网络首发时间：2021-07-08 09:08:48
网络首发地址：https://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1111.TM.20210707.1730.003.html

热力发电
THERMAL POWERGENERATION

磷酸钙对缓解准东高钠-富铁混煤结渣倾向的影响

李良钰，王毅斌，王 萌，周上坤，谭厚章
（西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室，陕西 西安 710049）

［摘　　要］针对新疆地区高钠煤与富铁煤掺混燃烧中发生的严重结渣难题，本文采用沉降炉探究 $Ca_3(PO_4)_2$ 在降低高钠-富铁混煤结渣倾向方面的潜力，并结合多种表征方法对探针收集的渣样的成分、矿物相和形貌进行了详细分析。结果表明：添加 3% $Ca_3(PO_4)_2$ 即可显著提升准东混煤的灰熔点，软化温度提升幅度高达 200 ℃，变形温度提升 150 ℃；对于高钠与富铁质量比为 40:60 的原混煤，炉内 1 200 ℃位置非冷却探针表面黏附的灰渣呈熔融状，其致渣组分主要为 Fe_2O_3 和含 Si-Al-Ca 矿物相的低温共熔体系；添加 $Ca_3(PO_4)_2$ 后，1 200 ℃区域探针表面黏附的灰渣基本呈颗粒状，熔融度降低，而在 1 000 ℃区域探针表面收集的灰样变为松散状且易于吹除；掺混 3% $Ca_3(PO_4)_2$ 后黏附灰渣的熔融度降低的主要原因为 $Ca_3(PO_4)_2$ 能结合含 Na、Ca 组分生成高熔点的 $Ca_5(PO_4)_2SiO_4$ 和 $Na_3Ca_6(PO_4)_5$，有效固留气态含钠组分，减少含碱金属/碱土金属组分的冷凝以及它们同含 Si、Al 矿物相结合发生低温共熔反应的可能性，该添加剂在减小高钠-富铁混煤结渣倾向方面具有较好的效果。

［关　键　词］磷酸钙；准东煤；结渣；灰；高钠-富铁混煤；磷酸钙
［中图分类号］TQ536.4［文献标识码］A［DOI 编号］10.19666/j.rlfd.202103035

Experiment of adding $Ca_3(PO_4)_2$ to alleviate slagging of high sodium rich iron blended coal

Li Liangyu, Wang Yibin, Wang Meng, Zhou Shangkun, Tan Houzhang
(College of Energy and Power, Xi'an Jiaotong University, Xian 710049, Shaanxi, China)

Abstract: In view of severe slagging problems during combustion of blending coals of high sodium coal and iron-rich coal, the potential of $Ca_3(PO_4)_2$ additive for relieving the slagging propensities was studied by using a drop tube furnace in this article. The composition, mineral phase and morphology of slag samples collected on an un-cooling probe were analyzed in detail by various characterization methods. The results show that the melting temperature of blending coal ashes can be significantly improved after adding 3% $Ca_3(PO_4)_2$ into blending coals. The softening and deformation temperatures can be increased by 200 ℃ and 150 ℃, respectively. For the blending coals (high sodium coal: iron-rich coal= 40: 60) without additives, the slags adhered to the surface of the uncooled probe at 1200 ℃ showed to be molten. The main components inducing ash particles into be melted, are mainly comprised of Fe_2O_3 and low temperature eutectic system of Si-Al-Ca containing mineral phases. While for blending coal with 3% of $Ca_3(PO_4)_2$ addition, the ash particles adhered to the probe at 1200 ℃ presented to be granular and the melting degree for the whole collected samples decreased. The ash particles on the probe at 1000 ℃ became loose and easy to be blown off. After adding 3% of $Ca_3(PO_4)_2$ into the blending coals, the main reason for a sharp increase in the melting degree of ash particles is that $Ca_3(PO_4)_2$ combining with Na- or and Ca-containing components can transform to $Ca_5(PO_4)_2SiO_4$ and $Na_3Ca_6(PO_4)_5$ with a high melting point. This reaction pathway can effectively transfer the gaseous Na-containing component into solid form. It also reduces the condensation of gaseous alkali metal / alkaline earth metal components and the

收 稿 日 期：2021-03-03
基 金 项 目：国家自然科学基金资助项目（51876162，51906198）
Supported by: the National Natural Science Foundation of China (Nos.51906198 and51876162)
第一作者简介：李良钰（1998），女，硕士研究生，主要研究方向为热能工程，lly13572994743@stu.xjtu.edu.cn。
通信作者简介：谭厚章（1965 年 5 月-），男，博士生导师，主要研究方向为热能工程 hzt@mail.xjtu.edu.cn。

possibility for low temperature eutectic reaction taking place between gaseous Na-containing component and Si-Al bearing minerals. Therefore, this additive has a good effectiveness in term of reducing the slagging propensity for blended coal with a characteristic of high sodium and iron-rich.
Key words: calcium phosphate, Zhundong coal, slagging, ash, blending coals ,$Ca_3(PO_4)_2$

我国新疆准东地区拥有最大的整装煤田，煤田储量 3 900 亿 t，[1]。准东煤价格低廉，易于开采，煤质挥发分高，灰分低，易于着火，是良好的动力用煤。但准东煤中 Na、Ca、Fe、S 等元素含量较高，在燃用时易发生严重结渣、沾污、腐蚀等问题，这极大地限制了准东煤的开发利用[2]。

近年来，学者们主要采用掺入添加剂或掺混低碱金属含量煤种的方法，以提高大型电站锅炉燃用准东煤的比例[3]。其中，主要掺入的添加剂包括高岭土、蛭石、粉煤灰等硅铝基添加剂。有研究发现，掺混高岭土后灰熔点随掺混比例先减小后增加，其中掺混比例为 3%和 4%时灰熔点最低，易发生低温共融[4-5]。因此，实际大型燃煤机组高岭土掺入比例一般为 8%~10%。周上坤等[6]发现随着蛭石掺混量提高，灰熔点也呈现先降低后上升趋势，但掺混量越高，高钠高钙准东煤结渣倾向的改善越显著，建议蛭石掺烧量为 4%。此外，粉煤灰对 Na 有良好的吸附效果，但对灰熔融温度提升有限[7- 8]。但越来越多的研究表明对准东煤，添加低比例的含 Si 矿物相在提升灰熔融温度和改善结渣方面存在相反作用[9-12]。且由于准东煤煤灰中 Ca 质量分数普遍高达 20%以上，易与煤中大量含 Si 矿物相发生反应并生成多种硅钙矿物，如黄长石、长石类等，进而引起低温共熔反应[13-14]。因此，大部分硅铝基添加剂仅在较高添加比例（7%以上）下才适用于准东煤，且实际掺混中基本上均选择更高添加比例[15]，这样也增加了机组运行的成本。

硅铝型添加剂在缓解富铁型准东煤结渣问题上存在一定局限性。准东煤中钙含量很高，随铁钙比增大，高熔点莫来石的生成亦受到抑制，使灰熔融温度降低[19]。考虑到高钙、高钠、富铁型准东混煤中 Fe 元素对低温共熔反应的促进作用[16- 17]，即 Fe 元素或其氧化物会与硅铝酸盐发生反应生成铁橄榄石、铁尖晶石等低温共熔矿物质[18]，虽然 Fe_2O_3 自身熔点高，在氧化性气氛下几乎不参与反应，但它在熔体中极易析出。较低比例 Fe_2O_3 存在时，它就可以迅速融入样品所产生的熔液中，并达到流动温度[20]。因此，针对当前新疆地区电厂高钠-富铁混煤掺烧中遇到的严重结渣问题时，应进一步综合考虑富铁煤中 Fe 元素或含铁矿物相的作用。

近期生物质[23]和市镇污泥混燃利用研究中[21]，污泥中含磷物相可有效捕捉气相 K，且含磷组分可与 KCl 反应形成高熔点的 K-Ca-P 组分[22]，有效抑制生物质灰的烧结[23-30]。李婷婷等[23]研究了造纸污泥和城市废水污泥对麦秆灰熔融性的影响，发现脱墨污泥主要是通过形成硅铝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的 $CaSiO_3$ 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。对磷酸二氢钙添加剂的研究[27]发现，在玉米秆中添加后灰中会形成高熔点的 $Ca_9MgK(PO_4)_7$ 和 $CaKPO_4$ 等磷酸盐，有效缓解了玉米秆的熔融烧结。准东煤同生物质的燃料特性具有一定相似性，典型的富磷添加剂(包括 $Ca_3(PO_4)_2$、$NH_4H_2PO_4$ 和城市污泥)可能在减缓准东煤结渣倾向方面也存在一定应用潜力。有研究[26]对严重结渣的高钠五彩湾深层煤进行研究，发现富磷添加剂均能有效提升该准东煤的灰熔融温度，提升程度为 $Ca_3(PO_4)_2$>$NH_4H_2PO_4$>城市污泥>$AlPO_4$，且 Ca、Na 与 P 反应的倾向性高于与 Si 和 Al，故 Ca^{2+}的存在会对 P 提升灰熔点产生影响。但李琳娜等[23]研究认为生物质燃烧中相对于 $NH_4H_2PO_4$ 和 $Ca(H_2PO_4)_2·H_2O$，$Ca_3(PO_4)_2$ 与碱金属的反应活性偏低，但 $NH_4H_2PO_4$ 与碱金属化合物反应生成 NH_3，在高温下生成 NO[32]，需要进一步的尾气处理。Grimm 等[31]对生物质的研究发现使用磷酸或磷酸二氢铵等添加剂时易生成富钾的磷酸盐和硅酸盐共融物，特定情况下甚至会加剧灰熔融烧结[33]。因此，$Ca_3(PO_4)_2$ 对减小准东煤或准东混煤结渣倾向潜力的评估方面仍有待进一步研究。

为了探究 $Ca_3(PO_4)_2$ 对准东高钠-富铁混煤结渣倾向的影响，本文首先采用灰熔点仪研究 $Ca_3(PO_4)_2$ 对 2 种典型准东煤，即露天煤和将二高铁煤（下简称高钠煤和富铁煤）灰熔融特性的影响，然后探究对比 $Ca_3(PO_4)_2$ 添加剂对沉降炉中不同温度区间混煤灰颗粒黏附行为与矿物相形成的作用，并通过扫描电镜（SEM-EDS）和 X 射线衍射（XRD）分析添加 $Ca_3(PO_4)_2$ 后渣样的微观形貌和矿物衍变，探讨 $Ca_3(PO_4)_2$ 颗粒与煤灰颗粒的相互作用机理，以

及对高钠富铁型准东混煤结渣行为的影响机制。

1 实验设备和方法

1.1 实验样品

本文以新疆准东地区富铁煤和高钠煤为研究对象。表 1 分别给出了这两种煤的工业分析与元素分析结果，表 2 给出了两煤种的低温灰成分。由表 1 和表 2 可见：高钠煤和富铁煤水分都较高，其中高钠煤 M_{ar} 可达 25.1%；两者硫分、灰分都较低，挥发分都较高，燃烧性能优异；富铁煤 Fe_2O_3 质量分数高达 14.5%，是高钠煤 5.05%的近 3 倍；富铁煤 Mg、Na 等元素质量分数也均高于高钠煤，Si、Al 质量分数低于高钠煤，从低温灰成分中可以粗略预判实际运行中高铁煤的结渣特性会比高钠煤更为严重。另外，高钠煤和富铁煤中碱金属及碱土金属质量分数均较高，且综合结渣判别指数 R_Z[34]分别为 4.05 和 7.74。当 R_Z 大于 2.5 时，属于严重结渣范围，所以两者（尤其是高铁煤）燃烧过程中极易出现严重结渣现象。某大型燃煤机组燃用富铁煤与高钠煤质量比为 60：40 的混煤，在实际燃用中受热面结渣严重，亟需寻找有效添加剂以解决掺烧高比例富铁煤引起的的结渣积灰问题。

表 1 煤样工业和元素分析（*w*/%）

Tab.1 Proximate and ultimate analysis results of iron rich coal and high sodium coal

煤样	工业分析				元素分析				
	A_d/	V_d/	FC_d/	M_{ar}/	C_d/	H_d/	O_d/	N_d/	S_d/
高钠煤	6.28	36.22	57.51	25.10	67.50	4.00	20.69	0.70	0.57
富铁煤	4.87	32.92	62.21	19.86	72.59	3.85	17.52	0.72	0.46

表 2 煤样的灰成分分析（*w*/%）

Tab.2Low temperature ash composition of iron rich coal and high sodium coal

煤样	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Na_2O	Fe_2O_3	K_2O	TiO_2	SO_3	Cl
高钠煤	24.2	15.7	13.5	8.39	5.36	5.05	0.62	0.84	21.3	1.97
富铁煤	23.3	8.7	5.38	15.1	7.12	14.5	0.36	0.19	23.3	1.15

由于准东煤中碱金属含量高的特点，同生物质性质较为接近，根据我国制灰标准（GB/T 212—2008）和美国生物质制灰标准(ASTM E1755—01)中低温灰化法，选取 575 ℃为制灰温度，以减少碱金属组分的挥发。样品将放置于刚玉方舟中并移至马弗炉，具体升温程序为由常温经 30 min 升温至 300 ℃，保温 30 min，再经 60 min 升温至 575 ℃，保温 60 min。实验中按照上述制灰方法共制备样品 6 个，它们分别为：高钠-富铁混煤＋3%$Ca_3(PO_4)_2$、高钠-富铁混煤＋5%$Ca_3(PO_4)_2$、高钠-富铁混煤＋7%$Ca_3(PO_4)_2$、高钠煤＋3%$Ca_3(PO_4)_2$、高铁煤＋3%$Ca_3(PO_4)_2$、高钠-富铁混煤。本文采用的 $Ca_3(PO_4)_2$ 添加剂属于分析纯（纯度 99.99%），购于福晨（天津）化学试剂有限公司。

1.2 实验装置

结渣实验在立式 DFT-1450 型沉降炉内进行，炉管为三段高温刚玉管连接而成，炉膛恒温区长 1 500 mm，采用分段加热，加热温度为 1 300 ℃，颗粒停留时间约为 2 s。灰渣取样时非冷却刚玉探针由炉膛下部深入，分别在已标定温度位置（1 200/1 000 ℃）停留并收集灰颗粒。沉降炉的相关运行参数具体见表 3，所用立式 DFT-1450 型沉降炉如图 1 所示。对添加和未添加 3% $Ca_3(PO_4)_2$ 的混煤在沉降炉中进行结渣实验，取样温度分别为 1 200 ℃和 1 000 ℃，观察渣样外观形貌以及去除上层渣样后探针表面的沾污情况。

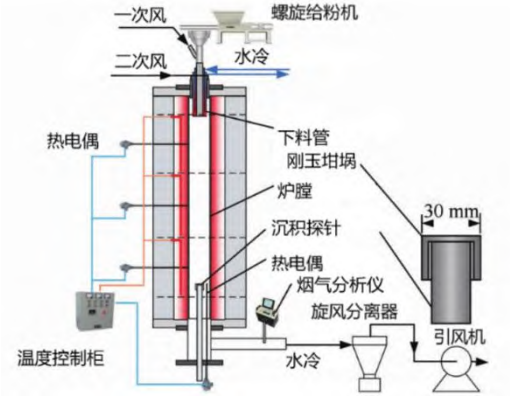


图 1 立式 DFT-1450 型沉降炉

Fig.1 Vertical DFT-1450

表 3 沉降炉运行相关参数

Tab.3The relevant operation parameters of the DFT

项目	数值
炉温/℃	1 300
给粉速度/(g·min^{-1})	0.85
一次风/(m^3·h^{-1})	0.15
二次风/(m^3·h^{-1})	0.6
过量空气系数	1.2
出口氧体积分数/%	5

灰熔点测试所采用的灰锥按 GB/T 219—2008 制作，具体方法为：用数滴 100 g/L 的糊精溶液润湿煤灰并调成可塑状，然后用玻璃片铲入灰锥模中挤压成型并干燥。最后，将成型的灰锥置于灰锥托盘上，将其缓慢推入 HR-8000B 型微机灰熔点测试仪，在氧化性气氛中开始升温测定。灰熔点仪升温程序为 900 ℃以下以 15 ℃/min 的加热速率进行加热，900 ℃以后以 5 ℃/min 的加热速率进行加热。待程序升至 900 ℃后，每提高 1 ℃自动保存照片，然后通过照片对比灰锥形貌得到变形温度 DT，软化温度 ST，半球温度 HT 和流动温度 FT 4 个特征温度。

1.3 分析方法

在立式 DFT-1450 型沉降炉上进行结渣实验，对灰渣外观形貌进行分析。采用 TESCAN MALA3LMH 型场发射扫描电子显微镜观察坩埚表面沉积物的微观形貌；采用岛津 XRD100 型 X 射线衍射分析仪（XRD）对坩埚表面沉积物进行物相分析，其衍射角为 10°~80°，扫描速率为 10°/min。采用 X 射线荧光光谱仪（XRF）对渣样的特定元素成分进行分析，并通过 XRF 结果对 $Ca_3(PO_4)_2$ 对钠固存率的影响进行分析。其中，Na 固存率的计算公式如下：

$$C(\mathrm{Na})_{ZS} = C(\mathrm{Na})_{XRF} \times \frac{C(\mathrm{Al_2O_3})_{\text{at certain temperature}}}{C(\mathrm{Al_2O_3})_{CS}} \quad (1)$$

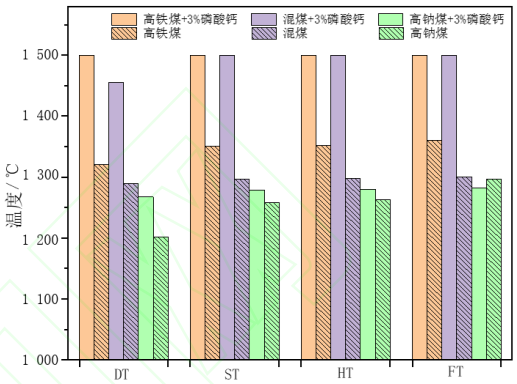
$$K = \frac{C(\mathrm{Na})_{ZS}}{C(\mathrm{Na})_{CS}} \quad (2)$$

式中：C（Na）$_{ZS}$ 为 Na 按 Al 不变原则计算的所求温度下 Na 质量的参考折算值，%；C（Na）$_{XRF}$ 为测得 Na 在所求温度下以氧化物形式百分比含量，%；C（Al_2O_3）$_{\text{at certain temperature}}$ 为所求煤种所求温度下 Al_2O_3 百分含量，%；C（Al_2O_3）$_{CS}$ 为所求煤种对应初始低温灰中 Al_2O_3 百分含量，%；C（Na）$_{CS}$ 为该煤种对应初始低温灰中 Na_2O 百分含量，%；K 为计算的固存率。

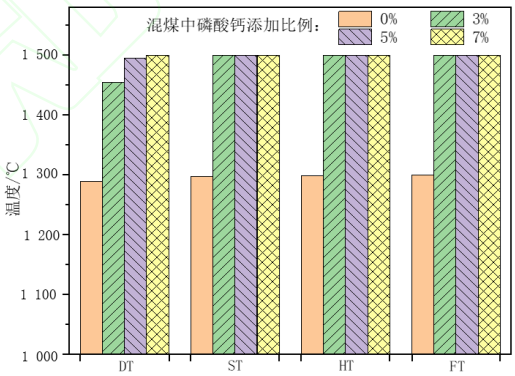
2 实验结果与讨论

2.1 $Ca_3(PO_4)_2$ 对准东煤灰熔点的影响

由于灰熔点仪最高温度为 1 500 ℃，熔融特征温度若超过 1 500 ℃则统一记录为 1 500 ℃。图 2a)给出了添加与未添加 $Ca_3(PO_4)_2$ 工况条件下混煤、高铁煤和高钠煤的灰熔融温度。



a) 添加磷酸钙对灰熔点的影响



b) 不同磷酸钙添加比例对灰熔点的影响

图 2 添加磷酸钙对混煤/高铁煤/高钠煤灰熔点的影响

Fig.2Effect of $Ca_3(PO_4)_2$ addition on melting point of blended coal/ high iron coal/ high sodium coal ash

由图 2a)可以看出：高铁煤灰熔点较高，软化温度近 1 350 ℃，高钠煤灰熔点较低，软化温度约 1 270 ℃，混煤的软化温度介于两者之间，约为 1 300 ℃；3 种煤添加 3%$Ca_3(PO_4)_2$ 后灰熔点均显著提升，其中混煤+3%$Ca_3(PO_4)_2$ 后软化温度提升幅度最高，涨幅超过了 200 ℃，而高钠煤添加 $Ca_3(PO_4)_2$ 后各特征温度提升幅度较小。

$Ca_3(PO_4)_2$ 本身熔点可高达 1 670 ℃。由图 2b)可以看出，随着 $Ca_3(PO_4)_2$ 添加比例的增加，混煤的灰熔融特征温度均显著上升，且当 $Ca_3(PO_4)_2$ 添加比例为 3%时，变形温度显著增加 150 ℃左右，

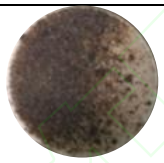
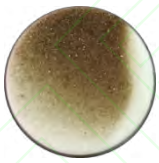
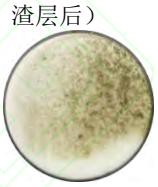
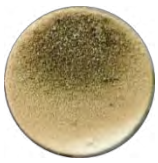
当 $Ca_3(PO_4)_2$ 添加比例为 5%时，相对 3%的添加比例变形温度只增加了 50 ℃。因此，实验范围内 $Ca_3(PO_4)_2$ 添加比例为 3%时结渣缓解效果较好。

2.2 沉降炉实验中灰渣外观形貌分析

表 4 给出了沉降炉实验中混煤添加与未添加 3%$Ca_3(PO_4)_2$ 后非冷却探针的表面渣样形貌。该沉积渣样是由沉降炉炉膛内飞灰软化形成，下文中统称为渣样。由表 4 可见：混煤燃烧时在 1 200 ℃取样位置获得的沉积渣样基本呈半熔融，黏附较强且难以刮除，用锉刀均匀锉掉表面焦渣层后，探针表面残留物呈红棕色，这说明 Fe_2O_3 可能对混煤结渣状况影响较大；混煤在 1 000 ℃取样位置时探针表面的黏附灰样可用小刀刮除，但表面仍存在熔融黏附层；添加 3%$Ca_3(PO_4)_2$ 对混煤结渣状况改善明显，在 1 200 ℃时呈现为颗粒状渣样，在 1 000 ℃时完全表现为松散灰样。可以认为，探针表面仅在 1 200 ℃时存在轻微沾污行为，而在 1 000 ℃时基本已不再发生熔融黏附。这说明 $Ca_3(PO_4)_2$ 的加入可能促使大量的高熔点矿物相生成，降低了 Si-Al-Ca 相发生低温共熔反应的倾向，同时也有效抑制了 Fe_2O_3 参与表面矿物相的助融反应，对该类混煤结渣倾向的缓解具有显著的正向作用。

表 4 混煤和添加 $Ca_3(PO_4)_2$ 后沉积渣样外观及表面沾污情况

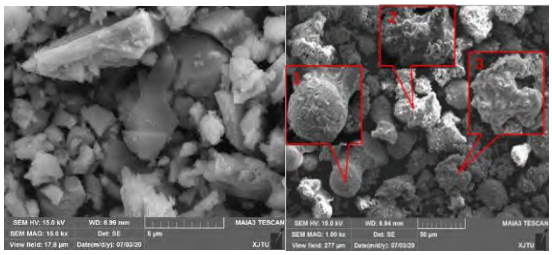
Tab.4 Appearance and surface contamination of deposited slag samples of blended coal adding and not adding $Ca_3(PO_4)_2$

取样温度	1 200 ℃		1 000 ℃	
60% 高铁煤 +40%高钠煤	半熔融焦渣	 表面严重沾污（清除表面焦渣层后）	沾结焦渣	表面沾污（清除表面焦渣层后）
60% 高铁煤 +40% 高钠煤 +3%$Ca_3(PO_4)_2$	 颗粒状渣	 表面轻微沾污（清除表面焦渣层后）	 松散灰	表面基本无沾污（清除表面焦渣层后）

2.3 灰渣微观结构及元素分析

图 3 给出了混煤添加 $Ca_3(PO_4)_2$ 前后于 1 200 ℃收集渣样的微观形貌，该渣样为上述沉降炉实验中收集的渣样。由图 3a)可以看出，混煤工况下 1 200 ℃位置收集的渣样颗粒基本为致密块状物质，表面光滑，呈熔融状。这里需要说明的是，图 3a)中颗粒的明显棱角是由于锉刀取样时对熔融层的物理破碎。

由图 3b 可以看出，添加 3%$Ca_3(PO_4)_2$ 工况下 12 00 ℃位置收集的渣样 3 种不同形态的颗粒之间相对独立，无大面积熔融迹象出现。进一步放大颗粒图像，并测定相应颗粒的元素组分，结果见图 4。由图 4 可以看出：此工况下混煤渣样元素分布显示 Fe、Ca、Si 和 Al 元素含量（摩尔分数）几乎一致，极易在 Fe 元素促进下发生低温共熔反应；颗粒 1 表现为表面布满小片的球状结构，富集 Na、Ca 和 P 元素，推测其主要由磷酸盐结合含 Na 物相所生成；颗粒 2 和颗粒 3 都表现为表面相对光滑的不规则颗粒，其中颗粒 2 富集 Mg、Al 和 Fe 元素，颗粒 3 富集的各元素分布较为均匀，推测黄长石类物质作为其主要成分，表面存在轻微熔融，可能会捕捉 Na 和 Fe 元素。微观结构的比较进一步验证了 $Ca_3(PO_4)_2$ 对混煤的抗结渣效果，$Ca_3(PO_4)_2$ 会同含 Ca 或 Na 组分生成独立的高熔点矿物，减少 Si-Al-Ca 相矿物或者无定型硅钙物质的生成，减少可能的低温共熔反应，有效缓解了混煤的结渣倾向。



a)混煤收集渣样　　b)加 $Ca_3(PO_4)_2$ 后收集渣样

图 3 1 200 ℃渣样微观结构分析

Fig.3 Microstructure analysis of 1200 ℃ slag sample

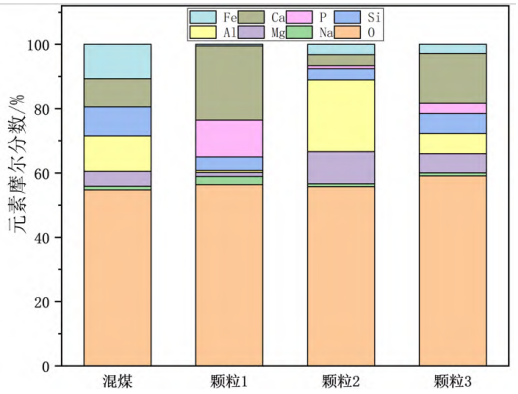


图 4 1 200℃渣样元素组分分析

Fig.4 Elementcomposition analysis of 1200 ℃ slag sample

2.4 矿物相衍变分析

为了更清晰地阐述 $Ca_3(PO_4)_2$ 对灰熔点的影响和 $Ca_3(PO_4)_2$ 同煤灰中矿物间的相互作用机理，考虑到炉膛出口烟气温度一般在 1 000 ℃左右，故选取混煤在沉降炉中 1 000 ℃和 1 200 ℃位置所收集的灰样进行 XRD 分析，结果如图 5 所示。

由图 5a)可以看出：1 000 ℃灰样的矿物相主要是镁黄长石($Ca_2(Mg_{0.75}Al_{0.25})(Si_{1.75}Al_{0.25}O_7)$)和镁铁氧化物($Mg_{1.55}Fe_{1.6}O_4$)，还存在部分镁硅氢氧化物($Mg_{1.2}4Si_{1.76}H_{2.48}O_6$)以及少量赤铁矿($Fe_2O_3$)和绿锥石($Fe_3((Si_{1.23}Fe_{0.77})O_5)(OH)_4$)；1 200 ℃灰样的矿物相主要是镁铝铁氧化物($MgAl_{0.8}Fe_{1.2}O_4$)，还存在部分镁铝榴石($Mg_3Al_2(SiO_4)_3$)、镁黄长石、铁的氧化物(Fe_3O_4)和(Fe_2O_3)、绿辉石($Mg_{0.468}Al_{0.453}Fe_{0.079}$) ($Ca_{0.476}Na_{0.524}$) (Si_2O_6)和 SiO_2。

对比 1 000 ℃的 XRD 图谱发现，1 200 ℃下镁黄长石的特征峰大幅降低。1 200 ℃物相分析中唯一含 Ca 物相为绿锥石，但其特征峰较小，矿物相中 Ca 含量也相对较低，无法解释原镁黄长石中 Ca 的全部去向，推测在 1 000 ℃至 1 200 ℃之间镁黄长石可能发生分解，出现无定形、非晶相的 CaO。同时，1 000 ℃下存在较强的 $Mg_{1.55}Fe_{1.6}O_4$ 特征峰；在 1 200 ℃则出现大量 $MgAl_{0.8}Fe_{1.2}O_4$ 特征峰，$Mg_{1.55}Fe_{1.6}O_4$ 特征峰则几乎不见，这是由于部分 Al 元素进入了晶格结构中并替换了部分 Mg、Fe 元素。另外 1 000 ℃还存在部分赤铁矿(Fe_2O_3)特征峰，其在 1 200 ℃下有所减弱，但仍然存在，同时出现了 Fe_3O_4 特征峰，可能是由于 1000~1 200 ℃间出现缺氧气氛，部分 Fe_2O_3 在此还原性气氛中转化为 Fe_3O_4。最后 1 000 ℃下 $Mg_{1.2}4Si_{1.76}H_{2.48}O_6$ 和 $Fe_3((Si_{1.23}Fe_{0.77})O_5)(OH)_4$ 特征峰在 1 200 ℃下消失不见，推测发生了分解反应；而游离的 MgO、Al_2O_3、SiO_2 在 1 200 ℃反应生成了镁铝榴石。

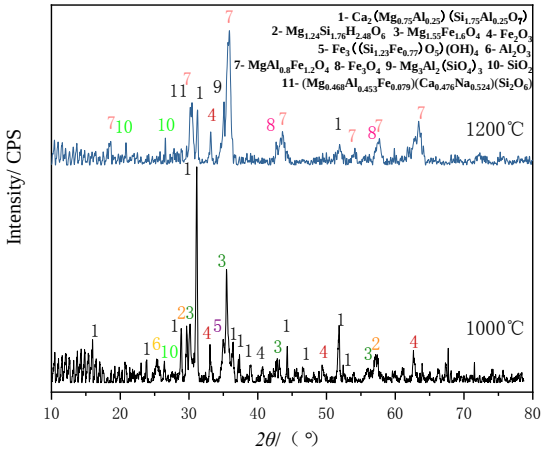
由图 5a)还可以看到，从 1 000 ℃到 1 200 ℃，灰中矿物质未显著变化，但衍射峰数量减小，强度也有所降低，说明此时灰中晶体减少，灰样逐渐变为半熔融状态，这可能是长石类与含钠矿物类发生了共熔反应。辉石随温度升高会转化为橄榄石和黄长石，这 3 类物质也易发生共熔反应降低灰样的熔融温度。Fe_2O_3 对共熔反应可能有促进作用，由此导致结渣。这也与 1 200 ℃下渣样外观形貌中发现的红褐色沾污底层的发现相符合。在不加 $Ca_3(PO_4)_2$ 添加剂时煤灰中的主要矿物相衍变过程如下：

$$Ca_2(Mg_{0.75}Al_{0.25})(Si_{1.75}Al_{0.25}O_7)AlO \rightarrow CaO+0.75MgO+1.75SiO_2+0.25Al_2O_3 \quad (3)$$

$$CaO+SiO_2 \rightarrow CaSiO_3 \quad (4)$$

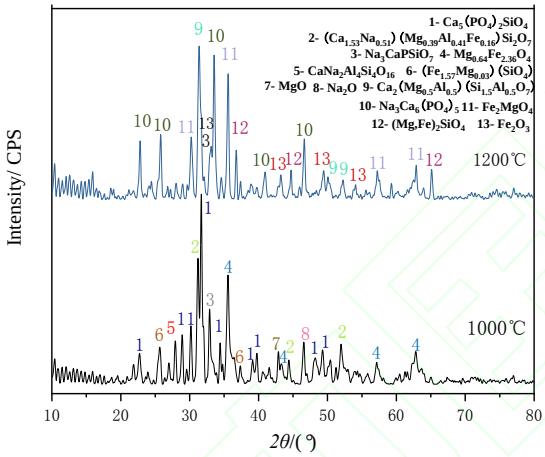
$$3MgO+Al_2O_3+3SiO_2 \rightarrow Mg_3Al_2(SiO_4)_3 \quad (5)$$

由图 5b)可以看出，加入 $Ca_3(PO_4)_2$ 后 1 000 ℃灰样的主相主要是蓝硅磷灰石（$Ca_5(PO_4)_2SiO_4$）、镁黄长石（$(Ca_{1.53}Na_{0.51})(Mg_{0.39}Al_{0.41}Fe_{0.16})Si_2O_7$）、镁铁矿（$Mg_{0.64}Fe_{2.36}O_4$），及部分斜磷硅钙钠石（$Na_3CaPSiO_7$）、正钠钙石（$CaNa_2Al_4Si_4O_{16}$）和莱河石（$(Fe_{1.57}Mg_{0.03})(SiO_4)$）；加入 $Ca_3(PO_4)_2$ 后 1 200 ℃下灰样主相为黄长石（$Ca_2(Mg_{0.5}Al_{0.5})(Si_{1.5}Al_{0.5}O_7)$）、钠钙磷酸盐（$Na_3Ca_6(PO_4)_5$）和铁镁氧化物（$Fe_2MgO_4$），还有部分尖晶橄榄石（$(Mg,Fe)_2SiO_4$）和赤铁矿（$Fe_2O_3$）。



1—镁黄长石 $Ca_2(Mg_{0.75}Al_{0.25})(Si_{1.75}Al_{0.25}O_7)$ ； 2—镁硅氢氧化物 $Mg_{1.2}4Si_{1.76}H_{2.48}O_6$ ； 3—镁铁氧化物 $Mg_{1.55}Fe_{1.6}O_4$；4—赤铁矿 Fe_2O_3;5—绿锥石 $Fe_3((Si_{1.23}Fe_{0.77})O_5)(OH)_4$； 6—刚玉 Al_2O_3； 7—镁铝铁氧化物 $MgAl_{0.8}Fe_{1.2}O_4$； 8—磁铁矿 Fe_3O_4； 9—镁铝榴石 $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$； 10—二氧化硅 SiO_2；11—绿辉石 $Mg_{0.468}Al_{0.453}Fe_{0.079})(Ca_{0.476}Na_{0.524})(Si_2O_6)$。

a)混煤+0% $Ca_3(PO_4)_2$



1—蓝硅磷灰石 $Ca_5(PO_4)_2SiO_4$；2—镁黄长石 $(Ca_{1.53}Na_{0.51})(Mg_{0.39}Al_{0.41}Fe_{0.16})Si_2O_7$；3—斜磷硅钙钠石 $Na_3CaPSiO_7$； 4—镁铁矿 $Mg_{0.64}Fe_{2.36}O_4$； 5—-钠钙石 $CaNa_2Al_4Si_4O_{16}$； 6—-$(Fe_{1.57}Mg_{0.03})(SiO_4)$；7—氧化镁 MgO；8—氧化钠 Na_2O；9—黄长石 $Ca_2(Mg_{0.5}Al_{0.5})(Si_{1.5}Al_{0.5}O_7)$；10—钠钙磷酸盐 $Na_3Ca_6(PO_4)_5$； 11—镁铁氧化物 Fe_2MgO_4；12—尖晶橄榄石$(Mg,Fe)_2SiO_4$；13—赤铁矿 Fe_2O_3)。

b)混煤+3% $Ca_3(PO_4)_2$

图 5 添加不同比例磷酸钙时煤灰的 XRD 分析结果

Fig.5XRD analysis results of coal ash with and without

根据加入 $Ca_3(PO_4)_2$ 后的 XRD 图谱，1 200 ℃下 $Mg_{0.64}Fe_{2.36}O_4$ 的特征峰几乎消失，但是出现了 Fe_2MgO_4 的特征峰，这是部分 Fe 置换了 Mg 的结果。同样$(Ca_{1.53}Na_{0.51})(Mg_{0.39}Al_{0.41}Fe_{0.16})Si_{2.0}O_7$ 的特征峰在 1 200 ℃下几乎消失，但出现了 $Ca_2(Mg_{0.5}Al_{0.5})(Si_{1.5}Al_{0.5}O_7)$的特征峰，这是 Al、Fe 元素进入镁黄长石晶格结构，Na 被 Ca 固熔置换出来的结果。$Na_3CaPSiO_7$ 衍射峰强度稍有下降，可能部分发生了分解。1 000 ℃下出现了 Na_2O、MgO 的特征峰，两者(特别是 Na_2O)可能是反应中未完全反应的过程产物。1 000 ℃下的 $Ca_5(PO_4)_2SiO_4$ 和 1 200 ℃下的 $Na_3CaPSiO_7$ 都是高熔点磷酸盐，推测这两者主要是加入磷酸钙后灰熔点显著上升的主要原因。

随着温度升高，1 000 ℃时 Na 在镁黄长石和 $Na_3CaPSiO_7$ 中与部分 P 和 Si 结合，在 $CaNa_2Al_4Si_4O_{16}$ 中与 Si 元素结合，在 1 200 ℃下，Na 在灰中主要仅与磷酸根结合，在矿物相 $Na_3Ca_6(PO_4)_5$ 中存在。这说明加入 $Ca_3(PO_4)_2$ 后，随着温度上升，Na 等碱金属相对于 Si 更可能和 P 结合，有利于减少 Si-Al-Ca 低温共融体系的形成，有力的减少高温时结焦结渣的现象；且与不加 $Ca_3(PO_4)_2$ 的 XRD 图像对比，煤灰的 XRD 图谱中无机矿物主要是 Fe、Mg 的化合物，矿物相中基本没有 Na 元素出现。加入 3% $Ca_3(PO_4)_2$ 后，可以看到煤灰中主要成分出现 $Na_3CaPSiO_7$ 和 $Na_3Ca_6(PO4)_5$ 等含 Na 的无机矿物，由此可以推测 $Ca_3(PO_4)_2$ 可以较好地提升 Na 的固存率，说明掺混 $Ca_3(PO_4)_2$ 后磷酸根能有效地与 Na、Ca 等碱金属或碱土金属结合，生成高熔点的磷酸盐，降低了低温共熔反应发生的倾向，有利于减轻高钠准东煤锅炉结渣严重的问题。

综上所述，在不加 $Ca_3(PO_4)_2$ 添加剂时煤灰中的无机物质衍变过程推测如下：

$$Ca_5(PO_4)_2SiO_4 \rightarrow 5CaO + SiO_2 + P_2O_5 \quad (6)$$

$$CaPSiO_7 \rightarrow 1.5Na_2O + CaO + SiO_2 + 0.5P_2O_5 \quad (7)$$

$$Na_3Ca_6(PO_4)_5 \rightarrow 6CaO + 1.5Na_2O + 2.5P_2O_5 \quad (8)$$

对比未加 $Ca_3(PO_4)_2$ 和加入 3% $Ca_3(PO_4)_2$ 时混煤的矿物相成分，可以发现未加入 $Ca_3(PO_4)_2$ 时，Fe 含量较高的原混煤燃烧后，灰渣矿物相中存在熔点较低的绿锥石、绿辉石；加入 $Ca_3(PO_4)_2$ 时，灰样中则发现高熔点的橄榄石，同时矿物相中还新生成 $Ca_5(PO_4)_2SiO_4$,$Na_3Ca_6(PO_4)_5$ 等高熔点磷酸盐矿物。可以认为，这些新物相是有效提升高钠或富铁型煤熔融温度的关键组分之一。特别对于高钠煤，矿物相中出现含 Na 磷酸盐，有很好的固钠效果，减少了含 Na 微细颗粒物，有利于减少高钠煤的微细颗

粒物排放。应注意到，不加 $Ca_3(PO_4)_2$ 时矿物相中几乎不含 Na，且在 1 000 ℃下衍射强度高的的黄长石类在 1 200 ℃下衍射强度大大减小，推测 1 000 ℃至 1 200 ℃间随温度升高含 Na 矿物和黄长石类发生低温共熔反应，且未加入 $Ca_3(PO_4)_2$ 时矿物相中还存在绿辉石，绿辉石随温度升高会转化成橄榄石和黄长石，三者生成共熔体导致灰熔融温度进一步降低。

2.5 磷酸钙对准东煤钠固存率的影响

根据 XRF 测试结果，对混煤 600 ℃灰样，混煤 1 200 ℃灰样，混煤+3% $Ca_3(PO_4)_2$ 600 ℃灰样和混煤+3% $Ca_3(PO_4)_2$ 1200 ℃灰样 4 个样品进行计算研究。计算中假定 1）575 ℃时 Na，K 等各碱/碱土金属元素还未释放，都留存在灰中；2）认为温度变化过程中灰中 Al 元素质量始终无变化。计算结果整理如图 6 所示。

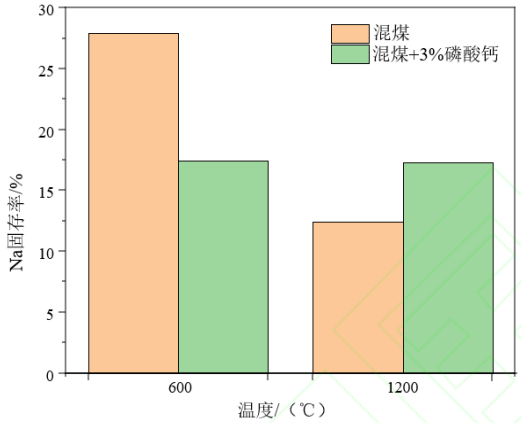


图 6 添加磷酸钙时 Na 固存率变化

Fig.6Retention rate change after adding 3% $Ca_3(PO_4)_2$

由图 6 可以看出：混煤 Na 固存率随温度上升而显著下降，加入 3% $Ca_3(PO_4)_2$Na 固存率几乎不变；由混煤在 600 ℃时 SO_3 质量分数为 10.48%，1 200 ℃时 SO_3 质量分数大幅下降为 0.245%，故推测 600~1 200 ℃期间混煤 Na 固存率大幅下降主要由于 Na 以气相 Na_2SO_4 的形式释放。

相比之下，混煤加入 $Ca_3(PO_4)_2$ 添加剂后 Na、S 含量变化不大，说明添入 $Ca_3(PO_4)_2$ 后可生成磷酸钠盐从而有效将 Na 固定于灰中，减弱 Na 以气相 Na_2SO_4 析出并在受热面上冷凝形成粘性底层的趋势，有利于缓解燃用高钠煤时的盐蒸气冷凝导致灰沉积问题。图中 600 ℃下混煤 Na 固存率高于加入 3% $Ca_3(PO_4)_2$ 后的 Na 固存率，可能是由于 600 ℃下 Na 发生冷凝。

3 结 论

1）准东混煤添加 3%磷酸钙时，软化温度提升幅度高达 200 ℃，变形温度提升 150 ℃，可明显改善混煤的结渣与积灰倾向。虽然混煤中添加 3%磷酸钙会增加成本，但富铁煤价格低廉，加入 3%磷酸钙后高钠煤可以与富铁煤以 6：4 的比例混烧，而变形温度可以保持在 1 450 ℃左右，保证了高比例的高铁煤掺烧，极大地节约了成本。

2）燃烧原混煤在 1 200 ℃位置非冷却探针黏附灰样呈半熔融，底层为红棕色沾污，其致渣组分主要为 Fe_2O_3 和含 Si-Al-Ca 的低温共熔体系。混煤原灰渣矿物相中存在低熔点的绿锥石、绿辉石，而加入 $Ca_3(PO_4)_2$ 后绿锥石、绿辉石物相消失出现了高熔点的橄榄石，结渣倾向明显缓解。这主要归因于磷酸盐易与含 Ca、Na 组分生成大量的高熔点矿物相 $Ca_5(PO_4)_2SiO_4$，$Na_3Ca_6(PO_4)_5$，显著降低 Si-Al-Ca 相低温共熔反应发生的倾向，也缓解 Fe_2O_3 参与的助融反应，有效将含 Na 易挥发组分固定在矿物相，减少气态含 Na 组分的冷凝。

3）对于混煤而言，Na 固存率随灰样收集位置温度增加而降低，表明随温度上升气相含钠组分 Na_2SO_4 释放。但添加磷酸钙后，Na 固存率基本变化不大，表明高温下 $Ca_3(PO_4)_2$ 能够有效固留气态含钠组分，有利于减少含 Na 微细颗粒物，有效缓解燃用高钠煤时的结渣问题。

［参考文献］

［1］ 严陆光，夏训诚，吕绍勤，等. 大力推进新疆大规模综合能源基地的发展[J]. 电工电能新技术，2011，30(1): 1-7.
YAN Luguang, XIA Xuncheng, Lv Shaoqing, et al. Vigorouslypromote the development of large-scale comprehensive energy base in Xinjiang[J]. Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy, 2011,30(1):1-7

[2] 周永刚，范建勇，李培，等. 高碱金属准东煤结渣特性试验[J]. 浙江大学学报(工学版)，2014，48(11): 2061-2065.
ZHOU Yonggang, FAN Jianqiang, LI pei, et al. Slagging characteristics of high alkalis Zhundong coal[J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 2014, 48(11): 2061-2065.

[3] YAO Y, JIN J, LIU D, et al. Evaluation of Vermiculite in Reducing Ash Deposition during the Combustion of High-Calcium and High-Sodium Zhundong Coal in a Drop-Tube Furnace[J]. Energy & Fuels, 2016, 30(4):3488-3494.

[4] 沈铭科，邱坤赞，黄镇宇，等. 准东煤掺烧高岭土对固钠率及灰熔融特性影响研究[J]. 燃料化学学报，2015，43(9): 1044-1051.
SHEN Mingke, QIU Kunzan, HUANG Zhenyu, et al.

Influence of kaolin on sodium retention and ash fusion characteristic during combustion of Zhundong coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, 43(9): 1044-1051.

[5] 张利孟, 董信光, 刘科, 等. 高岭土对准东煤结渣特性及矿物质演变的影响[J]. 燃料化学学报, 2015, 43(10): 1176-1181.
ZHANG Limeng, DONG Xin, LIU Ke, et al. Effect of kaolin on ash slagging and mineral conversion of Zhundong coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, 43(10): 1176-1181.

[6] 周上坤, 王萌, 谭厚章, 等. 蛭石对高钠高钙准东煤结渣特性影响研究[J]. 燃料化学学报, 2019, 47(4): 419-427.
ZHOU Shangkun, WANG Meng, TAN Houzhang, et al. Effect of vermiculite on the slagging characteristics of high sodium and high calcium Zhundong coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2019, 47(4): 419-427.

[7] 史航, 吴玉新, 吕俊复, 等. 循环灰吸附碱金属机理研究[J]. 煤炭学报, 2017, 42(04): 1063-1068.
SHI Hang, WU Yuxin, LV Junfu, et al. Mechanism study of absorption of alkali with bed material[J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(04): 1063-1068.

[8] 张雪慧, 魏博, 马瑞, 等. 准东地区粉煤灰改性做高碱煤缓焦剂的熔融性能评估[J]. 热力发电, 2019, 48(1): 43-48.
ZHANG Xuehui, WEI Bo, MA Rui, et al. Evaluation of fusion characteristics of modified fly ash when used as slagging inhibitor for high alkali coal in Zhundong area[J]. Thermal Power Generation, 2019, 48(1): 43-48.

[9] SONG W J, TANG L H, ZHU X D, et al. Effect of Coal Ash Composition on Ash Fusion Temperatures[J]. Energy & Fuels, 2010, 24(1): 182-189.

[10] 王学斌, 魏博, 张利孟, 等. 温度和 SiO_2 添加物对准东煤中碱金属的赋存形态及迁徙特性的影响[J]. 热力发电, 2014, 43(8): 84-88.
WANG Xuebin, WEI Bo, ZHANG Limeng, et al. Effect of temperature and silicon additives on occurrence and transformation characteristics of alkali mental in Zhundong coal[J]. Thermal Power Generation, 2014, 43(8): 84-88.

[11] 魏博, 王学斌, 张利孟, 等. 掺烧废弃硅粉对准东煤钠迁徙及灰熔融影响的实验研究[J]. 中国电力, 2014, 47(10): 98-102.
WEI bo, WANG Xuebin, ZHANG Limeng, et al. Experimental study on the effect of co-firing wasted silicon power on sodium migration and ash fusion of Zhundong coal[J]. Electric Power, 2014, 47(10): 98-102.

[12] 杨燕梅, 张海, 张扬, 等. Si/Al/Na/Ca 对准东煤灰熔融特性的影响[J]. 工程热物理学报, 2018, 39(8): 218-223.
YANG Yanmei, ZHANG Hai, ZHANG Yang, et al. Effect of Si/Al/Na/Ca on ash fusion characteristics of Zhundong coal[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2018, 39(08): 218-223.

[13] 马岩, 黄镇宇, 唐慧儒, 等. 准东煤灰化过程中的矿物演变及矿物添加剂对其灰熔融特性的影响[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(1): 20-25.
MA Yan, HUANG Zhenyu, TANG Huiru, et al. Mineral conversion of Zhundong coal during ashing process and the effect of mineral additives on its ash fusion characteristics[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2014, 42(1): 20-25.

[14] 周永刚, 范建勇, 李培, 等. 高碱金属准东煤灰熔融过程的矿物质衍变[J]. 浙江大学学报(工学版), 2015, 49(8): 1559-1564.
ZHOU Yonggang, FAN Jianqiang, LI pei, et al. Mineral transmutation of high alkali Zhundong coal in ash melting process[J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 2015, 49(8): 1559-1564.

[15] 曹培庆, 张喜来, 白杨, 等. 高岭土对准东煤结渣特性影响试验研究[J]. 热力发电, 2018, 47(11): 65-70.
CAO Peiqing, ZHANG Xilai, BAI Yang, et al. Experimental study on influence of kaolin on slagging characteristics of Zhundong coal during combustion[J]. Thermal Power Generation, 2018, 47(11): 65-70.

[16] 魏博, 谭厚章, 王学斌, 等. 准东煤燃烧过程中 Na/Ca/Fe 对结渣行为影响的机理研究[J]. 动力工程学报, 2017, 37(9): 685-690.
WEI Bo, TAN Houzhang, WANG Xuebin, et al. Effect of Na/Ca/Fe on slagging behavior of Zhundong coal during combustion process[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2017, 37(9): 685-690.

[17] ZHOU S, WANG M, TAN H, et al. Evaluation of aluminum ash in alleviating the ash deposition of high-sodium and high-iron coal[J]. Fuel, 2020, 273(117701).

[18]. 李继炳, 沈本贤, 李寒旭, 等, 铁基助熔剂对皖北刘桥二矿煤的灰熔融特性影响研究[J]. 燃料化学学报, 2009, 37(3): 262-265.
LI Jibing, SHEN Benxian, LI Hanxu, et al. Effect of ferrum based flux on the melting characteristics of coal ash from coal blends using the Liu qiao NO.2 coal mine in Wan bei[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2009, 37(3): 262-265.

[19]. 赵瑞, 李寒旭, 钱宁波, 等, 铁钙比对煤灰熔融特性的影响[J]. 应用化工, 2015， 44(1): 4-7.
ZHAO Rui, LI Hanxu, QIAN Ningbo, et al. Influence of Fe_2O_3/ CaOon the melting characteristic of coal ash[J]. Applied Chemical Industry, 2015， 44(1): 4-7.

[20]. 王东旭, 王洋, 李文艳, 等, 碱性氧化物对煤灰熔融特性影响的研究进展[J]. 化工进展, 2017. 36(1): 167-174.
WANG Dongxu, WANG Yang, LI Wenyan, et al. Research progress on the effect of alkaline oxides on coal ash fusibility[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017. 36(1): 167-174.

[21]. 孙保民, 高满达, 苏逸峰, 等, 城市污泥对五彩湾高钠煤灰熔融特性的影响[J]. 化工进展, 2018, 37(8): 2991-3000.
SUN Baomin, GAO Manda, SU Yifeng, et al. Influence of sewage sludge on ash-melting characteristics during combustion of high sodium coal of Wucai Wan[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(8): 2991-3000.

[22]. Ren, Q, L. Li, Co-combustion of Agricultural Straw with Municipal Sewage Sludge in a Fluidized Bed: Role of Phosphorus in Potassium Behavior[J]. Energy & Fuels, 2015. 29(7):4321-4327.

[23] 李琳娜, 任强强, 李诗媛, 等. 富磷添加剂对麦秆燃烧过程中碱金属迁移转化行为的影响[J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(26): 41-47.
LI Linna, REN Qiangqiang, LI Shiyuan, et al. Behavior of alkali mentals during combustion of wheat straw with phosphorus-rich additives[J]. Proceeding of the CSEE, 2013, 33(26): 41-47.

[24] 李婷婷, 黄艳琴, 刘华财, 等. 造纸污泥添加剂对麦秆灰烧结熔融特性的影响[J]. 燃料化学学报, 2017, 45(11): 1323-1331.
LI Tingting, HUANG Yanqin, LIU Huacai, et al. Effect of paper mill residual additives on sintering and melting characteristic of wheat straw[J].Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2017, 45(11): 1323-1331.

[25] 刘璐, 王永征, 王旭, 等. 富磷添加剂对生物质燃烧中

积灰结渣和腐蚀作用的探析[J]. 可再生能源，2018, 36(07): 949-954.
LIU Lu, WANG Yongzheng, WANG Xu, et al. Study on the effect of phosphorus rich additives on ash deposition, slagging and corrosion in biomass combustion[J]. Renewable Energy Resources, 2018, 36(07): 949-954.

[26] 高满达. 准东煤燃烧中钠行为及富磷添加剂对燃烧与灰熔融特性影响[D].北京:华北电力大学，2019:引用页码.
GAO Manda. Sodium Behavior in Zhundong coal combustion and the effect of phosphorus-rich additives on combustion and ash fusion characteristics[D]; North China Electric Power University(Bei jing), 2019.

[27]. 朱有健，张显显，陈奕名，等. 磷酸二氢钙对玉米秆灰熔融烧结特性的影响研究[J]. 化工学报，2020，71(7): 3313-3321.
ZHU Youjan, ZHANG Xianxian, CHEN Yiming, et al. Effect of calcium phosphate monobasic on ash fusion and sintering characteristics of corntalk[J]. CIESC Journal, 2020, 71(7): 3313-3321.

[28]. Park, J.C., Namkunget, Hueon, Yoon, S.P. et al. Influence of phosphorus on ash fouling deposition of hydrothermal carbonization sewage sludge fuel via drop tube furnace combustion experiments[J]. Journal of the Energy Institute, 2020(卷期引用页码).

[29]. 李德波，崔乘亮，蒋勇军，等，煤和市政污泥掺烧的灰熔融特性研究[J]. 发电技术, 2019, 40(4): 347-354.
LI Debo, CUI Chengliang, JIANG Yongjun, et al. Investigation of fusion characteristics in co-combustion of coal with municipal sludge[J]. Power Generation Technology, 2019, 40(4): 347-354.

[30]. Wagner, K., Häggström, Gustav., Skoglund, Nilset. et al. Layer formation mechanism of K-feldspar in bubbling fluidized bed combustion of phosphorus-lean and phosphorus-rich residual biomass[J]. Applied Energy, 2019. 248(卷期引用页码).

.

[31]. Grimm A, Skoglund N, Boström D, et al., 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.

[32]. Li, H, HAN k, WANG Q, et al., Influence of Ammonium Phosphates on Gaseous Potassium Release and Ash-Forming Characteristics during Combustion of Biomass[J]. Energy & Fuels, 2015. 29(4): p. 2555-2563.

[33]. Zhu Y, Fan J, Yang P, et al. P‐Based Additive for Reducing Fine Particulate Matter Emissions during Agricultural Biomass Combustion[J]. Energy & Fuels, 2019， 33(11): 11274-11284.

[34]. 李永兴，陈春元. 动力用煤结渣特性综合判别指数的研究[J]. 热力发电, 1994, 3: 36-39.
LI Yongxing, CHEN Chunyuan. Study on comprehensive discriminant index of slagging characteristics of power coal[J].Thermal Power Generation, 1994. 3: 36-39.

（责任编辑　马昕红）