 XPS测试和 XRD测试结果显示其中含有 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,呈现该种颜色的原因可能是其他物质的颜色过重而掩盖了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的颜色。

#### 2.2.2 灰样中晶相矿物质分布规律分析

图 4 为 ZQ,RC 及其掺混样品 ZQ+RC 的 XRD 分析谱图  $(2\theta$  为衍射角)。RC和 ZQ+RC 的低温灰中含有 CaS,在相对应样品的高温灰中没有 CaS 的衍射峰存在,而出现了 CaSO<sub>4</sub>的。CaS 是一种不稳定的化合物,Qiu等利用质谱联用热重分析仪对 CaS 颗粒氧化过程进行了研究,在空气气氛下,随着温度升高,CaS 会转变为 CaSO<sub>4</sub>或 CaO,在氧气充足条件下发生如下反应:CaS+2O<sub>2</sub>→CaSO<sub>4</sub><sup>[20]</sup>。ZQ,WC 及 ZQ+WC 掺混样品的高温灰中均含有 SiO<sub>2</sub>,CaSO<sub>4</sub>,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等 3 种物质。

图 5 为 ZQ, WC 及其掺混样品 ZQ+WC 的灰分 XRD 分析谱图。Cheng 等认为低温灰中常见的矿物

有高岭石、石英、白云母、方解石、石膏、黄铁矿和菱铁矿,高岭石和白云母是  $SiO_2$ 和  $Al_2O_3$ 的主要来源<sup>[21]</sup>。图 5中 6种灰样中均含有  $SiO_2$ ,这是构成灰分的重要成分。ZQ 低温灰含高岭石  $(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$ ,在高温制灰后高岭石分解为偏高岭石  $(Al_2Si_2O_7)$ 和  $SiO_2^{[22]}$ ,但偏高岭石的结晶度很差,无法被 XRD 检测到<sup>[23]</sup>,因此图 5 的 XRD 测试结果中仅含有  $SiO_3$ 。

WC及其掺混样品高温灰中均含有Ca,Al,SiO,, 这是WC中CaCO<sub>3</sub>,SiO<sub>5</sub>及含Al的矿物质在高温下发 生化合反应形成了化合物。Ca,Al,SiO,是一种水泥 熟料, Al-Otoom等认为气化过程中炉渣样品中含有 大量烧结的Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub><sup>[24]</sup>。WC在马弗炉中制灰时发 生的水泥化反应,产物与Al-Otoom等[24]在气化炉内 发现烧结的水泥物质相类似。ZQ,WC及其掺混样 品的高温灰中均含有Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,而对应的低温灰中均没 有,这说明Fe,O,是在高温条件下氧化形成。ZQ中 含有 CaSO4, 这是由 Ca与S元素在氧化条件下生成 的,在ZQ与WC的掺混样品中却没有CaSO4的存在, 可以推测掺混时生成的Ca,Al,SiO,稳定性高,掺混样 品高温制灰时先生成了稳定的水泥成分Ca,Al,SiO,, 从而没有与S元素反应。低温灰中的晶体物相分布 较简单,主要测得的为CaCO,和SiO,,虽然晶体矿物 颗粒可能出现在任何等级的煤中,但非矿物无机元 素在低等级煤中含量最丰富,在一些等级较低的煤 中,高达50%的成灰成分可能由非无机矿物材料来 代表[25]。因此低温灰中的大量无机元素(包括Fe和 Al 等元素)没有以晶相化合物的形式存在,而是以 复杂的非矿物质结构存在。

# 2.3 灰样的矿物元素价态变化规律

图 6 为 ZQ,RC 及其掺混样品的高、低温灰中 Fe 元素的 XPS 分析。图 7 为 ZQ,WC 及其掺混样品的高、低温灰中 Fe 元素的 XPS 分析。通过 XPS 中的结合能曲线,可以获取 Fe 元素在高、低温灰中不同价态的分布。

图 7a 中 ZQ 和 WC 的低温灰中 Fe 元素主要以 FeS₂的形式存在。史亚丹等[26]发现在氮气气氛下,黄铁矿 (FeS₂)在 700~800 ℃的煅烧产物主要为六方磁黄铁矿,在 900 ℃以上形成 FeS。而气化残炭是在气化炉内 700~800 ℃范围内还原性气氛下形成的,而非氧化性气氛下形成,这与本试验中的低温灰中 Fe 元素的存在形式相吻合。

图 7b 中 WC 低温灰中含有的主要为 FeS<sub>2</sub>,可能伴随少量 FeS。ZQ, WC 及其掺混样品高温灰中 Fe元素的存在形式主要为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,伴有少量的 FeSO<sub>4</sub>。 ZQ 高温灰中以 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>形式存在的 Fe元素质量分数为 87.49%,以 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>形式存在的 Fe元素质量分

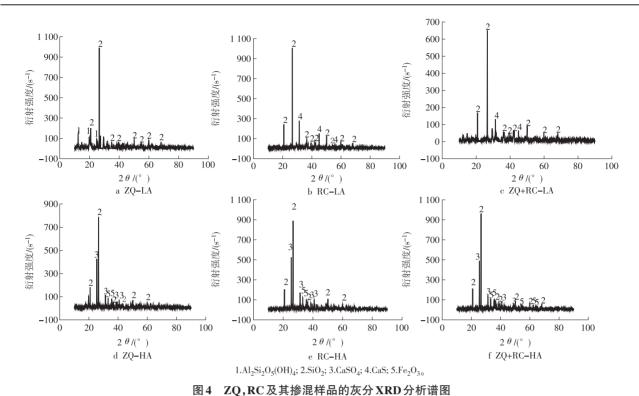


图4 ZU,RC及共珍旅杆吅的灰牙ARD牙机信图

Fig. 4 XRD analysis on the ash of ZQ, RC and their blends

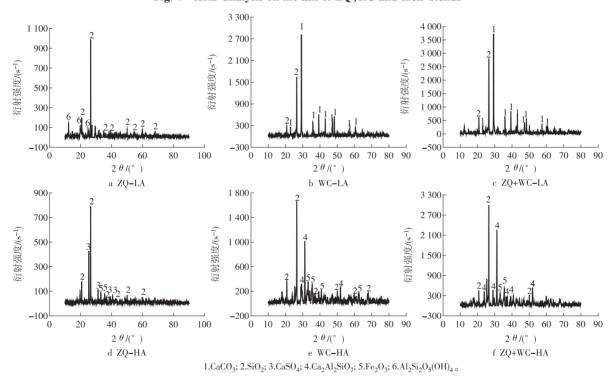


图 5 ZQ,WC及其掺混样品的灰分XRD分析谱图

Fig. 5 XRD analysis on the ash of ZQ, WC and their blends

数为 12. 51%。 ZQ 与 WC 掺混样品的高温灰中,以  $Fe_2O_3$ 形式存在的 Fe 元素质量分数为 94. 89%,而以  $Fe_2(SO_4)_3$ 形式存在的 Fe 的质量分数为 5. 11%。 王俊杰等对硫铁矿的高温氧化进行研究,发现  $FeS_2$  在 400~800 ℃时的氧化产物仅为  $Fe_2O_3^{[27]}$ ,这在图 6 中 3 种样品高温灰 Fe 元素的 XPS 结果中得到了印证, ZQ,RC,ZQ+RC 的高、低温灰中 Fe 元素存在形式也

呈现同样的规律。

# 2.4 灰样的热失重行为分析

热重分析被广泛用于描述固体燃料的热行为。 在本研究中,采用热分析方法研究了灰化方法和掺 混对灰样热行为的影响。图8为ZQ,WC及其掺混 样品的高温灰失重/微分失重(TG/DTG)曲线,图9为 这3种样品的低温灰TG/DTG曲线。

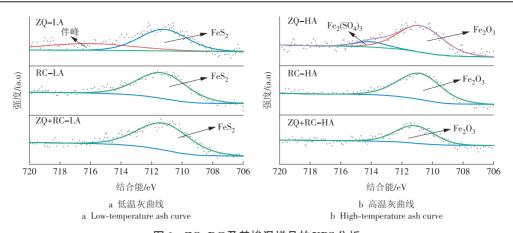


图 6 ZQ,RC及其掺混样品的 XPS分析

Fig. 6 XPS analysis on ash of ZQ, RC and their blends

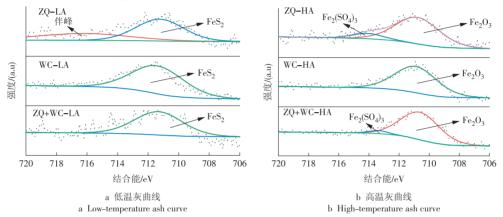


图7 ZQ,RC及其掺混样品的XPS分析

Fig. 7 XPS analysis on ash of ZQ, RC and their blends

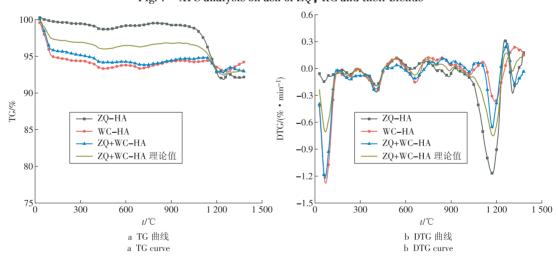


图 8 ZQ,WC及其掺混样品的高温灰TG/DTG曲线

Fig. 8 TG/DTG curves of high temperature ash of ZQ, WC and their blends

其中掺混样品的理论值曲线是由2种单一样品的加权平均值得到的。

图 8 中, WC 高温灰和掺混样品的高温灰在加热 初始阶段便急剧失重,失重持续到 180 ℃,其原因是 灰分冷却过程中吸收的水分挥发<sup>[28]</sup>,推测 WC 的高 温灰中含有吸水性较强的矿物质,为表面吸附。3 种灰样在 1 100 ℃开始了大幅度失重,结合 XRD 分 析该失重是由于 CaSO₄分解所致, 尹洪超等<sup>[28]</sup>也得 出了相似的结论,认为在950 ℃之后DTG曲线下降的原因是硬石膏分解。从TG和DTG曲线看,掺混样品的高温灰失重过程更接近WC的高温灰的失重过程,而与理论值相差甚远,由此可见,在等比例掺混样品制备高温灰的过程中,WC的物质对灰样最终的成分影响显著。

图9中,WC低温灰经历的3次失重峰峰值都较小。与ZQ低温灰的失重率相比较,WC低温灰的失

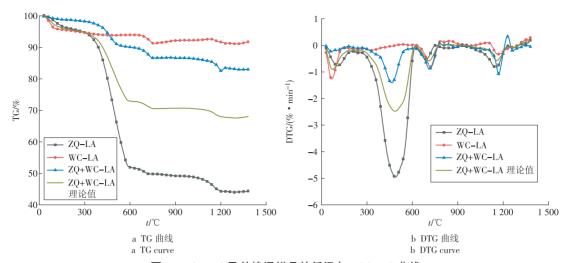


图9 ZQ,WC及其掺混样品的低温灰TG/DTG曲线

Fig. 9 TG/DTG curves of low temperature ash of ZQ, WC and their blends

重率较低(不到10%),这是由于气化残炭在高温条件下制备形成了稳定的矿物质<sup>[22]</sup>。ZQ低温灰与WC低温灰的DTG曲线最大差别体现在400~600℃区间,在该区间ZQ低温灰有较大的失重峰,而WC低温灰却没有。等比例掺混的低温灰TG曲线更靠近WC低温灰的TG曲线。

ZQ与WC等比例掺混燃料的低温灰DTG曲线上,后续3个失重峰发生与ZQ低温灰相类似的失重,由此认为其中的失重反应是由于掺混燃料灰样中含有ZQ低温灰引起的。但在400~600℃区间,掺混样品低温灰发生的失重过程与理论值相比较小上述分析认为该区间内的反应为有机物氧化燃烧,因此掺混样品低温灰中的有机物比理论值偏小,其中的原因还有待进行其他试验来进一步探究。

本文的研究能够阐明煤中矿各种物质在不同 灰化过程中的演变规律,为揭示实际燃煤锅炉掺烧 超低挥发分碳基燃料的灰渣行为提供一定基础科 学依据。

#### 3 结论

- (1)高温灰和低温灰中都存在SiO<sub>2</sub>,这是SiO<sub>2</sub>化学性质稳定、耐高温的特性所决定。枣泉烟煤的低温灰产率远低于高温灰产率,流化床气化残炭和水煤浆气化残炭中的低温灰和高温灰产率相接近。
- (2)低温制灰中保留了矿物质中S和Fe等元素的原始形态,高温制灰过程发生了明显的含S和含Fe矿物质的氧化反应,改变了原始矿物质的组成。因此,低温灰更能准确描述原始煤中矿物组成。
- (3)除水煤浆气化残炭的低温灰外,其余各样品的低温灰均在400~600 ℃出现了较大的失重峰,这是低温灰中未完全氧化有机物的燃烧过程。所有低温灰在800 ℃时都出现1个失重峰,这是由

CaCO₃的分解产生的。在800 ℃以上,低温灰的失重过程与高温灰相接近。

(4)各样品低温灰的失重速率峰值和失重量均 大于高温灰;各掺混样品的实际TG/DTG曲线与线 性叠加的理论曲线不完全吻合甚至差别较大,因此 在研究掺混燃烧的灰样时要考虑到不同煤种中矿 物质的交互作用。

致谢:感谢西安交通大学的赵磊和孙瑞金在本试验中做出的贡献,感谢国家重点研发计划项目(2017YFB0602003)对本文在经费方面的资助。

#### 参考文献:

- [1]周祖旭,朱建国,欧阳子区,等.气化残炭细粉的流化和分离特性[J].中国粉体技术,2015,21(6):12-16.

  ZHOU Zuxu, ZHU Jianguo, OUYANG Ziqu, et al.
  Fluidization and separation characteristics of fine residual carbon powders[J]. China Powder Science and Technology, 2015,21(6): 12-16.
- [2] LI D F, KE X W, YANG H R, et al. The ash formation and attrition characteristics of an Indonesia lignite coal ash for a 550 MWe ultra supercritical CFB boiler [J]. Chemical Engineering Research & Design, 2019, 147: 579-586.
- [3] LI F H, HUANG J J, FANG Y T, et al. Fusibility characteristics of residual ash from lignite fluidized-bed gasification to understand its formation [J]. Energy & Fuels, 2012, 26(8): 5020-5027.
- [4]付子文,王长安,车得福,等.成灰温度对准东煤灰理化特性影响的实验研究[J].工程热物理学报,2014,35(3):609-613.
  - FU Ziwen, WANG Chang'an, CHE Defu, et al. Experimental study on the effect of ashing temperature on physicochemical properties of Zhundong coal ashes [J].

- Journal of Engineering Thermophysics, 2014, 35 (3): 609-613.
- [5]王辉,魏星,秦雪箭,等.不同成灰温度下准东煤灰沉积特性实验研究[J].哈尔滨工业大学学报,2018,50(1):82-89.
  - WANG Hui, WEI Xing, QIN Xuejian, et al. Experimental investigation of Zhundong ash deposits characteristics under different ashing temperatures using an online image system [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2018, 50 (1): 82-89.
- [6]秦珂,惠世恩,周屈兰,等.高钙煤的成灰特性研究[J].工程热物理学报,2007,28(S1):185-188.

  QIN Ke, HUI Shien, ZHOU Qulan, et al.Characteristics of the high calcium oxide coal ash[J]. Journal of Engineering
- [7]欧兆伟,肖军.化学链燃烧过程中准东煤成灰特性实验 [J].发电设备,2018,32(2):75-80.

Thermophysics, 2007, 28(S1): 185-188.

- OU Zhaowei, XIAO Jun. Experimental study on ash formation characteristics of Zhundong coal in chemical looping combustion [J]. Power Equipment, 2018, 32(2): 75–80.
- [8]李君杰.富氧燃烧下高钙/高碱煤成灰及沉积特性研究 [D].武汉:华中科技大学,2018.
- [9]姚丹花. 富氧燃烧条件下煤灰的沾污沉积特性研究[J]. 锅炉技术,2018,49(3):1-5.
  - YAO Danhua. Experimental study on coal ash deposition characteristics under oxy-fuel combustion condition [J]. Boiler Technology, 2018, 49(3): 1-5.
- [10]张中建.O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>燃烧气氛对混煤灰熔融特性及含钙矿物生成与转化的影响[D].武汉:华中科技大学,2019.
- [11]马修卫,李风海,马名杰,等.长治煤与生物质混合灰熔融特性研究[J].燃料化学学报,2018,46(2):129-37.

  MA Xiuwei, LI Fenghai, MA Mingjie, et al. Fusion characteristics of blended ash from changzhi coal and biomass [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2018, 46(2):129-37.
- [12]任俊斌,李俊国,张永奇,等.生物质与烟煤混合灰熔融特性影响因素的研究[J].燃料化学学报,2017,45(11):1317-1322.
  - REN Junbin, LI Junguo, ZHANG Yongqi, et al. Influence factors for fusion characteristics of mixed ash between biomass and bituminous coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2017, 45(11): 1317–1322.
- [13]杨剑锋,杜进,黄璞,等.300 MW 电站煤粉锅炉大比例掺烧半焦的试验研究[J/OL].热力发电,2019,[2020-02-20].https://doi.org/10.19666/j.rlfd.201911270. YANG Jianfeng, DU Jin, HUANG Pu, et al.Experimental research on large proportion co-firing of semi-coke in a 300 MW pulverized coal boiler[J]. Thermal Power Generation, 2019, [2020-02-20]. https://doi.org/10.19666/j.rlfd.

- 201911270.
- [14]刘家利,郭孟狮,李炎.135 MW 机组锅炉掺烧半焦试验及经济性分析[J].洁净煤技术,2017,23(2):86-91. LIU Jiali, GUO Mengshi, LI Yan. Economic analysis for a 135 MW pulverized coal fired boiler blending with semi-coke[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(2): 86-91.
- [15]韩志江,陈楠,张建文,等.半焦大比例掺烧特性研究及 锅炉性能数值仿真预测[J].锅炉技术,2019,50(2):43-48.
  - HAN Zhijiang, CHEN Nan, ZHANG Jianwen, et al. Study on characteristics of large-ratio blending semi-coke and boiler performance prediction with numerical simulation[J]. Boiler Technology, 2019, 50(2): 43–48.
- [16]舒朝晖,田季林,赵永椿,等.煤及其低温灰的热重实验研究[J].中国电机工程学报,2007,27(14):46-50. SHU Zhaohui, TIAN Jilin, ZHAO Yongchun, et al. Thermogravimetric experiment study on pulverized coal and its low temperature ash[J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(14): 46-50.
- [17] RAUTENBACH R, MATJIE R H, STRYDOM C A, et al. Evaluation of mineral matter transformations in low-temperature ashes of South African coal feedstock samples and their density separated cuts using high-temperature X-ray diffraction [J]. International Journal of Coal Preparation and Utilization, 40: 320–347.
- [18]赵锋,龚岩,刘霞,等.神府煤低温灰与高温灰的高温熔融特征[J].中国电机工程学报,2015,35(5):1161-1168. ZHAO Feng, GONG Yan, LIU Xia, et al. Fusion characteristics at high temperature of low temperature ash and high temperature ash of Shenfu coal[J].Proceedings of the CSEE, 2015, 35(5): 1161-1168.
- [19]柏静儒,潘思慧,王擎,等.低温灰化中不同有机质的内蒙古油页岩热解特性[J].化工进展,2017,36(7):2428-2435.
  - BAI Jingru, PAN Sihui, WANG Qing, et al. Pyrolysis characteristics of inner Mongolia oil shales with different organic mattercontents [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(7): 2428–2435.
- [20] QIU K, MATTISSON T, STEENARI B M, et al. Thermogravimetric combined with mass spectrometric studies on the oxidation of calcium sulfide [J]. Thermochimica Acta, 1997, 298(1-2): 87-93.
- [21] CHENG X Y, HAN K X, HUANG Z Y, et al. Ash fusibility based on modes of occurrence and high-temperature behaviors of mineral matter in coals [J].

  Journal of Energy Resources Technology, 2017, 139(2): 022033.
- [22]WANG H Y, LI C S, PENG Z J, et al. Characterization and thermal behavior of kaolin [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2011, 105(1): 157-160.

- [23]池国镇,郭庆华,龚岩,等.水煤浆气化炉内飞灰的形成机理[J].化工学报,2012,63(2):584-592.
  CHI Guozhen, GUO Qinghua, GONG Yan, et al. Ash formation mechanisms during gasification in coal-water slurry gasifier[J].CIESC Journal, 2012, 63(2): 584-592.
- [24] AL-OTOOM A Y, ELLIOTT L K, MOGHTADERI B, et al. The sintering temperature of ash, agglomeration, and defluidisation in a bench scale PFBC [J]. Fuel, 2005, 84 (1): 109-114.
- [25] WARD C R. Analysis, origin and significance of mineral matter in coal: An updated review [J]. International Journal of Coal Geology, 2016, 165: 1-27.
- [26] 史亚丹,陈天虎,李平,等.氮气气氛下黄铁矿热分解的矿物相变研究[J].高校地质学报,2015,21(4):577-583. SHI Yadan, CHEN Tianhu, LI Ping, et al. The phase transition of pyrite thermal decomposition in nitrogen gas [J]. Geological Journal of China Universities, 2015, 21 (4):577-583.
- [27]王俊杰,付冬冬,汪澜.高温悬浮态下硫铁矿的氧化特性研究[J].无机盐工业,2019,51(11):16-19.

- WANG Junjie, FU Dongdong, WANG Lan. Research on oxidation characteristic of pyrite under high temperature and suspension state [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2019, 51(11):16–19.
- [28] 尹洪超, 蔡景成, 陈建标, 等. 城市污泥灰分矿物质组分演变与热重实验分析[J]. 热科学与技术, 2016, 15(4): 312-319.

YIN Hongchao, CAI Jingcheng, CHEN Jianbiao, et al. Mineral components evolution and thermogravimetric analysis of municipal sludge ash [J]. Journal of Thermal Science and Technology, 2016, 15(4):312-319.

(本文责编:陆华)

#### 作者简介:

毛崎森(1998—),男,浙江台州人,在读硕士研究生,从事 固体燃料高效清洁利用方面的研究工作(E-mail: 935990511@qq.com)。

王长安\*(1986—),男,山东日照人,副教授,博士生导师,博士,从事固体燃料高效清洁利用、锅炉积灰结渣和 $CO_2$ 捕集等方面的研究(E-mail:changanwang@mail.xjtu.edu.cn)。

\*

## 广告索引

郑州科润机电工程有限公司(后插1)
华电水务科技股份有限公司(跨版)(后插2,3)
华电环保系统工程有限公司(跨版)(后插4,5)
华电新能源技术开发公司(后插6)
国家能源生物燃气高效制备及综合利用技术
研发(实验)中心(后插7)
华电分布式能源工程技术有限公司(后插8)
华电通用轻型燃机设备有限公司(后插9)

华电郑州机械设计研究院有限公司(跨版) ··· (后插 10,11) 郑州科源耐磨防腐工程有限公司(跨版) ··· (后插 12,13) 华电重工股份有限公司(跨版) ··· (后插 14,15) 环保公益广告 ··· (后插 16) 华电度度关爱公益广告 ··· (后插 17) 华电技术 ··· (后插 18) 华电郑州机械设计研究院有限公司 ··· (封底)