

文章编号: 0253-2409(2017)11-1323-09

造纸污泥添加剂对麦秆灰烧结熔融特性的影响

李婷婷^{1,2}, 黄艳琴^{1,*}, 刘华财¹, 袁洪友¹, 阴秀丽¹, 吴创之¹

(1. 中国科学院广州能源研究所, 中国科学院可再生能源重点实验室, 广东省新能源
和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广东 广州 510640;
2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 利用灰熔点测试仪、XRD及XRF等仪器,对比研究了造纸污泥(脱墨污泥、造纸废水污泥)、城市废水污泥作为添加剂对麦秆灰熔融特性的影响,考察了烧结和熔融过程中的组分变化,分析了污泥添加剂对麦秆灰的作用机理;进一步将污泥添加剂与常规添加剂进行灰熔融特性对比研究。研究发现,添加比例控制为3%~10%,造纸污泥(脱墨污泥、造纸废水污泥)软化温度提升效果均优于城市废水污泥;在添加比例控制为5%时,造纸废水污泥对麦秆灰软化温度提升效果最好;增大添加比例过程中,造纸废水污泥 Al_2O_3 修饰骨架作用明显,但灰中中长石类物质逐渐增多使得软化温度提升效果下降;在不同温度下,脱墨污泥主要是通过形成硅铝石榴石使得灰熔点提升,造纸废水污泥则主要是通过生成高熔点物质 CaSiO_3 抑制低熔点硅酸盐形成,城市废水污泥升温中存在明显 SiO_2 晶态转变过程;使用污泥添加剂作为抗结渣添加剂具有良好应用前景。

关键词: 麦秆灰; 添加剂; 脱墨污泥; 造纸污泥; 城市废水污泥; 烧结熔融特性

中图分类号: TK6

文献标识码: A

Effects of paper mill residual additives on sintering and melting characteristic of wheat straw

LI Ting-ting^{1,2}, HUANG Yan-qin^{1,*}, LIU Hua-cai¹, YUAN Hong-you¹, YIN Xiu-li¹, WU Chuang-zhi¹

(1. Key Laboratory of Renewable Energy, CAS, Guangdong Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The effects of paper mill residues (delinking sludge, paper mill sludge, municipal sewage sludge) addition on slagging tendency of wheat straw were investigated using ash melting point test system, X-ray fluorescence (XRF) and powder X-ray diffraction (XRD). The differences between other 4 common additives were also discussed. The results show that addition of delinking sludge and paper mill sludge behaves better than municipal sewage sludge in blending range of 3% to 10%, while softening temperature of wheat ash tends to get the highest value when adding 5% paper mill sludge. Along with the blends increasing, Al_2O_3 plays an important framework structure modification role while adding paper mill sludge. While generation of feldspar such as orthoclase and anorthite takes place, the softening temperature decreases. In addition, silicon aluminum garnet is more likely to form to enhance the fusion characteristic temperate while adding delinking sludge. On the contrary, formation of high melting point material (CaSiO_3) inhibits low melting silicate by adding paper mill sludge. Components analyses indicate that crystal structure of SiO_2 is changed along with municipal sludge added. Sludge used as anti-slagging additives is promising.

Key words: wheat ash; additives; delinking sludge; papermaking wastewater sludge; municipal wastewater sludge; sintering and melting characteristics

中国每年都有大量的农业废弃物(如秸秆等)、工业残渣(如药渣、糠醛渣等)等低品位生物质亟需处理,利用气化技术将其转化为燃气用来发电或者替代重油/天然气具有广阔的应用前景。但这些生物质中含有较高的无机组分(如K、Si、Cl等),在气化过程中极易形成低熔点化合物黏结在炉壁或炉排

上,出现运行中炉内结渣问题,严重影响气化炉运行效率。为有效缓解灰烧结问题,工业上通常使用添加剂以提高生物质灰的烧结熔融温度。

按主要添加元素划分^[1,2],目前,常见添加剂可以主要分为钙系(石灰石 CaCO_3 、白云石 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 等)、镁系(MgO 、 MgCO_3 等)、Al-硅

Received: 2017-05-16; Revised: 2017-08-16.

* Corresponding author. E-mail: huangyq@ms.giec.ac.cn.

The project was supported by the National Key Research and Development Program of China (2016YFE0203300), the National Natural Science Foundation of China (51661145022) and the Science and Technology Support Program of Guangdong Province, China (2016A010104011).

国家重点研发计划项目(2016YFE0203300),国家自然科学基金(51661145022)和广东省科技计划项目(2016A010104011)资助

铝酸基系(高岭土 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 等)、硫系($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 等)、磷系(磷酸 H_3PO_4 、磷酸二氢铵 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 等)。其中,钙系由于其价格优势是目前工业上常用添加剂, CaCO_3 能够与碱金属盐竞争,与 SiO_2 反应生成 CaSiO_3 ,从而抑制了低熔点硅酸盐的生成;高岭土能够捕集碱金属,反应生成高熔点的硅铝酸盐^[3,4],但由于其价格较高,不适用工业化应用;镁系添加剂具有良好的抗结渣特性,但其价格昂贵; $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 能够有效捕集碱金属^[5-7],生成高熔点的磷酸盐和磷酸钙盐,从而提高特征温度,是近年添加剂的热门研究方向,但硫系和磷系目前多用于实验室研究,在实际工业应用中还比较少。

近二十年来,中国废纸回收利用率逐年增长,废纸浆在脱墨过程中产生大量的污泥废弃物(主要包括脱墨污泥和造纸废水污泥)亟需处理,其无机组分含量高达70%以上,富含碳酸钙和高岭土等填/涂料^[8,9],具有良好的抗结渣添加剂应用前景。但目前世界各国关于将造纸污泥用作生物质抗结渣添加剂的研究报道极少,抗结渣效果及作用机理也不清楚。虽然有诸多学者研究了城市废水污泥用作添加剂的

抗结渣效果^[1,10-14],并利用 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 作为城市污水污泥磷酸盐模型化合物^[15,16],探讨了城市污泥抗烧结机理,但需要注意的是,造纸污泥与城市污泥的成分组成不同,其抗结渣效果和作用机理也不同。

本研究考察造纸污泥(脱墨污泥、造纸废水污泥)作为添加剂对麦秆灰烧结熔融特性的影响,并与城市废水污泥的抗结渣效果进行对比;对比分析了三种添加剂在麦秆灰特征温度下的组分变化和反应机理;最后,与 MgCO_3 、高岭土、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 四种常规添加剂进行对比,为使用造纸污泥作添加剂抑制结渣提供数据参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验使用的麦秆源自河南省,所用脱墨污泥、造纸废水污泥取自广州某造纸厂,城市废水污泥取自广州某污水处理厂;实验材料均自然晒干后粉碎至80目以下,用鼓风干燥箱在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 24 h 以上,干燥密封保存以备用。麦秆及污泥的元素分析及工业分析结果见表 1。

表 1 原料的元素分析及工业分析

Table 1 Ultimate and proximate analysis of wheat straw and paper mill residues

Sample	Ultimate analysis $w_d/\%$					Proximate analysis $w_d/\%$		
	C	H	N	S	O*	V	FC	A
WS	41.63	5.84	0.92	0.17	41.49	70.95	19.1	9.95
DS	20.48	1.86	0.23	0.08	25.11	45.15	2.61	52.24
PWS	19.99	2.52	0.93	0.21	21.14	38.25	6.54	55.21
MWS	24.88	3.32	3.97	0.73	9.95	38.15	4.7	57.15

* : by difference

WS: Wheat Straw; DS: Deinking Sludge; PWS: Papermaking Wastewater Sludge; MWS: Municipal Wastewater Sludge

麦秆制灰过程依据美国标准 ASTM/E1755—01:使用马弗炉,室温下以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 30 min,然后继续升温至 $575\text{ }^\circ\text{C}$ 并恒温 3.0—4.0 h 至恒重;该方法能够避免制灰过程中因温度过高($815\text{ }^\circ\text{C}$)造成 K、Cl 等易挥发性元素大量迁移挥发的问题^[17-20]。污泥灰的制备方法与麦秆灰保持一致。

对原料灰样进行 XRF、XRD 分析,结果见表 2。从组分组成上看,麦秆灰中有较多的 SiO_2 、 K_2O 及 Cl 等;脱墨污泥中含有较多的 CaO 、 SiO_2 及 Al_2O_3 等;造纸废水污泥中 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 及 P_2O_5 含量较多, CaO 含量较脱墨污泥少, Al_2O_3 含量较脱墨污泥明显增多;城市废水污泥主要含有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 、 Fe_2O_3 , CaO 含量较其余两种污泥低, SiO_2 、

Al_2O_3 、 P_2O_5 含量明显高于其余两种污泥。从晶相组成上看,麦秆灰中钾元素主要以 KCl 、 KAlSi_3O_8 、 K_2SO_4 等形式存在,Cl 元素主要以 KCl 的形式赋存,Si 则以石英的形式存在,需要注意的是,麦秆灰中 SiO_2 含量高,但并非完全以晶体的形式存在,在 XRD 测试中不能完全体现,绝大多数以包子峰的形式存在^[21];脱墨污泥中存在 CaCO_3 、 SiO_2 (石英)、 MgSiO_4 、 $\text{CaAl}_2(\text{SiO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 、 $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ 等晶相,含有较多的含钙硅铝酸盐;造纸废水污泥同样存在 CaCO_3 、 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 及 $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$,同时部分存在 $(\text{Mg}_{0.64}\text{Ca}_{0.936})(\text{CO}_3)$ 、 MgSiO_3 等镁化物及 Fe_3PO_7 ;城市废水污泥中含有大量 SiO_2 (石英), Al_2O_3 主要以 AlSi_3O_8 、 CaAl_4O_7 的形式存在,含量丰富的 P_2O_5 、 Fe_2O_3 以 $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 存在,同时还存在 MgFeSiO_4 。

表 2 麦秆灰及污泥灰的 XRF 和 XRD 分析
Table 2 XRF and XRD analysis results of wheat straw ash and sludge ash

	WS	DS	PWS	MWS
CaO /%	7.48	76.99	57.26	5.24
Al ₂ O ₃ /%	0.67	6.52	19.48	22.34
SiO ₂ /%	52.95	11.92	13.83	42.40
MgO /%	3.98	1.81	1.64	2.53
TiO ₂ /%	0.05	0.85	0.51	0.81
SO ₃ /%	4.38	0.44	1.51	1.27
Fe ₂ O ₃ /%	0.6	0.62	0.55	8.04
Na ₂ O /%	0.61	0.49	0.54	0.33
P ₂ O ₅ /%	2.14	0.14	4.39	14.56
K ₂ O /%	19.09	0.11	0.20	2.45
Cl /%	8.05	0.09	0.09	0.01
Main crystalline phase	KCl, SiO ₂ (quartz), KAlSi ₃ O ₈ , K ₂ SO ₄	CaCO ₃ , SiO ₂ (quartz), MgSiO ₄ , CaAl ₂ (SiO ₄) ₂ , Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ , K ₂ CaP ₂ O ₇	CaCO ₃ , (Mg _{0.64} Ca _{0.936})(CO ₃), MgSiO ₃ , Fe ₃ PO ₇ , Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ , K ₂ CaP ₂ O ₇	SiO ₂ (quartz), AlSi ₃ O ₈ , MgFeSiO ₄ , CaAl ₄ O ₇ , Fe ₄ (PO ₄) ₂ (OH) ₆ ·xH ₂ O

1.2 实验方法

为了避免气化过程中半焦颗粒燃烧导致局部过热^[22],实验直接使用灰样进行配比。参照工业应用中一般添加剂的添加比例,选择了 0.3%、5%、10% (均换算为原料质量比,下同) 四个比例梯度,将污泥灰添加入麦秆灰中,研磨,充分混合均匀。

称取(1.0±0.1) g 混合灰样,根据 GB/T 219/2008 测定混合灰样灰熔点。采用河南智胜公司 ZRC2000 灰熔点测定仪,炉温范围室温到 1 500 °C,控温精度<5 °C,分辨率 1 °C,实验气氛为弱还原性,升温速率 0-850 °C (15-20 °C/min)、850-900 °C (1-15 °C/min)、900-1 500 °C ((5±1) °C/min)。物相结构分析采用荷兰 PANalytical 公司 X'Pert Pro MPD X 射线衍射分析仪 (XRD),元素分析采用 AXIOSmAX-PETRO X 射线荧光光谱仪 (XRF)。

称取(3.0±0.1) g 混合灰样填充于刚玉舟中,在高温管式炉中加热,保持 N₂ 气氛,流量控制在 250 mL/min。从室温升温至 1 200 °C,控制升温速率为 20 °C/min。所得到样品风冷后进一步做物相结构分析与元素分析,以考察不同添加比例下混合灰样组成变化。

称取(3.0±0.1) g 混合灰样填充于刚玉舟中,在高温管式炉中加热,保持 N₂ 气氛,流量控制在 250 mL/min,在麦秆灰烧结特征温度(烧结温度 835 °C、熔融温度 990 °C)下恒温 30 min;其中,特征

温度是根据电容测试法和莫氏硬度共同确定^[23]。所得到的样品风冷后进一步做 XRD 及 XRF 分析,以考察特征温度下混合灰样组成变化。

2 结果与讨论

2.1 不同污泥添加比例对烧结熔融特性的影响

选择 0.3%、5%、10% 四个比例梯度,通过灰熔点测试考察不同污泥添加比例对麦秆灰烧结熔融特性的影响,每次实验重复 3-5 次,取平均温度,测试结果见图 1。其中,DT、ST、HT 和 FT 分别代表变形温度、软化温度、半球温度和流动温度。

对图 1 分析可以发现,三种污泥添加剂在不同的比例下均能提高麦秆灰的特征温度,但不同添加剂对麦秆灰熔融特性影响程度不一样。对脱墨污泥,添加比例为 3% 时混灰软化温度较麦秆灰提升约 100 °C;添加 10% 时,混灰软化温度提升显著,效果最好。对造纸废水污泥,添加比例为 3% 时混灰软化温度较麦秆提升 70 °C,较脱墨污泥低;随着添加比例的增大,软化温度提升效果先增后减;添加比例为 5% 时,效果最好。对城市废水污泥,添加 3% 时软化温度提升 50 °C;增大添加比例,软化温度提升效果缓慢,添加同样比例时提升效果均较造纸污泥(脱墨污泥、造纸废水污泥)差。选择软化温度为判断标准,可以得出,在添加比例控制为 3%-10% 时,添加同等比例的污泥,造纸污泥(脱墨污泥、造纸废水污泥)软化温度提升效果均优于城市废水污

泥;造纸废水污泥软化温度提升效果受比例影响较大,当添加比例控制为5%时,软化温度提升效果

最好。

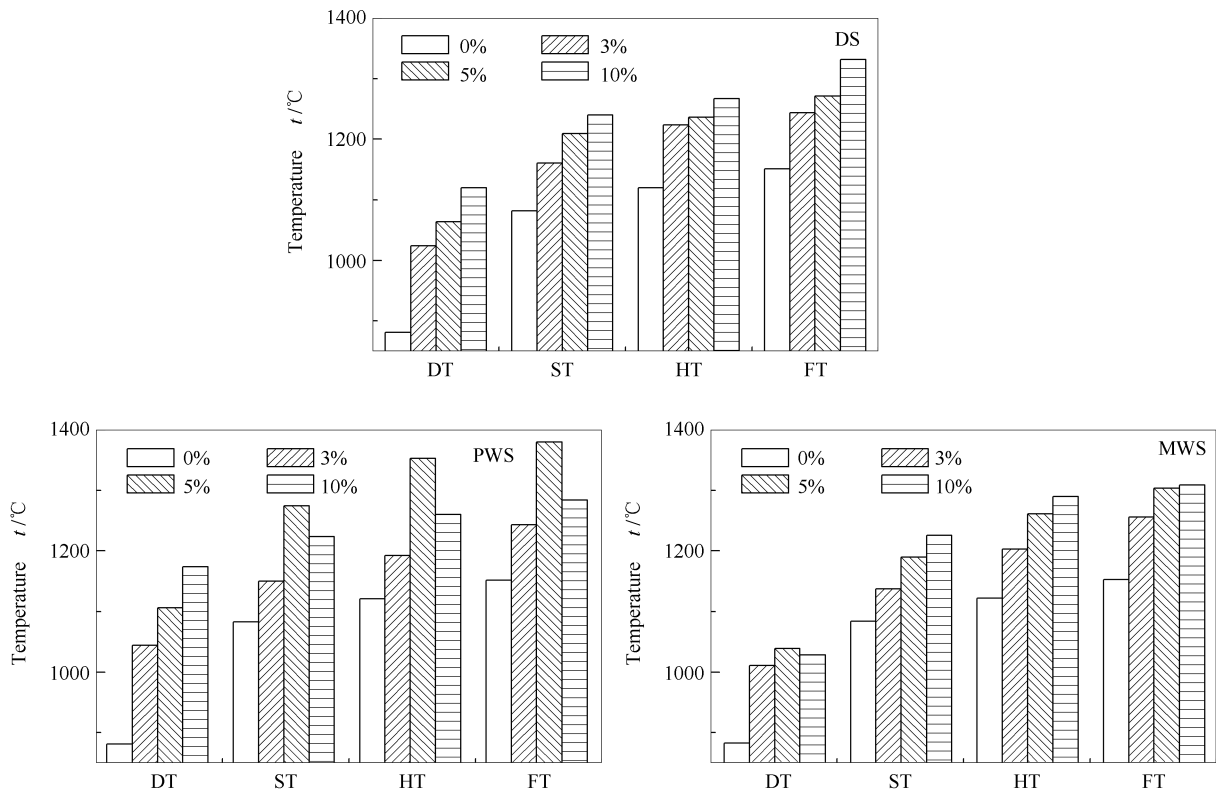


图1 不同添加比例下污泥混灰熔融特性的对比

Figure 1 Analysis of sludge mixed ashes' melting characteristic with different blendings

为进一步考察不同添加比例对污泥混灰熔融特性影响过程,对烧结后混合灰样进行了XRD分析,结果见图2。

由图2(a)可知,添加脱墨污泥后混灰中主要晶相为 KCl 、 K_2SO_4 、 AlPO_4 以及 CaSO_4 、 CaSiO_3 等。随着添加比例的持续增大,混灰中 KNO_2 (26.9°)特征峰逐渐消失,出现较明显的 KNO_3 (29.4°)特征峰,混灰中的K离子更多的以 KNO_3 形式赋存。此外,混灰中还出现钙镁矿物 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (30.9°)、 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (31.2°)特征峰。增大添加比例,钙镁矿物等高熔点物质等出现,使得灰熔融特征温度进一步增加。

由图2(b)可以看出,添加造纸废水污泥后混灰中同样含有 KCl 、 K_2SO_4 、 CaSiO_3 等晶相。由于造纸废水污泥硅铝比较大,当添加比例增大时, Al_2O_3 骨架修饰作用明显,灰渣熔融过程中, Al_2O_3 能够作为一种修饰中间氧化物进入 SiO_2 网络结构中,起到强化、加固的作用,从而能够显著提升灰熔融特征温度^[24]。但混灰中开始出现钾长石 KAlSi_3O_8

(26.7°)、钙长石 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (28.6°)等易与其他物质形成共熔体的物质。继续增大添加比例后,钾长石峰消失,可能与低温共熔体的生成有关,这可能导致了软化温度提升效果下降。这与Wang等^[25]在对污水污泥灰进行灰熔融测试时实验结果基本一致。

添加不同比例城市废水污泥时的XRD分析结果见图2(c)。由图2(c)可知,不同添加比例下的XRD谱图中最明显的区别为 SiO_2 晶态存在形式。当添加比例从3%提高至10%时, SiO_2 从石英(26.7°)逐渐转变为方石英(21.8°)与柯石英(28.9°)。添加比例为3%时,混灰中晶相存在 KCl 、 $\text{KFe}_2(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{KAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ 等钾化合物;添加比例增至5%时,钾化合物含量降低甚至消失,存在 MgSiP_2 、 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 等物质;添加比例为10%时,出现微量 KAlSi_2O_6 、钙铝榴石($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$)等高熔点硅铝酸盐,较造纸污泥(脱墨污泥、造纸废水污泥)高熔点物质含量低。

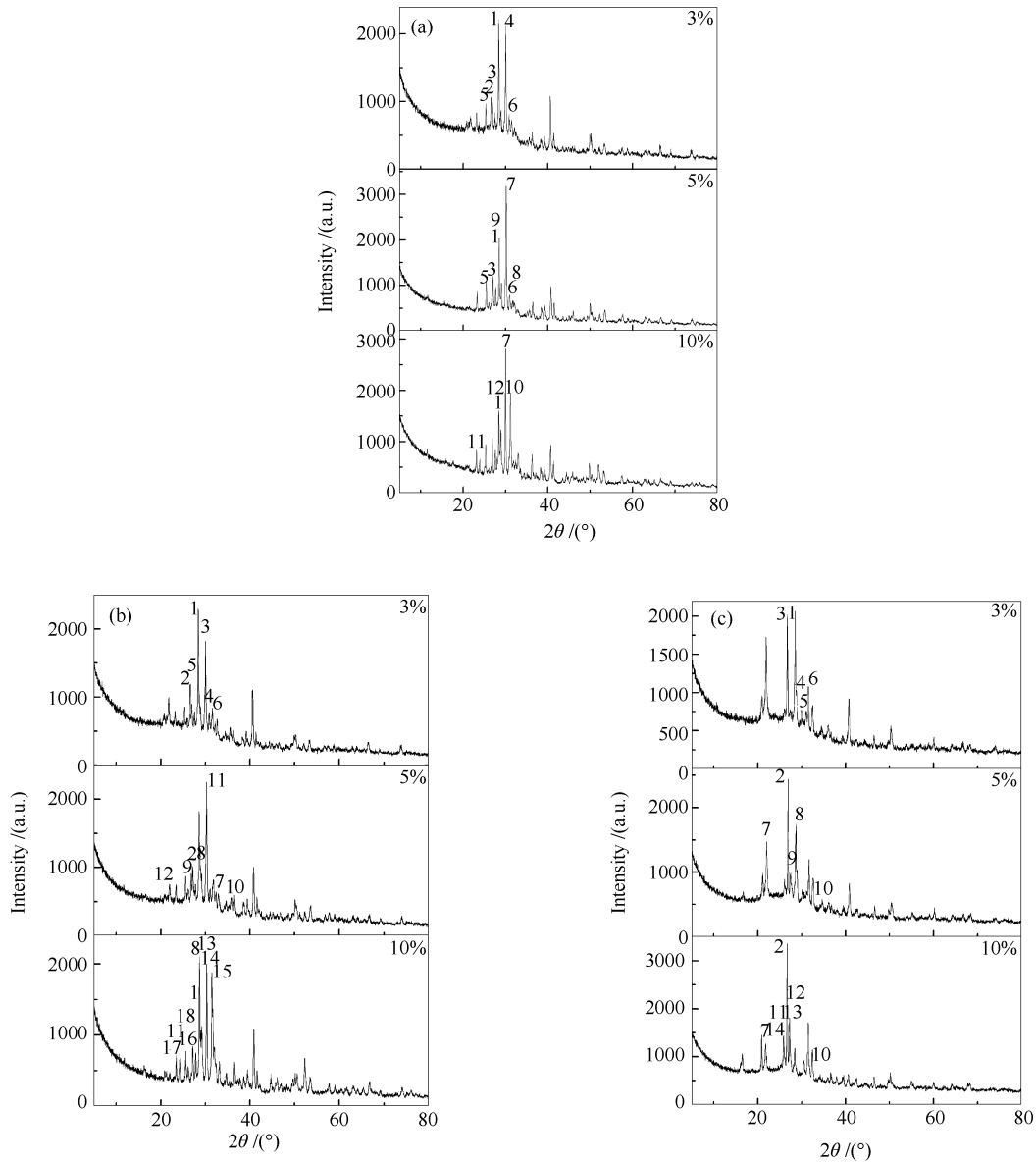


图 2 不同添加比例条件下污泥混灰的 XRD 谱图

Figure 2 XRD analysis of sludge mixed ash with different blendings

- (a): WS-DS 1: KCl (28.4°); 2: AlPO_4 (26.6°); 3: KNO_2 (26.9°); 4: K_2SO_4 (30.3°); 5: CaSO_4 (25.4°); 6: $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (30.9°); 7: CaSiO_3 (30.0°); 8: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (30.9°); 9: SiO_2 (ceosite)(28.9°); 10: $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (31.2°); 11: KH_2PO_4 (23.9°); 12: KNO_3 (29.4°)
- (b): WS-PWS 1: KCl (28.4°); 2: SiO_2 (quartz)(26.7°); 3: CaSiO_3 (30.0°); 4: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (30.9°); 5: KNO_2 (26.9°); 6: K_2MgSiO_4 (32.6°); 7: Ca_2SiO_4 (32.9°); 8: SiO_2 (ceosite)(28.9°); 9: KAlSi_3O_8 (26.7°); 10: Fe_2SiO_4 (36.6°); 11: $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (28.6°); 12: AlPO_4 (21.0°); 13: KNO_3 (29.4°); 14: K_2SO_4 (30.3°); 15: KHCO_3 (31.7°); 16: KPO_3 (26.1°); 17: KH_2PO_4 (23.9°); 18: CaCO_3 (26.2°)
- (c): WS-MWS 1: KCl (28.4°); 2: SiO_2 (quartz)(26.7°); 3: AlPO_4 (26.6°); 4: $\text{KFe}_2(\text{PO}_4)_2$ (28.8°); 5: $\text{KAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ (30.0°); 6: K_2CO_3 (31.6°); 7: SiO_2 (cristobalite)(21.8°); 8: SiO_2 (ceosite)(28.9°); 9: MgSiP_2 (27.5°); 10: $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (34.7°); 11: KNO_3 (29.4°); 12: KAlSi_2O_6 (27.3°); 13: $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ (27.3°); 14: $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ (27.1°)

2.2 麦秆灰特征温度下添加剂对组分的影响

选择污泥添加比例为 10% 的混合灰样, 分别在麦秆灰实际烧结温度(835 °C)和熔融温度(990 °C)

下恒温 30 min^[23], 对冷却的烧结后污泥混灰研磨进行 XRF 分析及 XRD 分析, 考察污泥添加剂对烧结后混灰组成变化的影响, 结果见表 3 和图 3。

由表3可知,与麦秆灰相比,混掺污泥添加剂后组分发生较大变化;添加脱墨污泥和造纸废水污泥添加剂后,灰中CaO、Al₂O₃和SiO₂等相对含量显著提升,这主要是跟两种污泥含有大量的碳酸钙和高岭土等填/涂料有关(见表2);添加城市污泥后,P₂O₅的含量显著提升,主要原因是城市污泥中含有

较高的含磷无机化合物(见表2),且温度进一步升高P会发生进一步的迁移挥发^[26,27],因此,当温度由835℃升高至900℃时,P₂O₅的相对含量又进一步显著降低。加入污泥添加剂和提高温度后,会导致其晶相结构、化学组成等发生变化,结果见图3。

表3 麦秆特征温度下污泥混灰组成成分分析
Table 3 Composition of mixed ashes at characteristic temperatures of wheat ash

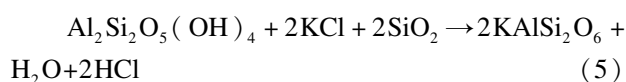
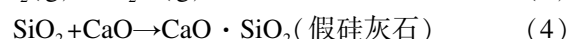
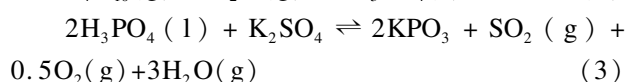
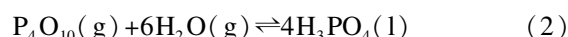
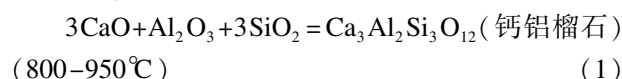
	t/°C	Content w / %										
		CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	TiO ₂	SO ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅	K ₂ O	Cl
WS ash	835	7.87	0.81	55.88	3.07	0.07	0.88	1.08	0.59	1.88	19.91	7.94
	990	8.59	0.85	53.31	3.10	0.07	1.47	1.33	0.67	1.59	19.83	9.20
DS ash	835	32.74	5.85	37.84	2.41	0.36	2.85	1.06	0.56	3.56	9.89	2.97
	990	39.96	3.76	34.50	2.98	0.41	2.33	0.76	0.48	1.56	9.63	3.61
PWS ash	835	28.65	9.46	37.63	2.35	0.26	3.06	1.00	0.54	3.45	10.34	3.25
	990	32.94	10.15	34.88	2.96	0.31	0.88	0.77	0.42	3.75	9.44	3.49
MWS ash	835	4.16	1.21	34.48	1.40	0.07	0.11	1.04	0.32	47.09	9.99	0.12
	990	6.81	10.77	54.03	2.66	0.42	0.28	4.31	0.50	7.85	10.99	1.37

835℃下污泥混灰XRD谱图见图3(a)。由图3(a)可知,烧结温度下麦秆灰主要存在KCl、石英、磷石英、透长石(KAlSi₃O₈)、钙长石(CaAl₂Si₂O₈)和CaAl₂O₄等物质。加入脱墨污泥后,KCl晶体含量降低,透长石、钙长石特征峰消失,主要晶体为KNO₃、K₂SO₄、KClO₃及钙铝榴石(Ca₃Al₂Si₃O₁₂)、镁硅钙石Ca₃Mg(SiO₄)₂等晶体,钙铝榴石、镁硅钙石等晶相的生成与脱墨污泥中大量的CaCO₃相关;加入造纸废水污泥后,KCl晶体含量降低,透长石、钙长石特征峰消失,出现镁硅钙石、Ca₃SiO₅晶相;加入城市废水污泥后,KCl、透长石、钙长石特征峰均消失,主要晶相为AlPO₄、KAlSi₃O₈及SiO₂,这可能与城市污泥灰中SiO₂、Al₂O₃、P₂O₅含量高相关。

图3(b)为990℃下污泥混灰XRD谱图。由图3(b)可知,熔融温度下麦秆灰主要存在KCl、钙长石(CaAl₂Si₂O₈)和CaAl₂O₄、Ca₂SiO₄等物质。加入脱墨污泥后,混灰组分物质变得复杂,钾元素除了以KCl的形式存在,还存在KNO₃、K₂SO₄、KPO₃、K₃P等物质及K₂Ca(CO₃)₂、KAlSi₂O₆等复合物,混灰中还出现石英、CaMgSi的晶相;加入造纸废水污泥后,混灰组分出现硅酸盐K₂Si₂O₅(31.8°)、磷酸盐KH₂PO₄(23.9°)和钙盐CaSiO₃(30.0°)、Ca₂MgSi₂O₇(31.2°),少量的Mg₂SiO₄(36.3°);添加城市污水污泥后,混灰中没有KCl存在,SiO₂存在石英(26.7°)、方石英(21.8°)、柯石英(28.9°)三种形态,同时还存在晶相:CaSiO₃(30.0°)、

KAlSi₂O₆(27.3°)、AlPO₄(21.0°);AlPO₄含量降低,可能与分解有关。

对比表2和图3可以看出,添加脱墨污泥后,随着温度升高,CaO能够与Al₂O₃、SiO₂发生如式(1)所示的反应生成钙铝榴石,混灰中P₂O₅析出比例较大,气相磷化物可能发生如式(2)、式(3)所示的反应,与钾形成低熔点磷酸钾(KPO₃)^[27],这也进一步解释了脱墨污泥软化温度提升效果不如造纸废水污泥的原因;添加造纸废水污泥后,随着温度升高,混灰更偏向发生反应式(4)生成高熔点CaSiO₃,从而抑制了低熔点硅酸盐的生成,与CaCO₃作用机理有一定相似;添加城市污水污泥后,随着温度升高混灰发生SiO₂晶态转变,同时由于其硅铝含量较高,从产物组成上分析可能主要发生反应式(5)生成KAlSi₂O₆,从而使得灰熔融特征温度提高。



2.3 不同添加剂效果对比

选择添加量为10%,将污泥添加剂与MgCO₃、高岭土、Ca₃(PO₄)₂、NH₄H₂PO₄四种常用添加剂进

行效果对比,考察污泥添加剂在较佳添加条件下与其他常用添加剂添加效果差异。每次实验重复 3-5

次,取平均温度,图 4 为不同添加剂作用下麦秆灰熔融特性对比结果。

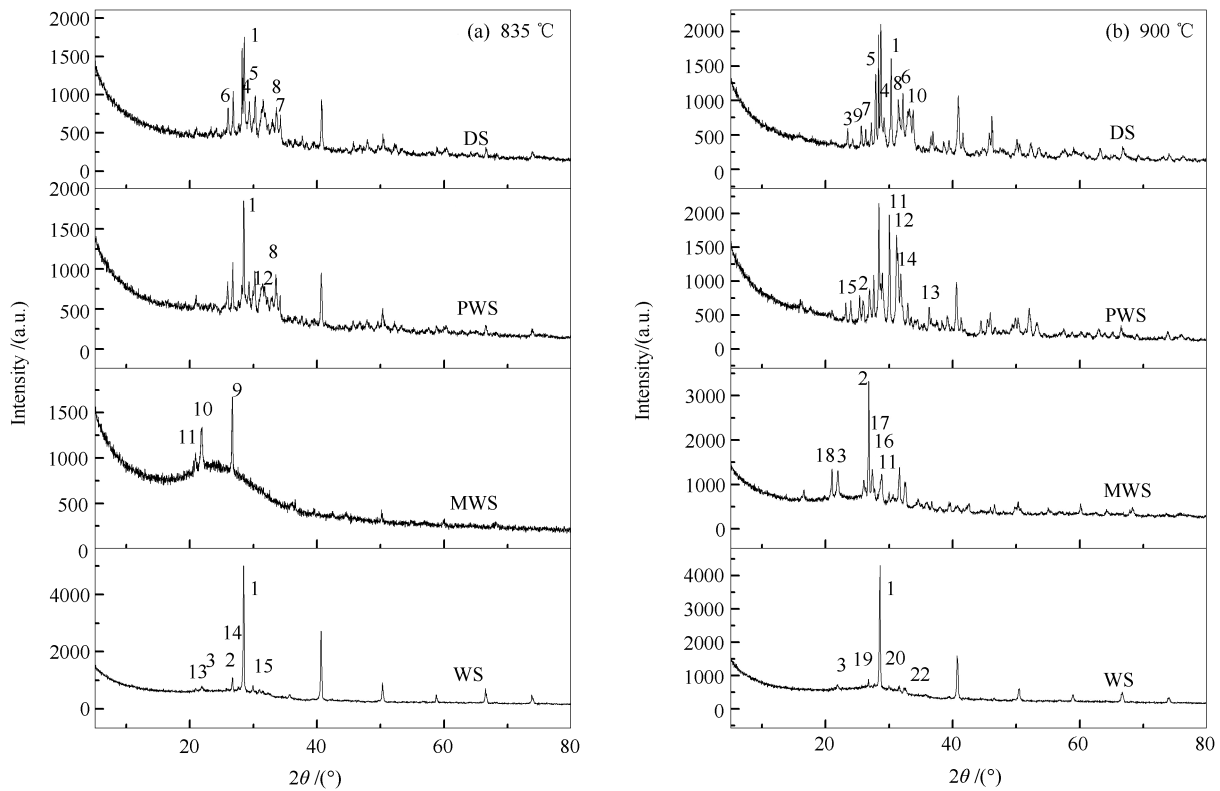


图 3 麦秆特征考察温度下污泥混灰的 XRD 谱图

Figure 3 XRD analysis of sludge mixed ash at characteristic temperatures of wheat ash

- (a): 1: KCl (28.4°); 2: SiO_2 (quartz) (26.7°); 3: SiO_2 (tridymite) (29.9°); 4: KNO_3 (29.4°);
 5: K_2SO_4 (30.3°); 6: KClO_3 (26.1°); 7: $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (34.3°); 8: $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ (33.6°);
 9: AlPO_4 (26.7°); 10: KAlSiO_4 (21.9°); 11: SiO_2 (20.9°); 12: Ca_3SiO_5 (31.3°);
 13: KAlSiO_8 (21.4°); 14: $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (26.8°); 15: CaAl_2O_4 (35.6°)
 (b): 1: KCl (28.4°); 2: SiO_2 (quartz) (26.7°); 3: SiO_2 (cristobalite) (21.8°); 4: KNO_3 (29.4°);
 5: $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ (27.9°); 6: K_3P (31.5°); 7: KAlSi_2O_6 (26.3°); 8: K_2SO_4 (30.3°); 9: KPO_3 (25.6°);
 10: CaMgSi (33.3°); 11: CaSiO_3 (30.0°); 12: $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (31.2°); 13: Mg_2SiO_4 (36.3°);
 14: $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (31.8°); 15: KH_2PO_4 (23.9°); 16: SiO_2 (coesite) (28.9°); 17: KAlSi_2O_6 (27.3°);
 18: AlPO_4 (21.0°); 19: $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (26.8°); 20: CaAl_2O_4 (35.6°); 21: Ca_2SiO_4 (32.4°)

由图 4 可知,添加添加剂后麦秆灰的灰熔点显著提高。添加比例为 10% 时, MgCO_3 软化温度提升效果最好,能将软化温度提升至 1500°C 以上,在实验条件内未能测得其软化温度、半球温度和流动温度,与袁艳文等^[28]对比结果基本一致;污泥添加剂(脱墨污泥、造纸废水污泥、城市废水污泥)能够有效提升麦秆软化温度约 150°C ,较其他常见添加剂略低,可能的原因在于添加 10% 污泥其有效成分与常用添加剂低;城市废水污泥添加效果基本与 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 一致,进一步验证了 Li 等^[15]对城市废水污泥模型化合物的猜测; $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 对麦秆灰软化温度的提升效果明显,仅次于 MgCO_3 。

添加 MgCO_3 后混合灰样软化温度提升效果最好,其机理主要在于形成硅酸镁盐(镁橄榄石、贵橄榄石等),使硅酸根框架的部分晶体结构发生改变^[29]。造纸污泥(脱墨污泥、造纸废水污泥)中含有大量 CaCO_3 、高岭土物质,但其添加效果略逊于高岭土。可能的原因在于造纸污泥实际有效添加量低于高岭土,造纸污泥成灰率为 60%~70%,添加 10% 的污泥实际的灰物质不足 40%,且灰中不全部为高岭土,还包括 CaCO_3 与其他杂质,从而可能削弱了造纸污泥添加效果;高岭土抗结渣机理^[2]主要是与碱金属化合物反应,生成 KAlSiO_4 、 KAlSi_2O_6 等高熔点硅铝酸盐,提升灰熔点,从而抑制结渣。

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 与KCl在800℃及以上时会发生化学反应^[15],生成 $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$ 与 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$,提高灰熔点,且作为城市废水污泥的模型化合物,两者作用效果基本一致。 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 用作添加剂时,能够抑制碱金属以气态形式析出,与K反应生成磷酸钙钾(熔点1560℃),形成K-Ca-P三元体系^[5,29,30];本实验结果与Qi、Li等结果基本一致。Qi等^[5]在对 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的钾滞留能力进行考察时,认为磷酸二氢铵会增强钾离子在灰中的滞留能力,生成磷酸盐、磷酸钙盐,提高特征温度;Li等^[7]使用 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 对钾的气相释放进行研究时,同样发现了类似规律。综合上看,在添加比例控制在10%左右时,三种污泥均具有较优异的熔点提升效果,成本低,可以用作添加剂。

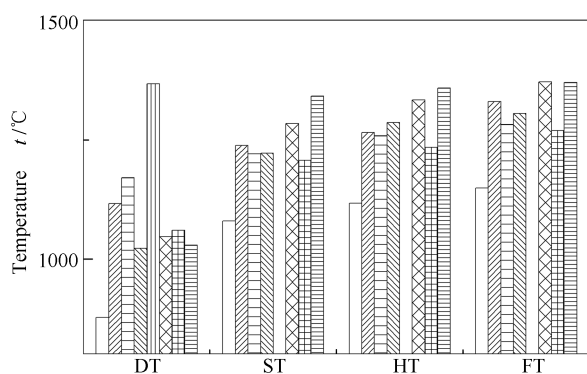


图4 不同添加剂作用下麦秆灰熔融特性对比

Figure 4 Comparison of melting property of wheat straw ash mixed with different additives

□: no additive; ▨: DS; ▤: PWS;
▩: MWS; ▧: MgCO_3 ; ▦: Kaolin;
▨: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; ■: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

3 结论

添加脱墨污泥和造纸废水污泥均能有效提高麦

秆灰的灰熔点。在添加比例为3%–10%,造纸污泥(脱墨污泥、造纸废水污泥为软化温度提升效果均优于城市废水污泥;添加比例控制为5%时,造纸废水污泥软化温度提升效果最好。

增大添加比例时,造纸污泥(脱墨污泥、造纸废水污泥)能够形成较城市废水污泥更多的高熔点钙镁矿物及 CaSiO_3 、 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 等硅酸盐,使得造纸污泥(脱墨污泥、造纸废水污泥)添加效果优于城市废水污泥;增加造纸废水污泥添加比例的过程中, Al_2O_3 骨架修饰作用明显,但随着添加比例的逐渐增大,灰中出现 KAlSi_3O_8 、 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 等易与其他物质形成低温共熔体的长石类物质,使得软化温度提升效果下降。

三种污泥在不同温度下,对麦秆组分影响作用机理途径不同。对脱墨污泥,烧结温度下,脱墨污泥中CaO易与 Al_2O_3 、 SiO_2 反应生成钙铝榴石发生反应以提高灰熔点;熔融温度下,麦秆灰中钾长石等长石类物质生成过程得到抑制,灰中KCl含量降低,形成出现较多的 KAlSi_2O_6 等高熔点硅铝酸盐物质,但由于 P_2O_5 析出比例较大,同时形成了部分低熔点磷酸钾。对造纸废水污泥,温度提升过程中更偏向于反应生成高熔点 CaSiO_3 ,从而抑制低熔点硅酸盐的生成。对城市废水污泥,随着温度的提升,发生 SiO_2 晶态的转变,更易通过形成 KAlSi_2O_6 这种高熔点硅铝酸盐的形式从而提升灰熔点。

将添加比例控制为10%时,三种污泥添加剂均具有较优异的灰熔点提升效果,成本低,具有较好的应用前景。与其他四种常见添加剂对比,污泥添加剂软化温度提升效果略微逊色,是由污泥中实际有效添加量较低引起。

参考文献

- [1] WANG L, SKREIBERG O, BECIDAN M, LI H L. Investigation of rye straw ash sintering characteristics and the effect of additives[J]. Appl Energy, 2016, 162: 1195–1204.
- [2] WANG L, BECIDAN M, SKREIBERG O. Sintering behavior of agricultural residues ashes and effects of additives[J]. Energy Fuels, 2012, 26(9): 5917–5929.
- [3] STEENARI B M, LINDQVIST O. High-temperature reactions of straw ash and the anti-sintering additives kaolin and dolomite[J]. Biomass Bioenergy, 1998, 14(1): 67–76.
- [4] OHMAN M, NORDIN A, LUNDHOLM K, BOSTROM D, HEDMAN H, LUNDBERG M. Ash transformations during combustion of meat-, bonemeal, and RDF in a (bench-scale) fluidized bed combustor[J]. Energy Fuels, 2003, 17(5): 1153–1159.
- [5] QI J H, LI H, HAN K H, ZUO Q, GAO J, WANG Q, LU C M. Influence of ammonium dihydrogen phosphate on potassium retention and ash melting characteristics during combustion of biomass[J]. Energy, 2016, 102: 244–251.
- [6] GRIMM A, SKOGLUND N, BOSTROM D, BOMAN C, OHMAN M. Influence of phosphorus on alkali distribution during combustion of logging residues and wheat straw in a bench-scale fluidized bed[J]. Energy Fuels, 2012, 26(5): 3012–3023.
- [7] LI H, HAN K H, WANG Q, LU C M. Influence of ammonium phosphates on gaseous potassium release and ash-forming characteristics during combustion of biomass[J]. Energy Fuels, 2015, 29(4): 2555–63.
- [8] 夏海渊,袁洪友,王贵金,周肇秋,苏德仁,杨卿,阴秀丽. 脱墨污泥热解气化特性研究[J]. 造纸科学与技术, 2012, 3: 88–92. (XIA Han-yuan, YUAN Hong-you, WANG Gui-jin, ZHOU Zhao-qiu, SU De-ren, YANG Qing, YIN Xiu-li. Experimental study on

- pyrolysis and gasification characteristics of deinking sludge[J]. Paper Sci Technol, 2012, **3**: 88–92.)
- [9] FERREIRA C I A, CALISTO V, CUERDA-CORREA E M, OTERO M, NADAIS H, ESTEVES V I. Comparative valorisation of agricultural and industrial biowastes by combustion and pyrolysis[J]. Bioresour Technol, 2016, **218**: 918–925.
- [10] SKOGLUND N, GRIMM A, OHMAN M, BOSTROM D. Effects on ash chemistry when co-firing municipal sewage sludge and wheat straw in a fluidized bed; Influence on the ash chemistry by fuel mixing[J]. Energy Fuels, 2013, **27**(10): 5725–5732.
- [11] WANG L, SKJEVRAK G, HUSTAD J E, GRONLI M G. Effects of sewage sludge and marble sludge addition on slag characteristics during wood waste pellets combustion[J]. Energy Fuels, 2011, **25**(12): 5775–5785.
- [12] DAVIDSSON K O, AMAND L E, ELLED A L, LECKNER B. Effect of cofiring coal and biofuel with sewage sludge on alkali problems in a circulating fluidized bed boiler[J]. Energy Fuels, 2007, **21**(6): 3180–3188.
- [13] HUPA M. Ash-related issues in fluidized-bed combustion of biomasses: recent research highlights[J]. Energy Fuels, 2012, **26**(1): 4–14.
- [14] BROSTROM M, KASSMAN H, HELGESSON A, BERG M, ANDERSSON C, BACKMAN R, NORDIN A. Sulfation of corrosive alkali chlorides by ammonium sulfate in a biomass fired CFB boiler[J]. Fuel Process Technol, 2007, **88**(11/12): 1171–1177.
- [15] LI L N, REN Q Q, LI S Y, LU Q G. Effect of phosphorus on the behavior of potassium during the co-combustion of wheat straw with municipal sewage sludge[J]. Energy Fuels, 2013, **27**(10): 5923–5930.
- [16] ARING, MAND L E, LECKNER B, ESKILSSON D, TULLIN C. Deposits on heat transfer tubes during co-combustion of biofuels and sewage sludge[J]. Fuel, 2006, **85**(10/11): 1313–1322.
- [17] NIU Y Q, TAN H. Z, HUI S E. Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate melt-induced slagging (ash fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures[J]. Prog Energy Combust Sci, 2016, **52**: 1–61.
- [18] GILBE C, LINDSTROM E, BACKMAN R, SAMUELSSON R, BURVALL J, OHMAN M. Predicting slagging tendencies for biomass pellets fired in residential appliances: A comparison of different prediction methods[J]. Energy Fuels, 2008, **22**(6): 3680–3686.
- [19] WANG S, JIANG X M, HAN X X, WANG H. Fusion characteristic study on seaweed biomass ash[J]. Energy Fuels, 2008, **22**(4): 2229–2235.
- [20] 牛艳青, 谭厚章, 王学斌, 徐通模, 刘正宁, 刘洋. 辣椒秆灰熔融特性分析[J]. 中国电机工程学报, 2010, **11**: 68–72.
(NIU Yan-qing, TAN Hou-zhang, WANG Xue-bin, XU Tong-mo, LIU Zheng-ning, LIU Yang. Fusion characteristic of capsicum stalks ash [J]. Proc CSEE, 2011, **11**: 68–72.)
- [21] PRIYANTO D E, UENO S, SATO N, KASAI H, TANOUE T, FUKUSHIMA H. Ash transformation by co-firing of coal with high ratios of woody biomass and effect on slagging propensity[J]. Fuel, 2016, **174**: 172–179.
- [22] MA T, FAN C G, HAO L F, LI S G, SONG W L, LI W G. Biomass-ash-induced agglomeration in a fluidized bed. Part 1: Experimental study on the effects of a gas atmosphere[J]. Energy Fuels, 2016, **30**(8): 6395–6404.
- [23] 李婷婷, 黄艳琴, 袁宏友, 刘华财, 袁洪友, 阴秀丽, 吴创之. 基于电容测试方法的麦秆灰、烧结熔融特性研究[J]. 太阳能学报, 2018, **34**.
(LI Ting-ting, HUANG Yan-qin, YUAN Hong-you, LIU Hua-cai, YIN Xiu-li, WU Chuang-zhi. Characterization of sintering behavior of wheat straw ash based on capacitance test[J]. Acta Energi Sina, 2018, **34**.)
- [24] 李文, 白进. 煤的灰化学[M]. 北京: 科学出版社, 2013, 84.
(LI Wen, BAI Jin. Chemistry of Ash from Coal[M]. Beijing: Science Press, 2013, 84).
- [25] WANG, L, SKJEVRAK G, HUSTAD J E, GRONLI M G. Sintering characteristics of sewage sludge ashes at elevated temperatures[J]. Fuel Process Technol, 2012, **96**: 88–97.
- [26] BLÄSING M, ZINI M, MÜLLER M. Influence of feedstock on the release of potassium, sodium, chlorine, sulfur, and phosphorus species during gasification of wood and biomass shells[J]. Energy Fuels, 2013, **27**(3): 1439–1445.
- [27] WU H, CASTRO M, JENSEN P A, FRANSEN F J, GLARBORG PETER DAM-JOHANSEN K, RØKKE M, LUNDTORP K. Release and transformation of inorganic elements in combustion of a high-phosphorus fuel[J]. Energy Fuels, 2011, **25**(7): 2874–2886.
- [28] 袁艳文, 赵立欣, 孟海波, 林聪, 田宜水. 玉米秸秆颗粒燃料抗结渣剂效果的比较[J]. 农业工程学报, 2010, **11**: 251–255.
(YUAN Yan-wen, ZHAO Li-xin, MENG Hai-bo, LIN Chong, TIAN Yi-shui. Effects comparison on anti-slagging additives of corn straw biomass pellet fuel[J]. Trans CSAE, 2010, **11**: 251–255).
- [29] LI L N, REN Q Q, LI S Y, LU Q G. Effect of phosphorus on the behavior of potassium during the Co-combustion of wheat straw with municipal sewage sludge[J]. Energy Fuels, 2013, **27**(10): 5923–5930.
- [30] LI H, HAN K H, WANG Q, LU C M. Pyrolysis of rice straw with ammonium dihydrogen phosphate: Properties and gaseous potassium release characteristics during combustion of the products[J]. Bioresour Technol, 2015, **197**: 193–200.