

煤与垃圾衍生燃料(RDF)及稻壳共烧的颗粒物生成行为研究

卓兰婷¹, 江砚池^{1,*}, 乌晓江^{2,*}, 张忠孝², 郭欣维³, 王伟³, 范存江³

(1.上海交通大学 智慧能源创新学院, 上海 200240; 2.上海交通大学 机械与动力工程学院, 上海 200240; 3.华北水利水电大学, 郑州 450045)

摘要: 在实验室规模的高温沉降炉中进行六安煤(LA)、RDF以及稻壳(DK)的单烧和共烧实验,探究共烧过程中不同RDF和稻壳掺混比例对PM₁、PM₁₋₁₀(particulate matters, PMs)生成行为的影响。实验结果表明,单独燃烧RDF时PM₁排放量最多(4.85mg/g-fuel),单独燃烧稻壳时PM₁₀排放量最多(23.37 mg/g-fuel)。共烧过程中,添加5wt%RDF+7.5wt%DK及5wt%RDF+20wt%DK时的PM₁、PM₁₋₁₀排放量均明显低于计算值,且后者减少程度最高,PM₁、PM₁₋₁₀的减少量分别为62.75%、66.96%,说明共烧过程中颗粒物间存在着交互作用,且该交互作用的强弱与掺混比相关。通过热力学平衡计算以及飞灰粒子的XRF、XRD、SEM-EDS分析,得出共烧过程中液相物质生成量较煤单独燃烧时增多5%-47%,大量液相物质的产生促进了粘性粒子的生成,其中富有粘性的Ca/K-Si-Al具备捕获细小颗粒和碱金属及碱土金属蒸汽的能力,可以有效促进飞灰细颗粒向粗模态转化。

关键词: 颗粒物; 垃圾衍生燃料; 稻壳; 共烧; 热力学平衡计算

中图分类号: TK16

文献标志码: A

Study on particulate matter formation characteristics during co-combustion between coal, refuse-derived fuels (RDF) and rice husk

ZHUO Lanting¹, JIANG Yanchi^{1,*}, WU Xiaojiang^{2,*}, ZHANG Zhongxiao², GUO Xinwei³, WANG Wei³, FAN Cunjiang³

(1. College of Smart Energy, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2. School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 3. North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450045, China)

Abstract: In this study, single combustion and co-combustion of Lu'an coal, refuse derived fuel and rice husk were carried out in a laboratory-scaled drop tube furnace, respectively. The effects of different RDF and rice husk addition ratios on the emission of PM₁ and PM₁₋₁₀ were studied. The experimental results indicate that the PM₁ emissions were the highest when RDF combusted alone (4.85mg/g-fuel), while the PM₁₀ emissions from

收稿日期: XXXX-XX-XX 责任编辑:

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52176121); 上海市浦江人才计划资助(22PJ1405900)

作者简介: 卓兰婷(2000-),女,福建人,硕士研究生,主要研究方向为“AI+共烧”技术。E-mail: planting@sjtu.edu.cn

通讯作者: 江砚池(1990-),男,四川人,助理教授,博士生导师,主要研究方向为CO₂捕集技术、“AI+共烧”技术。E-mail: jycs@sjtu.edu.cn; 乌晓江(1977-),男,上海人,研究员,博士生导师,主要研究方向为煤炭高效清洁利用技术。E-mail: wuxiaojiang@sjtu.edu.cn

the single combustion of husk were the highest (23.37 mg/g-fuel). During co-combustion, compared with the theoretical calculation values, the PM_{10} and PM_{1-10} emissions both significantly decreased when adding 5wt% RDF and 7.5wt% DK, 5wt% RDF and 20wt% DK. What's more, the latter had the highest reduction degree and the reduction amounts of PM_{10} and PM_{1-10} were 62.75% and 66.96%, respectively, indicating the existence of significant interaction between particles

收稿日期: XXXX-XX-XX 责任编辑:

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (52176121); 上海市浦江人才计划资助 (22PJ1405900)

作者简介: 卓兰婷 (2000-), 女, 福建人, 硕士研究生, 主要研究方向为 "AI+共烧" 技术。E-mail: planting@sjtu.edu.cn

通讯作者: 江砚池 (1990-), 男, 四川人, 助理教授, 博士生导师, 主要研究方向为 CO_2 捕集技术、"AI+共烧" 技术。E-mail: jyjsjtu@163.com; 乌晓江 (1977-), 男, 上海人, 研究员, 博士生导师, 主要研究方向为煤炭高效清洁利用技术。E-mail: wuxiaojiang@sjtu.edu.cn

during co-combustion, and the intensity of this interaction was related to the blending ratios. Through thermodynamic equilibrium calculations, XRF, XRD and SEM-EDS analysis of fly ash, it can be found that the amount of liquid phase substances generated during co-combustion increased by 5%-47% compared to coal combustion alone, which led to the generation of many viscous particles. The viscous Ca/K-Si-Al had the ability to capture small particles as well as alkali metals and alkali earth metals, which can effectively promote the transformation of fine particles to coarse modes.

Key words: particulate matters; refuse derived fuel; rice husk; co-combustion; thermodynamic equilibrium calculation

0 引 言

人口的不断增长、工业化进程的加速、生产方式的改变、技术和生产过程的不断更新使得固体废弃物的排放量逐年增长,如何正确处理这些废弃物成为了一大难题^[1,2]。城市固体废弃物处理不当会给环境以及人类健康造成巨大危害,导致土壤、水体、大气污染以及生态系统破坏等问题^[3,4]。目前固体废弃物的传统处理方式主要是填埋和露天焚烧,不仅会产生渗滤液造成地下水污染,而且会造成土地资源的大量浪费。此外,有机废弃物在分解过程中会产生 CH₄ 等温室气体,加重全球的温室效应,增加我国的碳减排压力^[5];而直接焚烧垃圾往往会释放二噁英等有害物质,对环境和人类健康产生危害^[6,7],焚烧设施的建设和维护成本也相对较高。

垃圾衍生燃料(refuse-derived fuels, RDF)通过对固体废弃物进行处理和转化,将其中含有的有机和可燃部分高效利用,不但可以减少垃圾填埋造成的土地资源浪费,而且可以实现资源和能量的回收^[8,9]。但 RDF 中往往含有大量的碱金属和碱土金属(alkali metal and alkaline earth metals, AAEMs),直接燃烧会释放大量的细颗粒物(particulate matters, PMs),引起锅炉的沾污、结渣、腐蚀等问题,降低锅炉效率、威胁系统安全^[10]。现有研究表明,煤与固体燃料共烧时,矿物之间可能存在交互作用从而抑制细小颗粒物的生成,但这种交互作用的效果存在很大的不确定性,与燃料性质、共烧比例以及燃烧气氛、温度等因素有关^[11-15]。Zhou^[16]等在沉降炉系统中探究煤粉与污泥共烧时炉温、掺混比例对颗粒物生成特性的影响,实验结果表明当污泥添加比例小于 30%时,共烧过程中的 PM₁₀ 产量与炉温及污泥添加比成正比相关,得出煤中细小的 Si-Al 颗粒物会被污泥中粗大的 Ca-Fe-P-Al-Si 颗粒捕获,并形成更大的 Ca-Fe-P-Al-Si 颗粒,从而减少 PM₁₀ 的排放。Zhang^[12]等研究了烟煤与雪松片在不同掺混比例、不同炉温下共烧的亚微米和超微米颗粒物的排放,发

现雪松片的占比以及炉温共同决定共烧过程中的颗粒物排放量,1200℃以上的炉温对雪松片与煤中矿物颗粒的交互作用起到促进作用,而雪松片添加比例为 20wt%-30wt%时 PM₁ 及 PM₁₋₁₀ 的排放量最少。Li^[17]等将不同季节的法国梧桐叶和枝干与煤共烧,结果表明共烧过程中绿叶、黄叶以及枝干的 PM₁ 实际产率均减少,其中秋季叶片对 PM₁ 排放的抑制作用最为显著,从而得出生物质中大量的富 Ca 颗粒会导致颗粒间的团聚速率加快,产生更大的颗粒,导致 PM₁₋₁₀ 产率降低的结论。杨^[18]等将 10wt%、20wt%、30wt%的 RDF 分别与煤进行混烧探究氮氧化物的排放,实验结果显示 20wt%的 RDF 掺混比例下氮氧化物的生成量最少。前期研究主要围绕不同生物质与煤共烧时对颗粒物排放的影响,而针对煤与垃圾衍生燃料(RDF)共烧过程中的颗粒物的减排机理研究还不充足。此外,稻壳作为水稻的副产品,年产量庞大、成本低、含碳量较高且具有“零碳”性质,富 Si 成分可以协助捕获煤中的 Na、K,从而减少 PM₁ 的排放^[19]。因此,将稻壳与垃圾衍生燃料以及煤共烧可以有效利用其中热值,降低废弃物的处理成本,实现资源的再利用。

本文自主设计并搭建了沉降炉实验系统,对一种烟煤(LA)与垃圾衍生燃料(RDF)及稻壳(DK)进行了共烧实验研究,考察了不同掺混比例对颗粒物生成行为的影响,结合热力学理论计算,阐明了不同燃料在共烧时矿物粒子间的交互作用机理。本次研究对揭示煤与垃圾衍生燃料以及稻壳共烧过程中的颗粒物生成及排放控制具有重要意义,有助于寻求一条高效的节能减排路线来助力双碳目标的实现。

1 实验

1.1 样品制备与分析

本次实验所用的煤样为六安烟煤,记作 LA;实验所用稻壳来自福建省,记作 DK;所用垃圾衍生燃料 RDF 由杭州卓宇环境建设有限公司提供,

已在实际热电厂中应用，其主要成分为皮革、塑料、废纸、废轮胎等。使用球磨机分别对稻壳及 RDF 进行研磨，破碎筛分至粒径均小于 150 μm 。六安煤、垃圾衍生燃料 RDF 及稻壳的工业分析、元素分析及灰成分分析结果如表 1、表 2 所示。RDF 与稻壳的挥发分含量分别为 78.08wt%、62.56wt%，均远大于六安煤的挥发分含量的 31.82wt%，而 RDF 的灰分为 12.32wt%，低于六安煤灰分 14.00wt% 以及稻壳灰分 16.16wt%。三种燃料的灰成分含量差异较大，RDF 灰中的主要成分为 CaO (31.22wt%)、SiO₂ (21.28wt%)、Fe₂O₃

(19.66wt%)，同时含有少量 Na₂O、MgO，六安煤中的 SiO₂ 和 Al₂O₃ 的总含量则超过了 65wt%，而稻壳灰中的主要成分是 SiO₂，含量达到了 90.15wt%，同时含有少量 K₂O 及 CaO。本次研究先将六安煤、RDF 及稻壳粉末分别置于干燥箱中 80℃ 烘干处理 1h，之后按照共烧比例将样品置于小型卧式球磨机中混合均匀 2h。实验选用 5wt% 的 RDF 掺混比例以及两种稻壳共烧比例 (7.5wt%、20wt%) [20]，分别记为 5RDF、5RDF7.5DK、5RDF20DK。

表 1 燃料的工业分析及元素分析

Table1 Proximate and ultimate analyses of fuel samples

样品	工业分析/ wt%(mass,ad)				元素分析/ wt% (mass,d)					
	M	A	V	FC	C	H	O	N	S	Cl (ppm)
LA	3.96	14.00	31.82	50.22	73.22	5.96	12.17	1.48	0.43	40
RDF	0.36	12.32	78.08	9.24	45.19	5.55	22.38	0.66	0.64	487
DK	6.02	16.16	62.56	15.26	36.32	4.89	39.51	0.30	0.32	291

表 2 燃料的灰分析 (单位 wt%)

Table2 Ash analyses of fuel samples (wt%)

样品	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	ZnO
LA	0.99	1.15	20.5	44.58	0.00	0.55	2.00	11.02	0.85	18.36	0.00
RDF	1.53	5.21	7.84	21.28	1.13	7.88	0.92	31.22	2.21	19.66	1.12
DK	0.62	0.75	0.32	90.15	1.20	0.84	1.90	2.89	0.00	0.21	0.23

1.2 实验与分析

本次实验在高温沉降炉实验系统中进行，如图 1 所示，炉膛内部固定有刚玉管，刚玉管内部为燃料燃烧区域，其内径为 60mm，长度为 2200mm。沉降炉系统主要由给料系统、三段加热系统、进气系统以及颗粒物采集系统组成。其中，一次风流量为 2L/min，主要作用是将燃料样品携带送入炉膛燃烧中心部位，二次风流量为 20L/min，用于向炉膛内提供足够的氧气从而确保燃料的燃尽。分别对六安煤、垃圾衍生燃料 RDF 及 3 种燃料进行混合共烧实验，给粉速率为 1.0 \pm 0.05g/min，实验温度为 1250℃。燃烧后的烟气携带着颗粒物进入颗粒物收集系统，其中旋风分离器首先将 PM₁₀₋₂₀₀ 的颗粒过滤，之后烟气进入低压撞击器(low-pressure-impactor, LPI)中，根据颗粒物粒径的不同，LPI 将 PM₁₀ 进行分级，每级极板上放置有 PTFE 滤膜用于收集不同粒径范围的颗粒。为避免 PTFE 滤膜在实验过程中吸收水分带来人为误差，取样前后均将

PTFE 滤膜置于烘箱中干燥 1 小时，烘箱温度设定为 80℃。利用高精度天平称量滤膜前后质量，二者的差值即为不同粒径范围的颗粒物质量。由于不同粒径区间颗粒物的形成机理存在差异，本次研究将收集到的颗粒物分为 PM₁、PM₁₋₁₀、PM₁₀₋₂₀₀ 进行探讨。采用 X 射线荧光光谱仪 (X-ray Fluorescence Spectrometry, XRF) 对收集到的颗粒物进行化学成分分析、X 射线衍射仪 (X-ray Diffraction, XRD) 对共烧工况下的飞灰粒子进行矿物学成分检测，通过扫描电子显微镜(Scanning electron microscope- Energy Dispersive Spectrometer, SEM-EDS)获得粒子的形貌特征和化学成分。由于颗粒物收集装置及操作过程均存在着一定程度的误差，为了保证每组实验数据的可靠性以及避免不同工况收集到的颗粒物间相互影响，每组工况的颗粒物收集结束后，用压缩空气对旋风分离器、LPI、给粉装置、刚玉管及中间各连接管道充分吹扫干净。此外，为减少测量误差，本次研究将每组工况均重复实验三次，取三次实验测量值的算数平均值

作为该组工况下的最终测量值，如公式（1）所示。

其中， y 为最终测量值， mg ； n 为重复实验的次数，本次研究中取 $n=3$ ； x_i 为第 i 次重复实验的测量值， mg 。

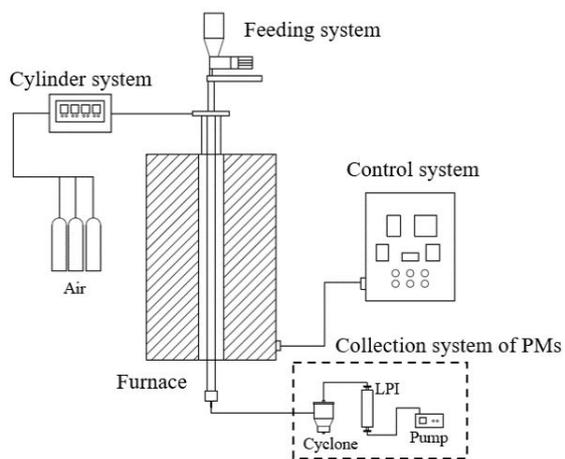


图1 高温沉降炉系统

Fig.1 High temperature drop-tube furnace system

1.3 热力学平衡计算

本次研究的热力学平衡计算部分基于吉布斯能最小化原理，气相输入条件以燃料元素分析（C, H, O, N）为基础，结合空气中的 O_2 和 N_2 组分，通过物料平衡计算获得，固相以燃料灰分分析的化学组成（包含 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 等）作为输入条件，设置温度为 700°C 至 1700°C ，分别算出不同燃料燃烧时灰中液相物质含量及其矿物组成随温度的变化，从而初步预测颗粒物的生成行为和分布特性。

2 实验结果与讨论

2.1 煤与 RDF、稻壳单独燃烧颗粒物的生成特性

图 2 展示了六安煤、RDF 以及稻壳在单独燃烧时颗粒物粒径累计排放量的变化曲线。单独燃烧三种燃料时， PM_{10} 的排放量相对接近，其中燃烧 RDF 的 PM_{10} 排放量为 4.85 mg/g-fuel ，略高于六安煤的 3.90 mg/g-fuel ，而燃烧稻壳的 PM_{10} 排放量最低。对于 PM_{10} 而言，稻壳单独燃烧时的 PM_{10} 的排放量最高，较 RDF 的 PM_{10} 排放量高出 68%，较六安煤 PM_{10} 排放量高 82%。这些结果表明在单独燃烧条件下，不同燃料对颗粒物排放的影响存在

显著差异。

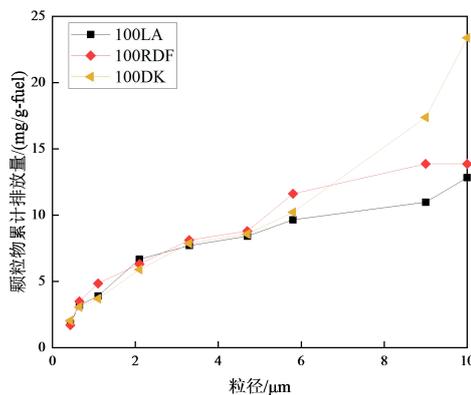


图2 单烧时颗粒物的粒径累计排放量

Fig.2 Accumulated emission of PSDs from single combustion

为了探究三种燃料颗粒物生成特性产生差异的原因，利用 XRF 对其灰中 PM_1 、 PM_{1-10} 的元素组成进行分析，结果如图 3(a)、(b)所示。六安煤燃烧后 PM_1 中包含的主要元素为 Si、Na、Al、K、Ca、S，RDF 的 PM_1 主要元素为 Na、Cl、K、Si，而稻壳的 PM_1 主要由 K、Si、Cl、Na、P 组成，同时含有少量 Ca、S。由此可见，RDF 中大量的 Na、K 通过气化-凝结机制形成大量 PM_1 。对于 PM_{1-10} 而言，三种燃料的元素分布均不同于 PM_1 ，六安煤单独燃烧时 PM_{1-10} 主要由 Si、Al 组成，含有少量 Na、Ca，而稻壳 PM_{1-10} 主要包含 Si、Na、K，其中稻壳的 Si 含量为六安煤的 1.35 倍，而稻壳总灰中 SiO_2 含量高达 90.15wt%，可以推断其 PM_{1-10} 中 Si 的主要来源为自身 SiO_2 的转化，并将部分 Na、K 固定于 PM_{1-10} 中^[20]，导致 PM_{1-10} 的排放量增多。

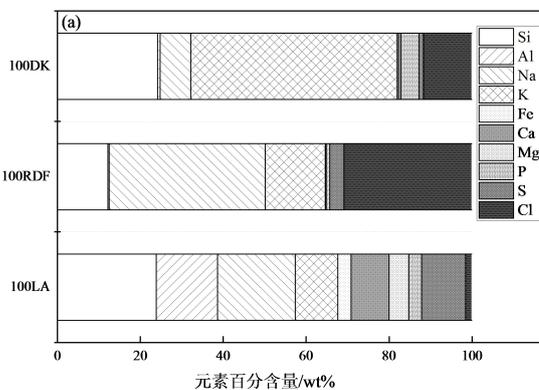


图4 共烧时颗粒物粒径累计生成量

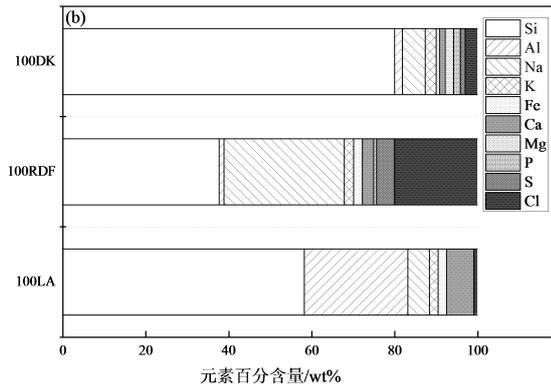


图3 颗粒物中的元素分布。(a) PM₁;(b) PM₁₋₁₀

Fig.3 The elements distribution of PMs. (a) PM₁; (b) PM₁₋₁₀

2.2 煤与 RDF、稻壳共烧时对颗粒物生成特性的影响

2.2.1 共烧时颗粒物的生成特性

图4展示了三种不同共烧工况下颗粒物的累计生成量。

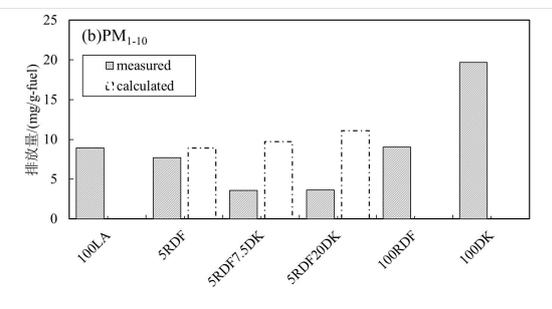
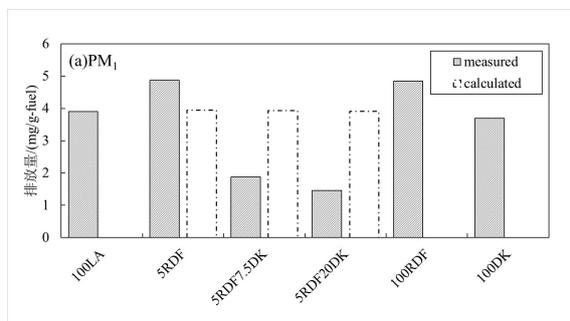
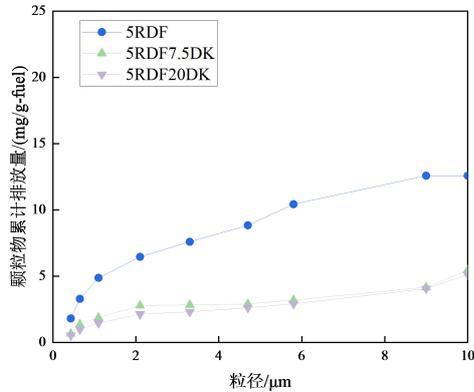


图5 LA 与 RDF、DK 单烧及混烧时 PM₁ 和 PM₁₋₁₀ 的生成量

Fig.5 The emission of PM₁ and PM₁₋₁₀ from single combustion and co-combustion of LA, RDF and DK

图5展示了煤与 RDF、DK 单烧及混烧时 PM₁

和 PM₁₋₁₀ 的生成量。添加 5wt% RDF 时，PM₁ 的排

Fig.4 Accumulated emission of PSDs from co-combustion

由图可知，仅添加 5wt% RDF 时，颗粒物的总体排放量略高于煤单独燃烧，但二者 PM₁₀ 排放量接近，前者为 12.6 mg/g-fuel，后者为 12.8 mg/g-fuel；然而，同时添加 5wt% RDF 和 7.5wt% DK 时，颗粒物排放量相较于煤单独燃烧明显降低，其中 PM₁₀ 排放量减少为煤单独燃烧时的 42%。当稻壳添加比例为 20wt% 时，颗粒物的排放量进一步降低，其中 PM₁₀ 减少量达 7.7 mg/g-fuel。因此，可以初步得出添加稻壳有助于降低 PM₁₀ 的排放量，而仅添加 RDF 对颗粒物的减排效果相对有限。

前期研究表明，亚微米颗粒与超微米颗粒的生成机理存在差异，前者主要由于无机物的气化-凝结，而后者可能来自于内在矿物的破碎、聚合以及外在矿物的直接转化^[21]。因此，为了进一步探究不同工况下颗粒物的生成特性及不同燃料间可能存在的交互作用，分别将不同 RDF 及 DK 添加比例下的 PM₁ 及 PM₁₋₁₀ 排放量进行对比，同时将实验测量值与计算值进行比较，结果如图 5 所示。其中计算值假定三种燃料间不存在交互作用，将单独燃烧时的颗粒物排放量与对应的添加比例，即权重相乘，通过公式 (2) 计算得出。

$$PM_{cal} = w_1 * PM_1 + w_r * PM_r + w_d * PM_d \quad (2)$$

其中，PM_{cal} 为颗粒物生成量的计算值，mg/g-fuel；w₁ 为六安煤的添加比例，wt%；w_r 为 RDF 的添加比例，wt%；w_d 为稻壳的添加比例，wt%；PM₁、PM_r、PM_d 分别为六安煤、RDF 和稻壳单独燃烧时的 PM 生成量，mg/g-fuel。

放量超过了计算值。而当同时添加 5wt%RDF、7.5wt%DK 时, PM_1 排放量明显降低, 低于计算值的 52.4wt%。随着 DK 的添加比例增加到 20wt%, PM_1 排放量得到进一步降低, 减少幅度达到了 62.75%。而对于 PM_{1-10} 而言, 三种添加比例下的实际排放量均低于计算值, 尤其在添加 5wt%RDF 和 20wt%DK 的工况下, PM_{1-10} 的减少最为显著, 相较于计算值减少了 66.94%。这表明此时不同燃料的矿物粒子之间发生了明显的交互作用, 抑制了 PM_1 和 PM_{1-10} 的生成。为了深入探究这种交互作用的产生机理, 本文接下来将对颗粒物中的元素组成进行详细分析。

2.2.2 共烧时颗粒物的元素组成

图 6 为六安煤与 RDF 及 DK 按照不同比例共

烧时生成的 PM_1 (图(a))和 PM_{1-10} (图(b)) 的元素组成。三种掺混比例下生成的 PM_1 元素组成类似, 主要由 Na、Si、S、K 构成。 PM_1 主要来源于无机物的气化凝结, 由表 2 可知, RDF 中含有较多的 Na_2O (1.53wt%) 和 SO_3 (7.88wt%), 当仅添加 5wt%RDF 时, 混合燃料中碱金属及硫的含量大大增加, 使得燃烧过程中生成大量的碱金属蒸汽以及硫酸盐, 而后经过均相成核、异(均)相沉积等过程进入 PM_1 中, 因此其生成的 PM_1 较多。三种掺混比例下生成的 PM_{1-10} 主要由 Si、Al、Ca 组成, PM_{1-10} 主要来自于外在矿物的破碎、内在矿物的聚合, 因此其组成与原燃料的灰分组成基本相近, 稻壳含有大量的 SiO_2 (90.15wt%), 当添加 5wt%RDF 和 20wt%DK 时, 生成的 PM_{1-10} 中 Si 元素含量超过 60wt%。

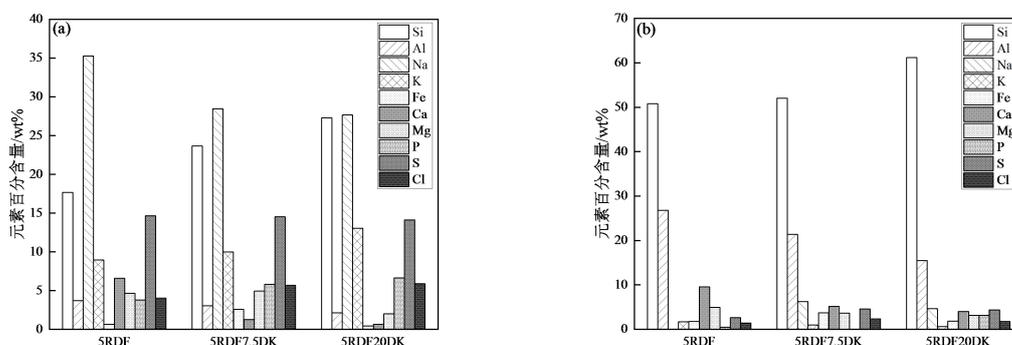


图 6 LA 与 RDF、DK 共烧时 PM_1 和 PM_{1-10} 的元素分布 (a) PM_1 ; (b) PM_{1-10}

Fig.6 The elements distribution of PM_1 and PM_{1-10} from co-combustion of LA, RDF and DK

图 7 展示了主要元素的 PM_{10-200} 转化率。从图 7 可以看出, 在添加 5wt%RDF 的基础上, 进一步添加稻壳会使得 Si、Al、Na、K、Ca、Mg、S、Cl 的 PM_{10-200} 转化率大大增加, 且在 20wt%DK 添加比例下这些元素的 PM_{10-200} 转化率达到最高, 其中 Si、Al、Ca、Na 的转化率较高, 分别为 97%、97%、99%和 73%, 均高于煤单独燃烧时的转化

率。而当仅添加 5wt%RDF 时, Na、Mg、P、S 的 PM_{10-200} 转化率低于六安煤单独燃烧时的 44%、24%、43%、69%。因此可以推断, 添加 5wt%RDF 和稻壳时, 大量的碱金属和碱土金属蒸汽及硫化物会被 Si-Al 颗粒捕获形成 PM_{10-200} , 从而使得 PM_1 、 PM_{1-10} 的排放量远低于计算值, 且这种捕获效果的强度与稻壳的添加比例相关。

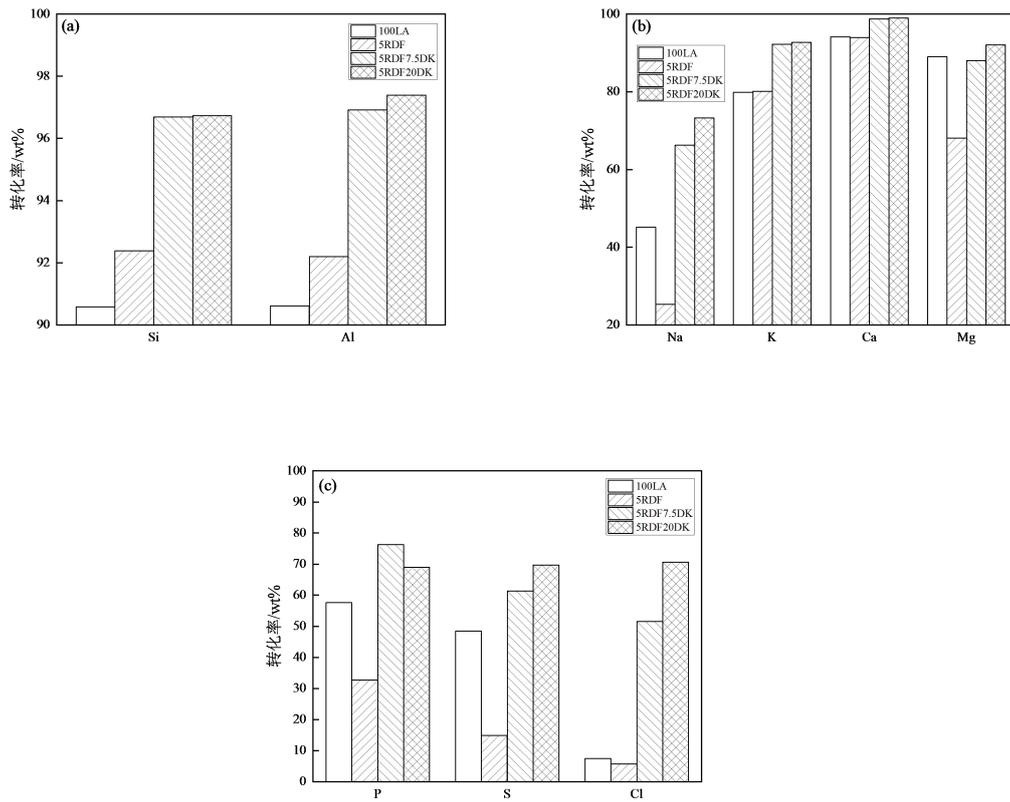


图7 主要元素的PM₁₀₋₂₀₀转化率. (a) Si、Al; (b) Na、K、Ca、Mg; (c) P、S、Cl

Fig.7 The PM₁₀₋₂₀₀ conversion rate of main elements. (a) Si、Al; (b) Na、K、Ca、Mg; (c) P、S、Cl

2.3 热力学平衡计算结果

通过热力学平衡计算得出不同掺混比例下的液相物质分布,结果如图8(a)所示。当温度达到1100℃-1500℃时,六安煤的液相率明显高于RDF,且1500℃时稻壳的液相率仅为35.3%。当添加5wt%RDF后,混合燃料的液相率增加不明显;当添加5wt%RDF和7.5wt%DK时,液相率显著增加;当稻壳添加比例为20%时,液相率的增加幅度达到最大。如图8(b)所示,在1250℃下,六安煤单独燃烧时液相率为46.6%;添加5wt%RDF使得体系的液

相量增加到51.58%,再在该体系条件下添加7.5wt%DK,可将液相率提升到77.71%;而当稻壳添加比为20wt%时,液相率达到了93.98%,达到了六安煤单独燃烧时的2倍。Chen等人的研究表明,燃烧过程中生成的液相物质具有捕获气相主体中的细颗粒物和碱金属及碱土金属蒸汽的作用,因而这些粘性物质的分布与共烧过程中交互作用的强度具有十分密切的联系^[22]。为了进一步探究液相物质对交互作用强度的影响,我们计算了实验工况条件下的液相组分。

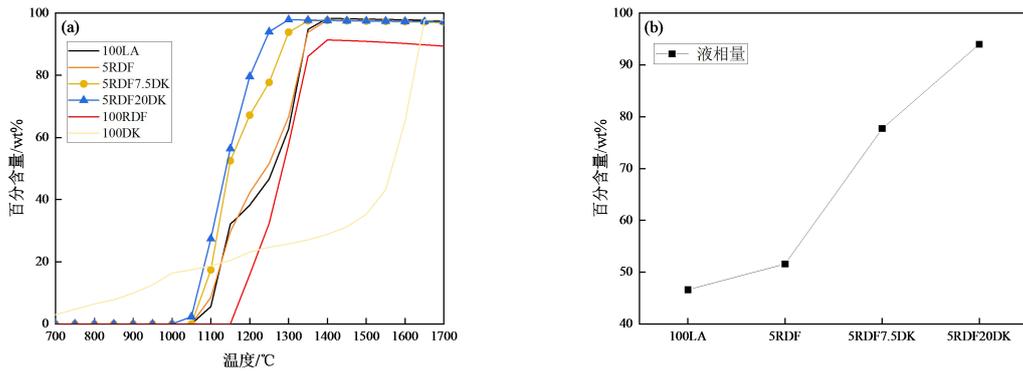


图 8 不同添加比例下的液相率分布. (a) 液相量随温度变化; (b) 1250°C时液相量分布

Fig.8 Predicted distribution of sticky particles during co-combustion

图 9 为 1250°C 下不同添加比例时液相物质的组成。不同工况下液相物质的组成类似， $\text{SiO}_2(\text{l})$ 含量最多，其次为 Al_2O_3 、 CaO 。相较于六安煤，添加 5wt%RDF 时， SiO_2 含量几乎不变，当添加 7.5wt%DK 时， SiO_2 含量显著增多，当稻壳添加比为 20wt%时， $\text{SiO}_2(\text{l})$ 的含量达到 56.79wt%。此外， $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$ 、 $\text{NaAlO}_2(\text{l})$ 、 $\text{KAlO}_2(\text{l})$ 、 $\text{CaO}(\text{l})$ 、 $\text{MgO}(\text{l})$ 含量的变化趋势与 $\text{SiO}_2(\text{l})$ 类似，由此可见，5RDF7.5DK 及 5RDF20DK 均能使液相物质中的 Si、Al、Na、K、Ca、Mg 含量相较于六安煤显著增加，且后者增加幅度更为明显。

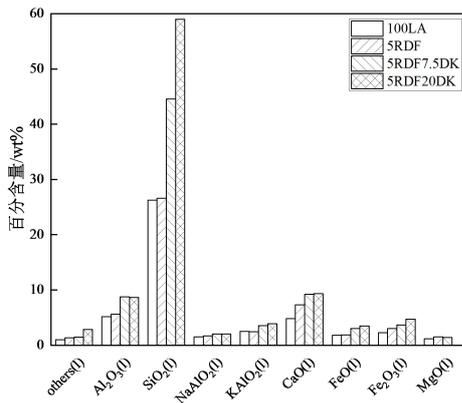


图 9 1250°C 时不同添加比例下液相物质组成

Fig.9 Composition of liquid phase substances at different addition ratios during 1250°C

飞灰的 XRD 矿物组成分析结果如图 10 所示，添加 5wt%RDF 和稻壳时飞灰中检测到了明显的 SiO_2 峰值，此外 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 、(K、Ca、Na)

aluminosilicate、(K、Ca) Silicate 的峰值也较强，证明了共烧产生的飞灰中含有较多的碱金属及碱土金属的硅铝酸盐，这与热力学平衡计算的结果较为吻合。RDF 中 CaO 含量达到 31.22wt%，稻壳中 SiO_2 含量达到 90.15wt%，六安煤中 Al 含量达到 20.5wt%，由此可见三种燃料在共烧过程中发生了交互作用，生成了较多的 Ca-Al-Si、K-Al-Si 等硅铝酸盐，这些硅铝酸盐的存在可能是导致共烧过程中 PM_{10} 排放量降低的原因。结合热力学计算结果、实验结果以及 XRD 的检测结果，可以初步得出结论：添加 5wt%RDF 和稻壳时，液相物质含量增加，生成大量的粘性粒子，其中具有粘性的 Si-Al 粒子可以捕获气相中的碱金属及碱土金属、硫氯化物蒸汽，同时，当与细颗粒物发生碰撞时，容易形成粒径大于 $10\mu\text{m}$ 的颗粒物^[23]。

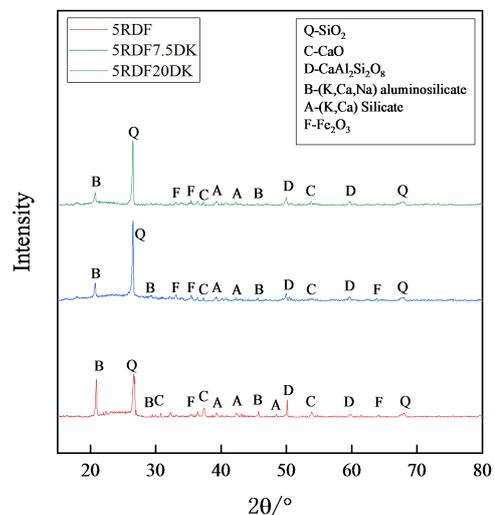


图 10 飞灰粒子的 XRD 分析结果

Fig.10 The XRD analysis results of fly ash from single combustion and co-combustion

2.4 飞灰粒子的 SEM 观察结果

利用 SEM-EDS 对飞灰粒子进行形貌观察的结果如图 11 所示。六安煤单独燃烧时（图(a)），飞灰粒子相对较为离散，且大部分粒子的粒径为 $5\mu\text{m}$ 左右，说明飞灰粒子在燃烧过程中，以相对独立的方

式进行运动；当添加 5wt%RDF 时（图(b)），发现少量部分飞灰粒子聚合成粗模态颗粒，但这种现象并不明显；而当添加 5wt%RDF、7.5wt%DK（图(c)）以及 5wt%RDF、20wt%DK（图(d)）时，得到的飞灰颗粒呈现出更加不规则的形态，说明共烧过程中液相物质的增加使得细小的飞灰颗粒间更易粘黏，并在燃烧过程中加速聚合，模态向更粗的方向移动，从而减少了细颗粒物的生成。

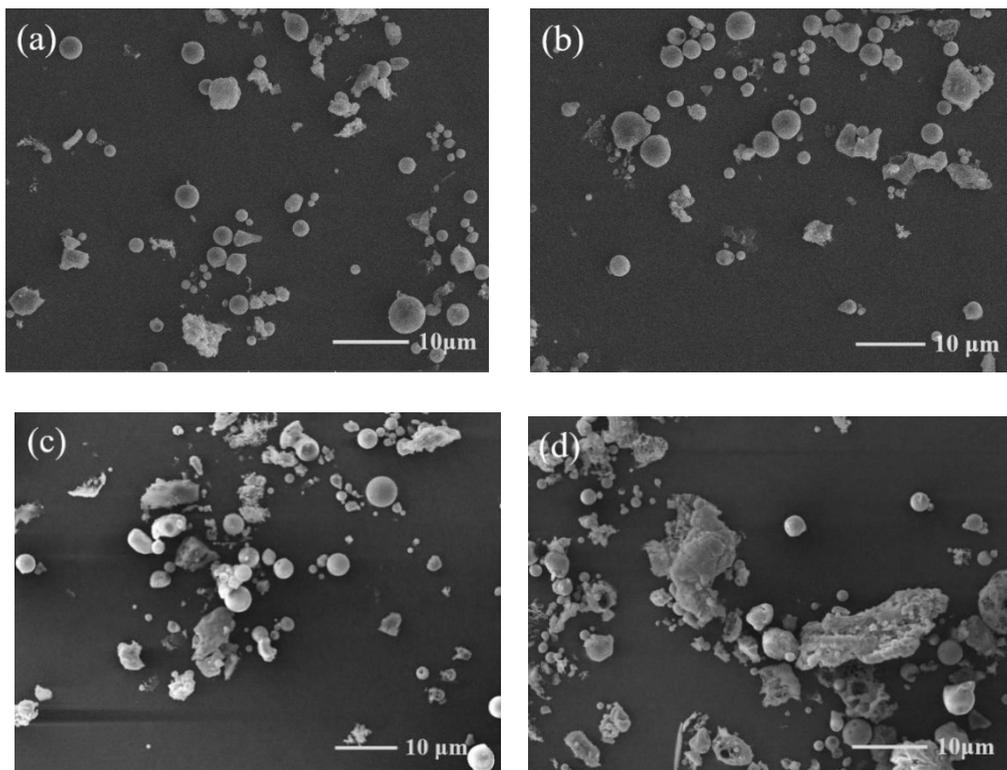


图 11 飞灰粒子的 SEM 测试结果 (a)100LA;(b)5RDF;(c)5RDF7.5DK;(d)5RDF20DK

Fig.11 The SEM analysis results of fly ash from co-combustion

进一步对 5RDF7.5DK 和 5RDF20DK 这两种工况下的典型粒子进行观察，结果如图 12 所示。两种工况下的飞灰粒子均呈现出熔融态且与周围粒子发生粘连，EDS 结果显示这些粒子大部分为 Ca-Si-Al，并且在 5RDF20DK 工况下（图(b)），粒子中检测出 Mg、S、K、Na。这些观察结果进一步

证实了富 Si/Al 矿物碱金属及碱土金属蒸汽和细小颗粒之间发生的交互作用。研究还表明，随着稻壳添加比例的上升，气相主体中的 AAEMs 浓度增加，Si-Al 粒子更易捕获细小颗粒，从而强化了颗粒间的凝并聚合现象。

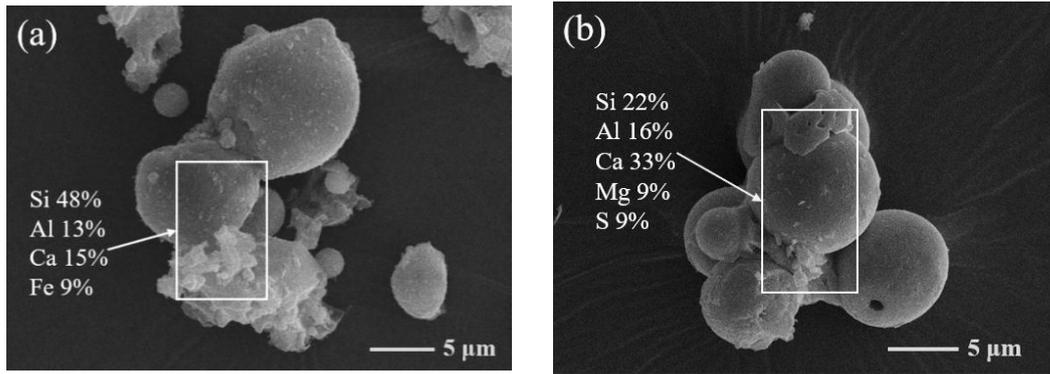


图 12 典型飞灰粒子的 SEM-EDS 测试结果 (a) 5RDF7.5DK;(b) 5RDF20DK

Fig.12 SEM-EDS analysis results of typical fly ash particles

3 结 论

本文采用实验室规模的高温沉降炉反应系统,对垃圾衍生燃料与稻壳、六安煤在不同掺混比例下进行了共烧实验,获取了颗粒物的排放行为。通过 XRF、XRD、SEM-EDS 等方法分析了飞灰的化学成分、形貌学特征。利用热力学平衡计算预测液相物质的生成,阐明了煤与 RDF 即稻壳在共烧过程中的交互作用机理。主要结论如下:

1) 六安煤、RDF、稻壳单独燃烧时 PM_{10} 排放量较为接近,其中单独燃烧 RDF 时 PM_{10} 排放量最多,为 4.85mg/g-fuel ,这是由于 RDF 中含有大量的碱金属和碱土金属(38.88wt%)。三种燃料单独燃烧时 PM_{10} 的排放量存在明显差异,六安煤的 PM_{10} 排放量最低,稻壳的 PM_{10} 排放量最高,分别为 12.83 mg/g-fuel 、 23.37 mg/g-fuel 。

2) 当添加 5wt%RDF 时, PM_{10} 排放量相较于计算值增加 23.46%,而 PM_{1-10} 排放量相较于计算值减少 13.73%。当同时添加 RDF 和 DK 时,共烧过程中的 PM_{10} 以及 PM_{1-10} 排放量均显著低于计算值,且当稻壳添加比为 20wt%时, PM_{10} 排放量减少 62.75%、 PM_{1-10} 减少 66.94%,说明共烧过程中发生了交互作用,这种交互作用可以减少 PM_{10} 的生成,且交互作用的强弱与稻壳的添加比例相关。

3) 六安煤、RDF 以及稻壳共烧过程中 PM_{10} 排放量的减少是由于液相物质的生成,由热力学平衡计算得添加 5wt%RDF、20wt%DK 时液相率达到了 94%,为煤单独燃烧时 2 倍。液相物质中大量具有粘性的 Si-Al 粒子会捕获气相主体中的碱金属及碱土金属从而形成熔融态的硅铝酸盐,如 Ca-Al-Si,这些熔融态的硅铝酸盐间也会发生聚合而

向更粗的模式生长。

参考文献(References):

- [1]高永祥,中国城市化环境污染效应研究:城市边界拓展视角的考察 [J].河海大学学报(哲学社会科学版),2023,25(05):125-134.
- GAO Yongxiang, Environmental Pollution Effect of Urbanization: An Empirical Study Based on Urban Boundary Expansion[J]. Journal of Hehai University (Philosophy and Social Sciences Edition), 2023,25(05):125-134.
- [2] R. Sha'Ato, S.Y. Aboho, F.O. Oketunde, et al., Survey of solid waste generation and composition in a rapidly growing urban area in Central Nigeria[J]. Waste Management, 2007, 27(3): 352-358.
- [3] 刘建文,杨英,符攀超,等.废弃物资源化协同处理低碳技术路径探讨[J].洁净煤技术,2014,20(05):14-19.
- LIU Jianwen, YANG Ying, FU Panchao, et al, Low - carbon pattern of municipal waste resourceful treatment[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(05): 14-19.
- [4] 郑旭帆,杜艺,苗恩东,等.城市固体废弃物焚烧飞灰碳酸化研究进展[J].洁净煤技术,2022,28(01):187-197.
- ZHENG Xufan, DU Yi, MIAO Endong, et al, Research progress on carbonation of municipal solid waste incineration fly ash[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(01): 187-197.
- [5] S. Mor, K. Ravindra, Municipal solid waste landfills in lower- and middle-income countries: Environmental impacts, challenges and sustainable management practices[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2023, 174: 510-530.
- [6] D. Cudjoe, P.M. Acquah, Environmental impact analysis of municipal solid waste incineration in African countries [J]. Chemosphere, 2021, 265: 129186.

- [7] 杨凤玲, 李鹏飞, 叶泽甫, 等. 城市生活垃圾焚烧飞灰组成特性及重金属熔融固化处理技术研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2021, 27(01): 169-180.
- YANG Fengling, LI Pengfei, YE Zefu, et al, Study progress on the composition characteristics of fly ash from municipal solid waste incineration and treatment technology of heavy metal melting and solidification[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(01): 169-180.
- [8] G.L. Tihin, K.H. Mo, C.C. Onn, et al., Overview of municipal solid wastes-derived refuse-derived fuels for cement co-processing[J]. Alexandria Engineering Journal, 2023, 84: 153-174.
- [9] 张世鑫, 许燕飞, 吕勇, 等. 垃圾衍生燃料焚烧技术研究 [J]. 洁净煤技术, 2019, 25(06): 184-191.
- ZHANG Shixin, XV Yanfei, LV Yong, et al, Research on waste derived fuel incineration technology[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(06): 184-191.
- [10] P. Nutongkaew, J. Waewsak, T. Chaichana, et al., Greenhouse Gases Emission of Refuse Derived Fuel-5 Production from Municipal Waste and Palm Kernel[J]. Energy Procedia, 2014, 52: 362-370.
- [11] Q. Wang, L. Zhang, A. Sato, et al., Mineral interactions and their impacts on the reduction of PM10 emissions during co-combustion of coal with sewage sludge[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2009, 32(2): 2701-2708.
- [12] L. Zhang, Y. Ninomiya, Q. Wang, et al., Influence of woody biomass (cedar chip) addition on the emissions of PM10 from pulverised coal combustion[J]. Fuel, 2011, 90(1): 77-86.
- [13] Y.C. Jiang, T. Mori, H. Naganuma, et al., Effect of the optimal combination of bituminous coal with high biomass content on particulate matter (PM) emissions during co-firing[J]. Fuel, 2022, 316.
- [14] 韩京昆, 王津汉, 于敦喜, 等. 烘焙生物质-煤混烧条件下灰的腐蚀行为[J]. 洁净煤技术, 2022, 28(03): 41-48.
- HAN Jingkun, WANG Jinhan, YV Dunxi, et al, Corrosion behavior of ash from co-combustion of torrefied biomass and coal[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(03): 41-48.
- [15] 罗睿, 王智微, 陈华冬, 等. 煤与生物质混燃动力学分析及协同效应[J]. 洁净煤技术, 2023, 29(S2): 196-205.
- LUO Rui, WANG Zhiwei, CHEN Huadong, et al, Kinetic analysis and synergistic effect of coal and biomass blending combustion[J]. Clean Coal Technology, 2023, 29(S2): 196-205.
- [16] A. Zhou, W. Ma, R. Ruan, et al., Experimental study on PM10 formation characteristics of co-combustion with pulverized coal and sludge[J]. Fuel Processing Technology, 2022, 236.
- [17] X. Li, X. Gong, C. Zhang, et al., Comparison of PM10 emission from co-combustion of *Platanus orientalis* leaf and wood in different seasons with coal[J]. Fuel Processing Technology, 2022, 234.
- [18] 杨康,徐德龙,苏琦,等.生活垃圾衍生燃料与煤混烧特性试验研究[C].//《环境工程》编委会,工业建筑杂志社有限公司.《环境工程》2018年全国学术年会论文集(下册).西安建筑科技大学材料与矿资学院;中国工程院,2018:4.
- YANG Kang, XV Delong, SU Qi, et al. Experimental Study on Mixed Combustion of Domestic Refuse Derived Fuel and Coal[C]. //Editorial Board of Environmental Engineering, Industrial Architecture Magazine Co., Ltd Proceedings of the 2018 National Academic Annual Conference on Environmental Engineering (Volume 2). School of Materials and Mineral Resources, Xi'an University of Architecture and Technology; Chinese Academy of Engineering, 2018:4.
- [19] J. Han, D. Yu, J. Wu, et al. Co-firing raw and torrefied rice husk with a high-Na/Ca/Cl coal: Impacts on fine particulates emission and elemental partitioning[J]. Fuel, 2021, 292.
- [20] 曾宪鹏,于敦喜,修毓,等.准东煤与稻壳混烧中颗粒物的生成特性[J].中国电机工程学报,2016,36(16):4429-4435+4530.
- ZENG Xianpeng, YU Dunxi, XIU Yu, et al. Particulate Matter Formation Characteristics During Zhundong Coal and Rice Husk Co-combustion[J]. Proceedings of CSEE, 2016,36(16):4429-4435+4530.
- [21] 于敦喜. 燃煤细微颗粒物的模式识别及其形成机理[D]. 武汉: 华中科技大学, 2007: 18-20.
- YU Dunxi. Particle Mode Identification and Formation Mechanisms during Coal Combustion[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2007: 18-20.
- [22] J. Chen, F. Jiao, Z. Dong, et al., Effect of kaolin on ash partitioning during combustion of a low-rank coal in O₂/CO₂ atmosphere[J]. Fuel, 2018, 222: 538-543.
- [23] Y. Jiang, T. Mori, H. Naganuma, et al., Effects of the addition of RPF and woody biomass on PM emissions during co-firing with coal[J]. Fuel Processing Technology, 2023, 245: 107740.